

# 國立交通大學

平面顯示技術碩士學位學程

碩 士 論 文

鋁鈹與鉬鈮合金應用在 Touch Panel 蝕刻製程之研究

Study of AlNd and MoNb Alloys  
in the Application of Touch Panel Etching Process

研 究 生：林子祥

指 導 教 授：林宏洲 教授

中華民國九十九年十二月

鋁鈹與鈳鈷合金應用在 Touch Panel 蝕刻製程之研究

Study of AlNd and MoNb Alloys in the Application of Touch Panel Etching Process

研 究 生：林子祥

Student : Tzu-Hsiang Lin

指 導 教 授：林宏洲

Advisor : Hong-Cheu Lin

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

Flat Panel Display Technology

November 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十九 年 十二 月

學生：林子祥

指導教授：林宏洲教授

國立交通大學平面顯示技術碩士學位學程碩士班

### 摘 要

科技日新月異，市面上電子商品琳瑯滿目。綜觀所有電子產品中，觸控面板為目前最夯的產品之一。因為觸控式的產品，在人機介面上是為最直接的操作方式並且廣為市場所接受。因為產品長時間經過手指直接觸摸以及使用環境多為車用電子、餐飲界、工廠等等，所以觸控式面板使用的環境較為嚴苛。所以如何抵抗潮濕環境造成的損耗為產品設計時的主要課題。

觸控面板製程當中金屬製程容易因為環境因素導致腐蝕。因此在金屬層材料的選用上就顯得非常重要。在研究初期，我便針對相關抗腐蝕材料選用上進行研究。然後發現在 Mo 金屬中加入 10at% Nb 具有極佳的抗腐蝕效果。在使用這樣的材料時，我們發現該材料不容易被蝕刻也不容易得到我們所需要的蝕刻輪廓。該材料在觸控面板蝕刻製程的研究極少，所以進行 MoNb 與 AlNd 觸控面板蝕刻製程研究就很重要。

建立 MoNb 蝕刻特性模型、研究蝕刻輪廓異常現象主因、找尋最佳蝕刻製程條件得到最佳蝕刻輪廓是本篇論文研究的主要目的。我們可以建立一套 MoNb 與 AlNd 合金的蝕刻特性系統以及修改蝕刻製程條件獲得最佳蝕刻輪廓。最後此篇研究建立了改善的觸控面板蝕刻製程而避免不必要的反覆試驗！

Student : Tzu-Hsiang Lin

Advisors : Dr. Hong-Cheu Lin

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

### ABSTRACT

New science and technologies have emerged recently and the electronic commodity full of interest. Among all electronic products, touch panel is one of the present hand products. Because touch panel in the man-machine interface is the most direct operation mode, and the market accepts widely. The environment of operating touch panel is severer, because the products are touched by fingers long time and its operating environment including vehicle electronics, dining, and factory.etc. The main topic for product design is to resist the corrosion induced by the humid environment.

The metal layer in touch panel process is easy to corrode due to environmental factors. Therefore, the selection of the material in metal layer is important. In the beginning, I studied the anti-corrosion of metal layer materials. Then, Mo alloy with 10at% Nb has been found to possess the extremely good anti-corrosion effect. When using such material, we discovered that it was not easy to be etched and it's not easy to be made into the desired profile. The investigation of such material in touch panel etching process is few, so it's important to study the alloys of AlNd and MoNb in the application of touch panel etching process.

Establishing the model of MoNb etching characteristic, researching principal factors of abnormal etching profile, and finding the best etching process condition to obtain the best etching profile are the main researching goals of this study. We can build up a systematic etching characteristic in AlNd and MoNb alloys and modify the etching process conditions to acquire the optimum etching profile. Finally this study can develop an improved touch panel etching process to avoid some trial-and-error procedures!

## 誌 謝

MoNb 材料導入電容式觸控面板當中對於 Metal Wet Etch Process 來說為一嚴峻之挑戰。MoNb 材料特性多為 Target 靶材廠商專利而且資訊相對不透明因此在製程開發初期資料蒐集極為不易。在指導教授林宏洲博士耐心教導實驗研究的方法以及技巧下，對於身為在職專班學生的我無疑受用無窮也才讓研究能順利進行。除此之外，群創光電楊協理、朱廠長的授權以及大力支持，才讓 MoNb 的實驗能夠順利在工廠設備上進行。這當中當然還需要許多同事的協助，例如薄膜工程部以及黃光工程部的協助讓實驗控片能順利產生、蝕刻工程部的同仁協同設備安排調整讓實驗能順利進行、測試工程部協調 SEM 設備才能讓實驗結果產生明確的資料與佐證、製造部同仁的安排才讓實驗能順利排入產線。

身為交通大學平面顯示技術在職專班學生的我對於如何兼顧事業、家庭、與課業實在是一項極大的挑戰。幸運的是在老婆的大力支持下，犧牲了平日下班時間以及假日休息時間進行課業的研讀以及論文資料的蒐集。並利用許多假日時間甚至是過年休假到公司進無塵室內進行實驗。最後看到實驗結果一一出爐，並與預期方向相同著實令人興奮。特別是再利用現行 TFT-LCD array 機台直接進行改造與製程變更達成生產電容式觸控面板之製程需求，對個人來說是一個很大的成就感。

此篇論文研究，實能提供未來應用 MoNb 材料的工程人員一個參考的方向以及更容易達成製程條件的方式縮短製程驗證時程。感謝在這篇論文研究中所有幫助過我的人！特別是默默支持我的老婆、家人。很高興我能順利完成學業達成夢想！謝謝！

# 目 錄

中文提要	.....	i
英文提要	.....	ii
誌謝	.....	iii
目錄	.....	iv
符號說明	.....	v
一、	緒論.....	1
1.1	鋁鈹合金(AINd)在觸控面板之應用.....	1
1.2	鉬鈮合金(MoNb)在觸控面板之應用.....	2
1.3	文獻回顧.....	5
1.4	蝕刻技術.....	8
1.5	電化學反應.....	14
二、	研究內容與方法.....	17
2.1	觸控面板金屬層蝕刻製程規格要求.....	17
2.2	實驗設備介紹.....	18
2.2.1	Al Etchant(HNO <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> COOH) 配置方式.....	18
2.2.2	濃度管理系統簡介 (Concentration Management System).....	19
2.2.3	濕蝕刻設備簡介.....	20
2.2.4	AFM 原子間力斷差量測儀原理介.....	21
2.3	蝕刻速率測試方法.....	22
2.3.1	蝕刻率測試片製作.....	22
2.3.2	蝕刻率量測方式.....	22
2.4	實驗方法.....	24
三、	實驗結果與討論.....	26
3.1	蝕刻率實驗研究結果分析.....	26
3.2	MoNb 單層結構 Taper Profile 實驗結果與討論 .....	40
3.3	MoNb、AlNd、MoNb 三層結構蝕刻製程之研究.....	47
3.4	最佳化條件.....	57
四、	結論.....	59
參考文獻	.....	63
附錄一	.....	65
附錄二	.....	66

## 符 號 說 明



Taper U%	: Taper Uniformity
at%	: 原子百分比
wt%	: 重量百分比
K2	: Calibration coefficient
B1	: Absorbance (abs)
G1	: Sample density
$E^0$	: 電極電位
Scm	: 標準毫升/分鐘
$R_1$	: 外在電解液阻值
$R_2$	: 鈍化層阻值(代表受測物)
$Q_1$	: 鈍化層寄生電容(代表受測物)
$R_{ct}$	: Charge transfer resistance
$Q_{dl}$	: Double layer capacitance
n	: 此為一指數提供了與表面粗糙度的關係
R	: 理想氣體常數(8.314)
T	: 絕對溫度
F	: 法拉第常數(96500)

## 一、 緒論

電容式觸控面板製程技術中，金屬導線廣泛應用於外圍線路區以及 ITO Pad 橋接，故其應用之金屬材料特性與產品效能表現上息息相關。目前 TFT Array 以及 Touch Panel 相關金屬導線應用之材料，以 Al 及 Al 合金，Mo 及 Mo 合金為主。

觀察近期文獻以及研究，多為 Al 合金以及 Mo 合金在材料合成之技術方面之研究，由於筆者為 TFT Array 及 Touch Panel Etch Process Engineer 之工作背景，深感相關材料於蝕刻特性上之研究與產品表現關係甚深但研究文獻較少。故著手針對上述材料之蝕刻製程特性進行探討。在蝕刻製程當中，主要研究特性概分為下列幾項：1. 蝕刻率 2. 蝕刻均一性 3. 傾斜角 4. 蝕刻後材料輪廓。故本研究將先針對單一金屬材料之蝕刻特性進行理論與實務研究探討。目的在於透過本論文研究，讓相關金屬在於蝕刻製程之表現上能有一完整之探討。並透過理論與實務工廠經驗相結合，使蝕刻製程可以遵循一既定準則進行製程調整。改善目前工廠以經驗調整，因而造成良率以及產品品質提升時程過長之問題！

電容式觸控面板製程與 TFT LCD Array 製程許多製造過程與製造技術相仿。但針對各製造商製造流程與設計不同等因素，大略可以分為 ITO First 以及 Metal First 兩種製造處理流程且其考慮的製程條件會有所差異。考量到目前觸控式面板所應用的產品層面相當多元，舉含手機、NB、車用電子、餐飲等多元化應用，產品所面對的環境相對較為嚴苛，故製造商無不盡力開發出適合環境應用可靠度較佳之產品。

### 1.1 鋁鈹合金(AlNd)在觸控面板之應用

鋁金屬元素在地球中蘊含豐富，其儲量約為地殼重量的 7.45%。其重量輕、高強度、耐蝕性佳、熱以及電導性高易製造等特性，使得在工業上的應用廣泛。

TFT LCD Array 之閘極材料以及 Touch Panel 之金屬導線最初以鉻為主，但隨著環保意識抬頭，該材料逐漸由歐洲開始禁止使用。因此找尋替代材料代替鉻之角色因應而生。再者，無論是 TFT LCD 或是 Touch Panel 之產品應用，有逐漸走向大尺寸之趨勢。故所需要之替代金屬導體電阻率需低，與玻璃基板之附着力需高，需要較佳之圖案化能力以及符合經濟效益。故鋁及其合金遂成為 Array 以及 Touch Panel 應用最廣泛之金屬材料。但其金屬特性中，Hillock 現象為其缺點。純鋁金屬在 Array 及 Touch Panel 高溫製程中(如化學氣相沉積或高溫 Anneal)會產生晶粒向外擴張之情形，而造成薄膜表面凸起如山丘之現象。主因為鋁與玻璃膨脹係數不同，因此在介面有因熱能產生造成應力遷移之現象。為解決此現象，在純鋁薄膜上覆蓋其他金屬如鈾或金入稀土族元素如鈹。

## 1.2 鉬鈮合金(MoNb)在觸控面板之應用

TFT Array Metal 以及 Touch Panel 金屬導線，原採用之材料為鉬 Mo。但因使用環境因素以及製程環境差異，Mo 氧化掏空影響到產品良率甚鉅。此一現象在台灣面板廠特別明顯，因為面板半成品完成後大多經由海運運往中國大陸或是歐美國家進行組裝，運送距離、包裝方式、儲存方法均影響到產品良率，特別是其運用的金屬材料 Mo 有氧化的問題導致產品良率降低(相關 RA 實驗資料請參考圖 1)。因此金屬材料商開始研發更能抗蝕之金屬材料。

由日立金屬株式會社提供之資料顯示[1]MoNb 有高耐濕性，膜應力與 Mo 接近，亦可使用現行 Al Etchant( HNO<sub>3</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+CH<sub>3</sub>COOH+H<sub>2</sub>O 混酸) 進行蝕刻製程[5]，遂本論文研究導入此材料進行製程開發與實驗討論。

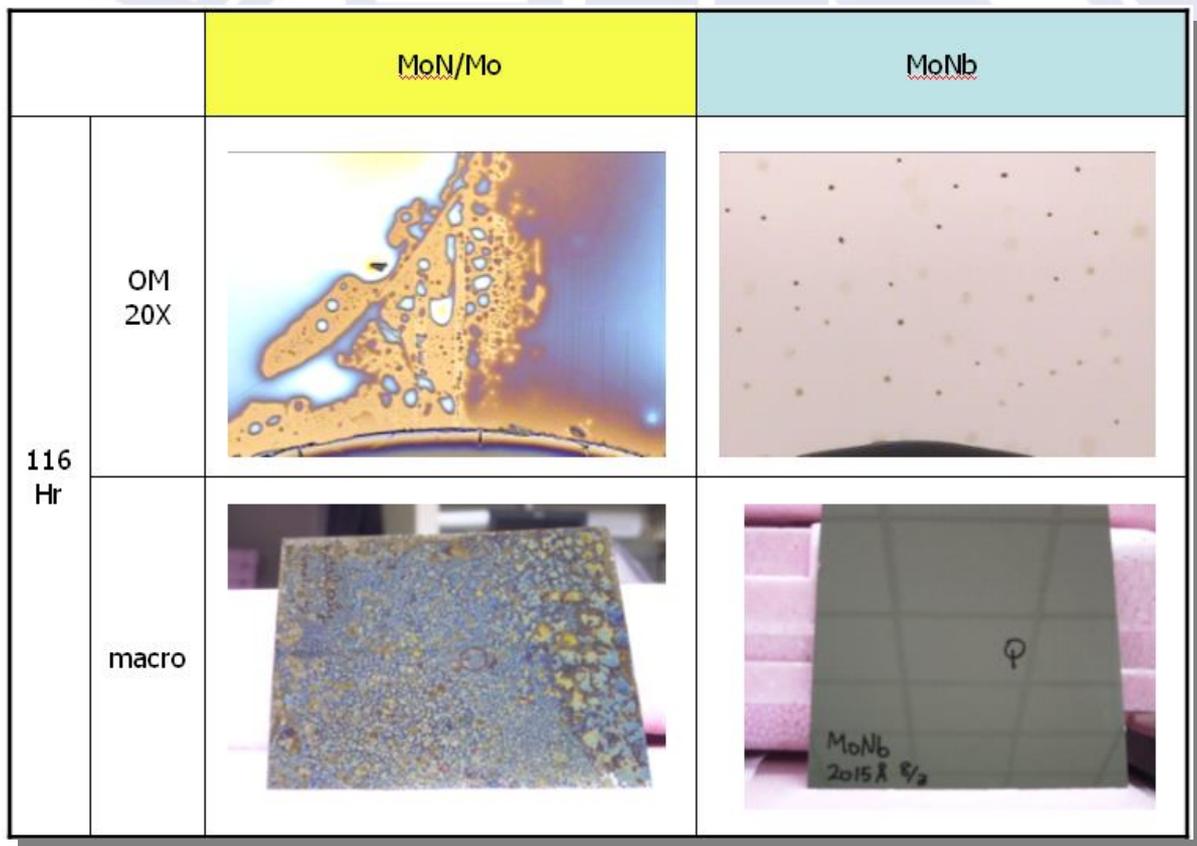


圖 1-1 、RA 條件(70°C, 80% 溼度)經過 116hrs 後 Mo 與 MoNb 比較圖。

## Mo-Nb合金：高耐濕性

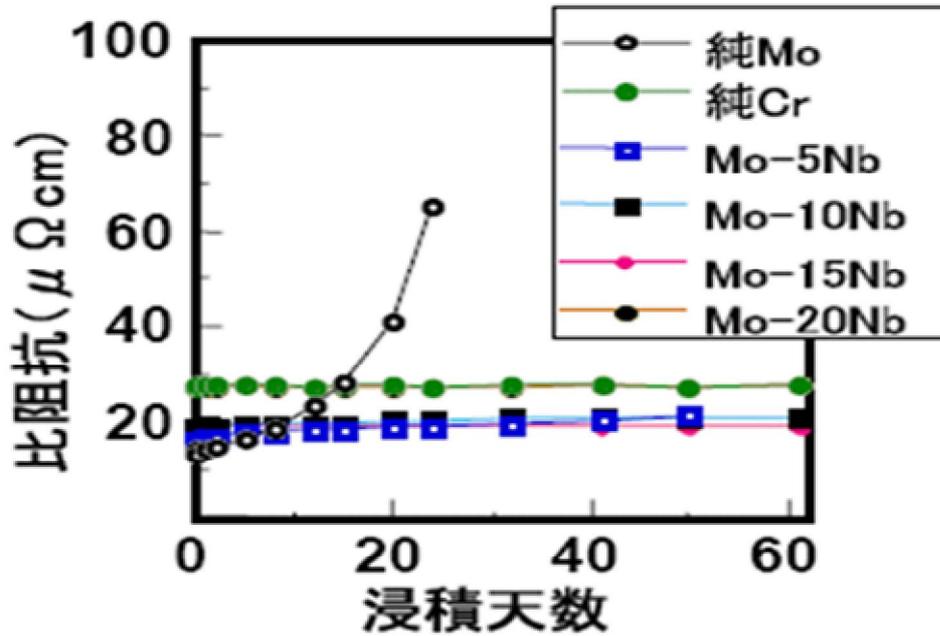
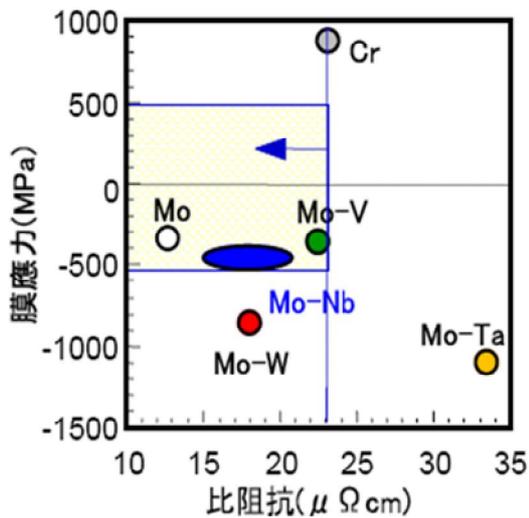


圖 1-2、MoNb 高耐濕性阻抗變化比較圖。

資料來源：日立金屬株式會社

## 金屬膜的比阻抗、膜應力Map



### Mo-Nb合金 (5~10Nb)

- 1) 阻抗值：與Cr同等以下
- 2) 膜應力：與Mo同等
- 3) 比Mo高耐濕
- 4) 可與Al系蝕刻液搭配使用

圖 Mo合金膜的比阻抗與膜應力

圖 1-3、Mo 合金膜的比阻抗與膜應力

資料來源：日立金屬株式會社

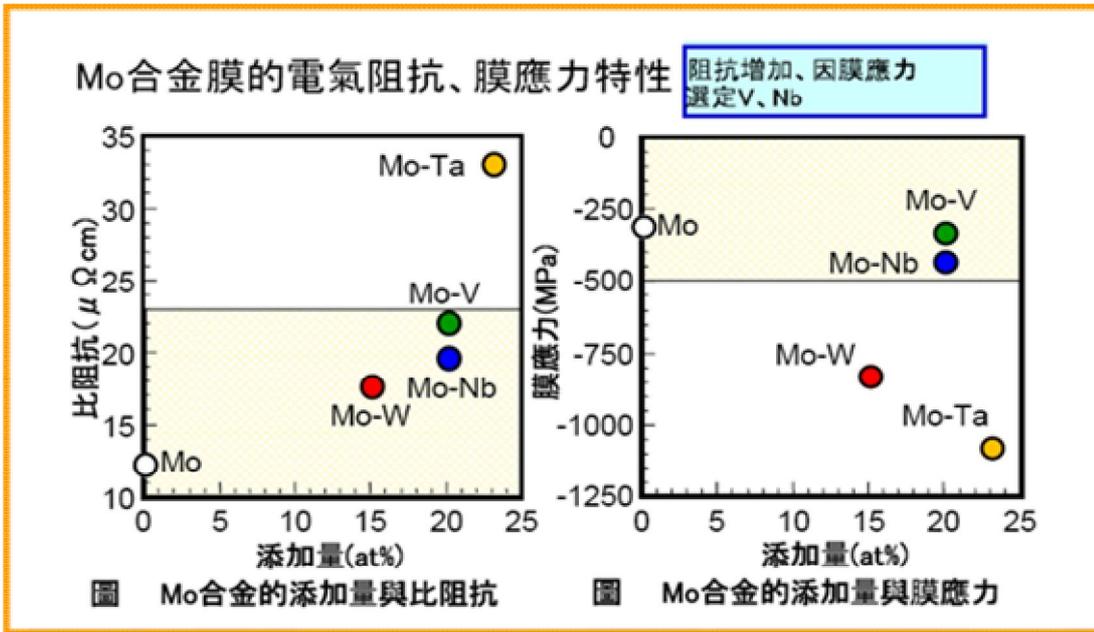


圖 1-4、Mo 合金的添加量與比阻抗、膜應力圖

資料來源：日立金屬株式會社

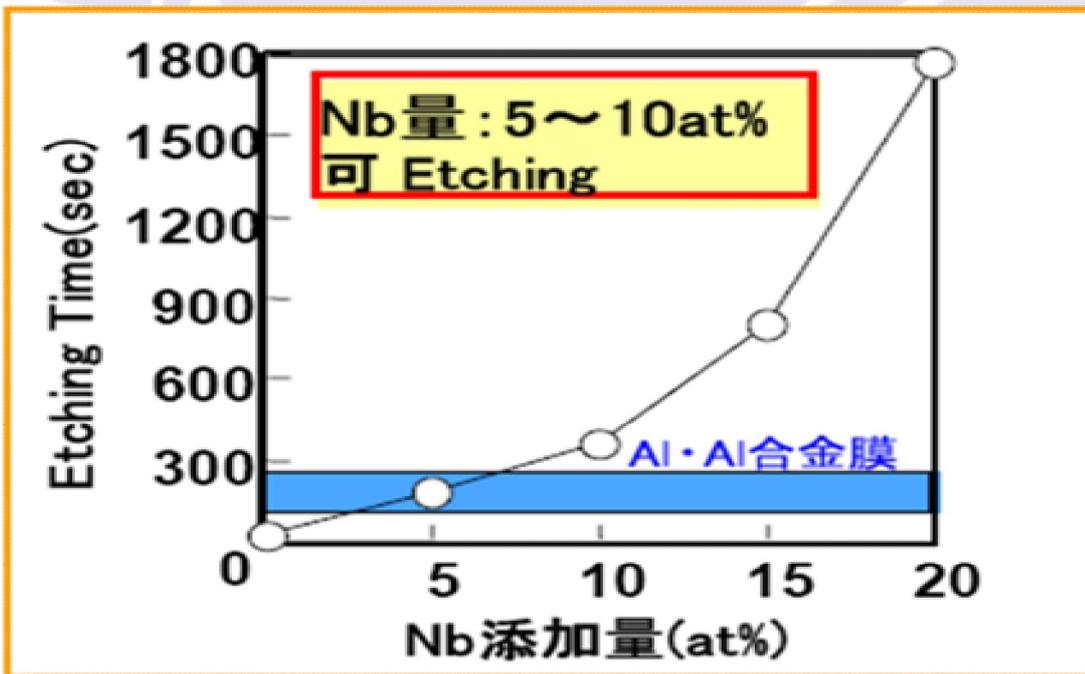


圖 1-5、Nb 在 Mo 合金添加量與蝕刻時間關係圖

資料來源：日立金屬株式會社

### 1.3 文獻回顧

1.3.1 搜尋相關文獻，Touch Panel 一詞最早出現在 1971 年 Nuclear Science “SLAC CONTROL ROOM CONSOLIDATION USING LINKED COMPUTERS” 中。此時之 Touch Panel 僅應用在 CRT 上並且只是  $10 \times 13$  矩陣進行運算，且當中常有錯誤產生。隨著科技日新月異，搭上 Apple iPhone 風行全世界。Touch Panel 的應用將產生爆炸型的成長。其相關應用以及基本分類在“平面面板顯示器基本概論” [6] 中也有基本之介紹。

1.3.2 有關 Mo、MoNb 相關特性研究，可在 2006 “The wet corrosion of molybdenum thin film - Part III: The effect of Ti and Nb” [20] 中發現，Mo : 95at% 參雜 Nb : 5at% 之合金以及 Mo : 90at% 參雜 Nb : 10at% 之合金與純 Mo 合金相比較有較佳之抗腐蝕效果。而如何將抗腐蝕效果量化？查詢文獻後發現可採 EIS 實驗方式進行，本文將針對 EIS 實驗方式與結果進行簡述。

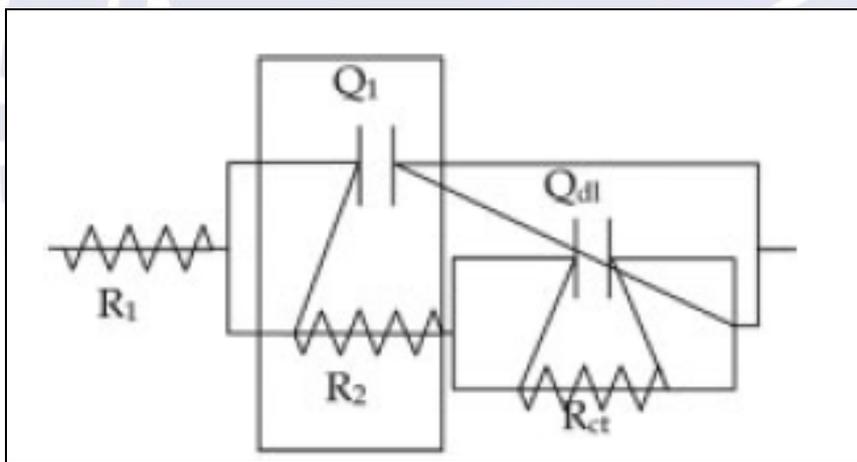


圖 1-6、EIS 測試方法等效電路示意圖

資料來源：[20]

EIS 實驗方法被運用在測定金屬之腐蝕狀態分析，測定等效電路如圖 3-1 所述。其符號代表意義如下：

$R_1$ ：外在電解液阻值。

$R_2$ ：鈍化層阻值(代表受測物)。

Q1：鈍化層寄生電容(代表受測物)。

除此之外  $R_{ct}$ 、 $Q_{dl}$ 、 $n$  三項指數觀察到腐蝕能力差異性。相對應關係如下：

$R_{ct}$ ：Charge transfer resistance 與瞬間腐蝕率成一反比關係。

$Q_{dl}$ ：Double layer capacitance 為描繪電化學特性的指數，與測試物暴露在電解液中程度成一正比關係。

$n$ ：此為一指數提供了與表面粗糙度的關係。表面平滑代表  $n$  呈現一定值。當  $n$  減少代表表面粗糙度增加。

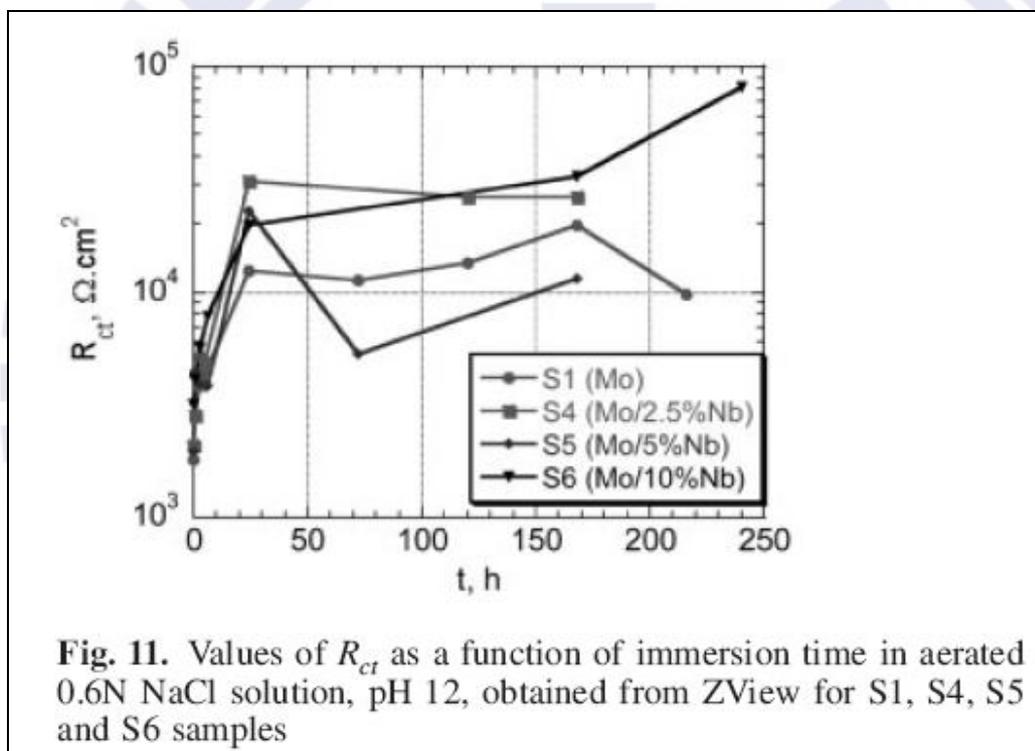


圖 1-7、EIS  $R_{ct}$  測試結果關係圖

資料來源：[20]

由圖 1-7 可知，S6(Mo/10%Nb)  $R_{ct}$  有隨時間越來越高趨勢代表腐蝕率降低；S1(Mo)  $R_{ct}$  有隨時間越來越低趨勢代表腐蝕率升高。而 S4(Mo/2.5%Nb) 抗蝕特性優於 S5(Mo/5%Nb)。

