

# 國立交通大學

平面顯示技術碩士學位學程

碩士論文

利用高分子光阻流變特性的控制  
以縮短彩色濾光片固烤製程週期

Study in Reducing the Color Filter Oven Process Heating Period  
Based on the Rheology Characteristics of Photoresist Polymer

研究生：夏峪霖

指導教授：鄭泗東 博士

中華民國九十八年十月

利用高分子光阻流變特性的控制  
以縮短彩色濾光片固烤製程週期

Study in Reducing the Color Filter Oven Process Heating Period  
Based on the Rheology Characteristics of Photoresist Polymer

研 究 生：夏峪霖

Student : Yu-Lin Hsia

指 導 教 授：鄭泗東 博士

Advisor : Dr. Shy-Dong Cheng

國 立 交 通 大 學  
平 面 顯 示 技 術 碩 士 學 位 學 程



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

October 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中 華 民 國 九 十 八 年 十 月

# 利用高分子光阻流變特性的控制 以縮短彩色濾光片固烤製程週期

學生:夏峪霖

指導教授:鄭泗東 博士

國立交通大學平面顯示技術學位學程

## 摘 要

以彩色濾光片在產品線的評估設置角度而言，常常亦需搭配現今主流之市場 TFT-LCD 面板尺寸需求性以及廠區建置成本之資本資出預算，合併做出最適當之建廠或擴線考量規劃。若能利用現有機台達成產能擴充的目標，相較於新購置機台或是新增廠房，對於公司的整體經營成本，將更具競爭優勢。本研究即是進行縮短彩色濾光片 OVEN 固烤製程時間之先期性評估；其原理是利用彩色光阻高分子流變特性以補償因 OVEN 固烤製程時間縮短，所產生光阻 Taper angle 特性不佳之相關問題；同時並依據 SEM(掃瞄式電子顯微鏡)所解析之結果，作為溫度補償實驗進行方向之實質明確依據。

而經由不同 OVEN 製程溫度補償的調整實驗得知：在縮短 OVEN 固烤製程時間後，而產生的光阻 Taper angle 特性不良變化，是可以利用再優化之固烤製程溫度提升搭配對應光阻本身之高分子流變原理，來成功達成實務上縮短固烤製程時間之具體應用實例。

關鍵字：彩色濾光片、溫度補償。

# Study in Reducing the Color Filter Oven Process Heating Period Based on the Rheology Characteristics of Photoresist Polymer

Student: Yu-Lin Hsia

Advisor: Dr. Shy-Dong Cheng

Program of Flat Panel Display Technology  
National Chiao Tung University

## Abstract

The expansion of color filter production line frequently related to huge capital investment, therefore, a careful assessment of the situation on the demand on the variety of TFT-LCD displays; the setup cost as well as the factory district establishment is necessary. Normally, the most suitable plan will reveal the cost consideration on production line expansion or new factory construction. If the appraisal conclusions showed that the same achievement can be made by the efforts to upgrade or expand on the existing machines at less cost than to purchase the new equipments, the final decision for competitive advantage regarding the cost is apparent. This research is the study in upgrading the existing machines of the color filter production line by reducing the color filter oven process heating period to achieve a goal of increasing the productivity. It based on the rheology characteristics of photoresist polymer to study in reducing the Color Filter oven process heating period by the experiment of temperature compensation on the correct basis. From the SEM analysis results, the control of heating time and the compensation on the both "time and temperature" during the color filter over process can expect to obtain a solution that solves the quality issue of the photoresist taper angle. The performance of the "time and temperature" recipe is verified through the in-line process experiments, and the effectiveness is confirmed by FTIR analysis procedures. This "time and temperature" recipe is currently introduced in the color filter production process.

Key Words : Color Filter 、 Temperature compensation.

## 誌 謝

進入交通大學工學院平面顯示技術學位學程就讀後，透過各種相關顯示技術之課程學習，著實令我獲益良多，尤其是關於 TFT 製程相關之學術理論，像是平面顯示檢測技術及設備、TFT 元件驅動原理以及電路設計，使我對於 TFT 整體構造之設計理論，有了更深一步之理論基礎，讓我於平日實務上之良率提升對應過程以及實驗對策方向，更有把握度。

如今畢業論文能夠順利完成，首先我要特別感謝我的指導老師 鄭泗東博士。於鄭博士平日之細心指導下，此篇論文於撰寫架構、實驗過程方向指導及相關光阻高分子流變學理，均能更有邏輯順序之呈現。同時亦感謝中華映管公司楊梅廠工程一處處長 許根雄化學博士之實務技術指導與實驗結果之建議，以讓此次論文研究，無論於實驗前或是依據每一次之實驗結果後之後續參數調整，更有廣泛性與正確性之思考角度，加速了利用溫度對於光阻高分子流變之影響，成功改善光阻既有特性並成功達成此次實驗之預期結果。

此次實驗過程中，除了鄭泗東博士以及許博士之實務指導外，亦要感謝中華映管公司楊梅廠工程一處黃光二部全體同仁之共同努力，尤其是賴瑞琮副理、蔡博旭工程師以及林昇輝工程師。有了大家共同一致之目標，才能克服實驗過程中之相關品質問題，順利達成 OVEN 製程單爐稼動之實現；另外，亦感謝中華映管公司楊梅廠區之 CF 彩色高分子光阻供應廠商 日本三菱化學公司技術人員於此研究進行時之之相關 CF 光阻高分子實務調配之相關技術諮詢。

最後，僅以本論文獻給所有投入此研究計畫之我的恩師 鄭泗東博士及交通大學師長、公司主管和部門全體伙伴們，並再次衷心感謝大家的全力協助，才得以成功將化學高分子流變理論順利應用於製程改善實務，並且正式列入中華映管公司楊梅廠區 97 年度起之省能計畫實施重點改善項目。

## 目 次

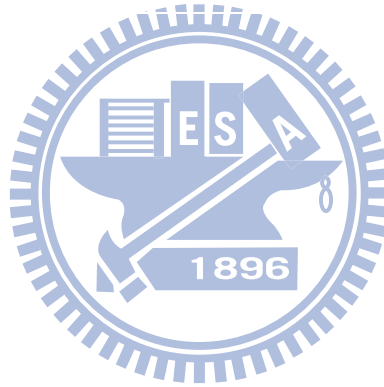
中文摘要-----	i
英文摘要-----	ii
誌謝-----	iii
目次-----	iv
表目錄-----	vi
圖目錄-----	vii
第一章 緒論-----	1
1.1 研究動機與緣起-----	1
1.2 研究目的-----	1
1.3 研究架構-----	1
第二章 文獻探討-----	2
2.1 高分子流變相關文獻探討-----	2
2.2 高分子流變特性簡介-----	8
2.3 高分子 CF 光阻簡介-----	9
2.4 高分子流變與溫度關係-----	12
第三章 實驗流程規劃與步驟-----	16
3.1 實驗量測儀器原理-----	16
3.2 實驗流程規劃-----	17
3.3 CF LAYER 設計-----	18
3.4 實驗步驟-----	21
3.5 實驗相關化學藥品-----	22
第四章 實驗結果與討論-----	23
4.1 實驗過程之光阻斷面型態 Taper angle 判定依據來源-----	23
4.2 實驗過程說明-----	23
4.3 FTIR 分析-----	34

4.4 實驗結果之信賴性分析-----	37
第五章 結論與建議-----	41
5.1 結論-----	41
5.2 實驗過程之注意事項-----	41
5.3 未來展望-----	42
參考文獻-----	43
附錄:論文期刊發表,化工資訊與商情,第60期,民國97年六月-----	45
期刊發行:工業技術研究院材料與化工研究所	
期刊發表 Title:利用高分子流變特性縮短彩色濾光片固烤製程時間評估	



## 表目錄

表 2.1	光阻劑組成之成份-----	10
表 2.2	高分子材料與低分子材料的特點-----	12
表 2.3	部分聚合物的流動溫度-----	15
表 4.1	信賴性測試條件明細-----	38
表 4.2	RGB 光阻-耐熱性測試條件-----	38
表 4.3	RGB 光阻-耐溶劑性測試條件-----	39
表 4.4	RGB 光阻-耐藥品性測試條件-----	39
表 4.5	RGB 光阻-耐 NaOH 溶劑測試條件-----	40
表 4.6	RGB 光阻-耐環境測試條件-----	40





## 圖目錄

圖 2.1	乙烯基(Vinyl polymer)聚合物-----	2
圖 2.2	光阻在曝光區與未曝光區的溶解速率-----	3
圖 2.3	聚合物熔體的剪切黏度-剪切應力曲線-----	4
圖 2.4	流變應用與高分子之間關係-----	6
圖 2.5	高分子模數隨溫度變化的情形-----	7
圖 2.6	高分子應力鬆弛主要曲線-----	7
圖 2.7	高溫下光阻的流動-----	9
圖 2.8	光阻組成結構示意圖-----	10
圖 2.9	高聚物在恒定載荷作用下的變形溫度-曲线 (恒加載速率) -----	13
圖 2.10	結晶高分子與非結晶高分子的 E-T 曲線-----	14
圖 3.1	掃描式電子顯微鏡-----	16
圖 3.2	實驗規劃流程圖-----	17
圖 3.3	彩色濾光膜結構-----	18
圖 3.4	彩色濾光膜的設計因子-----	19
圖 3.5	製品規格和彩色濾光膜設計因素的關係-----	20
圖 3.6	彩色濾光膜設計流程-----	21
圖 4.1	SEM-光阻斷面分析六點位-----	23
圖 4.2	CF 光阻斷面示意圖-----	23
圖 4.3	SEM-光阻斷面示意圖(a)顯影後(b)高溫固烤後-----	24
圖 4.4	R 光阻-顯影後 SEM 下外觀-----	25
圖 4.5	R 光阻-OVEN 230°C/1716 秒-----	25
圖 4.6	G 光阻-顯影後 SEM 下外觀-----	25
圖 4.7	G 光阻-OVEN 230°C/1716 秒-----	26
圖 4.8	B 光阻-顯影後 SEM 下外觀-----	26

圖 4.9	B 光阻-OVEN 230°C/1716 秒-----	26
圖 4.10	R 光阻-OVEN 230°C/1232 秒-----	27
圖 4.11	G 光阻-OVEN 230°C/1232 秒-----	28
圖 4.12	B 光阻-OVEN 230°C/1496 秒-----	29
圖 4.13	RGB 光阻於 OVEN-230°C 條件下-不同時間對 Taper angle 的影響-----	30
圖 4.14	R 光阻-OVEN 245°C/845 秒-----	31
圖 4.15	G 光阻-OVEN 245°C/845 秒-----	32
圖 4.16	B 光阻-OVEN 230°C/1496 秒-----	33
圖 4.17	R 光阻經 Pre-bake 後 FTIR 圖形-----	34
圖 4.18	R 光阻經 OVEN 後 FTIR 圖形-----	35
圖 4.19	G 光阻經 Pre-bake 後 FTIR 圖形-----	35
圖 4.20	G 光阻經 OVEN 後 FTIR 圖形-----	36
圖 4.21	B 光阻經 Pre-bake 後 FTIR 圖形-----	36
圖 4.22	B 光阻經 OVEN 後 FTIR 圖形-----	37



# 第一章 緒論

## 1.1 研究動機與緣起

現今液晶顯示器製造商有越來越大經濟規模之產量<sup>[1]</sup>，相對而言亦會有持續超越業界競爭對手之低製造成本，但是當初建廠規劃之機台數量卻常常不符若干年後之量產產出目標數量。然而 TFT-LCD 產業具有資本密集度高，隨著市場需求或是面板景氣循環而產生價格波動幅度較大等特性<sup>[2]</sup>；因此，如何提高製程良率以降低良率損失成本、縮短生產週期時間進而提高生產產量並適時掌握高價之賣點，都是 TFT-LCD 產業非常重要的議題。而在此需求下，通常會選擇新增產線機台、或是另建廠區設立生產線<sup>[3]</sup>，不過，若是仍在現行機台數量不變下，利用機台本身設計製程條件之餘裕度同時搭配產品應有特性之相互考量，將可以現有製程條件思考範疇下，嘗試以新製程之開發，來嘗試達到產量增加的最終目的。倘若因製程稼動時間縮短同時控制產品應有良好品質的前提下，不但可以直接增加產品產出量，亦可將特定機台之原設計使用數量直接減少。如此之優點，除可減少維持機台運作所需之水、氣、電成本外，相關維修保養成本、人力成本，亦可大幅減少。

本論文主要研究方向為：利用光阻高分子流變特性進行探討並以此為實驗理論基礎，進行評估 OVEN 固烤製程時間縮短以及同時探討嘗試縮短 OVEN 固烤之製程時間對光阻特性之影響程度。

## 1.2 研究目的

本實驗乃是利用彩色濾光片(COLORFILTER，簡稱CF) 光阻高分子流變特性，藉以在現行OVEN固烤之製程時間下，利用製程溫度補償的優化測試，進行OVEN固烤製程時間再縮短之評估；藉此以大幅度提升基板產出速度或是將原先設計所需2台OVEN同時稼動才能符合產出量之原始設計下，以單台OVEN稼動亦能符合現狀產出量之目標需求。

## 1.3 研究架構

本研究之構想在於利用 CF 光阻高分子流變特性，縮短 OVEN 固烤製程時間之再優化評估。其原理是利用光阻於製程溫度較高時，會產生之高分子流變特性，來改善因製程時間縮短對應光阻本身特性所產生於光阻顯影固烤製程後，所產生之屋簷現象(TAPER ANGLE UNDERCUT)。

## 第二章 文獻探討

### 2.1 高分子流變相關文獻探討

由於可參考之【光阻高分子流變】相關文獻發表量不足，故於文獻回顧之章節內容，將以著重與此次研究主題較為接近的高分子相關文獻或是網路資料研究資源，進行探討：

- ◆ 依據【國立中央大學化學工程與材料工程研究所-同時聚合下製備聚苯乙烯/矽膠高分子混成體】針對有機高分子之論文闡述：有機-無機高分子混合體中，有機高分子與無機基材的相互作用，最主要為氫鍵結合<sup>[4]</sup>。
- ◆ 依據【國立中央大學物理研究所-高分子鏈在強拉伸流場下之研究】針對高分子聚合物之論文闡述：高分子聚合物是由為數眾多的相同單體或類似的單體所組成<sup>[5]</sup>。聚合作用(Polymerization)使得單體和單體之間形成共價鍵，進而產生長鏈狀的聚合物，所以可以稱為高分子、聚合物或高分子聚合物。下圖為乙烯基(Vinyl polymer)聚合物的例子，其中 X 為 H、CH<sub>3</sub>、Cl 以及 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Phenyl)等。

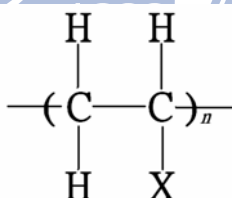


圖 2.1 乙烯基(Vinyl polymer)聚合物

其對應的聚合分子分別稱為聚乙烯(polyethylene)、聚丙烯(polypropylene)、聚氯乙烯(poly(vinyl chloride))以及聚苯乙烯(polystyrene)。

乙烯基單體裡的雙鍵 CH<sub>2</sub>=CHX 打開和鄰接的單體形成共價鍵，不斷地重複這個驟和反應的步驟，就可以形成由 n 個重複單元組成的聚合分子。我們稱 n 為聚合度(degree of polymerization(DP))。一般人工合成的高分子，n~10<sup>2</sup>-10<sup>4</sup>。和別的分或粒子比起來，高分子鏈除了移動和轉動的自由度外，還有龐大的型態上的自由度。一般高分子型態上的改變，是由單體和單體間的支柱轉動而造成的。

- ◆ 依據【國立中央大學化學工程與材料工程研究所-偶氮系光敏感化合物合成及甲基丙烯酸酯系感光性高分子正、負型光阻製備與研究】針對高分子感光之論文相關闡述：所謂高分子感光是指高分子吸收光能量，然後由吸收的能量而使分子內部(Intra-reaction)或分子間(Inter-reaction)產生化學上或構造上的變化，因而導致光阻在曝光區與未曝光區的溶解速率產生差異性<sup>[6]</sup>。如下圖所示：

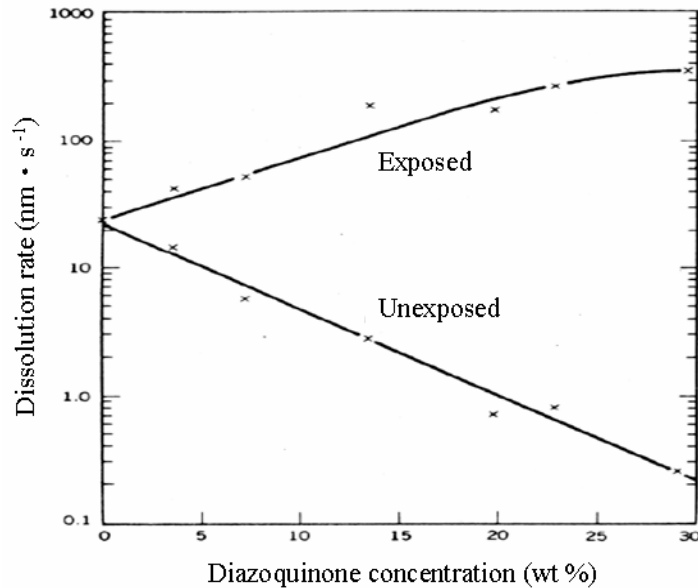


圖 2.2 光阻在曝光區與未曝光區的溶解速率

- ◆ 依據【財團法人塑膠工業技術發展中心-塑膠中心】針對高分子流變學所發表之文獻：聚物流變學(Polymer Rheology)為研究聚物流動和變形的科學<sup>[7][8]</sup>，是介於力學、化學和工程科學之間的邊緣科學，是現代流變學的重要分支。研究聚物流變學對聚合物的合成、加工、加工機械和模具的設計等均具有重要意義。流變學是在 20 世紀 20 年代隨著土木工程、機械、化學工業的發展需要而形成的。一些新材料的開發應用，使傳統的彈性力學和黏性理論已不能完全表徵它們的特性。1928 年，美國物理化學家 E.C. 賓漢把對非牛頓流體的研究正式命名為流變學，並倡議成立流變學會，創刊了《流變學雜誌》。此後，流變學逐漸為世界各國所承認並得到發展。聚物流變學是隨高分子材料的合成、加工和應用的需要，於 50 年代發展起來的。在聚合物的聚合階段，流變學與化學結合在一起；而在以後的階段，主要是與聚合物加工相結合。聚物流變學 70 年代發展較快，在 1984 年第九屆國際流變學會議上總結了最近的研究成果，例如：米納等主編了《流變學進展》一書。

聚物流變學研究方法有宏觀與微觀兩種：宏觀法即經典的唯象研究方法，是將聚合物看作由連續質點組成，材料性能是位置的連續函數，研究材料的性能是從建立黏彈模型出發，進行應力-應變或應變速率分析。微觀法即分子流變學方法，是從分子運動的角度出發，對材料的力學行為和分子運動過程進行相互關聯，提出材料結構與宏觀流變行為的聯繫。兩種方法結合起來的研究，常取得較好效果。但它們都離不開實驗室流變性能的測定。常用的儀器主要有：擠出式流變儀(毛細管流變儀、熔體指數儀)、轉動式流變儀(同軸圓筒黏度計、目尼 (Moony) 黏度計、錐板式流變儀)、壓縮式塑性計、振盪式流變儀、轉矩流變儀以及拉伸流變儀等。

影響聚合物加工的主要流變性能主要有：聚合物的流動性、彈性和斷裂特性。

1. 流動性：以黏度的倒數表示流動性。按作用方式的不同，流動可分為剪切流動和拉伸流動，相應地有剪切黏度和拉伸黏度。前者為切應力與切變速率之比；後者為拉伸應力與拉伸應變速度之比。聚合物的結構不同，流動性(或黏度)就不同。對於聚合物熔體，大多數是屬於假塑性液體，其剪切黏度隨剪切應力的增加而降低，同時測試條件(溫度、壓力)、分子參數(分子量及其分佈、支化度等)和添加劑(填料、增塑劑、潤滑劑等)等因素對剪切黏度-剪切應力曲線的移動方向均有影響(見下圖 2.3 (a) 聚合物熔體的剪切黏度-剪切應力曲線)。

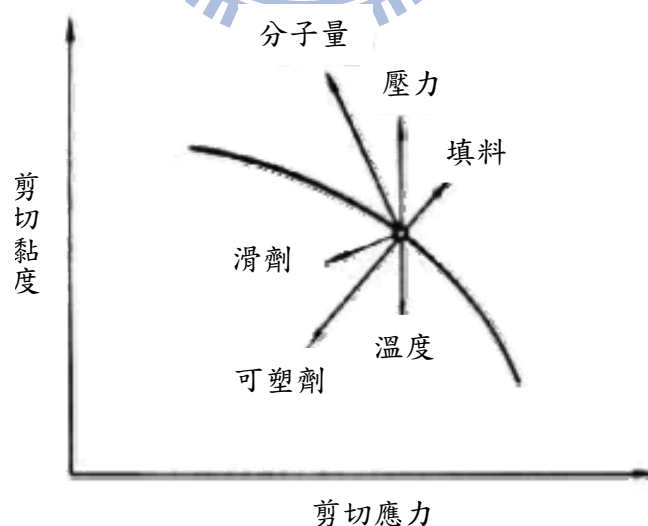


圖 2.3 聚合物熔體的剪切黏度-剪切應力曲線



對於拉伸黏度，當應變速率很低時，單向拉伸的拉伸黏度約為剪切黏度的3倍，而雙向相等的拉伸，其拉伸黏度約為剪切黏度的6倍。拉伸黏度隨拉伸應力增大而增大，即使在某些情況下有所下降，其下降的幅度遠較剪切黏度的小。因此，在大的應力作用下，拉伸黏度往往要比剪切黏度大一二個數量級，這可使化學纖維紡絲過程更為容易和穩定。

2. 彈性：由於聚物流體流動時，伴隨有高彈形變的產生和貯存，故外力除去後會發生回縮等現象，例如：塑料、橡膠擠出後和纖維紡絲後會發生斷面尺寸增大而長度縮短的離模膨脹現象，或稱彈性記憶效應；攪動時流體會沿杆上昇，這種爬杆現象稱韋森堡效應或法向應力效應。此外，聚合物加工時，半成品或成品表面不光滑，出現“橘子皮”和“鯊魚皮”，出現波浪、竹節、直徑有規律的脈動、螺旋形畸變甚至支離破碎等影響製品質量的熔體破裂和不穩定流動等現象，這些現象主要與熔體彈性有關。

3. 斷裂特性：是影響聚合物(尤其是橡膠)加工的又一流變特性。它主要是指生膠的扯斷伸長率、以及彈性與塑性之比。扯斷伸長率與彈塑比要適當地配合，一般都希望兩者均大些為好，以便有利於煉膠等工藝的順利進行。

研究聚物流變學的意義在於：

- 可利用聚合，以製得加工性能優良的聚合物。例如：合成所需分子參數的吹塑用高密度聚乙烯樹脂，則所成型的中空製品的衝擊強度高，壁厚均勻，外表光滑；增加順丁橡膠的長支鏈支化和提高其分子量，可改善它的抗冷流性能，避免生膠貯存與運輸的麻煩。
- 對評定聚合物的加工性能、分析加工過程、正確選擇加工工藝條件、指導配方設計均有重要意義。例如：通過控制冷卻水溫及其與噴絲孔之間的距離，可解決聚丙烯單絲的不圓度問題；研究順丁橡膠的流動性，發現它對溫度較敏感，故需嚴格地控制加工溫度。

- 對設計加工機械和模具有指導作用。例如：應用流變學知識所建立的聚合物在單螺桿中熔化的數學模型，可預測單螺桿塑化擠出機的熔化能力；依據聚合物的流變數據，指導口模的設計，以便擠出光滑的製品和有效地控制製品的尺寸。
- ◆ 依據【電子與材料第八期】，亦有針對塑膠高分子流變，進行以下之相關探討<sup>[9]</sup>：流變學應用在高分子上，尤其是針對高分子加工性及反應特性，有非常大之助益。何謂流變學(Rheology)？一般解釋是描述一門兼具流動與變形的科學，由圖一可約略說明流變的應用與高分子間的關係。流變一詞即採取液體的『流動』與固體的『變形』而成。

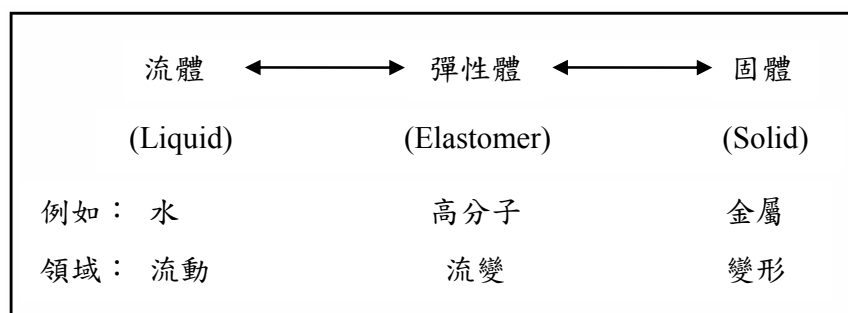


圖 2.4 流變應用與高分子之間關係

若以流體力學來描述高分子之特性，從流體的領域中，首先提到的為牛頓黏度定律(Newton's law of viscosity)：其假設二平板中，可以得到上述施予一剪應力  $Z$ ，在流體變形很小時，我們可以得到剪應變率(Shear rate)  $r = du/dy$ ，即  $Z = \mu(du/dy)$ 。其中， $u$  即代表黏度值， $\mu$  表變形量<sup>[8]</sup>。

