

1. 緒論

1.1 薄膜電晶體之演進

顯示器的種類大約可分為三種。分別為映像管顯示器，發光二極體顯示器，和液晶顯示器。而其中液晶顯示器依照驅動方式的不同又可分為靜態驅動，單純矩陣驅動，和主動矩陣驅動等。而主動矩陣驅動又以薄膜電晶體為主流。薄膜液晶顯示器(TFT)是於 1962 年由美國 RCA Laboratories 所提出的，在 1970 年開始商品化，具有體積小、幅射低、重量輕、省電、全彩和色度柔和等優點。薄膜電晶體又可分為非晶矽薄膜電晶體和複晶矽薄膜電晶體二種。下面就對其二種做詳細介紹。

1.1.1 非晶矽薄膜電晶體

由於液晶的反應速率慢(約 10^{-3} 秒)，而要獲得全彩的顯示器，其反應速率起碼得快到 63.5μ 秒。所以為了解決這個問題，可以將各個畫素串聯一個能夠承受高低電阻的開關元件。此開關元件目前即以非晶矽薄膜電晶體為主。而非晶矽薄膜電晶體是如何當作一個開關呢？以其側面圖(如圖 1-1)來看，電晶體是由一個閘極，一個源極，一個汲極所構成的三接點電子元件。其原理是利用一個金屬閘極和絕緣層讓閘極和通道的部分分開，當閘極沒有外加一個電壓時，就沒有電流從源極流向汲極。此時唯一通過的電流即稱為漏電流。而當閘極加一大正電壓時，在通道部分會感應出電子來，此時如果再在汲極部分加一電壓，將使大量電子經由源極流向汲極，使得薄膜電晶體從原本的”關閉”變成”開啟”的狀態。所以薄膜電晶體可以被視為一個開關。

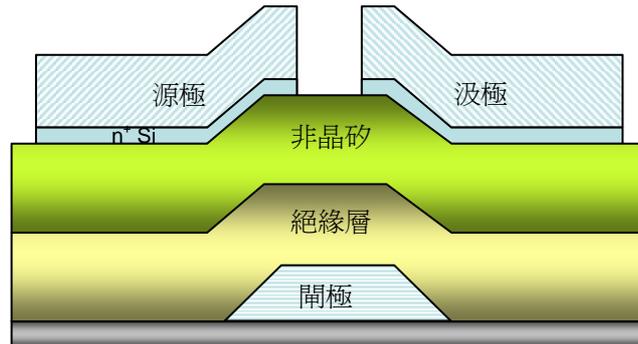


圖 1-1 非晶矽薄膜電晶體側面圖

而非晶矽薄膜電晶體雖然有體積小、低幅射、重量輕、省電、全彩和色度柔等優點，但也有視角窄、亮度不足、反應慢、耗電量高、成本高等缺點。其中為了解決非晶矽薄膜電晶體反應慢、成本高、解析度低等問題，因此發展出了比非晶矽薄膜電晶體電性更好的複晶矽薄膜電晶體。

1.1.2 複晶矽薄膜電晶體

複晶矽薄膜電晶體最主要的優點是在於可以利用低廉的價格製作驅動電路和高解析度的液晶顯示器。由於複晶矽薄膜電晶體有比非晶矽薄膜電晶體高上好幾百倍的電子遷移率，所以驅動電路可以直接設計在玻璃基板上，降低了驅動電路的貼附成本，也降低了面板和 PCB 間電路接點數目。而驅動電路在非晶矽薄膜液晶顯示器當中是僅次於彩色濾光片的高單價零件。因此複晶矽薄膜電晶體可以有效的改善反應慢、解析度低、成本高等問題。

而因為受限於玻璃基板的溫度，所以製程溫度不可超過 600°C 。以目前的技術來說大致可分為三種方法，分別為固相結晶法、準分子雷射退火法、和金屬誘發結晶和金屬側向誘發結晶等方法。

1.1.2.1.固相結晶法

固相結晶法是將已沈積好的非晶矽放入石英爐管中，其結晶溫度大約在550~600°C之間，而退火時間約24~72小時不等。要產生結晶必須經過二個步驟，分別為成核和成長。成核又可分為均質成核和異質成核，以固相結晶法來說，由於非晶矽裡含有缺陷，缺陷自由能較高，較容易吸附溶質原子造成原子聚集，形成異質成核，進而成長；也有部分的成核是以均質成核進行，然後再進行成長。但是一般的固相結晶法退火時間太長，且最後所得到的晶粒較小，晶界多，缺陷多，因此最後所做出的薄膜電晶體特性並不好。

1.1.2.2.準分子雷射退火

準分子雷射退火是將準分子雷射施打在非晶矽薄膜上，使其產生結晶。而根據準分子雷射能量大小使得非晶矽可以產生完全熔解，接近完全熔解和部分熔解三個區域。如圖 1-2。

1. 完全溶融：由於較高的雷射能量，將非晶矽薄膜完全溶融後，冷卻後結晶。此時屬於均質成核，結晶顆粒為不規則的多方形。
2. 接近完全溶融：降低雷射能量使非晶矽層不會完全被熔化，在玻璃基板上尚留下一些非晶矽顆粒。當冷卻成長時，會以非晶矽顆粒為晶種往外成長而得到大晶粒。
3. 部分溶融：是利用雷射僅將非晶矽薄膜上層溶解，而留下一層非晶矽結構。當冷卻時，會以下層的非晶矽為核往上方成長，此時得到的晶粒為垂直薄膜的長條型晶粒。

在 TFT 的製作上而言，為提高電子遷移率也就是要減少晶界的數目，換句話說便是需要有大晶粒產生，因此多以“接近完全溶融”的方式製作。但雷射退火的缺點除了設備成本高之外，在雷射將非晶矽層將薄膜溶融後，晶粒隨著雷射的方向成長，之後在兩晶粒的交界處隆起產生晶界。此現象會導致表面粗糙，將會影響元件的製作。

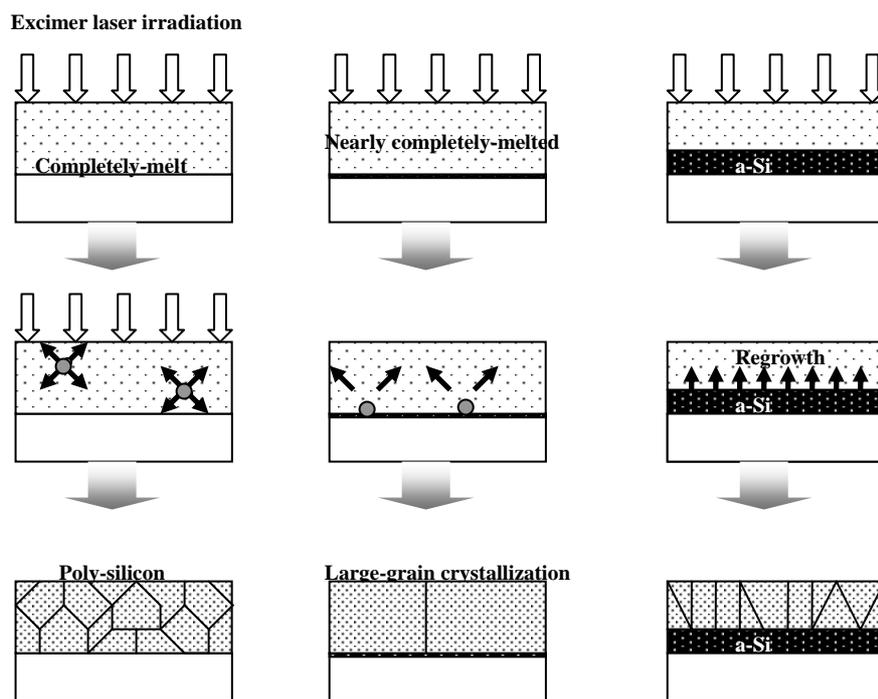


圖 1-2 準分子雷射退火能量與晶粒大小；(a)完全融溶(b)接近完全融溶(c)部分融溶。

1.1.2.3. 金屬誘發結晶/金屬側向誘發結晶

Wagner 和 Ellis^[1]在 1963 年發現少量的特定金屬可以幫助矽結晶。依照不同誘發結晶的方式可以分成兩類：一種是與矽產生共晶反應(例如： $\text{Al}^{[2]}$ 、 $\text{Au}^{[3]}$ 等)，由於共晶點的溫度通常比一般單相結晶的溫度低，所以可以在低溫下產生結晶。以 Al 為例，M. S. Haque^[2]在研究中指出 Al 與 Si 的共晶溫度在 577°C ，但在 200°C 左右便開始與 a-Si 層反應產生結晶。金屬向內擴散時不僅使 a-Si 結晶，同時因為金屬摻雜的關係導致 Si 層轉變成 p 型。

