

國立交通大學

平面顯示技術碩士學位學程

碩士論文

彩色濾光片修補液的製備與應用

Repair Ink Technology and Applications for Color Filters



研究生：湯逢錦

指導教授：陳皇銘博士

中華民國九十九年二月

彩色濾光片修補液的製備與應用

Repair Ink Technology and Applications for Color Filters

研究生：湯逢錦

Student : Feng-Chin Tang

指導教授：陳皇銘

Advisor : Huang-Ming Chen

國立交通大學
平面顯示技術碩士學位學程
碩士論文



A Thesis
Submitted to Program of Flat Panel Display Technology
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
in

Program of Flat Panel Display Technology

December 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年二月

彩色濾光片修補液的製備與應用

學生：湯逢錦

指導教授：陳皇銘 博士

國立交通大學

平面顯示技術碩士學位學程

摘要

彩色濾光片修補液(repair ink)主要目的是將彩色濾光片(color filter)基板在製程中產生的白欠陷(或黑欠陷)，以雷射去除缺陷後，使用特殊的彩色光阻(修補液)進行填補，將不良品修補為良品，以提高彩色濾光片產品的良率。現行之彩色濾光片修補液，大部分使用具揮發性質的溶劑(如 Propyleneglycol monomethylether acetate；PMA)進行配製。本論文研究重心提出減少修補液溶劑以達到無溶劑修補液(solvent-free)的目標，以符合現今綠色環保潮流，同時去除高溫固化製程達到降低製程成本之目的。實驗中將以色漿開發、單體、起始劑、添加劑之選用及配比調整、修補液特性調整(如黏度、流動性、揮發度等)與 UV 反應性並達到分散良好且色彩飽滿之色漿。本計畫之成果除可降低溶劑揮發對環境之傷害，並可有效達到降低製程成本之目的，促進彩色濾光片修補液在彩色濾光片上的應用與發展。

Repair Ink Technology and Applications for Color Filters

student : Feng-Chin Tang

Advisors : Dr. Huang-Ming Chen

Program of Flat Panel Display Technology
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Repair Ink Technology is to repair the defect color filter substrate in order to increase the production yield during the manufacture process. The White or Black defects occur during the color filter process. The defect area can be removed by laser. The void space is filled with repair ink to match up the surrounding color sub-pixel. Nowadays, most of the repair inks are composed of organic solvents (such as: Propyleneglycol monomethylether acetate; PMA). The solvent reduction is an important trend for environment friendly process. At the same time, the cost will be reduced by removing high-temperature curing process. In this thesis, we focused on the solvent-free repair ink development. The various types of monomer, photo-initiator, and additives were applied to adjust the repair inks' properties. The optical and physical properties were examined after UV curing process to fit the production quality control requirements. The experimental results suggested that the solvent-free repair ink is not only reducing the production cost, but also contributing to the environmental friendly process.

誌 謝

碩士班生涯轉眼間過去，很高興能有機會於工作多年後再次重溫學生的生活，在交大求學生涯裡，首先我要感謝的是指導教授陳皇銘博士，從實驗準備到分析討論及最後的論文撰寫，常見到的是老師對學生孜孜不倦的教導，老師在百忙中仍不遺餘力的給予學生指導與建議，讓我能順利完成本論文的撰寫，在此讓我敬上最誠摯的敬意與感謝！

此外，我要感謝林裕娟處長與謝文仁經理讓我參與華映的產學合作計畫使我在工作與學業中能有所相關並順利的完成學業，還要特別感謝我的同事李其欣，在與你共事的這段時間裡，不斷給予我許多的研究建議與相關經驗的傳承，另外感謝實驗室的鄭榮安博士、柯惠乾、鄭承富同學與華映的同事與許多的朋友讓我在工作及學業間遇到困難時給予我最即時的幫助。

最後，深深地感謝我的家人鼓勵與支持，做我最強大的後盾，使我能夠無後顧之憂的研究與學習，謝謝您們！

謹將此論文與榮耀獻給我的摯愛 玉婷

目 錄

中文提要	i
英文提要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	v
圖目錄	vi
一、	緒論	1
1.1	研究背景	6
1.2	研究動機與目的	9
二、	文獻調查	11
2.1	彩色濾光片的結構與原理	11
2.2	色彩學應用	12
2.3	彩色光阻材料組成	18
2.4	分散技術	27
三、	實驗方法	30
3.1	實驗方法	30
3.2	實驗儀器	31
3.3	實驗藥品	34
3.5	實驗流程	36
四、	實驗結果與討論	38
4.1	修補測試結果	38
4.1.1	色漿單體系統選擇配方	38
4.1.1.1	MMA Type 色漿	38
4.1.1.2	PMA Type 色漿	38
4.1.1.3	TPGDA Type 色漿	39
4.1.2	MMA 與 TPGDA 單體系統混摻配方	43
4.1.3	UV 皺摺問題調整配方	44
4.2	修補液粒徑分析	45
4.3	修補液熱穩定性分析	48
4.4	修補液色度分析	49
4.5	修補液 SEM 分析	51
4.6	修補液信賴性分析	51
五、	結論與建議	54
5.1	結論	54
5.2	建議	54
參考文獻	56

表目錄

表 1.1	我國 2007 年平面顯示產業第 1~3 季總產值.....	2
表 1.2	我國 2008 年平面顯示產業第 1~3 季總產值.....	2
表 1.3	我國 2008 年平面顯示產業總產值.....	3
表 1.4	2000 年全球彩色光阻劑上、中、下游產業關聯表.....	8
表 1.5	彩色濾光片材料之供應商與台灣投入廠商.....	8
表 1.6	4.5 代~7 代廠大型 LCD TV 面板(16:9)切割數.....	9
表 2.1	單體/寡聚合物官能基與光阻特性關係表.....	22
表 2.2	顏料/染料特性關係表.....	24
表 2.3	彩色光組的成分與配置比例表.....	27
表 3.1	常見修補液之配方組成.....	30
表 4.1	MMA 單體系統配方.....	40
表 4.2	PMA 單體系統配方.....	40
表 4.3	TPGDA 單體系統配方.....	40
表 4.4	MMA 與 TPGDA 單體系統混摻配方.....	43
表 4.5	UV 皺摺問題調整配方.....	44
表 4.6	R/G/B/BK 四色修補液粒徑量測結果.....	46
表 4.7	正常區與修補區的光學特性(x, y, Y, OD).....	49
表 4.8	修補基板耐熱性測試.....	52
表 4.9	修補基板耐溶劑性測試.....	52
表 4.10	修補基板耐藥品性測試.....	52
表 4.11	修補基板耐環境測試.....	53

圖目錄

圖 1.1	台灣在大尺寸面板出貨量全球市率	3
圖 1.2	台灣在中小尺寸面板全球市占率	4
圖 1.3	2007~2012 面板產能年成長率	4
圖 1.4	32 吋 HD 面板監視器材料成本結構	5
圖 1.5	典型彩色濾光片結構	7
圖 1.6	彩色濾光片材料成本結構	7
圖 2.1	LCD 光源路徑示意圖	12
圖 2.2	CIE1931：視角 2° 配色函數實驗示意圖	13
圖 2.3	CIE RGB 表色系的三刺激值函數	13
圖 2.4	CIE 1931 色彩空間色度座標圖	15
圖 2.5	CIE XYZ 表色系的三刺激值函數	16
圖 2.6	CF 三刺激值計算方式示意圖	17
圖 2.7	CIE L*a*b* 色彩空間	18
圖 2.8	彩色光阻的基本組成示意圖	19
圖 2.9	單體 UV 光照射反應示意圖	21
圖 2.10	曝光機光源頻譜示意圖	22
圖 2.11	光聚合反應示意圖	23
圖 2.12	常用溶劑之化學結構與分子特性	26
圖 3.1	修補液配置與測試流程圖	37
圖 4.1	MMA Type 修補液修補結果	41
圖 4.2	PMA Type 修補液修補結果	42
圖 4.3	TPGDA Type 修補液修補結果	42
圖 4.4	MMA 與 TPGDA 單體系統混摻配方修補液修補結果	43
圖 4.5	UV 皺摺問題調整配方修補液修補結果	44
圖 4.6	R 色修補液粒徑分佈曲線圖	46
圖 4.7	G 色修補液粒徑分佈曲線圖	46
圖 4.8	B 色修補液粒徑分佈曲線圖	47
圖 4.9	BK 色修補液粒徑分佈曲線圖	47
圖 4.10	修補液 TGA 曲線圖	48
圖 4.11	正常區與修補區色座標比較圖	50
圖 4.12	UV 皺折區 SEM 分析圖	51
圖 5.1	針頭損壞修補圖	55

一、緒論

隨著平面顯示器(FPD)產業的蓬勃發展，在日常生活中已使用各式各樣的顯示器，在過去的幾年內，出現相當驚人的超高年成長率。從數位照相機的顯示螢幕到行動電話、汽車導航系統及電視、個人電腦等延伸廣泛應用在我們的生活當中。平面顯示器(FPD)產業多年來即為政府重點推動之高科技產業，在2006年整體產值突破兆元，2007年台灣之大尺寸TFT面板，全球市占率首次超越韓國，成為全球第1，這是台灣經濟發展在政府與產業共同努力下創造的奇蹟；然而金融海嘯造成全球消費市場萎縮，影響各國產業發展，我國影像顯示產業也受到影響。2008年前3季(1~9月)產值仍高達新台幣1.28兆元，雖較2007年前3季產值成長如(表1.1)(表1.2)所示，雖然2008年產值僅達新台幣1.64兆元如(表1.3)所示，沒能達到預期目標新台幣1.8兆元，但僅較2007年產值新台幣1.69兆元稍微衰減，和其他產業相較仍值得欣慰，也看出面板產業成長的力道。另外依Displaysearch調查資料顯示2008年我國大尺寸面板全球出貨量為44.1仍較韓國43.5高，在大尺寸面板出貨量仍維持全球第1位，在大尺寸面板出貨量全球市占率居全球第一如(圖1.1)所示，且在中小尺寸面板全球市占率逐年提升中如(圖1.2)所示。[1]依據拓璞產業研究所分析未來2010年及2011年面板產能年成長率仍能維持20%的成長，如(圖1.3)所示。[2]如想在全世界的平面顯示產業領域持續保持領先，不斷地製程改良與研究開發將是維持領先的不二法門。

表1.1 我國2007年平面顯示產業第1~3季總產值

單位：億台幣

類別	Q1'07	Q2'07	Q3'07	合計
大型TFT LCD(>10")	1,932	2,452	3,126	7,510
中小型TFT LCD(<10")	198	278	342	818
背光模組	322	369	408	1,099
彩色濾光片	204	291	375	869
玻璃基板	248	268	308	823
偏光板	143	166	185	494
合計	3,047	3,823	4,743	11,614

資料來源：IEK(2008/02)

表1.2 我國2008年平面顯示產業第1~3季總產值

單位：億台幣

類別	Q1'08	Q2'08	Q3'08	合計
大型TFT LCD(>10")	2,665	2,696	2,535	7,896
中小型TFT LCD(<10")	442	410	505	1,357
背光模組	554	573	560	1,687
彩色濾光片	296	306	285	887
玻璃基板	233	241	218	692
偏光板	91	104	80	275
合計	4,281	4,330	4,183	12,794

資料來源：DisplaySearch(2008/10)

說明：2008年第1~3季產值合計新台幣12,794億元，其中第1、2季參考匯率30.3，第3季參考匯率31.3

表1.3 我國2008年平面顯示產業總產值

單位：億台幣

類別	2008
大型TFT LCD(>10")	9,731
中小型TFT LCD(<=10")	2,120
背光模組	1,912
彩色濾光片	1,174
玻璃基板	996
偏光板	437
合計	16,370

資料來源：DisplaySearch(2009/01)

說明：2008年總產值合計新台幣16,370億元，參考匯率33

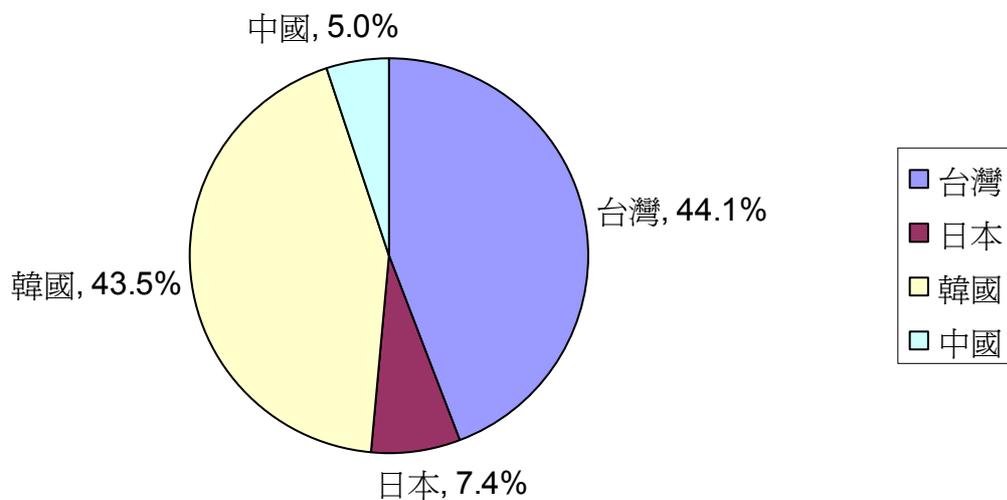


圖1.1 台灣在大尺寸面板出貨量全球市率

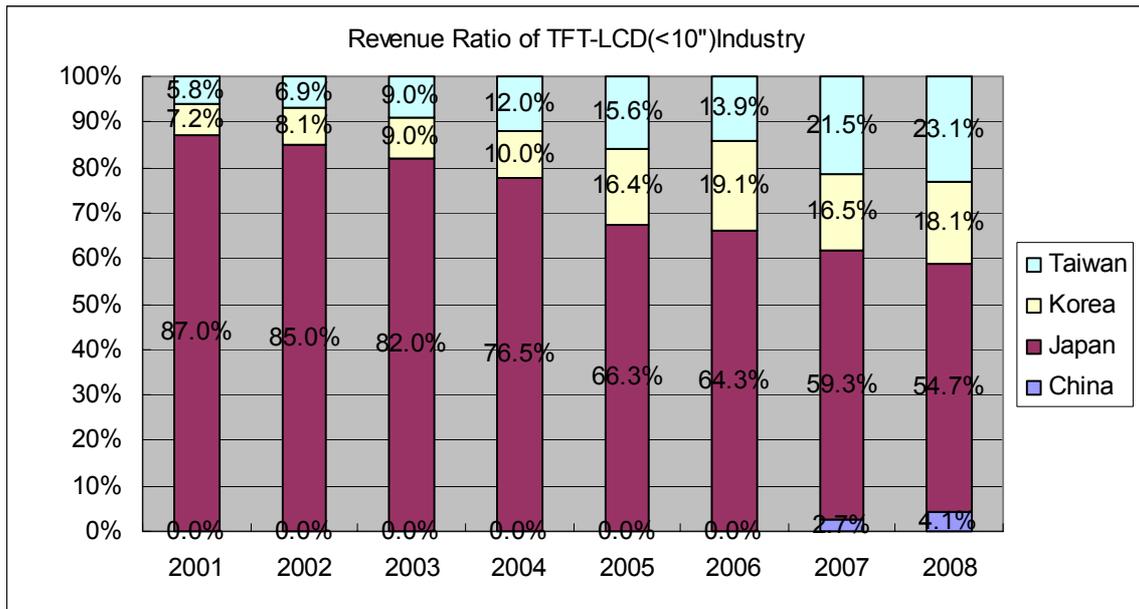


圖1.2 台灣在中小尺寸面板全球市占率

資料來源：ITRI/IEK (2008/12)

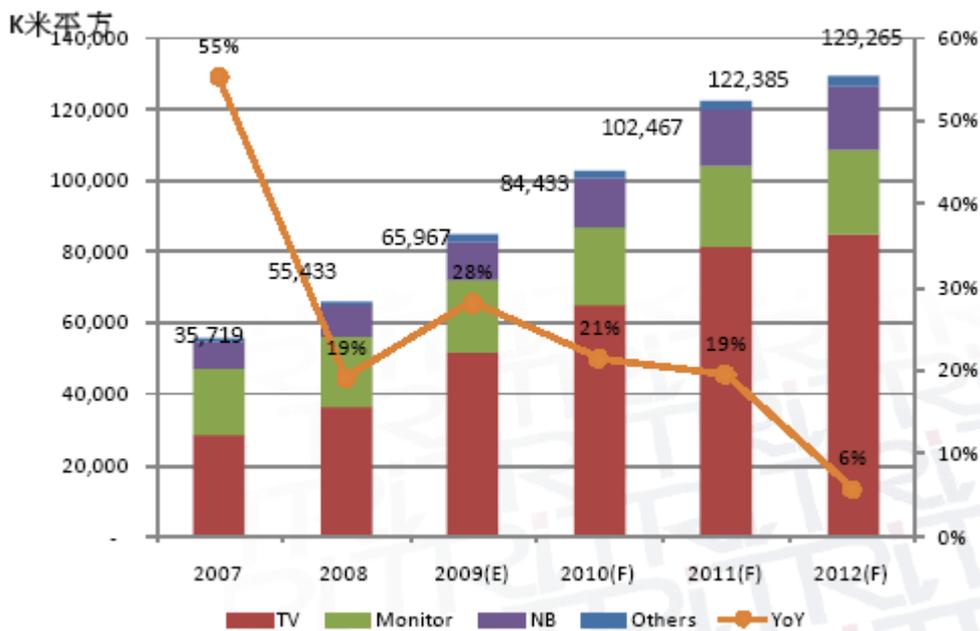


圖1.3 2007~2012 面板產能年成長率

資料來源：拓璞產業研究所 (2009/11)