而一般高分子塑膠的模數均比金屬材料小數十倍至百倍，這意味著其強度不同，鋼材的模數  $E$  約 210Gpa，而以 PS 為例，其  $E$  值為 3.4Gpa，主要由於鋼鐵間的分子圖是以化學鏈鍵結，而高分子塑膠是以絞纏在一起的分子鏈與分子鏈間微弱的凡得瓦爾力鍵結。然而，隨著溫度的改變，高分子模數也會跟著改變，假如間單作分類的話，可以得到的狀況，如下圖 2.5 高分子模數隨溫度變化<sup>[8]</sup>的情形所示。



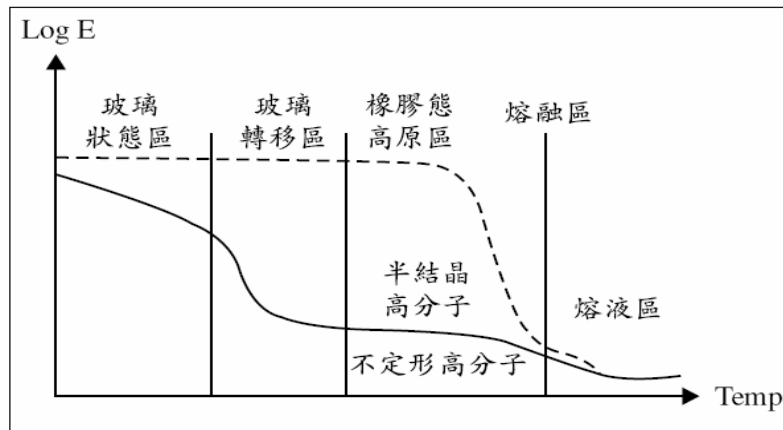


圖 2.5 高分子模數隨溫度變化的情形

將高分子棒拉長後兩端固定，高分子會因長度的伸長所造成的應變而得到一應力，對高分子而言，此種應力會隨時間增加而減小。而模數亦有相同情形，稱之為鬆弛模數(Stress relaxation modulus) $E_r$ ，並得  $E_r$  與時間的關係如下圖 2.6 高分子應力鬆弛主要曲線所示<sup>[8]</sup>。

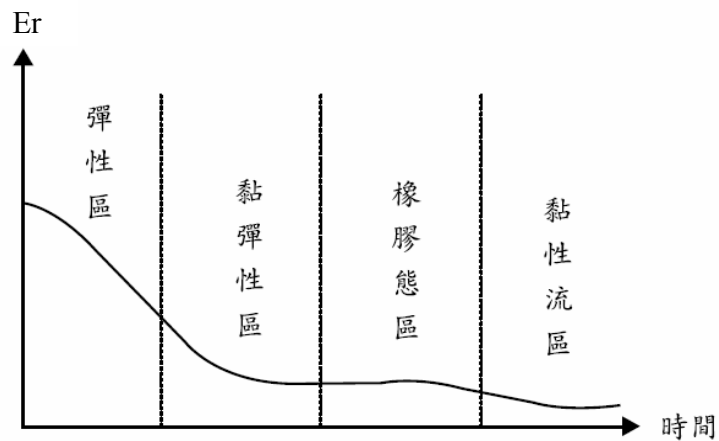


圖 2.6 高分子應力鬆弛主要曲線

高分子另一個與時間有關的特性是『潛變』(Creep)，也就是施加一定的拉應力於高分子時，其長度會隨時間增加而變長，而鋼試片拉長後即不太會增加長度。此種潛變行為乃是由於高分子之分子鏈，受外力時，會重新排列所致，及固態高分子受應力作用下所產生的一種流動現象。

◆ 依據『高分子流變學』一書中，針對相關高分子流變<sup>[10]</sup>所進行之闡述為：

高分子(Polymer)：這個名詞源自於希臘文，涵意上有許多(Poly)部份，顧名思義就是表示高分子是由一群小分子量的基本分子(Unit Molecules)，鍵結成高分子量的巨大分子，如此鍵結過程稱為聚合反應，而其原子間的鍵結形成是共價鍵，而其鍵結的長度和分布對於高分子的表現會有著非常重要的影響。而高分子是可以人工合成的，自然界也有許多天然的高分子，最廣為人知的有動物纖維和蛋白質，而人工合成的高分子最而熟能詳的如聚乙烯 PE、ABS... 等。

流變：其英文之定義為Rheology – A Science of Deformation and Flow of Matters...。

典型的流體如水，其幾何形狀改變之行為，我們稱之為流動，而典型的固體如金屬，其幾何形狀之改變，我們稱之為變形。高分子很特殊，其特性介於固體與流體間，我們稱之為黏彈體。而為了描述高分子的此種材料特性，我們即在用來描述液體的”流動”與描述固體的”變形”間各取一字組合而得”流變”一詞。

## 2.2 高分子流變特性簡介<sup>[10]</sup>

高分子流體的流變行為之所以不同於一般由簡單分子所構成的流體，乃因為其組成分子的分子量多半高達  $10^5$  到  $10^8$  之間，為一長鏈或具有支鏈，如低密度聚乙烯 (LDPE) 型分子所構成的流體。分子鏈在流動過程中會彼此糾纏，會拉伸、鬆弛..等等，所以具有與一般簡單分子流體迥異的流動性質，甚至還具有類似固體的彈性行為，因此常被歸類為黏彈性流體。

流變學應用在高分子上，尤其是針對高分子加工性及反應特性，有非常大之助益。何謂流變學(Rheology)? 一般常見之解釋為描述一門兼具流動與變形的科學。流變一詞即採取液體的『流動』與固體的『變形』而成。

彩色濾光片 OVEN 固烤溫度的上限值是使光阻產生流動的流動溫度(FLOW POINT)。因為光阻是類似於塑膠的一種材料，在加熱時會軟化，甚至引起流動，如圖 2.7 高溫下光阻的流動所示；一旦光阻開始流動，其影像尺寸就會改變；而關於光阻斷面 Taper angle 之變化特性，亦相當明顯。

【圖 2.7 高溫下光阻的流動】說明：

1. P.R：光阻(PhotoResist)。
2. 高分子光阻斷面若出現 Taper angle 呈垂直 90 度狀況或是 Undercut 現象，可利用適度加熱參數，使高分子光阻產生溫度流變，使 Taper angle 平坦化同時產生斜度；  
如下圖之紅圈處即呈現光阻 Taper angle 於加熱前後之變化

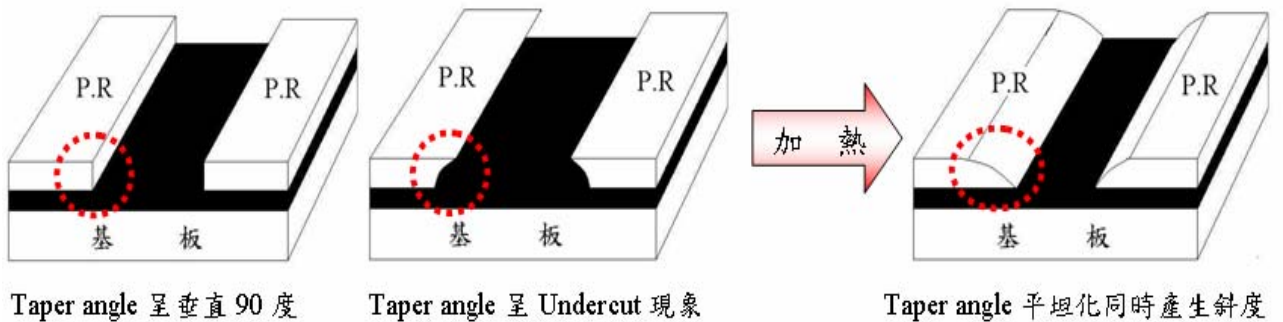


圖 2.7 高溫下光阻的流動

### 2.3 高分子CF光阻簡介

雖然 TFT-LCD 廠所使用的 CF 光阻<sup>[11]</sup>，不像半導體廠所使用的光阻一樣在於追求線寬的縮小。但 TFT-LCD 廠所使用的 CF 光阻，亦有所發展的瓶頸及趨勢。因為其必須面臨玻璃基板尺寸越來越大(G2→G3→G3.5→G4→G4.5→G5→G6→G7→G8→更大次世代)，所必須克服的一些相關製程問題 (例如：Coating & Slit mura、Side Etching...etc.)，所以應用在這兩種產業的光阻各有其本質特色及市場。

一般而言，TFT-LCD 彩色濾光片廠所使用的 RGB 光阻<sup>[12]</sup>，是以壓克力(Acrylic)系列樹脂為主的高分子材料，其主要組成可分為分散劑 (Dispersant)、光起始劑(Photo initiator)、顏料(Pigment)、光活性化合物(Photoactive Compound, PAC)及溶劑(Solvent)等<sup>[13][14]</sup>，如表 2.1 所示。

光阻<sup>[15][16]</sup>中另一重要成份即是作為載體(Carrier)之高分子樹脂(Resin)，由於顏料之耐熱性多在 250°C 上下，故樹脂之選擇以聚合溫度在 250°C 以下的為宜；但過低的聚合溫度，其機械強度多半較差，在後續製程較易剝落或遭酸鹼破壞，故聚合溫度以 180-250°C 者為佳。此外，另一重要考量則是其聚合後穿透率仍可維持在 90% 以上，以配合高穿透率之要求。目前較常使用之樹脂為丙烯(Acrylic)、聚亞醞胺(Polyimide)和聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)等。

以光活性化合物而言，係以雙氮基西昆(Diazonaphthoquinone /DNQ)為主結構，而目前之研究則以其衍生物及結構排列特性為主；就添加劑而言，則以低分子量或染料(Dye)的化

合物之特性研究為主；至於溶劑，則以其是否為生產作業之安全性及適用性作為考量(業界實務上，普遍為使用 PGMEA 為主)。

對於 I-line 光阻中的光活性化合物，會影響曝光過程之光化學反應並導致製程可控制範圍受到變化(Process Margin)。當光活性化合物的疏水性相同時，若官能基(Functional group)的距離增加，會使光活性化合物與 Polymer 之間的分子內作用力增加，因此使得光阻在未曝光時的抗溶解能力增加，即 Dark Erosion 不嚴重。

除了光活性化合物及 Polymer 的效能外，光阻劑內的添加劑及溶劑的選擇，也會影響微影製程。光阻內的添加劑將對光阻的敏感度(Sensitivity)及聚焦深度(DOF)有所影響。

表2.1 光阻劑組成之成份

成份	百分比	功能
樹脂(RESIN)	5~8	膜機械強度決定顯影性及分散性
分散劑(DISPERSANT)	5~8	顏料浸潤及分散用
多官能基單體(MONOMER)	5~8	決定顯影性及耐化性
光起始劑(PHOTO INITIATOR)	0.2~0.6	決定感光性質
溶劑(SOLVENT)	70~80	決定黏度塗佈性質
顏料(PIGMENT)	5~8	著色及色彩化
其他添加劑(OTHER)	0.1~0.2	改善塗佈性及膜平坦性

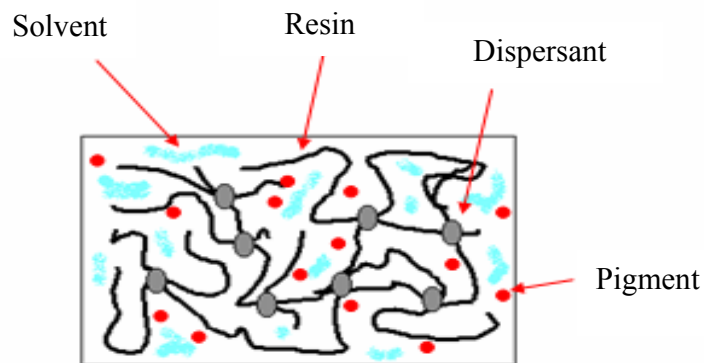


圖 2.8 光阻組成結構示意圖

常見描述或是評價光阻特性的項目，有特性曲線、感度(Sensitivity)、對比(Contrast)、解析度(Resolution)、熱穩定性(Thermal stability)、接著性(Adhesion)、昇華性(Sublimation)、塗佈性(Coating Performance)、剝離性(Stripping Performance)，製程寬容度(Process Margin)等，均是光阻製造商或是光阻於製程導入時，相關重要之參考。

#### ◆ 光起始劑(PHOTOINITIATOR)

曝光機汞燈光源主要為 I/G/H LINE 三種波長所組成，故光起始劑必須在此三種波長下產生應有之對應聚合交連變化。I LINE 波長為 365nm，G LINE 波長為 436nm，H LINE 波長為 405nm。(業界常見曝光機汞燈光源波長主要為 365~405nm)。

光起始劑在獲得 UV 光的能量後，會以形成自由基 (free radical) 或陽離子的模式，引發光阻聚合交聯反應。

一般 CF 光起始劑又可分為：光聚合起始劑與陽離子起始劑等類型；光起始劑於吸收 UV 光後即分裂成自由基，這些自由基將會引起共聚合物或彈性體之雙鍵打開，隨即進行聚合反應。通常高分子<sup>[17]</sup>鍵之交互聚合聯結產生硬化作用，若於配方中加入適量丙烯酸酯類可控制硬度。以下各別為光聚合起始劑與陽離子起始劑的特點：

##### A. 光聚合起始劑：

1. 於紫外線的長波長領域，具有高感度。
2. 主要應用於塗佈及回路形成等業界。

##### B. 陽離子起始劑：

1. 硬化時不受氧氣阻礙，具良好的薄膜硬化性。
2. 應用於各種塗布劑及接著劑。

#### ◆ 顏料色膏(PIGMENT PASTE)

在調和配製 CF 彩色光阻時，需要添加顏料色膏，如業界常見的最常接觸的紅色、綠色、藍色及黑色，而目前在配製 PHOTO SPACER(光學間隙子)光阻時並不須添加任何色膏。

色膏的顏色決定了光阻的顏色，RGB 光阻的色度則是主要藉由色膏來調整的。而色膏的色度需求規格是依據客戶所給的色度規格而定，並依此色度需求進行調整 RED、YELLOW、BLUE、PURPLE 及 GREEN 等等的配比，來達到客戶要求的 x、y、Y 的 CIE 色度規格。除此之外，同時亦需控制色膏的黏度、固含量及分散性質，因為色膏會影響在配製光阻的膜厚、色度及黏度，所以，亦需一併進行考量。

黑色光阻目前主要應用於產生黑色矩陣的 BM 光阻。此系列色膏主要是使用碳黑，但是仍一樣的需控制其固含量、黏度及分散性。為求 CF 光阻之呈現色彩精細度以及飽和度，色膏目前分子的大小已經為奈米級粒徑，但是粒徑達奈米級時，顏料色膏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，都是致力於調和配製 CF 光阻時之分散技術提升。



## 2.4 高分子<sup>[18]</sup>流變與溫度關係<sup>[19]</sup>

此次經向廠內光阻製造廠商(目前服務公司之CF廠區)確認：『目前光阻製造廠商，並無針對光阻內含之顏料高分子進行相關溫度流變之測試，現狀均已OVEN製程溫度230°C下，進行光阻TAPER ANGLE之SEM實際解析。』而國內相關光阻自製廠商之研發人員亦表示：『目前CF光阻於製造時，均已混合後之成品直接進行OVEN製程溫度之測試。因為光阻為相關顏料高分子以及添加劑之混合物，故以整體調配之光阻成品進行光阻TAPER ANGLE解析為主，並無進行單獨光阻顏料高分子之流變分析。』

故以下針對一般『高分子流變與溫度關係』進行學理上之探討：

室溫下 H<sub>2</sub>O 的黏度約為 10<sup>-3</sup>Pa·s(1Pa·s=10P(泊)，故室溫下水的黏度約為 1 厘泊(cP)，因此高分子液体的黏度絕對值一般很高。

對大多數高分子液體而言，即使溫度不發生變化，黏度也會隨剪切速率(或剪切應力)的增大而下降，呈現典型的“剪切變稀”行為。

高分子材料與低分子材料的主要區別，可由表 2.2 高分子材料與低分子材料的特點所示，線性非晶態高聚物是指結構上無交聯、聚集態無結晶的高分子材料。隨所處的溫度不同，此類高分子材料可處於玻璃態、高彈態和黏流態等力學性能三態(如圖 2.9 高聚物在恒定載荷作用下的變形溫度-曲線(恒加載速率)所示)。

從相態角度看，力學性能三態均屬於液相，即分子間的排列是無序的。其主要差別是變形能力不同，模量不同，因而稱作力學性能三態。

表 2.2 高分子材料與低分子材料的特點

特點	高分子材料	低分子材料
分子量	10 <sup>3</sup> ~10 <sup>6</sup>	<500
分子可否分割	可分割成短鏈	不可分割
熱運動單元	鏈結、鏈段、整鏈等多重熱運動單元	整個分子或原子
結晶程度	非晶態或部分結晶	大部份或完全結晶
分子間力	加工後可大於主鍵力	極小
熔點	軟化溫度區間	固定
物理狀態	只有液態和固態(包過高彈態)	氣、液、固三態

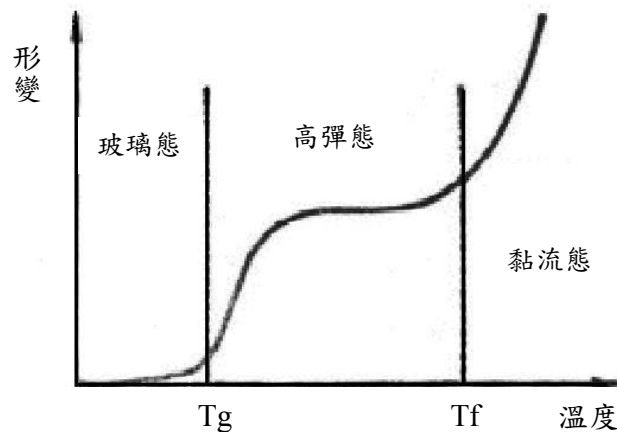


圖 2.9 高聚物在恒定載荷作用下的變形溫度-曲線 (恒加載速率)

茲簡述相關名詞定義如下：

1. 玻璃態：在較低溫度下，分子熱運動的能量低，不足以克服主鏈內旋轉的位置，鍵段處於被“凍結”狀態。只有側基、鍵結、短支鏈等小運動單元的局部振動及鍵長、鍵角的變化。因而高聚物的力學性質和小分子玻璃差不多，受力後形變很小 (0.01~0.1%)，而且遵循虎克定律，外力除去後即回復，此形變稱普彈形變。
2. 玻璃化轉變區：這是一個對溫度十分敏感的區域，在 3~5°C 範圍內幾乎所有物理性質都發生突變 (例如膨脹係數、比熱、比容、模量、介電常數、折射率等)。從分子運動機制看來，在此溫度之下，分子鍵段已開始“解凍”，即分子鍵段克服內旋轉位置而運動，使分子形態不斷改變，即構向發生改變。相關鍵分子可以在外力作用下伸展或捲曲，因而產生形變增加。這個轉變溫度稱為玻璃化 (轉變) 溫度，記作  $T_g$ 。嚴格來說， $T_g$  是一個特定溫度範圍臨界點。
3. 高彈態：此時，熱運動的能量足以使分子鍵運動，但還不足以使整個分子鍵產生位移。這種狀態下的高聚物受較小的力就可以發生很大的形變 (100%~1000%)，外力除去後形變可以完全恢復，所以稱為高彈形變。高彈態是高分子特有的力學狀態。高彈態在曲線上是一個平台，這是由於鍵段運動隨升溫而加劇能給出較大形變，另一方面彈性恢復力隨升溫而增加更能抵抗形變，這兩個因素相互抵消的結果。

4.黏彈轉變區：溫度進一步升高，鏈段的熱運動逐漸加劇，鏈段沿作用力方向能協同運動，不但使分子鏈的形態改變而且導致大分子的重心發生相對位移。聚合物開始呈現流動性，形變迅速增加。此轉變溫度稱為流動溫度，記作  $T_f$ 。

5.黏流態：溫度高於  $T_f$  以後，由於鏈段發生劇烈運動，整個分子重心發生相對位移，即產生不可逆變形。聚合物呈現黏性液體狀，因而稱為黏流態。如果高分子有交聯，低交聯度時（如硫化橡膠）觀察到  $T_g$  但沒有  $T_f$ ，即不發生黏流；高交聯度時（如酚醛樹脂等熱固性塑料）連  $T_g$  也不出現。結晶聚合物的形變—溫度曲線與非晶聚合物有很大不同。當結晶度小於 40% 時，尚能觀察到  $T_g$ ；當結晶度大於 40% 時， $T_g$  不明顯或觀察不到。從  $T_g$  到  $T_m$  這一段溫區內不是高彈態，因為結晶使彈性變差，特性很像皮革，所以稱為皮革態。另一方面，對於一般的分子量，曲線在  $T_m$  有一個突變；對於分子量很高的樣品，溫度高於  $T_m$  還不能發生黏流，在更高的溫度出現  $T_f$  之後才會流動。

形變—溫度曲線也常用另一種形式表示，即能量—溫度曲線。因為模量  $E$ 、形變  $\epsilon$  和應力  $\sigma$  遵循虎克定律  $\sigma = E \cdot \epsilon$ ，所以在一定應力下，模量與形變是倒數關係，隨着溫度提高模量變小。

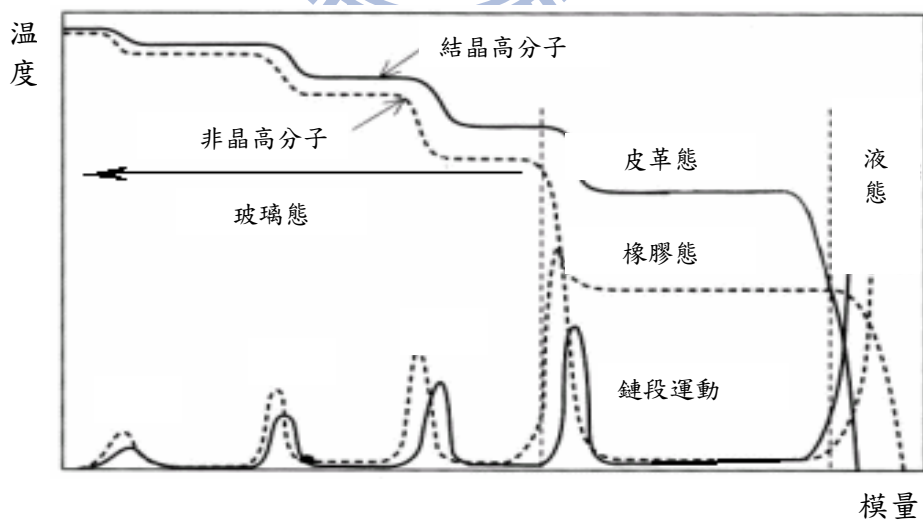


圖 2.10 結晶高分子與非結晶高分子的 E-T 曲線



材料的變形和斷裂取決於鍵合的強度和分子間作用力。高分子中主要是共價鍵。共價鍵能約為  $3.35\sim 3.78\times 10^5$  J/mole，鍵長約  $1.5\text{\AA}$ ，故共價鍵形成的鍵力約為  $3\sim 4\times 10^{-9}$  N/鍵。

高分子之分子間作用力，又稱次價力，主要來自所謂的凡德瓦力。高分子中還有另一種次價力，即氫鍵力。若將高分子的實際強度與分子間的鍵力比較，兩者的數量級相同。因此可設想斷裂是先開始於氫鍵或凡德瓦鍵的斷裂，然後由於應力集中導致某些化學鍵的斷裂，最後促成材料的斷裂。

儘管共價鍵的強度比分子間作用力大  $10\sim 20$  倍，但是由於直接承受外力的取向主鍵數目少，最終的斷裂強度還是較低的。理論強度與實際強度之間的差距說明，提高高聚物實際強度的潛力是很大的。

當溫度升高到黏流態時，分子熱運動強烈到足以使分子鍵間的鏈結鬆弛，分子鍵發生相對滑移。曲線上高彈平台消失，材料發生不可逆形變和流動。注意此時材料的形變除有不可逆的流動成份外，還保留部分可逆的彈性形變成份，因此其流動可稱為“彈性流動”或“類橡膠液體流動”，這是高分子材料黏流態的重要特徵之一。

對無定型聚合物，溫度高於流動溫度 ( $T_f$ ) 即進入黏流態。對結晶型聚合物，分子量低時，溫度高於熔點即進入黏流態；分子量高到一定程度時，熔融後可能存在高彈態，因此要在溫度繼續升高，高於流動溫度 ( $T_f$ ) 後才進入黏流態。