另一種低溫結晶的方式是利用金屬與矽反應成介穩定的矽化物(例如： $\text{Ni}^{[4,5]}$ 、 $\text{Pd}^{[5,6]}$ 等)，在矽化物移動的過程中，金屬原子的自由電子與 Si-Si 共價鍵發生反應，降低 a-Si 結晶所需的能障，使得結晶溫度降低。以 Ni 為例，Ni 會先與 Si 反應成多種矽化物^[7]，在靠近 a-Si 區域的地方會產生富 Si 的 NiSi_2 。由圖 1-3 的 Ni-Si 反應自由能圖中可知，在 NiSi_2 中的 Ni 原子在 NiSi_2 與 a-Si 界面的自由能比在 NiSi_2 與 poly-Si 介面處低，這個自由能差會使 Ni

原子往 a-Si 層移動；反之，在 NiSi₂ 中的 Si 原子在 NiSi₂ 與 a-Si 界面的自由能比在 NiSi₂ 與 poly-Si 介面處高，使得 Si 原子會往 poly-Si 的方向擴散。這結果會使得 NiSi₂ 持續的往 a-Si 延伸，而所經之處產生 Si 結晶。

金屬在誘發結晶時，金屬的分佈情形會影響結晶的形態。這是因為當鍍覆比較薄的金屬膜時，常因金屬膜為非連續性或者是在熱處理的過程中產生聚集的現象，導致矽化物成核數目少，僅能在某局部的區域產生結晶，但這使得晶粒有足夠的空間往側向成長（MILC(金屬側向誘發結晶)) [9]，如圖 1-4 (a)，而得到較大的晶粒。當金屬膜增厚，相對矽化物的數目也會增加，此時晶粒成長會被周圍的晶粒限制而僅往下成長（MIC(金屬誘發結晶))，如圖 1-4 (b)。

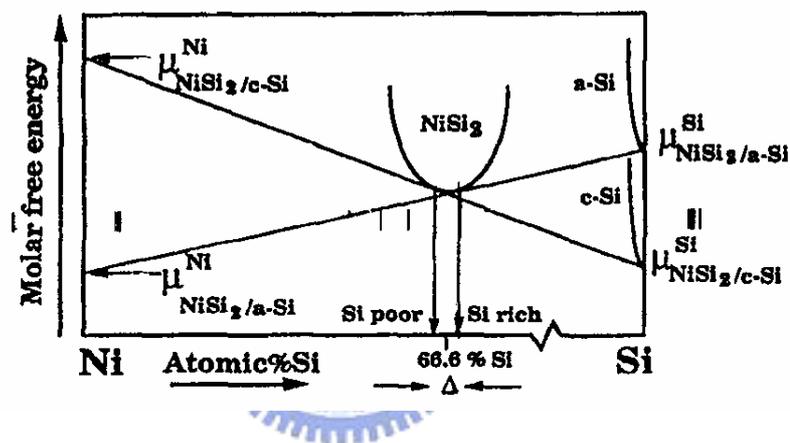


圖 1-3：Ni-Si 反應自由能圖。 [8]

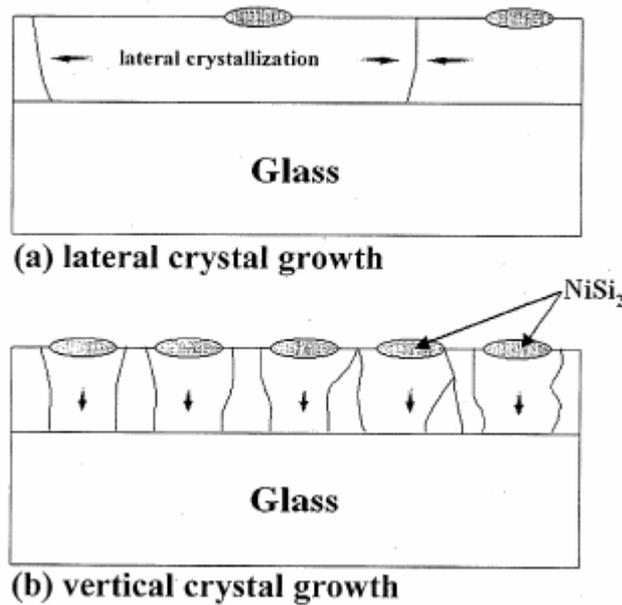


圖 1-4：以金屬鎳誘發結晶示意圖(a)側向成長 (b)垂直成長。^[9]

1.1.2.3.1 矽化鎳

圖 1-5 為 NiSi_2 與 Si 的晶體結構^[10]。 NiSi_2 屬於螢石結構、晶格常數 5.406\AA ；而 Si 為鑽石結構、晶格常數為 5.430\AA ，兩者因晶格常數不同所產生的晶格不匹配僅有 0.44% ，因此 NiSi_2 相當適合做為誘發結晶的核。故我們在實驗中將以 Ni 為誘發結晶的金屬，在此對 Ni 與其矽化物反應過程作一探討。

Ni 在結晶或非晶矽中都屬於快速擴散源，擴散主要是藉著空隙間的跳躍所造成的。在此機制中，擴散係數(D)會遵守 Arrhenius 方程式：

$$D_i = D_{i,0} \exp\left(\frac{-H_i^M}{KT}\right) \quad (2)$$

其中 H^M 為焓的變化量， $D_{i,0}$ 為指數係數， T 為溫度。以 Ni 而言，在 a-Si 中的擴散係數大概是 $3 \cdot 10^3 \exp[-1.3(\text{eV})/KT] \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[11]，這約為在 p-Si 中擴散的十萬分之一，縮減的量可以從式(2)中得到，這主要是 a-Si 中阻礙空隙濃度較大且空隙擴散在低溫下具有較高的焓的關係。

(3)

$$D_{Ni}(a-Si) = D_{Ni}(a-Si) / [1 + \alpha C^t \exp(H_{Ni}^B / KT)]$$

其中 $\alpha = Z_{Ni}(\theta^0 / \theta^*) \exp(S_{Ni}^B / KT)$ ， C^t 為被阻礙的原子比例、 $H^B(S^B)$ 為焓、 Z_{Ni} 阻礙的空隙數以及 θ 代表空隙被佔據的比例。

在 Ni-Si 的反應中，主要是藉由 Ni 原子的擴散。在約 200°C 時開始產生 δ -Ni₂Si，之後隨著退火溫度的提高，在 500°C 時 Ni₂Si 逐漸被 NiSi 相所取代，在 650°C 左右慢慢形成 NiSi₂。NiSi₂ 的形成主要是由成核機制所控制的，需要在高溫下才能形成。但在退火的過程中 Ni 並不會直接與矽反應形成 NiSi₂，而會先反應形成 NiSi 的介穩定相^[12]，再由 NiSi 與 Si 反應而得到 NiSi₂。在 NiSi 與 Si 的反應機制裡，NiSi 與 a-Si 反應形成 NiSi₂ 是屬於擴散控制在 350°C 左右就可以形成 NiSi₂；而 NiSi 與 c-Si 反應形成 NiSi₂ 則是屬於成核控制，所以需要在高溫下才能得到。所以就金屬誘發而言，Ni 與 a-Si 薄膜反應形成 NiSi₂ 來誘發結晶並不需要很高的溫度。