彩色薄膜液晶顯示器(Thin Film Transistor Liquid Crystal Display; TFT-LCD)為光電產品中平面顯示器的一種，由於其具體積小、質量輕、厚度薄、耗電低、不閃爍、沒輻射等許多優點，目前已成為顯示器領域中之主要商品。由於 LCD 為非主動發光之元件，必須透過內部的背光模組（穿透型 LCD）或由外部環境入射光（反射或半穿透型 LCD）提供光源，搭配驅動 IC 與液晶控制形成黑、白兩色的灰階顯示，再透過彩色濾光片的紅（R）、綠（G）、藍（B）三種彩色層提供色彩，形成彩色顯示畫面，故彩色濾光片可說是 LCD 彩色化之關鍵零組件。以32吋液晶電視面板材料成本來看，彩色濾光片佔19%，為佔面板成本比重第2高的零組件如(圖1.4)所示，彩色濾光片其成本占整個面板總成本的20%左右。故所因應的彩色濾光片的開發研究，就是一個值得研究探討的方向。[3]

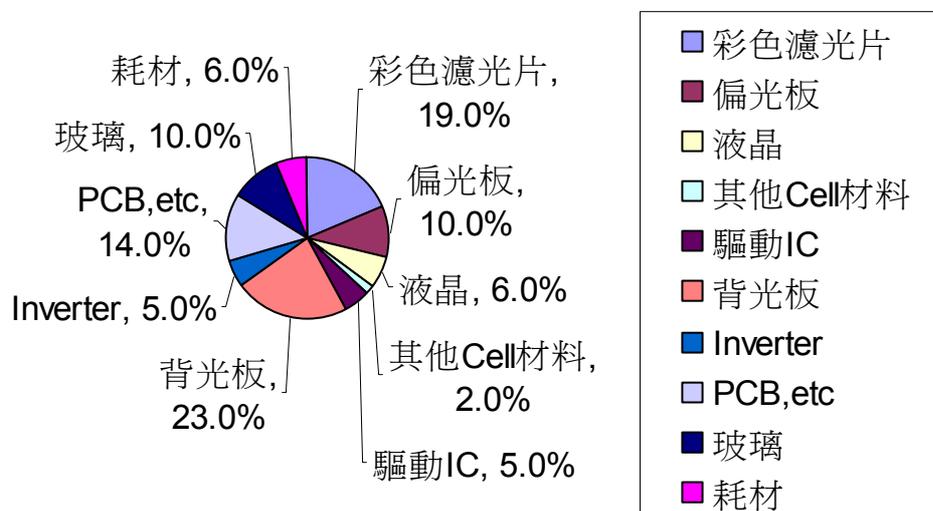


圖1.4 32吋HD面板監視器材料成本結構

資料來源：Displaysearch Quarterly TFT LCD Cost Forecast Report (2008Q4)

而於彩色濾光片製造過程中當完成紅 (R)、綠 (G)、藍 (B) 三種彩色層後，其製程中所產生之缺陷先以雷射去除異物再使用特殊的光阻(修補液)進行填補，將不良品修補成為良品，提高產品良率。本計畫研究重心將以色漿開發、Monomer，PAC，添加劑之選用及配比調整對應修補液特性調整(黏度, 流動性, 色度)，自行開發研究如何降低彩色濾光片修補液之溶劑含量，減少高溫固化製程，進而降低溶劑揮發對環境之傷害，並可有效達到降低製程成本之目的。

1.1 研究背景

彩色濾光片是在玻璃基板上製作出許多紅、綠、藍的圖素，每個圖素對應液晶顯示器上的一個畫素。當白色背光通過這些圖素後，變成紅、綠、藍光，而構成三原色光。基本結構是由玻璃基板 (Glass Substrate)、黑色矩陣 (Black Matrix)、彩色層 (Color Layer)、ITO (Indium tin oxide 銦錫氧化物) 導電膜及間隔物 (Photo Spacer) 所組成如(圖1.5)所示。彩色濾光片的製造方法有十多種，較常用的技術有顏料分散法、染色法、印刷法及電著法，其中以顏料分散法因具備高可靠度、高解析度、及耐高溫特性，廣為業者採用 [4]，在彩色濾光片所佔總成本的六成中，以玻璃基板佔的成本比重最高如(圖1.6)所示。

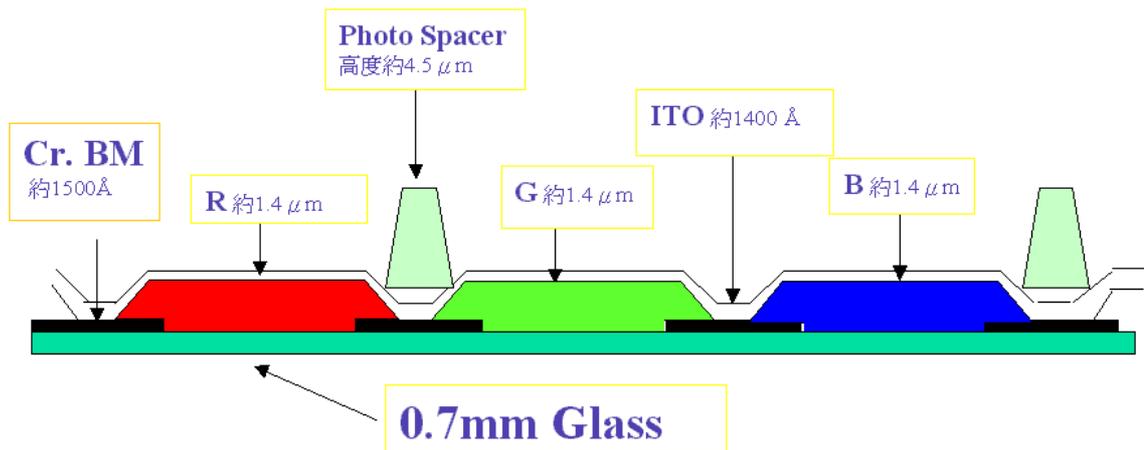


圖1.5 典型彩色濾光片結構

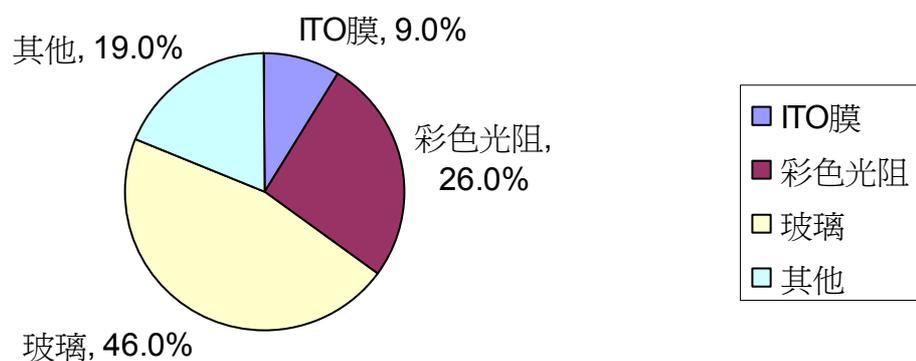


圖1.6 彩色濾光片材料成本結構

在國內需求殷切的情況下，國際大廠康寧已在台設置多座熔爐，NHT及旭硝子也在台設立後段加工線；所佔成本第二高的為彩色光阻，彩色濾光片的製造良率、色澤的好壞與彩色光阻是息息相關的，彩色光阻是彩色濾光片製造的成功關鍵因素，過去彩色光阻多為國外進口且國內彩色濾光片廠多與國際彩色光阻材料廠有密切的合作關係，以穩定彩色光阻的入料來源，(表1.4)為台灣、日本與彩色光阻劑相關聯的主要產業，表中亦同時列出顏料供應商、彩色濾光板與LCD製造等上下游廠商。[5]，由於彩色

光阻劑的技術門檻較高，現階段仍由日商掌控大局，不過，國內各TFT-LCD廠為了降低生產成本，皆盡力削減各類原物料的購入成本，目前國內已有多家廠商也有參與彩色光阻的開發行列，如(表1.5)所示，顯示目前台灣在彩色光阻技術的開發上已蓬勃發展並逐漸改變日商獨斷市場的狀況。
[6]

表1.4 2000年全球彩色光阻劑上、中、下游產業關聯表

顏料製造商	Paste製造商	彩色光阻製造商	CF製造商	LCD製造商
日本Ciba	Toyo Ink	Toyo Ink	Toppan	鳥取三洋電機
BASF	Inktec	Inktec	DNP	日立製作所
Clariant	DIC	FujiFilm Olin	Toray	Sharp
Bayer	大日精化	JSR	STI	富士通
DIC	御國色素	TOK	Micro技研	日本IBM
Toyo Ink	山陽色素	日立化成	日本IBM	統寶光電
大日精化		新日鐵化學	世界顯峰	中華映管
山陽色素		台灣永光化學	奇美電子	奇美電子
		工研院材料所	南亞科技	瀚宇彩晶
			和鑫光電	友達光電
			達虹光電	勝華科技
				凌巨科技

表1.5 彩色濾光片材料之供應商與台灣投入廠商

Material	Company	
	Japan	Taiwan
光阻劑	JSR, MCC, TOK, INCTEC, FUJIFILMARCH, ITES, Sumitomo Chemical	新應材, 達興, 奇美實業, 永光, 長興化工, 新力美
黑色光阻	東京應化工業, FUJIFILMARCH, MCC, 新日鐵, JSR	達興, 奇美實業, 永光, 長興化工, 新力美
光阻間隔材	JSR, 大阪有機化學, MCC	達興, 達興, 奇美實業, 新力美

1.2 研究動機與目的

1.2.1 Repair 的重要性

液晶顯示面板顯示畫素是以矩陣方式表現，在製造過程中所產生的缺陷會使得該畫素產生顯示異常，由於顯示面板其製程所使用的設備與半導體同樣屬於高價位設備，再加上製造過程繁複，故其生產製造成本高昂。另外，隨著單一面板面積越做越大時，同一面板所發生的缺陷也會愈多。為了減少製造成本，廠內對於所發生的缺陷就要有足夠的修補能力。以4.5代~7代廠大型LCD TV面板(16:9)切割數為例，切割面取數比較如(表1.6)所示，假設 G6 整個彩色濾光片上有一顆缺陷,且此缺陷為規格外，若此為17吋寬螢幕產品，則此片的良率損失為1/24，若為54吋寬螢幕產品，則此片良率損失為1/2，以面積計算相差3.2 倍，若以實際售價成本計算，則相差 10 倍以上。[7]故彩色濾光片的缺陷修補能對於目前面板尺寸拉升後的生產良率就顯得其格外的重要。

表1.6 4.5代~7代廠大型LCD TV面板(16:9)切割數

世代	4.5	5	5	6	7
玻璃尺寸	730X920	1100X1250	1100X1300	1500X1800	1870X2200
17W	6	12	12	24	36
22W	3	6	8	12	24
23W	3	6	8	12	24
26W	2	6	6	12	18
27W	2	4	6	12	18
30W	2	3	3	8	12
32W	1	2	3	8	12
37W	1	2	2	6	8
40W	0	2	2	4	8
42W	0	2	2	3	6
46W	0	2	2	3	6
54W	0	1	1	2	3

1.2.2 Repair 的種類

目前彩色濾光片修補技術，主要可分為修補液修補(Ink Repair)、雷射修補(Laser Repair)與研磨修補(Tape Repair)。修補液修補(Ink Repair)主要是以彩色修補液依照彩色濾光片缺色的位置以補色方式填補白欠陷，而雷射修補(Laser Repair)主要將影響下製程區域的缺陷以YAG雷射予以去除。而研磨修補(Tape Repair)技術是針對高度過高的缺陷或顆粒予以研磨至規格內，避免產生亮點或暗點。一般為加速整個修補流程，目前的修補設備都同步具備修補液修補、雷射修補以及研磨修補的功能。[8]

雷射與研磨修補在技術與材料開發上已相當成熟，本計畫研究將針對修補液修補中的彩色修補液顏料作為重心，並從色漿開發、Monomer、PAC、添加劑之選用及配比調整、INK特性調整(黏度,流動性,色度)到實際上機修補測試結果進行比較探討，期望自行研究開發出彩色濾光片修補液，有效達到降低製程成本之目的。



二、文獻調查

2.1 彩色濾光片的結構與原理

(圖1.5)為彩色濾光片基本結構，基層為透明玻璃基板，玻璃基板上依序為黑色矩陣層(Black Matrix; BM)，BM的主要功用是(1)遮光效用，防止TFT產生光電效應進而造成誤動作，(2)防止兩色相混，使兩顏料不會混和在一起，(3)增進色彩之對比性(Contrast)等功能，目前使用的材料可分為兩種，分別為(1)金屬薄膜：如 Cr 膜，(2)樹脂型：黑色光阻薄膜，黑色光阻薄膜主要以碳黑材料混入包含感光成分與樹脂材料的負型光阻，其具有環保優勢且成本較低，故目前已逐漸取代金屬薄膜；紅綠藍三原色構成的彩色光阻層(Color resister)或稱為彩色濾光層，主要是可提供畫素所需呈現的色彩，一般主要考量為(1)能抵抗製作過程中的化學處理、熱及溼氣的影響，(2)顯示特性的要求，(3)使用環境的忍耐性。目前最常使用的顏料分散型彩色光阻材料，主要是由顏料(Pigment)、壓克力樹脂(Acrylic Resin)、感光材料(Photo Active Component)與溶劑等成分所組成。接著在彩色光阻層上面鍍上一層透明ITO導電膜，銦錫氧化物(ITO)具備有極佳的導電特性(電阻係數可至 $2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 下)，及可見光(400~700nm)之透光率 $\geq 90\%$ ，一直是學術界及工業界廣泛應用之對象。鍍完ITO薄膜後，最後再作上光學間隙層(Photo spacer)。光學間隙層主要作為上下兩層玻璃的支撐，以維持兩玻璃間具有適當間隙，以利液晶注入，現行大尺寸面版製程如多以黃光製程來長此間隙層。一般彩色濾光片於BM / RGB / PS 製程後，經過AOI (Auto Optical Inspection;AOI)後，將製程缺陷檢出，再以修復手續(Repair)將缺陷修復提高良率。[4] [9]製作完成的彩色濾光片基板其功用在於將某些背光源的所提供的入射光進行過濾，也就是一種對光的過濾裝置，藉由LCD光電訊號處理，控制

畫素中紅色藍色綠色濾光時機，使畫素中由灰階顯示轉為全彩化，產生繽紛多采的影像。LCD光源路徑如(圖2.1)所示。

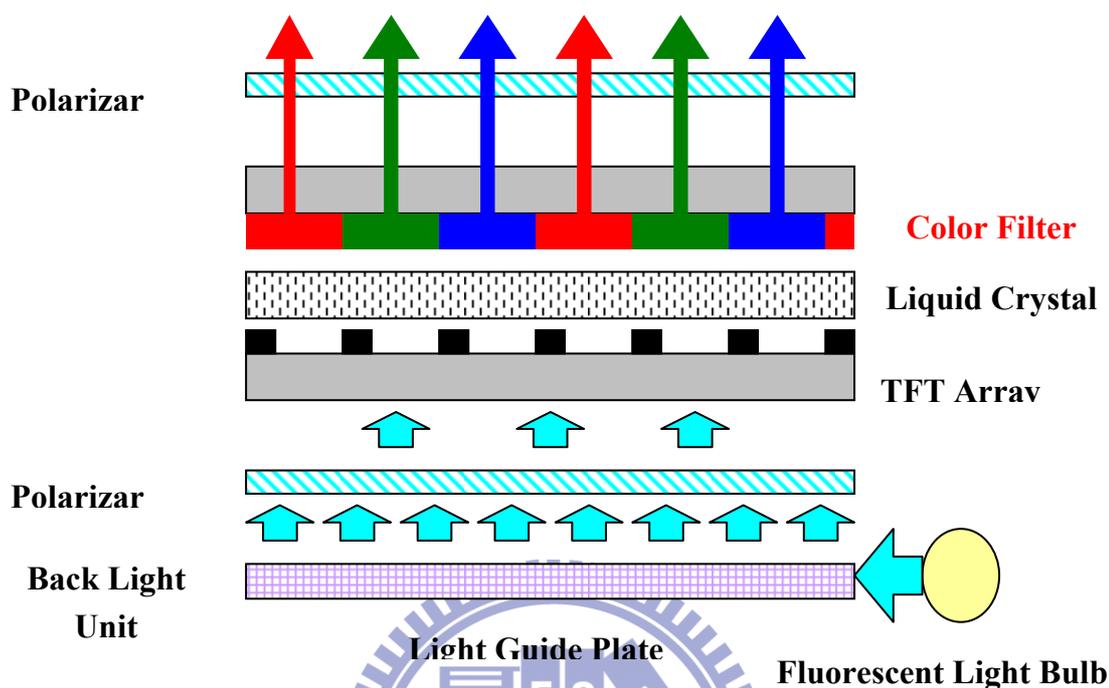


圖2.1 LCD光源路徑示意圖

2.2 色彩學應用

當人透過眼睛接受光，當光抵達眼球底部被感光細胞接受後，產生一電子脈衝傳遞至大腦，進而對顏色產生感覺，進入人眼所引起色感覺稱為色刺激，而利用數值來定量表示色彩最具代表性的色彩體系為國際照明委員會(Commission Internationale de l'Eclairage; CIE)所推薦的CIE表色系統(CIE color system)。