交聯高分子材料和體型高分子材料不具有黏流態，如硫化橡膠及酚醛樹脂，環氧樹脂，聚酯等熱固性樹脂，分子鍵間有化學鍵聯繫，不破壞這些聯繫，分子鍵就無法相對移動。某些剛性分子鍵聚合物，如纖維素酯類，聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯醇等，分子鍵間存在相互作用，其分解溫度 ( $T_d$ ) 低於流動溫度 ( $T_f$ )，也不存在黏流態。

表2.3 部分聚合物的流動溫度

聚合物	流動溫度 $^{\circ}\text{C}$	聚合物	流動溫度 $^{\circ}\text{C}$
天然橡膠	126-160	聚丙烯	200-220
低壓聚乙烯	170-200	聚甲基丙烯酸甲酯	190-250
聚氯乙烯	165-190	尼龍66	250-270
聚苯乙烯	$\sim 170$	聚甲醛	170-190

### 第三章 實驗流程規劃與步驟

#### 3.1 實驗量測儀器原理<sup>[20]</sup>

##### ◆ 掃描式電子顯微鏡( Scanning Electron Microscope)

於此次論文研究，掃描式電子顯微鏡之主要使用目的為確認光阻於固烤製程後Taper angle狀況，以作為後續製程參數調整之重要實質依據。掃描式電子顯微鏡(SCANNING ELECTRON MICROSCOPE, SEM)，其工作原理是在高電壓作用下，從電子槍射出來的電子束經聚光鏡和物鏡聚焦成很細的高能電子束，在掃描線圈的作用下，在試片的表面上作用掃描，電子束與試片表層物質相互作用，產生背散電子、二次電子等各種信息。

而電子束與試片的作用分為兩類，一為彈性碰撞，幾乎沒有能量損失。另一為非彈性碰撞，入射電子束會將部份能量傳給試片，而產生二次電子、背向散射電子、X-RAY、歐傑電子等。

其系統設計為電子槍發射電子束，經過一組電子透鏡聚焦後，用遮蔽孔徑選擇電子束的尺寸後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擇取二次電子或背向散射電子成像<sup>[45]</sup>。

本論文所使用之掃描式電子顯微鏡機構，如下圖 3.1 所示。

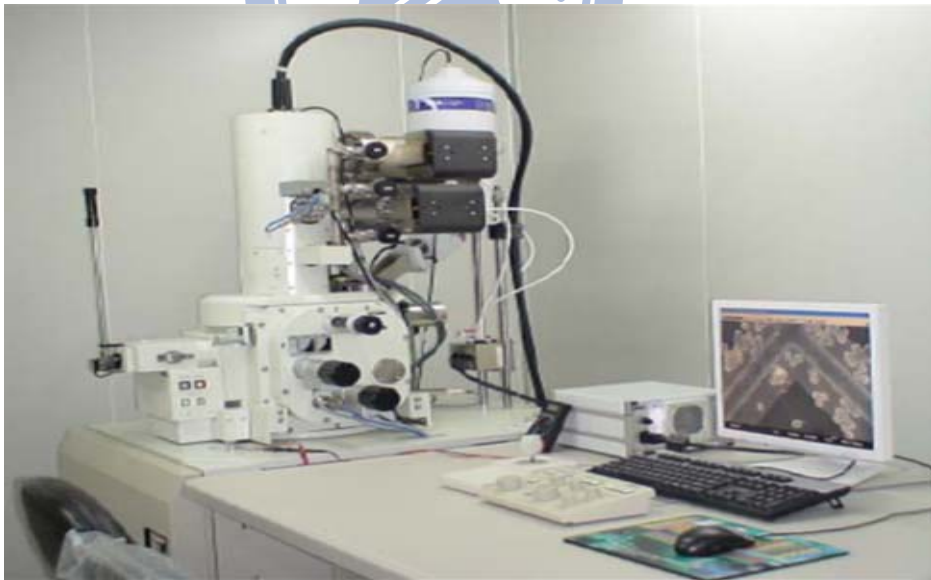


圖 3.1 掃描式電子顯微鏡

為了能夠從實驗中萃取出光阻於固烤製程後之斷面型態，進而透過Taper angle現象作為後續製程參數調整之重要實質依據，本實驗必須透過此量測儀器系統SEM獲得解析結果。

### ◆ 百格刮刀

於此次論文研究，使用百格刮刀之主要使用目的為確認光阻附著能力，以作為後續製程參數調整之重要實質依據。當光阻塗佈於玻璃基板經過固烤製程後，其附著力必須達到滿意的程度，以避免成品在後續製程中或是成品使用期間所產生之基板表面脫落現象。通常有三種試驗器可以用來評估光阻塗佈在玻璃基板上抗剝落的能力，例如：百格刮刀、百格試驗器或是畫格試驗器。

本次論文研究採用第一種：百格刮刀，用來評估光阻經過固烤製程後之塗膜抗剝落的附著能力。

### 3.2 實驗流程規劃

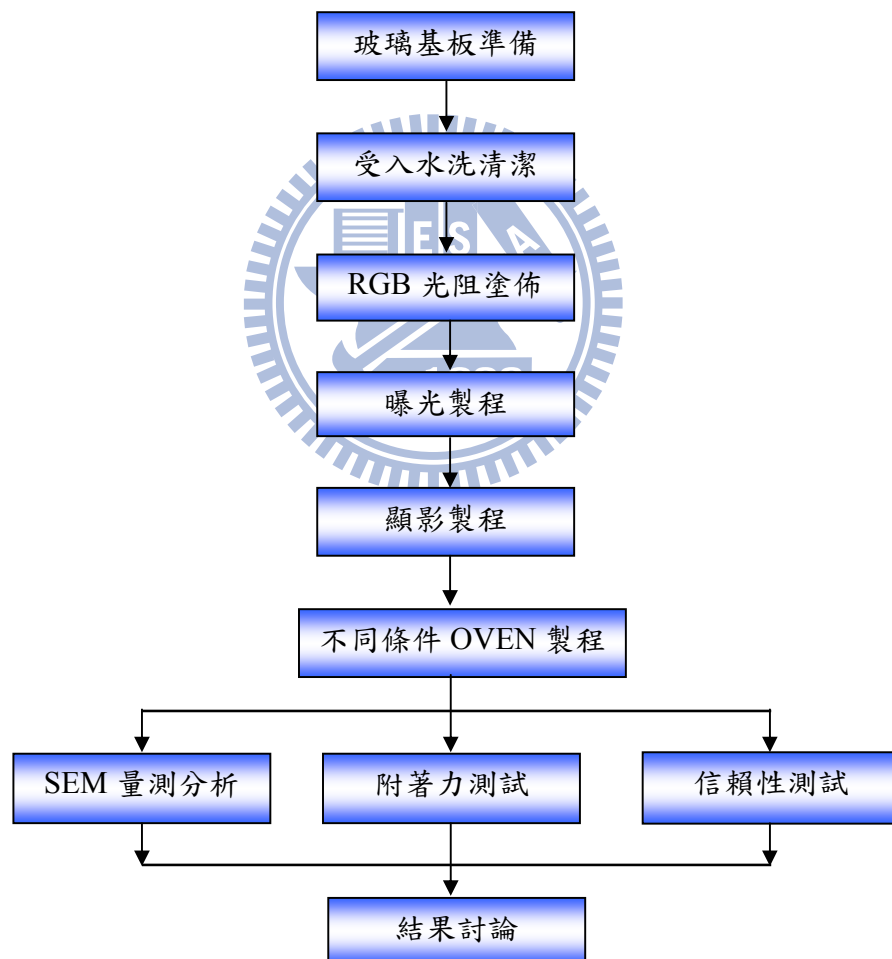


圖 3.2 實驗規劃流程圖

### 3.3 CF LAYER 設計

彩色濾光膜<sup>[21]</sup>結構由於與其製作方式及應用有相當大的關係，在此僅以較具共通性之結構作為探討。圖 3.3 即為常見之彩色濾光膜結構之示意圖：

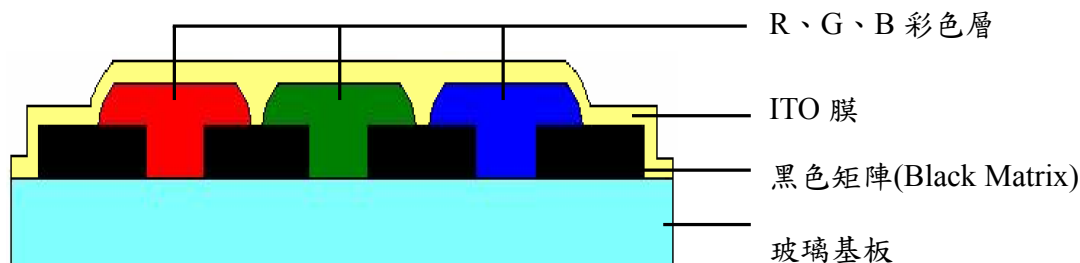


圖3.3 彩色濾光膜結構

彩色濾光膜結構中各主要材料之作用說明如下：

1. 黑色矩陣(Black Matrix)：增加色彩之對比，並減少漏光之機率。
2. 紅(Red)、綠(Green)、藍(Blue)彩色層：經由此三色層，可將透過面板背光系統之白色光源過濾成紅、綠、藍三色，並藉由驅動技術控制液晶之扭轉，產生明暗亮度不等之色光灰階，而可獲得數百萬種以上之顏色(需視實際面板設計而定)。
3. ITO 膜：作為驅動電路之電極，其對於 STN CF 為線狀，而 TFT CF 為連續平面狀。  
至於 TFT-LCD，由於其為主動式矩陣(Active matrix)LCD，在每一畫素本身即具有主動控制元件(即 TFT 元件)之下，CF 側之 ITO 電極並不需經微影蝕刻處理成線狀，因此，在符合平坦性要求之下，多會在上述之結構中省下保護層及 SiO<sub>2</sub> 製程，以提高製程良率並降低生產成本。

彩色濾光膜所應具備的特性<sup>[22]</sup>，一般可分為以下幾點：

1. 色純度：各色層之色純度愈高愈好，以使配色更加豐富，色彩更加逼真。
2. 穿透率：R、G、B 各顏色穿透率愈高愈好，可降低背光源之電力消耗；但黑紋材料之穿透率愈低愈好，以提高色彩對比。
3. 耐熱性：由於 LCD 製程中的配向膜塗佈固烤溫度相當高 (STN 為 260°C，TFT 為 200°C)，故各材料須能耐高溫處理而不致變色。
4. 耐光性：在背光源長期照射下不會變色。
5. 耐藥品性：需可抵抗製程中所使用之洗劑、酸鹼溶液料等對 CF 外觀所造成之傷害。
6. 其他：如無混色、無突起、尺寸精度佳.....等等。

在產品之應用上，TV 用之 LCD 液晶顯示器由於多用於動態畫面之處理，較需要豐富之色彩即時呈現，故直接地驅使 TFT 關鍵零組件-CF 彩色濾光片之色飽和度要求較高<sup>[23]</sup>。儘管穿透率因此而降低，造成耗電量增加，但由於 TV 較不需隨身攜帶，多半使用外接電源，故 TV 用之 CF 彩色濾光片常以高色飽和度數值作為必備的特性；至於 Notebook 用 LCD 液晶顯示器<sup>[24]</sup>，由於強調隨身攜帶之便利性，無法隨時使用外接電源，故低消耗功率為最主要之基本要求，且由於 Notebook 多半用來處理非大量動態畫面，較不需豐富的色彩，故 Notebook 用 CF 以高穿透率以及省電性作為最主要之考量<sup>[25]</sup>。

彩色濾光膜設計<sup>[26]</sup>之實務面，需要考慮的因素有下列主要項目<sup>[27][28]</sup>：

1. 光學特性：光學特性分為分光特性與消偏特性。
  - 1.1 分光特性：主要是與色再現性有關的因子，諸如色度、分光透過率等。
  - 1.2 消偏特性：係指評價彩色濾光膜材料的複曲折性，也就是說彩色濾光膜本身具有一定程度對光的複屈折性，對面板的對比特性有很大的影響。
2. 平坦特性：彩色濾光膜的平坦性即為彩色濾光膜表面粗糙的程度<sup>[29]</sup>，包括了同色層間段差、異色色層間段差、面內膜厚差等，乃是面板間隙變動的主要因素。會左右面板的製品特性，特別是影響對比特性等之顯示品位<sup>[30]</sup>。
3. 信賴性：在面板製程和製品特性上，所要求必要的信賴性、耐環境性與耐藥品性。

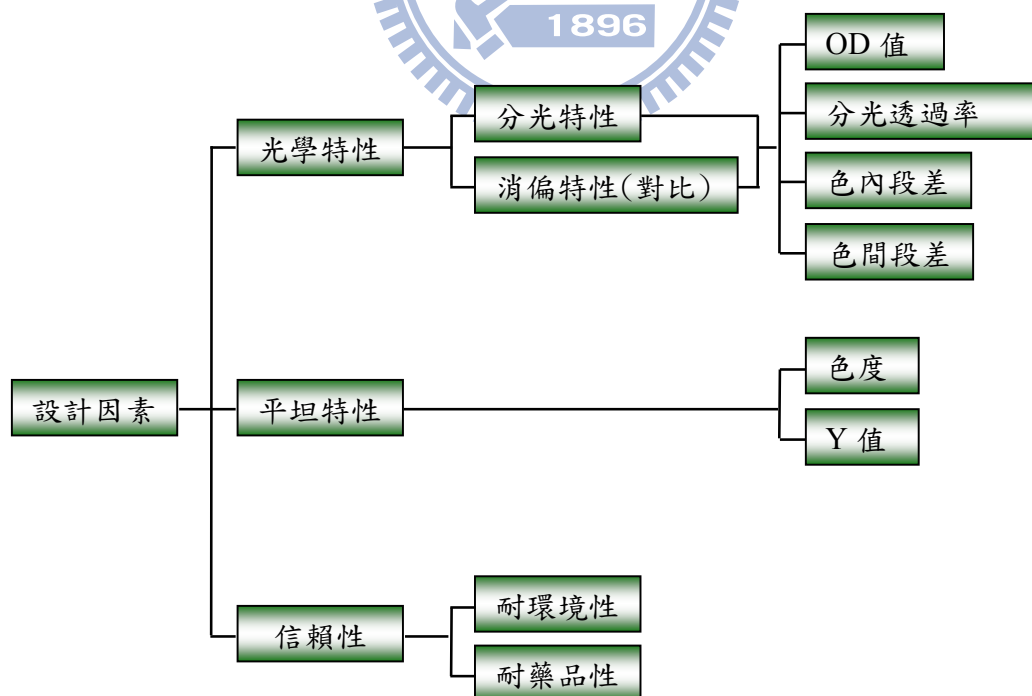


圖 3.4 彩色濾光膜的設計因子

彩色濾光膜設計主要程序：

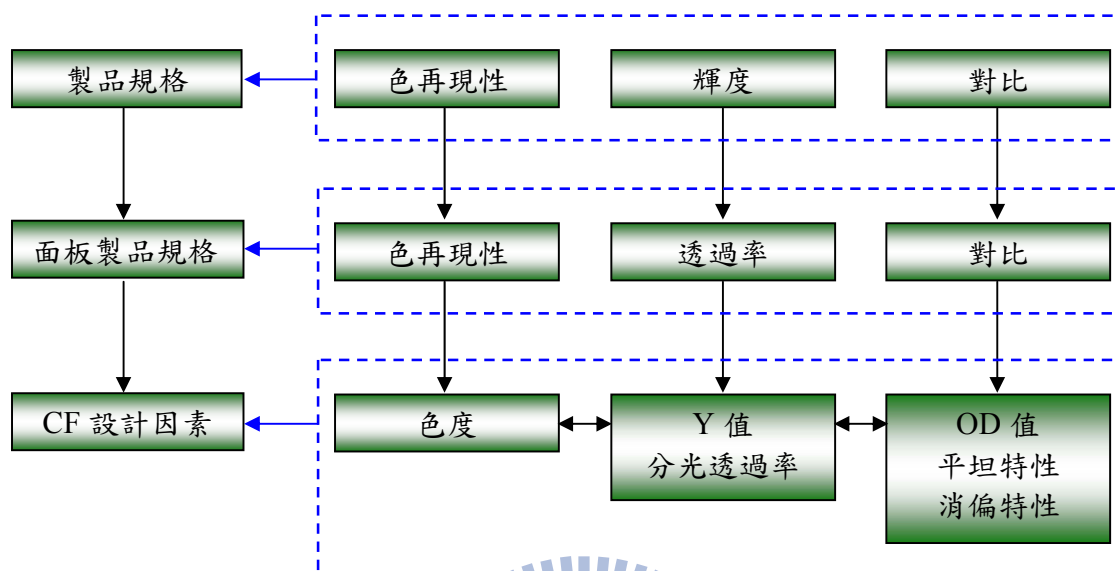


圖 3.5 製品規格和彩色濾光膜設計因素的關係

於製品規格和彩色濾光膜設計因素的關係裡<sup>[31]</sup>，必須特別注意的是，彩色濾光膜設計必須考慮各主要以及次要因子的相互平衡。其次是應瞭解評價色彩再現性是以人的視覺明亮度為優先考量目標。

通常，製品所要求的明亮度性能可從面板透過率的大小來決定<sup>[32][33]</sup>。相對於彩色濾光膜的設計，根據面板透過率的考量，先是針對白色之光度Y值進行評估，同時也要考慮面板之開口率及相關結構或材料參數、材料應有呈現之特性是否有所改變，再依白色之色度值，檢視RGB三色光之平衡性和各色光之分光透過曲線與透過率是否理想、是否在相互搭配作用下，呈現出最佳之色彩。

由於各光阻色置層之膜厚會對光度和色度有著絕對之影響性<sup>[34]</sup>，所以平坦特性也必須一併列入設計面初始之重要考量。一般而言，LCD使用的彩色濾光膜之平坦性容許值在業界設計上約為0.1釐米<sup>[35]</sup>。而後續相關最終各特性規格值可再依實際試作結果或是量產過程之品位確認，做出適當修正，並可配合背光之選用，完成符合製品之設計規格，如圖3.6 彩色濾光膜設計程序流程圖所示。



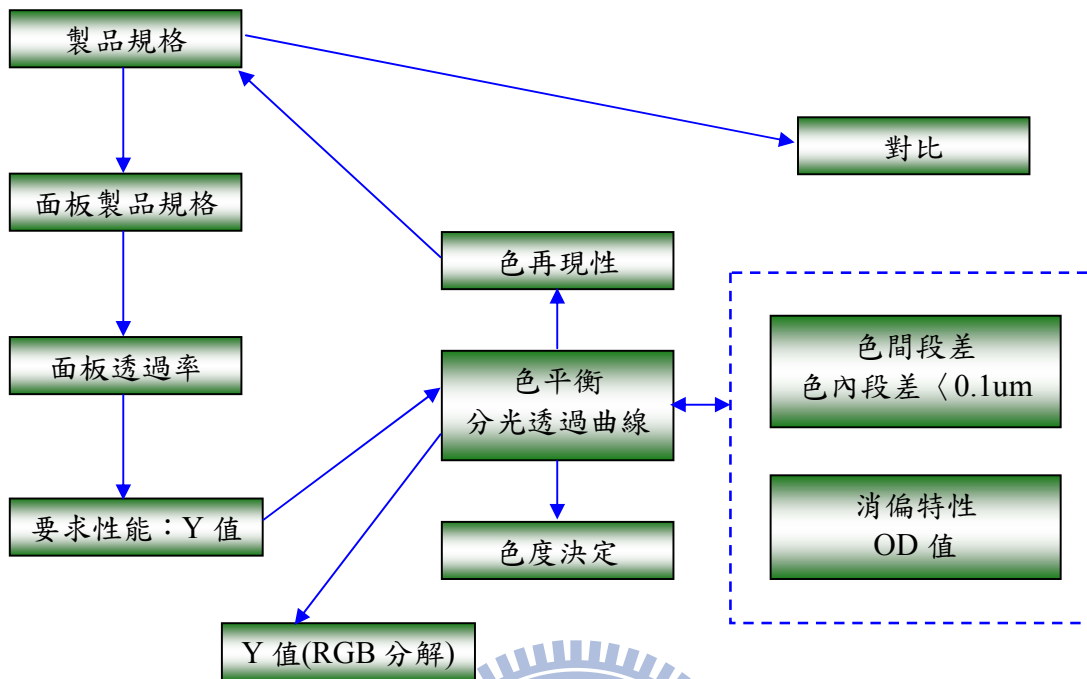


圖 3.6 彩色濾光膜設計流程

### 3.4 實驗步驟

#### ◆ 清潔玻璃基板 (Glass Cleaning)

首先將玻璃基板於洗淨機台以 4 m/min 的傳輸速度，經過 UV 機構先去除表面有機物質，再以 4400 mm/min 的傳輸速度經過純水洗淨，經過上/下毛刷刷洗製程<sup>[36]</sup>，最終送至風刀(Air knife)去除基板表面水滴，則視為清潔玻璃基板完成。

#### ◆ 光阻塗佈 (Photoresist Coating)

取出清潔完畢的玻璃基板，將基板放上塗佈機，分別以彩色濾光片三原色彩色光阻<sup>[37]</sup> (紅色-簡稱 R，綠色-簡稱 G，藍色-簡稱 B)各別塗佈製作約為 1.8  $\mu\text{m}$  的膜厚，再送至真空乾燥機做光阻濕膜第一階段的乾燥處理。

#### ◆ 軟烤 (Soft-bake)

將真空乾燥處理完畢之玻璃基板放入烤箱固烤，以 100°C/2 min 的條件進行固烤，以進行光阻熱聚合反應，並且同時將溶劑揮發去除。

◆ 曝光 (Exposure)

從烘箱取出玻璃基板後，靜置使溫度降低至室溫，再放入 I-line 曝光機進行曝光，以曝光能量  $80 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  的能量累積曝光約 35 秒，之後便傳輸至進行下一製程。

◆ 顯影 (Development) <sup>[38]</sup>

曝光製程之後就進入顯影的程序。將曝光後的玻璃基板置入標準顯影液氫氧化鉀溶液 (KOH, 0.05 wt.%) 中，顯影出圖像 (Pattern)。當圖像出現後在經過純水洗淨，以避免顯影液殘存於玻璃基板表面，而繼續溶解光阻層，定影之後即為顯影完成，接著並初步以光學顯影鏡觀測顯影之後的圖像型態 (Profile)，判斷是否已經將曝光部分的光阻層完全溶去或是有顯影過度、顯影不足光阻殘留的現象出現。

◆ 固烤 (Post-bake)

將顯影完畢的基板送至 Oven 固烤，目的為去除光阻表面或層內多餘的水份並讓各光阻層能夠於玻璃基板有更穩定之附著性。此製程分別以不同的固烤參數條件(需視光阻特性而定)，各別針對 R、G、B 光阻薄膜進行固烤實驗。

◆ ITO 鍍膜 (ITO Sputtering)

將固烤完畢之基板送至 ITO(氧化銻錫)鍍上透明導電膜，膜厚約為  $1500\text{\AA}$ (需視不同產品規格而定)。

附註：

ITO 鍍膜製程完成後，即需進行 SEM 分析<sup>[39]</sup>，實際解析各光阻 Taper 角度以及 RGB 膜有無 Undercut 現象。

### 3.5 實驗相關化學藥品

本次論文主要探討縮短 OVEN 製程時間以及在此研究主題之下，對高分子光阻特性的有何影響？同時並針對光阻膜之表面特性-Taper 角度利用 SEM 來觀察光阻層斷面型態；物理性質方面則探討信賴性測性，其中包含色度、色差、光透過率、耐環境高熱/潮濕、耐溶劑性等量測測試。

耐溶劑性部份所使用的化學溶劑為：NMP(45°C 浸泡 1min/150°C、3min)、乙醇(25°C、60 分鐘)、IPA(25°C、60 分鐘)、剝離液 SPS-250(35°C\_10 分鐘,230°C\_1hr)、溫純水(80°C、1hr)等。



## 第四章 實驗結果與討論

### 4.1 實驗過程之光阻斷面型態 Taper angle 判定依據來源

此次實驗過程之光阻斷面型態 Taper angle 判定依據乃是利用 SEM 進行解析光阻斷面型態狀況<sup>[40]</sup>，並作為後續製程改善之重要實質依據，而各 RGB 光阻斷面之擷取分析點位 Mapping，如圖 4.1 SEM-光阻斷面分析 6 點位所示：(此圖示為 TFT 4.5 世代所設計之 17" 面板分佈示意圖)