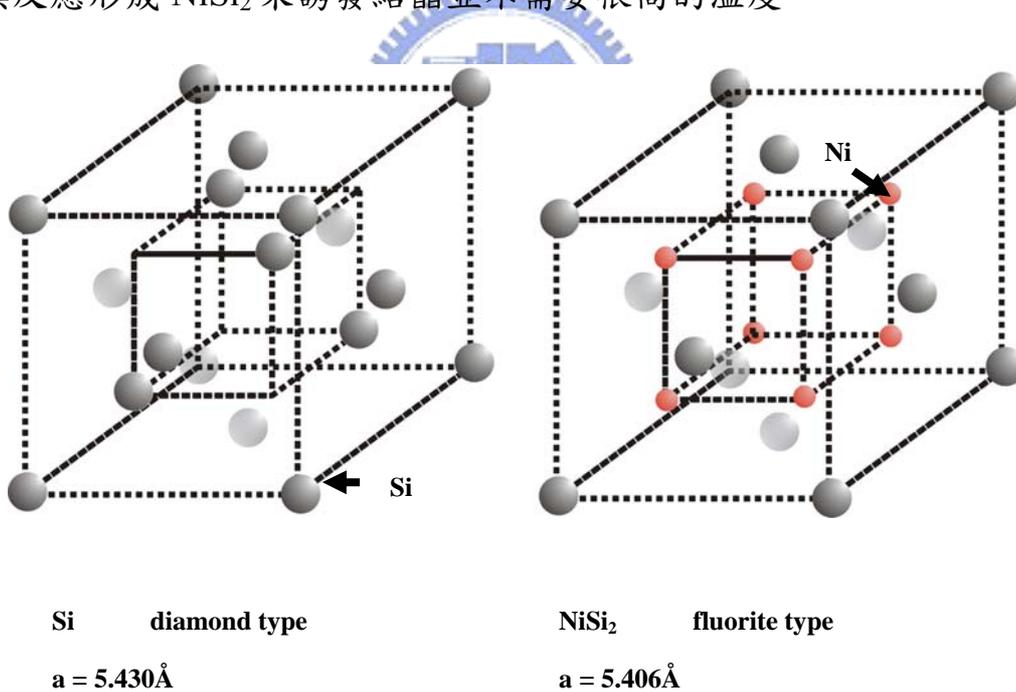


圖 1-5：Si 與 NiSi₂ 的晶體結構^[10]。

1.2 薄膜電晶體製作於塑膠基板之演進

薄膜液晶顯示器(TFT-LCD)近年來由於筆記型電腦、手機、PDA 等個

人數位化產品的需求量大增，使得液晶顯示器更受到矚目。

追溯塑膠基板的發展歷程，早在 1983 年 Casio 公司就已經推出使用 TN 型塑膠 LCD 計算機，之後於 1993 年 Ricoh 發表 STN 型塑膠基材 LCD，1998 年 Sharp 開始量產 0.2mm 厚度的標準型塑膠基板 STN 型液晶面板，2000 年 Sharp 與 Nippon Paint 為了電著塗裝之彩色濾光片而合作開發彩色 LCD。

傳統的薄膜液晶顯示器是將薄膜液晶體製作於玻璃基板上，而近年來有越來越多的研究投入於將薄膜液晶體製作於塑膠基板上。由於塑膠基板比起傳統的玻璃基板擁有質量輕、厚度薄、不易碎、可撓曲和容易製作複雜形狀..等優點。使得塑膠基板比起傳統的玻璃基板具有更高的競爭力。但是不管是非晶矽薄膜電晶體還是複晶矽薄膜電晶體，傳統的製程都是將其製作於玻璃基板上。而對於複晶矽薄膜電晶體來說，複晶矽本身的結晶性越好，晶粒越大，其電子遷移速率（electron mobility）就能越快。

而基於液晶顯示器基板製程上（需要能承受高溫、酸鹼溶劑等處理）的需求及輕量化、薄型化與低成本化的技術演進，SHARP 公司推出 STN 型 LCD 用之 PES 塑膠基板。未來 TFT 型 LCD 之基板塑膠化研究應是未來趨勢。從表 1-1 的比較，可以很明顯的看出各種基板的優缺點。

表 1-1：顯示器各類基板比較^[13]

基板種類	矽晶圓	石英基板	玻璃基板	塑膠基板
面積	△	×	○	○
可撓曲性	×	×	×	○
耐衝擊性	×	×	×	○
重量	×	×	×	○
光穿透度	×	○	○	○
耐熱性	○	○	○	×

(○:好, △:普通、×:差)

而截至目前為止，被利用來當成塑膠基板的塑膠，以及其特性大約如表1-2

表1-2：塑膠基板性質^[13]

基板種類	比重 (g/cm ³)	光穿 透度	最高使 用溫度	介電 常數	使用公司/單位
Glass (Corning 1737)	2.54	○	500°C	5.7	Toshiba,Sanyo
PI(polyimide)	1.42	△	275°C	3.4	Philips
PES (Polyethersulphone)	1.37	○	230°C	3.7	Sharp,Sony, Philips,Seico Epson
PC(Polycarbonate)	1.2	○	145°C	2.9	Korea Electronics Technology Institute
PET(Polyethylene Terephthalate)	1.3-1.4	○	120°C	3	FlexICs, Lawrencece, Livermore National Laboratory

目前將薄膜電晶體製作於塑膠基板的方式主要有二種。第一，直接在塑膠基板上製作薄膜電晶體元件。此種方法由於直接在塑膠基板上製作薄膜電晶體元件，整個元件的製程溫度將受限於塑膠基板，使得最後得到的複晶矽品質較差。第二，利用轉移的方式，將已經製作完成的薄膜電晶體元件轉移至塑膠基板上。此種方法最大的特色就是不須在塑膠上進行微影蝕刻的動作，也不須考慮塑膠基板的製程溫度，可以利用原本的耐高溫基板製作品質非常好的複晶矽薄膜電晶體。

如前面所提到，截至目前為止，將 TFT 元件製作於塑膠基板的方法可分為二種，以下為其詳細介紹：

(1) 直接將元件製作於塑膠基板。而直接將元件製作於塑膠基板上的技術，依是否有結晶又可分為二種。

(1.1) 非晶矽薄膜電晶體。

目前直接將元件製作於塑膠基板上的技術大部分應用於非晶矽薄膜電晶體上。主要是因為塑膠基板的耐熱性差，所以較難在塑膠基板上製作特性較好的複晶矽薄膜電晶體。且又由於塑膠基板的尺寸穩定性差和抗化學性質差，所以很難在塑膠基板上進行微影蝕刻的製程，所以就算要直接製作薄膜電晶體元件於塑膠基板上，還是有一定的困難度。圖1-6即說明了利用PES當塑膠基板之薄膜電晶體元件製程與塑膠變形的關係圖。

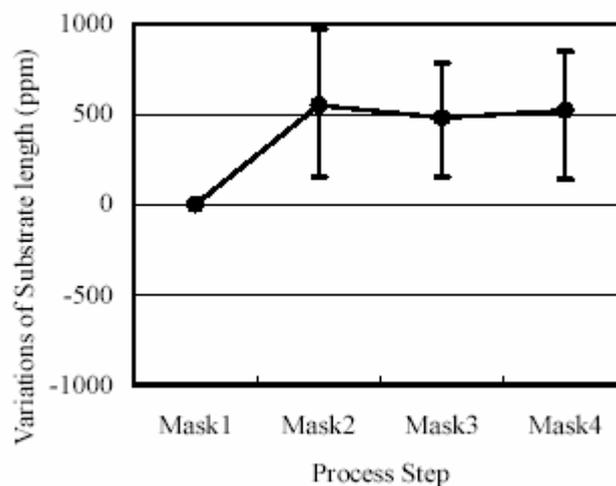


圖1-6傳統的塑膠基板製程光罩和尺寸大小變化的關係圖^[14]

而為了減少塑膠的變形量，Sharp利用蒸鍍機將塑膠二面都鍍上氮化矽以減少因為溫度所產生的變形。當鍍上氮化矽後，製程和變形量如圖1-7

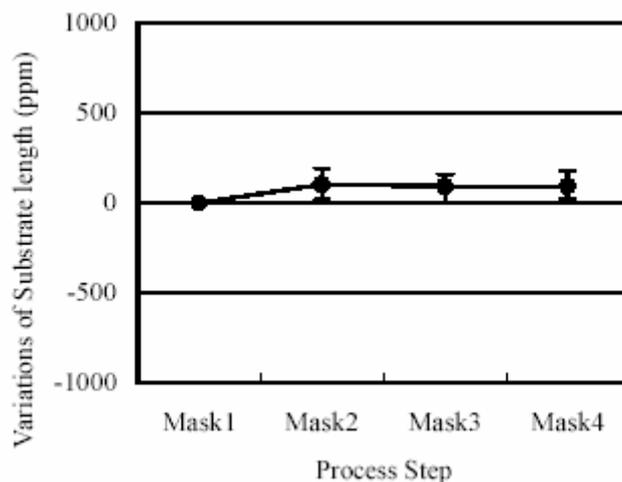


圖1-7傳統塑膠基板鍍上氮化矽後光罩數和尺寸大小關係變化圖^[14]