根據三原色理論，每一個色彩均可以三個選定的原色按照適當的比例混合而成。利用配色函數實驗的方式，將各種色彩以三原色配色的理論予以客觀量化。配色函數實驗如(圖2.2)所示，選擇三原色：Red: 700 nm、Green: 546.1 nm、Blue: 435.8 nm，並有100位觀察者參與以 2° 視角配出與單波長光相同色彩的三原色光數量即稱為光譜三刺激值(spectral

tristimulus value)，此三原色刺激值隨著單色光的波長而改變，是為一波長函數如(圖2.3)所示。

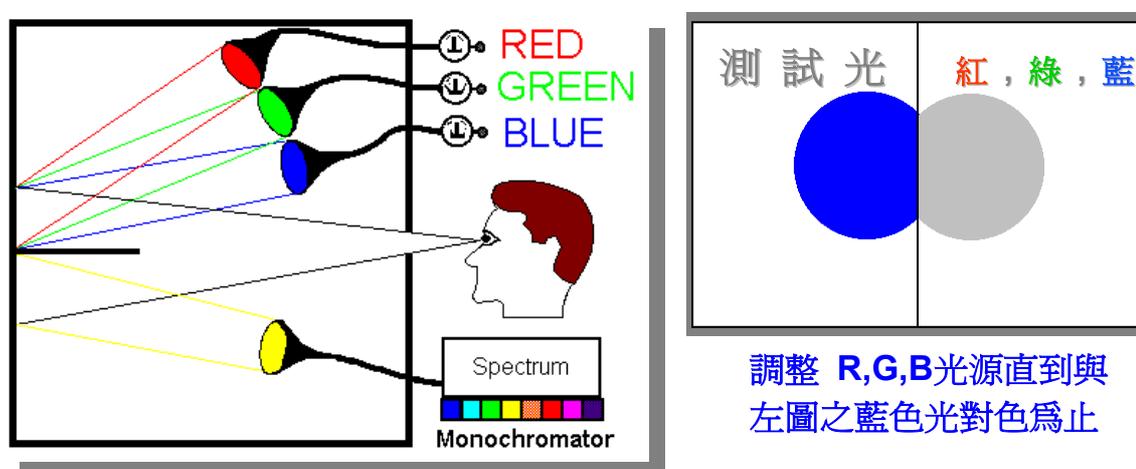


圖2.2 CIE1931：視角2° 配色函數實驗示意圖

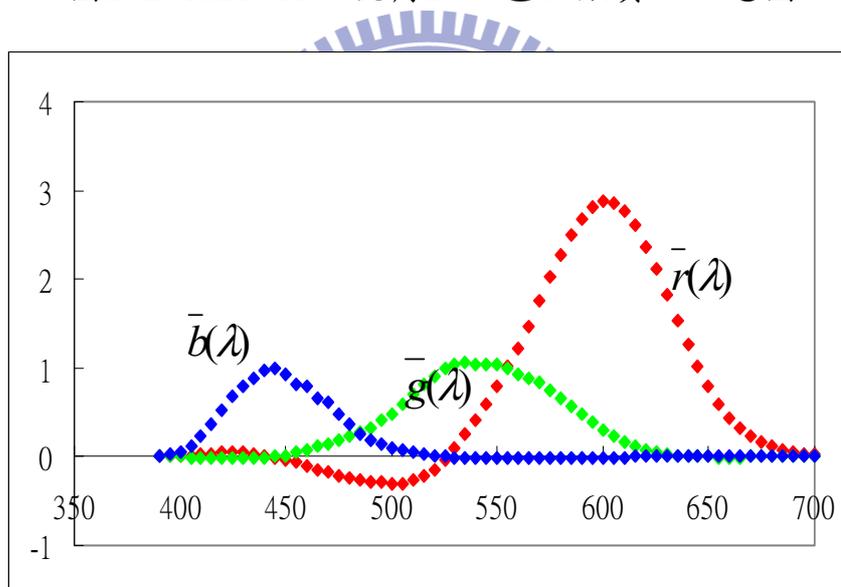


圖2.3 CIE RGB表色系的三刺激值函數

從圖中可看到Red刺激函數於波長450 ~ 530 nm 處會出現負數，原因為波長450~530nm的單色光無法以三原色混合的方法重現，需在單色光混入Red色來讓整體的鮮豔度降低，使這樣的混合色與Green、Blue的混合色等色，這就是配色函數會出現負值的原因。以公式表示連續頻譜的RGB三刺激值如公式(1)(2)(3)所示，得到RGB值即可表現一個特定的色彩，RGB比例相同則為同一顏色：[10]

$$R = \int E(\lambda) \bar{r}(\lambda) d\lambda \quad \text{-----} \quad (1)$$

$$G = \int E(\lambda) \bar{g}(\lambda) d\lambda \quad \text{-----} \quad (2)$$

$$B = \int E(\lambda) \bar{b}(\lambda) d\lambda \quad \text{-----} \quad (3)$$

Where $E(\lambda)$: 光源光譜分佈

$\bar{r}(\lambda) \bar{g}(\lambda) \bar{b}(\lambda)$: RGB表色系三刺激函數

CIE除了發表上述RGB表色系統之外，也一併公佈配色函數均為正值的XYZ表色系統，XYZ可以公式(4)(5)(6)表示，在幾何學上對於XYZ的表示是需要使用三次元空間，但是三次元色彩空間的表示常有不便之處，因此再以公式(7)(8)(9)轉換三次元空間表示在二次元的平面上，顏色的概念可以分為兩部分：明度和色度。例如，白色是明亮的顏色，而灰色被認為是不太亮的白色。換句話說，白色和灰色的色度是一樣的，而明度不同。所決定的 x, y 稱為色度座標，而 Y 值為表示物體相對明暗程度的明度，藉此完整的表達色彩的三屬性。在平面上所表示的色度座標圖如(圖2.4)所示，色度圖展示了對一般人可見的所有色度。這個用顏色展示的區域叫做人類視覺的色域。在CIE繪圖上所有可見色度的色域是用顏色展示的馬蹄鐵形狀。色域的曲線邊界叫做光譜軌跡並對應於單色光，波長用奈米標記。

$$X = k \int E(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad \text{-----} \quad (4)$$

$$Y = k \int E(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad \text{-----} \quad (5)$$

$$Z = k \int E(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad \text{-----} \quad (6)$$

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad \text{-----} \quad (7)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad \text{-----} \quad (8)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} = 1 - x - y \quad \text{-----} \quad (9)$$

Where $E(\lambda)$: 光源光譜分佈

$\bar{x}(\lambda)$ $\bar{y}(\lambda)$ $\bar{z}(\lambda)$: XYZ表色系三刺激函數

k : 樣品的光反射係數

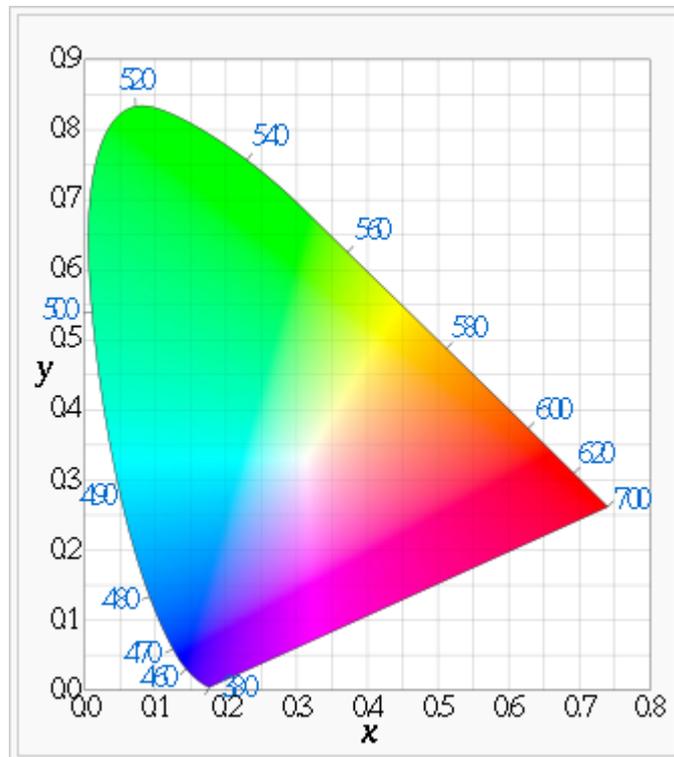


圖2.4 CIE 1931 色彩空間色度座標圖

XYZ與RGB三刺激值可以下方數學關聯式(10)(11)(12)進行轉換，此數學關聯式為於RGB地圖上選取可將所有色彩包圍的最小三角形面積，選取套入後所產生的新三原色稱為XYZ，XYZ表色系統其目的期望可以解決RGB系統無法模擬所有色彩的問題，也就是解決 $\bar{r}(\lambda)$ 有負值的問題，另外1931配色實驗為2度的視角，1964重新實驗10度視角，只有紫色區有些許差異，其他部分並無太大差異，如(圖2.5)所示。[11]

$$X=2.7689R+1.7517G+1.1302B \text{ ----- (10)}$$

$$Y=1.0000R+4.5907G+0.0601B \text{ ----- (11)}$$

$$Z=0.0000R+0.0565G+5.5943B \text{ ----- (12)}$$

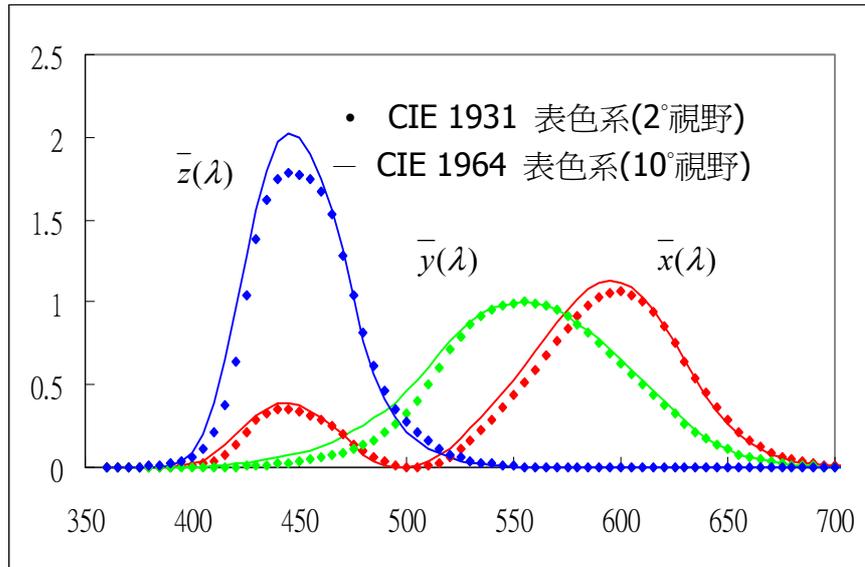


圖2.5 CIE XYZ表色系的三刺激值函數

色彩學理論應用於彩色濾光片模擬與計算可以下方之頻譜流程圖表示，如(圖2.6)所示。藉由各階段頻譜的呈現我們可以了解彩色濾光片對應不同背光模組，其色彩設計原理，進而開發所需要的彩色光阻色彩特性表現。



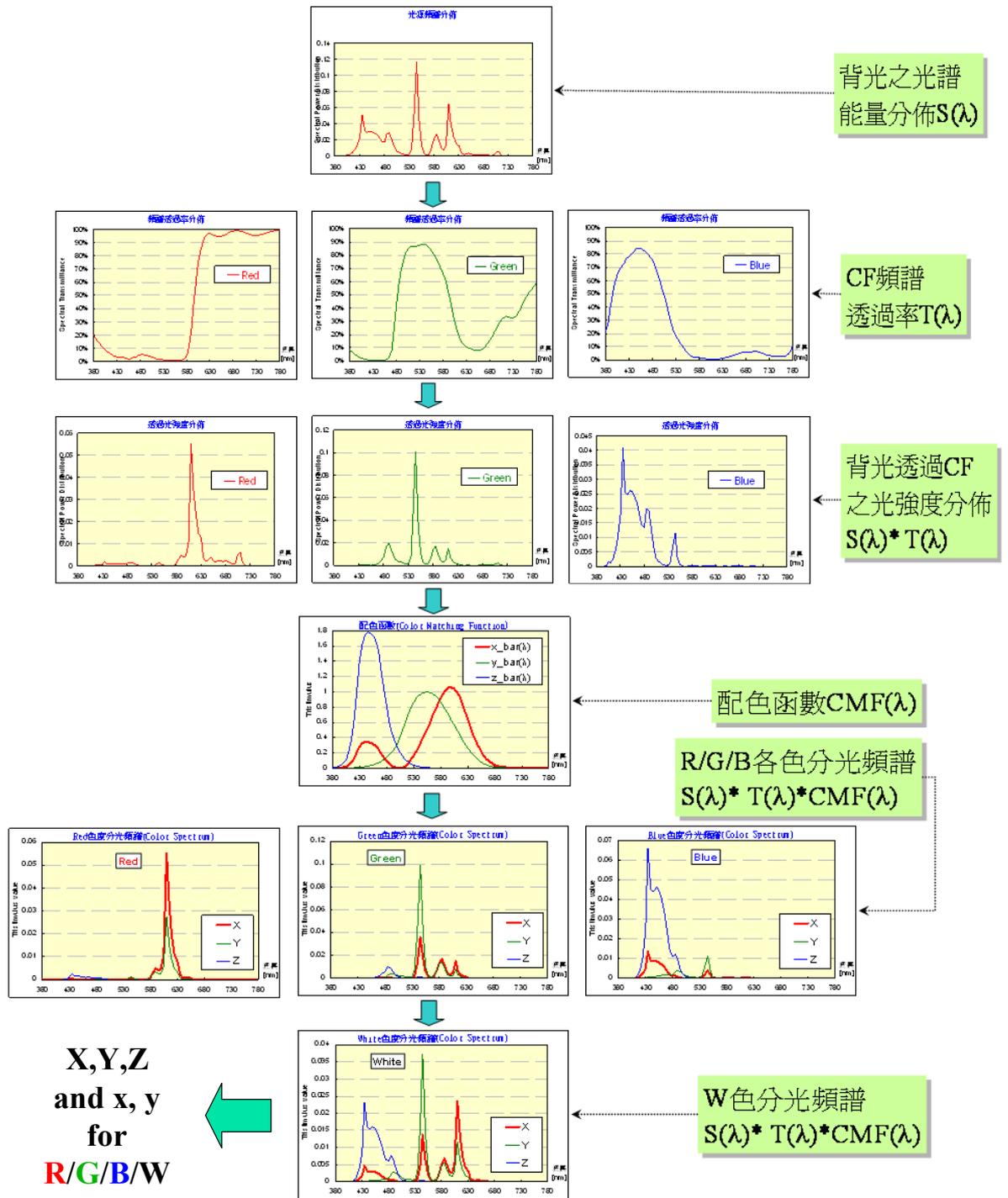


圖2.6 CF 三刺激值計算方式示意圖

色座標若以立體空間探討，如(圖2.7)所示。L*軸為亮度表示，亮度是一種無色彩的顏色，也是表示光強度的明暗特性。L*值從0到100做不同程度的表示。在色相方面，色相為表示紅橙黃綠藍靛紫等顏色，其按照光的波長而有不同色相。a軸中+a*為紅色，-a為綠色。b軸中+b*為黃色，-b

為藍色。色飽和度方面，表示色彩鮮豔飽和度大小，ab之絕對值越大表示顏色越飽和。並且可以藉著色差值 ΔE_{ab} 了解顏色的差異性，此表現方式普遍用於信賴性測試的運用上。 ΔE_{ab} 可由下列方程式計算求得。[12]

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{-----} \quad (13)$$

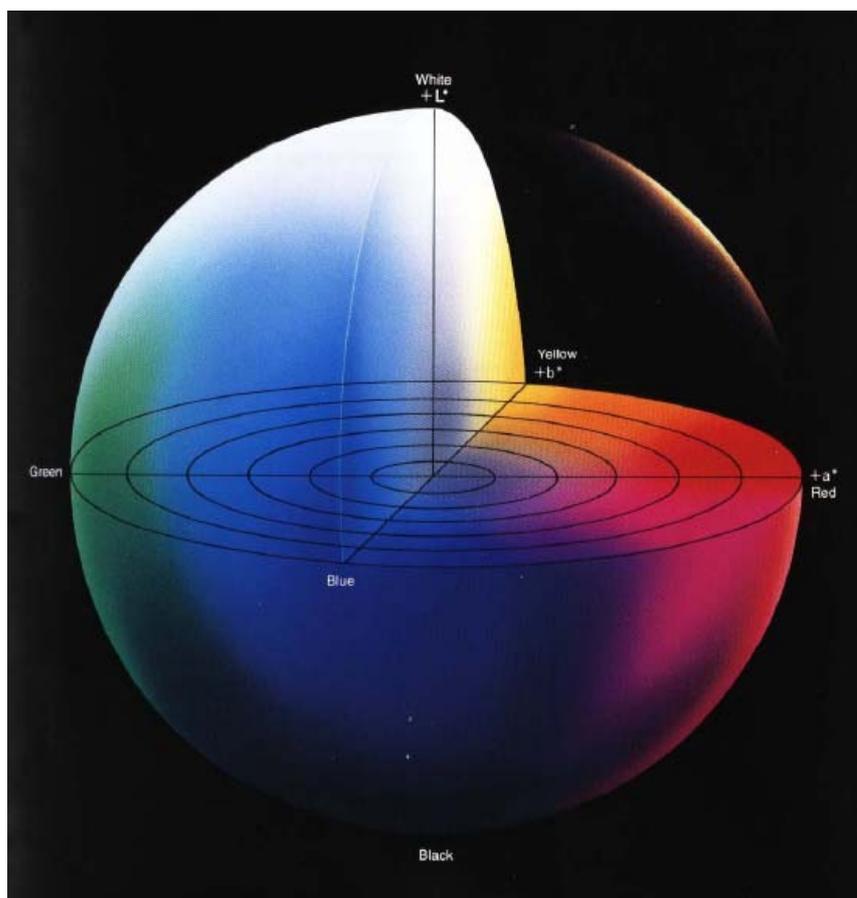


圖2.7 CIE L*a*b* 色彩空間

2.3 彩色光阻材料組成

彩色濾光片所用的彩色光阻的基本組成主要可分為接合樹脂 (Binder)、單體 (Monomer)、光聚合起始劑 (photo active compound; PAC)、顏料 (Pigment)、添加劑 (Additives)、溶劑 (Solvent)，如(圖2.8)所示。
[13] [14]