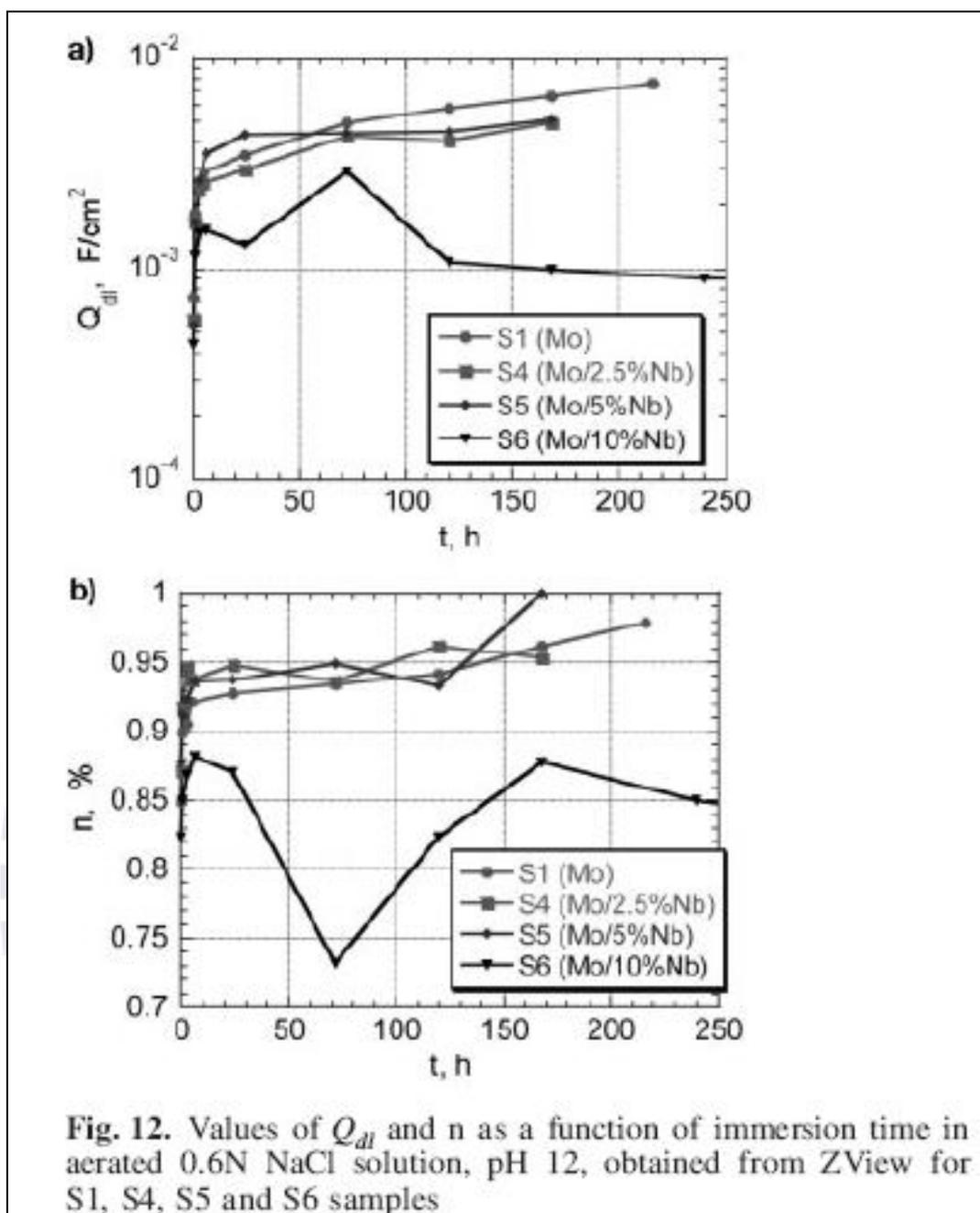


圖 1-8、EIS  $Q_{dl}$ 、 $n$  測試結果關係圖

資料來源：[20]

由圖 1-8 可知， $Q_{dl}$  中可觀察到 S1、S4、S5 特性接近，僅 S6(Mo/10%Nb) 有較低的值且與 S1、S4、S5 有明顯區隔。這在  $n$  值表面粗糙度也是有相同的趨勢。

綜合以上，可以發現在抗腐蝕特性上，滲雜 Nb10at% 對於純 Mo 來說有明顯差異的效果。且滲雜的比例至少要大於 10at% 才有顯著功效。這也是目前觸控式面板產品採用 MoNb 合金之主要原因。面對嚴峻的使用環境，例如手機、筆記型電腦、車用電子等，其環境多為室外。產品必須承受高低溫、濕度變化不同等應用環境。故產品抗腐蝕能力必須有效提升。

1.3.3 相關 Mo & Al Etch Rate 以及 Taper 研究在 BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY 中 Dissolution of Mo/Al bilayers in phosphoric acid[4] 提及可藉由 HNO<sub>3</sub> 濃度調整改變 Taper 蝕刻傾斜角。故本研究將針對 HNO<sub>3</sub> 濃度改變進行蝕刻率驗證以及觀察其 Taper 之變化。

在台北科技大學「鋁鈦與鈾鈮雙層閘極結構在蝕刻機制之邊緣輪廓及傾斜角研究」碩士論文中，提及 AlNd、MoNb 在不同鋁蝕刻液製程溫度、蝕刻方式進行 Taper 角度研究，故本研究將針對 HNO<sub>3</sub> 濃度、Spray、Puddle 秒數變化再進行研討。

## 1.4 蝕刻技術

### 1.4.1 相關蝕刻專有名詞介紹

目前應用於半導體相關產業的蝕刻技術，主要可分為濕蝕刻 (wet etching) 與乾蝕刻 (dry etching) 兩種。蝕刻製程名詞相關介紹如下：

(1) 蝕刻速率 (Etch Rate): 將被蝕刻物質移除快慢速度之監控量化參數。常用  $\alpha$ -Stepper 觸針式膜厚機或 AFM 原子間力斷差量測儀進行量測。

$$ER = \frac{\sum T_i / t}{N} \quad (5)$$

$i = 1 \sim N$

$T_i$ : 膜厚變化值

$N$ : 量測點數

$t$ : 蝕刻時間

(2) 均勻性 (Uniformity 簡稱 U%): 用以監控蝕刻速率在蝕刻區域上均勻性的參數。如果均勻性差代表某區域蝕刻完畢時，其他區域可能已經過度蝕刻。當蝕刻區域越大或是要求之製程規格更嚴苛時，該參數更加重要。

$$U\% = \frac{T_{i \max} - T_{i \min}}{2 \times \sum T_i / N} \times 100\% \quad (6)$$

$T_{i \max}$ : 膜厚變化最大值

$T_{i \min}$ : 膜厚變化最小值

- (3) 選擇比(selectivity): 蝕刻液在進行蝕刻時可能均會對於接觸到的物質進行蝕刻，故每種材質皆有其蝕刻速率。故選擇比即為不同材質針對同一蝕刻液(條件)蝕刻率比值。
- (4) 輪廓(Profile): 蝕刻後表面外觀輪廓，影響後續製程沉積薄膜覆蓋性，為本實驗製程重要控制項目。
- (5) 關鍵尺寸(Critical Dimension)及損失(Loss): 蝕刻後線寬及其變化量。通常黃光製程後之CD稱為ADI、蝕刻製程後之CD稱之為AEI。線寬變化量(CD Loss) =  $|AEI - AEI|$
- (6) 傾斜角(Taper): 為蝕刻後輪廓之重要參數之一，主要量測蝕刻後輪廓與水平之傾斜角。

#### 1.4.2 乾蝕刻與濕蝕刻製程比較

本論文研究主要針對濕蝕刻製程進行探討，故乾蝕刻技術不在此進行詳細介紹。僅列比較表進行特性比對。

蝕刻製程比較		
種類	乾蝕刻	溼蝕刻
主要反應	電漿反應	化學反應
反應型態	非等向性	等向性
蝕刻速率	慢	快
均勻度	佳(易控制)	差(難控制)
選擇比	小	大
CD Loss	小	大
硬體大小	小	大
造價	高	低
生產速度	慢	快
主要應用	AS_ET SD_N+_ET BP_ET	GE_ET SD_ET ITO_ET

圖 1-9、蝕刻製程比較圖

### 1.4.3 濕蝕刻製程技術

濕蝕刻為藉由適當之腐蝕性溶液對所欲移除(蝕刻)膜層利用化學反應來去除的製程。濕蝕刻的進行，通常先利用氧化劑，如矽、鋁蝕刻時的硝酸，將被蝕刻材料氧化，形成氧化物 (eg.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。再利用另一溶劑，如矽蝕刻中的氫氟酸 (HF)，鋁蝕刻中的磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )，來將此氧化層溶解，並隨溶液排除，然後新的氧化層再度形成，反覆前述步驟，如此便可達到蝕刻的效果。具有設備費用低廉、製程單純且產量速度快等優點。缺點是 CD loss 較大，不易將更微小的線寬控制得極為精準。對垂直向輪廓控制性較為嚴謹之製程須求，容易有底切 (under cut) 或突出 (overhang) 之現象發生。下圖 1-10 為假設同樣材質之蝕刻率為等向性時，Taper Profile 良好之現象。

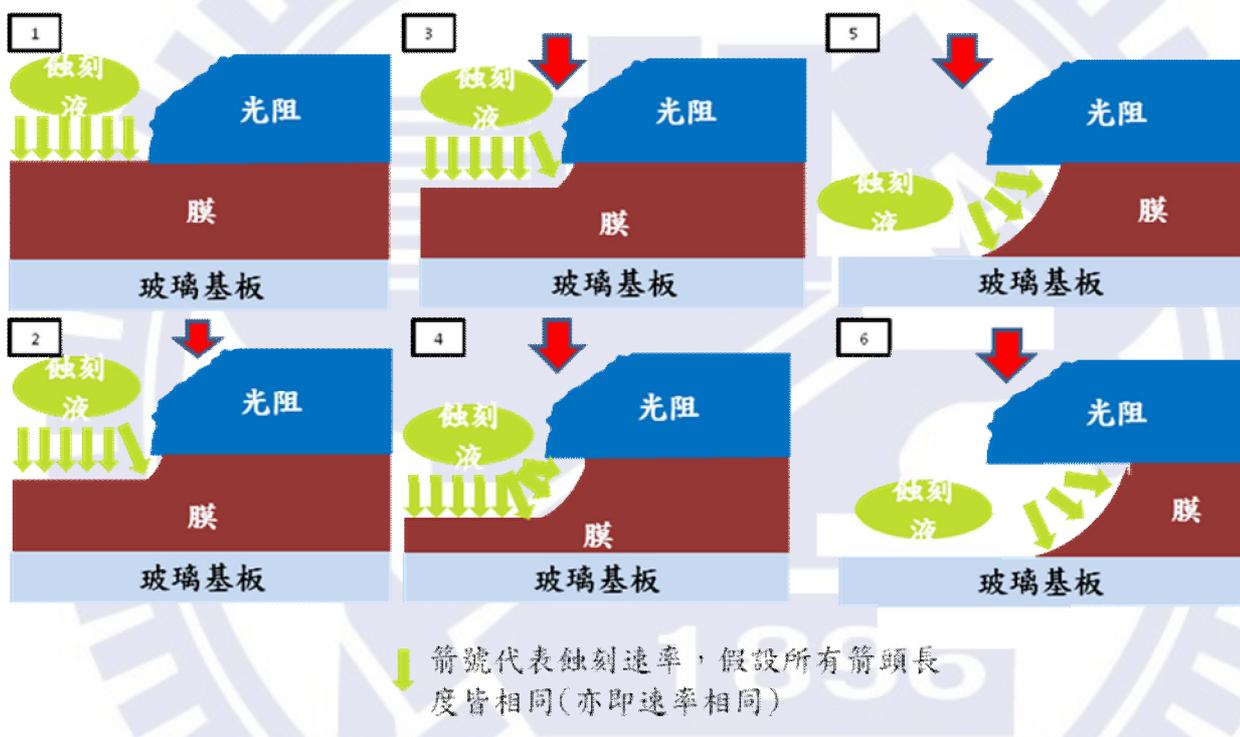


圖 1-10、等向性濕蝕刻流程圖

假設膜的蝕刻率完全相同，因蝕刻液等向性蝕刻特性可以如圖 3-5 表現般出現良好之 Taper。假設我們將膜的蝕刻率分為 X、Y 兩方向。定義 X 方向蝕刻率為  $ER_x$ 、Y 方向為  $ER_y$ 。則 Taper 角度為：

$$Taper = \tan\left(\frac{ER_y}{ER_x}\right)^{-1} \quad (7)$$

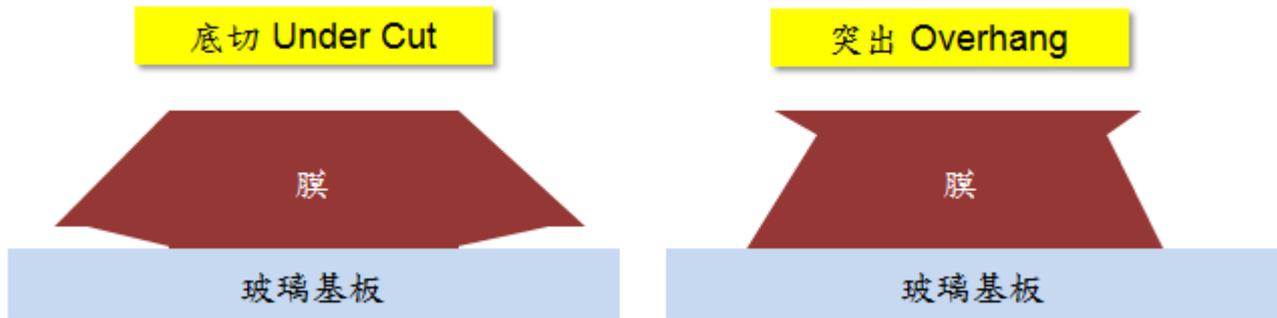


圖 1-11、常見蝕刻輪廓異常現象圖

假設膜的蝕刻率不均，即有可能出現不同 Taper Profile! 製程控制不良導致底切或是突出等異常現象!如圖 1-11 所示。當接近玻璃的膜蝕刻率較上層快時，就會出現底切 Under Cut 現象；反之如果較接近光阻的膜蝕刻率較慢，就容易出現突出 Overhang 之現象。

濕蝕刻反應過程大概可分為三個階段：(1) 反應物質擴散到欲被蝕刻材質的表面，(2) 反應物與被蝕刻薄膜反應，(3) 反應後的產物從蝕刻表面擴散到溶液中，並隨溶液被排出。在此三個階段中，反應最慢者就是蝕刻速率的控制關鍵，也就是說，該階段的進行速率即是反應速率。

控制濕蝕刻反應的主要參數有：溶液濃度、蝕刻時間、反應溫度及溶液的攪拌方式等四大項。溶液濃度加速了上述蝕刻作用時，反應物質到達及離開被蝕刻物表面的速度，而反應溫度則控制了化學反應進行的速率。溶液的濃度或是溫度越高，蝕刻速率也越快，但過高的蝕刻速率會伴隨著嚴重的底切現象、大尺寸均勻性不易控制以及 CD sigma 過高之疑慮。因此溫度、濃度、以及時間為互相關聯之濕蝕刻控制參數。另外，溶液的攪拌方式直接影響到的就是氣泡的產生以及停留與否。適當的攪拌，將使溶液內的反應物往薄膜表面所進行的質量傳遞(Mass Transfer)，不再完全依賴擴散作用進行，而可以藉著攪拌所提供溶液的對流，來提升反應物輸往薄膜表面的能力。

適當的攪拌(如下圖)，如：噴灑(Spray)以製造氣泡，擺動(Oscillate)及超音波震盪(Ultrasonic Agitation)，亦可適度的減輕底切現象的發生，因此攪拌的設計與控制，對濕蝕刻製程控制的影響很大。

目前常用之蝕刻方式可以分為下列三種，噴灑(Spray)、攪混(Puddle)、以及浸泡(dip)。各有其優缺點以及應用方式，簡介如下：

噴灑(Spray)：

主要應用噴嘴大量噴灑蝕刻液，進行主要蝕刻製程，因為藥液置換快速相對

蝕刻速率較快因此均勻性在 Spray 區域也較難控制。

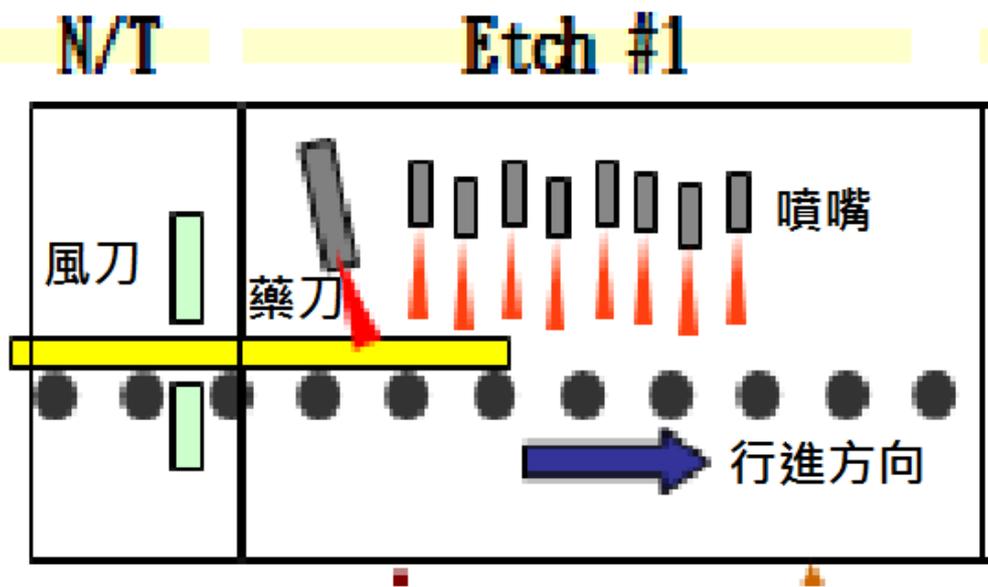


圖 1-12、Spray 設備示意圖

攪拌(Puddle)：

利用藥刀將蝕刻液均勻塗佈在玻璃基板上，塗佈完成後停留在該區域內進行蝕刻。因藥液有限置換速度慢故相對時速率較慢但均一性較佳。



圖 1-13、Puddle 設備示意圖

浸泡(dip)：

將玻璃基板浸泡在蝕刻藥液內進行蝕刻，蝕刻速率介在 Spray 跟 Puddle 間，優點是均一性佳，缺點是藥液充填時間較久，容易造成生產時間變成以及產品產

量伴隨下降問題。

## Etch #2

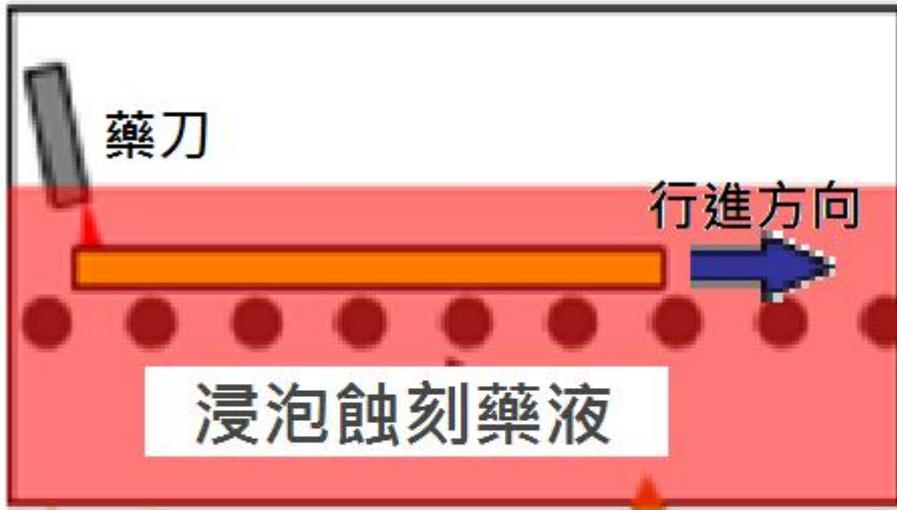
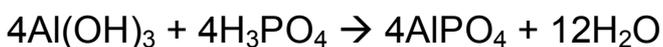
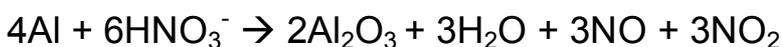


圖 1-14、dip 設備示意圖

以上三種方式可以隨著產品製程要求進行調配。鉬鈦與鋁鈦雙層結構之蝕刻中氣泡的存在具有其優缺點。優點:當上層鉬鈦蝕刻完成後，大面積鋁暴露在蝕刻液當中，鉬鈦與鋁鈦的面積形成相當大的差異，此差異會形成巨大的電流同時讓鉬產生鈍化。泡沫可以減少鋁鈦接觸蝕刻液面積差異，讓鉬鈦不至於在此時期形成鈍化，避免因鉬鈦鈍化而導致蝕刻率變慢進而引起突出(Overhang)現象發生；缺點:欲蝕刻之薄膜上形成如同光阻般的罩幕而影響應該蝕刻之區域。

鋁或鋁鈦合金、鉬或是鉬鈦合金的濕蝕刻製程，主要是使用磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )、醋酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 及水的混合溶液來進行，此混合藥液普遍稱為鋁蝕刻液 (Al Etchant) 並廣泛運用於半導體、TFT 以及 Touch Panel 產業之金屬蝕刻製程。製程溫度大約在攝氏 25 到 60 度之間，溫度越高蝕刻速率越快。而蝕刻反應的進行方式則是藉由硝酸與鋁反應產生氧化鋁，再由磷酸和水來分解氧化鋁。至於醋酸的添加，主要是用做緩衝劑 (Buffer Agent)，來抑制硝酸的解離。至於蝕刻速率的調整，則可藉由改變硝酸及磷酸的比例，再配合醋酸的添加或是水的稀釋來控制。相關之化學反應式如下：

**Al:**

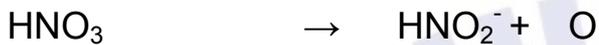




此反應式顯示出為了蝕刻 1Mol 的 Al 必須消耗 1.5Mol 的 HNO<sub>3</sub>(MW=63.00)

### Mo:

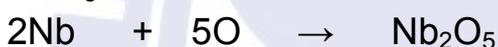
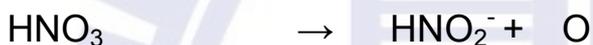
根據硝酸分解後產生活性氧再氧化成 H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 之氧化反應。



此反應式顯示出為了蝕刻 1Mol 的 Mo(MW=95.94)必須消耗 3Mol 的 HNO<sub>3</sub>(MW=63.00)。

### Nb:

根據硝酸分解後產生活性氧再氧化成 H<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 之氧化反應。



此反應式顯示出為了蝕刻 1Mol 的 Nb(MW=92.91)必須消耗 3Mol 的 HNO<sub>3</sub>(MW=63.00)。故如果我們採用 MoNb，那麼消耗 1Mol MoNb 需要 3Mol HNO<sub>3</sub>。理論值 Al 蝕刻率至少快 MoNb 2 倍。

選擇一個濕蝕刻步驟，除了溶液的選用，亦需注意遮罩 (Mask) 是否適用。一個適用的遮罩需包含下列條件：(1) 與被蝕刻材質有良好的黏著性，(2) 在蝕刻溶液中，需穩定而不變質，(3) 能承受蝕刻溶液的侵蝕。光阻 (Photoresist) 通常多為很好的遮罩材料，它不需額外的步驟便可達成圖案轉印的目的。

有時光阻會發生邊緣剝離或龜裂；邊緣剝離是光阻受到蝕刻溶液破壞，造成邊緣與基材的黏著性變差所致，解決的方法可在上光阻前先上一層黏著促進劑，如：Hexamethyl Disilazane (HMDS)。龜裂則是因為光阻與基材本身的應力差異太大，減緩龜裂的方法就是利用較具彈性的光阻材料，來吸收兩者之間的應力差。

## 1.5 電化學反應

### 1.5.1 氧化還原反應

氧化反應: 物質經反應放出電子。

還原反應: 物質經反應得到電子。

以金屬來說，被氧化成為離子而游離出來或是成為金屬化合物，即是屬於腐蝕行為，其牽扯到金屬表面和電解液間電子的轉移。金屬對於腐蝕敏感性依照其氧化電位來決定，氧化電位越高越容易被腐蝕，但常因氧化物特性關係(相當緻密)具有保護作用防止金屬繼續被腐蝕如氧化鋁。

### 1.5.2 金屬氧化還原反應

陽極進行之反應為氧化反應，所以金屬之腐蝕現象發生在陽極。陰極所形成之鹼性反應生成物有時會使鋁、鋅、鉛等兩性金屬發生二次腐蝕，而這些金屬暴露於酸鹼均會被腐蝕。

電極電位可以是任意選定之標準和已知物理意義之電極來量測。國際公認之標準為氫電極。此一標準電位為一大氣壓之氫氣與鉑接觸，在所有溫度下此電極電位指定為零，其操作反應式如下。



一電化學電池之標準電位為標準氧化電位加上標準還原電位，如標準電位大於零，表示電池反應為自發性反應；若標準電位小於零，表示電池反應為非自發性反應。如標準電位等於零，表示電池反應達平衡。非標準狀態下的電位差，依照能仕特方程式(Nernst equation)可以求得：

$$\Delta E = \Delta E^0 - (2.303RT/nF) \log Q$$

R: 理想氣體常數(8.314)

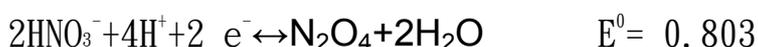
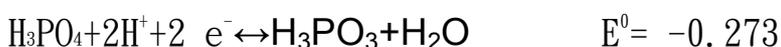
T: 絕對溫度

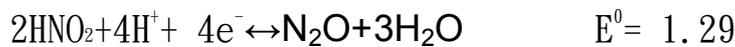
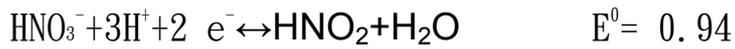
n: 電子轉移數

F: 法拉第常數(96500)

Q: 產物出濃度(分壓)/反應物初濃度(分壓)

鋁、鉬、磷酸、硝酸半反應標準電位如下：





電化學反應中，越容易發生陽極反應者為金屬半電池電位較為負值者，其為放出電位而被氧化；反之較容易發生陰極反應被還原者，其半電池電位較為正值。

### 1.5.3 鈍化

鈍化(passivation)為其電動勢處於活潑的狀態但其腐蝕速度卻相當緩慢，共有兩種定義：

- (1) 金屬由於環境的極端陽極極化作用而大幅提升其抗蝕能力。
- (2) 金屬所處之化學環境雖熱力學上有利於化學反應但反應速率卻很慢。

### 1.5.4 伽凡尼腐蝕

兩種不同性質的金屬置放於同一電解液中，以電表量測可以發現兩種金屬間有電位差，此電化學系統稱之為伽凡尼電池(Galvanic cell)，這種電位差形成了電化學反應或腐蝕的驅動力。金屬屬於陽極較易被腐蝕，金屬屬於陰極則較耐蝕。因伽凡尼效應產生的加速腐蝕現象稱為伽凡尼腐蝕，故在不同金屬接和地方常發生伽凡尼腐蝕。

根據伽凡尼腐蝕現象應用在鋁鈹鈾鈳雙層結構中，當鋁鈹和鈾鈳接觸蝕刻液面積相當時，鈾鈳扮演陽極而鋁鈹扮演陰極，電流從陽極到陰極。有一重要時期可能導致鈾鈳形成鈍化反應，就是當鈾鈳蝕刻完畢而鋁鈹剛開始暴露在蝕刻液時，鋁鈹電極和鈾鈳電極之比例差異相當大。此時巨大的電流高於臨界電流導致鈾鈳形成鈍化層，進而影響鈾鈳蝕刻之進行，同時傾斜角度控制亦受到限制。

此鈍化現象不但沒有讓伽凡尼腐蝕現象實現反而阻礙了鈾鈳之蝕刻，進而有突出現象發生。故先前提到的利用腐蝕進行時氣泡產生可遮住鋁鈹和蝕刻液接觸面積，雖然降低鋁鈹蝕刻速率，但也進而降低了巨大電流的差異，故選擇不讓氣泡消失之水平搬送和浸泡蝕刻法可大幅改善鈾鈳之鈍化層形成。另外，降低光阻跟鈾鈳金屬之黏著性進而增加鈾鈳金屬暴露在蝕刻液中面積或是改變圖案畫面機差異減少電流差異性也是方法。

## 二、 實驗儀器、步驟及方法

### 2.1 觸控面板金屬層蝕刻製程規格要求

觸控面板蝕刻製程規格主要分為下列兩項：

- i. 傾斜角(傾斜角後續簡稱 Taper) $< 80$  度；且不能有 Undercut (底切) 以及 Overhang (屋簷) 之製程問題發生。
- ii. 傾斜角均一性(傾斜角後續簡稱 Taper U) $< 20\%$  。

$$Taper\ U\% = \frac{\text{最大傾斜角} - \text{最小傾斜角}}{\text{平均傾斜角} \times 2} \times 100\% \quad (1)$$

後續實驗設計與規劃將依照此兩種條件進行最終之驗證。條件以及實驗設計將採取筆者定義之共同標準進行實驗規劃以及結果討論。另外、在求得上述兩種條件之前，不同金屬合金之蝕刻率(etch rate)以及蝕刻均一性(uniformity : U)均需先行探討。故筆者將按照下列順序進行實驗規劃：

1. 蝕刻率研究
  2. 蝕刻均一性研究
  3. Taper 及 Taper 均一性研究。
- 另外、將再針對目前產業界實務遇到的製程問題進行研究與探討，以期達到理論於實務相結合之目的。