截至目前為止，非晶矽應用於塑膠基板之代表作有 SHARP 於2002年所製作的4-inch塑膠面板，其詳細規格於表1-3。樣式於圖1-8中。



表1-3：SHARP plastic TFT-LCD的詳細規格^[14]

Panel size	4-inch diagonal (72mm×72mm)
Resolution	240×RGB×240 (85PPI)
Number of Pixels	172800 pixels
Pixel size	100μm×300μm
Display type	Reflective Color
Aperture ratio	92%

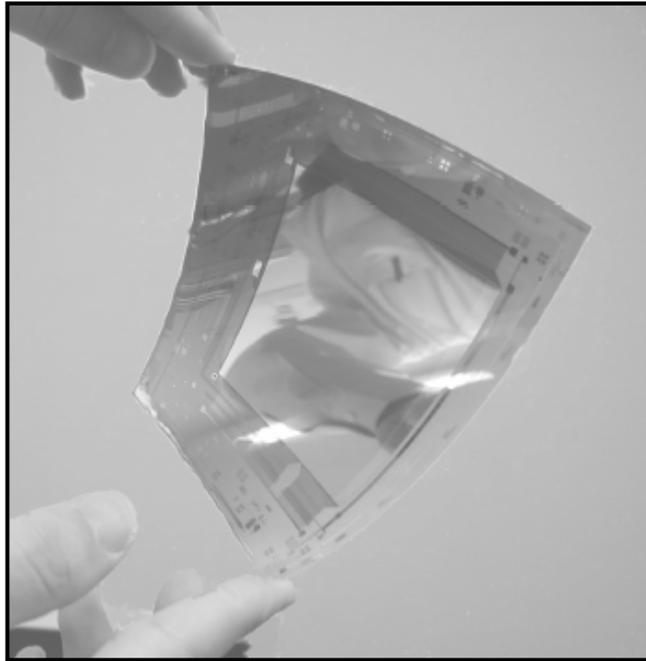


圖 1-8：SHARP plastic TFT-LCD 之外形圖^[14]



圖 1-9 SHARP 反射型薄膜電晶體液晶顯示器^[15]

(1.2) 複晶矽薄膜電晶體。

目前直接在塑膠基板上製作複晶矽薄膜電晶體的技術，主要是以雷射退火為主。首先先在塑膠基板上沈積阻熱層(如 SiO_x or SiN_x)，再沈積 a-Si，之後再進行雷射退火，適當的控制雷射的能量，使其最上層的非晶矽可以進行結晶化動作，且其熱源經阻熱層的阻絕後，傳至塑膠基板時，溫度已低於塑膠基板的軟化溫度了，因此能把對塑膠基板造成的傷害減到最低。根據 Sony Corporation 於 2002 年四月 23 號發表於美國的專利^[15]，由雷射所產生的高溫會隨著矽氧化層的厚度增加而使得傳至塑膠基板的溫度減少。其矽氧化層厚度與塑膠基板溫度的關係如圖 1-10

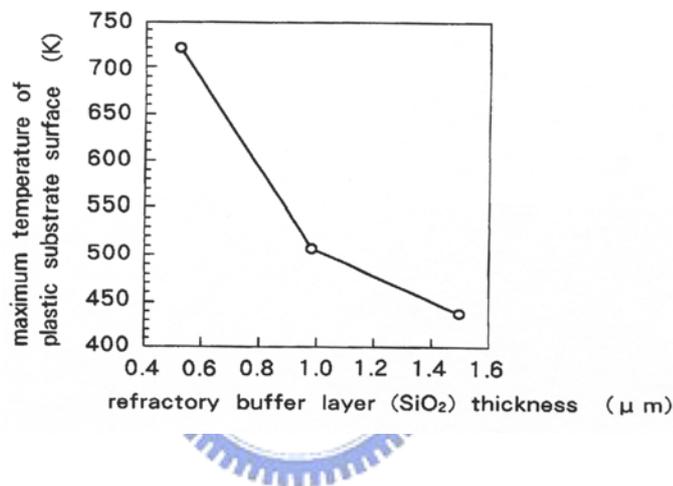


圖 1-10 氧化矽厚度和塑膠基板溫度之關係曲線^[15]

氧化層厚度也不能一直無謂的增加，厚度太厚會增加不必要的元件厚度，且也會影響後來塑膠基板的撓曲度。所以在矽氧化層厚度約 $1 \mu\text{m}$ 時，其對降低塑膠基板的溫度能有大幅的提升，而超過 $1 \mu\text{m}$ 時，其厚度對溫度的影響將降低。而再利用不同的雷射能量其結果如圖 1-11。不管用多少能量的雷射，當矽氧化層厚度約 $1 \mu\text{m}$ 時，將能大幅降低高溫傳至塑膠基板。

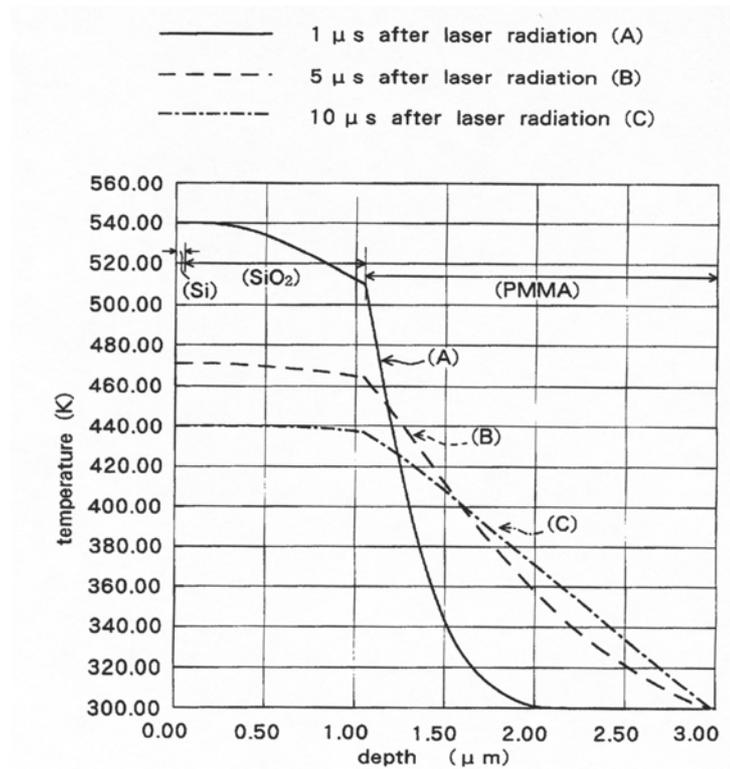


圖 1-11 不同雷射能量對於氧化層厚度和基板溫度之關係圖^[15]

利用此方法雖然能得到結晶性不錯的複晶矽，但是由於雷射能量的穩定性差，使得最後得到的複晶矽均勻性差，最後做成的元件特性差異大，且利用此方法依然需面臨到塑膠基板對於微影蝕刻的問題。其圖 2-6 即為 FlexICs 利用雷射退火所製作的複晶矽薄膜電晶體於塑膠基板之應用。

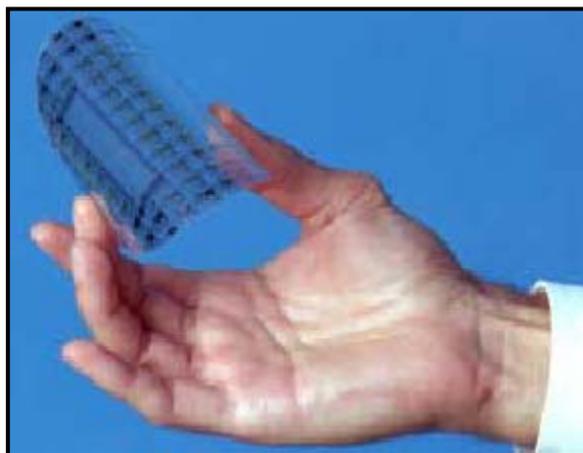


圖 1-12 FlexICs 之複晶矽薄膜電晶體於塑膠基板之應用^[16]