性使其可溶於鹼性水溶液中，烷基壓克力單體主要的功用為調節Tg的大小，利用壓克力單體中含長烷基則Tg較低，而含短烷基則其Tg較高。此外，混合不同比例所得之共聚聚合物的Tg亦有所不同，故可合成一系列不同Tg之樹脂以尋求最適當之配方。含芳香族單體之導入為改善與感光物(PAC)之相容性，使PAC易包在共聚聚合物的微胞中。其它如含酸基單體、醯基單體、氰氨基單體、氨基單體，這四項不飽和單體可單獨或混合與酸基單體合成壓克力樹脂。

壓克力樹脂主要的優勢：

- a) 出色的光學透明度
- b) 優異的電絕緣
- c) 優良的耐候性和耐日光
- d) 剛性，有良好的抗衝擊強度
- e) 良好的尺寸穩定性，低收縮模
- f) 增加雙向拉伸成型軸韌性



2.3.2 單體(Monomer)：

Monomer主要是跟帶有自由基的光起使劑反應，UV光照射反應後會使monomer跟monomer連結在一起成為類似網狀的結構。其反應如(圖2.9)所示：



Before UV Irradiation

After UV Irradiation

圖2.9 單體UV光照射反應示意圖

單體的反應性官能基數 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 及分子結構會影響到在照光反應時的反應速度與鍵結的程度。一般單體名稱以反應性官能基進行定義。

a) 有單一反應性官能基的 $(-\text{CH}=\text{CH}_2)_n$, $n=1$ 時, 稱為 Mono-functional Monomers。

b) 雙反應性官能基的 $(-\text{CH}=\text{CH}_2)_n$, $n=2$ 時, 稱為 Bi-functional Monomers。

c) 三反應性官能基 $(-\text{CH}=\text{CH}_2)_n$, $n=3$ 時, 稱為 Tri-functional Monomers。

d) 三個以上的反應性官能基, $n>3$ 時, 稱做為 Multi-functional Monomers。

單體從1個官能基到6個官能基不等, 依需求添加。甲基丙烯酸酯類單體 (Mathacrylate) 因反應速度較慢而較少在配方中出現, 它主要是增加硬度及減少收縮。目前大致主要是使用五到六個反應性官能基的單體。在選用反應性單體時, 主要需考慮到其黏度、透明性、分子結構及反應官能基數等等。在調配光阻時, 可以選用不同官能基數的單體搭配使用, 視需要何種特性的光阻材料而定。而單體/寡聚合物官能基與光阻特性之關連如 (表2.1) 所示:

表2.1 單體/寡聚合物官能基與光阻特性關係表

項目	Hardness 硬性:硬度	Gloss 光澤:色澤	Flexibility 易曲性:彈性	Adhesion 附著性	Curing speed 硬化速率
官能基增加	↑	↑	↓	↓	↑
官能基減少	↓	↓	↑	↑	↓

2.3.3 光聚合起始劑 (Photo Active component or Photo initiator)

曝光燈光源主要為I/G/H line三種波長所組成，故光起始劑必需在此三種波長之下產生。I line的波長為365 nm，G line的波長為436nm，H line的波長為405 nm。如(圖2.10)所示。

光起始劑(Photo initiators)是UV硬化樹脂的主要成分之一。光起始劑會吸收某波長區域的光源，一般會搭配所使用的曝光機頻譜進行材料選擇[15]，經過一連串的光化學能量轉移，使其激發(excitation)而產生自由基，而使寡聚合體、單體進行自由基聚合反應。光聚合反應如(圖2.11)所示。[16]

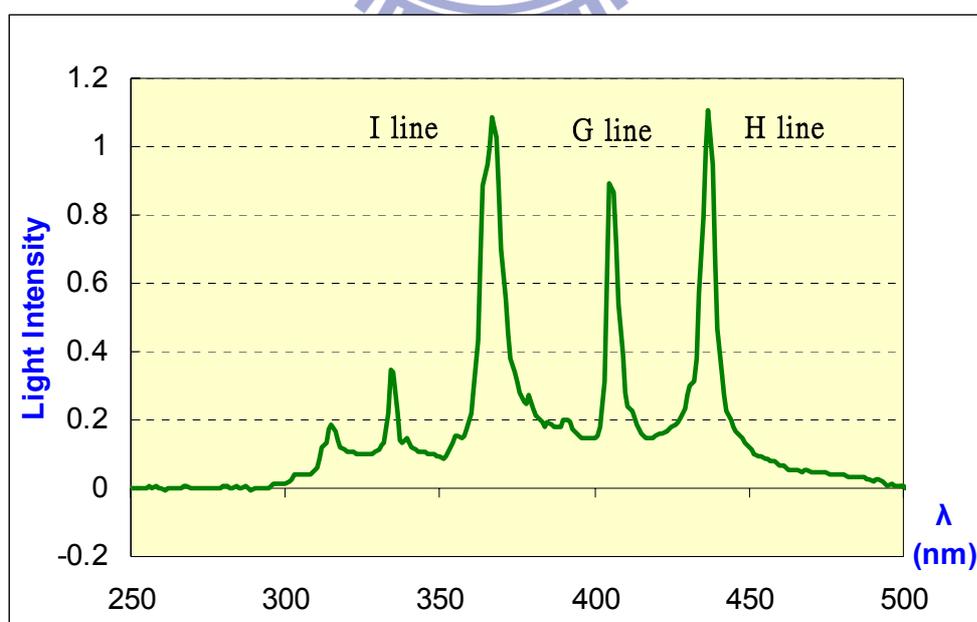


圖2.10 曝光機光源頻譜示意圖

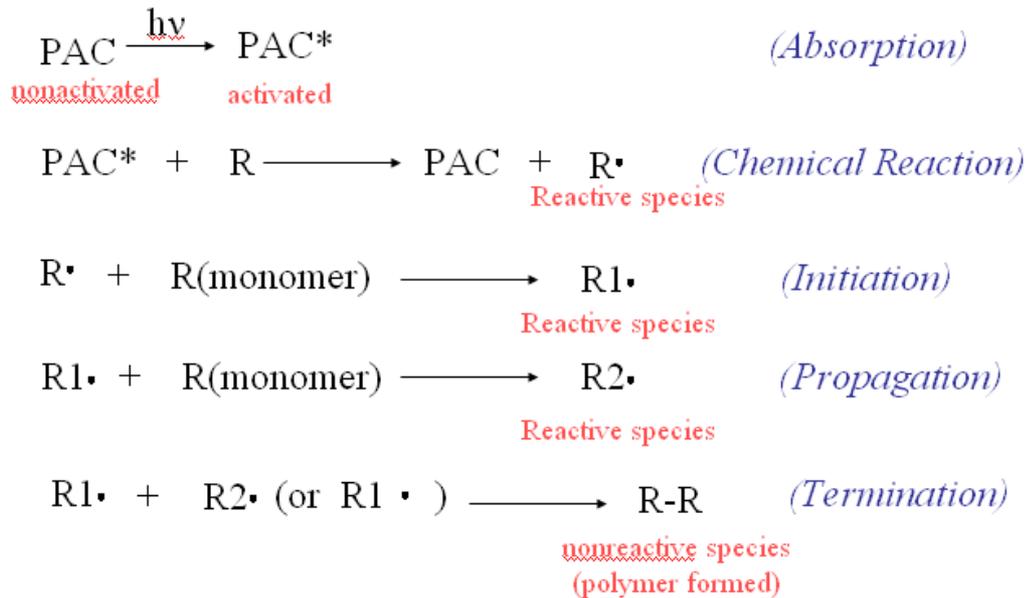


圖2.11 光聚合反應示意圖

光引發的聚合反應中，光起始劑的選擇，直接影響硬化速率的快慢，為了獲得快速硬化及良好物性之塗膜，已有許多光起始劑被研究開發。一般良好光起始劑具備如下條件：

- a) 對紫外線光照射裝置具有高效率吸收。
- b) 對熱具有安定性、同時在黑暗處不會引起反應。
- c) 與寡聚體，活性單體有良好的相容性。
- d) 揮發性低，不會產生泡沫。
- e) 不會使塗膜發生黃化現象。
- f) 價格需便宜。

2.3.4 顏料(Pigment)

一般具有顏色的物質大體可分為顏料(Pigment)與染料(Dye)兩種，染料與顏料等有色之物質總稱為色料，其間之區分以如(表2.2)所示來分別，通常染料係指能溶解於水或高度分散於水中，與纖維有親和力而使纖維均

勻一上色染著者。顏料是指不溶於水與纖維無親和力，需藉其他藥劑如接著劑（Binder）而使纖維上色者如油墨、塗料等。目前彩色濾光片廠所使用的彩色光阻主要的顏色來源主要為顏料(Pigment)。

表2.2 顏料/染料特性關係表

Property	Pigment	Dye
Solubility	Insoluble	soluble
Light fastness	High	Moderate
Migration	No	Yes
Sublimation	No	Yes
Abrasive	Yes	No
Absorption	No	Yes
Price	Low	High
Viscosity	Solid	Solid
Toxicity	Low	A Concern

在配製彩色光阻時，需要添加色膏，如彩色濾光片廠內最常接觸的紅色、綠色、藍色及黑色，而目前在配製Photo spacer時並不須添加任何色膏，色膏的色決定了光阻的顏色，目前應用於製作彩色濾光片之有機顏料共有五種顏料，紅色顏料、綠色顏料、藍色顏料、黃色顏料、紫色顏料，其中黃色和紫色顏料分別當作紅色顏料及綠色與藍色顏料之補色。一般而言，為了提高光阻色純，一支光阻多會使用數種顏料調配。紅色光阻是由紅色及黃色組合而成；綠色光阻是綠色及黃色；藍色光阻則為藍色及紫色。

顯示器客戶所給的RGB色度規格是由色膏來調整的。藉由調整紅色顏料、綠色顏料、藍色顏料、黃色顏料、紫色顏料的配比，來達到客戶要求的Y、x、y的色度座標，還要控制色膏的黏度、固含量、單體對比及分散的性質，因為色膏會影響所配製而成的光阻成品膜厚、色度及黏度及對比表現。而黑色光阻目前是使用在黑色矩陣的製作，色膏主要是使用碳黑，一樣的需控制其固含量、黏度及分散性。

色膏目前分子的大小已經是奈米級了，但是當到達奈米級時，分子間會有一聚集的效應，造成分散不佳。所以目前為提高對比、穿透度及色域等等，都是致力於分散技術的提升。作為光電材料用顏料之必要條件如下：

- a) 不會溶解於溶媒、稀釋劑內；
- b) 具有較大的耐久力；
- c) 具有固有的鮮豔而美麗之顏色；
- d) 使用少量的顏料就可以作出較濃之色彩；
- e) 可以自由地進行顏色的混合；
- f) 與展色材料能進行良好顏色的混合；
- g) 無毒性。

顯示器彩色濾光片用有機顏料的具體例可參考列在色彩索引(C. I. ; The Society of Dyers and Colourists 公司發行) 中被歸類為顏料(Pigment) 的化合物，無機顏料之具體例也可於相關的專利研究中查得。
[17] [18]

2.3.5 添加劑 (Additives)

UV添加劑的加入是為達到某種特性或幫助使用過程中減少瑕疵為目的，如果欲增加光起始劑的儲藏時間，可添加安定劑，如增加塗膜韌性可添加可塑劑，如需獲得較平緩的光阻膜面可添加平坦劑(Leveling agent)，界面活性劑可調整光阻的表面張力，另外還可針對親水性與親油性、附著性與收縮性等等光阻特性進行調整。

2.3.6 溶劑 (Solvent)

添加溶劑可調整光阻的黏度與固含量，另外，溶劑亦可調節膜厚和塗佈之平整性(Leveling)的功能。通常溶劑的使用不只單一種而是兩種以上

溶劑共用形成共溶劑(Co-solvent)，其配合情況可為高沸點溶劑和低沸點溶劑共用。可以因應在塗佈、減壓抽氣、預烤、曝光及硬烤時，不同製程成條件調整出一最佳的配比。提高膜的平整性、塗佈的穩定度及與機台的搭配性，降低色不均(mura)、膜厚不均及光阻流動性的問題的產生。溶劑類別有酮類、醇類、醚類、酯類等等，而溶劑的特性需考慮溶劑的蒸氣壓、沸點、溶解度及毒性等等的特性。業界常用的溶劑如(圖2.12)所示。

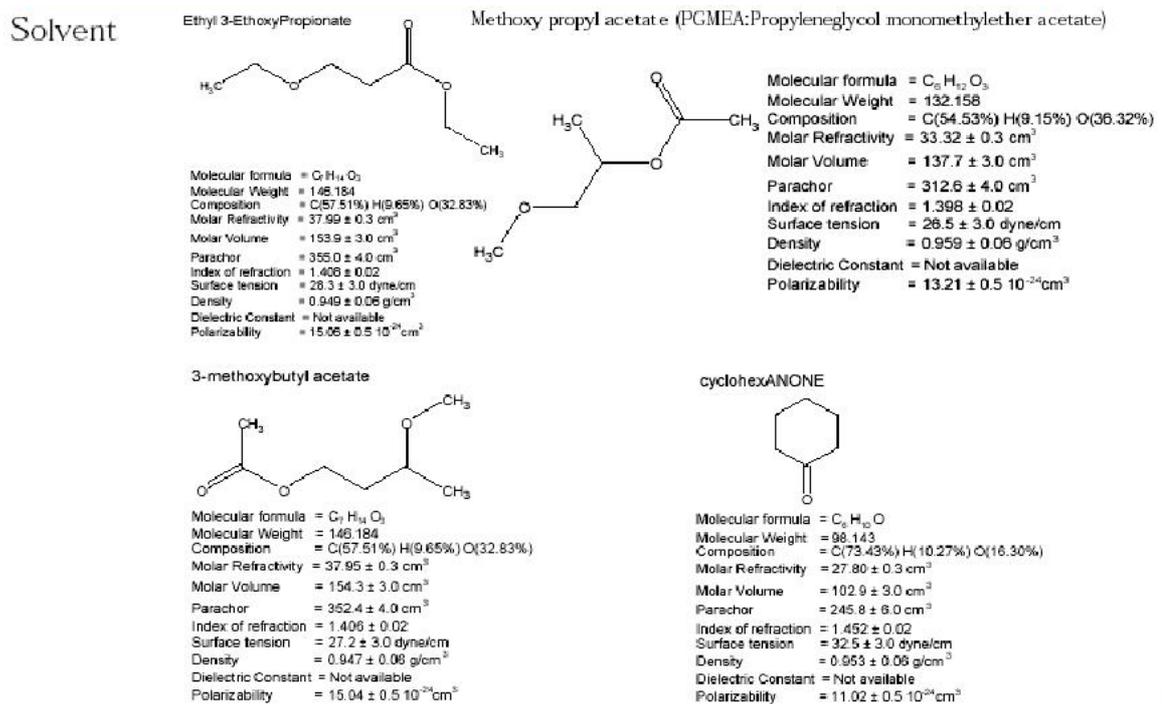


圖2.12 常用溶劑之化學結構與分子特性

彩色光阻劑的主要成分與配製比例如(表2.2)所示，調整各成份配方的比例以達到所需光阻的特性需求。[6] [19]

表2.2 彩色光組的成分與配置比例表

成分	比例(%)	功能說明
樹脂(Binder)	5-8	幫助顏料的分散及對玻璃基板的附著，並提供彩色光阻機械強度
多官能基單體(Monomer)	5-8	3-6個官能基壓克力單體組成，照光後能與光起始劑迅速反應，形成cross link抵抗弱鹼溶液侵蝕
光起始劑(photo initiator)	0.2-0.6	照光/加熱時能快速形成自由基或離子活性基
顏料(Paste)	5-8	使光阻色彩化
分散劑(Dispersant)	5-8	使顏料浸潤及分散
溶劑(Solvent)	70-80	決定黏度塗佈性質
其他添加劑(Additives)	0.1-0.2	使彩色光阻達到理想的牛頓流體

2.4 分散技術

分散是一種兩相間的界面行為，目的是將固體粒子均勻穩定地分散在液相(或氣相)中，其中固態粒子稱為分散相，液相則稱為連續相，為了使超微粒子分散，其分散程序可分為三個階段，分別為潤濕、機械磨以及分散的穩定性。[20] [21]

2.4.1 潤濕現象：

在固-液界面中，通常固體表面是由空氣包覆，若欲由液體取代空氣，則此種液體置換空氣的現象，稱為潤濕。若是液體擴張入多孔物質內部表面，則稱為滲透。液體或溶液對固體表面的潤濕性，目前主要是以測定接觸角(contact angle)的大小來判定。接觸角愈小表示潤濕性愈好。

2.4.2 機械研磨：

目前工業界上使用的研磨設備，主要是利用磨擦(smearing)或撞擊(smashing)兩種原理。機械研磨的型式決定於分散過程中所需粒徑的大小，因此粒子的物理特性如粒子大小、流動性等為選擇研磨機的主要考慮因素通常加入界面活性劑的目的是使表面張力變小，因而接觸變小，將潤

濕性提高。[22]

高速攪拌器是利用葉扇式垂直轉動於圓柱槽，經由高速轉動葉扇，提供剪切力來達到分散的目的。這種研磨設備可提供一簡單、快速和低價的方式來達成分散，又可當做預先混合、分散前的準備工作，例如砂磨機及高速石磨機的預先混合用設備。其主要缺點為對較硬及堅固的凝集物或粒子時分散無效，只能用於較軟的結構物。為了防止粒子凝聚在一起，通常需加入適當之分散劑來達到此目的。一般分散劑可分為傳統的界面活性劑與高分子型分散劑(或寡聚合體型)，前者藉著電荷斥力或提供立體障礙來穩定分散狀態，後者則可將高分子型分散劑導入電荷單元使之不但能提供良好的立體障礙，亦能藉著電荷斥力來穩定分散狀態。