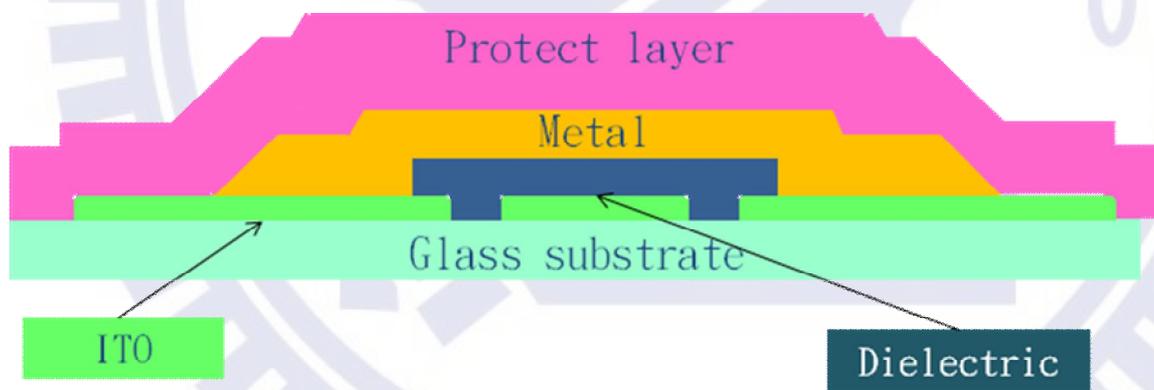


圖 2-1、Touch Panel Sensor Side 剖面圖

易發生膜破現象

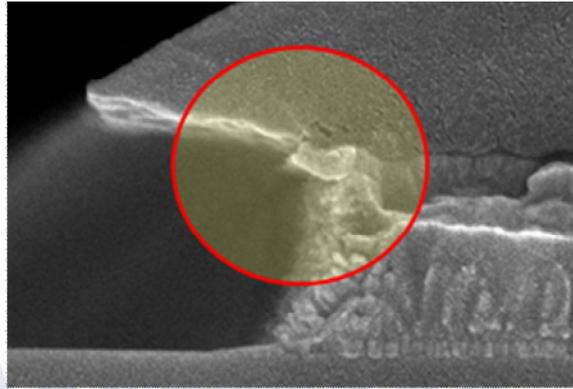
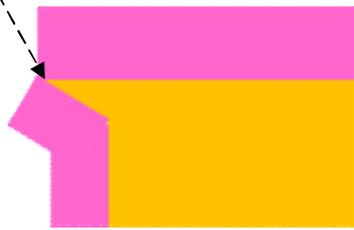


圖 2-2、Taper Overhang 剖面示意圖：蝕刻厚輪廓外觀勢必需要一定之傾角需求，如傾斜角度過小或是產生倒角，就會如上圖所示上層之保護層在成膜時會因此成膜不佳導致膜破導致元件失效。

## 2.2 實驗儀器介紹

Wet Etch Equipment: KC Tech G4.5

Photo Coater Equipment: TEL CS1000

Photo Exposure Equipment: Cannon MPA6000

Photo Develop Equipment: TEL CS1000

TAKANO AFM 原子間力段顯微鏡：AS-7B Series

HITACHI 掃描式電子顯微鏡

三菱化學濃度管理系統

鑫林化學 Al Etchant<sup>1</sup>(HNO<sub>3</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+CH<sub>3</sub>COOH) 蝕刻液

Hitachi MoNb Target (Mo:90at%; Nb:10at%) 靶材

### 2.2.1 Al Etchant(HNO<sub>3</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+CH<sub>3</sub>COOH) 配置方式

1. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 固定為 71.5wt% CH<sub>3</sub>COOH 固定為 10wt%
2. HNO<sub>3</sub> = 2wt%、5wt 由鑫林化學配置。
3. HNO<sub>3</sub> = 3wt%、4wt%、6wt% 由三菱化學濃度管理系統單酸補正求得。

<sup>1</sup> Al Etchant 鋁蝕刻液：組成物為硝酸 HNO<sub>3</sub>、醋酸 CH<sub>3</sub>COOH、磷酸 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、以及水所組成，普遍在半導體、TFT LCD、觸控面板產業用來進行金屬蝕刻的材料。適用金屬材料為 Al、Al 合金、Mo、Mo 合金等。在半導體、TFT LCD、觸控面板產業大多以鋁酸稱之。

4. HNO<sub>3</sub> & CH<sub>3</sub>COOH wt% Target 可由軟體設定 Target 自動單酸補正。

TIMER CONTENTS	TIME	TIMER CONTENTS	TIME
HNO <sub>3</sub> AIC-H	2.10 wt%	Tank Weight	400.00 kg
HNO <sub>3</sub> AIC-L	1.60 wt%	AL-Etchant Use Rate	0.00 kg/min
CH <sub>3</sub> COOH AIC-H	11.00 wt%	Concentration Adjust Interval	5 min
CH <sub>3</sub> COOH AIC-L	8.00 wt%	HNO <sub>3</sub> Target Concentration	1.93 wt%
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> AIC-H	73.50	CH <sub>3</sub> COOH Target Concentration	10.00 wt%
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> AIC-L	69.50	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Target Concentration	71.50 wt%
HNO <sub>3</sub> PUMP SHOT RATE	0.00454 kg/shot	H <sub>2</sub> O Target Concentration	16.57 wt%
CH <sub>3</sub> COOH PUMP SHOT RATE	0.00326 kg/shot	PAT2100 Analysis Purge Time	30.0 sec
Spare	0.00000	PAT2100 Analysis Time Over	60 min
HNO <sub>3</sub> CHARGE TIME OVER	120.0 sec	PAT2100 Sampling Time Over	180.0 sec
CH <sub>3</sub> COOH CHARGE TIME OVER	120.0 sec	Spare	0.0

圖 2-3、三菱化學濃度管理系統設定畫面：HNO<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>COOH 濃度可自行設定。

### 2.2.2 濃度管理系統簡介 (Concentration Management System)

濃度管理系統 Concentration Management System 簡稱 CMS 廣泛應用於半導體、TFT LCD、觸控面板產業。主要用於針對鋁酸系蝕刻液進行濃度監控與管理，可設定硝酸 HNO<sub>3</sub>、醋酸 CH<sub>3</sub>COOH 濃度值並利用單酸進行濃度補正，可提升鋁酸使用時間減少成本支出。相關資料請參考附錄一。

### 2.2.3 濕蝕刻設備簡介

濕蝕刻反應過程大概可分為三個階段：

1. 反應物質擴散到欲被蝕刻材質的表面
2. 反應物與被蝕刻薄膜反應
3. 反應後的產物從蝕刻表面擴散到溶液中，並隨溶液被排出。

在此三個階段中，反應最慢者就是蝕刻速率的控制關鍵，就是說，該階段的進行速率即是反應速率。

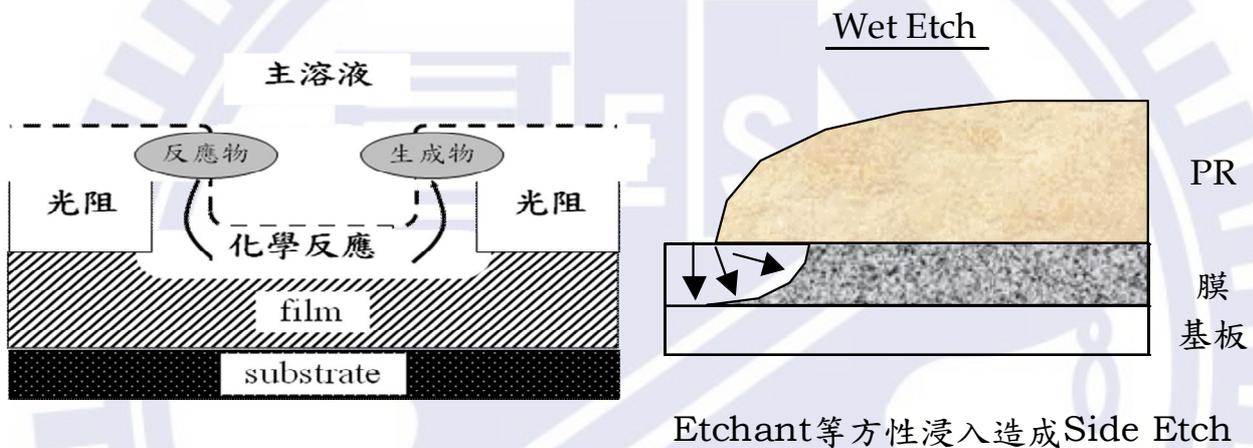


圖 2-4、濕蝕刻反應物、生成物化學反應示意圖。[5]

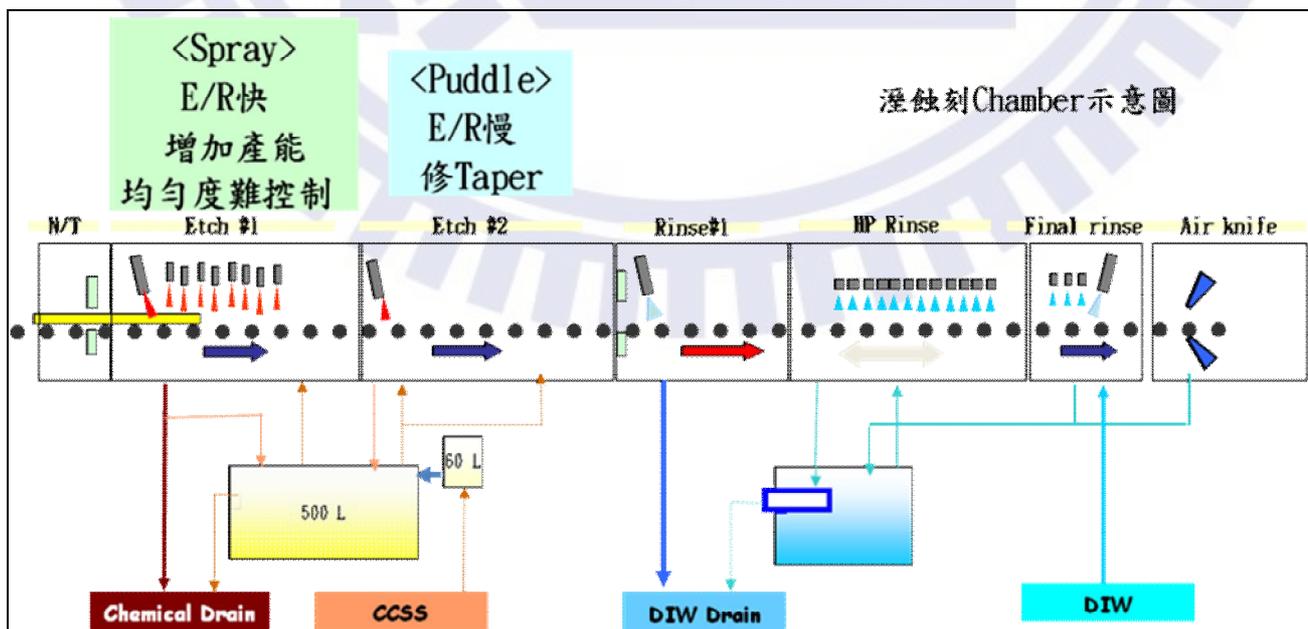


圖 2-5、濕蝕刻設備機台管路簡圖

#### 2.2.4、AFM 原子間力斷差量測儀原理介紹



圖 2-6、AFM 設備外觀圖

資料來源：Takano 株式會社。

蝕刻製程中，蝕刻率為一相當重要的指標。我們用來確認蝕刻深度、速率，再用此資料來確定選擇比、蝕刻均一性等其他重要指標。而如何計算蝕刻率？

我們需要工具進行蝕刻目標物(被蝕刻物)蝕刻後斷面高度差的量測儀器。而在確認斷面積可選用的工具中，可使用 SEM、AFM、或光學 OM 進行量測與確認。因為我們所應用的範圍約為  $200\sim 5000\text{\AA}$ ，故我們使用 AFM 原子間力斷差量測儀進行量測單位時間內之蝕刻深度。相關量測原理請參考附錄二。

## 2.3 蝕刻速率測試方法

2.3.1 蝕刻率測試片製作：將樣品依照特定 PVD 成膜條件沉積於厚度 0.6mm、玻璃尺寸 730mm\*920mm 之玻璃基板上，使用特定 PHOTO 製程條件進行光阻塗佈、圖形曝光、顯影後完成測試片製作。

蝕刻條件：藉由變動不同蝕刻條件進行蝕刻後再去光阻。

斷差量測：使用 TAKANO AFM 機台進行蝕刻後之斷差量測下圖所示。我們可以利用軟體求得其斷差。

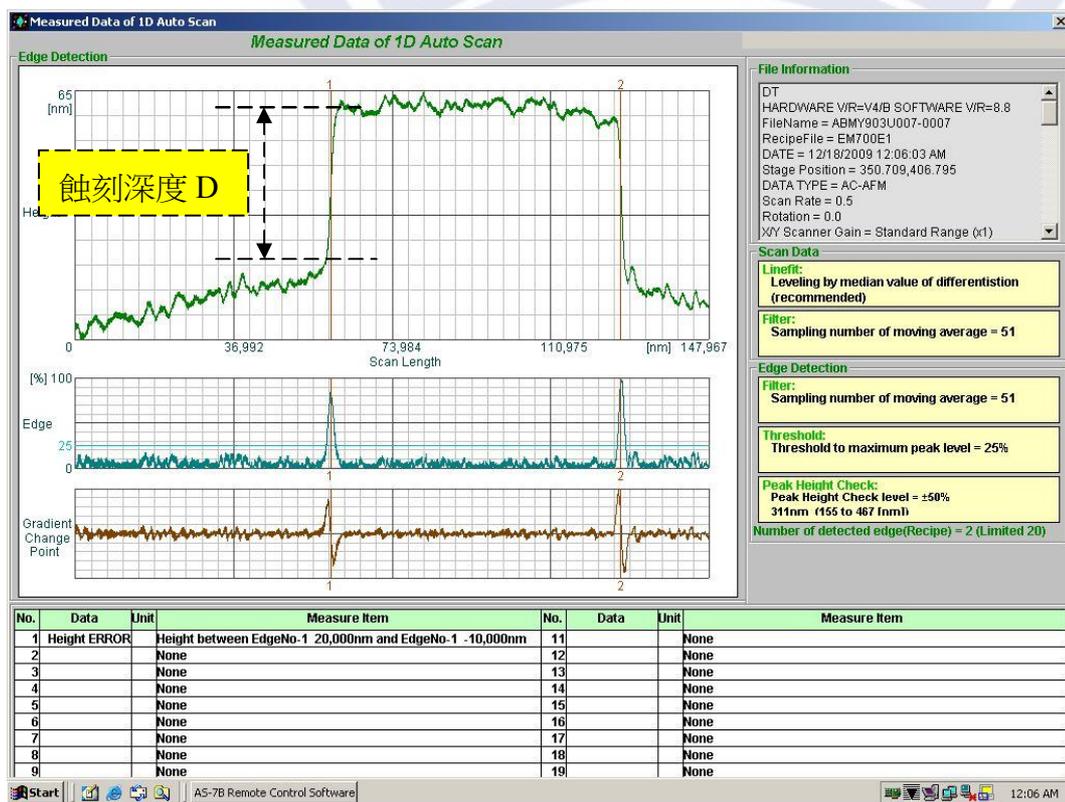


圖 2-10、AFM 斷差量測資料圖。

### 2.3.2 蝕刻率量測方式：

蝕刻率(Etch Rate)：

蝕刻深度(Etch Depth)/蝕刻製程時間(Etch Process Time) = D/T

D：定義為蝕刻深度(Å)，亦即蝕刻後所量測出之斷差資料。

T：定義為蝕刻製程時間(sec)。

蝕刻率 Etch Rate(以下簡稱 E/R)在蝕刻製程中可以細分為 Spray E/R<sup>2</sup>、Puddle E/R、Transfer Loss。計算方法如下：

Etch Depth	Spray Time	Puddle Time
D1	Ts1	0
D2	Ts2	0
D3	0	Tp1
D4	0	Tp2
D5	0	0

Ts1、Ts2、Tp1、Tp2 為我們自行設定之值；此設定值必須小於將測試片膜蝕刻完全之秒數。D1~D5 為 AFM 量測後之斷差數據資料。故可將實驗設計如下表：

Item	Spray Time (sec)	Puddle Time (sec)
1	10	0
2	20	0
3	30	0
4	40	0
5	0	10
6	0	20
7	0	30
8	0	40
9	0	0

<sup>2</sup> Spray、Puddle、Transfer 相關介紹於 1.4.3 濕蝕刻製程技術中詳述之。

$$\text{Spray E/R} = (D2-D1-D5)/(Ts2-Ts1) \quad (2)$$

$$\text{Puddle E/R} = (D4-D3-D5)/(Tp2-Tp2) \quad (3)$$

$$\text{Transfer Loss} = D5 \quad (4)$$

## 2.4、實驗方法

2.4.1 MoNb 蝕刻速率與蝕刻液溫度關係實驗條件如下表所示：

薄膜製程條件	Power(kW)	70
	Ar Flow(sccm) <sup>3</sup>	200
	Thickness(Å)	4000
黃光製程條件	Pre bake Time(sec)	140
	Pre bake Temperature(°C)	140
蝕刻製程條件	HNO3(wt%)	6.5
	CH3COOH(wt%)	10
	H3PO4(wt%)	71.5
	Temperature(°C)	25
		30
		35
40		
	45	

<sup>3</sup> Sccm：標準毫升/分鐘

#### 2.4.2 MoNb 蝕刻速率與 HNO<sub>3</sub> 濃度關係實驗條件如下表

薄膜製程條件	Power(kW)	70
	Ar Flow(sccm)	200
	Thickness(Å)	4000
黃光製程條件	Pre bake Time(sec)	140
	Pre bake Temperature(°C)	140
蝕刻製程條件	HNO <sub>3</sub> (wt%)	2
		3
		4
		5
		6
	CH <sub>3</sub> COOH(wt%)	10
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (wt%)	71.5
	Temperature(°C)	40

#### 2.4.3 MoNb 單層結構 Taper 之研究

藉由研究 MoNb 在各種溫度、濃度、之蝕刻率變化以及 2.3.3、2.3.4 之研究結果，調整 Spray & Puddle 秒數。觀察不同蝕刻製程時間對於 Taper 之變化。藉由 SEM 觀察 Taper 角度，了解溫度、濃度、Process Time 與 Taper 之關係。並將所有條件最佳化求得最佳 Taper Profile 蝕刻輪廓。

#### 2.4.4 MoNb/AlNd/MoNb 三層結構 Taper 之研究

藉由研究 MoNb/AlNd/MoNb 在各種溫度、濃度、之蝕刻率變化以及 2.3.3、2.3.4、2.4.3 之研究結果，調整 Spray & Puddle 秒數。觀察不同製程時間對於 Taper 之變化。藉由 SEM 觀察 Taper 角度，了解溫度、濃度、Process Time 與 Taper 之關係。並將所有條件最佳化求得最佳 Taper Profile。

### 三、實驗結果與討論

#### 3.1 蝕刻率實驗研究結果分析

在開始進行蝕刻 Profile 研究之前，我們必須先了解到不同 Al Etchant 濃度以及不同製程溫度，對於 AlNd 以及 MoNb 這兩種材料間各種蝕刻模式下的蝕刻率表現。從中獲得資訊後方能先針對製程條件作一初步的設定。如此才能在最快的時間內最少的條件蝕刻出我們所想要的蝕刻後輪廓以及特性。

##### 3.1.1 MoNb 蝕刻速率與蝕刻液溫度關係實驗

薄膜製程條件	Power(kW)	70
	Ar Flow(sccm)	200
	Thickness(Å)	4000
黃光製程條件	Pre bake Time(sec)	140
	Pre bake Temperature(°C)	140
蝕刻製程條件	HNO3(wt%)	6.5
	CH3COOH(wt%)	10
	H3PO4(wt%)	71.5
	Temperature (°C)	25
		30
		35
40		
45		

表 3-1、MoNb 蝕刻速率與蝕刻液溫度關係實驗條件

實驗結果如下：

MoNb Etch Rate HNO3= 6.5wt%						
Temperature(°C)		25	30	33	40	45
Etch Rate(Å/sec)	Spray	0	0	7.5	13.5	18.1
	Puddle	0	0	5.2	7.5	8.8

表 3-2、MoNb 蝕刻速率與蝕刻液溫度關係實驗結果

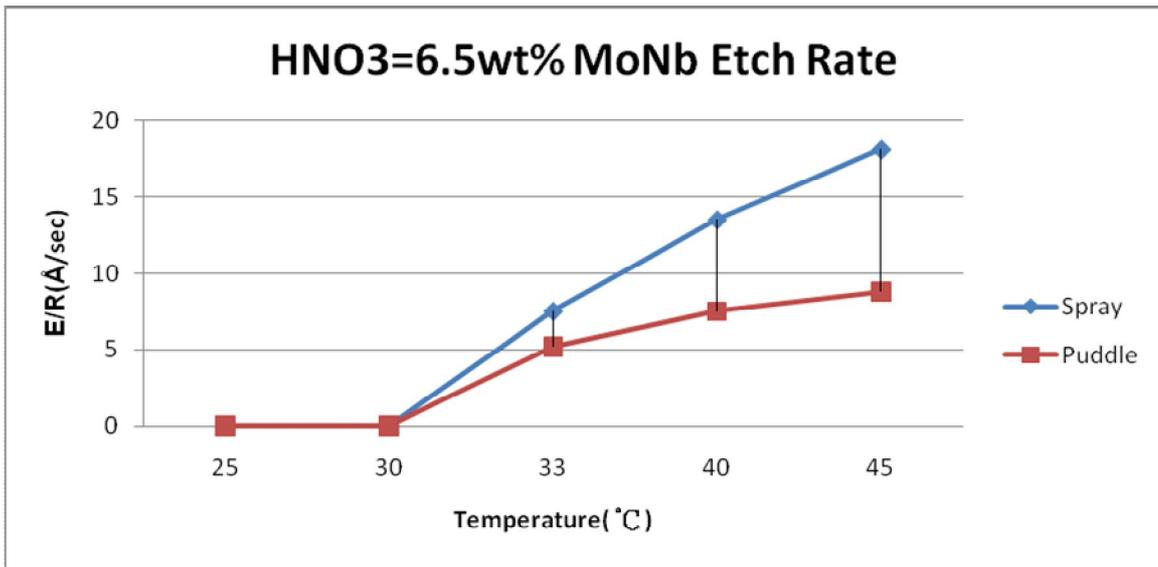


圖 3-1、MoNb 蝕刻速率與蝕刻液溫度關係實驗結果

從圖 3-1 實驗結果我們可以確認，MoNb 在 HNO<sub>3</sub>=6.5wt% 下需要在 30°C 以上才會開始進行反應蝕刻。且隨著溫度變化，可以發現 Spray 在溫度改變蝕刻速度變動較大。溫度升高可以加速化學反應的進行速度，如此趨勢無論是在何種蝕刻模式當相同。由實驗結果也可發現 Spray 噴灑蝕刻方式明顯蝕刻率高於 Puddle 蝕刻方式。確認此兩種蝕刻方式如圖 1-12、1-13 所示。我們可以發現以下幾點。

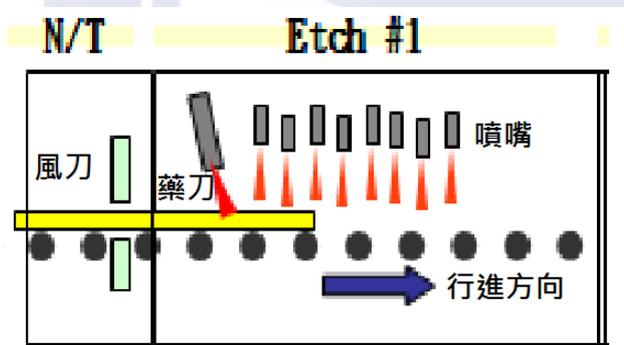


圖 1-12、Spray 設備示意圖



圖 1-13、Puddle 設備示意圖

- (a) Spray 模式利用大量藥液進行噴灑，可快速置換鋁酸藥液。也就是有大量反應物與蝕刻標的進行反應。
- (b) Puddle 模式利用藥刀將玻璃表面塗佈鋁酸藥液。也就是說在玻璃表面蝕刻液體的量為固定。
- (c) 由化學反應原理可得知(如 1.4.3 蝕刻技術所述)，大量反應物進行蝕刻且蝕刻標的物繼續存在時蝕刻反應繼續進行。反之如果反應物為固定，當反應物消耗完畢後蝕刻化學反應即停止。這說明了圖 4-1 實驗結果:在同樣蝕刻液溫度與濃度下 Spray 模式較 Puddle 模式之蝕刻率快速之原因。
- (d) Spray、Puddle 模式蝕刻速率示意圖 3-2 可表示各方向之蝕刻速率。因 Spray 為高壓噴灑方式故向下蝕刻速率較高。而 Puddle 模式則為等方向性之蝕刻特性。

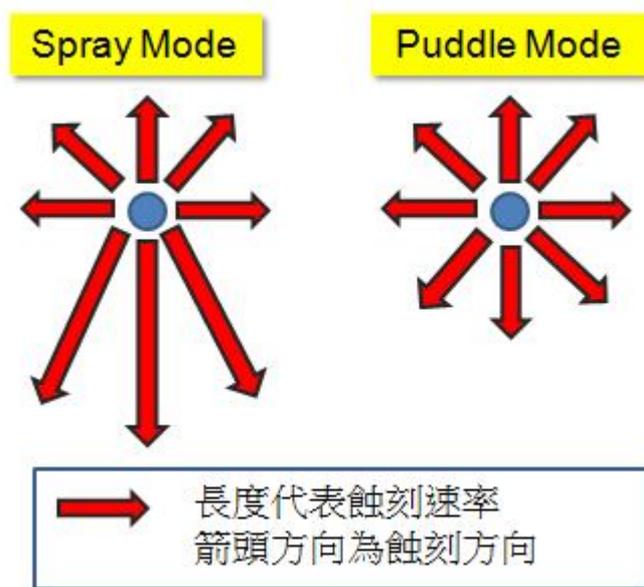


圖 3-2、Spray、Puddle 模式蝕刻速率示意圖

### 3.1.2 MoNb 蝕刻速率與 HNO<sub>3</sub> 濃度關係實驗

薄膜製程條件	Power(kW)	70
	Ar Flow(sccm)	200
	Thickness(Å)	4000
黃光製程條件	Pre bake Time(sec)	140
	Pre bake Temperature(°C)	140
蝕刻製程條件	HNO <sub>3</sub> (wt%)	2
		3
		4
		5
		6
	CH <sub>3</sub> COOH(wt%)	10
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (wt%)	71.5
	Temperature (°C)	40

表 3-3、MoNb 蝕刻速率與 HNO<sub>3</sub> 濃度關係實驗條件

實驗結果如下：

MoNb Etch Rate						
HNO <sub>3</sub> Con.(wt%)		2	3	4	5	6.5
Etch Rate(Å/sec)	Spray	8.0	8.9	10.5	11.7	13.5
	Puddle	6.9	7.1	7.1	7.3	7.5

表 3-4、MoNb 蝕刻速率與 HNO<sub>3</sub> 濃度關係實驗結果

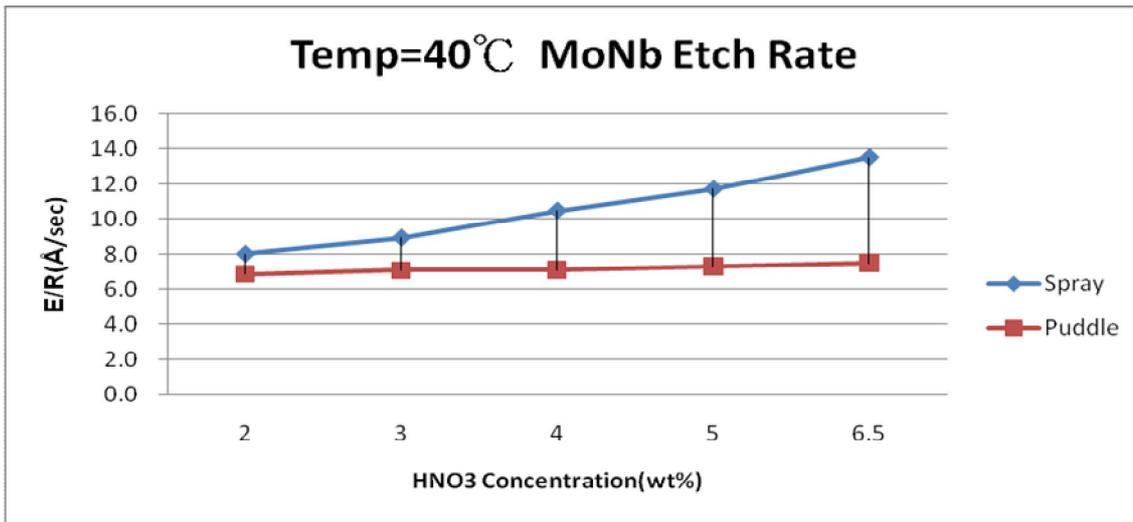


圖 3-3、MoNb 蝕刻速率與 HNO<sub>3</sub> 濃度關係實驗結果

從圖 3-3 實驗結果可以發現，Spray 蝕刻速率隨著 HNO<sub>3</sub> 濃度上升而明顯上升，Puddle 蝕刻速率從數據上可以發現還是有隨著濃度上升而些微上升，但幅度明顯小於 Spray。而 HNO<sub>3</sub> 濃度上升蝕刻率上升現象與 1.3.3 相關 Mo & Al Etch Rate 以及 Taper 研究在 BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY 中 Dissolution of Mo/Al bilayers in phosphoric acid[4]可得到相同的實驗結果。而 Puddle 模式蝕刻率小於 Spray 的趨勢不因為 HNO<sub>3</sub> 濃度改變而有不同的結果。