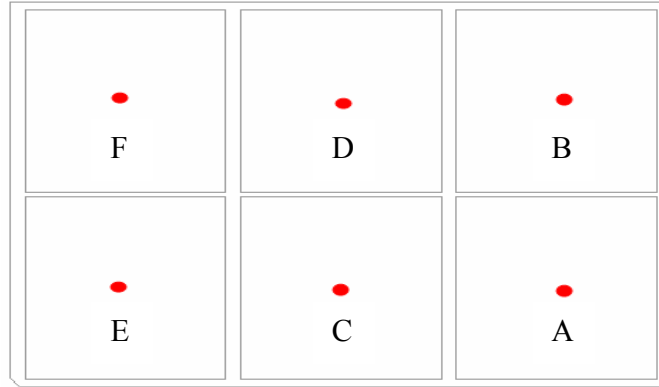


圖 4.1 SEM-光阻斷面分析 6 點位

### 4.2 實驗過程說明

#### ◆ 實驗前之 RGB 光阻斷層狀況：(含 OVEN 製程條件以及各光阻斷面 Taper angle 解析)

本論文探討為光阻斷面之 Taper angle 型態，主要是避免產生 Undercut 現象。光阻於顯影製程後之 Taper angle 越大，則固烤後之牛角突起高度差越大，將會不利液晶的流動。除了影響 CELL 製程之液晶注入 process margin 之外，對於後續整體光學之色彩顯示，亦會有絕對程度的不良表現<sup>[44]</sup>；故吾人希望 Taper angle 能夠控制於 60 度之內，如圖 4.2 CF 光阻斷面示意圖所示。

【圖 4.2 CF 光阻斷面示意圖】說明：

1.  $\theta$ ：指光阻斷面 Taper angle。
2. BM (Black Matrix)：黑色矩陣，用途：遮光。
3. Taper angle：從 BM(Black Matrix) LAYER 表面至 CF 光阻斷面傾斜延伸線之夾角。

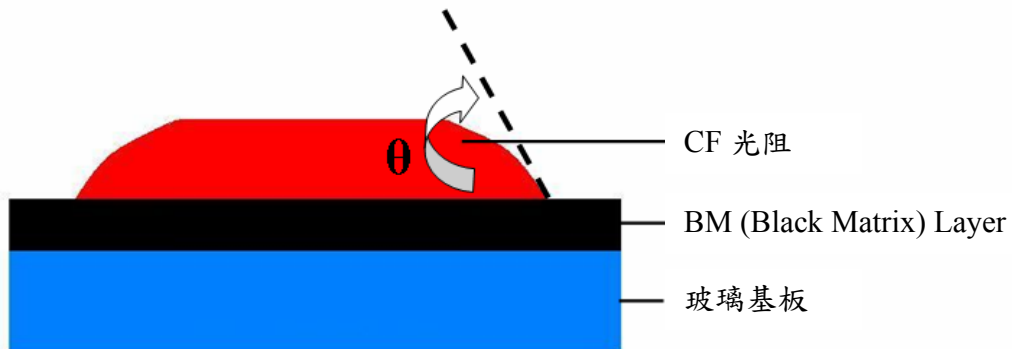


圖 4.2 CF 光阻斷面示意圖

圖 4.3 SEM-光阻斷面示意圖呈現：

圖(a)表示為經過顯影後光阻斷面出現內側蝕咬邊現象。

圖(b)代表為經過高溫固烤後光阻斷面因光阻高分子流變特性，出現塌落覆蓋的情形，此為我們預期研究之理想結果。

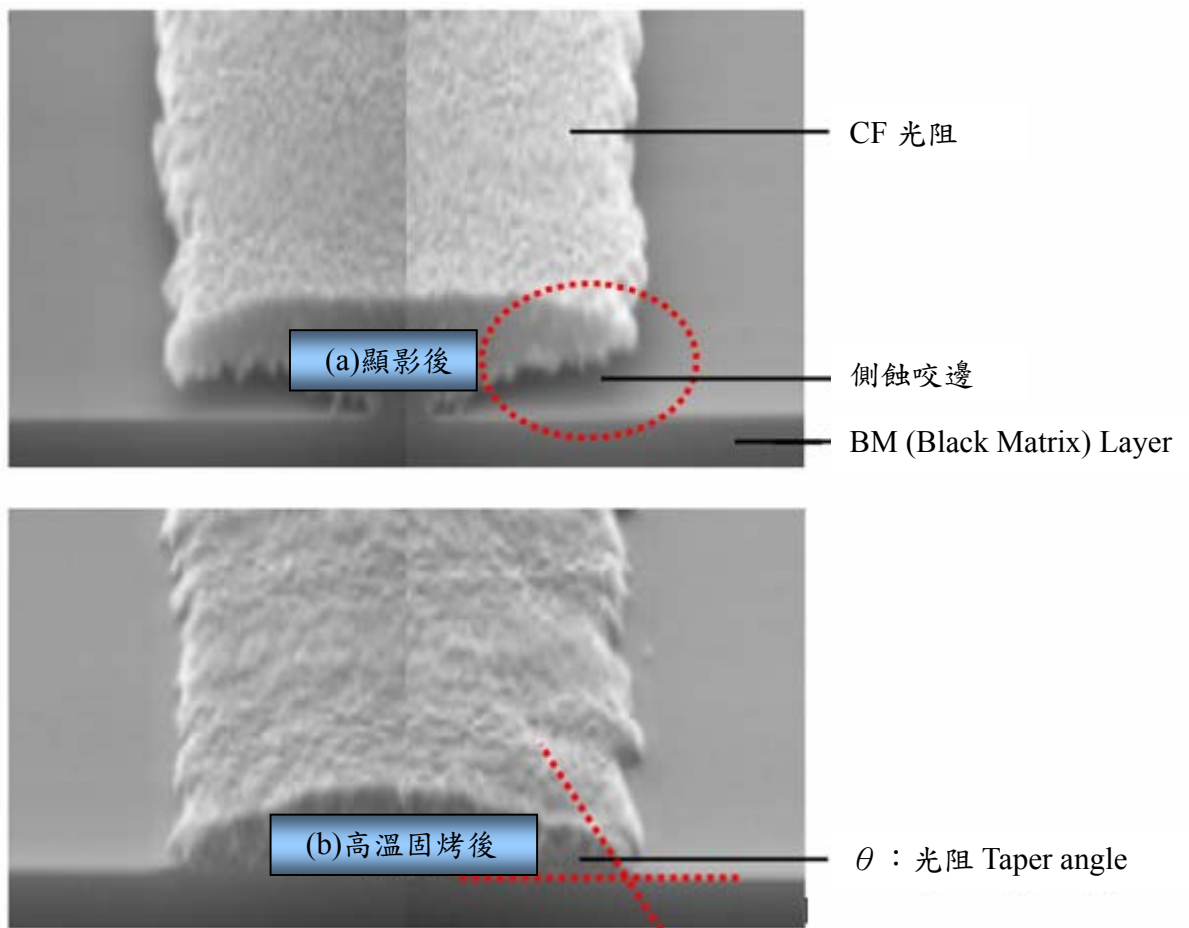


圖 4.3 SEM-光阻斷面示意圖(a)顯影後 (b)高溫固烤後

RGB 光阻經過濕式顯影製程<sup>[45]</sup>完成之後，由於濕式顯影製程屬於非等向性蝕刻屬性，常會造成側蝕(咬邊)的特性，也就是本章探討的 Undercut 現象，如圖 4.4、圖 4.6、圖 4.8 所示。

RGB 光阻的 OVEN 固烤製程溫度均為 230°C、1716 秒。經過高溫固烤後，光阻層受到高溫影響，使光阻層內含多餘的水分子去除；此過程讓光阻材料中的 O-H 鍵產生重新排列，進而於光阻表面型態直接受到改變而產生高分子光阻流變效應，使光阻斷面 Undercut 現象轉變成塌陷，形成較有坡度的 Taper angle，如圖 4.5、圖 4.7、圖 4.9 所示。

圖片說明：

- 1.此次實驗前之 RGB 光阻斷面狀況如圖 4.5、圖 4.7、圖 4.9 所示，於 OVEN 製程後各色之光阻斷層經 SEM 解析，光阻斷面 taper angle 狀況均屬正常。
- 2.因實驗前之基板，為正常製程條件之產品，故僅以 SEM-光阻斷面分析 6 點位之其中 3 點位(A、B、C 三處)，做一 Overall 之 RGB 光阻斷面正常狀況之呈現。

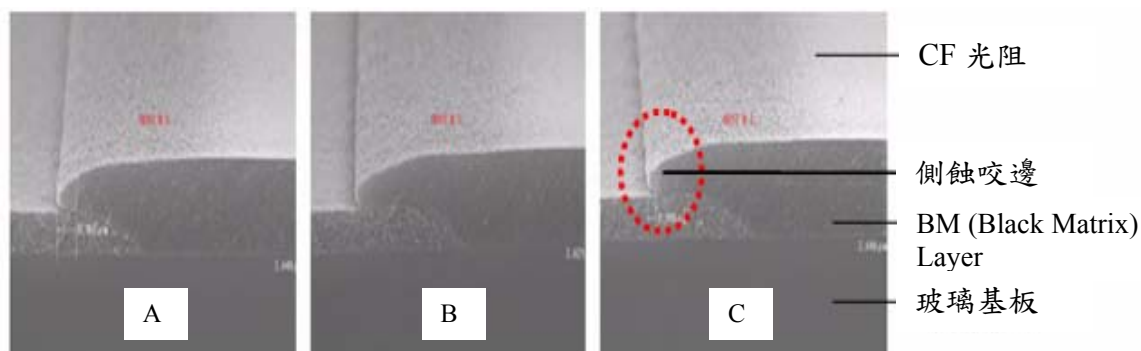


圖 4.4 R 光阻-顯影後 SEM 下外觀(依據光阻斷分析 6 點位之 A、B、C 三處)

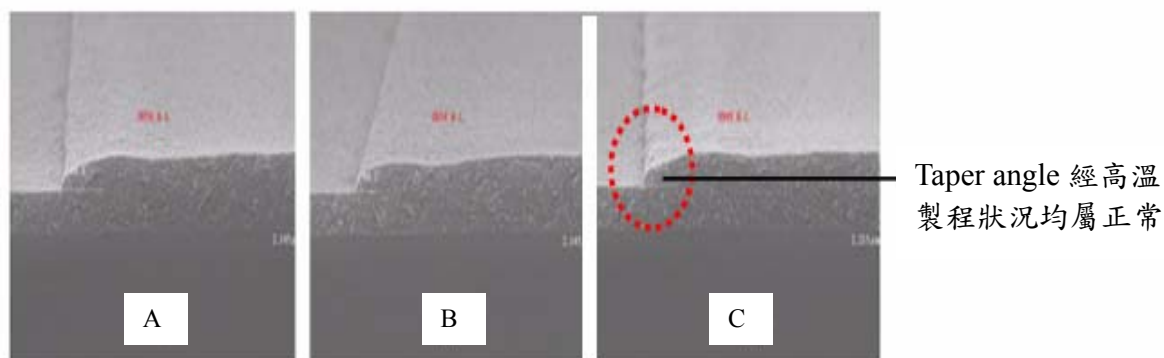


圖 4.5 R 光阻-OVEN 230°C/1716 秒

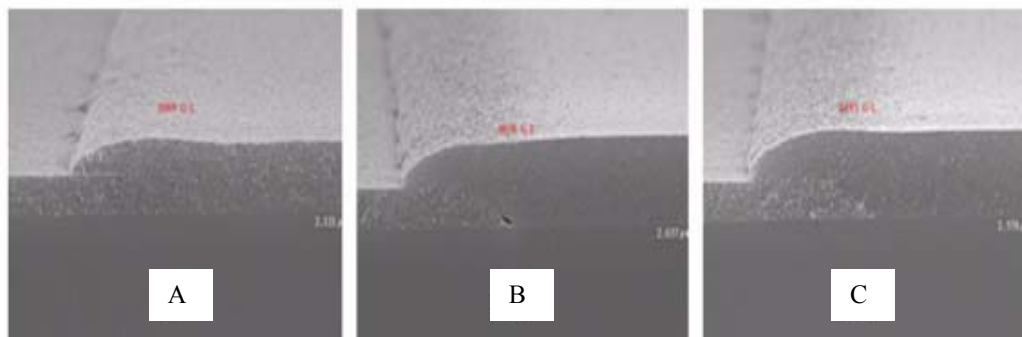


圖 4.6 G 光阻-顯影後 SEM 下外觀

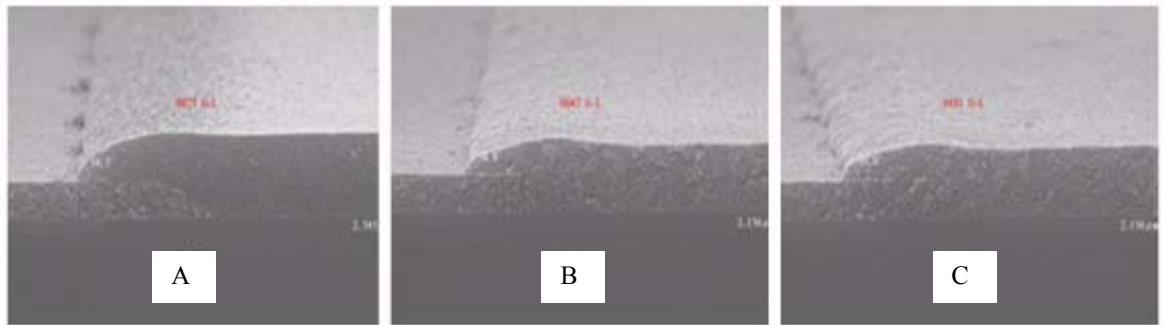


圖 4.7 G 光阻-OVEN 230°C/1716 秒

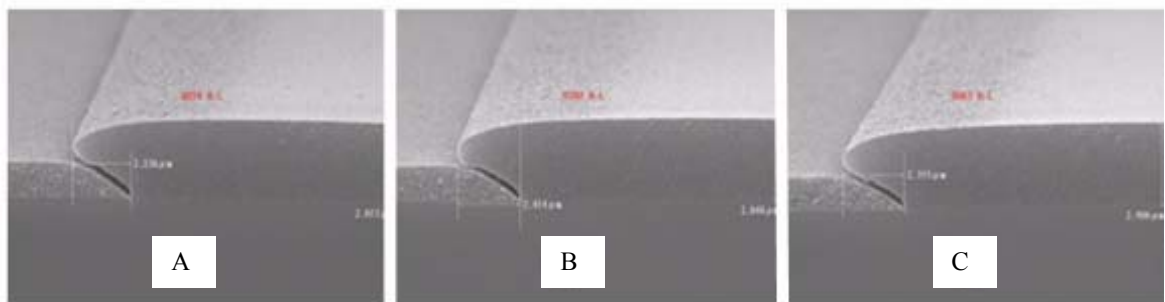


圖 4.8 B 光阻-顯影後 SEM 下外觀

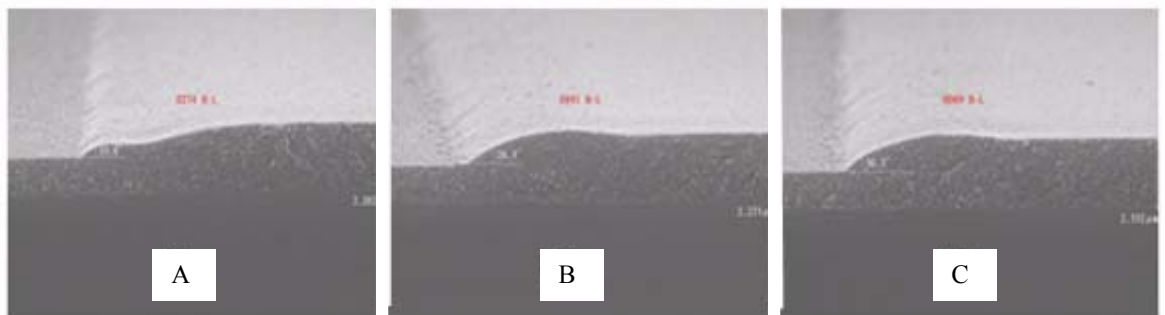


圖 4.9 B 光阻-OVEN 230°C/1716 秒

◆ 製程改善實驗階段之測試狀況：

依據本實驗之研究目的：『乃利用彩色濾光片(COLOR FILTER，簡稱 CF)之光阻高分子流變特性，利用 OVEN 製程溫度補償的優化測試，藉以在現行固烤之製程時間下，進行 OVEN 製程時間縮短評估，提升基板產出速度或是將原先設計所需 2 台 OVEN 同時稼動才能符合產出量之原始設計，以單台 OVEN 稼動亦能符合現狀產出量之目標需求』，陸續展開以下之測試規劃：

◆ 第一次縮短固烤製程時間之測試結果：

第一次實驗組之 OVEN 製程參數設計對照表如下：

光阻	變更前溫度	變更前時間	變更後溫度	變更後時間
R	230°C	1716 秒	230°C	1232 秒
G	230°C	1716 秒	230°C	1232 秒
B	230°C	1716 秒	230°C	1496 秒

實驗結果：

R 光阻-OVEN 230°C/1232 秒。

說明：從光阻斷面分析 6 點位可發現：Taper angle 狀況不佳且具些微 Undercut 現象。

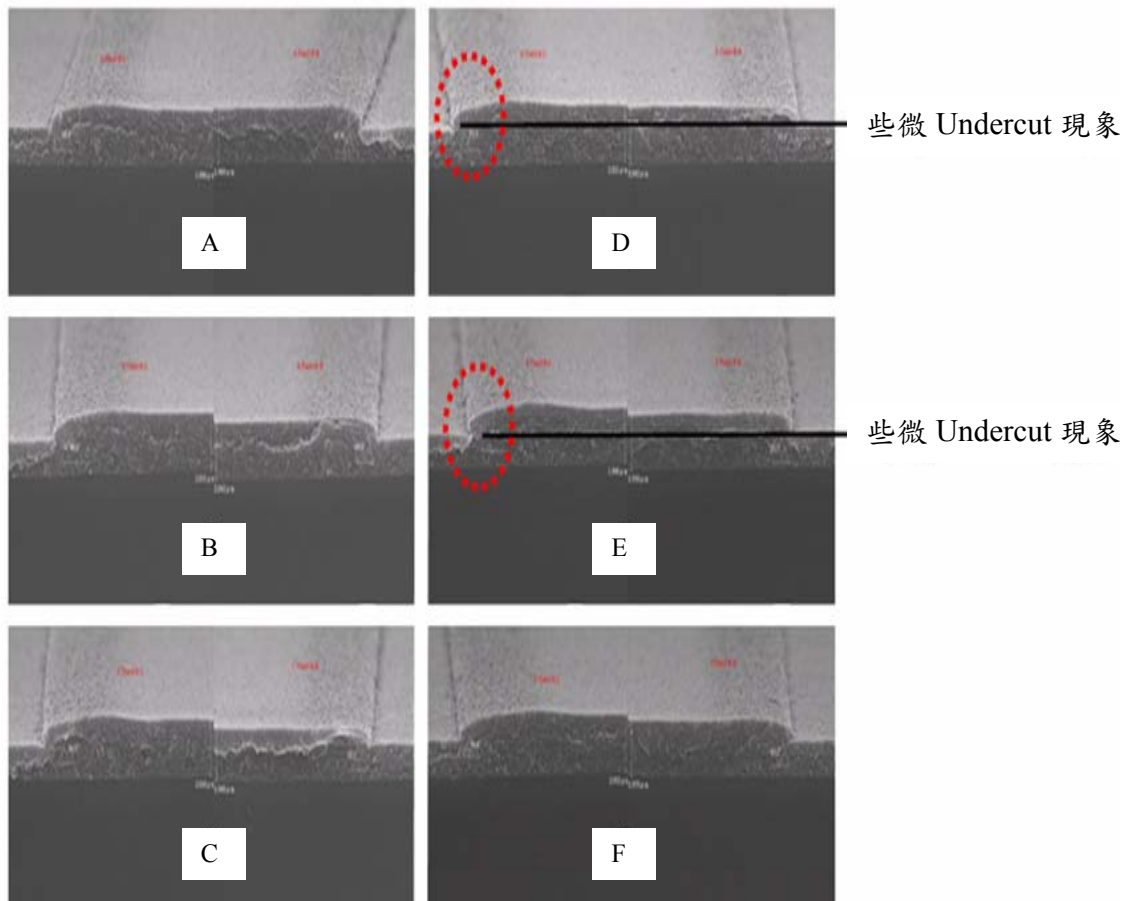


圖 4.10 R 光阻-OVEN 230°C/1232 秒(依據光阻斷面分析 6 點位)

實驗結果：

G 光阻-OVEN 230°C/1232 秒。

說明：從光阻斷面分析 6 點位可發現：雖無明顯的 Undercut 現象，但 Taper angle 狀況不佳。

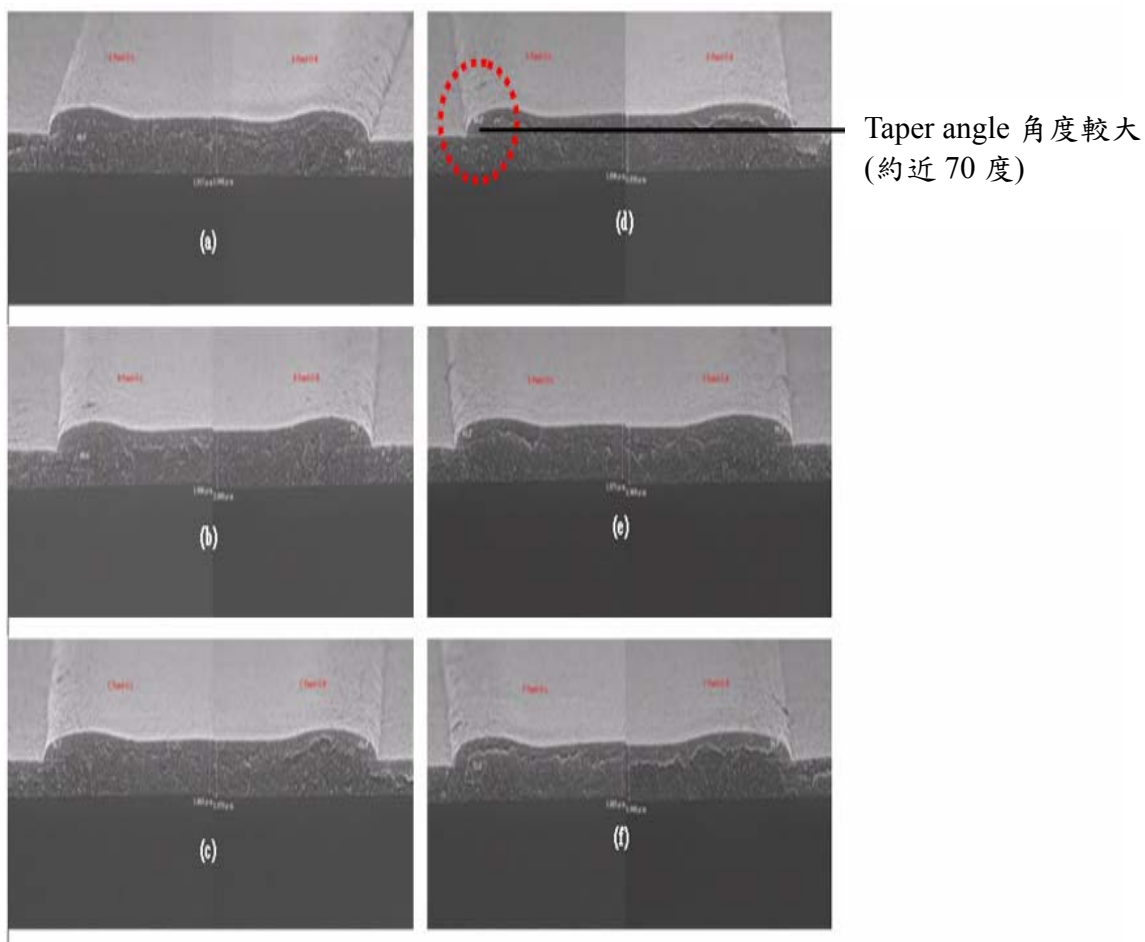


圖 4.11 G 光阻-OVEN 230°C/1232 秒

實驗結果：

B 光阻-OVEN 230°C/1496 秒。

說明：從光阻斷面分析 6 點位可發現：無明顯的 Undercut 現象，Taper angle 狀況良好。

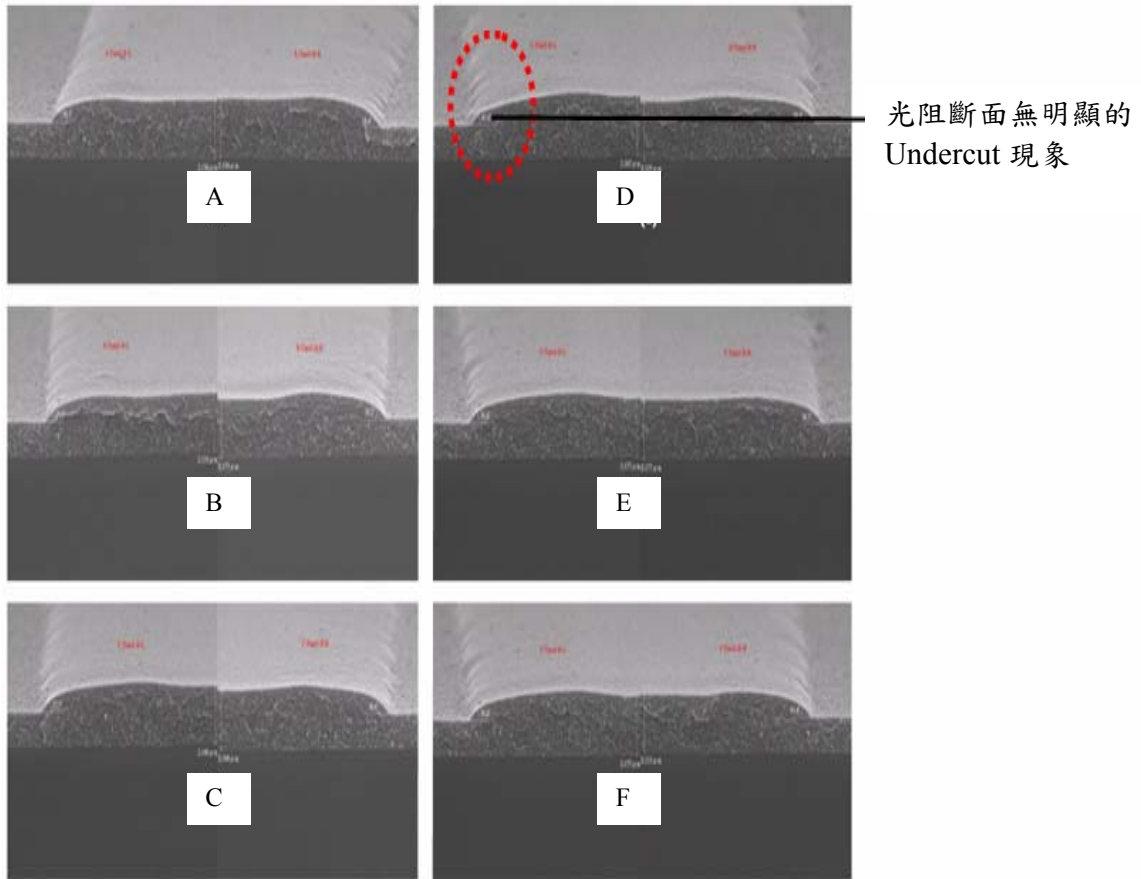


圖 4.12 B 光阻-OVEN 230°C/1496 秒

在 SEM 分析圖的確認，則是發現因光阻材料特性所致，R、G 光阻的 Taper angle 會較大。但 R、G 光阻在此實驗已有產生 Taper angle 不佳之 ISSUE；尤以 R 光阻之 Undercut 現象最明顯。不同 OVEN 固烤條件，如圖 4.10、圖 4.11 所示，R 光阻(230°C/1232 秒)、G 光阻(230°C/1232 秒)所固烤後的光阻 Taper angle 約在 53~70 度之間；與吾人所預期的理想值 < 60 度並無法有效達成，B 光阻(230°C/1496 秒)所固烤後的 Taper angle 約在 40 度，如上圖 4.12 所示。