2.4.3 分散的穩定性：

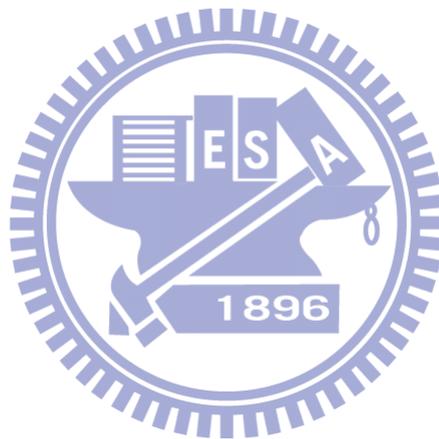
當粒子存在於分散媒中，一般簡單的分散現象在熱力學上都是不安定的，同時有非常大面積的交接面，所以在實際上是需要用若干安定方法。一個不安定分散液會結塊，同時最後會沈澱。由於整個系統的自由能(ΔG)增加，在離子作用力(Ion-ion force)、極性力(Dipole-dipole force)、氫鍵力(Hydrogen-bond)、凡得瓦力(Van Der Waal Force)及布朗運動(Brownian motion)(即膠體粒子的擴散運動)的影響下，顏料粒子會自發性的聚集(Flocculation)在一起，造成顆粒變大。因此必須以下列幾種方法，讓粒子分散維持在穩定的狀態：[23]

a) 粒子靜電力(Electrostatic stabilization)：讓粒子表面帶有電荷，藉由電荷的排斥力量，抑制粒子的聚集現象。

b) 立體障礙(Steric stabilization)：在粒子表面吸附一層化合物，增加粒子的立體障礙。

c) 媒合作用：利用溶劑分子對粒子的吸引力，減緩聚集速度。

藉由上述的理論與概念，作為我們彩色濾光片修補液配方設計的參考，選擇業界常用的UV硬化型光阻原料，設計不同的修補液實驗配方，並進行實際上機修補測試與驗證。



三、實驗方法

3.1 實驗方法

目前業界常用之修補液多為溶劑型，於修補後必須經過後烤製程（230 °C）將多餘之溶劑去除。（表3.1）為常見修補液之配方組成，本計劃將以反應型稀釋單體取代溶劑，降低修補液之溶劑含量，並以無溶劑為最終目標。

預期以實際彩色濾光片修補過程所萃取而得到最佳化製成條件，將藉由黏度、揮發度、分散性與流動性探討以降低揮發性溶劑為目標，並達到分散良好且pigment達到25%之色彩飽滿之色漿。以促進Repair Ink在CF上的應用與發展。

表3.1 常見修補液之配方組成

	配方	功能	說明
色漿	顏料	著色、色彩化、Y、對比度	◆粒徑左右色漿品質
	分散劑	顏料在光阻中的浸潤及分散	◆松香及松香衍生物 ◆Amine類衍生物 ◆顏料衍生物 ◆合成高分子型分散劑
	溶劑	黏度與塗佈性質	◆Propylene glycol monomethyl ether acetate ◆Ethyl 3-Ethoxy Propionate
光阻	高分子樹脂	附著性、顯影性、顏料分散性、流動性、耐熱性、耐化性、解析能力	◆T _g 介於50-250 °C之間 ◆對顏料的分散性與穩定性 ◆對玻璃基板的附著性 ◆對顯影液的顯影時間 ◆樹脂的透明性
	多官能基高分子單體	附著性、顯影性、解析能力	◆Epoxy Acrylates ◆Urethane Acrylates ◆Polyester Acrylates
	光起始劑	感光特性、解析能力	--
	添加劑	塗佈性、流平性及抑泡性	◆消泡劑 ◆流平劑 ◆潤濕劑 ◆密著促進劑
	溶劑	黏度與塗佈性質	◆Propylene glycol monomethyl ether acetate ◆Cyclohexanone ◆3-Methoxybutyl acetate

3.2 實驗儀器

1. 缺陷修補機(Defect repair systems)

廠商：V-technology

型號：Jupiter

單位：中華映管

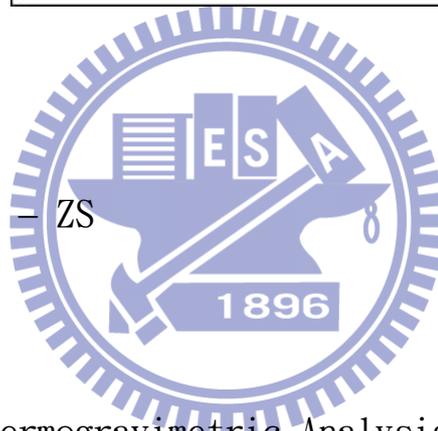


2. 粒徑量測儀

廠商：Malvern

型號：Zetasizer Nano – ZS

單位：鎧暘科技



3. 熱重損失分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

廠商：PerkinElmer

型號：Pyris Diamond TG/DTA,

單位：鎧暘科技



4. 黏度量測機(Viscosimeter)

廠商：BROOKFIELD

型號：LVDV -II CP

單位：中華映管



5. 精密天平

廠商：Mettler-Toledo

型號：AL204

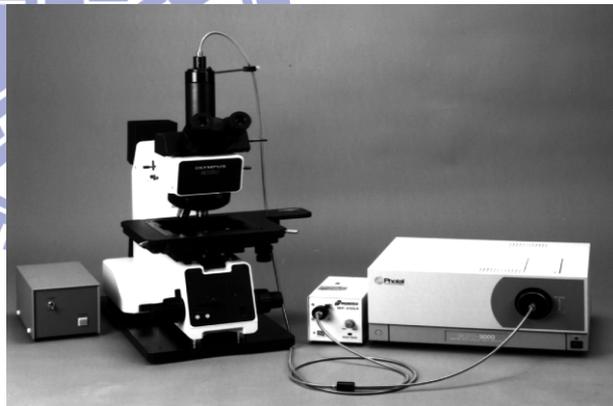
單位：中華映管

6. (Multi-Channel Photo Detector, MCPD)

廠商：Otsuka Electronic

型號：LCF-6000

單位：中華映管



7. 滾輪混和器(Roller Mixer)

廠商：AS ONE

型號：MIX-ROTAR VMR-5

單位：中華映管

8. 接觸式膜厚機

廠商：Kosaka

型號：ET-4000L

單位：中華映管



9. 掃瞄式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope , SEM)

廠商：Jeol

型號：JSM-6700F

單位：中華映管



10. 光學顯微鏡 (Optical Microscopy, OM)

廠商：OLYMPUS 【JAPAN】

型號：U-PMTVC

單位：中華映管



3.3 實驗藥品

1. 紅色色漿

廠商：台灣納米

型號：R03806、RFG16-1

2. 藍色色漿

廠商：台灣納米

型號：B03806、BBG13-1

3. 綠色色漿

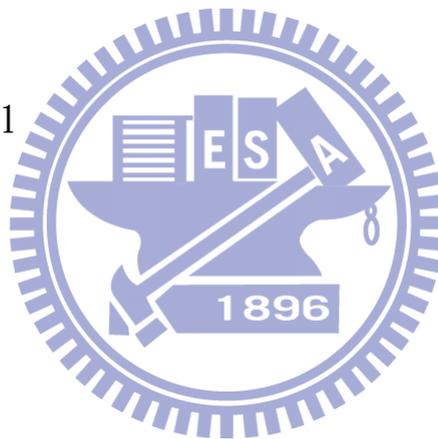
廠商：台灣納米

型號：G03806、GGJ11-1

4. 黑色色漿

廠商：台灣納米

型號：KAB18-1



原廠修補液有基本品質特性提供，且搭配V-tech缺陷修補機毛細針(MICRO DISPENSER)吐出修補液的操作需求，故在色漿的請購過程中即會先開立色漿的需求條件，方便修補液配製設計的調整。下方各點即為設定的請購規範。

在色漿本身特性方面：

- a) Pigment Content : 25%~30%
- b) Viscosity : 80~500 cps
- c) Davg : <150nm
- d) Solvent type : TPGDA、MMA

e) 色漿包裝在未開封的狀態下，依製造日期起算可保存3個月。

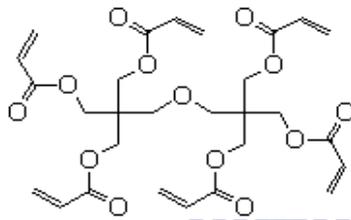
在色漿與缺陷修補機特性配合性方面：

a) 紅、綠、藍、黑色COLOR色漿，可以以最小2PL單位進行局部吐出。

b) COLOR色漿為UV硬化式的色漿。

c) 須能配合MICRO DISPENSER的前端內徑約為5 μ m的填充要求。

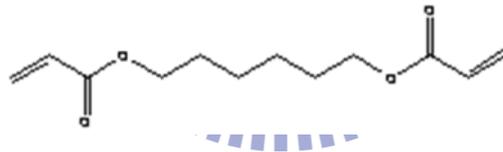
5. 二季戊四醇六丙稀酸酯(Dipentaerythritol hexaacrylate ; DPHA)



化學結構：

廠商：KAYARAD

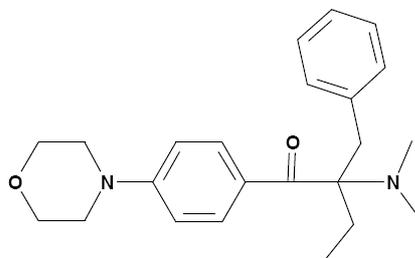
6. 1,6己二醇二丙烯酸酯(1,6-Hexanediol Diacrylate ; HDDA)



化學結構：

廠商：KAYARAD

7. 光起始劑(Photoinitiator I-369)

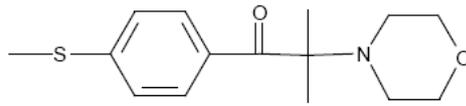


化學結構：

2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone-1

廠商：Ciba Specialty Chemicals

8. 光起始劑(Photoinitiator I-907)



化學結構：

2-Methyl-1[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-one

廠商：Ciba Specialty Chemicals

9. 平坦劑(Leveling Agent)

廠商：DIC Corporation

型號：R-08

3.4 實驗流程

實驗執行方式為藉由色漿，多官能基高分子單體，光起始劑，添加劑之選用及配比調整所調配之修補液材料可依順序加入，同時予以攪拌混合均勻達到良好分散。配製完成的修補液材料裝填成卡匣上線進行光反應性、流動性、色度分析，修補後成品則進行後續信賴性分析。

一般於上機進行修補測試時，我們是修補在報廢的CF基板上(已完成BM, R, G, B的基板)。裝上Ink Cassette後於空白測試基板上試吐，調整Press以及Ink Put Time。於欲填補之畫素上以Laser打出填補區。以修補液填補，觀察流動情形。接著以UV照射進行硬化反應，觀察硬化情形。最後以目視判定色濃度及修補後之平坦性。修補液配置與測試流程如(圖3.1)所示。

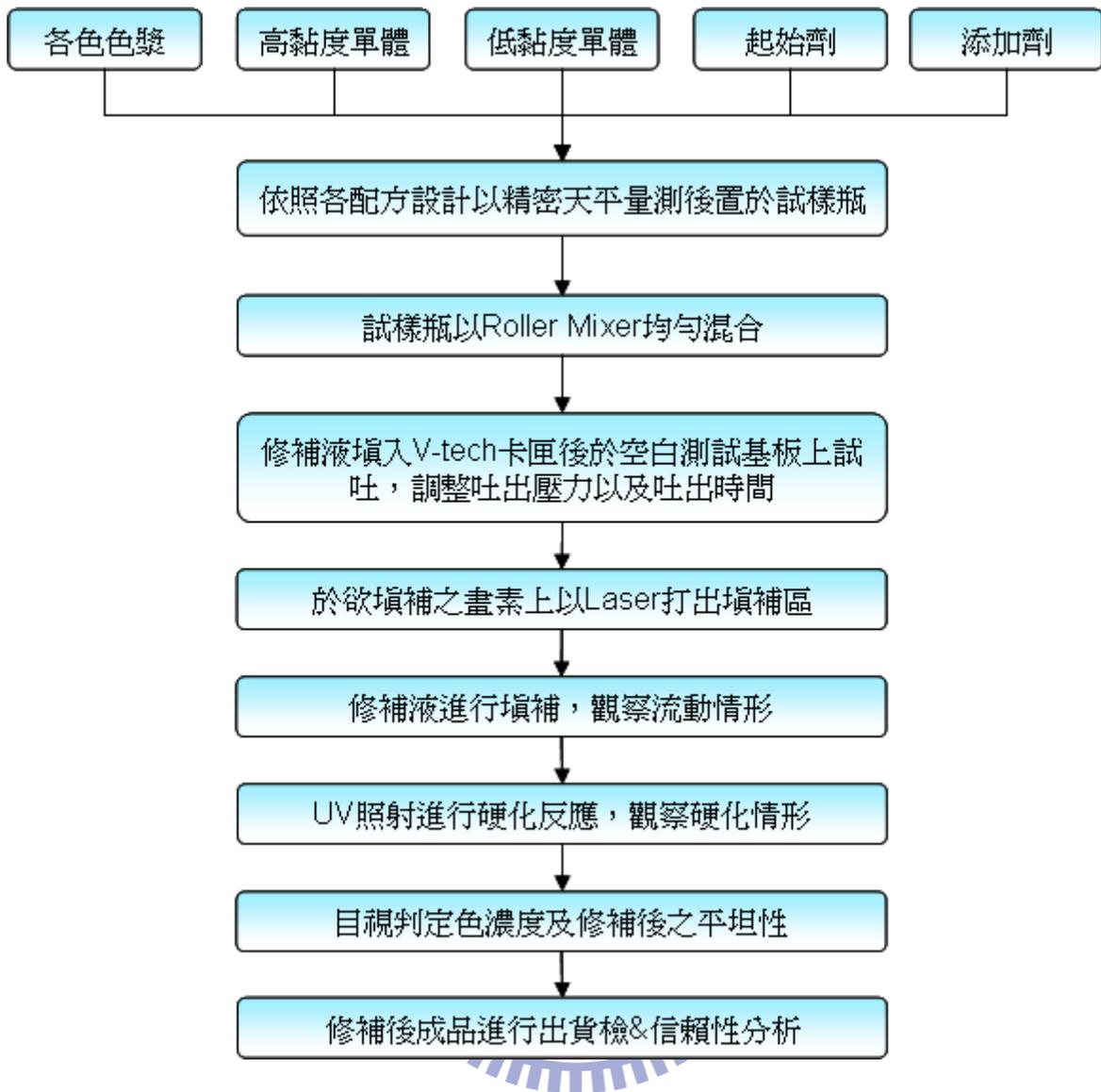


圖3.1 修補液配置與測試流程圖

四、實驗結果與討論

4.1 修補測試結果

4.1.1 色漿單體系統選擇配方

現行彩色濾光片修補液或彩色光阻多使用具揮發性質的溶劑

(PGMEA(Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate) (丙二醇甲醚醋酸酯)簡稱PMA)進行配製。但若成功開發減少修補液溶劑的技術，將能有效減少溶劑揮發的目標，跟上現今綠色環保盛行潮流，同時減少高溫固化製程達到降低製程成本之目的。在修補液配方選擇上，初期即設定以反應型稀釋單體作為色漿廠商的溶劑使用。選用的反應型稀釋單體種類有 MMA(methyl methacrylate)與TPGDA(Tripropylene Glycol Diacrylate)兩種系統及舊有的PMA系統。下方即為選擇不同單體系統之色漿進行修補液配製的修補結果。

4.1.1.1 MMA Type 色漿

色漿廠商表示MMA Type色漿開發已達該實驗室極限，無法再做優化，故由我們以單體及平坦劑做Ink配方調整，逐步調整低黏度單體及平坦劑比例，觀察其修補過程流動性與揮發性。配方設計如(表4.1)所示。

R色的流動性於修補初期表現良好，但停滯約莫十分鐘未修補即出現Ink黏滯的現象，流動性明顯變差，G、B色兩色流動性不佳，Bk色流動性良好，但曝光後有縐褶問題產生。

4.1.1.2 PMA Type 色漿

取PMA Type色漿進行測試，PMA Type Ink預期會有：易揮發及流動性不足的情形。配方設計如(表4.2)所示。

使用PMA Type色漿，結果如預期：Ink揮發過快，造成整體黏度升高，流動

性極差，且每次修補之第一點吐出量都偏低，PMA Type色漿較不適用於Micro dispense type 之修補機。

4.1.1.3 TPGDA Type 色漿

色漿廠商開發的TPGDA Type色漿，因黏度問題無法將pigment content提升至我們的需求。從Ink內色漿比例作調整，希望能提高色濃度表現，RGB三色各調配兩組，黏度皆在合適範圍，進行填充及修補測試。配方設計如(表4.3)所示。

使用TPGDA Type色漿，依過去之配比再增加paste content得RGB各兩組配方，修補結果之色度表現仍不足，整體流動性太過，造成修補參數的調整困難。

此階段評價主要是Paste中單體系統調整，選用的單體種類有PMA/MMA/TPGDA等，但其流動性與揮發性無法達到要求。MMA Type之R、G、B色之流動性則仍待提升，與TPGDA Type流動性太過的特性剛好相反，考慮將兩種色漿進行混摻調配，盼解決兩者的問題。Bk方面，皺摺情形仍存在，須由單體系統及起始劑與色漿之相容性做改良。

表4.1 MMA單體系統配方

MMA Type	調整內容			分析結果 黏度(cp)	
	高/低黏度單體比例	色漿比例	平坦劑		
R	NRM-1	13.6/1	19%	0.20%	1598
	NRM-2	1/1	19%	0.20%	519
	NRM-3	1/2	19%	0.23%	277
	NRM-4	1/2	19%	0.30%	580
G	NGM-1	2/1	21%	0.07%	197
	NGM-2	1/4	21%	0.14%	175
	NGM-3	1/5	21%	0.22%	145
	NGM-4	1/5	21%	0.30%	123
B	NBM-1	1/0	21%	0.20%	271
	NBM-2	2/1	20%	0.20%	354
	NBM-3	3/2	20%	0.23%	104
	NBM-4	3/1	20%	0.30%	130
Bk	NBKM-1	4/1	20%	0.30%	360
	NBKM-2	4/1	20%	0.36%	377
	NBKM-3	4/1	20%	0.30%	365
	NBKM-4	4/1	20%	0.12%	260