綜合比較溫度以及 HNO<sub>3</sub> 濃度變異實驗結果，可以得到，無論是溫度上升或是 HNO<sub>3</sub> 濃度提升在 Spray 蝕刻方式下蝕刻速率可以明顯上升。但在 Puddle 方式下無論是濃度或是溫度上升蝕刻速率依舊維持在 7~8Å/sec 左右。可以說明在蝕刻反應中，反應物的快速置換為主要決定化學反應速度的關鍵因子。Puddle 模式因為反應物為定量，所以溫度提升或是濃度提升對於蝕刻速率無明顯效益。如果我們想要增加此兩種蝕刻模式蝕刻率的差異，可以藉由蝕刻液溫度或是 HNO<sub>3</sub> 濃度提升的方法來達到目的。

### 3.1.3 AlNd 與 MoNb 間蝕刻率變化差異性綜合比較

Material	AlNd				MoNb			
HNO3(wt%)	5.0	6.5	6.5	6.5	5.0	6.5	6.5	6.5
Temp(°C)	40	33	40	45	40	33	40	45
Spray Etch Rate(Å/sec)	47.1	31.9	49.5	72.1	11.7	7.5	13.5	18.1
Puddle Etch Rate(Å/sec)	46.7	32.8	44.9	63.7	7.3	5.2	7.5	8.8
Transfer Loss(Å)	516.8	0.0	701.5	957.9	0.0	0.0	0.0	324.3

表 3-4、AlNd 與 MoNb 間蝕刻率變化差異性綜合比較表

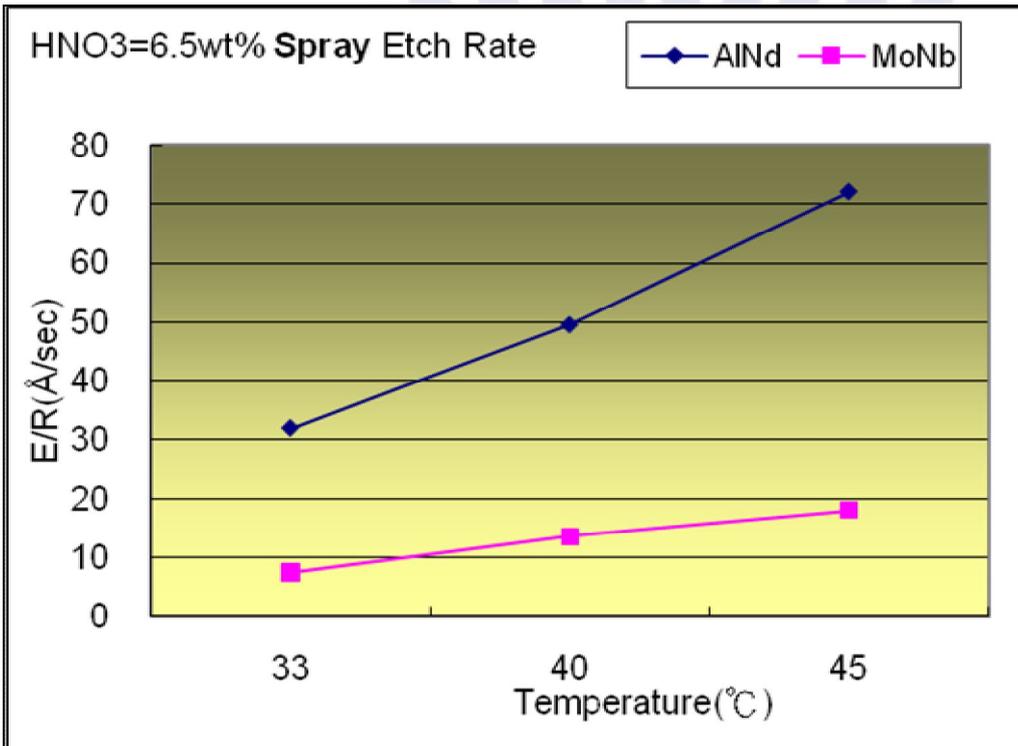


圖 3-4、不同溫度下 AlNd 與 MoNb 間 Spray 蝕刻率比較圖

從圖 3-4 可以發現隨著溫度上升，無論是 AlNd 或是 MoNb 材料皆可加速蝕刻反應的進行。換言之蝕刻液溫度提升可以加速化學反應速率且不會因為材料不同而改變此現象。且由實驗結果可以發現此兩種材質對於溫度變化後之蝕刻率變化量不同。AlNd 對於溫度效應較 MoNb 明顯。且溫度越高 AlNd 跟 MoNb Spray 蝕刻速率差異越趨明顯，在 45°C 下幾乎快了 3.98 倍。從化學反應式中我們可以得知。MoNb 對於 HNO<sub>3</sub> 之需求量為 AlNd 材料之兩倍。故溫度效應下對於化學動能提升的效益來說 MoNb 僅為 AlNd 材料的二分之一。與圖 4-3 結果趨勢相吻合。對於製程運用來說，如果要縮小這兩種材料 Spary 蝕刻速率的差異化可以考慮降低溫度。但尚需考慮到 MoNb 在 30°C 以下蝕刻率趨近於零。

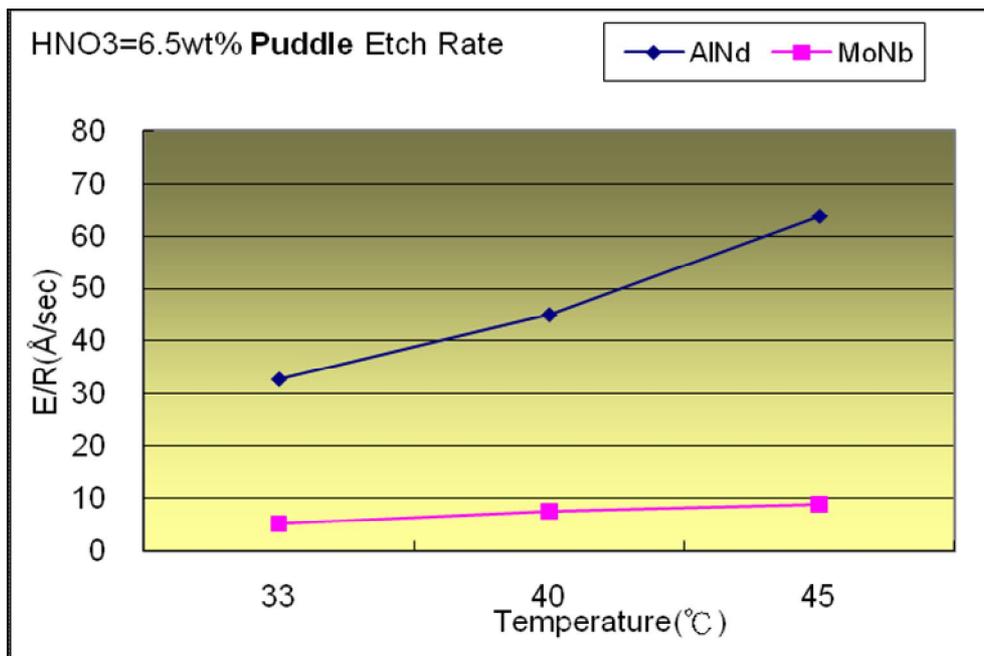


圖 3-5、不同溫度下 AlNd 與 MoNb 間 Puddle 蝕刻率比較圖

從圖 3-5 可以發現隨著溫度上升，AlNd 跟 MoNb Puddle 蝕刻速率差異越趨明顯，在 45°C 下幾乎快了 7.24 倍。此趨勢與 Spray 模式實驗結果相同。結果說明了溫度的效應無論在 AlNd 與 MoNb 材料上的差異以及 Spray、Puddle 模式上的差異都有一致的現象。換句話說，如果要縮小這兩種材料 Puddle 蝕刻速率的差異化可以考慮降低溫度。但尚需考慮到 MoNb 在 30°C 以下蝕刻率趨近於零。所以即使降低溫度可以減少差異化。但因材料本身特性，故在蝕刻速率上還是有明顯的差異化表現。差異將近 4 倍。

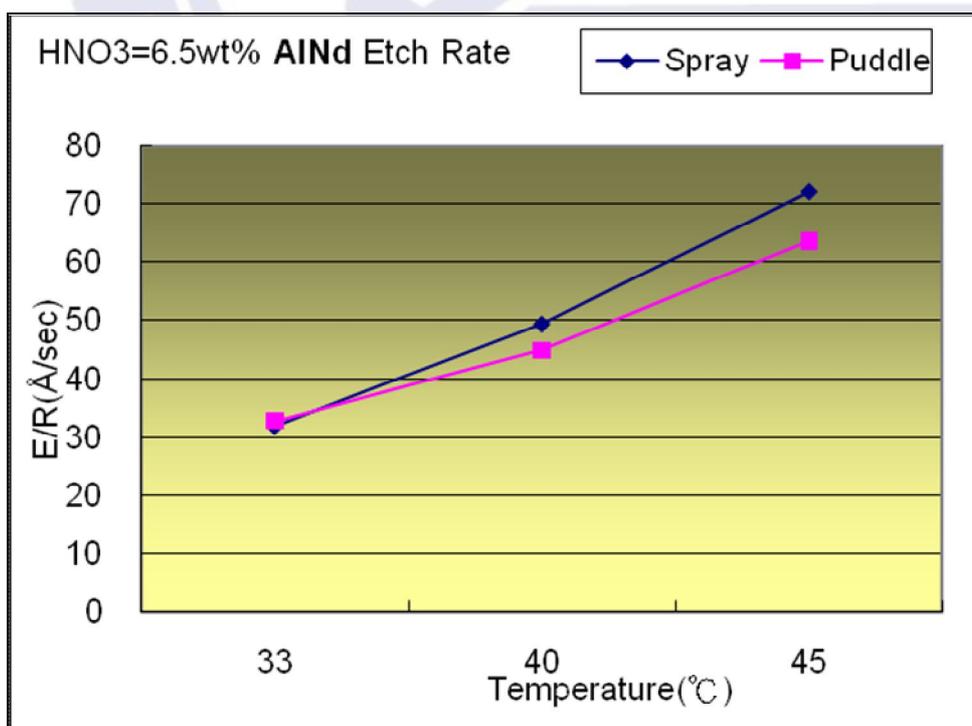


圖 3-6、不同溫度下 AlNd 在不同蝕刻模式下蝕刻率比較圖

從圖 3-6 可以發現，AlNd 在 33°C 時 Spray 與 Puddle Etch Rate 幾乎相同，隨著製程溫度上升，蝕刻率差異化越趨明顯。換句話說，如果想要拉大 Spray 與 Puddle 蝕刻率的差異性，製程溫度的調升是一種方法。但此差異化並不明顯。由研究結果我們可以得知製程溫度與蝕刻模式此兩種因子對於 AlNd 材料之蝕刻率變化。製程溫度才是 AlNd 的關鍵因子。

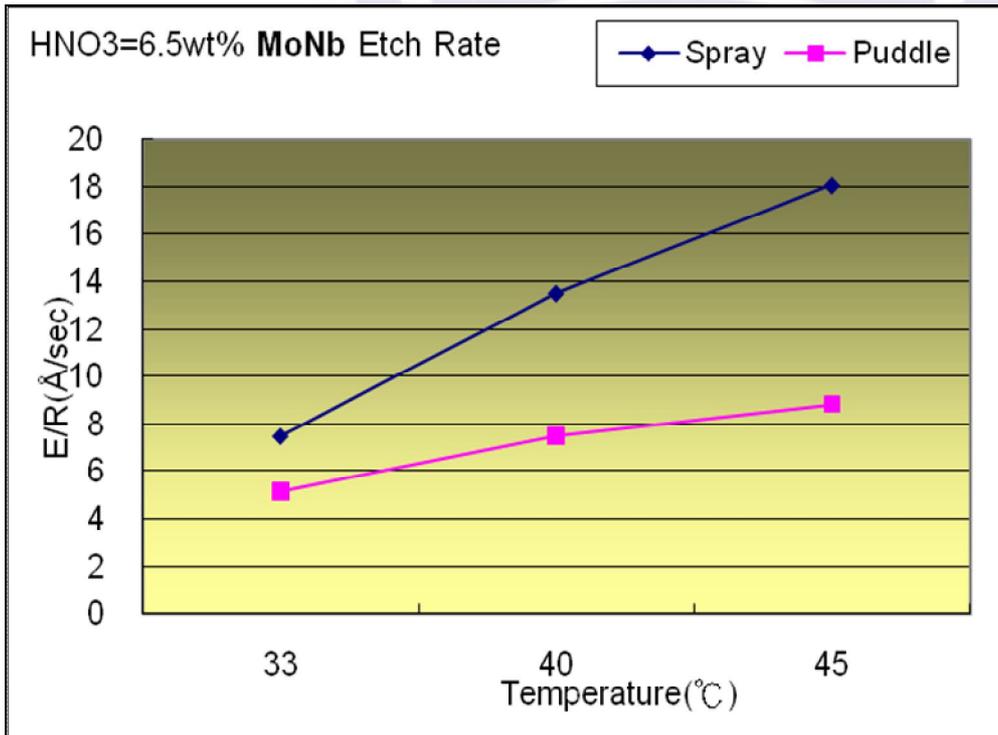


圖 3-7、不同溫度下 MoNb 在不同蝕刻模式下蝕刻率比較圖

從圖 3-7 得知，MoNb 在 Spray 與 Puddle 蝕刻率的差異性，與 AlNd 有接近相同的趨勢，也就是說製程溫度越低，這兩種 Etch Mode 差異化越低；製程溫度越高，差異化越趨明顯。這現象與 4.1.2 研究結果相同。MoNb 與 AlNd 材料相比，無論是蝕刻模式或是溫度對於蝕刻率影響都有較大的變化。對於製程應用來說我們可以藉由溫度的改變去拉大 MoNb 材料在 Spray 與 Puddle 模式蝕刻率的差異。

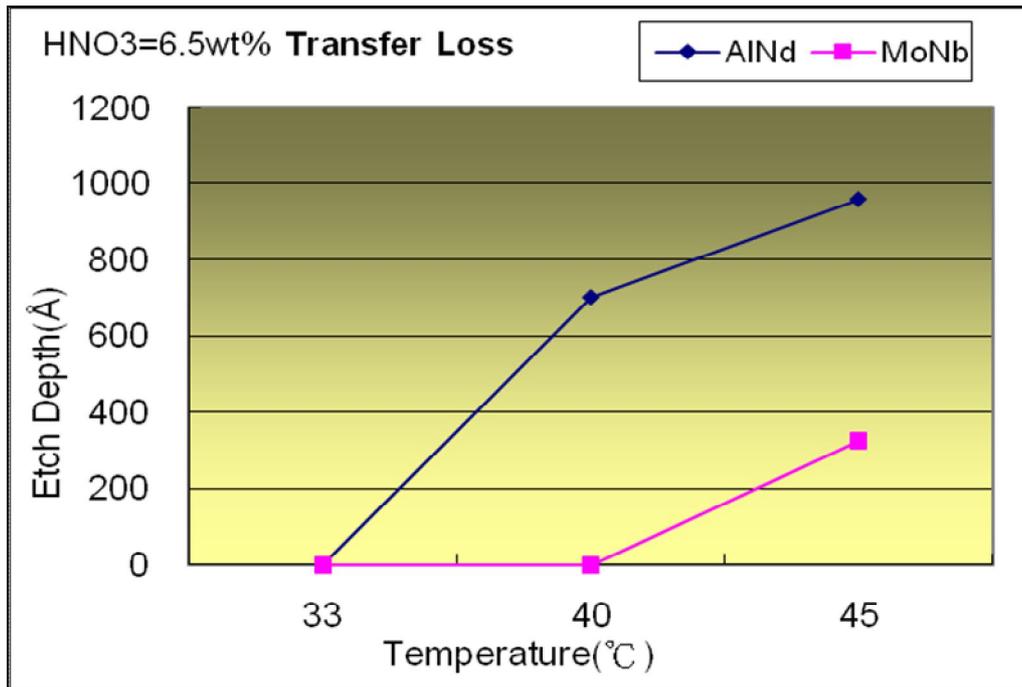


圖 3-8、不同溫度下 AlNd 與 MoNb 在不傳送模式下蝕刻率比較圖

圖 3-8 為觀察溫度變化對於 AlNd 以及 MoNb 在設備機台傳送時經過蝕刻槽體不停留所造成的蝕刻深度變化。可以發現在製程溫度 33°C 時，Transfer Loss 幾乎可以忽略不計。此現象是因為製程溫度低時，設備內部蝕刻反應物之蒸氣量幾乎為零。也就是說設備內部幾乎無任何反應物存在故蝕刻損失量幾乎為零。隨著製程溫度上升蒸氣量也跟著增加，設備蝕刻槽體對於 AlNd 以及 MoNb 因為反應物生成(蒸氣)而開始進行蝕刻。但不同的是，AlNd 在超過 33°C 即開始蝕刻，但 MoNb 要超過 40°C 才開始蝕刻。無論是在 Spray 模式、Puddle 模式、或是僅僅傳送。這點與這兩種材質在 Spray 以及 Puddle 模式下的蝕刻率變化相吻合。換句話說，這兩種材料本身對於 Al Etchant 蝕刻液就有明顯的蝕刻率差異性。在 45°C 製程溫度下，可以由實驗結果發現 AlNd 材料之蝕刻率幾乎是 MoNb 材料之兩倍。因為在傳送模式下，所接觸到的反應物均為蝕刻液蒸氣。所以反應物的置換速度是相同的。故僅考慮兩種材料之原始蝕刻率差異即可。

### 3.1.4 不同 HNO3 濃度對於 AlNd 與 MoNb 蝕刻率變化比較

此實驗固定製程溫度，改變因子為 Al Etchant 蝕刻液中 HNO3 濃度。觀察不同 HNO3 濃度下 AlNd 以及 MoNb 在 Spray 與 Puddle 蝕刻模式間蝕刻率的變化。

Material	AlNd					MoNb				
	HNO3(wt%)	Temp(°C)	Spray Etch Rate(Å/sec)	Puddle Etch Rate(Å/sec)	Transfer Loss(Å)	HNO3(wt%)	Temp(°C)	Spray Etch Rate(Å/sec)	Puddle Etch Rate(Å/sec)	Transfer Loss(Å)
	2.0	3.0	4.0	5.0	6.5	2.0	3.0	4.0	5.0	6.5
	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	44.21	44.9	45.8	47.1	49.5	8.0	8.9	10.5	11.7	13.5
	38.247	39.2	42.5	46.7	44.9	6.9	7.1	7.1	7.3	7.5
	480.2	492.1	506.2	516.8	701.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 3-5、不同 HNO3 濃度下 AlNd 以及 MoNb 在 Spray 與 Puddle 蝕刻模式間蝕刻率

的變化比較表

表 3-5 為此次實驗結果，為方便比較以及找尋其相對應關係將之畫為下方圖表進行研究比對。

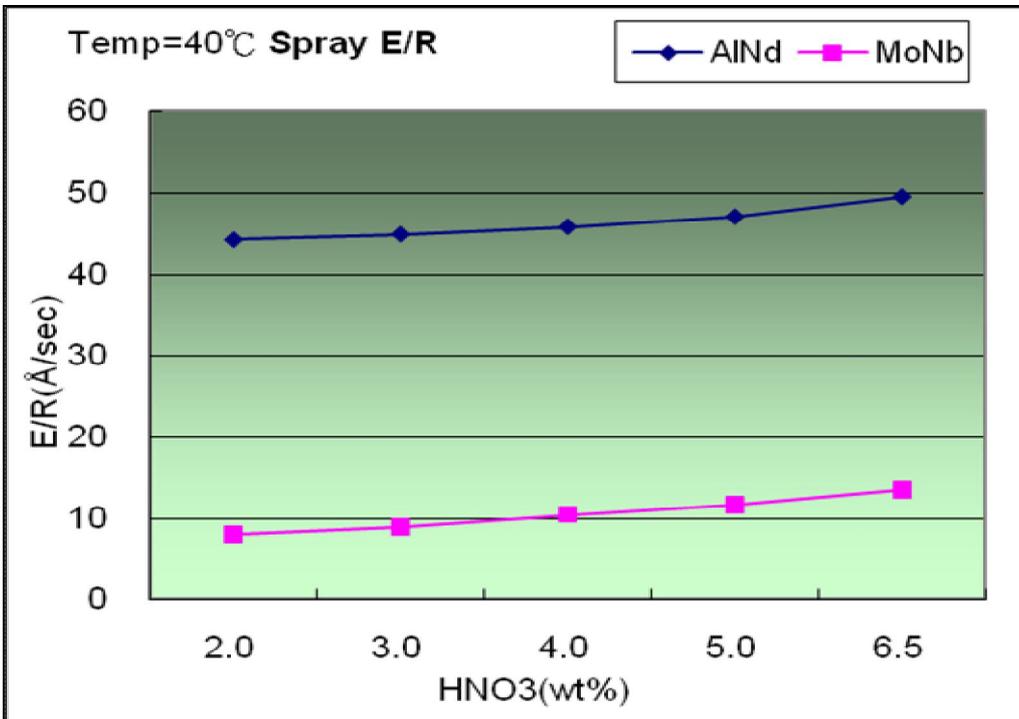


圖 3-9、不同濃度下 AlNd 與 MoNb 在 Spray 模式下蝕刻率比較圖

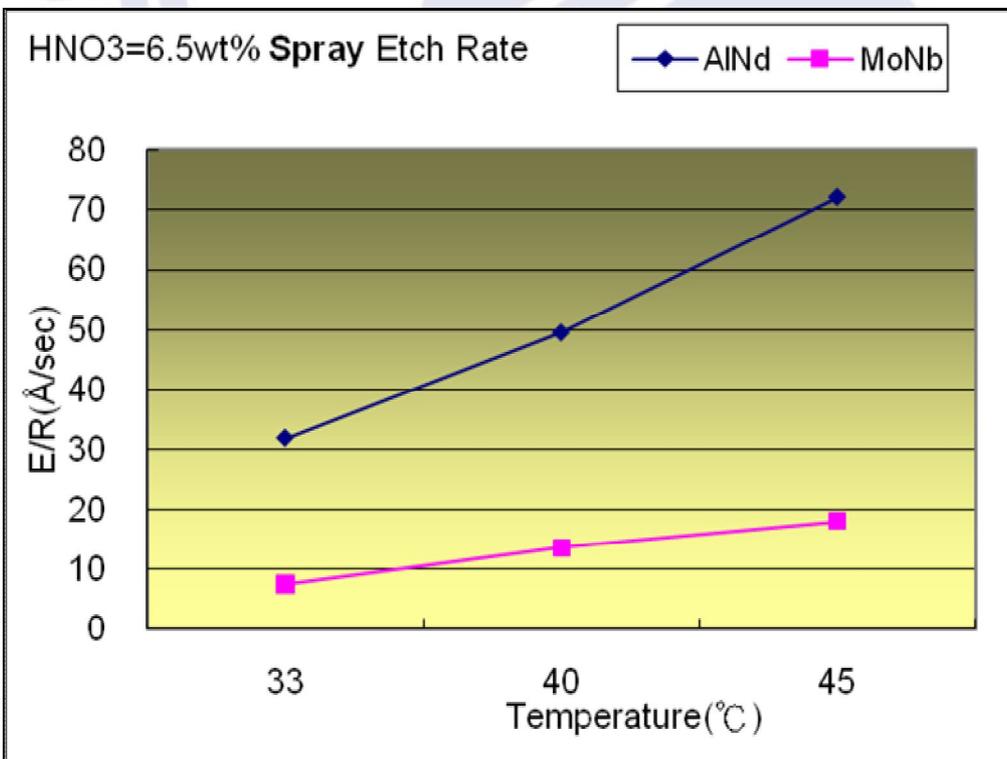


圖 3-10、不同溫度下 AlNd 與 MoNb 在 Spray 模式下蝕刻率比較圖

由圖 3-9、3-10 可以觀察，在製程溫度固定在 40°C 下使用 Spray 模式進行蝕刻，則 HNO<sub>3</sub> 濃度上升，AlNd 與 MoNb 蝕刻速率均呈現緩慢上升趨勢。實驗結果與 1.4.3 且在這兩種材質之蝕刻率差異，並不會因為 HNO<sub>3</sub> 濃度上升而增加其差異化。故如與圖 3-9 比較可以發現。在 Spray 模式下，如要增加兩種材料蝕刻速率差異性。增加製程溫度為最有效之作法。換言之，假設我們想要減少 AlNd 與 MoNb 材料間蝕刻速率的差異性。又想要提升蝕刻速率，就要降低製程溫度、提高 HNO<sub>3</sub> 濃度。

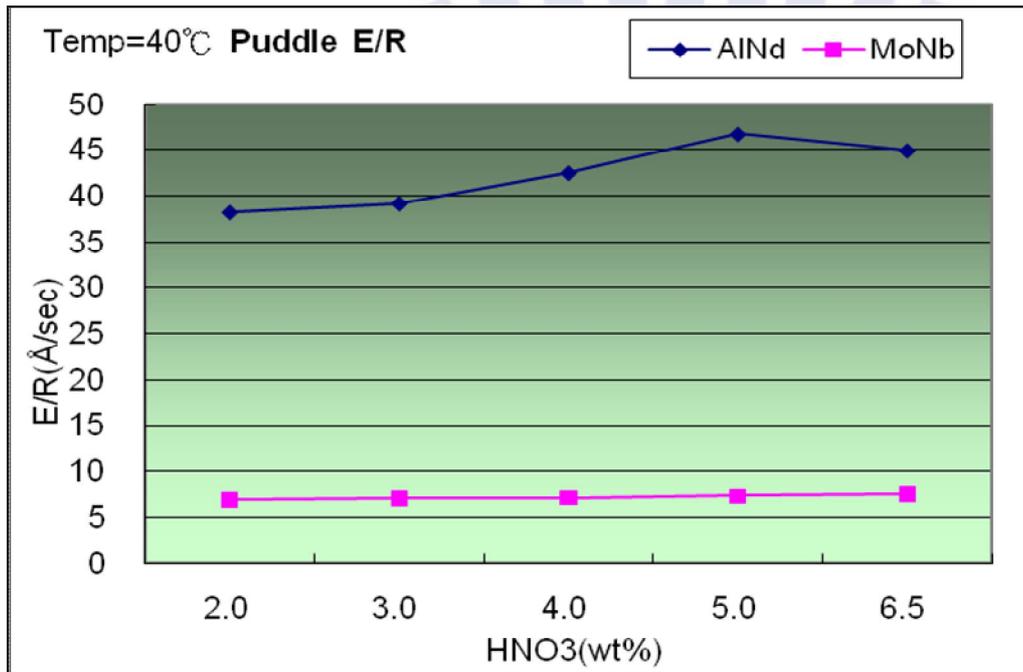


圖 3-11、不同濃度下 AlNd 與 MoNb 在 Puddle 模式下蝕刻率比較圖

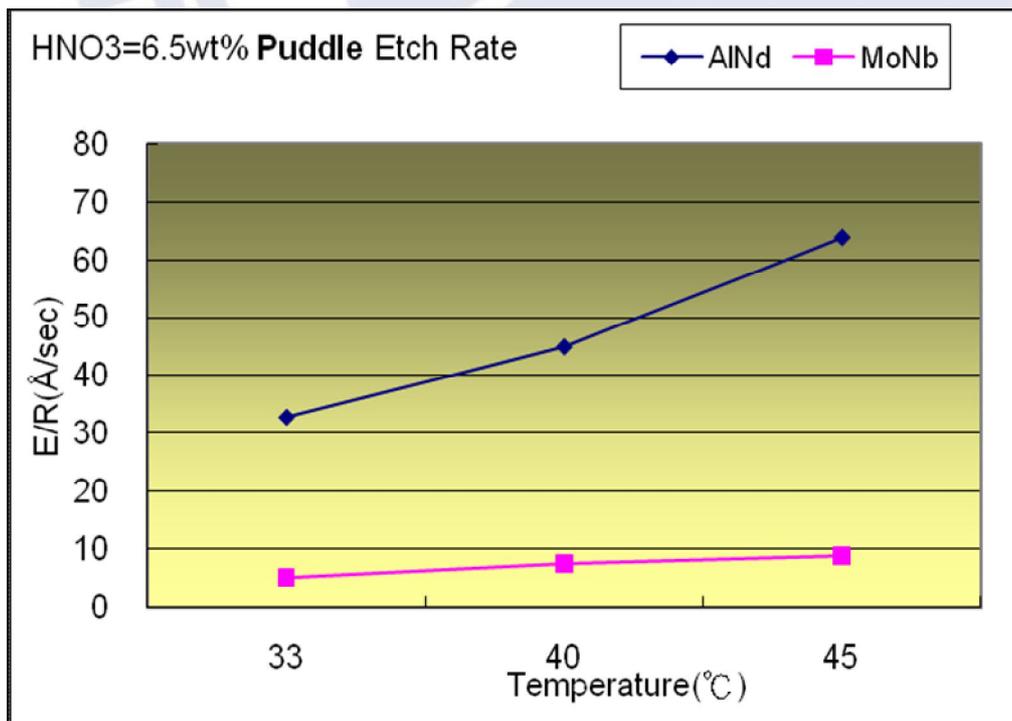


圖 3-12、不同溫度下 AlNd 與 MoNb 在 Puddle 模式下蝕刻率比較圖

由圖 3-11、3-12 可以觀察，在製程溫度固定在 40°C 下使用 Puddle 模式進行蝕刻。HNO<sub>3</sub> 濃度上升，AlNd 與 MoNb 蝕刻速率均呈現緩慢上升趨勢。且在這兩種材質之蝕刻率差異。會因為 HNO<sub>3</sub> 濃度上升而些微增加(約 5Å/sec)但差異並不顯著。與圖 3-11 比較可以發現，在 Puddle 模式下如要增加兩種材料蝕刻速率差異性，增加製程溫度為最有效之作法。換言之，假設我們想要減少 AlNd 與 MoNb 材料間蝕刻速率的差異性、又想要提升蝕刻速率，就要降低製程溫度、提高 HNO<sub>3</sub> 濃度。這種作法在 Spray 以及 Puddle 模式均可得到相同效果。