(2) 利用轉移的方式將已經完成的薄膜電晶體元件轉移至塑膠基板上。由於轉移技術是將已經製作完成的薄膜電晶體元件進行轉移，所以可以減少在

塑膠基板上的製程。截至目前，轉移的方式大約可分為二種：第一是 SONY 所提出的二次轉移方式。首先先將已做好的元件上面黏上一層處理基板 (handle substrate)，再將原來的玻璃基板利用溶液吃掉，然後底下再黏上塑膠基板，再將處理基板(handle substrate)移除，得到最後於塑膠基板上的薄膜電晶體元件。其圖 1-13 為其整個實驗流程。圖 1-14 為 SONY 利用此轉移技術所做出之 300mm x350mm 的可撓曲式的低溫複晶矽薄膜電晶體。圖 1-15 則為最後所做出 1.5 吋之塑膠基板薄膜電晶體。

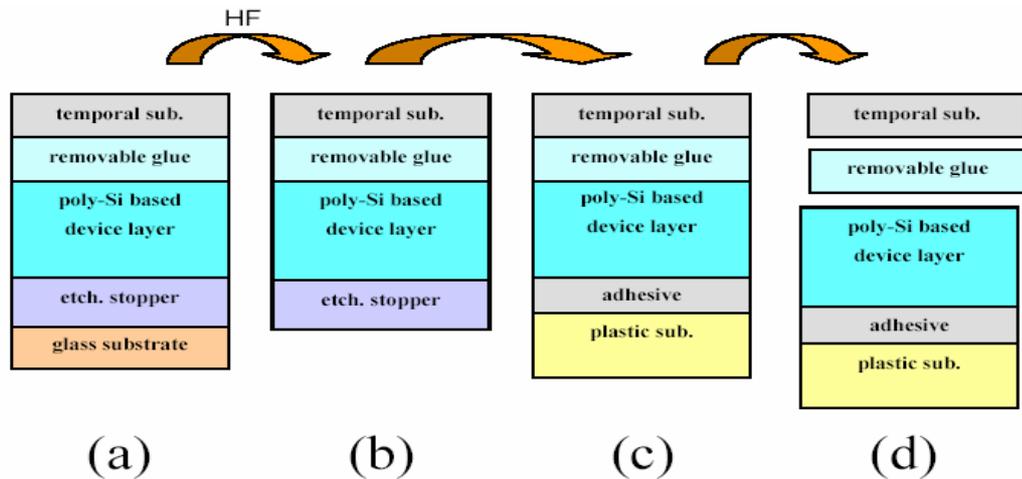


圖 1-13：SONY 二次轉移之實驗流程圖^[17]

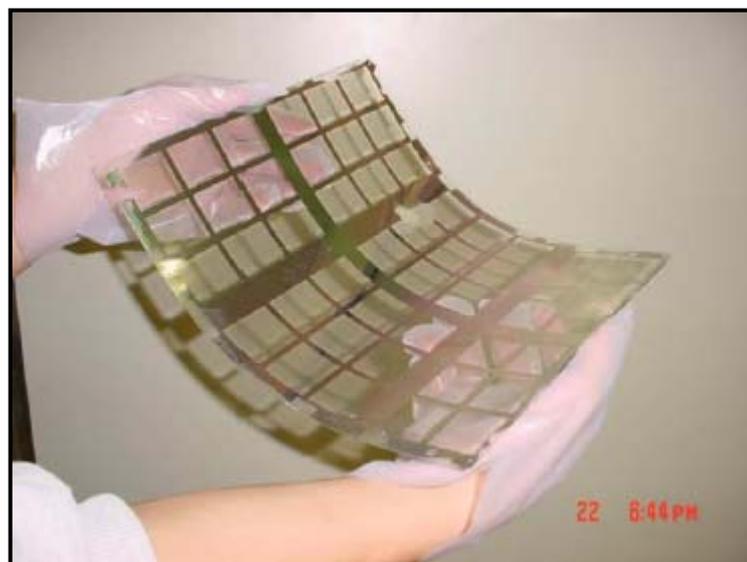


圖1-14：SONY製作的LTPS TFT on plastic^[17]



圖 1-15 SONY 利用二次轉移技術所做 1.5 吋之塑膠基板薄膜電晶體^[17]

第二為 SEIKO EPSON 所提出的 Surface Free Technology by Laser Ablation/Annealing (SUFTLA)。此方法首先是在玻璃基板上沈積一層 a-Si，再沈積一層 oxide，然後再沈積上一層 a-Si，然後才開始元件的製作。然後利用高能量的準分子雷射熔化 a-Si，使得元件和原本的玻璃基板分離。而這個方法也是同樣利用二次轉移的方式，進行二次的黏合動作。首先在做好的元件黏上一層處理基板(handle substrate)，再利用雷射使第一層非晶矽熔化，使得玻璃基板能夠順利移除，然後底下再黏上塑膠基板，再將處理基板(handle substrate)移除。也得到最後於塑膠基板之元件。其圖 1-16 為其元件製作流程和 SUFTLA 詳細的流程圖。圖 1-17 為其利用 SUFTLA 技術轉移到塑膠基板的照片

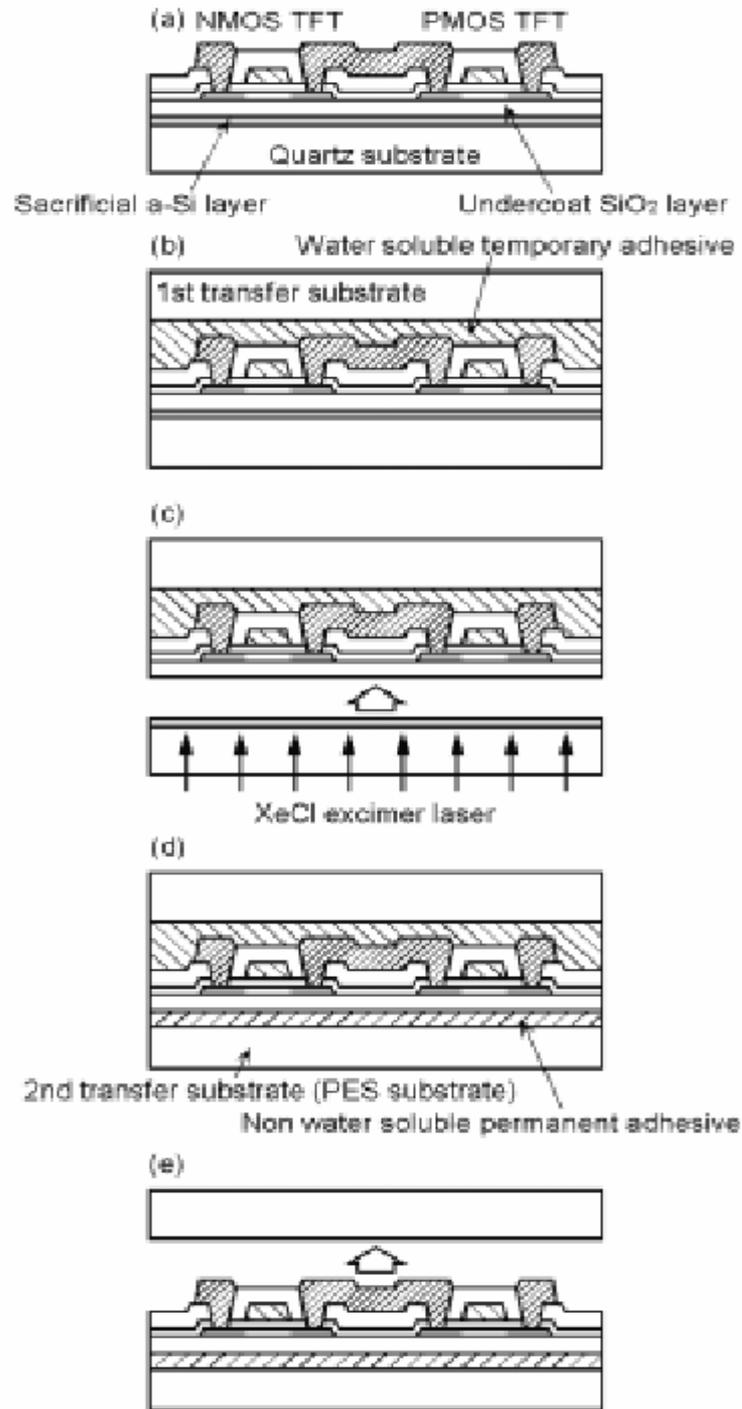


圖 1-16：SEIKO EPSON 元件製作與轉移技術 SUFTLA 詳細流程圖^[18]