表4.2 PMA單體系統配方

PMA Type	調整內容			分析結果 黏度(cp)	
	高/低黏度單體比例	色漿比例	平坦劑		
R	NRP-1	8/1	17%	0.73%	183
	NRP-2	12/1	18%	0.32%	315
G	NGP-1	4/1	23%	0.69%	396
	NGP-2	5/2	24%	0.31%	850
B	NBP-1	8/1	18%	0.73%	137
	NBP-2	1/24	19%	0.30%	248
BK	NBKP-1	8/1	17%	0.67%	59
	NBKP-2	2/1	18%	0.15%	110

表4.3 TPGDA單體系統配方

TPGDA Type	調整內容			分析結果 黏度(cp)	
	高/低黏度單體比例	色漿比例	平坦劑		
R	NRT-1	3/1	19%	0.30%	500
	NRT-2	1/1	18%	0.30%	540
G	NGT-1	1/3	22%	0.30%	960
	NGT-2	1/5	20%	0.30%	210
B	NBT-1	3/2	20%	0.30%	315
	NBT-2	2/3	19%	0.30%	268

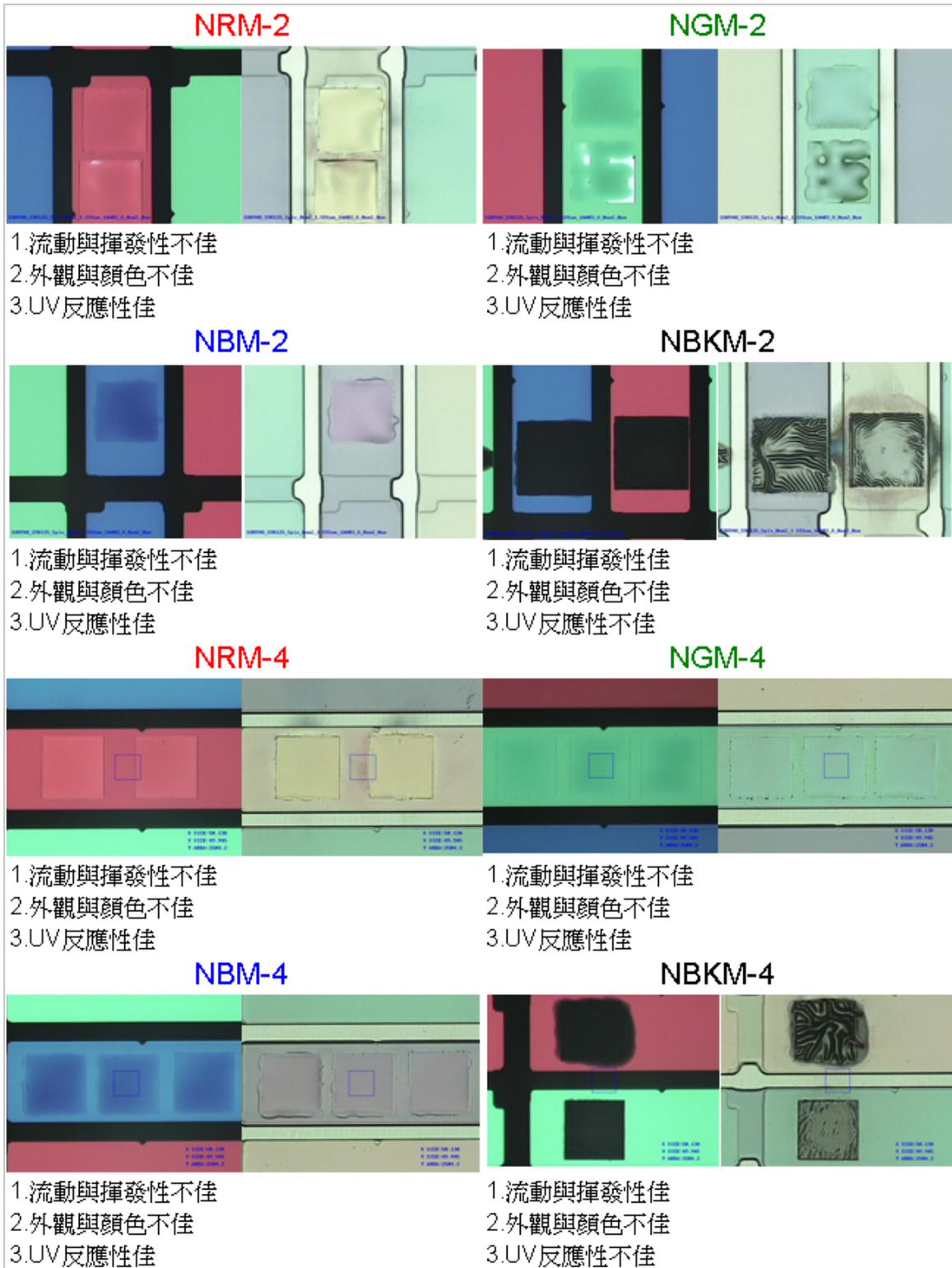


圖4.1 MMA Type修補液修補結果

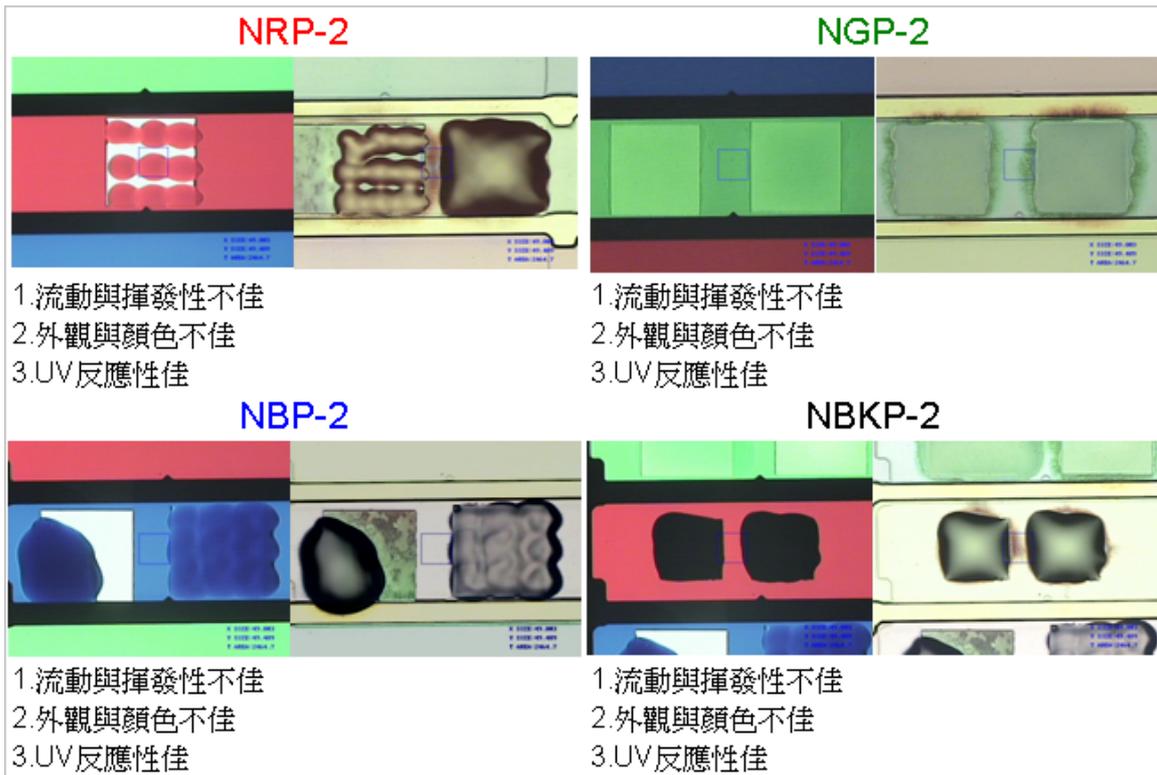


圖4.2 PMA Type修補液修補結果

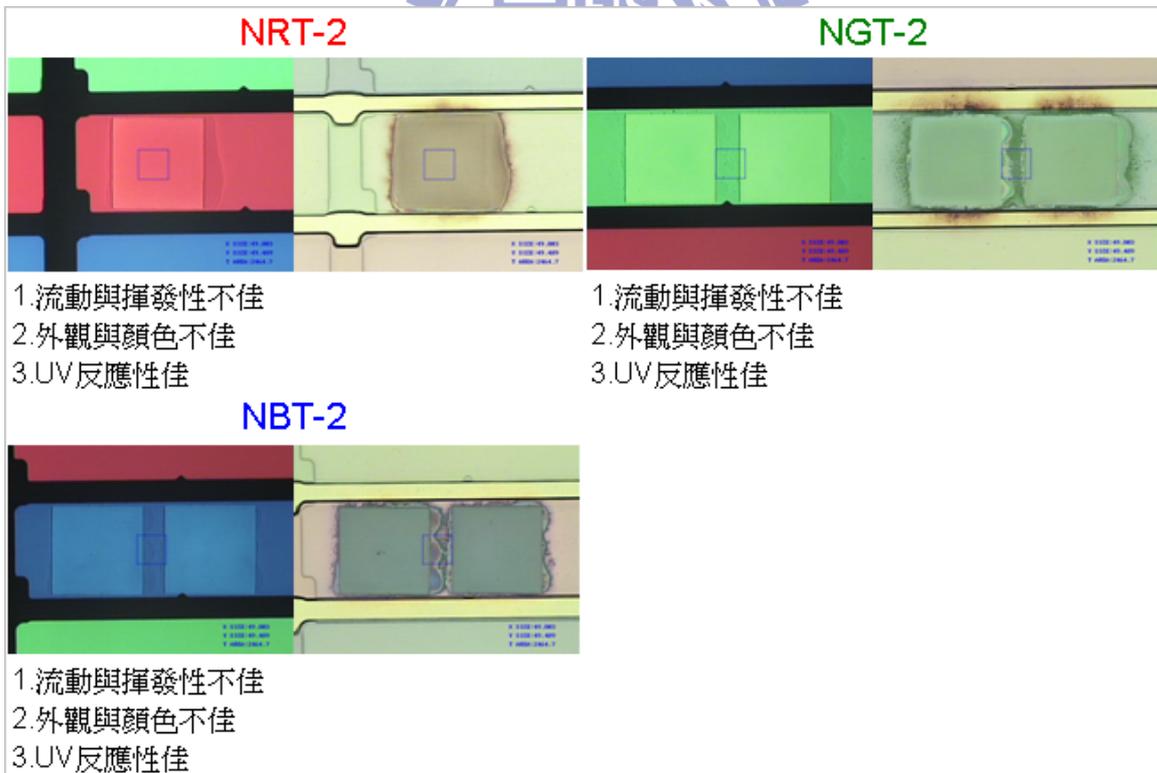


圖4.3 TPGDA Type修補液修補結果

4.1.2 MMA與TPGDA單體系統混摻配方

針對RGB色修補液流動性與揮發性問題，將兩種色漿進行混摻調配設計且黏度控制在適合的範圍，MMA與TPGDA單體系統混摻配方如(表4.4)所示。

表4.4 MMA與TPGDA單體系統混摻配方

MMA/TPGDA 混摻配方	調整內容			分析結果	
	高/低黏度單體比例	色漿比例	MMA/TPGDA色漿比例	黏度(cp)	
R	NRMT-1	1/2	18%	1/1	240
	NRMT-2	1/2	17%	1/1.7	230
	NRMT-3	1/3	19%	1/2.5	240
	NRMT-4	1/2	19%	1.7/1	235
G	NGMT-1	1/1.5	21%	1/1	93
	NGMT-2	1/1.5	20%	1/2.4	138
	NGMT-3	1/4	22%	2.4/1	67
B	NBMT-1	1/1.5	20%	1/1	109
	NBMT-2	1/1.5	20%	1/2.4	136
	NBMT-3	1/1.5	21%	2.4/1	124

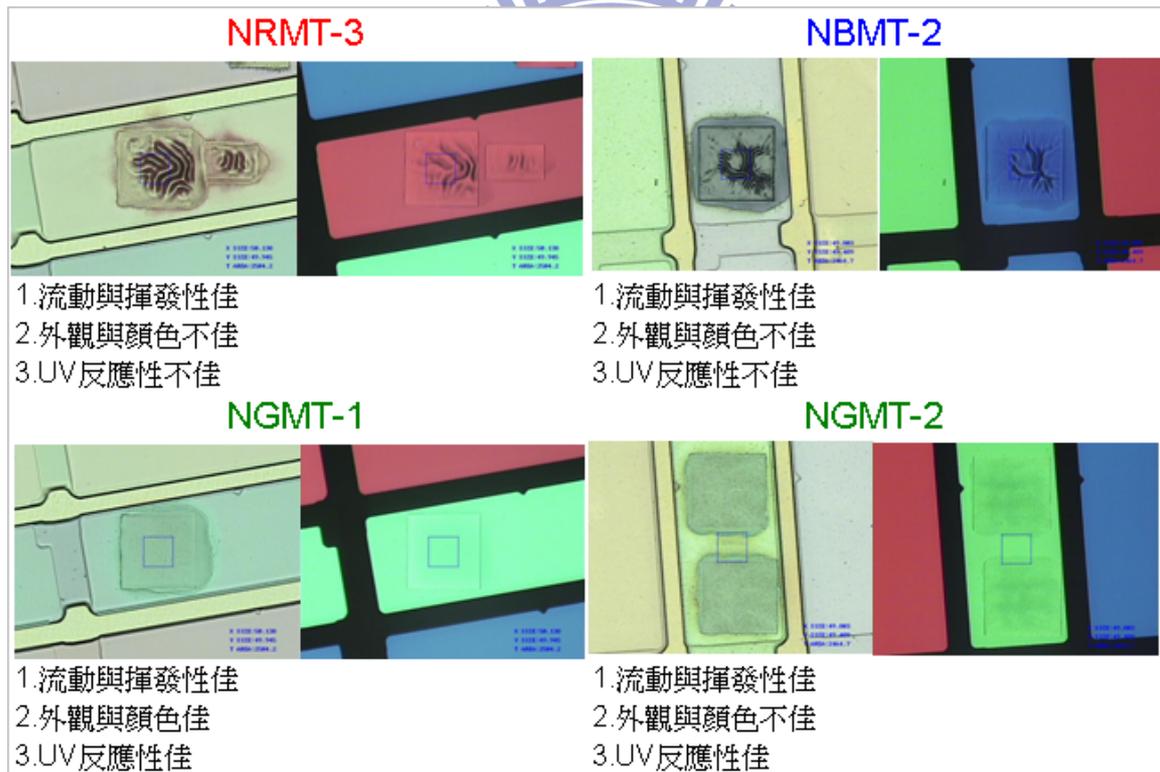


圖4.4 MMA與TPGDA單體系統混摻配方修補液修補結果

MMA與TPGDA混摻Type之RGB INK。揮發性與流動性問題已明顯改善，但UV照射後普偏皆有皺折問題，過去未曾發生。G色部份配方無皺摺問題，但G色在TPGDA比例增加時外觀顆粒更加嚴重，需選擇較低比例。

4.1.3 UV皺摺問題調整配方

針對R、B、BK三色進行UV皺摺配方調整，主要為提高高黏度單體DPHA的比例，配方設計如(表4.5)所示：[24]

表4.5 UV皺摺問題調整配方

UV皺摺問題配方		調整內容		分析結果 黏度(cp)
		高/低黏度單體比例	色漿比例	
R	NRMT-5	3/1	19%	400
B	NBMT-4	1/1.5	16%	136
	NBMT-5	3.3/1	16%	310
BK	NBKM-5	6/1	21%	1839

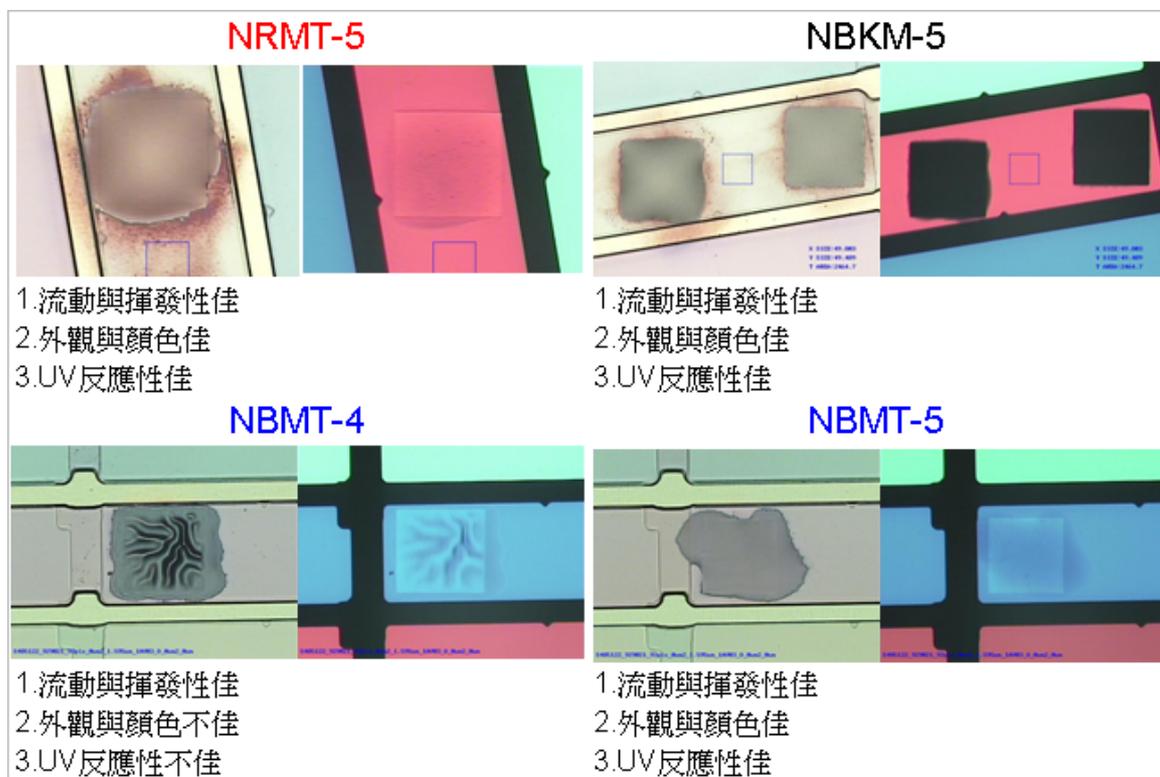


圖4.5 UV皺摺問題調整配方修補液修補結果

調整高低黏度單體比例在不影響修補過程中之流動與揮發特性情況下，並能有效解決UV後會有縐褶產生的問題。

藉由多次配方調整與上線測試已逐漸能掌握Ink配方與Repair 結果之關連性，將修補測試中流動性、揮發性、UV反應性及外觀與顏色良好的四色修補液，對照一般顏料分散型彩色光阻所進行的檢驗項目[25]，選擇適合彩色濾光片的項目進行測試檢驗，其中包含粒徑分析、熱穩定性、色度分析，