說明：光阻在高溫固烤時間適度延長之下，可得到較佳之 Taper angle。

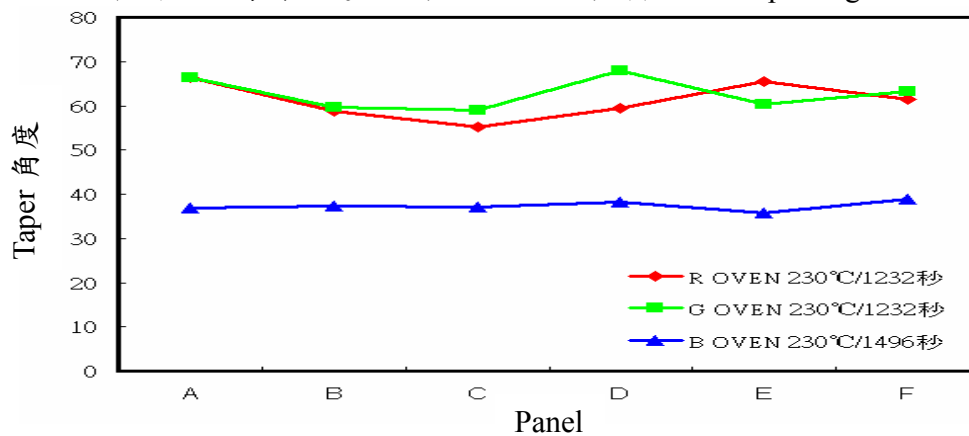


圖 4.13 RGB 光阻於 OVEN-230°C 條件下-不同時間對 Taper angle 的影響

◆ 第二次縮短固烤製程時間之測試結果：

依據第一次縮短固烤製程時間之測試結果可以得知：在現行 R 光阻以及 G 光阻本質特性之下，若將固烤製程之製程溫度固定且縮短製程時間，將會產生光阻斷面之 Undercut 現象。因此，於第二次之縮短固烤製程時間規劃，將會嘗試提高固烤製程溫度同時搭配縮短固烤製程時間，以期望藉由 OVEN 製程溫度補償的優化測試及光阻高分子流變特性，進一步改善 Undercut 現象。

第二次實驗組之 OVEN 製程參數設計對照表如下：

光阻	變更前溫度	變更前時間	變更後溫度	變更後時間
R	230°C	1232 秒	245°C	845 秒
G	230°C	1232 秒	245°C	845 秒
B	230°C	1496 秒	230°C	1496 秒

實驗結果：

第二次之 OVEN 製程參數：R 光阻及 G 光阻之 OVEN 固烤製程參數均為 245°C/845 秒。從實際之 SEM 斷面解析相片可以明顯看出已無先前第一次實驗所出現 Undercut 現象且 Taper angle 狀況亦佳，如圖 4.14、圖 4.15 所示；代表此次嘗試利用提高固烤製程溫度同時搭配縮短固烤製程時間，以期藉由 OVEN 製程溫度補償的優化測試及高分子流變特性，進一步改善光阻斷面 Undercut 現象之學理依據，在製程實務上可得到實質驗證；而 B 光阻-OVEN 230°C/1496 秒之參數，如首次 OVEN 製程縮短結果具相同之再現性：無 Undercut 現象且 Taper angle 狀況佳，如圖 4.16 所示。



附註：B 光阻 OVEN 固烤製程參數維持首次測試條件之原因為：為保持 R 光阻及 G 光阻於大幅縮短固烤製程時間之測試條件下，可於 B 光阻 OVEN 製程時，再做較長時間之溫度補償。

實驗結果：

R 光阻- OVEN 245°C/845 秒。

說明：可以明顯看出已無先前首次實驗所出現 Undercut 現象且 Taper angle 狀況亦佳。

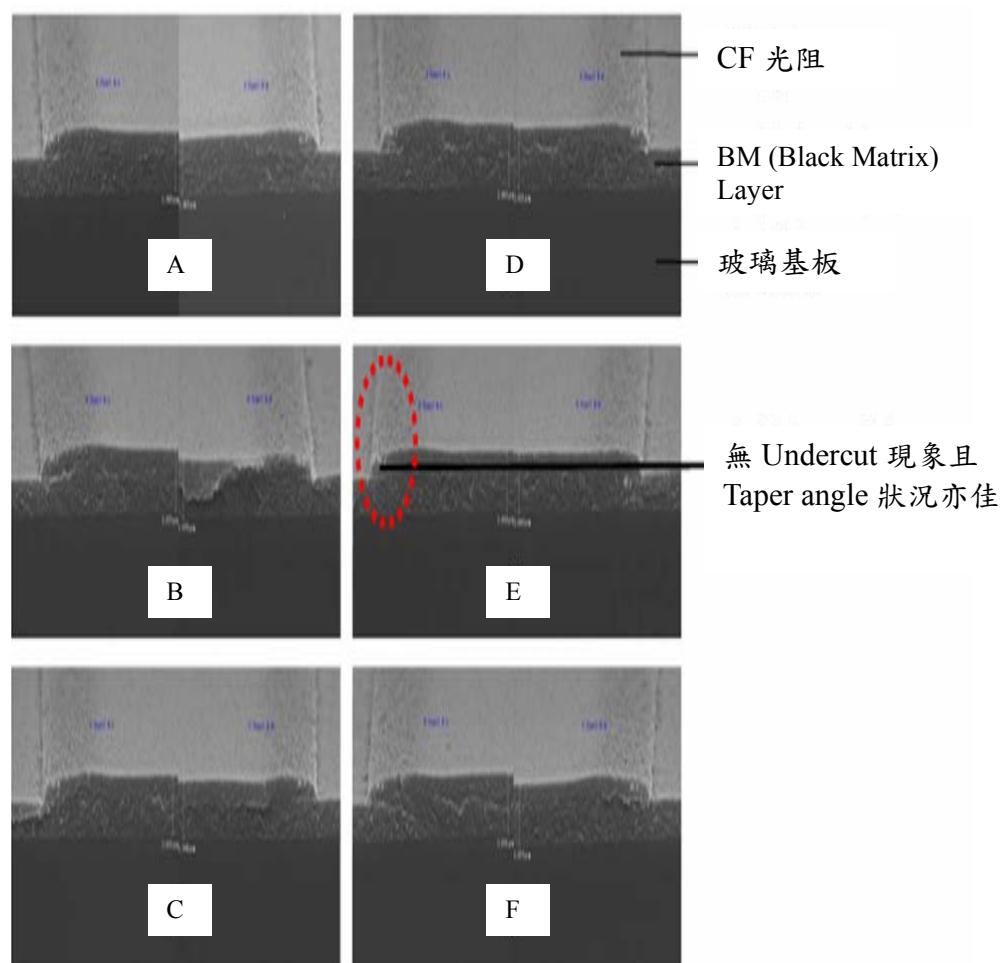


圖 4.14 R 光阻-OVEN 245°C/845 秒(依據光阻斷面分析 6 點位)

實驗結果：

G 光阻- OVEN 245°C/845 秒。

說明：可以明顯看出已無先前首次實驗所出現 Undercut 現象且 Taper angle 狀況亦佳。

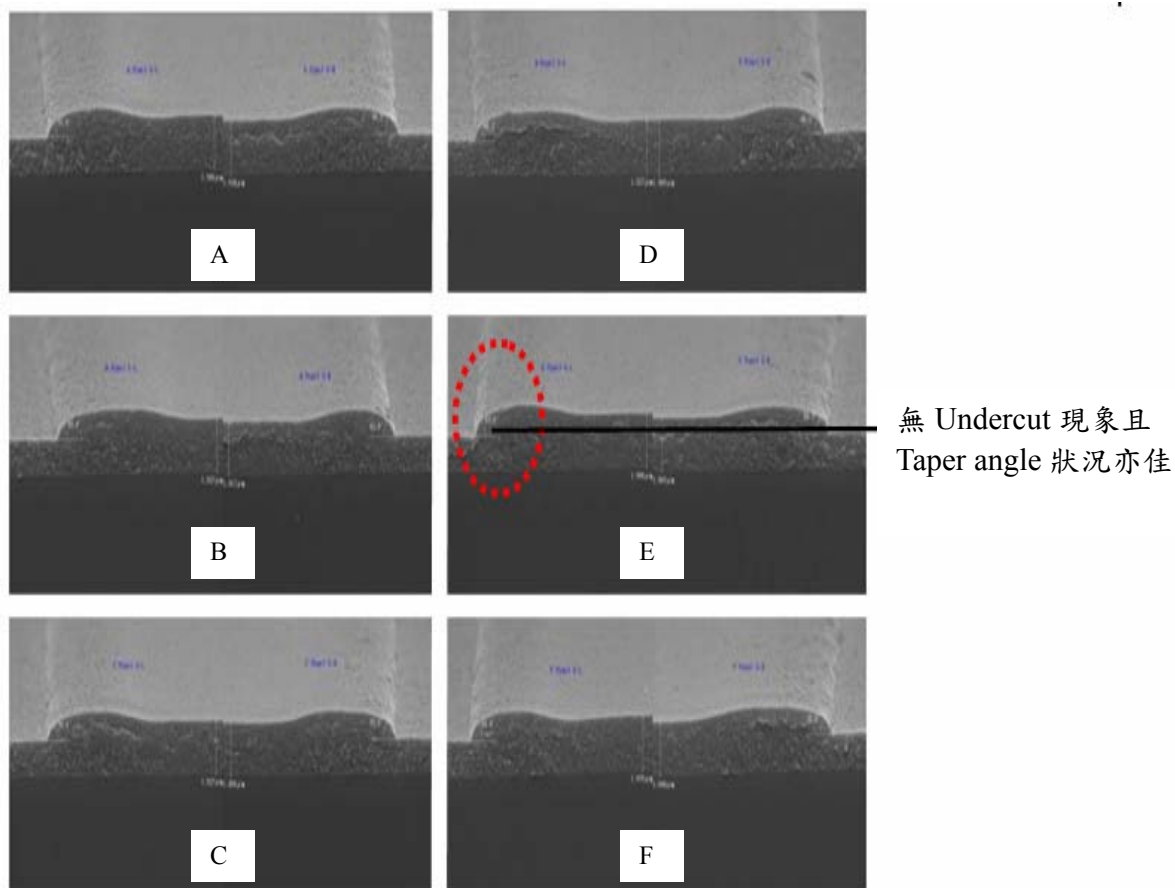


圖 4.15 G 光阻-OVEN 245°C/845 秒

實驗結果：

B 光阻- OVEN 230°C/1496 秒。

說明：與首次 OVEN 製程縮短結果有相同之再現性：無 Undercut 現象且 Taper angle 狀況佳。

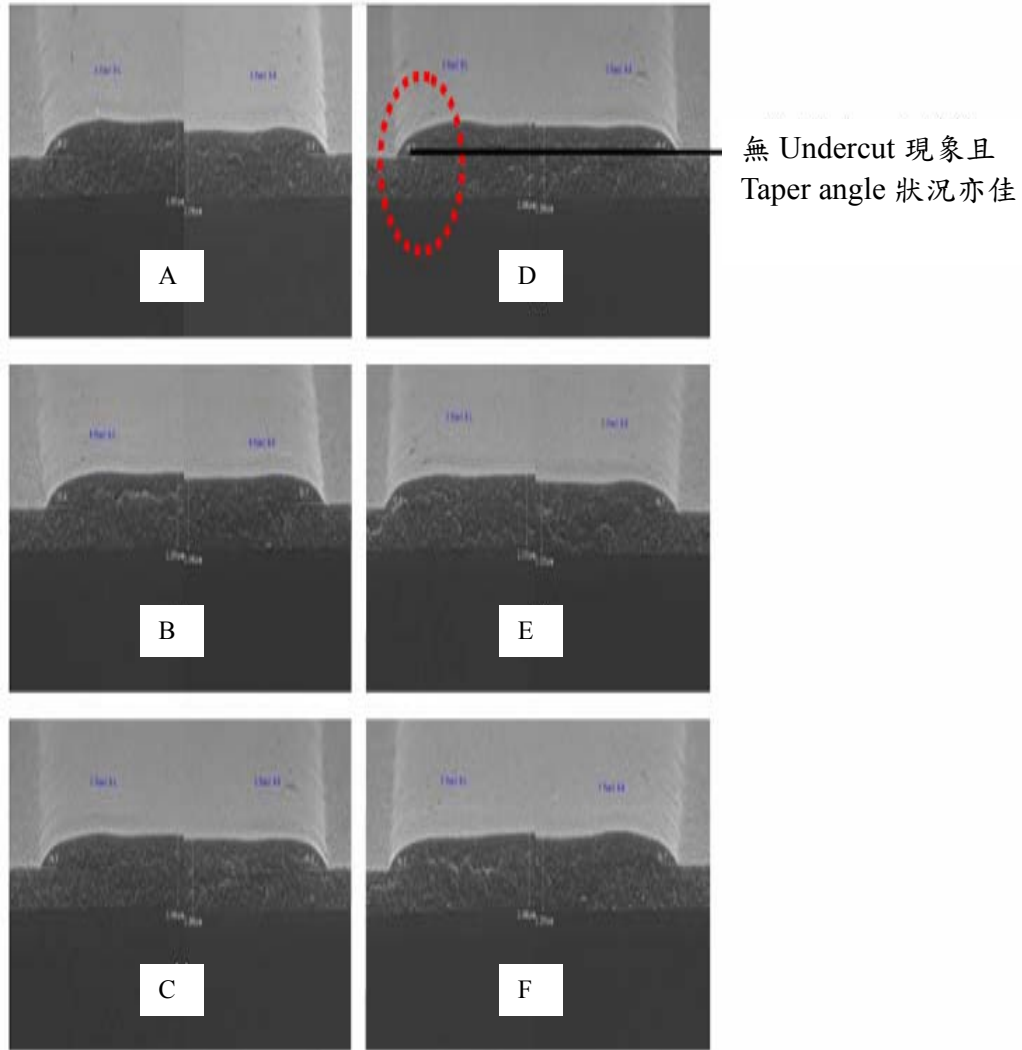


圖 4.16 B 光阻-OVEN 230°C/1496 秒

以不同 OVEN 固烤條件，依圖 4.14、圖 4.15 所示，R 光阻(245°C/845 秒)、G 光阻(245°C/84 秒)所固烤後的光阻 Taper angle 約在 56~65 度之間；雖與所預期的理想值 < 60 度並無法達成，但是已較首次測試(約在 53~70 度之間)之狀況明顯為佳。B 光阻(230°C/1496 秒)所固烤後的 Taper angle 約在 40 度；再次實務驗證光阻在高溫固烤時間之適度延長，將可得到較佳 Taper angle。

### 4.3 FTIR 分析

為探討光阻高分子流變特性，推判光阻受熱造成光阻高分子重新排列，而產生流變現象並可以使得光阻薄膜碳(C)-氧(O)-氫(H)鍵結受到高熱而重新排列，因高熱將薄膜中溶劑分子蒸發，導致薄膜中多餘的 O-H 鍵減少，使光阻薄膜形成更緻密的結構。

如圖 4.17~圖 4.22 所示，光阻於塗佈後進行 80°C 之 Pre-bake 後，經過 FTIR 分析，發現在 2900cm<sup>-1</sup> 左右有 O-H 鍵結吸收訊號，在經過高溫 230°C 之 OVEN 固烤後，重新利用 FTIR 分析，可以發現原 2900cm<sup>-1</sup> 處 O-H 鍵吸收訊號變的微小甚至不明顯，顯然光阻層內溶劑分子受高熱而蒸發。