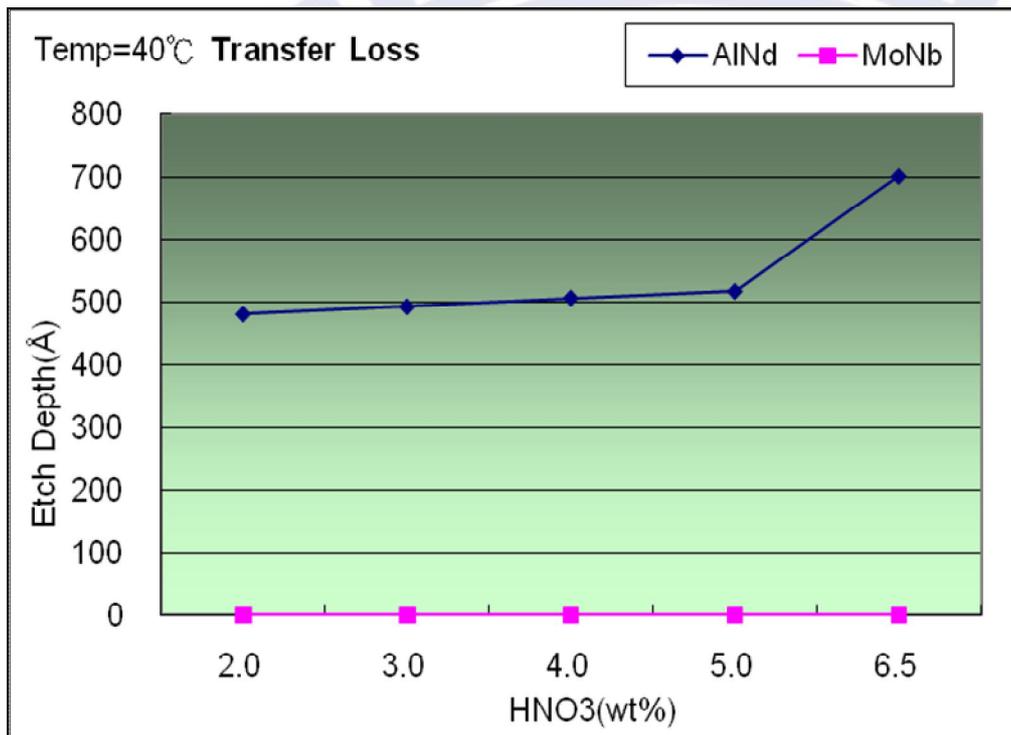


圖 3-13、不同濃度下 AlNd 與 MoNb 在 Transfer 模式下蝕刻率比較圖

由圖 3-13 可了解，在沒有任何蝕刻模式下，AlNd 容易蝕刻。但在 MoNb 材料，幾乎沒有蝕刻。這在我們進行蝕刻製程條件的設定時可以提供重要的參考資料。也就是說如果材料是 MoNb 時，傳送所造成的 Film Loss 幾乎可以忽略不計。但 AlNd 就必須考量到這點。

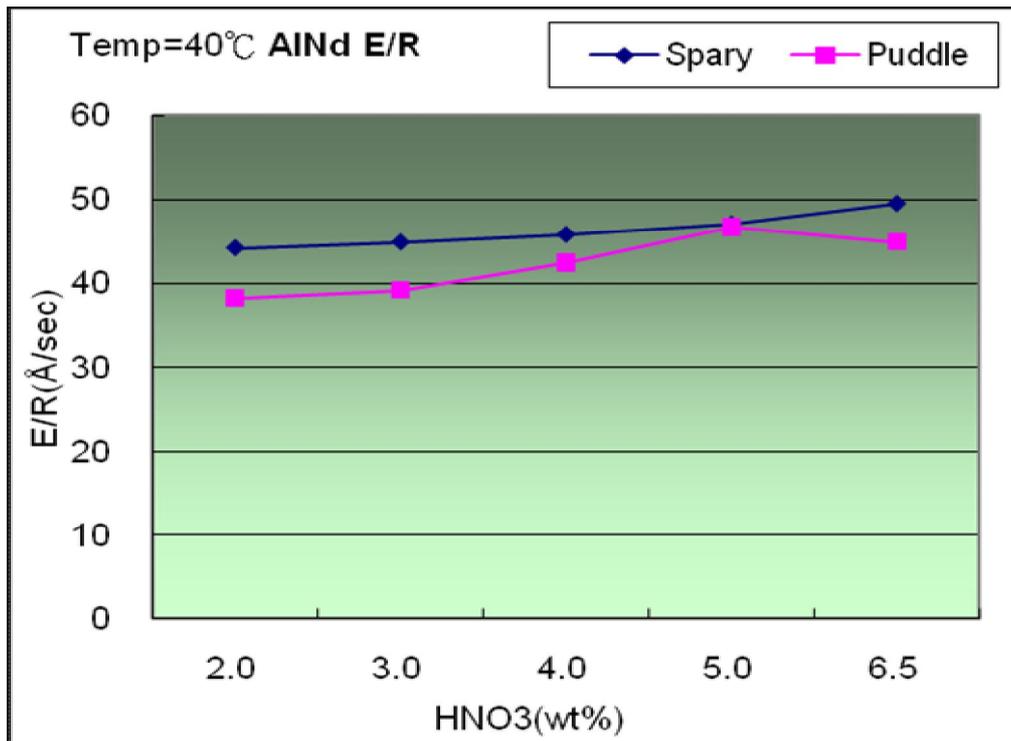


圖 3-14、AlNd 不同濃度下 Spray 與 Puddle 模式比較圖

圖 3-14 表示，AlNd 在 Spray 模式與 Puddle 模式下蝕刻率無論 HNO3 濃度為何均差異不大。

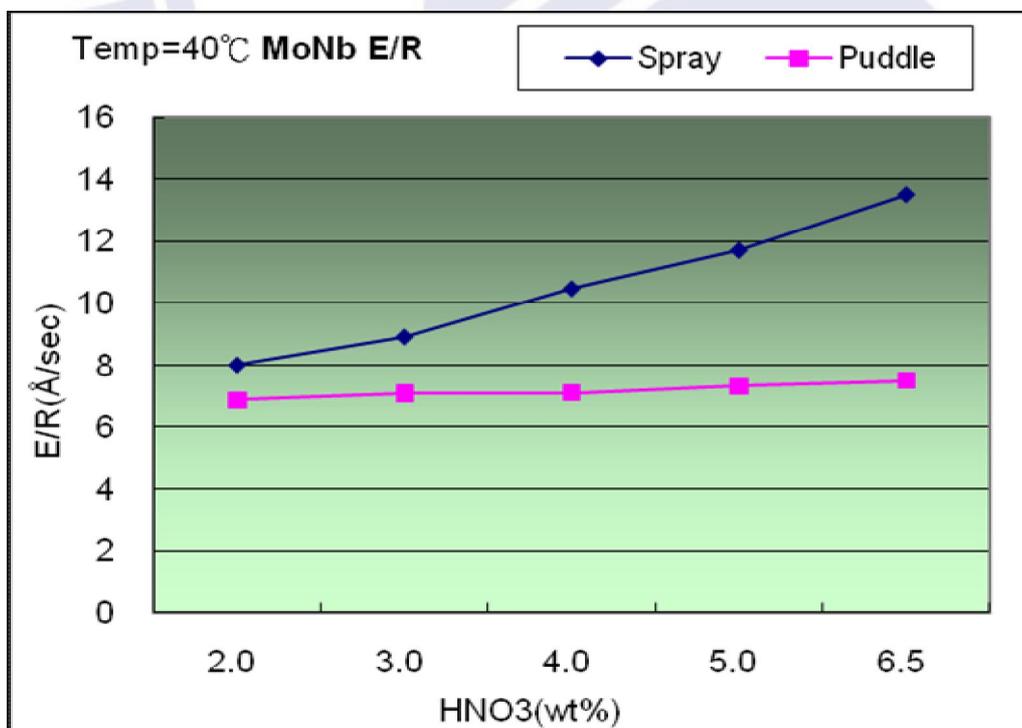


圖 3-15、MoNb 不同濃度下 Spray 與 Puddle 模式比較圖

圖 3-15 可以發現 MoNb 隨著 HNO<sub>3</sub> 濃度上升再 Spray 模式與 Puddle 模式間的蝕刻率差異越大。也就是說如果想要增加兩種模式的蝕刻率差異，增加 HNO<sub>3</sub> 濃度是一種作法。而 Spray 模式蝕刻率大於 Puddle 模式之現象與先前的實驗結果均相吻合。

### 3.1.5 蝕刻率變化結論

由上述實驗可以得到以下結論

製程溫度、HNO<sub>3</sub> 製程濃度以及蝕刻模式均為蝕刻率化學反應之關鍵因子!但影響效果會因材料不同而有所差異，會整如下：

AlNd:

製程溫度 ↑ Spray 模式蝕刻率 ↑ Puddle 模式蝕刻率 ↑ Transfer Loss ↑

HNO<sub>3</sub> 濃度 ↑ Spray 模式蝕刻率 ↑ Puddle 模式蝕刻率 ↑ Transfer Loss ↑

Spray 模式與 Puddle 模式蝕刻率差異化：

製程溫度 ↑ 蝕刻率差異化輕微 ↑ (Spray 與 Puddle 蝕刻率差異最大僅約 10Å/sec)

HNO<sub>3</sub> 濃度 ↑ 蝕刻率差異化幾乎不變

MoNb:

製程溫度 ↑ Spray 模式蝕刻率 ↑ Puddle 模式蝕刻率 ↑ Transfer Loss 輕微 ↑

HNO<sub>3</sub> 濃度 ↑ Spray 模式蝕刻率 ↑ Puddle 模式蝕刻率 ↑ Transfer Loss 可忽略

Spray 模式與 Puddle 模式蝕刻率差異化：

製程溫度 ↑ 蝕刻率差異化 ↑ (由 3Å/sec 拉大到 10Å/sec)

HNO<sub>3</sub> 濃度 ↑ 蝕刻率差異化 ↑ (由 1Å/sec 拉大到 7Å/sec、Puddle 蝕刻率幾乎無變化但 Spray 蝕刻率明顯變大)

AlNd 與 MoNb 蝕刻率差異：

Spray 模式：

製程溫度 ↑ 蝕刻率差異化 ↑

HNO<sub>3</sub> 濃度 ↑ 蝕刻率差異化無明顯變化

Puddle 模式：

製程溫度 ↑ 蝕刻率差異化 ↑

HNO<sub>3</sub> 濃度 ↑ 蝕刻率差異化輕微 ↑

以上實驗結果，均可以從化學反應得到解釋與驗證。如反應物快速置換或是製程溫度提升加快化學反應速率等。且 HNO<sub>3</sub> 濃度提升實驗結果與 BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY 中 Dissolution of Mo/Al bilayers in phosphoric acid[4] 研究結果相吻合。我們已經清楚了解 AlNd 以及 MoNb 兩種 Film 材料各自在蝕刻液(Al Etchant)中不同製程條件上蝕刻率的變化。接下來我們就要利用所了解到的資訊去運用以及變化製程條件已達到我們所期望的蝕刻輪廓。下面我們將研究 AlNd 以及 MoNb 在不同堆疊方式下蝕刻輪廓的變化。

### 3.2. MoNb 單層結構 Taper Profile 實驗結果與討論

在開始進行 Etch 蝕刻條件之前我們必須先針對蝕刻製程條件初步設定。首先我們選用 HNO<sub>3</sub>=2wt% 濃度之 Al Etchant。製程溫度設定在 40°C。MoNb 膜厚設定在 1500Å。由先前的實驗可知，此製程條件下 MoNb Spray Etch Rate=8Å/sec；Puddle Etch Rate=6.9 Å/sec。故 Just Etch Time 秒數設定如下：

$$T_{\text{just}} = 1500/8 = 187.5\text{sec} \quad (\text{因實驗設備秒數僅能為整數故調整為 } 188\text{sec})$$

Spray 區域主要進行 Film 蝕刻、而 Puddle 區域主要進行過蝕刻以及修飾 Taper，故我們先將 Over Etch 設定為 100%。所以初始 Spray、Puddle 秒數如下：

$$T_{\text{spray}} = 188\text{sec}$$

$$T_{\text{puddle}} = 188\text{sec}$$

實驗結果如下：

Point	Taper(°)
1	28.4
2	39.4
3	35.9
4	37.2
5	37.6
6	30.5
7	28.5
8	29.6
9	38.1
10	35.4
11	33.2
12	29.8
13	28.1
14	38.2
15	33.4
<b>Avg.</b>	<b>33.6</b>
<b>Max</b>	<b>39.4</b>
<b>Min</b>	<b>28.1</b>
<b>Unif(%)</b>	<b>17%</b>

表 3-6、 $T_{\text{spray}}/T_{\text{puddle}}=188\text{sec}/188\text{sec}$  Taper 實驗結果表

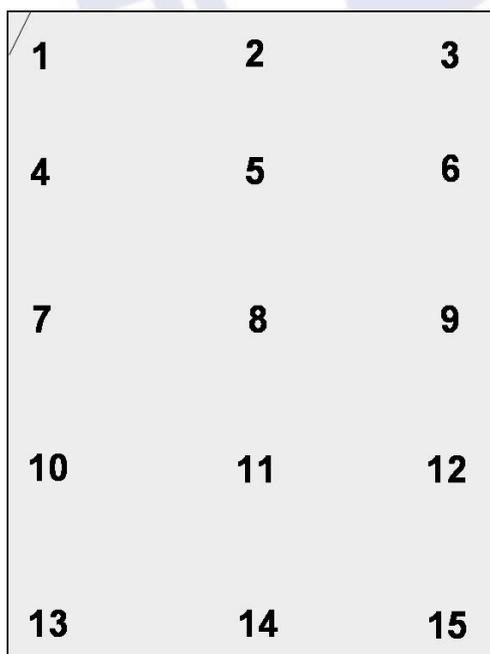


圖 3-16、SEM 取樣點位示意圖

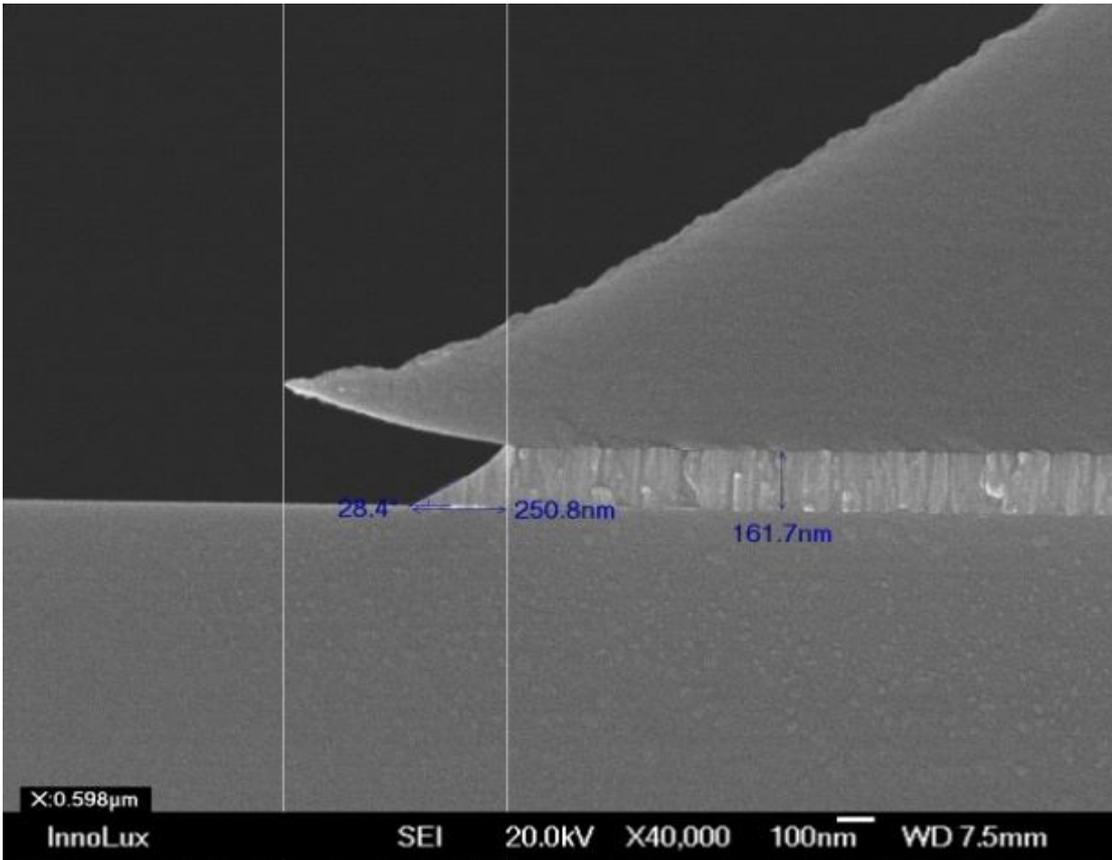


圖 3-17、 $T_{\text{spray}}/T_{\text{puddle}}=188\text{sec}/188\text{sec}$  Point1 Taper

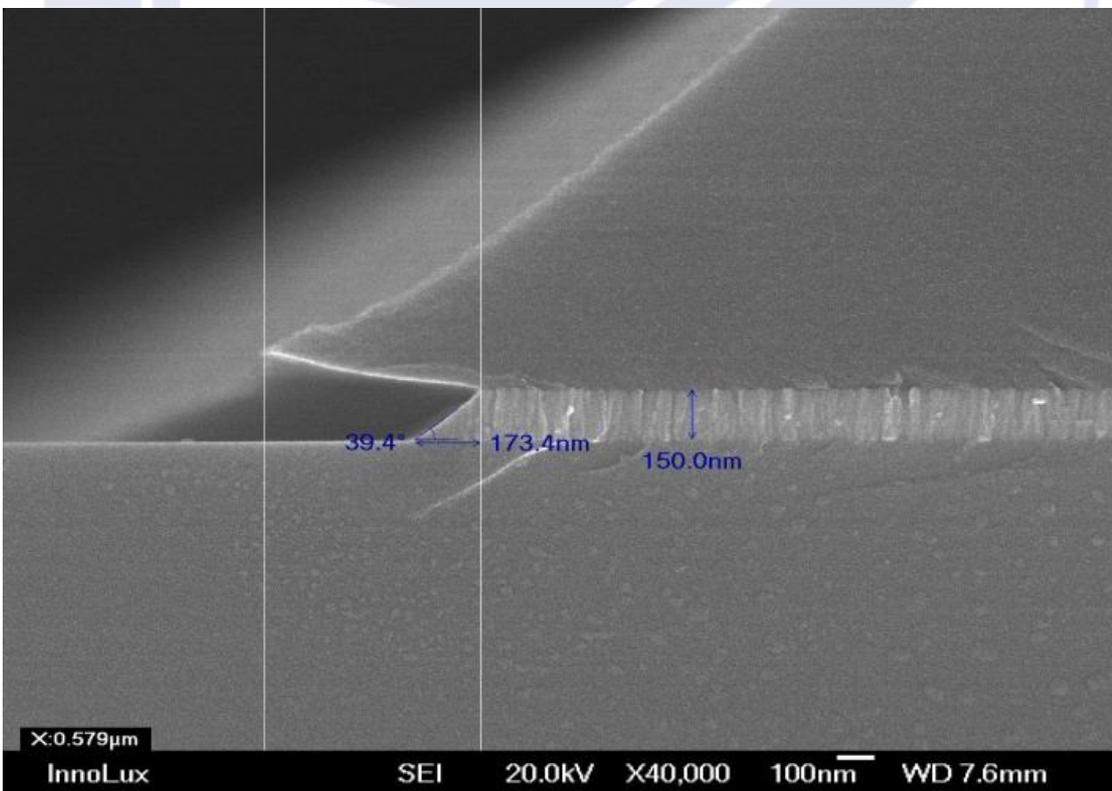


圖 3-18、 $T_{\text{spray}}/T_{\text{puddle}}=188\text{sec}/188\text{sec}$  Point2 Taper

由圖 3-17、3-18 SEM 圖片分析，可以觀察到下面幾個現象：

(a) 因 MoNb 蝕刻率過慢蝕刻時間較久，所以相對的 PR 光阻受到 Al Etchant 侵蝕時間也較長，導致光阻有上掀的現象。

(b) 因為 1. 的現象發生使得蝕刻液較易滲透到 MoNb Film 與光阻 PR 間進而進行蝕刻反應。

接下來我們改變 Over Etch% 由 100% 改為 50%

$$T_{\text{spray}}=188\text{sec}$$

$$T_{\text{puddle}}=94\text{sec}$$

實驗結果如下

Point	Taper(°)
1	42.1
2	39.6
3	35.2
4	38.9
5	36.1
6	31.2
7	33.9
8	35.4
9	42.1
10	43.8
11	43.0
12	42.1
13	45.6
14	41.2
15	44.9
Avg.	<b>39.7</b>
Max	45.6
Min	31.2
Unif(%)	18%

表 3-7、 $T_{\text{spray}}/T_{\text{puddle}}=188\text{sec}/94\text{sec}$  Taper 實驗結果表

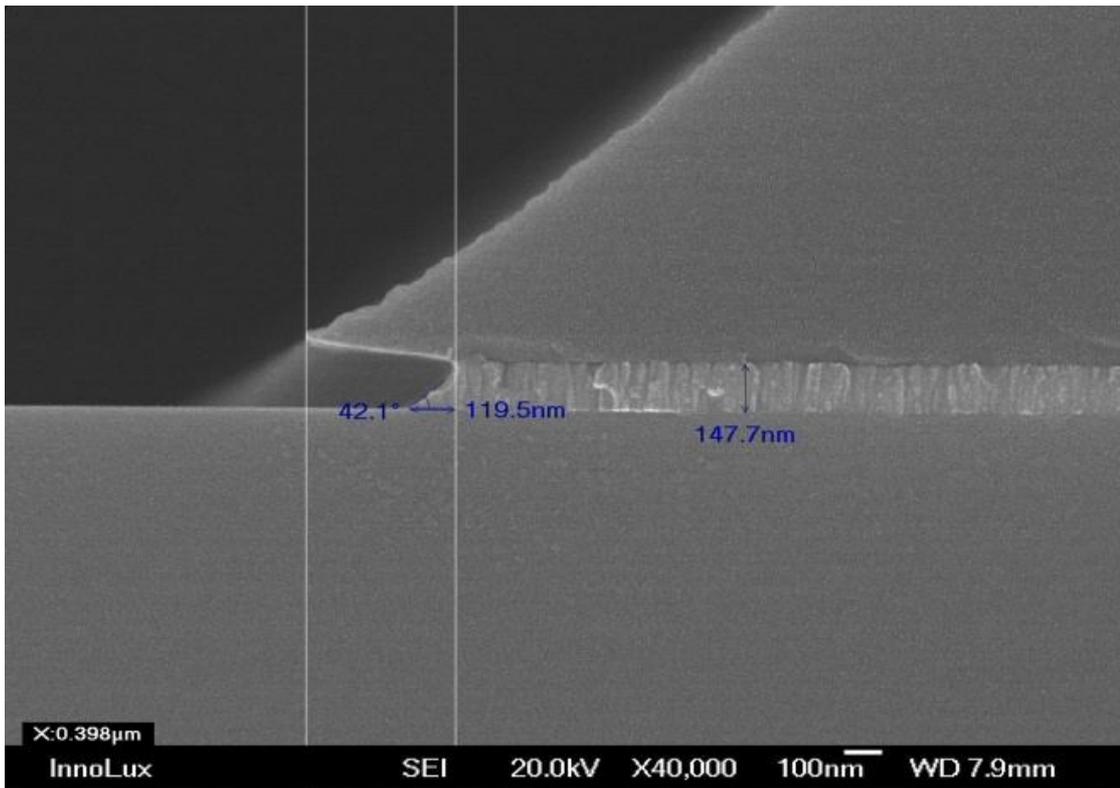


圖 3-19、 $T_{\text{spray}}/T_{\text{puddle}}=188\text{sec}/94\text{sec}$  Point1 Taper

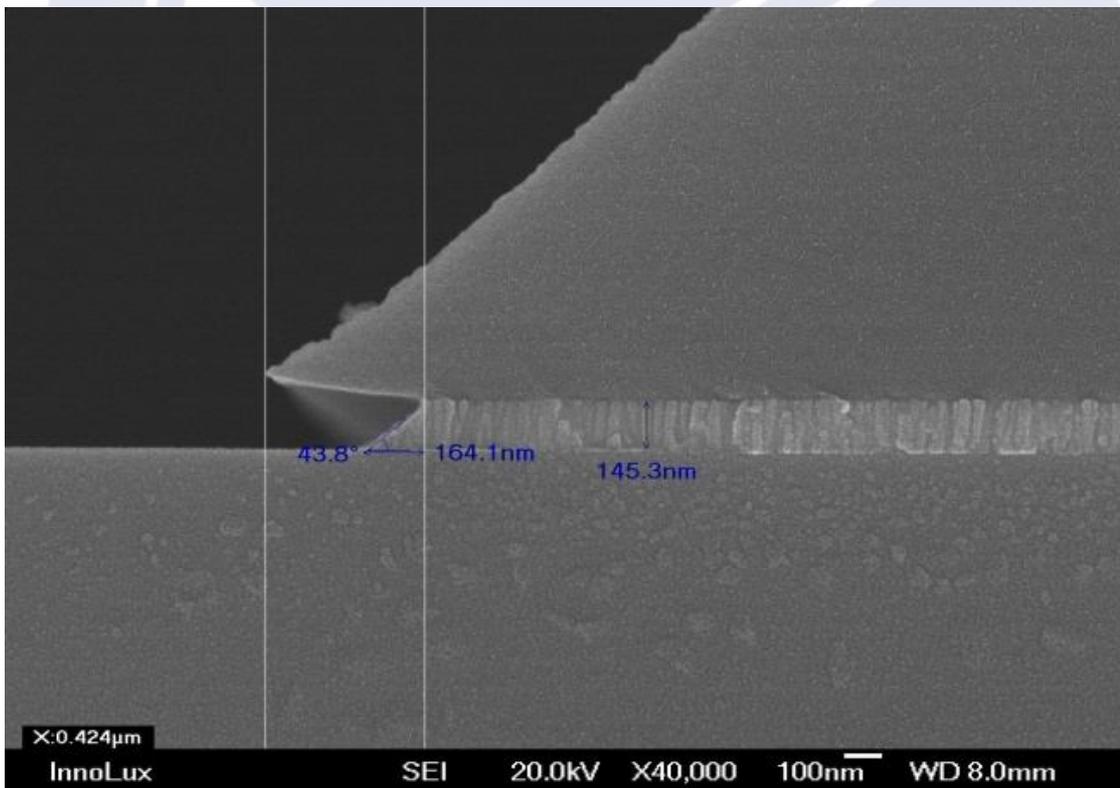


圖 3-20、 $T_{\text{spray}}/T_{\text{puddle}}=188\text{sec}/94\text{sec}$  Point2 Taper

將 Puddle 秒數縮短，可以明顯由圖 3-19、3-20 SEM 圖面中觀察到光阻上掀的角度明顯小於 Puddle 秒數 188sec。故 Al Etchant 侵蝕 PR 光阻時間變短導致蝕刻液較不易滲透進 PR 光阻與 MoNb Film 之間。