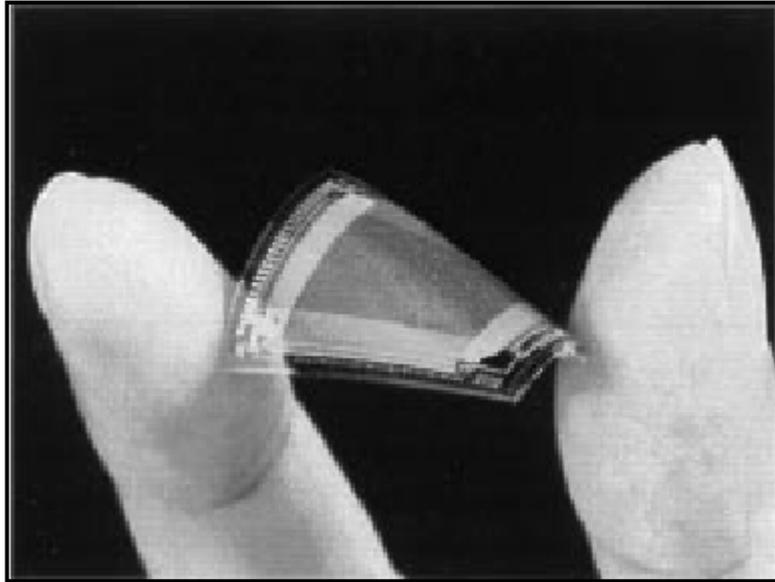


圖 1-17：利用 SUFTLA 技術轉移到塑膠基板的照片^[18]

1.3.晶圓接合的技術

晶圓接合主要是將兩試片在室溫下利用表面的凡得瓦爾力接合在一起，之後在以加熱或加壓的方式令界面間的原子鍵結由較弱的凡得爾瓦力轉變成金屬或共價鍵。實驗過程中試片表面的平坦度、表面潔淨度以及表面化性都會影響到接合的結果。其中因為試片本身平坦度的影響以及表面吸附的灰塵會使得試片在接合後在界面產生孔洞或缺陷，導致接合效果差，進而影響到後續製程。

而晶圓接合的方式大約可分為下列幾種：

1.3.1 直接鍵合法

直接鍵合法就是將兩欲鍵合之晶圓片經潔淨製程處理後，經旋乾過程，使表面能夠保持適量水分子薄膜，後在微潔淨室裝置內，直接面對面接合，再將此接合晶圓片置於氣氛爐中加熱，做高溫退火處理，使兩表面間的原子能互相反應形成化學鍵結，而讓此兩晶圓片合而為一。

1.3.2 低溫鍵合法

當二鍵結晶圓材料互為異質材料時，因各具有不同的熱膨脹係數，在退火過程中容易產生熱應力，使原先接合之晶圓對因線膨脹長度不均，以致使晶圓片起翹彎曲，產生掀拉應力。嚴重時將導致兩晶圓片分離。而減少熱應力的最佳方法就是在低溫達到鍵合二晶圓所需之強度。而在低溫下使其鍵結強度達到所需強度的方法即為低溫鍵結法。

1.3.3 中間介質層鍵合法

在欲鍵合之兩晶圓片表面先塗佈或濺鍍上一層具有高流動性、低熔點薄膜當作接合介質層，如此可使鍵合強度在退火中處理，能以較低溫度達到一定強度，而避免高溫處理帶來的熱應力破壞效應及材料內部原子之擴散重新分布，造成對材料結構或元件結構的傷害。本實驗利用的接合技術即是利用中間介質接合法，利用benzocyclobutane (BCB)來當中間介質層。而BCB的性質後面將做介紹。

1.3.4 陽極接合法

一般矽基板與玻璃接合是以陽極接合法的方式。陽極接合法(Anodic bonding technique)已被廣泛的應用在感應器以及觸動器上。主要是將矽基板跟玻璃在常溫下接合後，給予兩端一個電位差而使得矽基板與玻璃中間產生一個靜電場來幫助接合。然而，陽極接合的品質會受到矽基板以及玻璃厚度的影響。當基板厚度增加時，接合的強度就會跟著減小；另一方面，由於需要提供高電壓來達到陽極接合的效果，對於已製作好IC的矽基板便無法使用此方式。所以 Zhi-Xiong Xiao 提出以 Ti/Ni 做為中間界面層將矽基板與玻璃基板接合的方法。利用 Ni 與 Si 在低溫下就可形成矽化物以及 Ti 在常溫時與 SiO₂ 有良好的附著性兩項優點，可以將矽基板與玻璃基板在 440 °C 時接合在一起，取代利用高電壓來幫助接合，並同時可以降低接合所需溫度。

1.4.蝕刻矽

利用轉移的方式來進行元件轉移，雖然成功的利用熱應力來減少原本矽基材的厚度(約只剩原來的 1/5)，但是剩下的部分仍需利用蝕刻技術來進行完成最後的元件轉移技術。而目前為止，矽基材的溼式蝕刻溶液最常用的大約有三種：KOH，TMAH，和 $\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{CH}_3\text{COOH}$ ^[18]。而我們再將上述的三種溶液分成等向性蝕刻和非等向性蝕刻來進行說明。

1.4.1 非等向性蝕刻

非等向性蝕刻的溶液佔上述三種中的其中二種，分別為 KOH 和 TMAH。以蝕刻矽的溶液來說，最常使用的應該就是 KOH。而 KOH 和 TMAH 對矽基材所進行的蝕刻都是一種非等向性蝕刻。不同的濃度，不同的溫度，對不同的方向具有不同的蝕刻速率。由於 KOH 和 TMAH 為非等向性蝕刻，所以蝕刻到最後會呈現尖狀結構。下列表 2-4 即為不同濃度的 KOH 在不同溫度下，對於矽基材的不同方向的蝕刻速率。而表 2-5 為 TMAH 在不同溫度下，對於矽基材的不同方向的蝕刻速率。



表 1-4 不同濃度 KOH 在不同溫度對不同平面的蝕刻速率表^[19]

Etchant	Temperature (°C)	Direction (plane)	Etch rate ($\mu\text{m min}^{-1}$)	Remarks
20% KOH: 80% H ₂ O	20	(100)	0.025	Near Peak etch rate at the conc. across temperature
	40	(100)	0.188	
	60	(100)	0.45	
	80	(100)	1.4	
	100	(100)	4.1	
30% KOH: 70% H ₂ O	20	(100)	0.024	Smoother surfaces than at lower concentration
	40	(100)	0.108	
	60	(100)	0.41	
	80	(100)	1.3	
	100	(100)	3.8	
	20	(110)	0.035	Faster etch rate for (110) than for (100)
	40	(110)	0.16	
	60	(110)	0.62	
	80	(110)	2.0	
	100	(110)	5.8	
40% KOH: 60% H ₂ O	20	(100)	0.020	
	40	(100)	0.088	
	60	(100)	0.33	
	80	(100)	1.1	
	100	(100)	3.1	

表 1-5 不同濃度 TMAH 在不同溫度下對於不同的矽平面的蝕刻速率^[19]