經由以上之測試可以說明：

光阻薄膜碳(C)-氧(O)-氫(H)鍵結受到高熱而重新排列，排列的行為相當於流變現象。

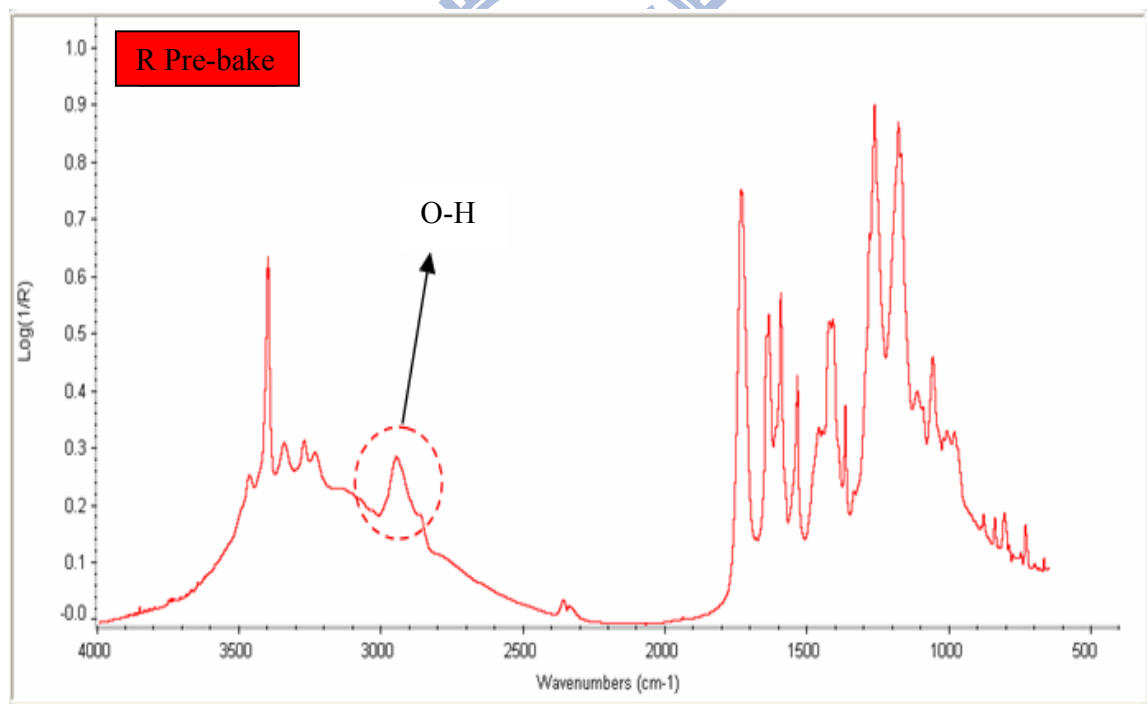


圖 4.17 R 光阻經 Pre-bake 後 FTIR 圖形

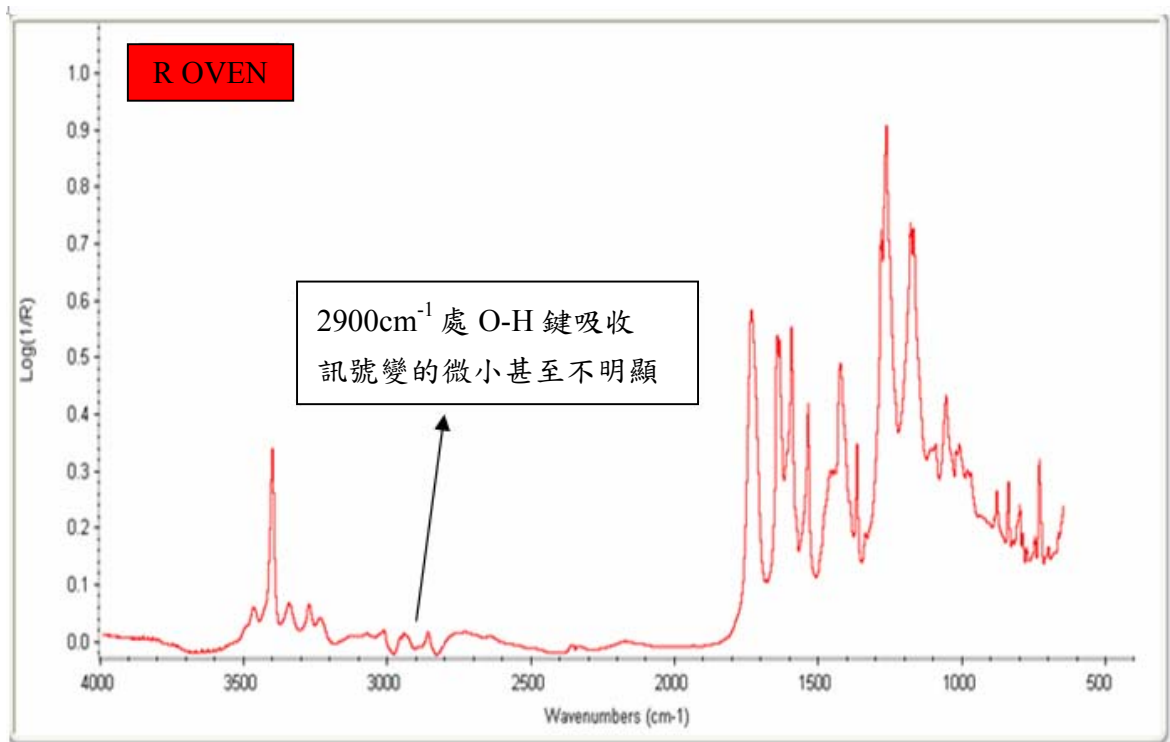


圖 4.18 R 光阻經 OVEN 後 FTIR 圖形

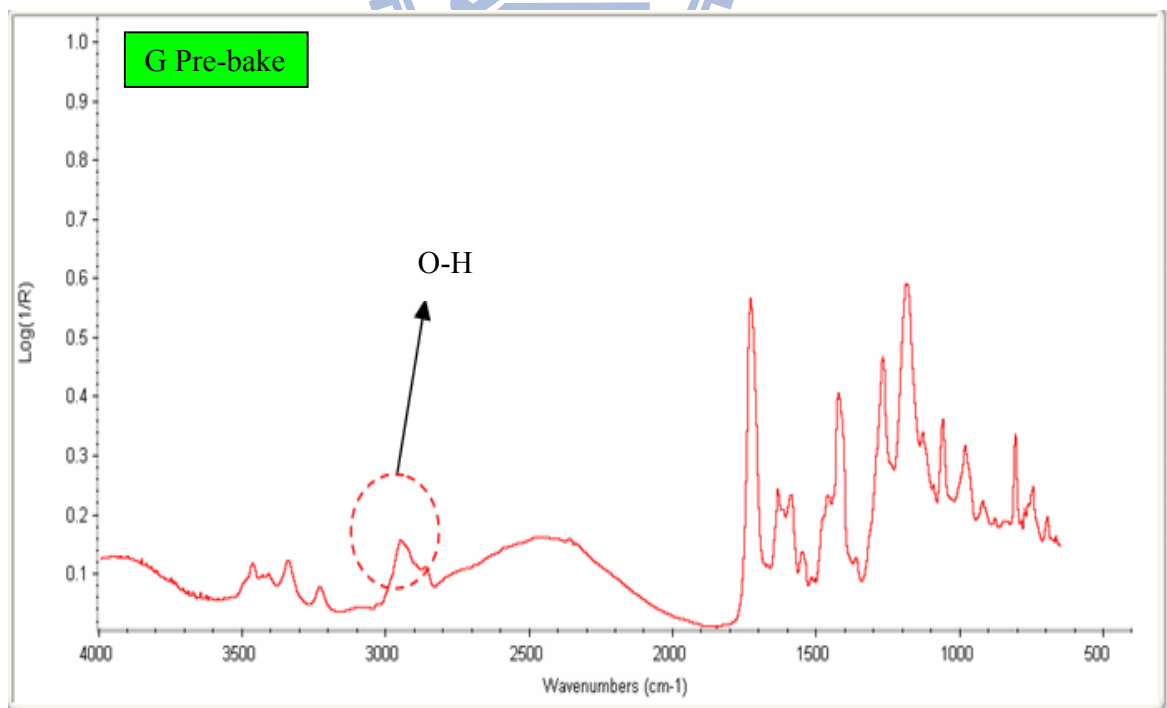


圖 4.19 G 光阻經 Pre-bake 後 FTIR 圖形

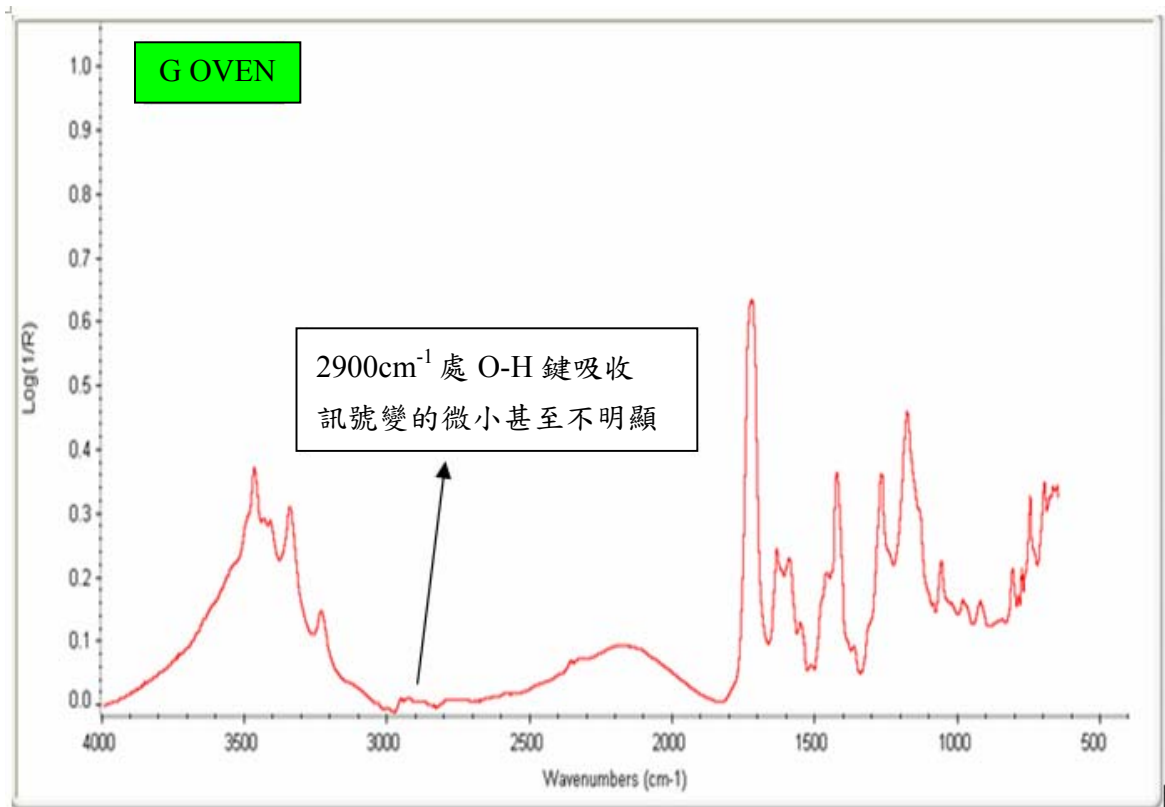


圖 4.20 G 光阻經 OVEN 後 FTIR 圖形

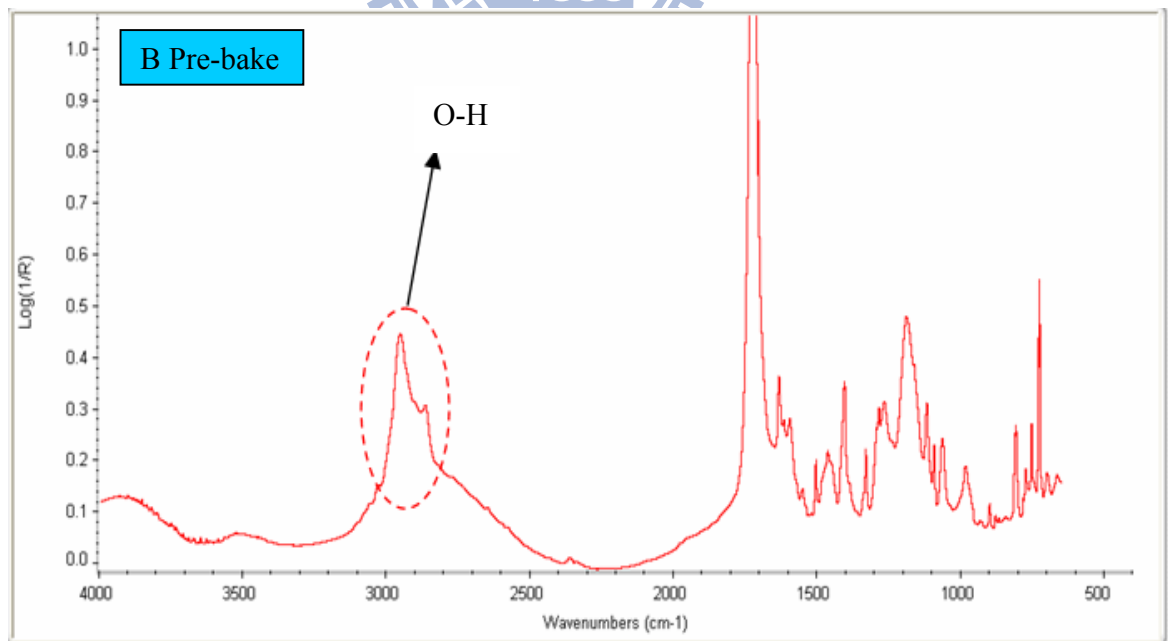


圖 4.21 B 光阻經 Pre-bake 後 FTIR 圖形



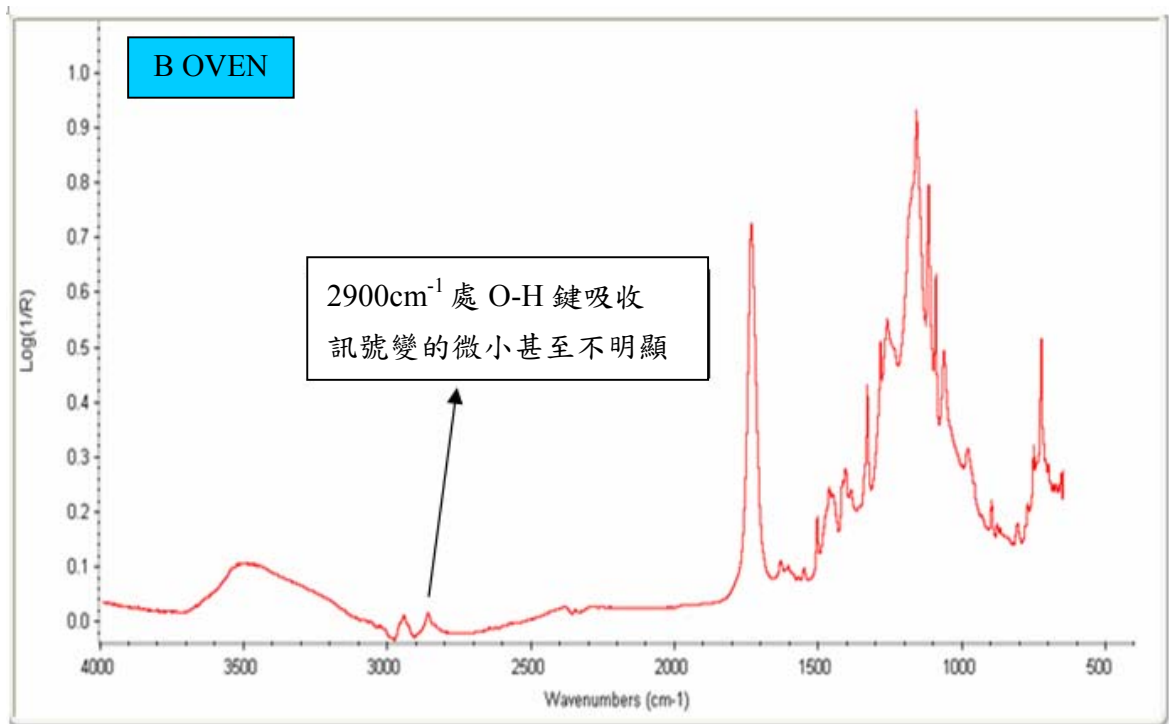


圖 4.22 B 光阻經 OVEN 後 FTIR 圖形

#### 4.4 實驗結果之信賴性分析

此次利用彩色光阻高分子流變特性縮短固烤製程時間評估之改善實驗結果，雖然透過 SEM 之分析已可符合預期效應之外，為更加確保後續量產產品之品質穩定性，尚須進行相關信賴性分析，而其中，將以『外觀』以及『分光特性』作為判定之兩大主軸。

1. 外觀：觀察試驗後 CF 外觀是否有出現 ITO 層潤、顏料溶、畫素剝落、龜裂等狀況；若有相關上述不良現象，均判定為不合格。
2. 分光特性：針對 CF 作分光光量檢查量測以計算試驗前後之色度值變化，在 CF 經過耐熱性、耐溶劑性、耐藥品性、耐環境性測試前、後，測定 R/G/B 的色差值， $\Delta E_{uv}^* \leq 3.0$  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。

#### ◆ 相關信賴性分析項目：

相關信賴性分析項目如表 4.1 信賴性測試條件明細所示：均判定 PASS。

表 4.1 信賴性測試條件明細 (此表為測試程式輸出之制式格式)

項目	試驗條件	樣本數	判定
耐熱性	230°C、1 hr	3	PASS
耐熱性	200°C、3 hr	3	PASS
耐溶劑性	NMP-N-甲基吡咯酮(45°C 浸泡1min/150°C、3min)3cycle	3	PASS
耐溶劑性	乙醇(25°C、60分鐘)	3	PASS
耐溶劑性	乙醇(230°C、1 hr)	3	PASS
耐溶劑性	IPA(25°C、60分鐘)	3	PASS
耐溶劑性	IPA(230°C、1 hr)	3	PASS
耐溶劑性	SPS-250-剝離液(35°C_10分鐘,230°C_1hr)	3	PASS
耐藥品性	溫熱水(80°C、1hr)	3	PASS
耐藥品性	230°C、1 hr	3	PASS
耐環境性	-40°C、500hr	3	PASS
耐環境性	-40~85°C 各30min、20 cycle	3	PASS
耐環境性	耐光性、UV185/254nm	3	PASS
耐環境性	85°C、1000 hr	3	PASS
耐環境性	60°C、90%RH、200 hr	3	PASS
耐環境性	-40°C、500hr	3	PASS
耐環境性	-40~85°C 各30min、20 cycle	3	PASS
耐環境性	耐光性、UV185/254nm	3	PASS

以下將再針對上表之各項信賴性評價項目，作一簡單之目的內容簡述：

1. 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： $\Delta Euv^* \leq 3.0$  為合格

表 4.2 RGB 光阻-耐熱性測試條件(此表為測試程式輸出之制式格式)

Test Item	P-No	Item	$\Delta Euv^*$	Judge	Item	$\Delta Euv^*$	Judge	Item	$\Delta Euv^*$	Judge	Item	$\Delta Euv^*$
230°C/1hr	1	R	0.61	PASS	G	0.68	PASS	B	0.22	PASS	W	0.84
230°C/1hr	2	R	0.62	PASS	G	0.59	PASS	B	0.49	PASS	W	0.78
230°C/1hr	3	R	0.82	PASS	G	0.62	PASS	B	0.86	PASS	W	0.67
200°C/3hr	1	R	0.9	PASS	G	0.86	PASS	B	1.02	PASS	W	0.72
200°C/3hr	2	R	0.87	PASS	G	0.81	PASS	B	0.77	PASS	W	0.68
200°C/3hr	3	R	1.13	PASS	G	0.8	PASS	B	0.4	PASS	W	0.58

2. 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 4.3 RGB 光阻-耐溶劑性測試條件(此表為測試程式輸出之制式格式)

Test Item	P-No	Item	$\Delta E_{uv}^*$	Judge	Item	$\Delta E_{uv}^*$	Judge	Item	$\Delta E_{uv}^*$	Judge	Item	$\Delta E_{uv}^*$
NMP	1	R	0.2	PASS	G	0.8	PASS	B	0.51	PASS	W	0.65
NMP	2	R	0.55	PASS	G	0.78	PASS	B	0.33	PASS	W	0.59
NMP	3	R	0.69	PASS	G	0.82	PASS	B	1.01	PASS	W	0.63
乙醇	1	R	1.03	PASS	G	0.95	PASS	B	1.03	PASS	W	0.77
乙醇	2	R	1.43	PASS	G	1.03	PASS	B	1.31	PASS	W	0.67
乙醇	3	R	1.61	PASS	G	1.05	PASS	B	0.9	PASS	W	0.61
IPA 25°C	1	R	2.24	PASS	G	2.01	PASS	B	1.34	PASS	W	1.53
IPA 25°C	2	R	1.97	PASS	G	1.83	PASS	B	1.53	PASS	W	1.58
IPA 25°C	3	R	1.95	PASS	G	1.62	PASS	B	1.79	PASS	W	1.47
SPS-250	1	R	2.93	PASS	G	2.43	PASS	B	2.78	PASS	W	2.21
SPS-250	2	R	2.88	PASS	G	2.21	PASS	B	2.24	PASS	W	2.02
SPS-250	3	R	2.95	PASS	G	2.37	PASS	B	1.98	PASS	W	1.95

3. 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 4.4 RGB 光阻-耐藥品性測試條件(此表為測試程式輸出之制式格式)

Panel-No	P-No	Item	$\Delta E_{uv}^*$	Judge	Item	$\Delta E_{uv}^*$	Judge	Item	$\Delta E_{uv}^*$	Judge	Item	$\Delta E_{uv}^*$
溫純水	1	R	1.92	PASS	G	1.6	PASS	B	1.5	PASS	W	1.26
溫純水	2	R	1.8	PASS	G	1.52	PASS	B	1.27	PASS	W	1.27
溫純水	3	R	2.16	PASS	G	1.39	PASS	B	1	PASS	W	0.98

4. 耐 NaOH 溶劑測試：

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。

分光特性： $\Delta E_{uv}^* \leq 3.0$  為合格

表 4.5 RGB 光阻-耐 NaOH 溶劑測試條件(此表為測試程式輸出之制式格式)

Panel-No	P-No	Item	$\Delta E_{uv}^*$	Judge	Item	$\Delta E_{uv}^*$	Judge	Item	$\Delta E_{uv}^*$	Judge	Item	$\Delta E_{uv}^*$
NaOH	1	R	1.94	PASS	G	1.68	PASS	B	1.42	PASS	W	1.77
NaOH	2	R	2.36	PASS	G	1.6	PASS	B	1.78	PASS	W	1.62
NaOH	3	R	2.01	PASS	G	1.59	PASS	B	1.43	PASS	W	1.58

5. 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，測定 R/G/B 的色差值

$\Delta E_{uv}^* \leq 5.0$  為合格。

表 4.6 RGB 光阻-耐環境測試條件(此表為測試程式輸出之制式格式)

Panel-No	P-No	Item	$\Delta E_{uv}^*$	Judge	Item	$\Delta E_{uv}^*$	Judge	Item	$\Delta E_{uv}^*$	Judge	Item	$\Delta E_{uv}^*$
-40~85℃	1	R	1.93	PASS	G	2.21	PASS	B	1.29	PASS	W	1.79
-40~85℃	2	R	2.2	PASS	G	2.31	PASS	B	1.26	PASS	W	1.67
-40~85℃	3	R	2.42	PASS	G	2.56	PASS	B	1.68	PASS	W	2
UV	1	R	2.42	PASS	G	2.35	PASS	B	1.81	PASS	W	1.36
UV	2	R	2.53	PASS	G	2.13	PASS	B	1.46	PASS	W	1.14
UV	3	R	2.54	PASS	G	2.12	PASS	B	1.71	PASS	W	1.18
85℃	1	R	2.35	PASS	G	2.22	PASS	B	1.58	PASS	W	1.41
85℃	2	R	2.62	PASS	G	2.22	PASS	B	1.55	PASS	W	1.23
85℃	3	R	2.34	PASS	G	1.95	PASS	B	1.54	PASS	W	1.03
60℃90%RH	1	R	1.2	PASS	G	1.7	PASS	B	0.87	PASS	W	1.15
60℃90%RH	2	R	1.11	PASS	G	1.86	PASS	B	0.86	PASS	W	1.31
60℃90%RH	3	R	1.29	PASS	G	1.93	PASS	B	0.95	PASS	W	1.19
-40℃	1	R	2.14	PASS	G	1.57	PASS	B	1.33	PASS	W	0.75
-40℃	2	R	1.52	PASS	G	1.41	PASS	B	1.14	PASS	W	0.61
-40℃	3	R	1.49	PASS	G	1.3	PASS	B	1.44	PASS	W	0.64
85℃/1000hr	1	R	0.67	PASS	G	0.87	PASS	B	0.64	PASS	W	0.84
85℃/1000hr	2	R	0.89	PASS	G	1.06	PASS	B	0.47	PASS	W	1.08
85℃/1000hr	3	R	0.65	PASS	G	1.02	PASS	B	0.4	PASS	W	0.98
-40℃/500hr	1	R	2.77	PASS	G	2.31	PASS	B	1.28	PASS	W	1.35
-40℃/500hr	2	R	2.08	PASS	G	2.31	PASS	B	1.24	PASS	W	1.43
-40℃/500hr	3	R	2.28	PASS	G	2.56	PASS	B	1.48	PASS	W	1.51

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

為有效提昇機台稼動率以及製程對應餘裕度，吾人進行 RGB CF 固烤製程之 OVEN 燒成時間縮短實驗，藉此探討光阻高分子流變特性以改善對應光阻成形不良之現象。在 CF 製程中，因考量 B 光阻是 RGB 最後一道製程，之後並無後續 OVEN 製程(指無 Photo Spacer 製程或是 MVA 製程之相關產品而言)，所以於此次實驗裡，B 光阻 OVEN 固烤製程時間會設定的比 R 光阻以及 G 光阻之 OVEN 固烤製程時間為長；本研究主要藉以改變 OVEN 固烤溫度與時間，探討 RGB 光阻薄膜之 Taper 角度物性與信賴性之影響。

歸納本論文實驗的結果可做出以下結論：

1. 在信賴性上，RGB 光阻均無問題，在 SEM 分析圖的確認，則是發現因材料特性所致，R、G 光阻的 Taper 角會較大，但 R、G 光阻於第一次實驗(230°C/1232 秒)已產生有 Taper angle 狀況不佳之 ISSUE，尤其是 R 光阻之 Undercut 現象最明顯，而 B 光阻於第一次之實驗(230°C/1496 秒) Taper angle 則無明顯 Undercut 現象；可利用光阻在高溫固烤時間之適度延長，得到較佳 Taper 角度。
2. 光阻在受到高溫情況下，光阻高分子重新排列產生流變現象並可以使得光阻薄膜碳(C)-氧(O)-氫(H)鍵結受到高熱而重新排列，因高熱將薄膜中溶劑分子蒸發，導致薄膜中多餘的 O-H 鍵減少，使光阻薄膜形成更緻密的結構。
3. 本文最大的貢獻即成功以改變 CF 固烤製程之 OVEN 製程條件(包含設定時間、設定溫度)，並大幅縮短 50% OVEN 製程所需稼動時間，且在不影響光阻薄膜的色度、附著力、信賴性等測試，合乎 CF 製造工廠的產品標準，因此大幅拉升機台的稼動率，進而增加產品的產出量，相對的公司競爭力亦能大幅提升。

### 5.2 實驗過程之注意事項

本實驗著重在探討光阻 Taper 角度大小以及各色光阻層於 OVEN 製程後之 Undercut 現象，同時對於後續製程之 ITO 導電效果、液晶流動有著相對的影響性。在高溫條件下，若固烤時間不足，容易在顯影後光阻層出現側蝕(side etching)，也就容易出現 Undercut 現象，要如何掌握較適當的固烤條件，是本論文研究重點方向。

### 5.3 未來展望

由本文研究所得到的結果已經可證明：吾人藉以提高 OVEN 製程溫度並同時搭配縮短 OVEN 製程固烤時間，對於光阻的 Taper 角度以及相關製程品質不良可以獲得實質之品質改善並直接地可以降低生產 Tact time，同時有效提升產品的產出量，這讓我們在往後的研究上，在不影響產品品質基礎上，可以嘗試改變光阻材料結構，往更低溫、更短製程時間方向探討，不僅可減少水、電的功率消耗，亦可增加產出量，以提昇公司在業界之競爭力。

附註：

此次實驗之成功結果，已正式列入中華映管公司楊梅廠區 97 年度起之省能計畫實施重點改善項目。





## 參考文獻

- [1] 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, 第 7 期, 民國 89 年 8 月。
- [2] 李秀玉, 「應用賽局理論分析我國薄膜電晶體液晶顯示器產業之競爭策略」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國 88 年。
- [3] 曾福勝, 黃導陽, 「彩色濾光片之製程技術與發展趨勢」, 電子與材料, 第 11 期, 民國 90 年 8 月。
- [4] 陳姿秀, 「同時聚合下製備聚苯乙烯/矽膠高分子混成體」, 國立中央大學, 碩士論文, 民國 88 年。
- [5] 蔡育田, 「高分子鏈在強拉伸流場下之研究」, 國立中央大學, 碩士論文, 民國 93 年。
- [6] 鄭宗興, 「偶氮系光敏感化合物合成及甲基丙烯酸酯系感光性高分子正、負型光阻製備與研究」, 國立中央大學化學, 碩士論文, 民國 93 年。
- [7] 杜逸虹, 聚合體學, 三民書局股份有限公司, 民國 92 年。
- [8] 謝俊雄, 塑膠工程學, 文京圖書有限公司, 民國 80 年。
- [9] 邱以泰, 胡應強, 「塑膠高分子流變學」, 電子與材料, 第 8 期, 139~140 頁, 民國 89 年 11 月。
- [10] 劉世榮, 高分子流變學, 滄海書局, 民國 94 年。
- [11] 李榮哲, 「LCD 彩色濾光片材料」, 化工技術, 第三期, 166~181 頁, 民國 91 年 3 月。
- [12] 張德宜, 黃國棟, 彭智偉, 阮春惠, 「感光樹脂」, 工業材料雜誌, 第 211 期, 民國 93 年 7 月。
- [13] 郭東嶂, 「Deep UV 高分子光阻劑之合成與其特性研究」, 國立台灣大學, 碩士論文, 民國 86 年。
- [14] 黃振球, 圖解高分子材料最前線, 全華科技圖書股份有限公司, 民國 85 年。
- [15] 李榮哲, 「光阻材料在新世代顯示器的應用」, 電子與材料雜誌, 第 11 期, 民國 90 年 8 月。
- [16] 李榮哲, 「LCD 濾光板用彩色光阻」, 工業材料, 第 140 期, 民國 87 年 8 月。
- [17] 林建中, 周宗華, 高分子材料, 文京圖書有限公司, 民國 91 年。
- [18] 林建中, 高分子化學原理, 狀元出版社, 民國 78 年。
- [19] 許文輔, 「塗料的表面張力及流變性質之測量法」, 化工技術, 第五期, 94~101 頁, 民國 84 年 5 月。
- [20] 王明光, 王敏昭, 實用儀器分析, 合記圖書出版社, 民國 92 年。