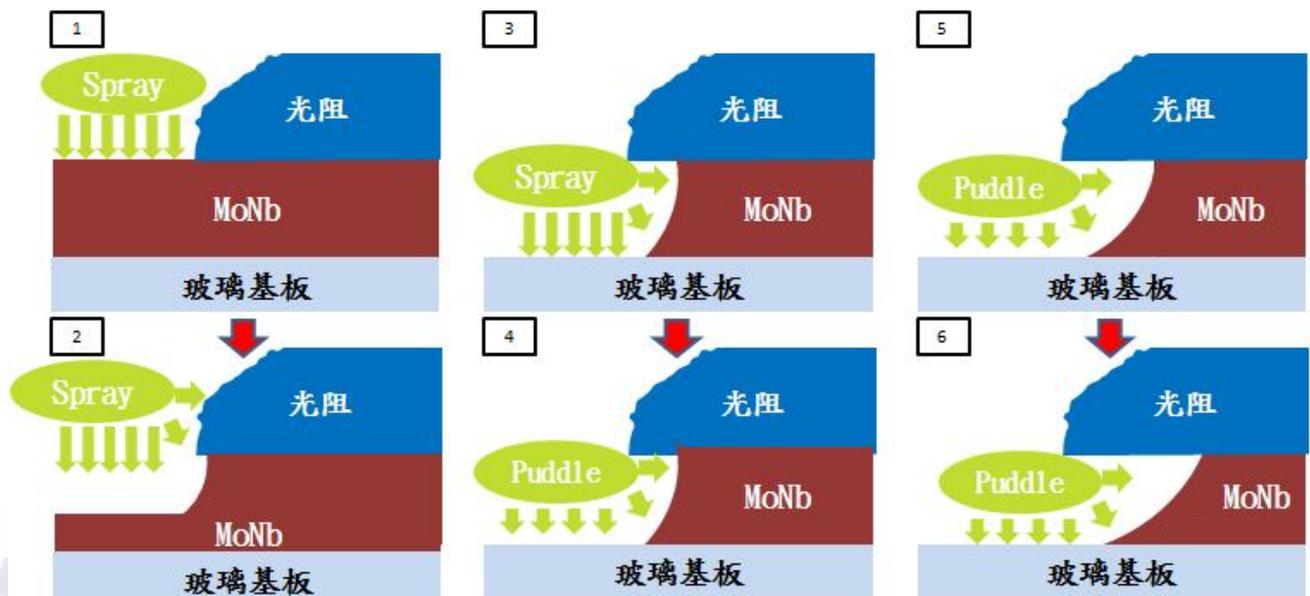
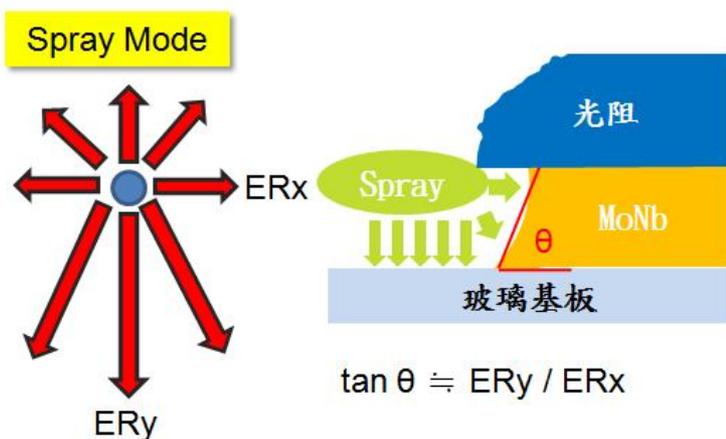


圖 3-21、蝕刻過程示意圖

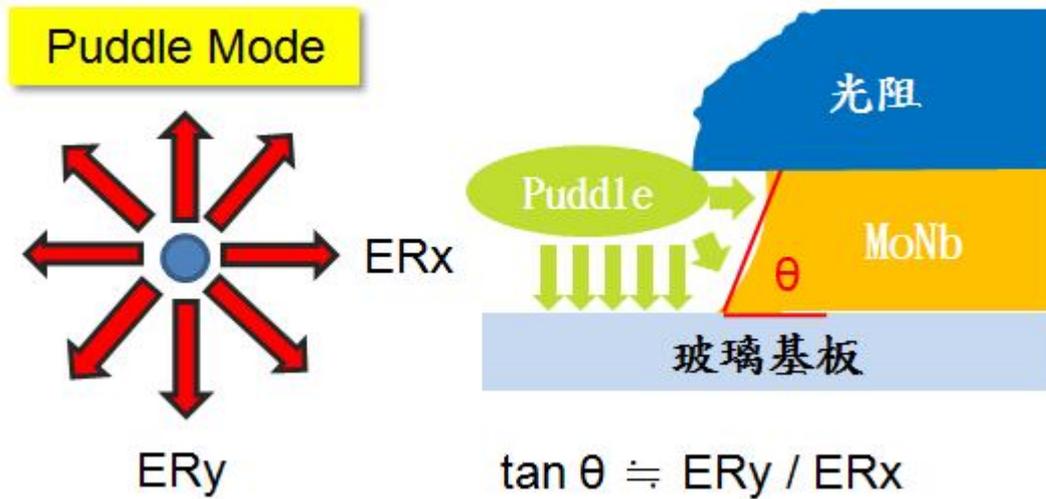
圖 3-21 為蝕刻過程示意圖。1~4 中我們利用 Spray 將 MoNb 膜蝕刻完畢。因為 Spray 特性(圖 3-2)向下蝕刻速率較快故 Taper 較為陡峭。接著我們利用 Puddle 模式繼續蝕刻。如 5~6 所式因為 Puddle 為等向性蝕刻且下方膜皆已蝕刻完畢故蝕刻朝向內側進行侵蝕。Puddle 時間增加 Taper 越趨平緩。這點可以由圖 3-17、圖 3-18 Puddle 秒數增加一倍 Taper 由 39.4 度變成 28.4 度可以證明。

綜合目前實驗結果與文獻資料比對我們可以得到下列實驗推論：

單純 Spray 模式針對單一材料進行蝕刻後之 Taper 角度與 Spray 模式下對該材料之 X、Y 方向蝕刻率關係如下



單純 Puddle 模式針對單一材料進行蝕刻後之 Taper 角度與 Spray 模式下對該材料之 X、Y 方向蝕刻率關係如下



由上述論點可以假設不同材料在相同蝕刻條件下可能會有不同的 Taper 表現。可能因為該材料在 X、Y 方向擁有的不同的蝕刻率。為證明上述推論，我們用相同蝕刻秒數針對不同材料(Mo)進行蝕刻作以下實驗

下圖為 Mo 在相同蝕刻條件下的 SEM 圖面：

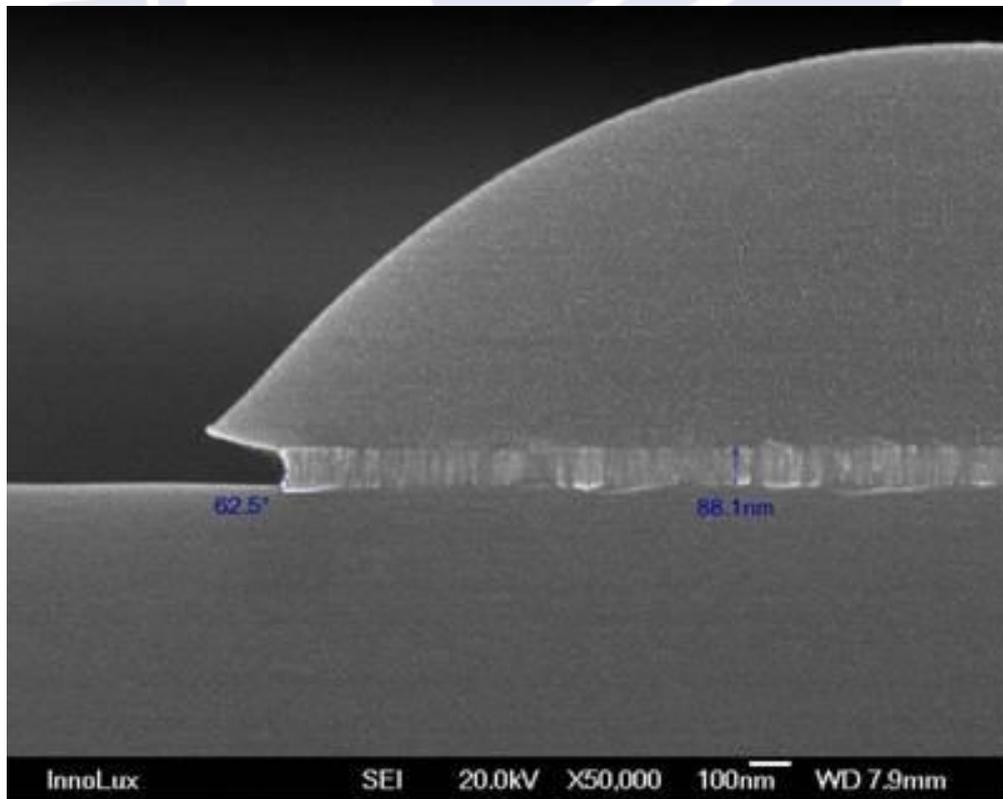


圖 3-22、Mo 在  $T_{\text{spray}}/T_{\text{puddle}}=188\text{sec}/94\text{sec}$  蝕刻條件下 Point2 Taper

比較圖 3-22 我們可以發現雖然蝕刻條件皆相同，但在 Taper Profile 表現上卻有顯著的差異(角度較大)。故此實驗結果可以證明“不同材料在相同蝕刻條件下可能因為該材料在 X、Y 方向有不同蝕刻率導致不同 Taper Profile”之論點。我們發現 Mo 與 MoNb 經過 Sputter 鍍膜厚雖然都為柱狀結構，但因蝕刻速率差異過大，Mo 很容易延著晶體結構邊界進行蝕刻與侵蝕導致 Taper 幾乎與柱狀結構方向相同，而 MoNb 就沒有此現象。

我們也可以從此實驗發現 MoNb 材料(10at%Nb)在 X 方向蝕刻率小於純 Mo 材料。且由圖 3-19、3-20 可以得到 MoNb 材料(10at%Nb)在 X、Y 方向之 Puddle 模式蝕刻率相當接近。這是此次實驗發現的現象。故此次 MoNb 單層實驗我們可以發現，MoNb 單層結構 Taper 可以由 Puddle 秒數去控制傾斜角度的大小。

### 3.3 MoNb、AlNd、MoNb 三層結構 Taper Profile 實驗結果與討論

研究 MoNb、AlNd 蝕刻率特性的變化以及 MoNb 單層 Taper 研究後，我們開始研究在 Touch Panel 金屬層設計中 MoNb/AlNd/MoNb 三層疊構的製程變化。由蝕刻率變化我們清楚知道 MoNb 蝕刻速率無論是在 Spray 模式或是 Puddle 模式，在不同製程溫度以及 HNO<sub>3</sub> 濃度下都有顯著的差異性。為了得到較佳的 Taper 傾斜角的製程需求，盡量縮小蝕刻率差異性是必要的。但是考量到量產的需求，勢必要加快蝕刻速率，所以某些層面上來說這些需求是相衝突的。所以本研究在於如何在蝕刻速率維持在一定水準下求得最佳傾斜角以及蝕刻輪廓為主要目的。

為利實驗進行我們先設定金屬三層堆疊結構為上層 MoNb=300Å；中層 AlNd=2500Å；下層 MoNb=200Å，示意圖如下：



圖 3-23、金屬三層堆疊結構為上層 MoNb=300Å；中層 AlNd=2500Å；下層 MoNb=200Å

### 3.3.1 製程溫度設定與 Taper Profile 關係之實驗結果與討論

由蝕速率變化我們得知，MoNb 與 AlNd 無論是在何種蝕刻模式差異均大，且趨勢隨著溫度上升而加快。考量到 MoNb 蝕刻速率過慢，但上升到 45°C 時蝕刻速率差異又過大。故我們固定蝕刻參數 Spray=188sec Puddle=188sec 進行溫度實驗，結果如下：

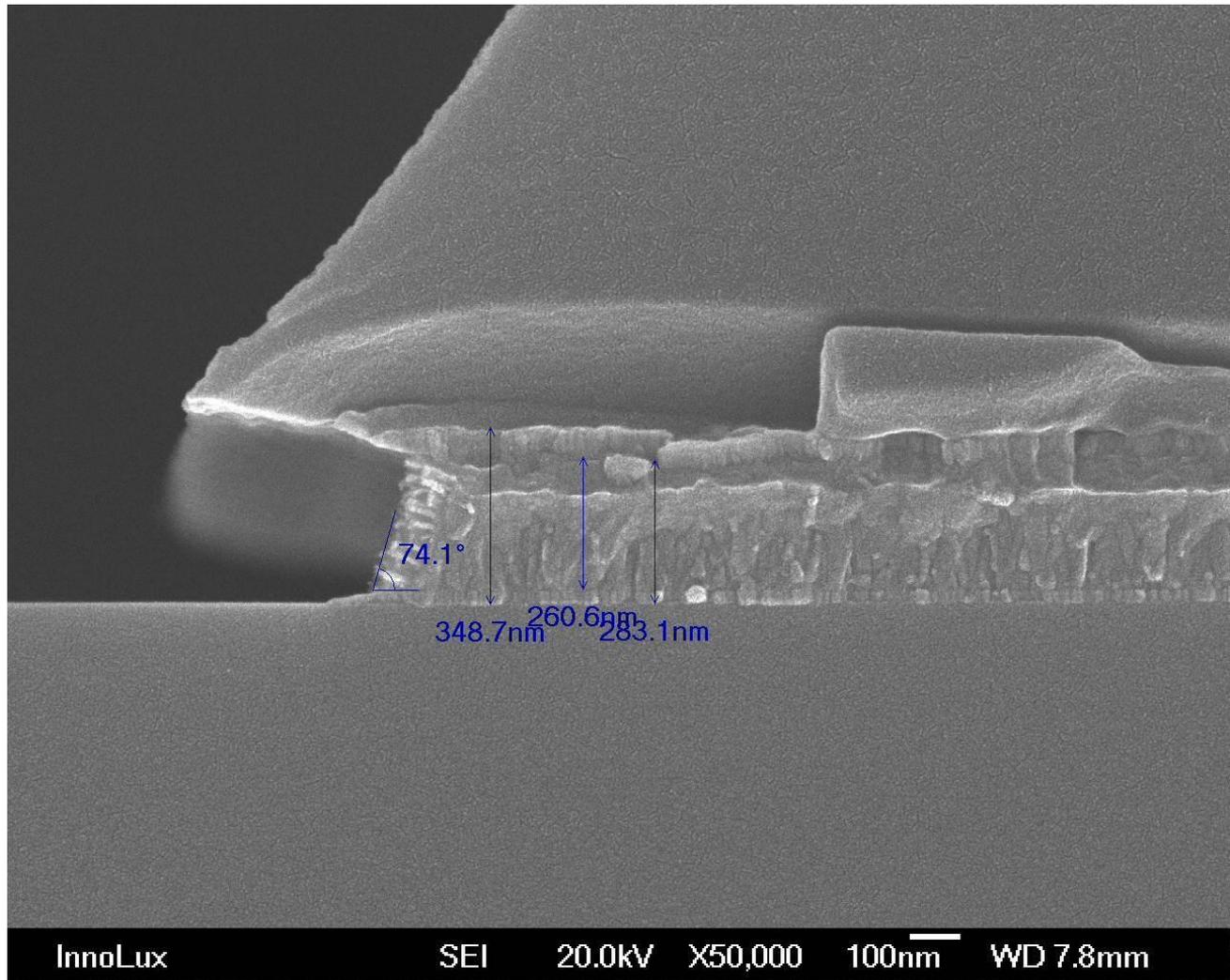


圖 3-24、33°C Spray=188sec Puddle=188sec SEM

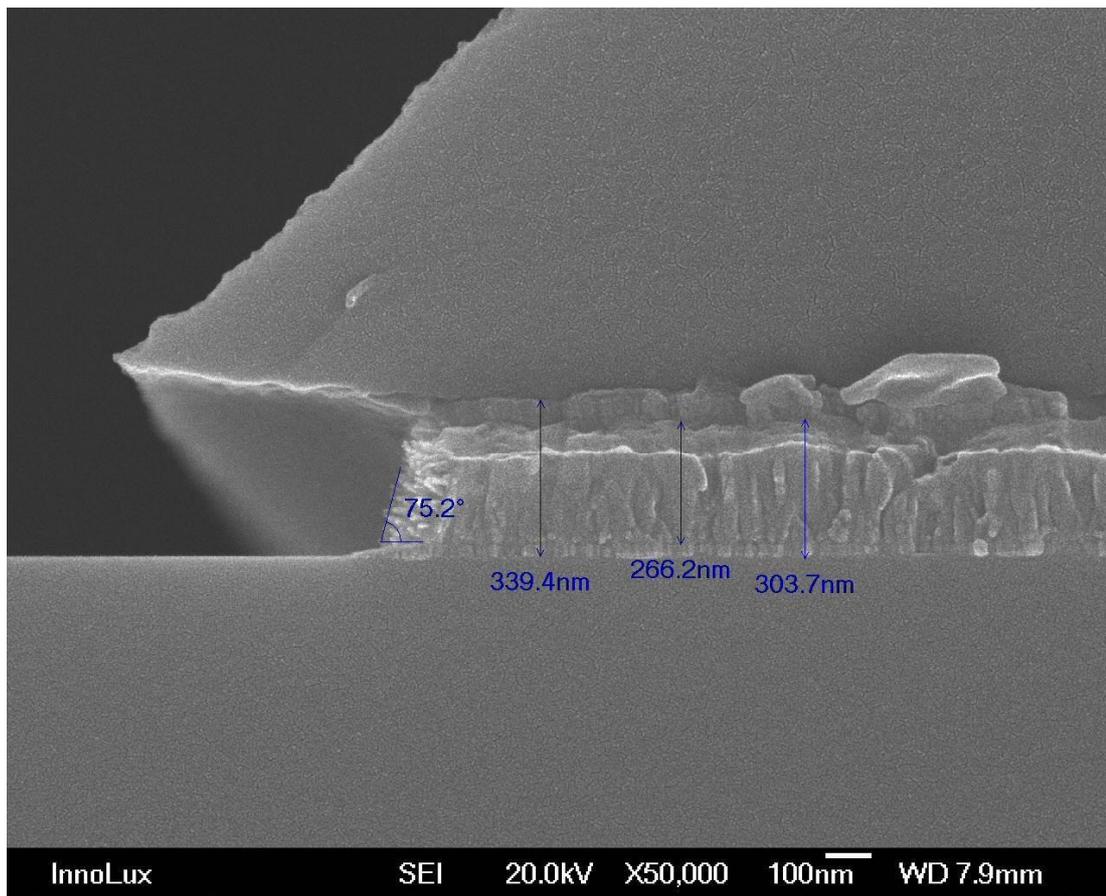


圖 3-25、40°C Spray=188sec Puddle=188sec SEM

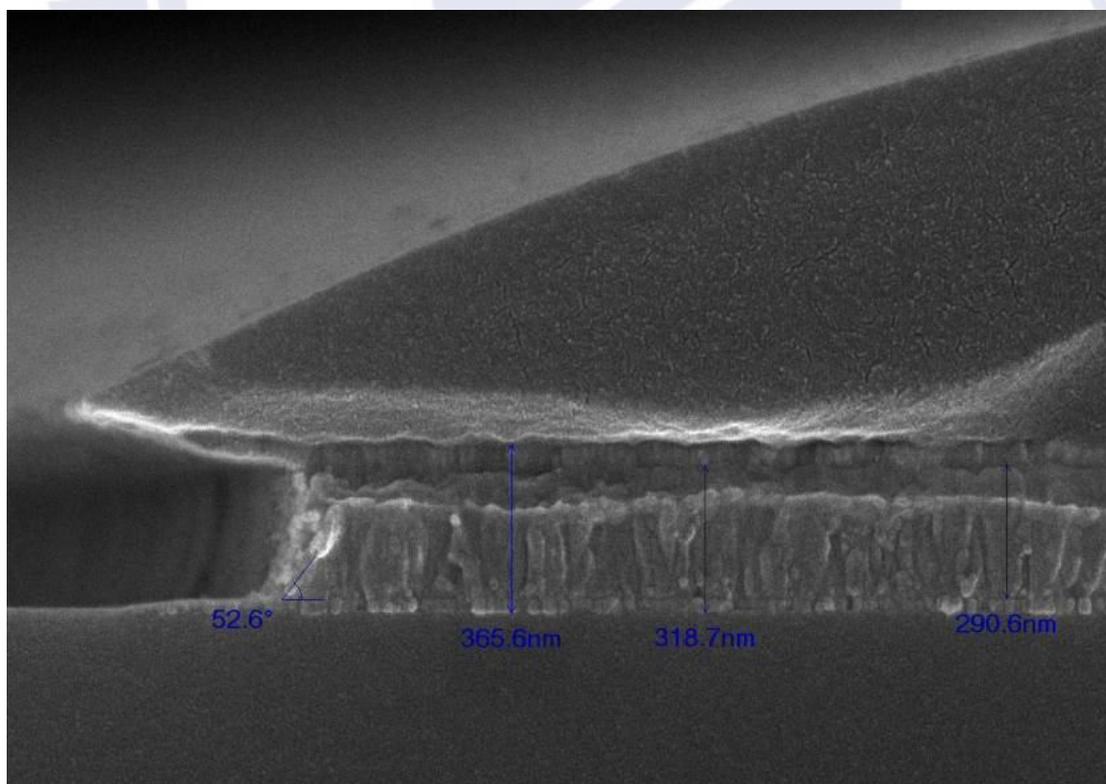


圖 3-26、45°C Spray=188sec Puddle=188sec SEM

我們發現，在 45°C 時因為 MoNb 與 AlNd 蝕刻率差異過大，故導致如 SEM 圖片中出現上層 MoNb Overhang 現象、中層 AlNd 內縮以及下層 MoNb 拖尾問題產生，簡單示意圖 3-24 如下



圖 3-24、上層 MoNb Overhang 現象、中層 AlNd 內縮以及下層 MoNb 拖尾問題

但我們也發現，如果僅是蝕刻率差異性的關係應該不影響該層的單一 Taper 的表現。也就是說蝕刻 Taper Profile 應該如下圖 3-25(a)但由實驗 SEM 圖 3-24~26 皆出現(b)之突出現象且該現象在不同溫度下皆有相同問題。

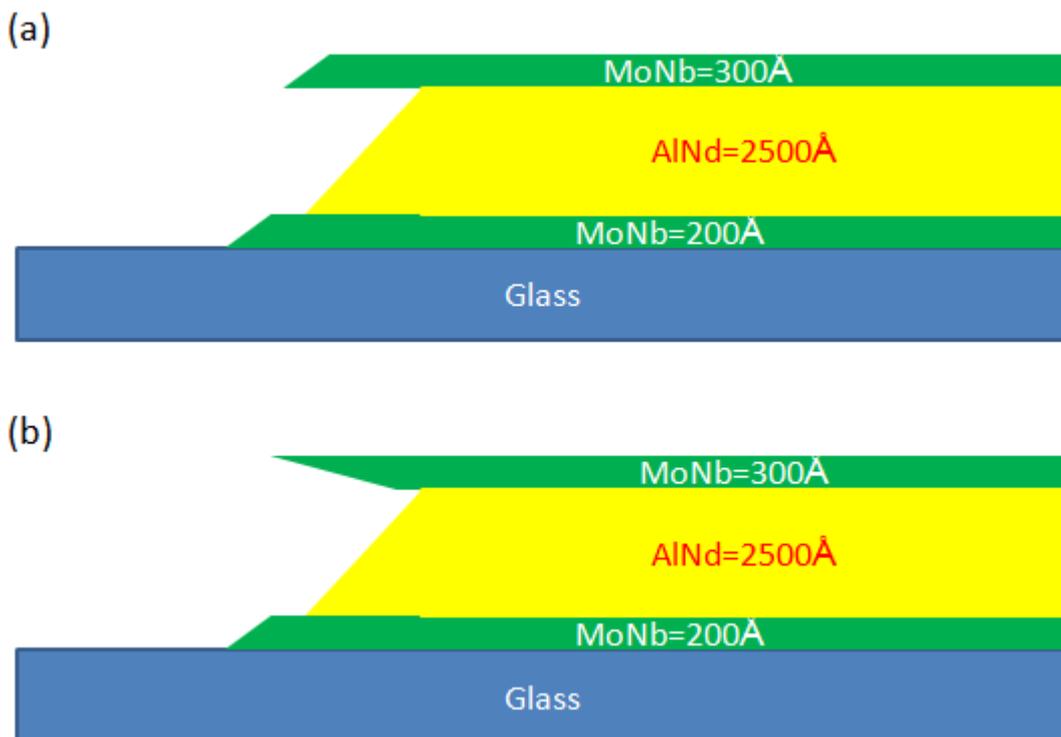


圖 3-25 突出現象差異示意圖(a)理論異常形狀(b)實際異常形狀

在 1.5.3 鈍化我們知道“金屬由於環境的極端陽極極化作用而大幅提升其抗蝕能力”以及 1.5.4 伽凡尼腐蝕了解“有一重要時期可能導致鉬鈮形成鈍化反應，就是當鉬鈮蝕刻完畢而鋁鈹剛開始暴露在蝕刻液時，鋁鈹電極和鉬鈮電極之比例差異相當大。此時巨大的電流高於臨界電流導致鉬鈮形成鈍化層，進而影

響鉬鈮蝕刻之進行，同時傾斜角度控制亦受到限制。此鈍化現象不但沒有讓伽凡尼腐蝕現象實現反而阻礙了鉬鈮之蝕刻，進而有突出現象發生。”。也就是說在圖 3-26 時就會出現上述之現象。從此實驗之 SEM 當中我們證明了此論點。

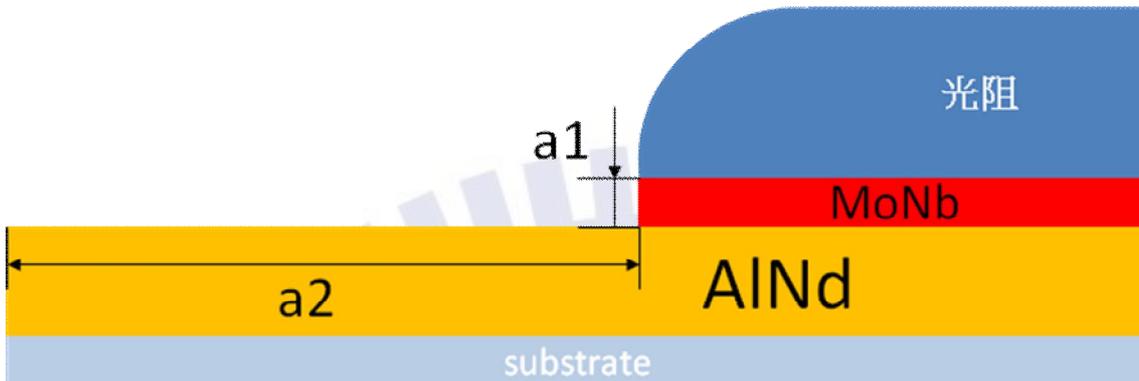


圖 3-26、MoNb 發生鈍化現象時期示意圖

而在 33°C 與 40°C 我們發現雖然輪廓均不完美但趨勢為一致，再加上 33°C 時出現因為蝕刻速率過慢製程時間固定時易出現金屬殘留現象。故我們選定 40°C 為製程條件。而如何解決突出現象為我們下一個研究課題。

### 3.3.2 製程 HNO<sub>3</sub> 濃度與 Spray、Puddle 秒數實驗與 Taper Profile 關係之實驗結果與討論

HNO<sub>3</sub> 濃度改變相對的蝕刻速率也會改變，我們從先前實驗結果可以知道，HNO<sub>3</sub> 濃度拉高可以一起增加 AlNd 以及 MoNb Spray 蝕刻率，但此效應在 Puddle 並不明顯。所以我們分別針對不同 HNO<sub>3</sub> 濃度進行實驗。

#### 3.3.2.1 HNO<sub>3</sub>=2wt% 實驗

Condition	1	2	3	4
Spray(sec)	100	100	100	50
Puddle(sec)	0	10	30	70
Overhang	Yes	Yes	Yes	Yes
Taper Avg	57.35	54.72	62.85	61.14
Max Taper	63.4	64.6	67.7	73.2
min Taper	45.6	49.4	58.5	52.5
Range	17.8	15.2	9.2	20.7
Taper U%	15.5%	13.9%	7.3%	16.9%

表 3-8、HNO<sub>3</sub>=2wt% Taper 實驗結果表

我們使用 4 種條件進行實驗，發現均會發現突出輪廓也就是 Etch Profile 不佳，雖然傾斜角平均值表現不錯，但是如同本研究一開始所闡述的，Overhang 現象是不被允許的。故 HNO<sub>3</sub>=2wt% 實驗結果失敗。