Etchant	Temperature (°C)	Direction (plane)	Etch rate ($\mu\text{m min}^{-1}$)	Remarks
5% TMAH: 95% H ₂ O	60	(100)	0.33	
	70		0.48	
	80		0.87	
	90		1.4	
	60	(110)	0.64	
	70		0.74	
	80		1.4	
	90	(111)	1.8	
	60		0.026	
	90	0.034		
10% TMAH: 90% H ₂ O	60	(100)	0.28	
	70		0.41	
	80		0.72	
	90		1.2	
2% TMAH: 98% H ₂ O	80	(100)	0.65	
		(111)	0.41	
5% TMAH: 95% H ₂ O	80	(100)	0.63	
		(111)	0.013	
10% TMAH: 90% H ₂ O	80	(100)	0.57	
		(111)	0.014	
22% TMAH in H ₂ O	90	(100)	0.9	(110) is fastest without surfactant
		(110)	1.8	
		(111)	0.018	

1.4.2 等向性蝕刻

HNA(HF+HNO₃+CH₃COOH)的蝕刻是一種等向性蝕刻。即在相同溫度，相同濃度下，對不同方向的矽基材具有相同的蝕刻速率。HNA 蝕刻矽的反應是一氧化還原反應，其反應的總式子如下：



更加詳細的反應流程可從圖 1-18 得知。

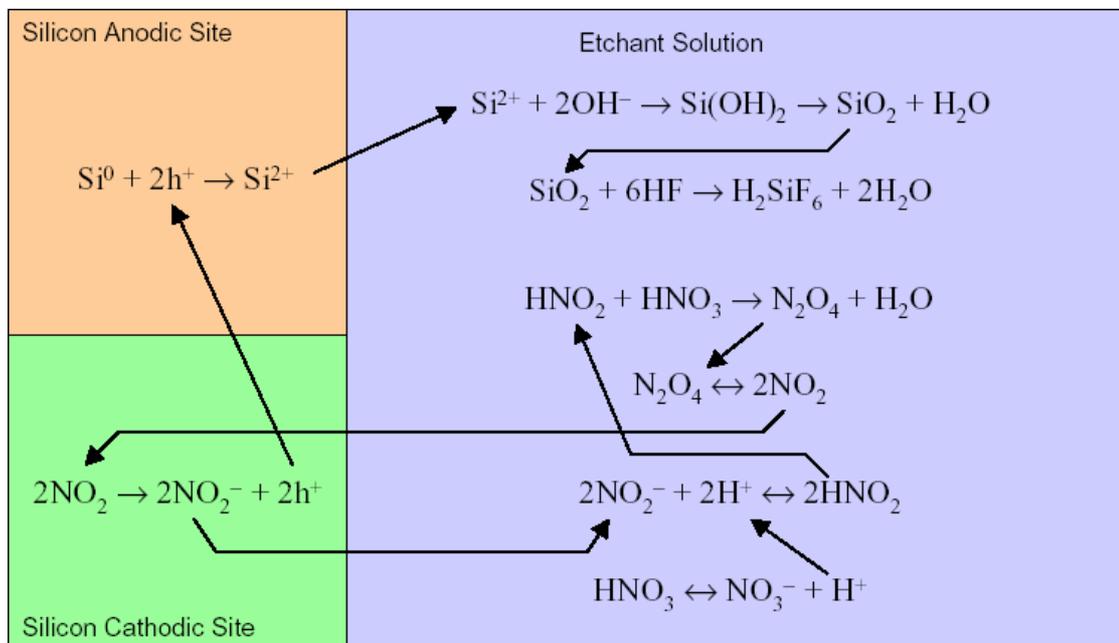


圖 1-18 HNA 的蝕刻關係圖^[20]

在上述三種蝕刻矽溶液當中，本實驗採用 TMAH 和 HNA 二種溶液，分別用於一次轉移和二次轉移當中。在一次轉移中，由於 TMAH 對於 Si 和 SiO₂ 的蝕刻比非常大，因此採用 TMAH 當做一次轉移的蝕刻液。而在二次轉移中，由於受到中間介質層的限制，使得只能選用 HNA 來當做蝕刻液。但是 HNA 對於 Si 和 SiO₂ 的蝕刻比非常小，所以要吃出大面積的轉移元件，有技術上的困難。

1.5.實驗動機

本實驗的動機有二：

- 1.由於塑膠基板本身具有耐熱性差、抗化學性質差、熱膨脹係數大、尺寸穩定性差、容易受溫濕度影響..等缺點。使得直接在塑膠基板上製作薄膜電晶體元件具有一定的困難度。因此利用轉移技術，可以避免在塑膠基板上直接進行元件製程。
- 2.由於是利用轉移技術，所以可以將元件製作於高溫基板上(如 Si or Mo)，再進行轉移。利用高溫製程所得到的複晶矽結晶性質將比傳統製程 (SPC,MILC,ELA)所得到的複晶矽品質還要好。

所以本實驗將利用高溫退火法和金屬誘發側向結晶+後高溫退火二種方法來製做高溫元件。而在轉移方面則是利用一次轉移和二次轉移二種方法，而轉移的元件則是利用趙志偉和施協志二位學長之前所做的金屬誘發側向結晶+準分子雷射退火的高特性元件。

2. 實驗步驟

本實驗是以二個方向同時進行，一方面利用學長所做的金屬誘發結晶+準分子雷射退火所製作的薄膜電晶體元件來進行轉移；另一方面製作高溫製程元件，下面就對其詳細說明。

2.1. 金屬誘發結晶+準分子雷射退火

金屬誘發結晶+準分子雷射退火是本實驗室二位已畢業學長(趙志偉、施協志)的心血結晶。他們首先先在(100)的矽基上利用高溫爐管長上 5000Å 的矽氧化層。然後再利用低壓化學沈積系統(LPCVD)，長 1000Å 的非晶矽。再在非晶矽上利用 PECVD 成長低溫矽氧化層，用微影蝕刻開出圖案，然後再用濺鍍機(sputter)鍍覆鎳，利用鎳來進行誘發結晶(MIC)和側向誘發結晶(MILC)，最後再利用準分子雷射對於晶粒間未結晶區域進行修補動作，使原本誘發結晶的區域結晶性更好，此區域我們利用(L-MILC)表示缺陷更少。其中一開始的清洗矽基板的流程如下：

- (1) 去離子水沖洗五分鐘
- (2) 硫酸：雙氧水 = 3：1 (75~85°C) 10~15 分鐘
- (3) 去離子水沖洗五分鐘
- (4) 氫氟酸：去離子水 = 1：100(dip 15 秒)
- (5) 去離子水沖洗五分鐘
- (6) 氨水：雙氧水：去離子水 = 1/4：1：5(75~85°C) 10~15 分鐘
- (7) 去離子水沖洗五分鐘
- (8) 鹽酸：雙氧水：去離子水 = 6：1：1(75~85°C) 10~15 分鐘

(9) 去離子水沖洗五分鐘

(10) 氟氟酸：去離子水 = 1 : 100(dip 15 秒)