- [21] 曾伯逸，「含 Ketal 基化學增幅型光阻劑之合成及特性研究」，國立成功大學，碩士論文，民國 91 年。
- [22] 李孟銓，許明德，「彩色濾光片生產製程對色度的影響」，工業材料雜誌，第 197 期，民國 92 年 5 月。
- [23] N. Shichiri, "Photoresist for color filter", Japanese patent No. JP2002071930.
- [24] T. Suzuki, et. al., "Light sensitive alkali developable photoresist material with fluorine surfactant containing color layer", U.S. patent No. 4,803,145.
- [25] T. Watanabe, K. Kusano, "Forming method for black matrix for color filter, substrate for formation and photoresist", Japanese patent No. JP9101407.
- [26] 溫俊祥，「彩色濾光板材料與製程技術」，化工技術，第 11 期，180-198 頁，民國 91 年 11 月。
- [27] 蔡禮全，「影響有機顏料分散的重要特性(上)」，工業材料，第 110 期，92-97 頁，民國 85 年 2 月。
- [28] 蔡禮全，「影響有機顏料分散的重要特性(下)」，工業材料，第 111 期，142-148 頁，民國 85 年 3 月。
- [29] S. Hozumi, "Negative photoresist for color filter", Japanese patent No. JP7028241.
- [30] 顧鴻壽，光電液晶平面顯示器-技術基礎及運用，新文京開發公司，民國 93 年。
- [31] 蕭宏，半導體製程技術導論，歐亞書局有限公司，民國 90 年。
- [32] 葉文冠，翁俊仁，半導體製程技術與元件設計，東華書局，民國 97 年。
- [33] 龍文安，積體電路微影製程，高立出版社，民國 87 年。
- [34] W. M. Moreau, Semiconductor Lithography, Plenum, New York, 1991.
- [35] N. Saburo, et. al., Microlithography fundamentals in semiconductor devices and fabrication technology, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
- [36] 施仁傑，「壓克力系脂環族共聚物之合成及其在光酸增幅型光阻劑之應用研究」，國立成功大學，博士論文，民國 90 年。
- [37] 許兼貴，「深紫外線抗反射技術及次 100 奈米世代電子束直寫阻劑特性研究」，國立清華大學，碩士論文，民國 90 年。
- [38] 陳啟東，「微影技術簡介」，科學月刊，202-209 頁，民國 88 年 3 月。
- [39] 王應瓊，儀器分析，中央圖書社，民國 83 年。
- [40] 黃永盛，「SEM/EDS 與 FIB 的原理及其在半導體工業之應用」，科儀新知，第三期，36-54 頁，民國 84 年 12 月。

## 附 錄

### 利用高分子流變特性縮短彩色濾光片固烤製程時間評估

作者

夏峪霖/中華映管股份有限公司CF廠工程一處 經理

鄭泗東/國立交通大學平面顯示技術碩士學位學程 指導教授

#### 一、摘要

顯示器產業繼半導體產業之後，為台灣及全球最重要的產業之一。彩色濾光片(color filter, CF)為 LCD 彩色顯示的關鍵性零組件，亦佔 LCD 總材料成本約 10~15%。本研究即是進行縮短彩色濾光片 OVEN 固烤製程時間之先期性評估；其原理是利用彩色光阻高分子流變特性，以補償因 OVEN 固烤製程時間縮短，所產生光阻 taper angle 特性不佳之相關問題。經由不同 OVEN 製程溫度補償的調整實驗可知，在縮短彩色濾光片 OVEN 固烤製程時間後，而產生的光阻 taper angle 特性不良變化，是可利用再優化之固烤製程溫度提升搭配對應光阻本身之高分子流變特性，達成縮短固烤製程時間之具體應用實例。

#### 二、研究目的

本實驗乃利用彩色濾光片光阻高分子流變特性，藉以在現行 OVEN 固烤之製程時間下，利用製程溫度補償的優化測試，進行 OVEN 固烤製程時間再縮短之評估；藉此以大幅提升基板產出速度，或是將原先設計所需 2 台 OVEN 同時稼動才能符合產出量之原始設計下，以單台 OVEN 稼動亦能符合現狀產出量之目標。

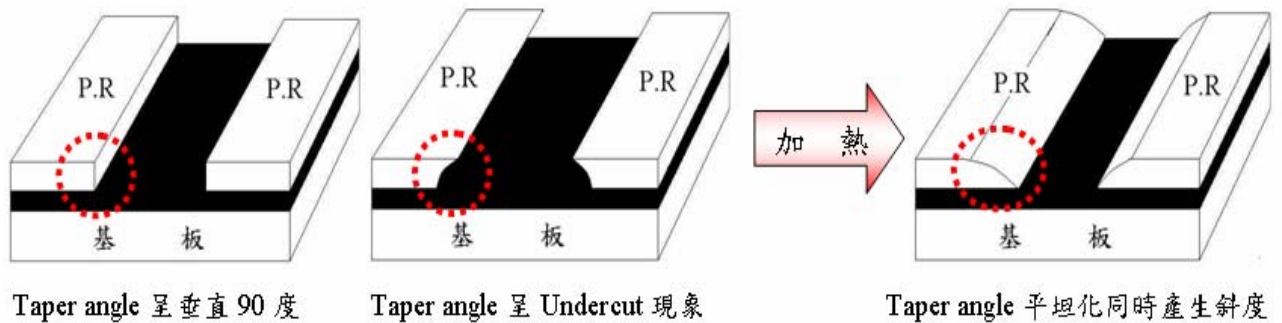
#### 三、高分子流變特性簡介

高分子流體的流變行為之所以不同於一般由簡單分子所構成的流體，乃因為其組成分子的分子量多半高達  $10^5 \sim 10^8$  之間，為一長鏈或具有支鏈，如低密度聚乙烯 (LDPE) 型分子所構成的流體。分子鏈在流動過程中會彼此糾纏、拉伸、鬆弛等，所以具有與一般簡單分子流體迥異的流動性質，甚至還具有類似固體的彈性行為，因此常被歸類為黏彈性流體。

流變學應用在高分子上，尤其是針對高分子加工性及反應特性，具有非常大之助益。一般流變學(rheology)為兼具流動與變形的科學。流變一詞即採取液體的「流動」與固體的「變形」而成。

彩色濾光片 OVEN 固烤溫度的上限值是使光阻產生流動的流動溫度(flow point)。因為光阻是類似於塑膠的一種材料，在加熱時會軟化，甚至引起流動(圖一)；一旦光阻開始流動，

其影像尺寸就會改變；而關於光阻斷面 taper angle 變化特性，亦相當明顯。圖一中：(1)P.R：光阻(photo resist)；(2)高分子光阻斷面若出現 taper angle 呈垂直 90 度狀況或是 undercut 現象，可利用適度加熱參數，使高分子光阻產生溫度流變，進而使 taper angle 平坦化，同時產生斜度；圖一之圓圈處即呈現光阻 taper angle 於加熱前後之變化。

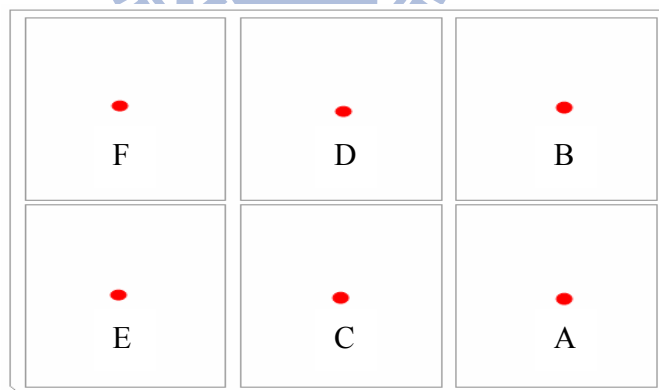


圖一 高溫下光阻的流動

#### 四、實驗結果與討論

##### (一)實驗過程之光阻斷面型態 taper angle 判定依據來源

此次實驗過程之光阻斷面型態 taper angle 判定依據乃是利用 SEM 進行解析光阻斷面型態狀況，並做為後續製程改善之重要依據，而各 RGB 光阻斷面之擷取分析點位 mapping，如圖二所示(此圖示為 TFT 4.5 世代所設計之 17" 面板分布示意)。



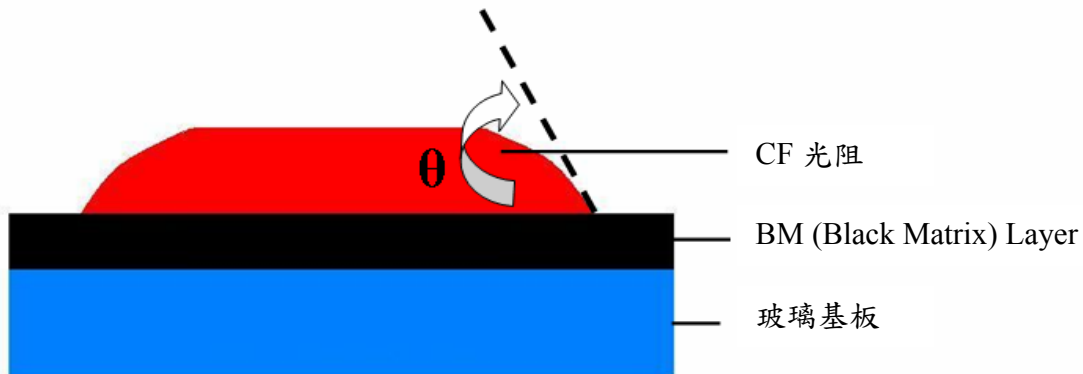
圖二 SEM-光阻斷面分析 6 點位

##### (二)實驗過程說明

###### 1. 實驗前之 RGB 光阻斷層狀況(含 OVEN 製程條件以及各 RGB 光阻斷面 Taper angle 解析)

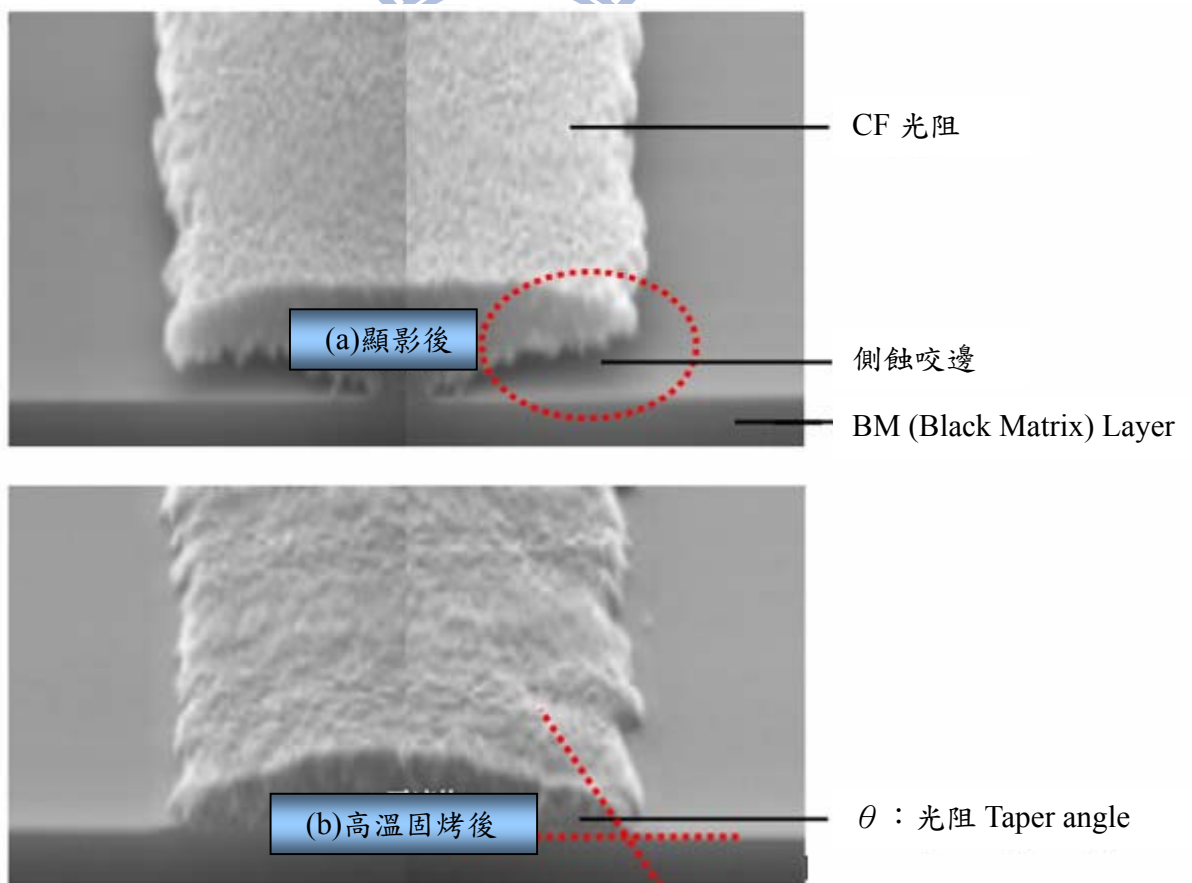
本研究探討為光阻斷面之 taper angle 型態，主要是避免產生 undercut 現象。光阻於顯影製程後之 taper angle 越大，則固烤後之牛角突起高度差越大，將不利於液晶的流動。除了影響 CELL 製程之液晶注入 process margin 外，對於後續整體光學之色彩顯示，亦會有相

當程度的不良表現；故筆者希望 taper angle 能夠控制於 60 度之內，如圖三所示。圖二中：  
 (1)  $\theta$ ：指光阻斷面 Taper angle；(2) BM (black matrix)：黑色矩陣，用途為遮光；(3) taper angle：從 BM Layer 表面至 CF 光阻斷面傾斜延伸線之夾角。



圖三 CF 光阻斷面示意

圖四(a)為經過顯影後光阻斷面出現內侵蝕咬邊現象，圖四(b)為經過高溫固烤後光阻斷面因光阻高分子流變特性，出現塌落覆蓋的情形，此為本研究預期之理想結果。

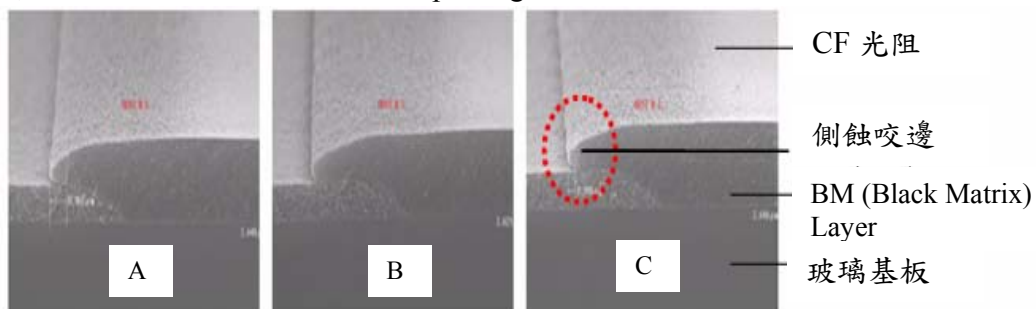


圖四 SEM-光阻斷面示意：(a)顯影後；(b)高溫固烤後

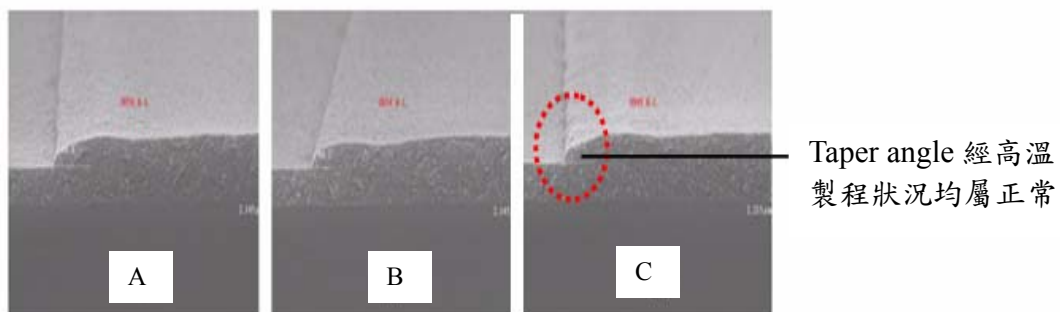


RGB 光阻經過濕式顯影製程完成之後，由於濕式顯影製程屬於非等向性蝕刻屬性，常會造成側蝕(咬邊)的特性，這也是本文所探討的 undercut 現象，如圖五、圖七及圖九所示。圖中顯示：(1)於 OVEN 製程後各色之光阻斷層經 SEM 解析，光阻斷面 taper angle 狀況均屬正常；(2)因實驗前之基板，為正常製程條件之產品，故僅以 SEM-光阻斷面分析 6 點位之其中 3 點位(A、B、C 三處)，做一 overall 之 RGB 光阻斷面正常狀況之呈現。

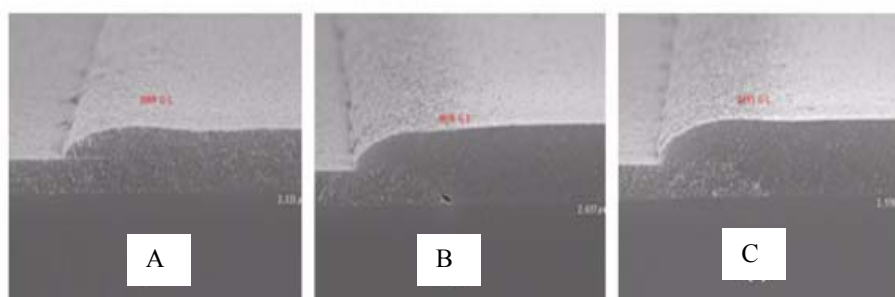
RGB 光阻的 OVEN 固烤製程溫度均為 230°C、1,716 秒。經過高溫固烤後，光阻層受到高溫影響，使光阻層內含多餘的水分子去除；此過程讓光阻材料中的 O-H 鍵產生重新排列，進而於光阻表面型態直接受到改變而產生高分子光阻流變效應，使光阻斷面 undercut 現象轉變成塌陷，形成較有坡度的 taper angle，如圖六、圖八及圖十所示。



圖五 R 光阻-顯影後 SEM 下之外觀(依據光阻斷面分析 6 點位之 A、B、C 三處)

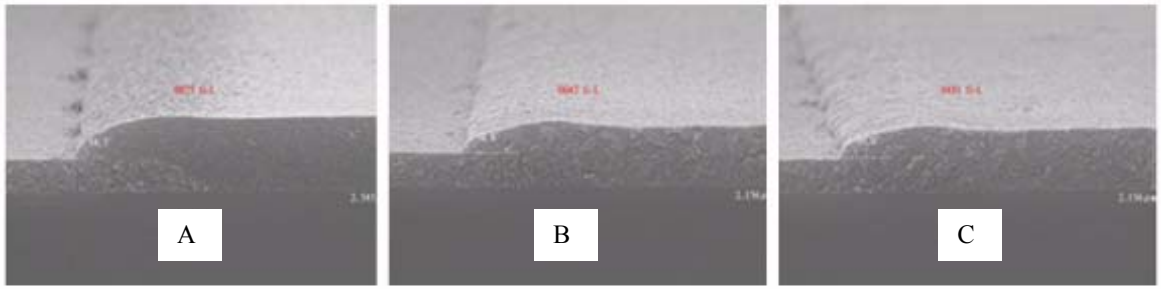


圖六 R 光阻-OVEN 230°C/1,716 秒

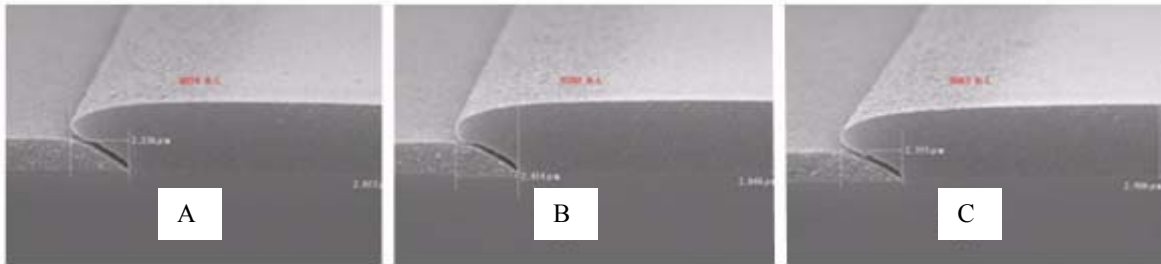


圖七 G 光阻-顯影後 SEM 下之外觀

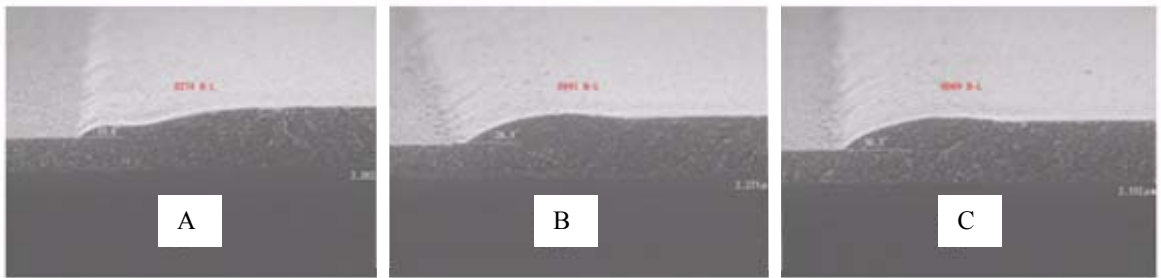




圖八 G 光阻-OVEN 230°C/1,716 秒



圖九 B 光阻-顯影後 SEM 下之外觀



圖十 B 光阻-OVEN 230°C/1,716 秒

## 2. 製程改善實驗階段之測試狀況

### (1) 第一次縮短固烤製程時間之測試結果

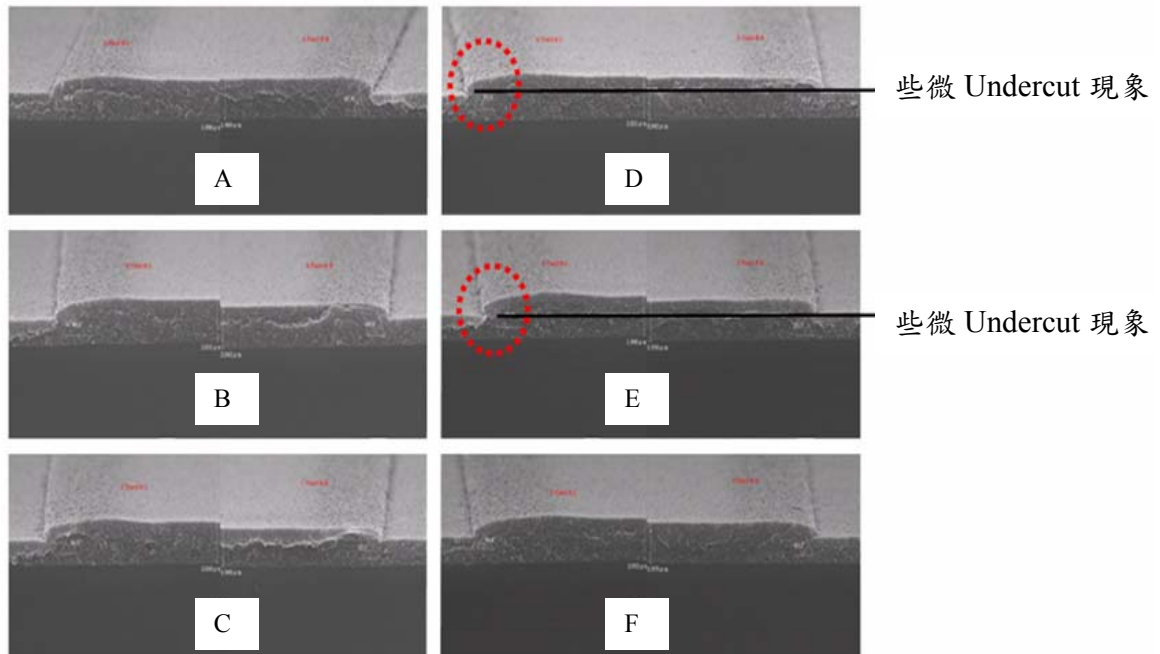
第一次實驗組之 OVEN 製程參數設計對照，如表一所示。

表一 第一次實驗組之 OVEN 製程參數設計對照

光阻	變更前溫度	變更前時間	變更後溫度	變更後時間
R	230°C	1,716 秒	230°C	1,232 秒
G	230°C	1,716 秒	230°C	1,232 秒
B	230°C	1,716 秒	230°C	1,496 秒