信賴性等項目，以確認配製的彩色濾光片修補液符合業界需要。

4.2 修補液粒徑分析

光在傳播中，波前受到與波長尺度相當的隙孔或顆粒的限制，以受限波前處各元波為源的發射在空間干涉而產生衍射和散射，衍射和散射的光能的空間（角度）分布與光波波長和隙孔或顆粒的尺度有關。

用激光做光源，光為波長一定的單色光後，衍射和散射的光能的空間（角度）分布就與粒徑有關。

對顆粒群的衍射，各顆粒級的多少決定著對應各特定角處獲得的光能量的大小，各特定角光能量在總光能量中的比例，應反映著各顆粒級的分布豐度。一般粒徑分析使用單一波長的雷射光、X光或中子射線照射在分散在液相中的待測粒子表面，量測在幾個反射角的反射光強度，或者固定在某一個角度量測反射光強度的衰變情形，再配合理論分析模式，便可以得到粒子的平均大小及分布。如果要量測數百奈米以下的固態或液態的粒子，到目前為止，光散射儀是主要、也可能是最好的選擇。[25]

測試方式為取0.02g的原液+1.98g的溶劑(PGMEA)，充份混合後倒入待測的石英材質的cell去做測量，連續測量五次，並取其平均值。其結果如(表4.6)與(圖4.6~4.9)所示：

表4.6 R/G/B/BK四色修補液粒徑量測結果

Record	Sample Name	Z-Ave (nm)	D50(nm)	Record	Sample Name	Z-Ave (nm)	D50(nm)
1	NRMT-5	212.8	253	11	NBMT-5	126.7	147
2	NRMT-5	219.5	271	12	NBMT-5	126.5	135
3	NRMT-5	213.8	262	13	NBMT-5	124.4	151
4	NRMT-5	217.1	257	14	NBMT-5	123.8	148
5	NRMT-5	215.3	255	15	NBMT-5	123.8	153
AVG.		215.7	259.6	AVG.		125.04	146.8
6	NGMT-1	112.4	137	16	NBKM-6	118.4	134
7	NGMT-1	108.6	138	17	NBKM-6	117.7	131
8	NGMT-1	105.8	130	18	NBKM-6	117.9	129
9	NGMT-1	105.7	126	19	NBKM-6	119.2	135
10	NGMT-1	105.9	132	20	NBKM-6	118	132
AVG.		107.68	132.6	AVG.		118.24	132.2

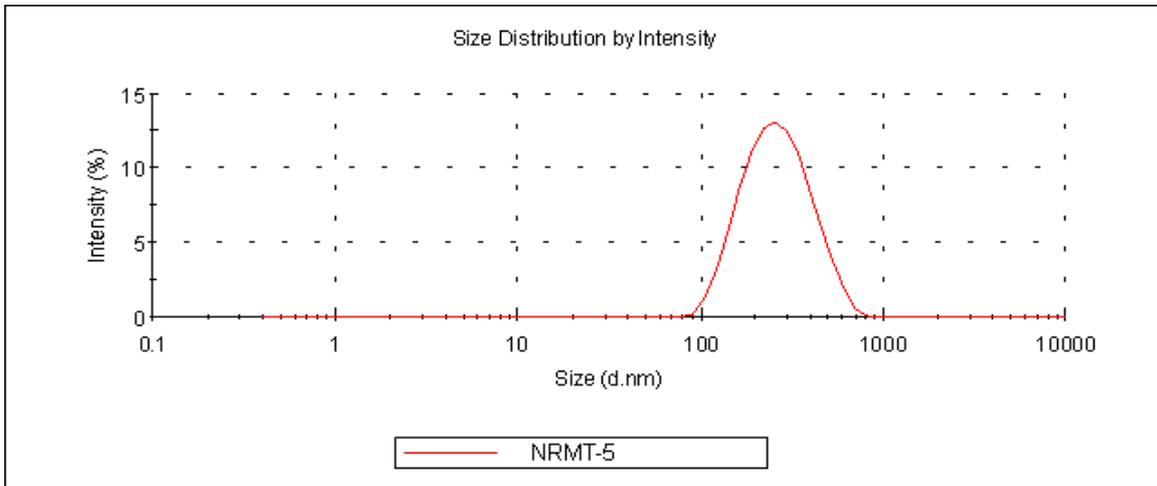


圖4.6 R色修補液粒徑分佈曲線圖

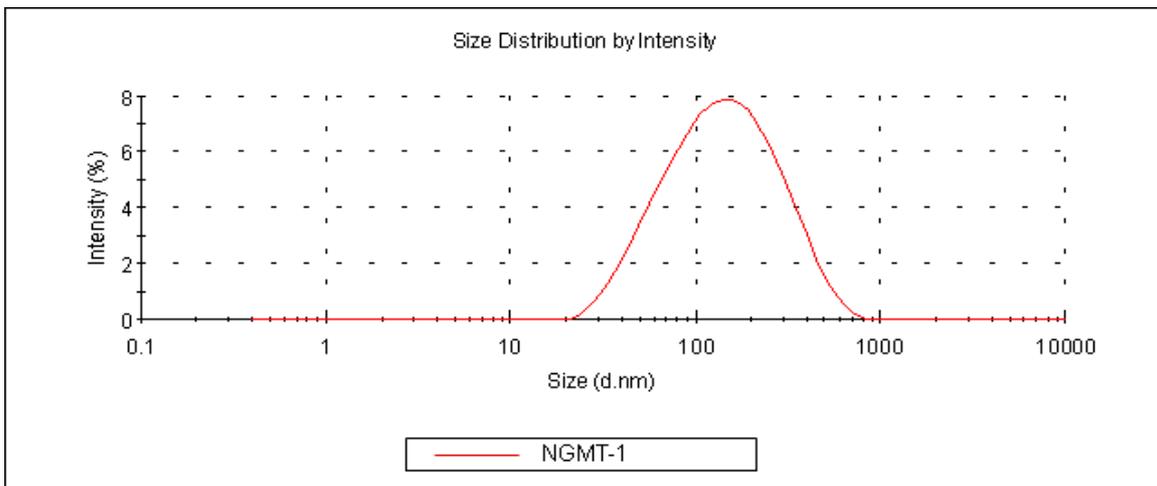


圖4.7 G色修補液粒徑分佈曲線圖

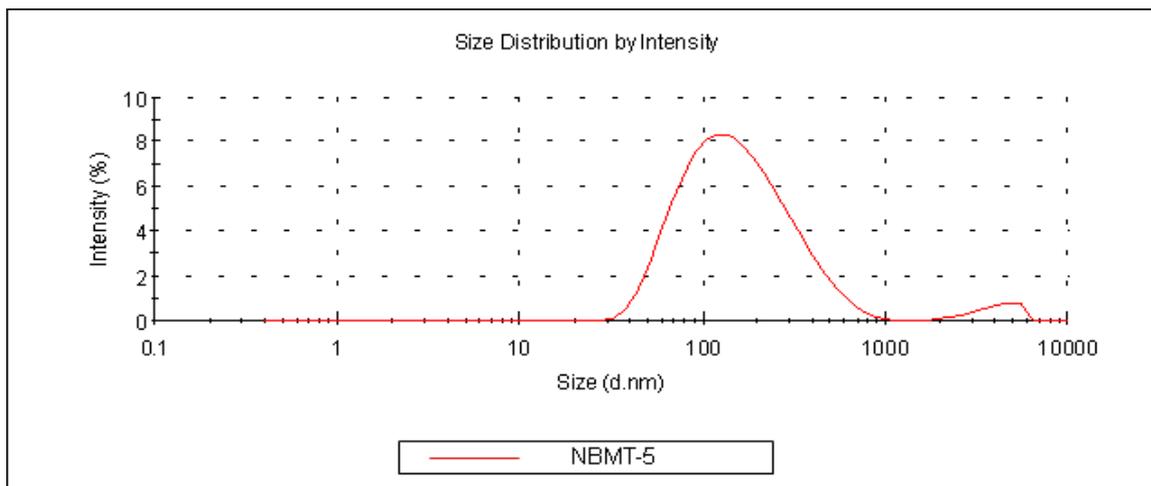


圖4.8 B色修補液粒徑分佈曲線圖

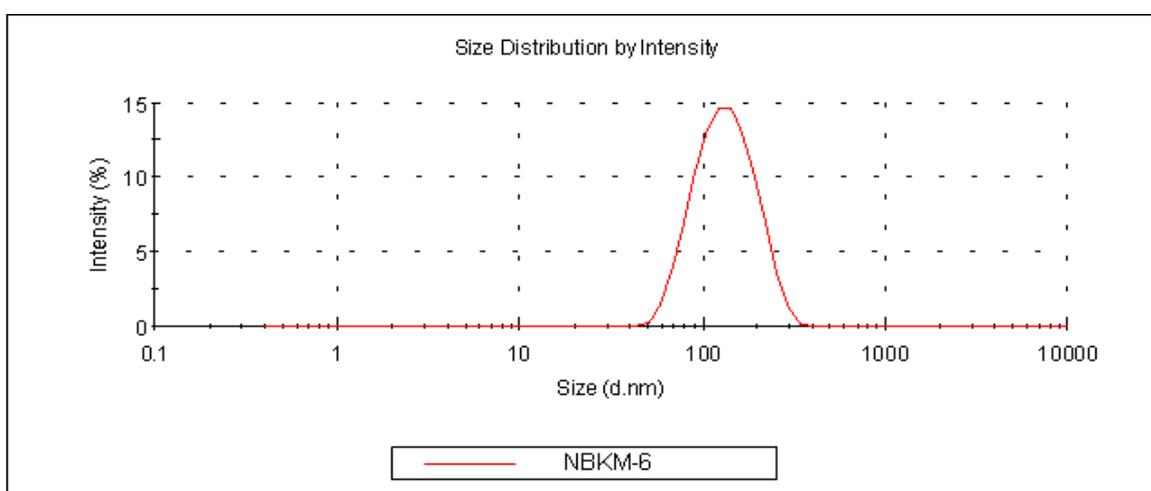


圖4.9 BK色修補液粒徑分佈曲線圖

由以上的結果，不同色漿與不同的成分組成，在本實驗的配方設計中，其修補液的混合分散結果良好，並沒有凝結或聚合的現象，R色修補液由結果其粒徑分布約為90nm~900nm，平均粒徑為215.7nm，G色修補液由結果其粒徑分布約為20nm~900nm，平均粒徑為107.7nm，BK色修補液由結果其粒徑分布約為50nm~900nm，平均粒徑為118.2nm，其粒徑分佈皆具有良好的均一性。B色修補液由結果其粒徑分布約為30nm~900nm，平均粒徑為125.0nm，但其在粒徑分布約為2000nm~3000nm有輕微的強度被偵測，但在修補過程中以透光與反射光確認皆無異常現象，初步確認此粒徑分布狀況對修補液應為可接受狀況。

4. 4修補液熱穩定性分析

熱重量分析儀(Thermogravimetric Analyzer, TGA)是用於量測樣品材料在特定溫度條件下的重量變化情形的儀器。其主要原理係將樣品置於一個可透過程控式升溫、降溫或恆溫的加熱爐中，通入固定的環境氣體下(例如：氮氣或氧氣)，當溫度上升至樣品中某一材料成分的蒸發溫度、裂解溫度、氧化溫度時，樣品會因為蒸發、裂解、氧化而造成重量的損失，記錄樣品隨溫度或時間的重量的變化，即可判定材料的裂解溫度、熱穩定性、成分比例、樣品純度、水份含量、還原溫度及材料的抗氧化性等特性。[26]彩色濾光片在進行完成紅、綠、藍三色層的製作後，後續會進行ITO、MVA、PS製程三道加熱烘烤處理製程，其中ITO成膜溫度為180°C，MVA與PS製程則有230°C烘箱烘烤，將自製的彩色修補液進行熱重量分析，以測試修補液能在高溫製程下不會產生熱裂解問題，確保修補的品質，實驗方法為以每分鐘10°C的升溫速率，紀錄其重量變化對應溫度作圖，其結果如(圖4.10)所示。

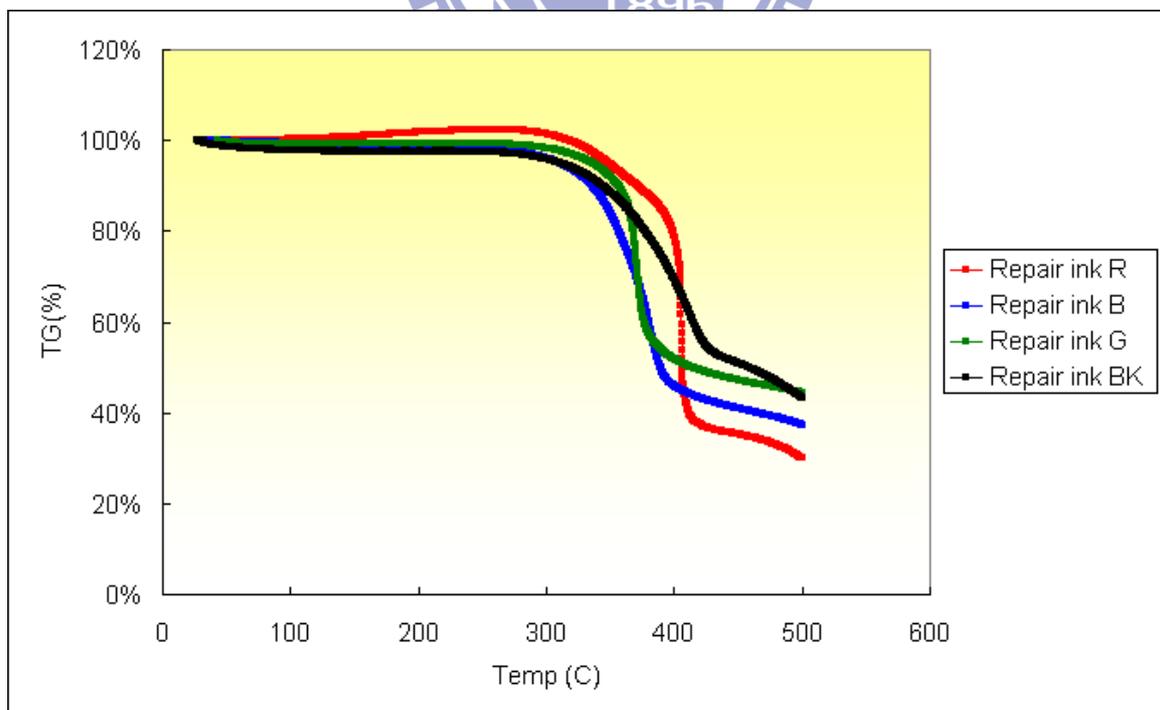


圖4.10 修補液TGA曲線圖

由R/G/B/BK四色修補液的熱重量分析曲線圖，修補液在溫度低於300°C時沒有明顯的重量損失，此結果已可達到我們希望設定的230°C抗裂解溫度，在熱穩定特性表現上，應可應付後續各段的熱處理製程條件。

4.5 修補液色度分析

LCD產品隨客戶需求不同，其產品色度規格都有所差異，目前CF缺陷完成修補後主要還是目視確認修補區色彩飽和度是否和原正常光阻區沒有太大差異，本光學色度特性標準以32吋TV機種與17吋Monitor機種的產品為參考規格，探討修補後區域的光學特性[27]。測試方式為取上完RGB光阻的彩色濾光片半成品。以自製的修補液進行修補，共修補3個缺陷區，並量測修補區域中心點的光學特性，並取其平均值，紀錄其結果。

修補後量測正常區與修補區的光學特性(x, y, Y, OD) 如(表4.7)所示，兩組量測結果色座標比較如(圖4.11)所示。

表4.7 正常區與修補區的光學特性(x, y, Y, OD)

MCPD	x	y	Y
32" Normal Area R	0.655	0.312	15.6
32" Normal Area G	0.300	0.592	57.4
32" Normal Area B	0.138	0.090	9.1
17" Normal Area R	0.636	0.327	18.4
17" Normal Area G	0.302	0.563	60.0
17" Normal Area B	0.146	0.077	6.8
Product Spec R	±0.02	±0.02	±4
Product Spec G	±0.02	±0.02	±4
Product Spec B	±0.02	±0.02	±4
Repair Area : R	0.635	0.330	20.2
Repair Area : G	0.274	0.589	52.7
Repair Area : B	0.133	0.119	12.1