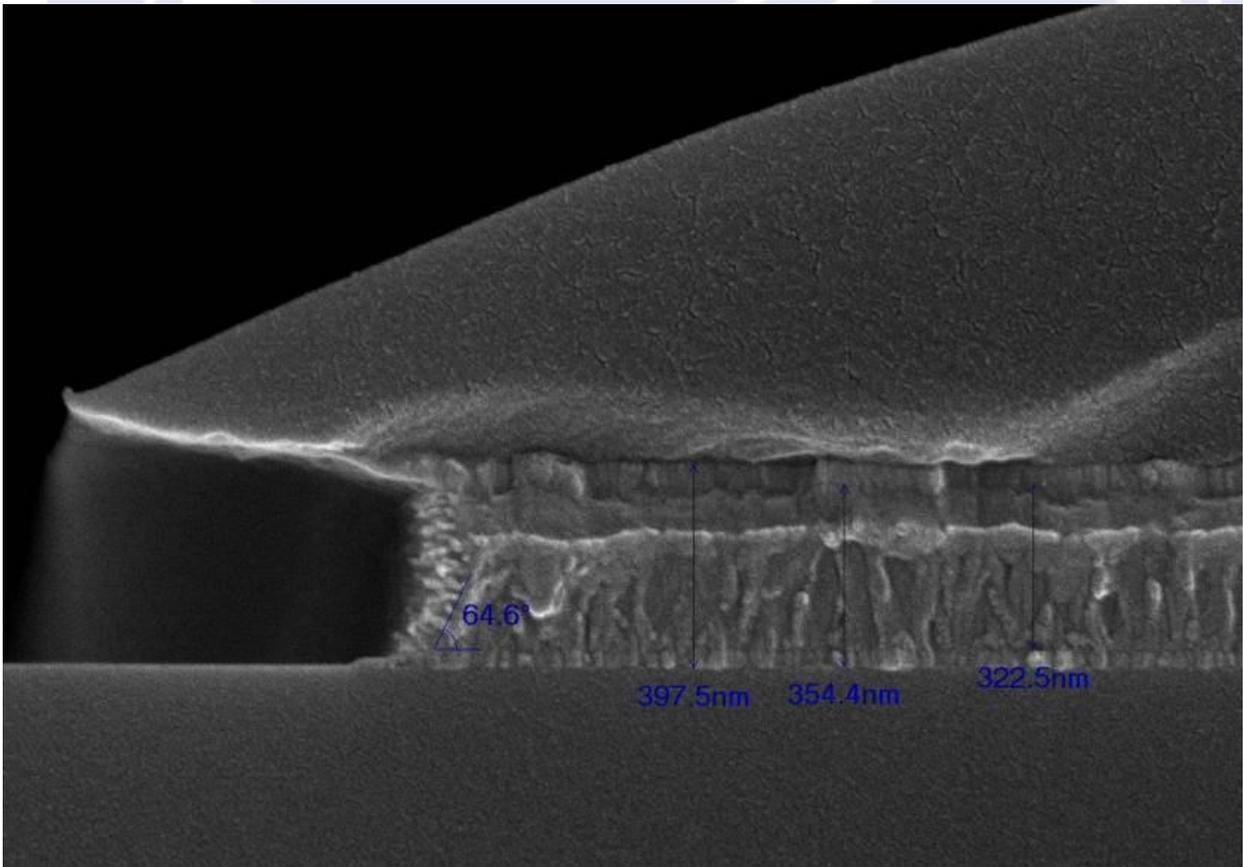
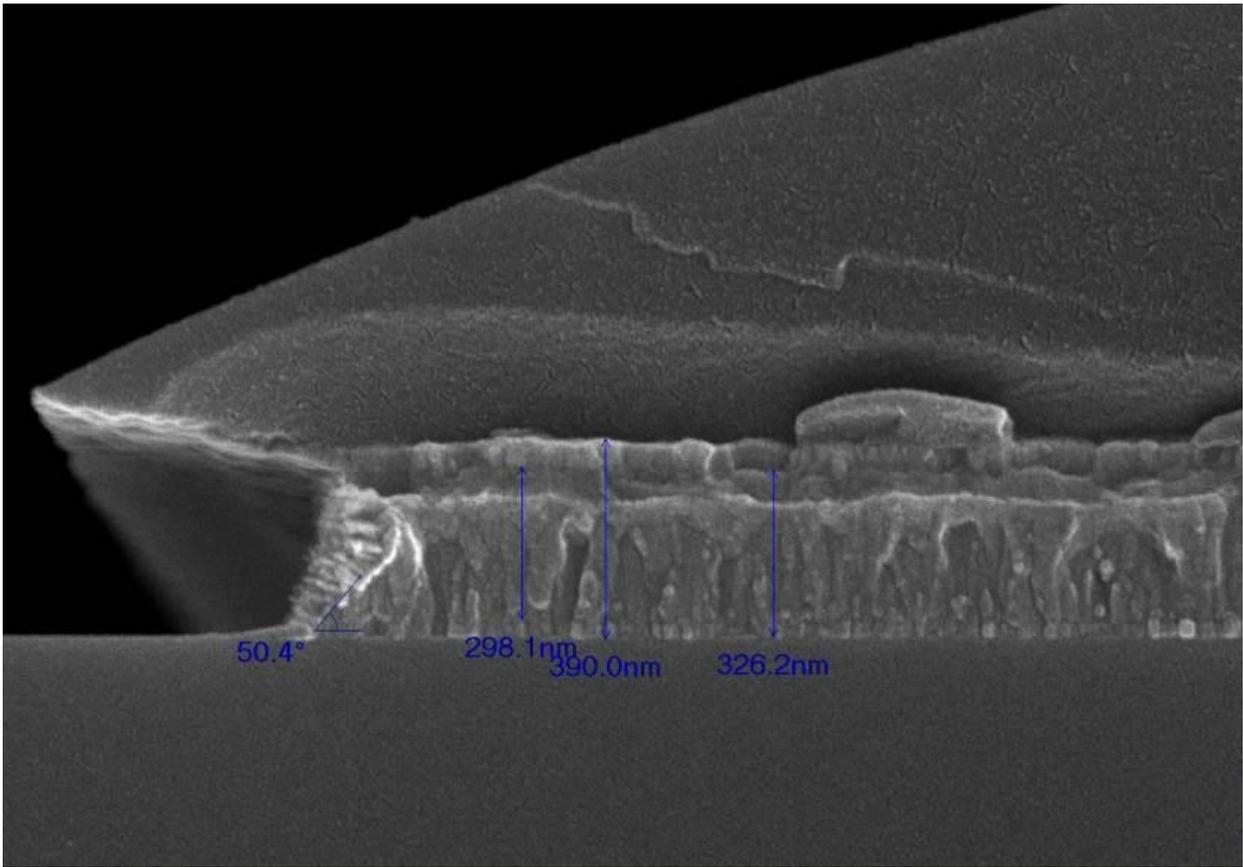


圖 3-27、HNO<sub>3</sub>=2wt% Taper SEM

圖 3-27 可以觀察到上層 MoNb 與 PR 光阻間無法撥離，故導致蝕刻液無法滲透到 PR 與 MoNb 間進行蝕刻，故導致蝕刻後出現屋簷現象。我們從伽凡尼腐蝕現象了解，如果拉高 HNO3 濃度讓 HNO3 侵蝕光阻程度加重應可改善此現象。

### 3.3.2.2 HNO3=5wt% 實驗與 Taper Profile 關係之實驗結果與討論

Condition	1	2	3	4
Spray(sec)	85	70	40	35
Puddle(sec)	0	0	40	35
Overhang	No	No	No	No
Taper Avg	61.07	61.26	58.2	64.98
Max Taper	71.9	68.2	64.3	74.3
min Taper	32	48.9	49.8	54.2
Range	39.9	19.3	14.5	20.1
Taper U%	32.7%	15.8%	12.5%	15.5%

表 3-9、HNO3=5wt% Taper 實驗結果表

我們使用 HNO3=5wt% 進行 4 種條件驗證，發現屋簷現象已被改善，且 Taper 控制在不錯的範圍、Taper U% 除了條件 1 外其餘均在 20% 以內。

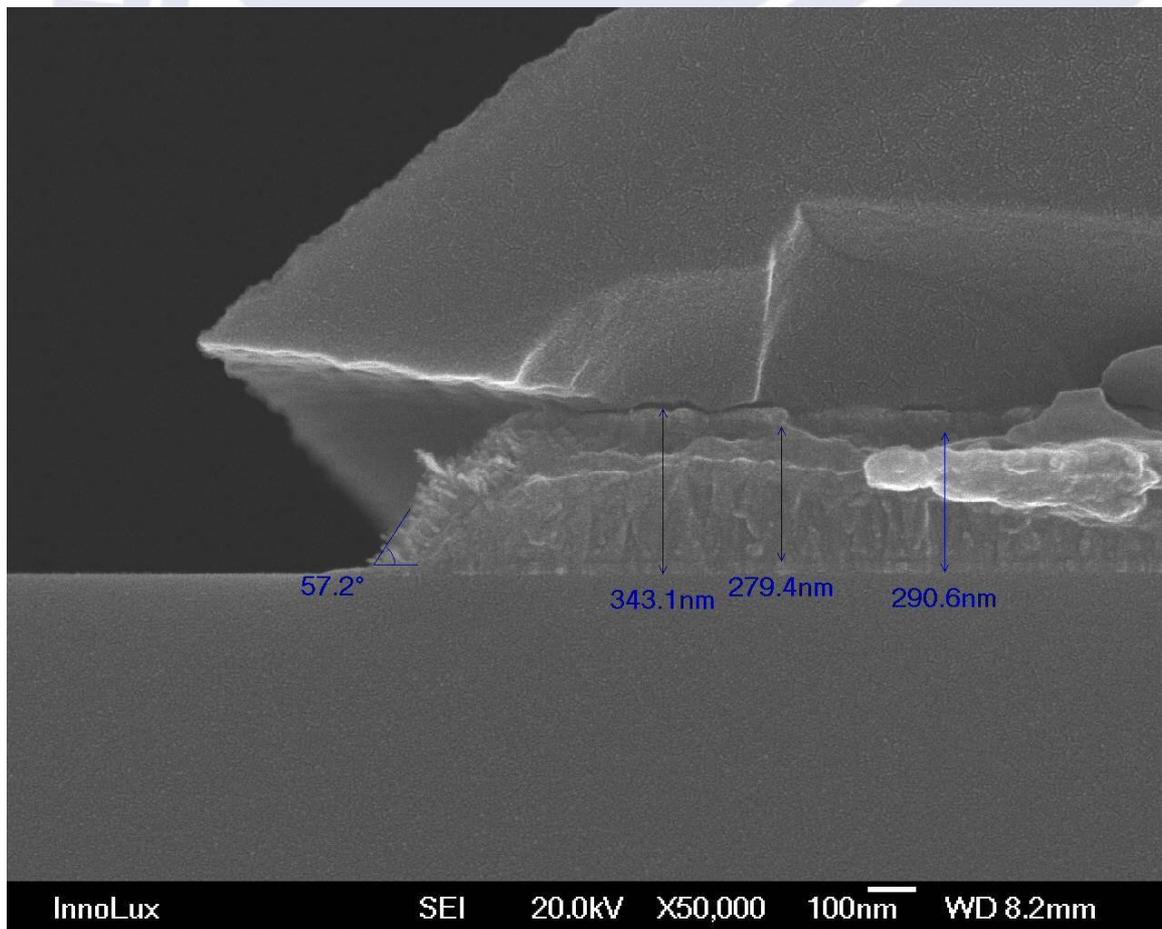


圖 3-28、HNO3=5wt% Spray/Puddle=80/0sec Taper SEM

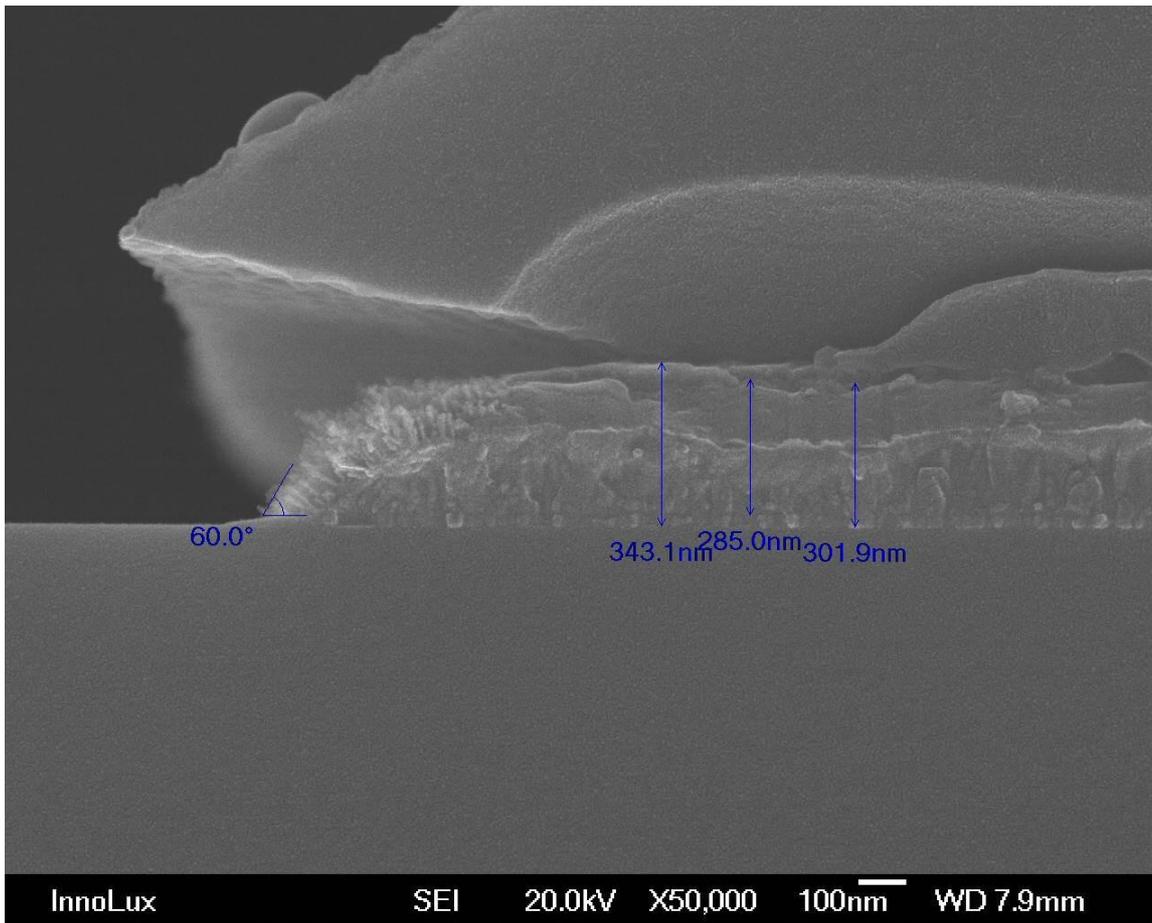
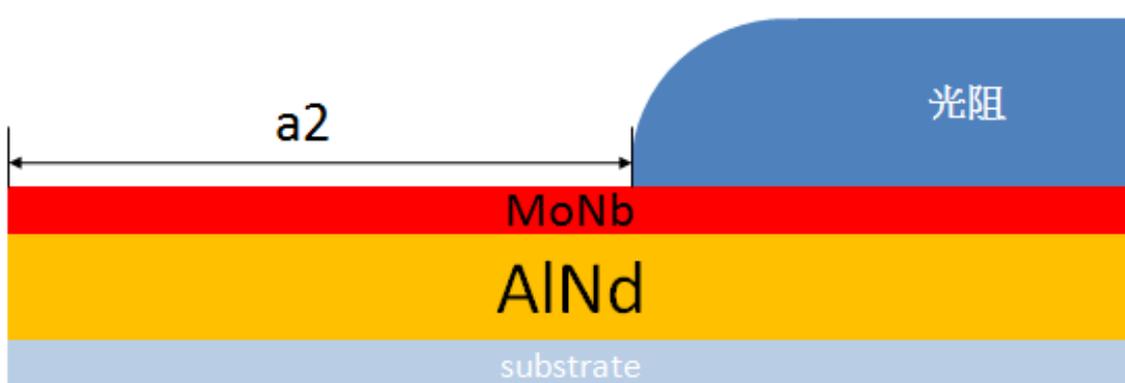


圖 3-29、 $\text{HNO}_3=5\text{wt}\%$  Spray/Puddle=40/40sec Taper SEM

從圖 3-28、3-29 上面兩張 SEM 圖比較可以發現，總蝕刻時間相同，Puddle 模式製程時間提高時，PR 光阻與 MoNb 間撥離效應越趨明顯。也從圖 3-28、3-29 我們此一光阻上掀的效應可以解決 3.3.1 實驗時發生的突出現象。



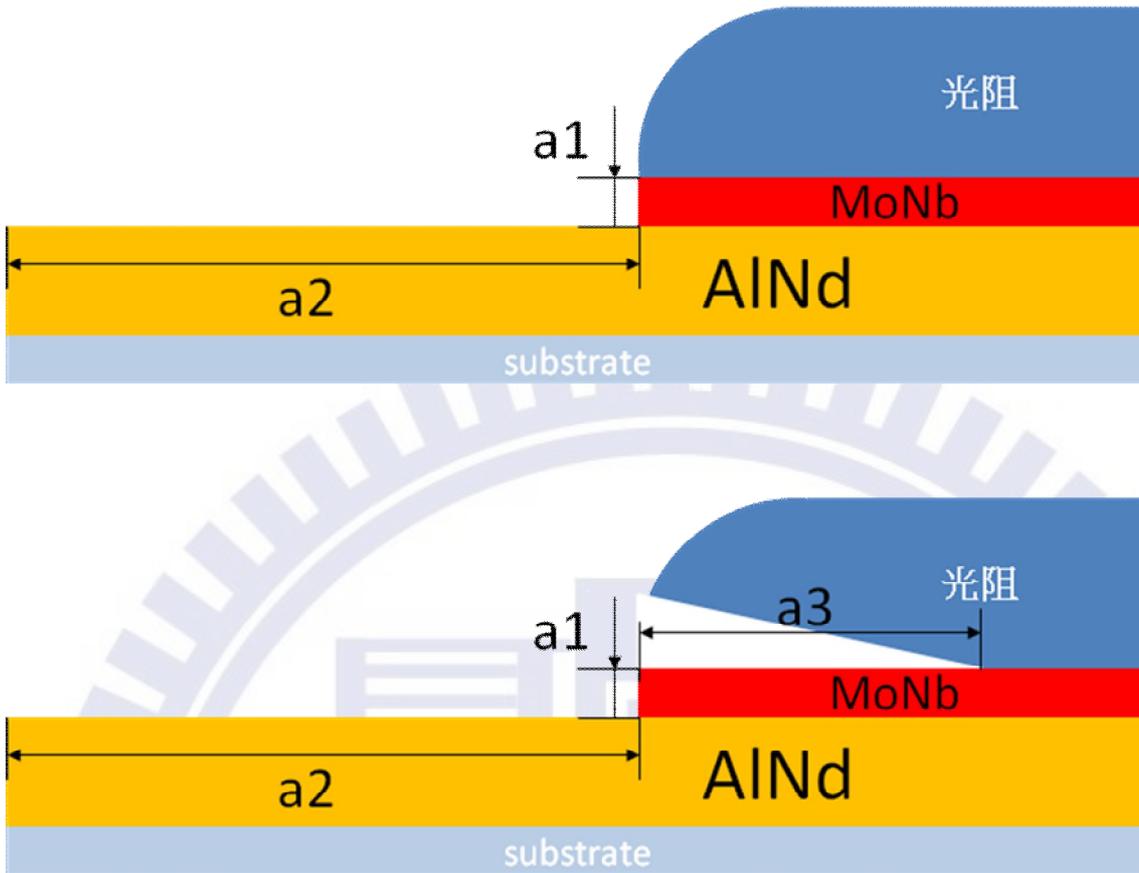


圖 3-30、利用光阻掀起增加蝕刻面積避免巨大電流導致鈍化示意圖

故可利用圖 3-28 所示運用拉高 HNO<sub>3</sub> 濃度提高 PR 光阻與 MoNb 間撥離效應減解決 AlNd 與 MoNb 間面積比例過大導致 MoNb 發生鈍化現象。也因為讓光阻上掀增加了 MoNb 暴露在蝕刻液中的面積避免掉 MoNb 的鈍化現象。再搭配伽凡尼腐蝕現象讓 MoNb 對於 AlNd 為陽極可增加 MoNb 蝕刻率之特性。解決掉惱人的 Overhang 突出 Profile 之問題。圖 3-31 即可得到此推論的驗證。也是此實驗最大的貢獻。

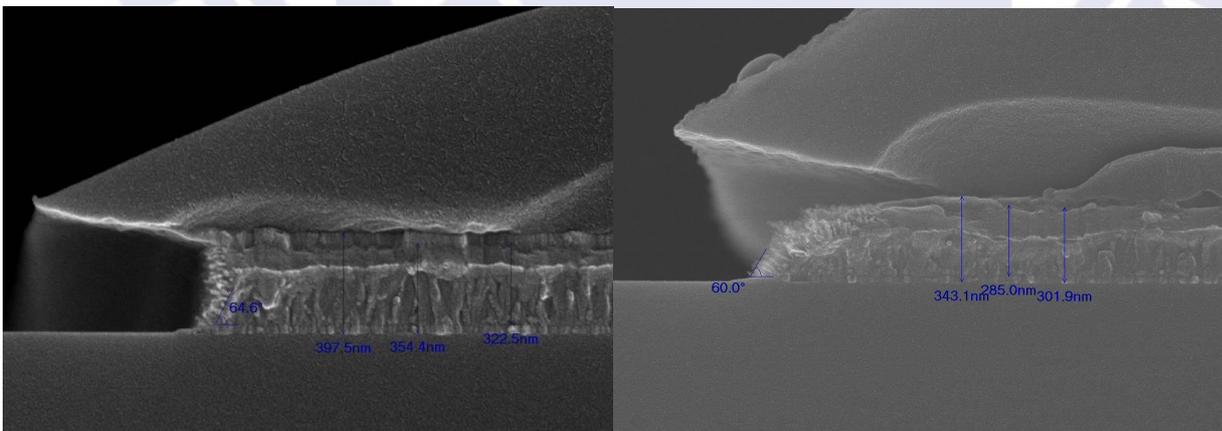


圖 3-31、利用光阻上掀解決突出現象 SEM 比較圖

### 3.3.2.3 HNO<sub>3</sub>=6.5wt% 實驗與 Taper Profile 關係之實驗結果與討論

因為 HNO<sub>3</sub> 濃度上升可加快蝕刻速率，故我們再將 HNO<sub>3</sub> 濃度提高到 6.5wt% 進行實驗，確認在減少反應時間時，是否同時可達到最佳化蝕刻輪廓的製程條件。且可以一樣利用光阻上掀解決突出現象之表現。

Condition	1	2	3	4
Spray(sec)	60	60	60	60
Puddle(sec)	10	20	30	40
Overhang	No	No	No	No
Taper Avg	66.7	31.5	39.7	51.1
Max Taper	74.6	41	50.2	66.1
min Taper	58.2	18.2	24.6	21.2
Range	16.4	22.8	25.6	44.9
Taper U%	12.3%	36.2%	32.3%	43.9%

表 3-9、HNO<sub>3</sub>=6.5wt% Taper 實驗結果表

實驗結果發現，蝕刻製程反應時間確實減少，可大幅提升產能。但相對的也因為蝕刻速率加快，使得 Taper U% 變得不好控制。這可能與 MoNb 以及 AlNd 鍍膜膜質以及黃光製程中 PR 光阻條件有所相關。因不在本研究控制範圍故暫不檢討。

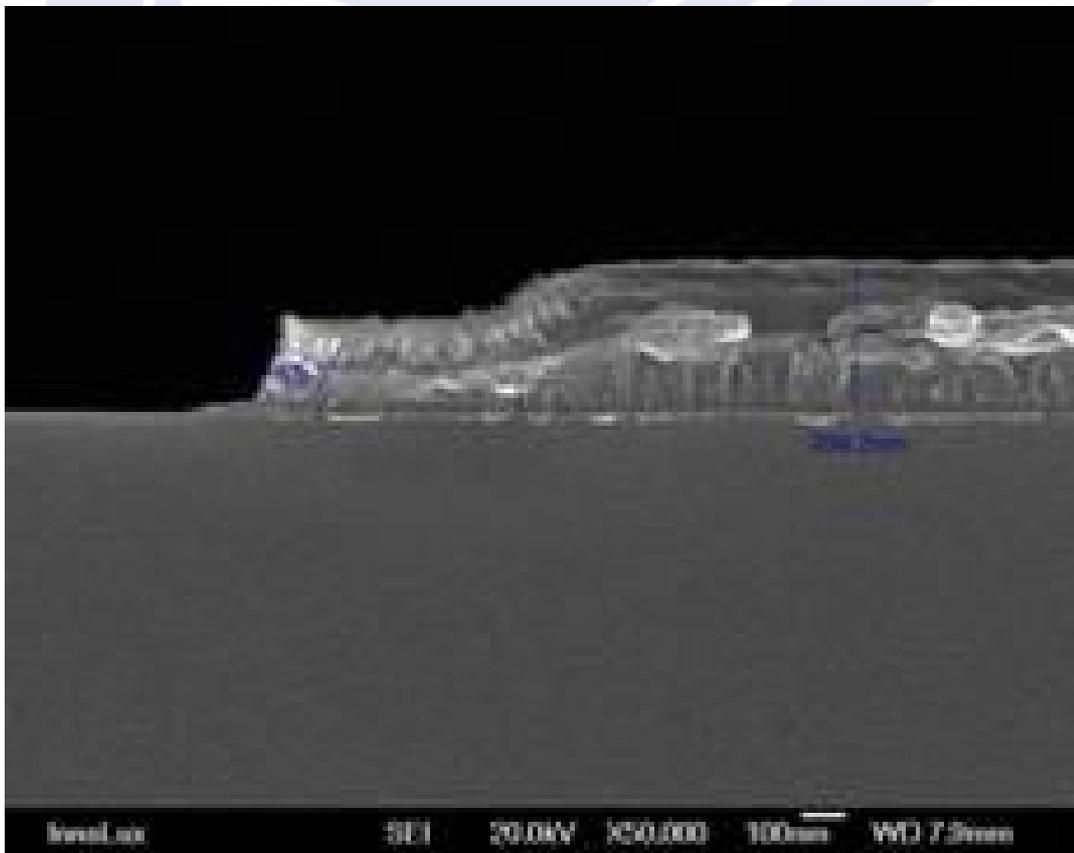


圖 3-32、HNO<sub>3</sub>=6.5wt% Spray/Puddle=60/40sec Taper SEM(出現 2 Step 現象)

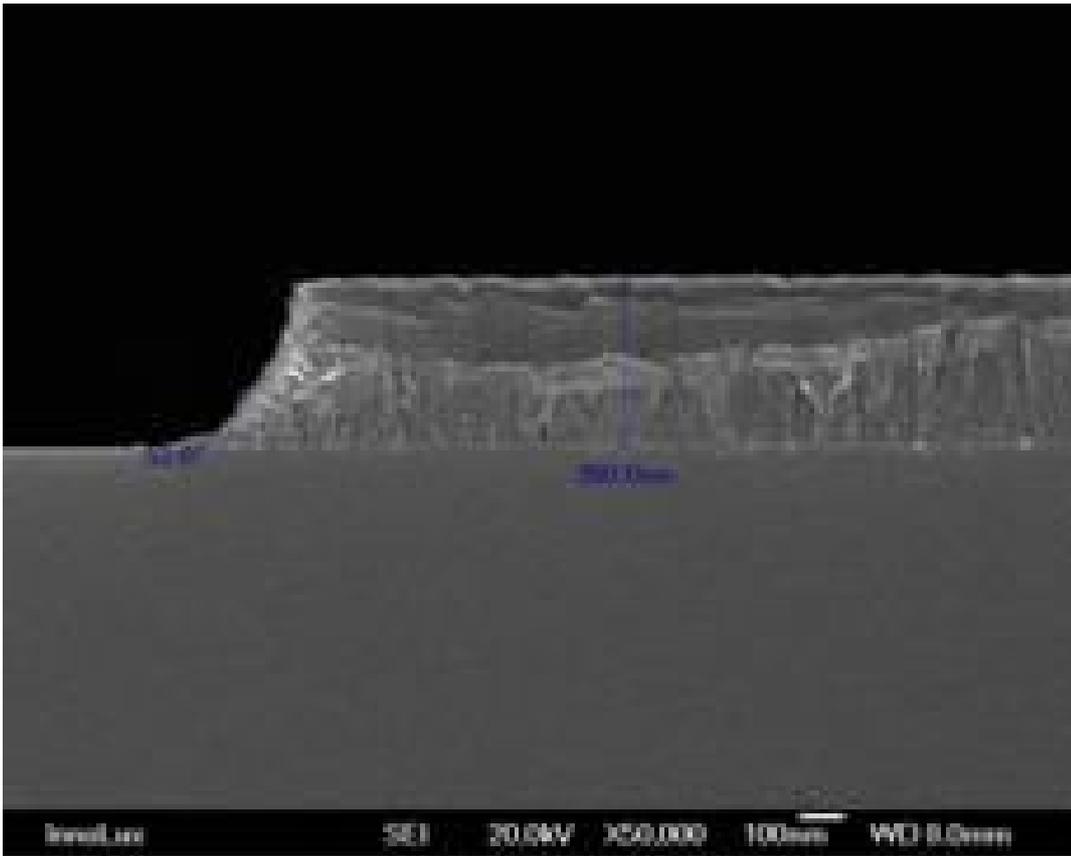


圖 3-33、 $\text{HNO}_3=6.5\text{wt}\%$  Spray/Puddle=60/10sec Taper SEM(可得到最佳 Taper)

比較上面兩種 Taper 及輪廓差異性，以目視觀察在 Spray 蝕刻槽已經完成蝕刻。換句話說，60sec 之後的蝕刻反應，MoNb 與 AlNd 間已無巨大的面積差異性，故可避免 MoNb 因伽凡尼腐蝕現象產生鈍化影響蝕刻率。此一論述在實驗中再次得到驗證。且比較突 3-32、3-33 Puddle 時間增加可達到修飾 Taper 的效果。但過多的 Puddle 蝕刻如同實驗結果般卻出現了 Taper 差異過大導致 Taper U%不佳現象。主要皆因為 Puddle 蝕刻過久某些點位出現 Taper 過好(10~20 度) 如圖 3-32 現象，因此導致 U%不佳。此變異可能與薄膜製程及黃光製程有相關。因此實驗主要在研究蝕刻製程，故此變異研究不在本研究範圍。