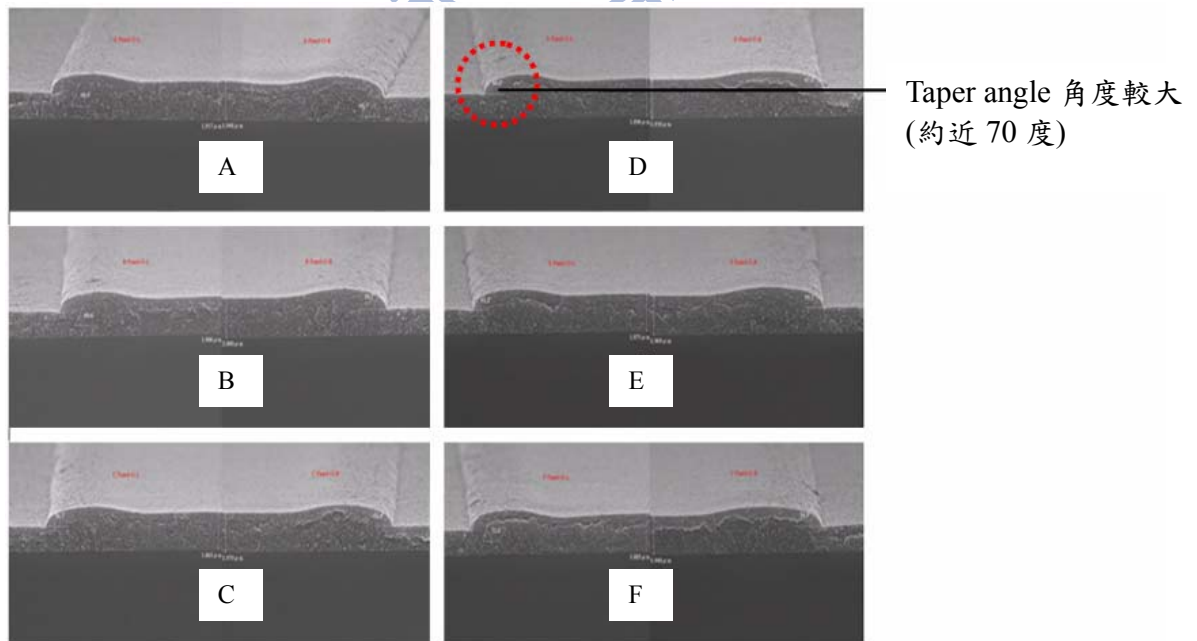
實驗結果：

R 光阻-OVEN 230°C/1,232 秒：從光阻斷面分析 6 點位可發現，taper angle 狀況不佳且具些微 undercut 現象，如圖十一所示。



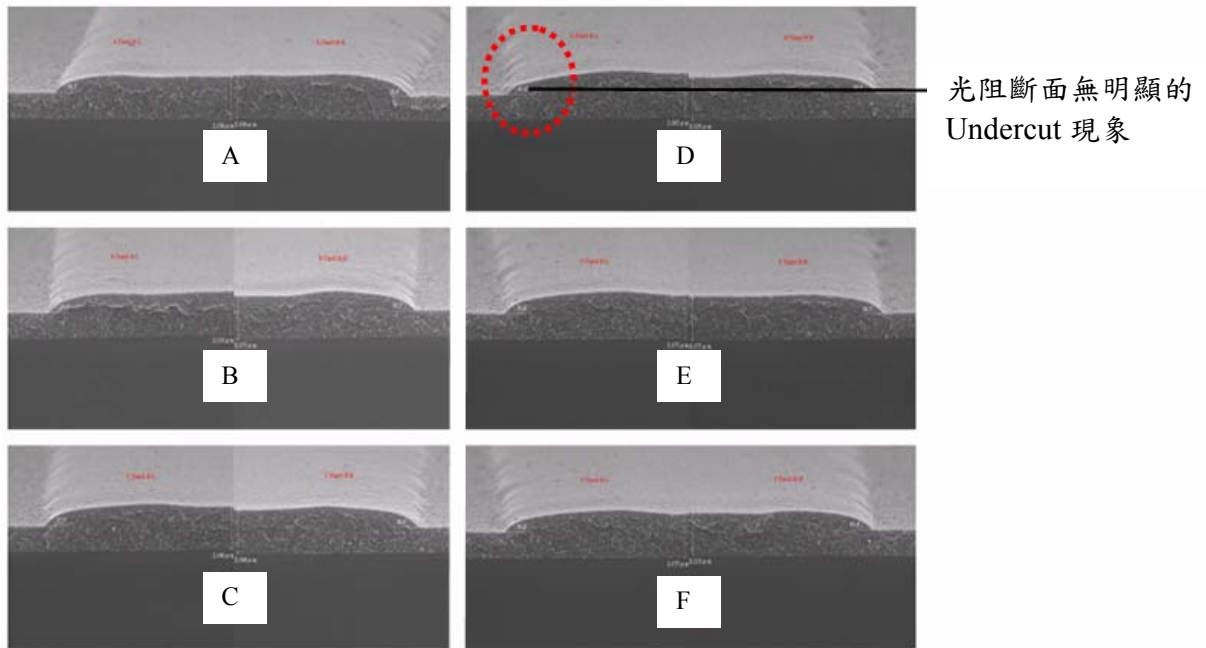
圖十一 R 光阻-OVEN 230°C/1,232 秒(依據光阻斷面分析 6 點位)

G 光阻-OVEN 230°C/1,232 秒：從光阻斷面分析 6 點位可發現，雖無明顯的 undercut 現象，但 taper angle 狀況不佳，如圖十二所示。



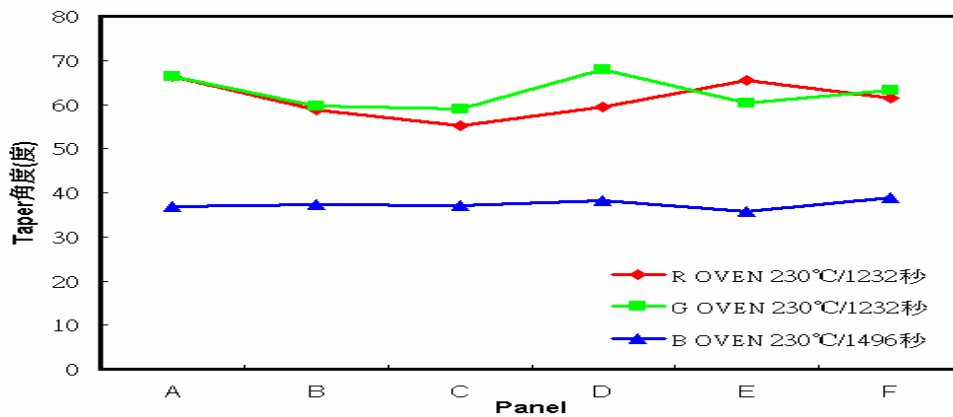
圖十二 G 光阻-OVEN 230°C/1,232 秒

B 光阻-OVEN 230°C/1,496 秒:從光阻斷面分析 6 點位可發現，無明顯的 undercut 現象，taper angle 狀況良好，如圖十三所示。



圖十三 B 光阻-OVEN 230°C/1,496 秒

在 SEM 分析圖的確認，則發現因光阻材料特性所致，R、G 光阻的 taper angle 會較大。但 R、G 光阻在此實驗已有產生 taper angle 不佳之 ISSUE；尤以 R 光阻之 undercut 現象最為明顯。不同 OVEN 固烤條件，例如 R 光阻(230°C/1,232 秒)、G 光阻(230°C/1,232 秒)所固烤後的光阻 taper angle 約在 53~70 度之間，與本研究所預期的理想值(< 60 度)並無法有效達成，但 B 光阻(230°C/1,496 秒)所固烤後的 taper angle 約在 40 度，如圖十四所示。由圖顯示，光阻在高溫固烤時間適度延長之下，可得到較佳之 taper angle。



圖十四 RGB 光阻於 OVEN-230°C 條件下-不同時間對 Taper angle 的影響

## (2)第二次縮短固烤製程時間之測試結果

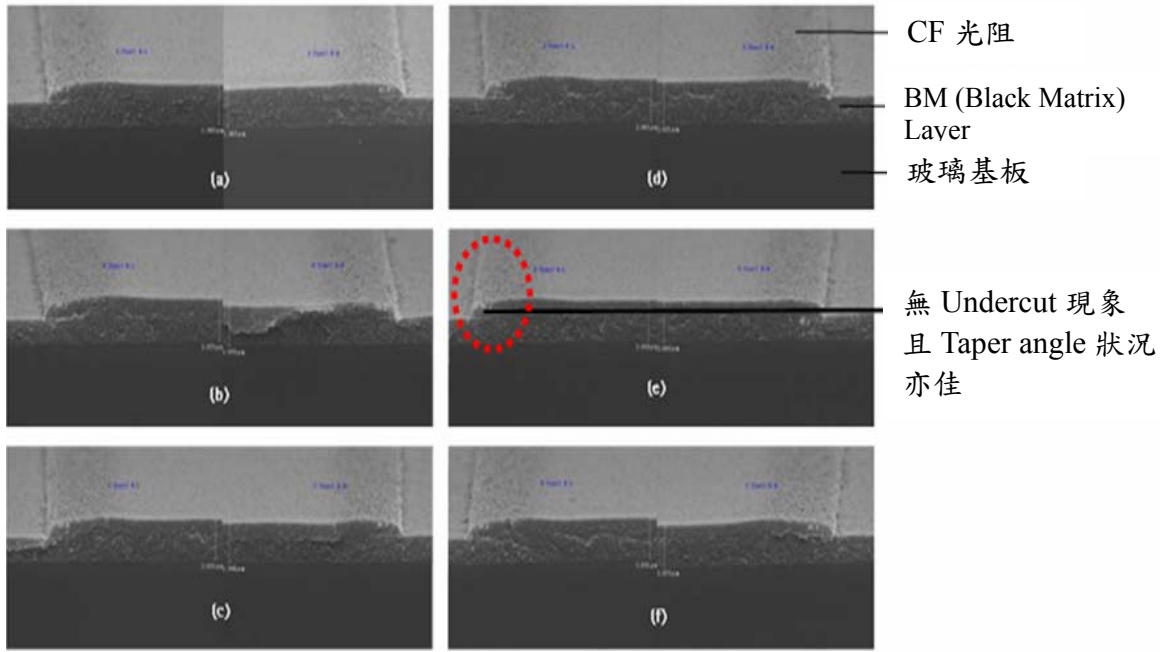
依據第一次縮短固烤製程時間之測試結果可知：在現行 R 光阻以及 G 光阻本質特性之下，若將固烤製程之製程溫度固定且縮短製程時間，將會產生光阻斷面之 undercut 現象。因此，在第二次之縮短固烤製程時間規劃中，將會嘗試提高固烤製程溫度同時縮短固烤製程時間，以期望藉由 OVEN 製程溫度補償的優化測試及光阻高分子流變特性，進一步改善 undercut 現象。表二為第二次實驗組之 OVEN 製程參數設計對照。

表二 第二次實驗組之 OVEN 製程參數設計對照

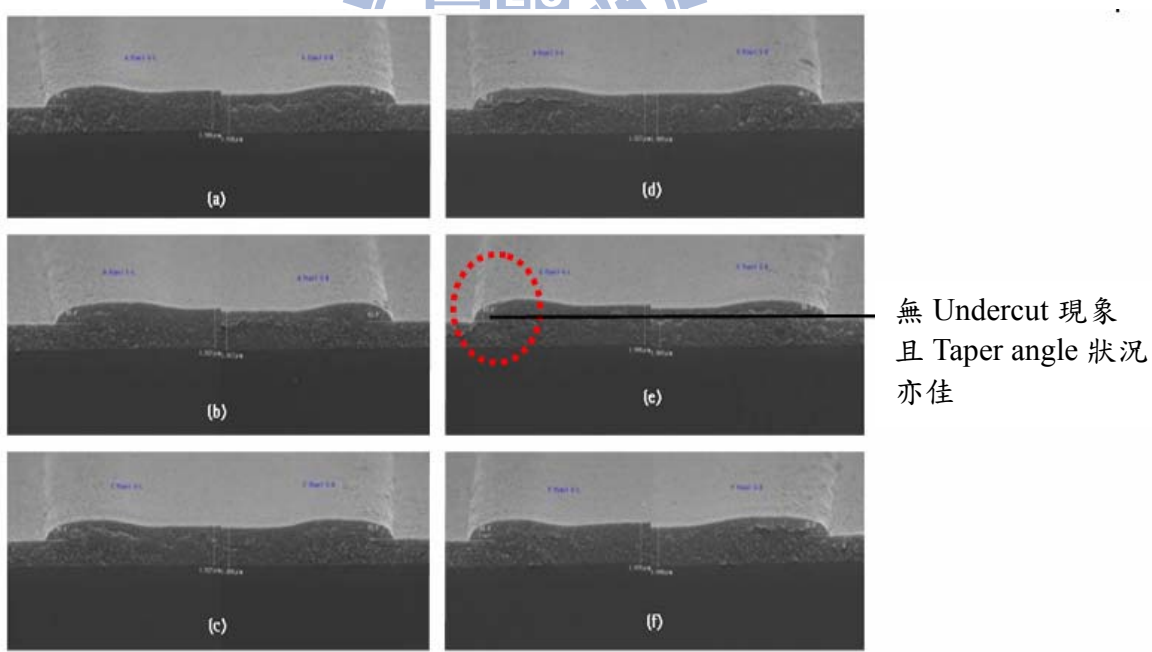
光阻	變更前溫度	變更前時間	變更後溫度	變更後時間
R	230°C	1232 秒	245°C	845 秒
G	230°C	1232 秒	245°C	845 秒
B	230°C	1496 秒	230°C	1496 秒

### 實驗結果：

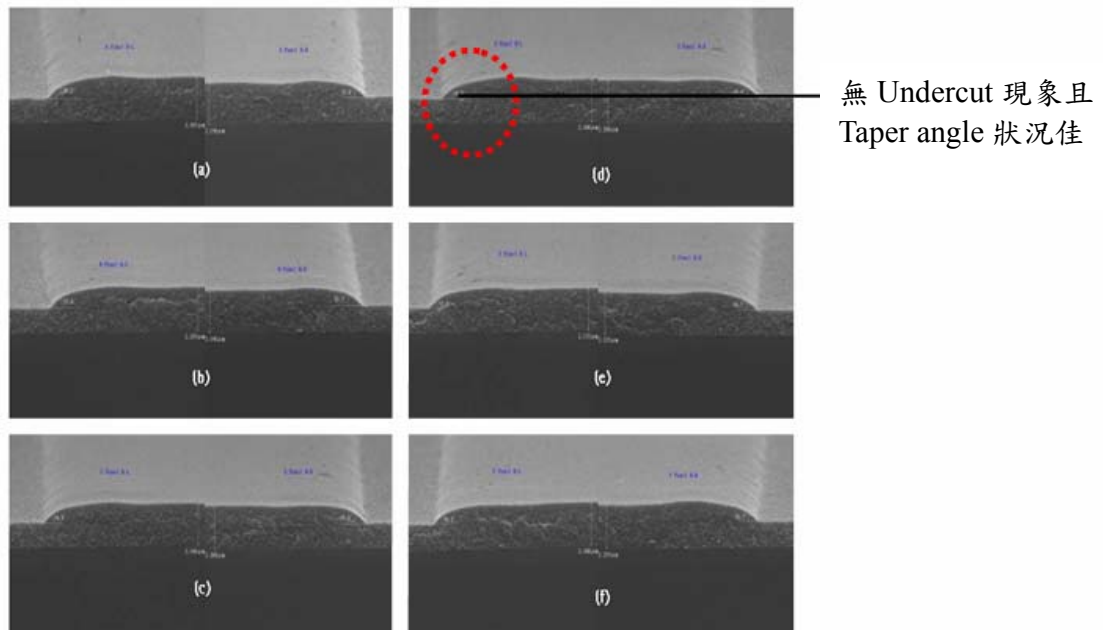
根據第二次之 OVEN 製程參數：R 光阻及 G 光阻之 OVEN 固烤製程參數均為 245°C/845 秒。從實際之 SEM 斷面解析圖可明顯看出，已無先前第一次實驗所出現 undercut 現象且 taper angle 狀況亦佳，如圖十五及圖十六所示；而 B 光阻-OVEN 230°C/1,496 秒之參數，如首次 OVEN 製程縮短，其結果具相同之再現性：無 undercut 現象且 taper angle 狀況佳，如圖十七所示(B 光阻 OVEN 固烤製程參數維持首次測試條件之原因：為保持 R 光阻及 G 光阻於大幅縮短固烤製程時間之測試條件下，可於 B 光阻 OVEN 製程時，再做較長時間之溫度補償)。



圖十五 R 光阻-OVEN 245°C/845 秒(依據光阻斷面分析 6 點位)



圖十六 G 光阻- OVEN 245°C/845 秒



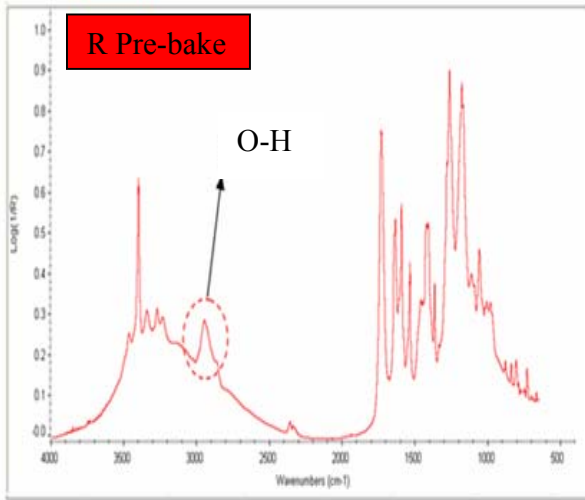
圖十七 B 光阻-OVEN 230°C/1,496 秒

以不同 OVEN 固烤條件，例如 R 光阻(245°C/845 秒)、G 光阻(245°C/845 秒)所固烤後的光阻 taper angle 約在 56~65 度之間，雖與所預期的理想值(< 60 度)有些微差距，但已較首次測試(約在 53~70 度之間)之狀況明顯為佳。B 光阻(230°C/1496 秒)所固烤後的 taper angle 約在 40 度；再次實務驗證，光阻在高溫固烤時間之適度的延長，將可得到較佳 taper angle。

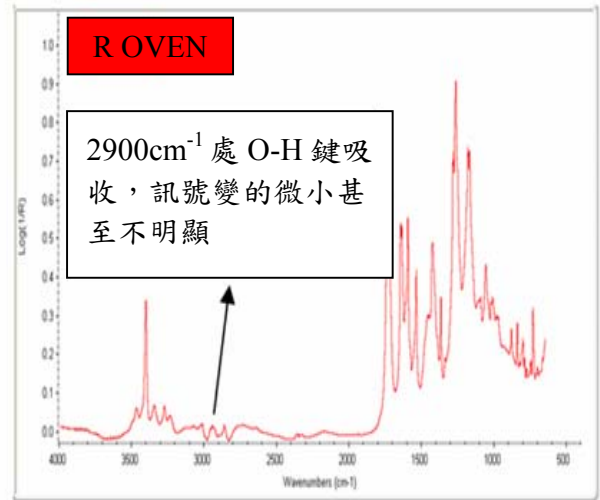
### (三)FTIR 分析

為探討光阻高分子流變特性，推判光阻受熱造成光阻高分子重新排列而產生流變現象，並可使光阻薄膜 C-O-H 鍵結受到高熱而重新排列，因高熱將薄膜中的水分子蒸發，導致薄膜中多餘的 O-H 鍵減少，使光阻薄膜形成更緻密的結構(圖十八至圖二十三)，光阻於塗佈後進行 80°C 之 Pre-bake 後，經過 FTIR 分析，發現在  $2,900\text{cm}^{-1}$  左右有 O-H 鍵結吸收訊號；在經過高溫 230°C 之 OVEN 固烤後，發現原  $2,900\text{cm}^{-1}$  處 O-H 鍵吸收訊號變得微小甚至不明顯，顯然光阻層內水分子受高熱而蒸發，此說明光阻薄膜 C-O-H 鍵結受到高熱而重新排列，排列的行為相當於流變現象。

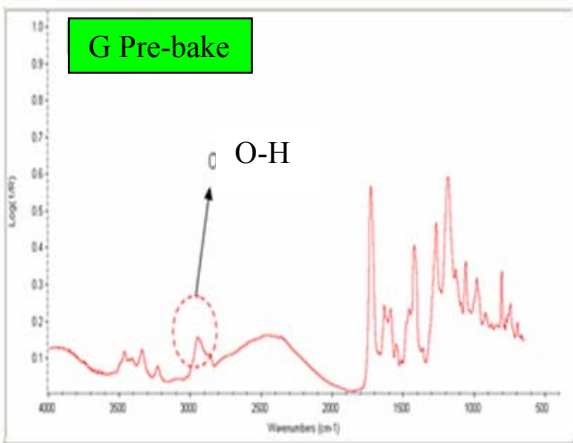




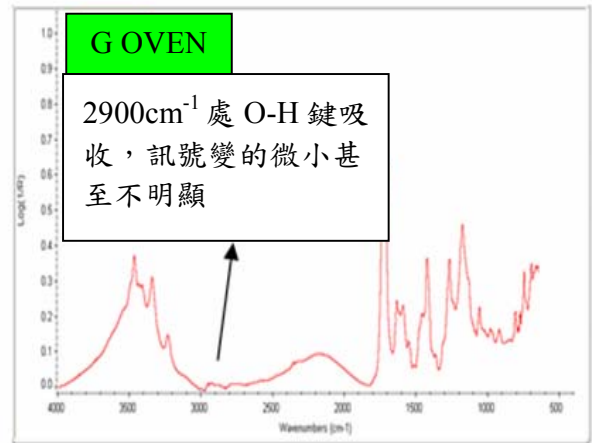
圖十八 R 光阻經 Pre-bake 後 FTIR 圖形



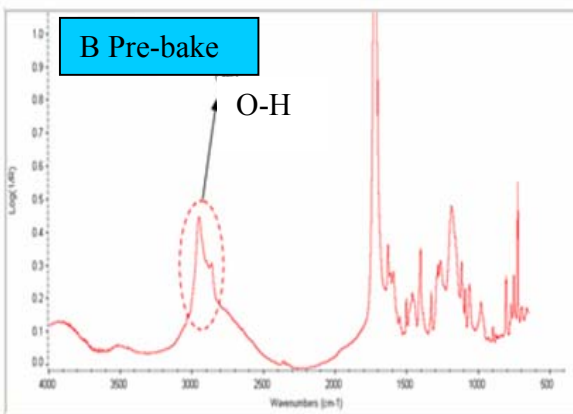
圖十九 R 光阻經 OVEN 後 FTIR 圖形



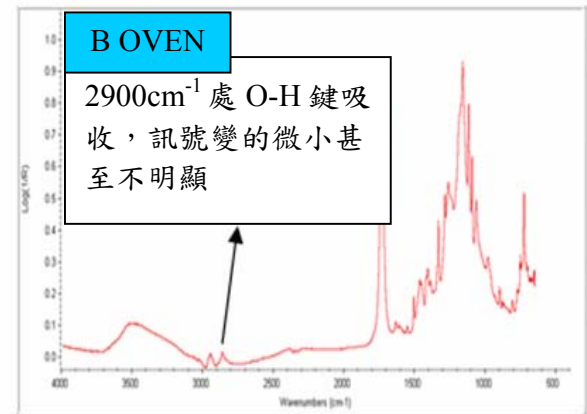
圖二十 G 光阻經 Pre-bake 後 FTIR 圖形



圖二十一 G 光阻經 OVEN 後 FTIR 圖形



圖二十二 B 光阻經 Pre-bake 後 FTIR 圖形



圖二十三 B 光阻經 OVEN 後 FTIR 圖形



#### (四)實驗結果之信賴性分析

此次利用彩色光阻高分子流變特性縮短固烤製程時間評估之改善實驗結果，雖然透過 SEM 之分析已可符合預期效應外，為更加確保後續量產之品質穩定性，尚須進行相關信賴性分析，而其中，將以外觀、分光特性、附著性等做為判定之主軸；經信賴性分析後，其相關測試數值結果，均判定為合格。

#### 五、結論與建議

本研究最大的貢獻即成功改變彩色濾光片固烤製程之 OVEN 製程條件(含設定時間、設定溫度)，並大幅縮短 50% OVEN 製程所需稼動時間，且在不影響 RGB 光阻的色度、附著力，以及通過相關信賴性測試前提下，所生產之產品均能合乎品質要求標準，因此大幅減少機台做動所需之能耗，進而減少生產成本，其競爭力亦能大幅提升。

#### 六、實驗過程之注意事項

本實驗著重在探討光阻 taper angle 大小，以及各色光阻層於 OVEN 製程後之 undercut 現象，同時對於後續製程之 ITO 導電效果、液晶流動有相對的影響性。在高溫條件下，若固烤時間不足，容易在顯影後光阻層出現側蝕(side etching)，也就容易出現 undercut 現象，要如何掌握較適當的固烤條件，是本研究的研發重點。

#### 七、未來展望

由本研究得到的結果證明，作者藉以提高 OVEN 製程溫度並同時縮短 OVEN 固烤製程時間，對於光阻的 taper angle，以及衍生相關品質不良，可獲得實質之品質改善並可降低生產 tact time，進而提升產品的產出量。後續可在不影響產品品質前提下，嘗試改變光阻材料結構，朝更低溫、更短的製程時間方向探討，不僅可減少水、電的功率消耗，亦可增加產出量，提升業界之競爭力。