MCPD	OD
Product Spec BK	4
Repair Area : BK	4.5

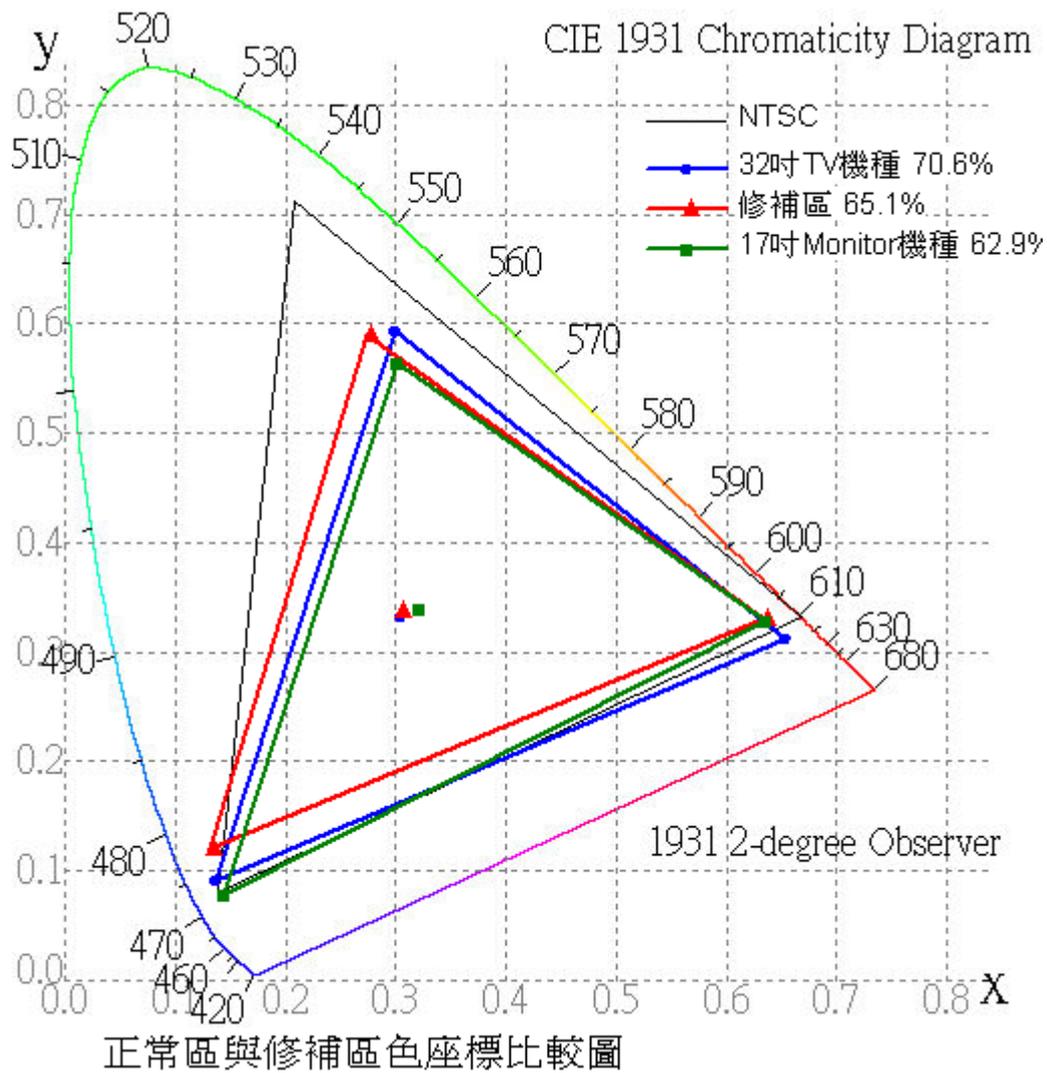


圖4.11 正常區與修補區色座標比較圖

由光學色度特性與色座標比較圖表可看出，自製修補液完成修補後其色度與正常RGB色層的色度雖然無法完全符合產品色度目標，但在色彩的表現上，已可符合一般產品的使用，如果未來在修補過程中其產品色度規格與修補區的顏色差異過大，各COLOR光阻的色度也可依產品特殊色度規格要求，進行色漿比例調整。另外目前黑色樹脂在光學密度(Optical density; OD)的要求至少為4.0的水準，光學密度也可以以光學折射率的想法表現[28]，下式(14)為OD值表示式，其中 I 為一個特定的波長的光強度已通過一物質而特定波長的光強度在進入物質之前則以 I_0 表示。兩者相除後取對數值即為該物質光學密度的定義。

$$OD = -\log(I/I_0) \text{ ----- (14)}$$

目前自製的修補液量測的OD值為4.5，符合一般彩色濾光片產品規格需求。

4.6 修補液SEM分析

針對修補液皺摺問題，由SEM分析確認如(圖4.12)所示。凸起的山脊區發現有較多的層狀結構與聚合顆粒，此代表Ink各局部區域反應速率不同，此為造成皺摺的原因。推測光反應性不足，須從此方向著手改善。也因藉由調整高低黏度單體比例在不影響修補過程中之流動與揮發特性情況下，有效解決UV後會有縐褶產生的問題。

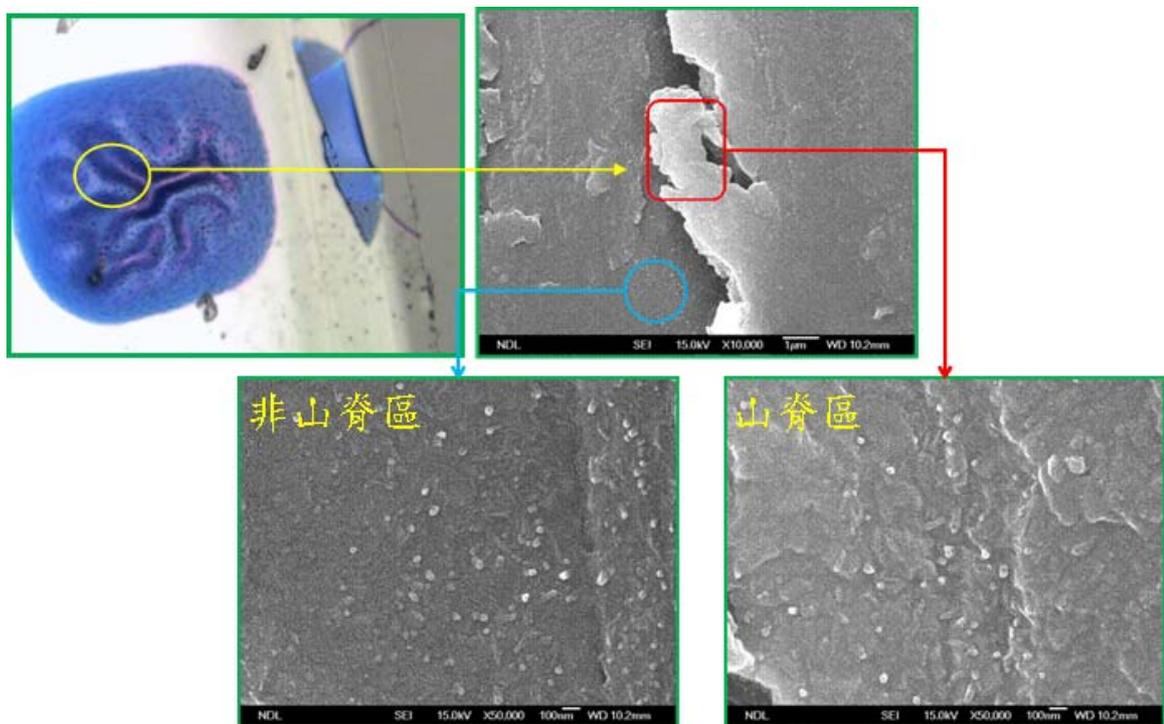


圖4.12 UV皺折區SEM分析圖

4.7 修補液信賴性分析

彩色濾光片出貨前會進行信賴性測試，以確認在進行後續Cell組裝時彩色濾光片品質上的穩定性，將最佳配方修補後的基板，鍍上ITO後進行信賴性測試分析，測試結果以自製的修補液進行修補的基板，可通過彩色濾光片

的測試規格，紅、藍、綠三色以外觀與色差進行判定，黑色則以外觀為主要判定方式，測試結果如下

a) 耐熱性測試：

外觀：觀察試驗後CF外觀無ITO層潤、顏料溶、畫素剝落、龜裂等狀況。判定為合格。分光特性： $\Delta E_{uv} * \leq 3.0$ 為合格

表4.8 修補基板耐熱性測試

Test Item	Item	ΔE_{uv}^*	Judge	Item	ΔE_{uv}^*	Judge	Item	ΔE_{uv}^*	Judge
230°C/1hr	R	1.69	PASS	B	1.16	PASS	G	2.23	PASS
200°C/3hr	R	1.44	PASS	B	0.74	PASS	G	1.02	PASS

b) 耐溶劑性測試：

外觀：觀察試驗後CF外觀無ITO層潤、顏料溶、畫素剝落、龜裂等狀況。判定為合格。分光特性： $\Delta E_{uv} * \leq 3.0$ 為合格

表4.9 修補基板耐溶劑性測試

Test Item	Item	ΔE_{uv}^*	Judge	Item	ΔE_{uv}^*	Judge	Item	ΔE_{uv}^*	Judge
TMAH	R	1.11	PASS	B	0.74	PASS	G	0.48	PASS
Ethanol	R	0.6	PASS	B	2.92	PASS	G	2.53	PASS
IPA 25°C	R	1.93	PASS	B	2.93	PASS	G	0.84	PASS
SPS-250	R	2.25	PASS	B	1.64	PASS	G	0.41	PASS

c) 耐藥品性測試：

外觀：觀察試驗後CF外觀無ITO層潤、顏料溶、畫素剝落、龜裂等狀況。判定為合格。分光特性： $\Delta E_{uv} * \leq 3.0$ 為合格

表4.10 修補基板耐藥品性測試

Test Item	Item	ΔE_{uv}^*	Judge	Item	ΔE_{uv}^*	Judge	Item	ΔE_{uv}^*	Judge
Warm water	R	0.68	PASS	B	0.43	PASS	G	1.94	PASS

d) 耐環境測試：

外觀：觀察試驗後CF外觀無ITO層潤、顏料溶、畫素剝落、龜裂等狀況。判定為合格。分光特性： $\Delta E_{uv} * \leq 3.0$ 為合格。耐光性前、後，測定R/G/B的色差值， $\Delta E_{uv} * \leq 5.0$ 為合格。

表4.11 修補基板耐環境測試

Test Item	Item	ΔE_{uv}^*	Judge	Item	ΔE_{uv}^*	Judge	Item	ΔE_{uv}^*	Judge
-40~85°C	R	0.4	PASS	B	0.61	PASS	G	0.25	PASS
UV	R	0.62	PASS	B	0.57	PASS	G	2.27	PASS



五、結論與建議

5.1 結論

藉由多次配方調整與上線測試已逐漸能掌握Ink配方與Repair 結果之關連性，期間並配合色漿廠商同步共同開發減少高溫固化製程的Repair Ink已有初步成果，4色Ink其流動性、揮發性、UV反應性及色彩飽和度可符合上線測試標準。

最佳配方的R/G/B/BK Ink進行信賴性試驗，針對Ink' s可靠度、Ink' s life time等，進行品質檢驗，其中R/G/B/BK四色已通過彩色濾光片的信賴性品管測試。

5.2 建議

在實驗的設備與手法上，本論文實驗使用上機測試的機台為V-technology廠商型號為Jupiter彩色濾光片修補設備，其機台設計需搭配針頭為0.5um管徑毛細針卡匣，為節省修補液送回日本原廠填充所需往來的時間與成本，本實驗皆以自行清洗回收毛細針後再進行修補液的填充，但由於毛細針頭極細，往往在清洗回收的過程，常常會有針頭損壞或者清洗不潔的問題，針頭損壞會造成修補液吐出量的不易控制，需調整吐出壓力與吐出量來加以控制，如圖(5.1)所示。而其清洗不潔則會造成修補液無法填充或吐出，雖然過程中有取相同管徑的毛細管，以加熱拉伸的方式進行製作，但製作過程不易拉出原廠毛細針形狀，目前仍需使用原廠修補針進行修補。

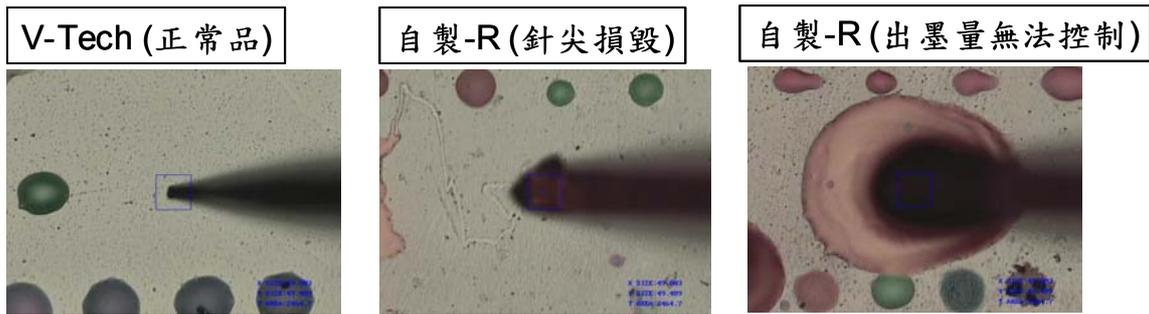
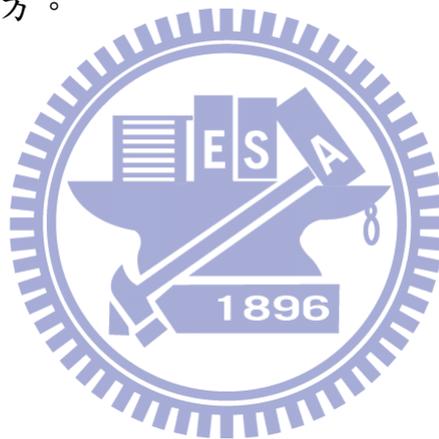


圖5.1 針頭損壞修補圖

在修補液的設計與配方上，目前業界以修補液進行彩色濾光片修補的設備，除了毛細針式也有日本NTN針沾式的修補設備等，不同的修補方式所需搭配的修補液特性皆會有所不同，但依據各種修補機台型式的修補結果進而調整修補液色漿、單體、起始劑、添加物的比例，相信同樣可找出符合該機台的修補液配方。



參 考 文 獻

- [1]. 謝武諺，2008 年平面顯示產業發展回顧，中華民國經濟部 工業局，2009。
- [2]. 李秋緯，2010 面板景氣持續往上面板廠積極佈局，拓璞產業研究所，2009.11。
- [3]. 簡嫻雯，我國彩色濾光片產業市場新契機，工業材料，P. 81~85，2002.04。
- [4]. 紀國鐘，鄭晃忠，液晶顯示器技術手冊，台灣電子材料與元件協會，2000。
- [5]. 林昭文、陳瑞堂、劉少筠，顏料分散型彩色光阻劑發展趨勢及展望，電子與材料，P. 75~82，2000.08。
- [6]. 紅色與黑色負型光阻液之回收與再生技術，工業材料，P. 113~119，2008.08。
- [7]. 梁素真，大型 TFT LCD 發展動力及關鍵零組件產業發展趨勢探討 - 下 - ，工業材料，P. 78~82，2004.08。
- [8]. 陳贊仁，蘇國欽，修補濾光圖案與光罩圖案之缺陷的方法，奇美電子股份有限公司，專利證號：I247200。
- [9]. 顧鴻壽、周本達、陳密等，光電平面面板顯示器基本概論，高立圖書有限公司，2002。
- [10]. 大田登，基礎色彩再現工程，全華科技圖書股份有限公司，2004。
- [11]. 羅梅君，印刷色度學，印刷科技雜誌社，1990。
- [12]. 郭義鵬，藍色系壓克力樹脂光硬化行為之摻合效應及光學性能之研究，國立台灣科技大學高分子研究所碩士論文，2004。

- [13]. 李榮哲，LCD 濾光板用彩色光阻，工業材料，P. 90~108，1998. 08。
- [14]. Wicks, Zeno W., Organic coatings : science and technology : Volume I : film formation, components, and appearance, John Wiley & Sons, c1992.
- [15]. Segurolo, J., Allen, N.S., Edge, M., McMahon, A., Wilson, S., “Photoyellowing and discolouration of UV cured acrylated clear coatings systems: influence of photoinitiator type”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 64, No. 1, P. 39-48, 1999.
- [16]. 彭志成，紫外光可硬化之聚胺酯，國立台灣大學化學工程系研究所碩士論文，1999。
- [17]. 牛昭文、謝錦全、謝葆如、林文如、林顯光，彩色濾光膜之顏料分散型組合物，南亞塑膠工業股份有限公司，專利證書號：335412。
- [18]. 吳志榮、簡嫻雯、范智誠、李榮哲，一種彩色光阻及包含其之彩色濾光片製法，工業技術研究院，專利證書號：I228641。
- [19]. R. W. Sabnis, Color Filter Technology for Liquid Crystal Displays, DISPLAYS, Vol.20, P. 119-124, 1999.
- [20]. 鄭文桐、黃山峰，超微粒子分散技術與其應用概況，化工技術，第八卷第四期，P.174~189，2000。
- [21]. 李榮哲、新丸和也、大村潤、吳志榮、簡嫻雯、陳世烈、吳有政，”顏料分散技術在彩色光阻的應用”，化工技術，第八卷，第四期，P.191-201，2000年。
- [22]. 陳仁英，超微細研磨技術在奈米科技上之應用，工業材料，P.171~178，2002. 05。

[23]. Rosen, M. J. , Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Son, Inc., New York, 2004。

[24]. Tzong-Shing Cheng and Hsin-Ying Lee and Ching-Ting Lee “Preparing an acrylic ester copolymer as an ultrathick negative photo resist” Materials Letters 57, P. 4578-4582, 2003.

[25]. 夏維泰、林懿薇，觀微知著的「粒徑分析」，行政院衛生署疾病管制局研究檢驗中心，2008.06。

[26]. Principle of Thermo gravimetric Analyzer，TechMax Technical Co., Ltd.，2003.11。

[27]. 李陽世，色彩原理技術與應用，永大書局有限公司，2003年。

[28]. Zitzewitz, Paul W., Glencoe physics, New York, N.Y.: Glencoe/McGraw-Hill 395, 1999.