### 3.4 最佳化條件

從上述實驗條件中可以找到目前最佳條件為：

製程溫度:40°C

製程  $\text{HNO}_3$  濃度:6.5wt%

製程時間: Spray Time= 60sec ; Puddle Time=10sec

Taper 平均值& U%: 66.7 度;12.3%

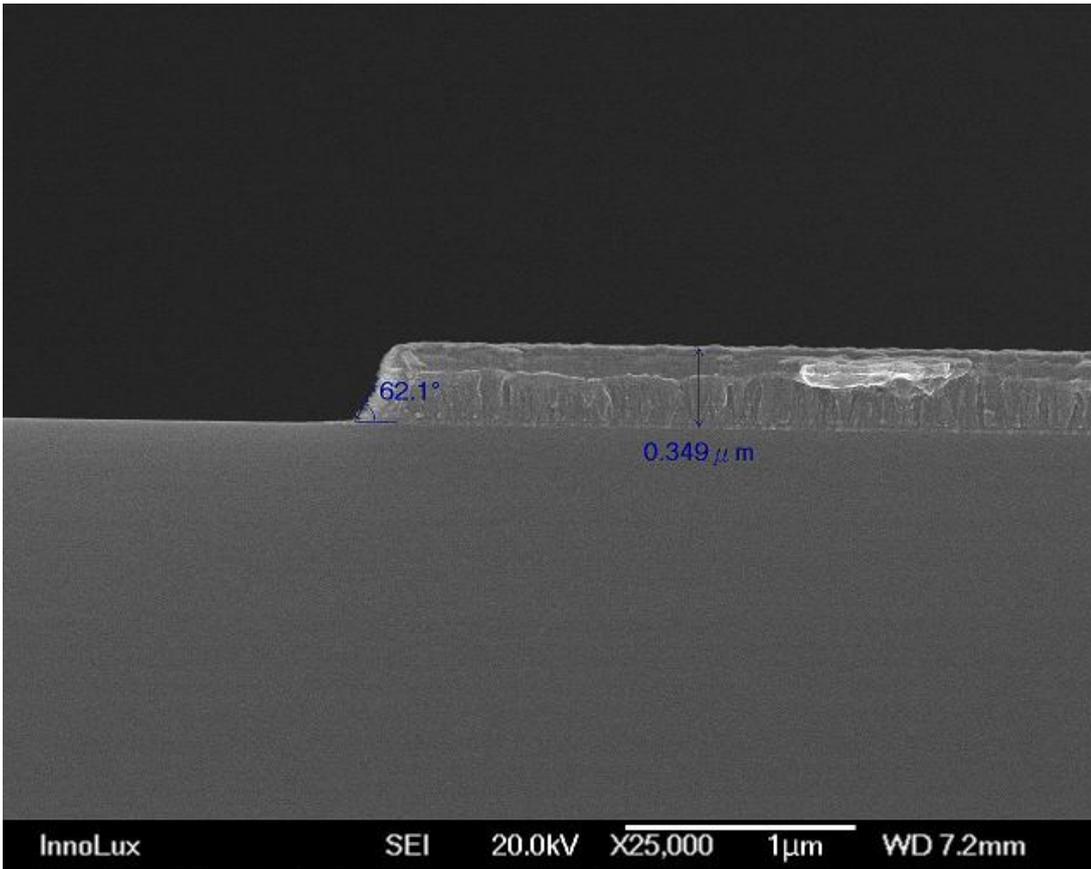


圖 3-34、HNO<sub>3</sub>=6.5wt% Spray/Puddle=60/10sec Taper SEM2

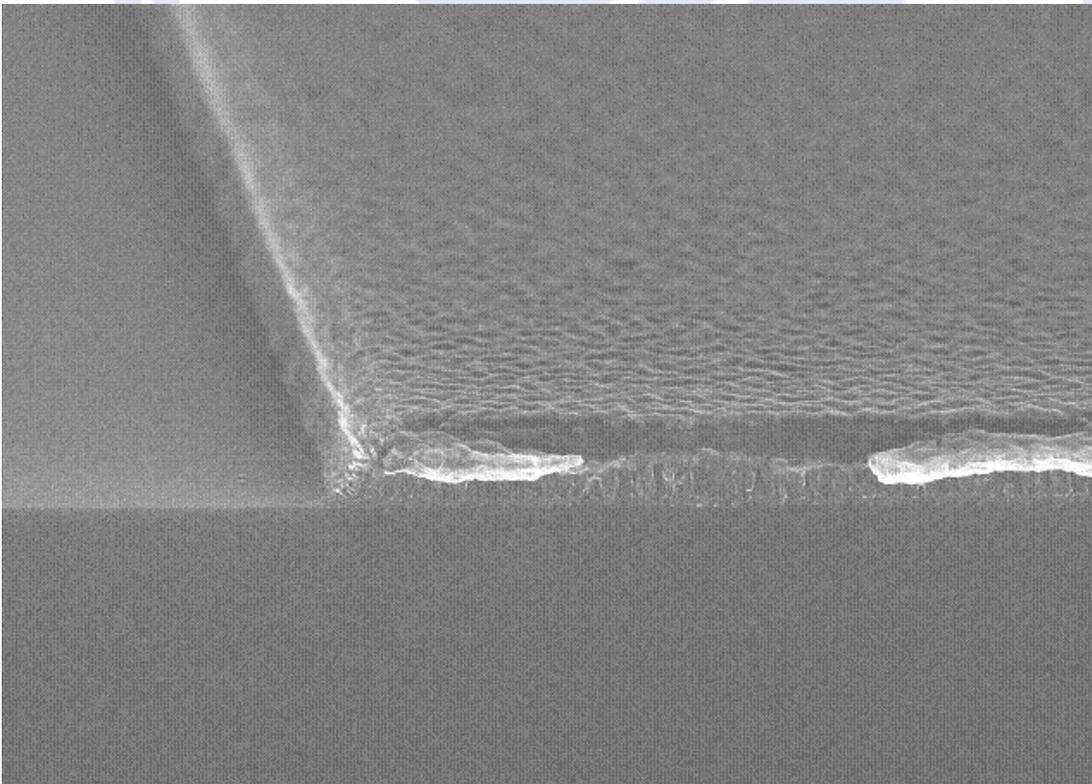


圖 3-35、HNO<sub>3</sub>=6.5wt% Spray/Puddle=60/10sec Taper SEM3

#### 四、結論

首先我們我們透過實驗發現在 RA 驗證當中 Mo 與 MoNb 合金在抗腐蝕的效過上有顯著的差異性。但是 MoNb 合金種類有多種，而且如何量化是我們實驗中所需重視的一項指標。透過 EIS 實驗方式，我們發現 MoNb 在添加 Nb 材料需要達到 10at% 以上時才有明顯的抗腐蝕效果。但是當超過 10at% 以上時確非常難被鋁蝕刻液蝕刻。換句話說，因為難以蝕刻故很難應用在 Touch Panel Metal 金屬層。接下來我們在去研究相關材料商的資料。進而挑出 MoNb(10at%Nb) 最適合應用在 Touch Panel Metal 金屬製程中。但也因為其抗腐蝕效果佳，相對的蝕刻率較原 Mo 金屬要低。

我們利用 TFT G4.5 工廠進行實驗。透過蝕刻率實驗並研究各種蝕刻模式的差異性我們建立了完整的蝕刻率模型以及特性。總結如下：

AlNd:

製程溫度 ↑ Spray 模式蝕刻率 ↑ Puddle 模式蝕刻率 ↑ Transfer Loss ↑

HN03 濃度 ↑ Spray 模式蝕刻率 ↑ Puddle 模式蝕刻率 ↑ Transfer Loss ↑

Spray 模式與 Puddle 模式蝕刻率差異化：

製程溫度 ↑ 蝕刻率差異化輕微 ↑ (Spray 與 Puddle 蝕刻率差異最大僅約 10Å/sec)

HN03 濃度 ↑ 蝕刻率差異化幾乎不變

MoNb:

製程溫度 ↑ Spray 模式蝕刻率 ↑ Puddle 模式蝕刻率 ↑ Transfer Loss 輕微 ↑

HN03 濃度 ↑ Spray 模式蝕刻率 ↑ Puddle 模式蝕刻率 ↑ Transfer Loss 可忽略

Spray 模式與 Puddle 模式蝕刻率差異化：

製程溫度 ↑ 蝕刻率差異化 ↑ (由 3Å/sec 拉大到 10Å/sec)

HN03 濃度 ↑ 蝕刻率差異化 ↑ (由 1Å/sec 拉大到 7Å/sec、Puddle 蝕刻率幾乎無變化但 Spray 蝕刻率明顯變大)

AlNd 與 MoNb 蝕刻率差異：

Spray 模式：

製程溫度 ↑ 蝕刻率差異化 ↑

HN03 濃度 ↑ 蝕刻率差異化無明顯變化

Puddle 模式:

製程溫度 ↑ 蝕刻率差異化 ↑

HN03 濃度 ↑ 蝕刻率差異化輕微 ↑

於是我們有足夠的蝕刻率資訊可以應用在實際的蝕刻製程應用上。特別是在蝕刻製程中我們需要的 Taper Profile 傾斜角輪廓。在文前我們提到 Taper 角度須小於 80 度以及不能有底切 Undercut 或是突出 Overhang 異常輪廓。於是我們研究單層 MoNb 材料 Taper 於蝕刻條件關係。在這當中我們發現了蝕刻傾斜角度與該材料不同方向的蝕刻率有一特定關係存在。

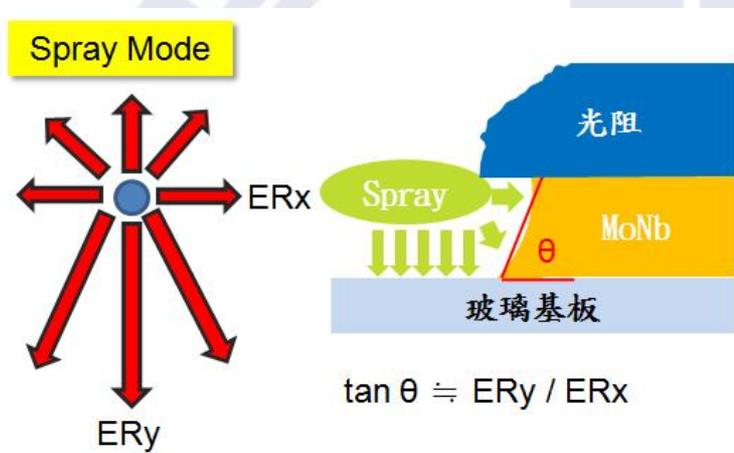


圖 4-1、Spray Mode 蝕刻率與傾斜角關係

而且可以利用此關係研究出不同蝕刻模式對於傾斜角的變化。建立了 MoNb 傾斜角的相關資訊與模式後。我們在比對相同蝕刻條件下純 Mo 的角度變化。更驗證了不同材料在同一蝕刻條件下會有不同傾斜角特性的論點。

但是，應用在 Touch Panel 金屬層材料為因應低阻抗的要求多會利用 MoNb/AlNd/MoNb 三層疊構進行應用。可是我們從研究初期所建立的蝕刻率模型中可以發現，因為蝕刻率的差異會導致該結構會有突出 Overhang 現象發生。而如何解決這樣的異常問題便是我們另一個研究的重點項目。首先，我們確認異常 SEM 圖片圖 4-2 發現突出現象並非我們所認為的圖 4-3 的形狀。單層的蝕刻傾斜角與多層材料的傾斜角為何會出現那麼大的差異性呢？於是我們從文獻中去研究相關的可能機制。在 1.5.3 鈍化我們知道“金屬由於環境的極端陽極極化作用而大幅提升其抗蝕能力”以及 1.5.4 伽凡尼腐蝕了解“有一重要時期可能導致鉬鈮形成鈍化反應，就是當鉬鈮蝕刻完畢而鋁鈮剛開始暴露在蝕刻液時，鋁鈮電極和鉬鈮電極之比例差異相當大。此時巨大的電流高於臨界電流導致鉬鈮形成鈍化層，進而影響鉬鈮蝕刻之進行，同時傾斜角度控制亦受到限制。此鈍化現象不

但沒有讓伽凡尼腐蝕現象實現反而阻礙了鉬鈮之蝕刻，進而有突出現象發生。”

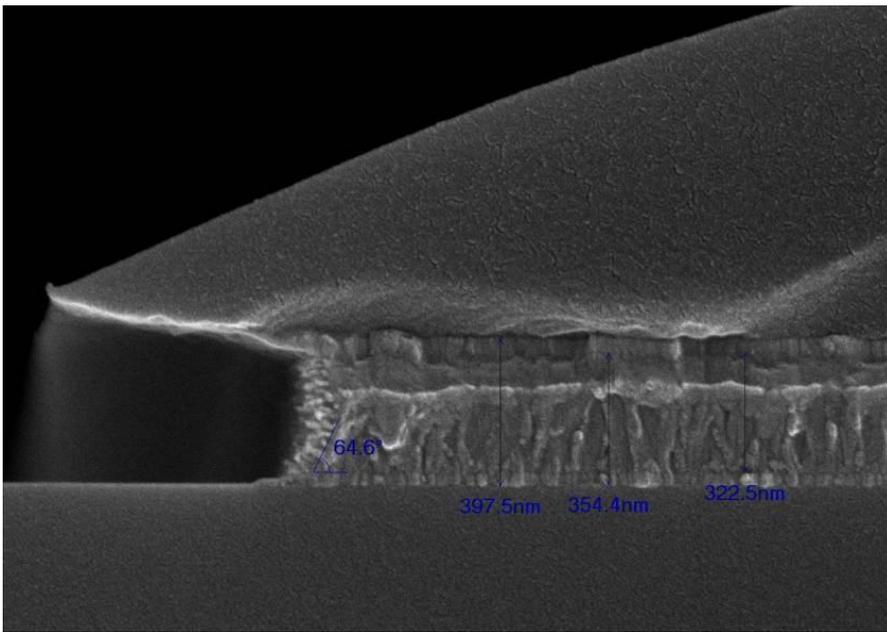


圖 4-2、突出 SEM 圖

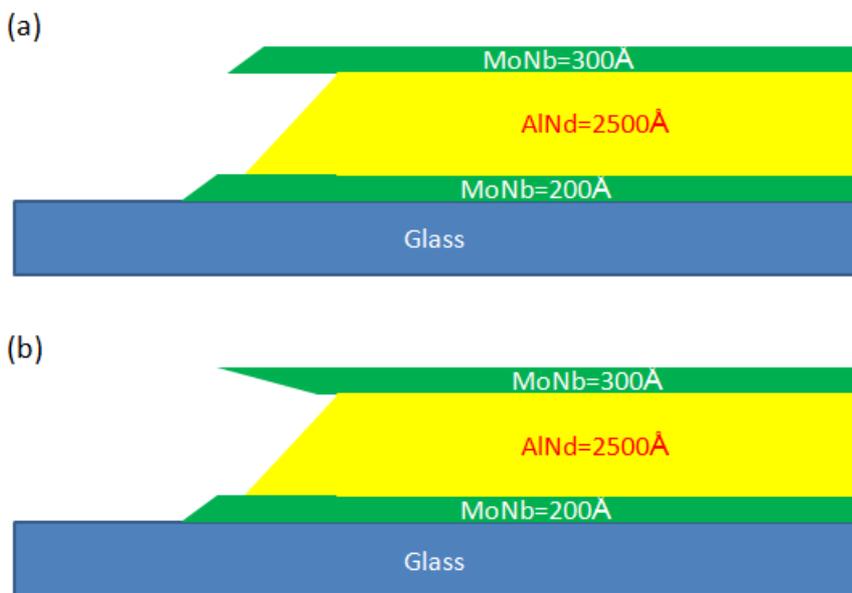


圖 4-3、突出現象差異示意圖(a)理論異常形狀(b)實際異常形狀

在發現此現象以及研究出相關機制後，我們從實驗過程當中發現。藉由鋁蝕刻液中  $\text{HNO}_3$  濃度提升可以有助於將光阻上掀增加 MoNb 暴露在鋁蝕刻液中。並可以利用這種現象降低出現在 MoNb 中鈍化現象。而這樣的推論也在我們的實驗中得到了驗證。故無論是在  $\text{HNO}_3=5\text{wt}\%$  或是  $6.5\text{wt}\%$  都發現突出現象均已消失，取而代之的是平緩的 Taper Profile。接下來我們再利用研究當中所得到的資訊，修正製程參數的到我們最佳條件。

所以，透過本論文研究我們完全建立鋁鈹與鈿銻合金蝕刻率的資訊。並且針對應用在 Touch Panel 疊構製程進行蝕刻製程研究。透過系統化實驗以及文獻資料的蒐集研究，我們解決了長久以來困擾蝕刻製程中突出 Overhang 異常現象的問題。並藉由我們系統化的研討方式，提供了一個新材料蝕刻製程研究的方法。解決過往蝕刻製程土法煉鋼效率不彰的問題。並可將此論文的研究成果與方法平行展開到 TFT-LCD 的金屬層應用上。針對完全無蝕刻背景的工程師而言，此論文也讓有心想一探蝕刻製程的人一個最佳途徑與解決方案！

未來，如同目前的 Touch Panel 產品一樣一定會有更多推陳出新的電子產品出現在市場當中。所以在電子產品的材料方面勢必也會出現更多的新材料進行應用。但應用環境接受度大、價格成本降低、製程簡單等大方向不變。蝕刻製程在電子產品製造過程當中雖不是最重要、最難達成的技術，但也是不可或缺的一個重要環節。故縮短蝕刻製程的開發時間在這瞬息萬變講求速度的市場當中就格外重要。也希望透過本論的研究，可以在這產業中提供一製程開發方向。也讓個人在產業中提供小小的貢獻！

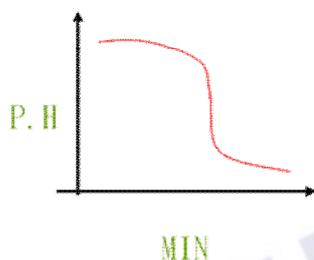
## 參考文獻

1. 日立金属株式会社特殊鋼カンパニ-安来工場冶金研究所 Hitachi Metals, Ltd 技術文獻資料 Cr 代替 FPD 配線膜用 MoNb 合金膜 (低抵抗・低應力・高耐濕膜), MAY 2010。
2. AU Yu Ho, Jung. ; Byeong Kwon, Ju. ; Jae Hoon, Jung. ; Yun Hi, Lee. ; Myung Hwan, Oh. ; Chul Ju, Kim. “JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS SHORT NOTES & REVIEW PAPERS” , 36, 6A , pp. 3576-3579, JUN 1997.
3. Berlin, B. I. ; Frankfurt , M. S. ; Düsseldorf, M. S. “MATERIALS AND CORROSION-WERKSTOFFE UND KORROSION” , 57, 5, pp. 394-399, MAY 2006.
4. Kim, I. S. ; Chon, S. W. ; Kim, K. S. ; Jeon, I. C. “ BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY” , 24, 11, pp. 1613-1617, NOV 20 2003.
5. 紀國鐘，鄭晃忠，“液晶顯示器技術手冊”，台灣電子與元件材料協會，新竹市，民國九十二年。
6. 顧鴻壽編註，“平面面板顯示器基本概論”，高立圖書有限公司，二版，台北縣，民國九十四年。
7. Breymayer, K. ; Constant, T. ; Crook, K. ; Hall, J. ; Huang, T. ; Reagan, D. ; Sandland, P. ; Struven, W. “IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE” , 18, 3 , pp. 409-411, 1971.
8. MARUYAMA, T; KITAMURA, T. ” JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 2-LETTERS” , 28, 7, pp. L1096-L1097, JUL 1989.
9. Hong, X. H. , “半導體製程技術導論”，台灣培生教育出版股份有限公司，二版，台北市，民國九十四年。
10. 施敏，“半導體元件物理與製作技術”，國立交通大學出版社，二版，新竹市，民國九十五年。
11. Takano Cooperation, “Takano AFM AS-7B Series Training Report” , JUN 2004.
12. 洪大偉，“鋁鉍與鉬鉍雙層閘極結構在蝕刻機制之邊緣輪廓及傾斜角研究”，國立台北科技大學，碩士論文，民國九十五年。
13. 羅鈞耀，“Al/Nd 鍍層在磷酸溶液之濕式蝕刻反應與機制研究”，國立台灣大學，碩士論文，民國九十四年。
14. 呂文雄，“鋁在磷酸溶液中之電化學及蝕刻研究”，國立台灣大學，碩士論文，民國九十五年。

15. 吳俊誠， “鋁蝕刻廢液之金屬移除” ，國立台灣大學，碩士論文，民國九十五年。
16. Takashi, M. ; Kazuhiko, E. ; Liu, Y. ; O'uchi, S. C. ; Ishikawa, Y. K. ; Yamauchi, H. ; Tsukada, J. C. ; Ishii, Kenichi, I. ; Masahara, M. ; Sakamoto, K. H. ; Suzuki, E. “A Ta/Mo Interdiffusion Dual Metal Gate Technology for Drivability Enhancement of FinFETs” , IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, VOL. 29, NO. 6, pp. 618-620, JUNE 2008.
17. Edouard, A. L. ; Akram, A. T. ; Steven, R. “Corrosion of nickel–chromium alloys, stainless steel and niobium at supercritical water oxidation conditions” , Corrosion Science, 52, pp. 118-124, 2010.
18. Moya, J. S. ; D'iaz, M. ; Guti'errez-Gonz'alez , C. F. ; Diaz , L. A. ; Torrecillas , R. ; Bartolom', J. F. “Mullite-refractory metal (Mo, Nb) composites” , ScienceDirect, Journal of the European Ceramic Society 28, pp. 479-491, 2008.
19. Iskandarova , I. M. ; Knizhnik A. A. ; Potapkin, B. V. ; Safonov, A. A. ; Bagatur'yants, A. A. ; Fonseca, L. R. C. “ First-principles investigation of the electronic properties of niobium and molybdenum mononitride surfaces” , ScienceDirect, 583, pp. 69-79, 2005.
20. Tomachuk, C. R. ; Mitton , D. B. ; Springer, J. ; Monetta, T. ; Bellucci , F. “The wet corrosion of molybdenum thin film –Part III: The effect of Ti and Nb” , Materials and Corrosion, 57, No. 5, pp. 394-399, 2006.

## 附 錄 一：CMS 技術原理

### Chemical Principle For Titration



$$a + b = X \text{---(1)} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 = X - Z \text{ ml}$$

$$c + d = Y \text{---(2)}$$

再經由 UV Sensor 量測出 HNO<sub>3</sub> 之 mV 值

經檢量線換算 HNO<sub>3</sub> 之濃度及相對 NaOH 用量

$$\text{HNO}_3 = K2 \cdot B1 / G1 \text{ [wt\%]} \rightarrow Z \text{ ml}(\text{NaOH}) \text{---(3)}$$

由 3 帶入 1 及可求出 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = X ml - Z ml

在帶入 2 即可求出, CH<sub>3</sub>COOH 之 NaOH 用量

再由 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> & CH<sub>3</sub>COOH 之用量利用公式換算出實際濃度(wt %).

K2 = Calibration coefficient

B1 = Absorbance [abs]

G1 = Sample density

### Reaction formula

- The first equivalent point (A)
- $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- The second equivalent point (B)
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

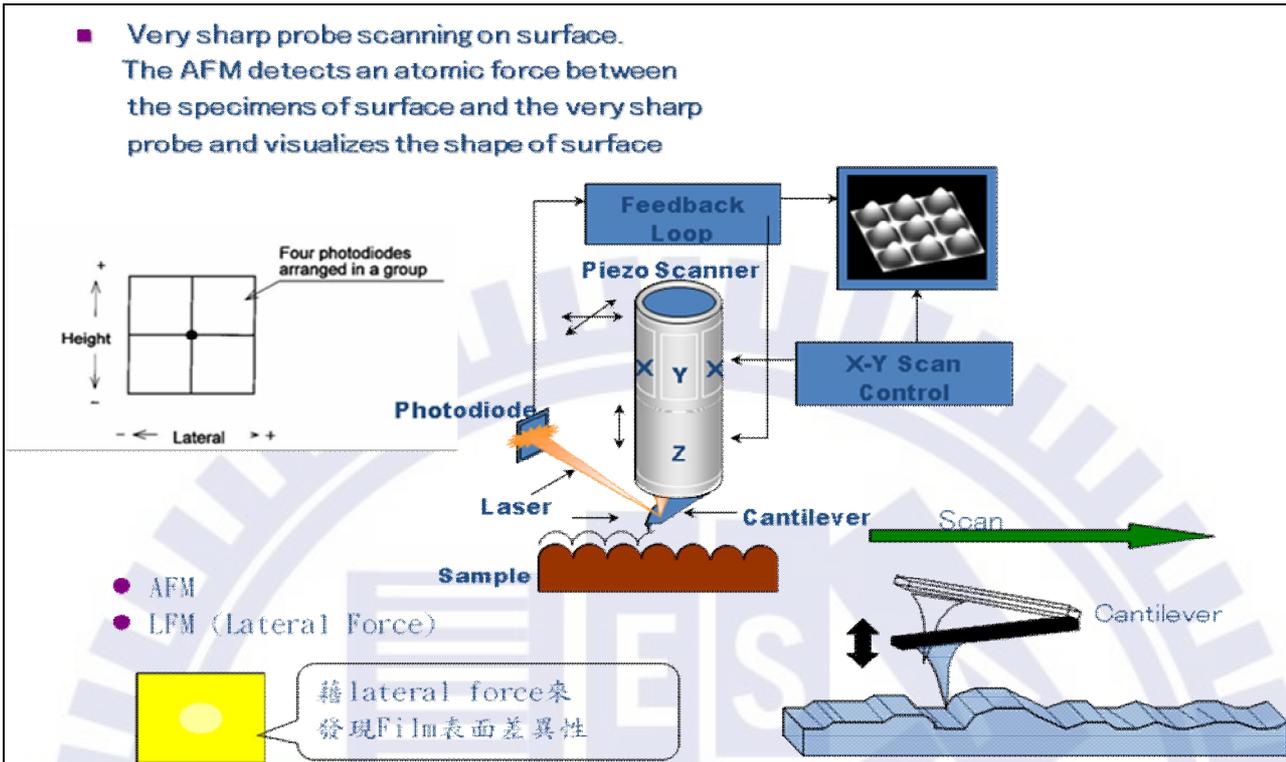
### Concentration calculation

$$\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (wt\%)} = (A - C2) * M1 * F1 * Q1 / (S1 * G1 * 10)$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} \text{ (wt\%)} = (B - 2*A + C2) * M1 * F1 * Q2 / (S1 * G1 * 10)$$

$$\text{HNO}_3 \text{ (wt\%)} = A * a / \rho + b \text{ (被吸收係數) * x (修正因素:a) / (樣本密度) + (修正因素:b)}$$

附 錄 二：AFM 量測技術原理



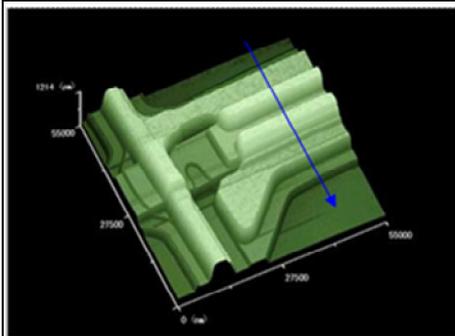
When the probe is placed close to the sample, van der Waals attraction is produced first and attracts the probe. Placing the probe even closer starts to produce repulsion between the electronic cloud at the probe end and the sample. As their distance becomes smaller, the repulsion is balanced with the attraction and becomes dominant in the end. The figure below shows the relationship between the distance and the force.

Force

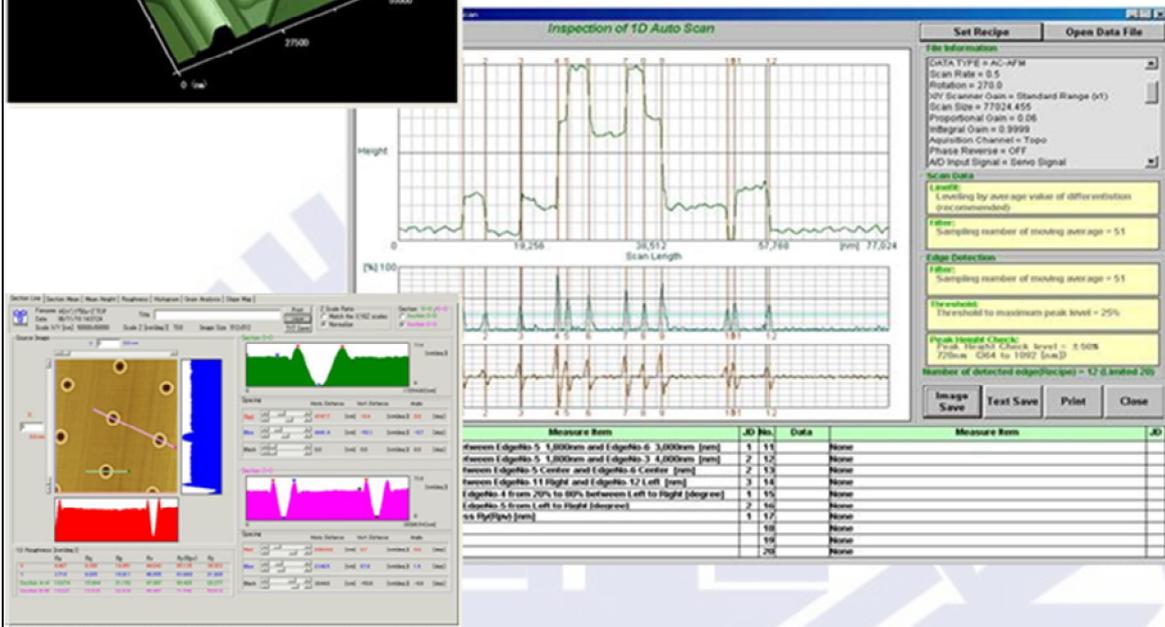
Distance

Repulsion

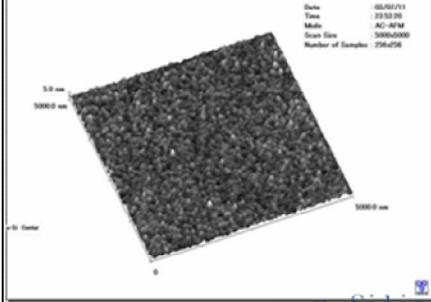
Attraction



- ❑ 1D Semi-auto Measurement
- ❑ 2D scan & any direction analysis
- ❑ Thickness, Width, Space, Angle analysis



### Film roughness measurement



- ❑ Line, surface, sections roughness calculation
- Ra: the average absolute value of the deviation  
 Rq: the mean square root value of the deviation  
 Rp: the distance between the average line and the peak  
 Rv: the distance between the average line and the lowest point