(11) 氮氣吹乾

而接下來鍍覆鎳的步驟如下：

(1). 放入試片與鎳金屬靶材。

(2). 將腔內真空抽至 2×10^{-6} torr。

(3). 通入 Ar 氣體至 7.6×10^{-3} torr。

(4). 在關閉擋片(shutter)、電壓 60W 下行前置濺鍍十分鐘，以去除金屬靶材表面的雜質與氧化層。

(5). 打開擋片(shutter)，將電壓調至 40W，以鍍覆速率 0.06 \AA/S 鍍覆鎳薄膜。

(6). 鍍覆完成後取出試片。

其流程圖如下：

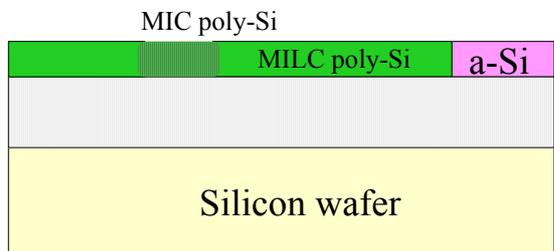
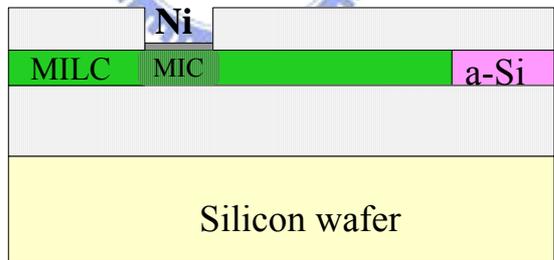
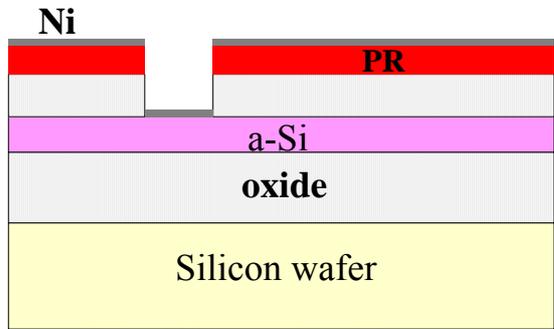
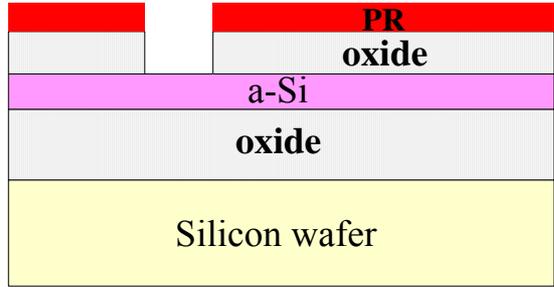
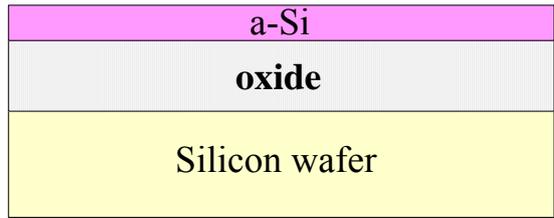


圖 2-1 金屬誘發結晶製作流程圖

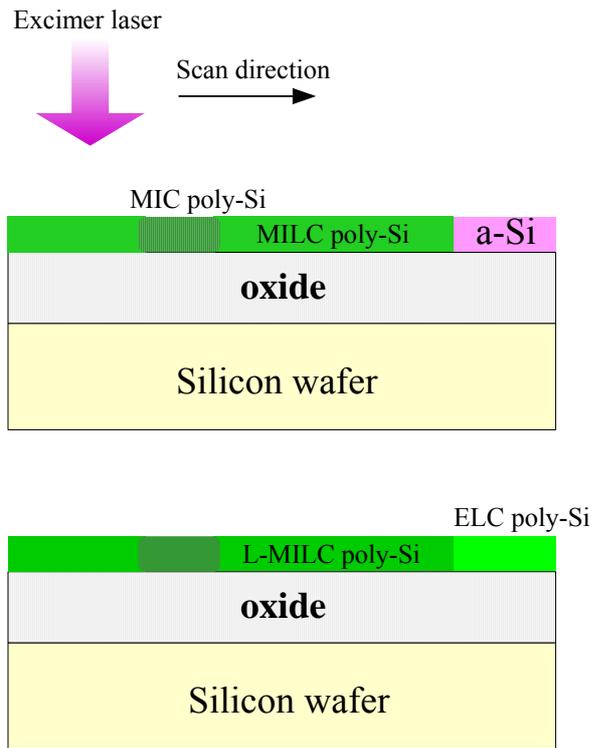
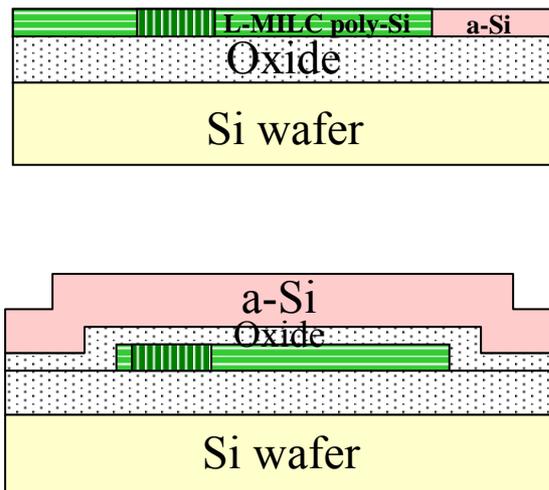


圖 2-2 後準分子雷射退火流程圖

而薄膜電晶體的元件製作流程圖如下



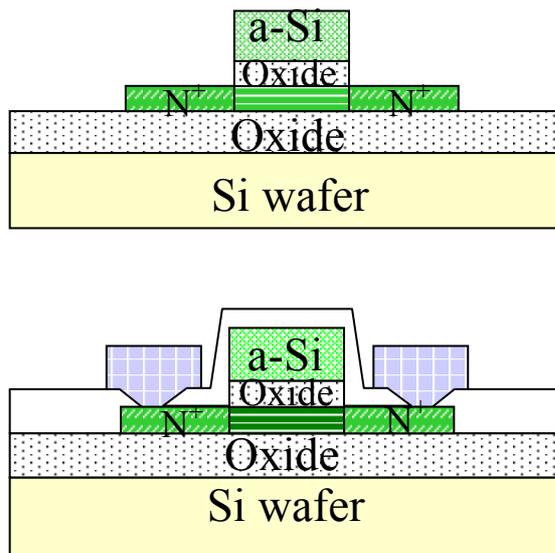


圖 2-3 薄膜電晶體製作流程

2.2. 金屬誘發結晶+後高溫退火

金屬誘發結晶+後高溫退火的流程跟之前 2.1 所做的流程非常的相似，只是之前是利用準分子雷射進行修補的動作，而本實驗是利用高溫來到達晶粒成長和缺陷修補的動作。其一開始鍍覆鎳於非晶矽薄膜上的製程和之前都一樣，如圖 2-1，但是後續是將已完成的金屬側向誘發結晶矽放入高溫爐管中，以 1000°C 進行退火，時間為二個小時，如圖 2-4。而其薄膜電晶體元件的製作流程如同圖 2-3。

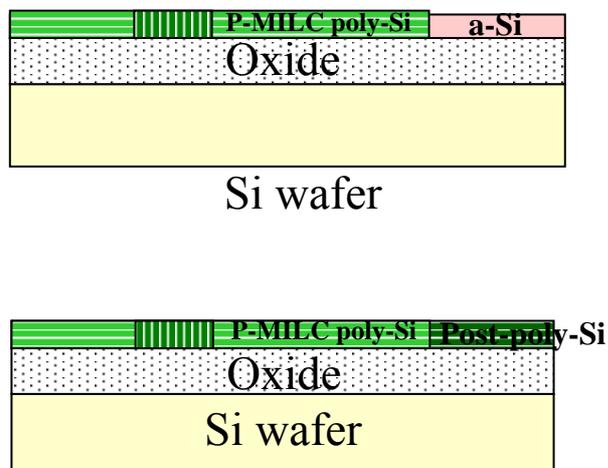


圖 2-4 高溫元件製程流程圖

2.3. 薄膜電晶體元件之轉移

在本實驗中分別利用一次轉移和二次轉移的方式，將薄膜電晶體元件轉移到塑膠基板上。

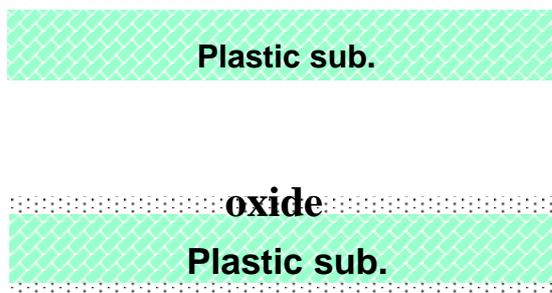
2.3.1 一次轉移

一次轉移方面，由於黏合劑和塑膠基板的附著性不好，因此我們先利用 E-beam 在塑膠基板上長上一層低溫矽氧化層，然後再進行接合。利用旋轉塗佈機將黏合劑平整塗佈在塑膠基板和元件上，再將塑膠基板和元件接合。而旋轉塗佈的參數則為表 2-1

表 2-1 旋轉塗佈黏合劑參數

	Step1	Step2
秒數(SEC)	5	30
轉數(rpm)	1000	4500

然後再利用研磨的方式，將原本的矽基板磨薄，大約剩下 50 μ m 後，利用 TMAH 進行溼式蝕刻，完全清除矽基板，利用蝕刻停止層，使其蝕刻停止。最後成功的薄膜電晶體元件轉移至塑膠基板上。其轉移流程圖如圖 2-5



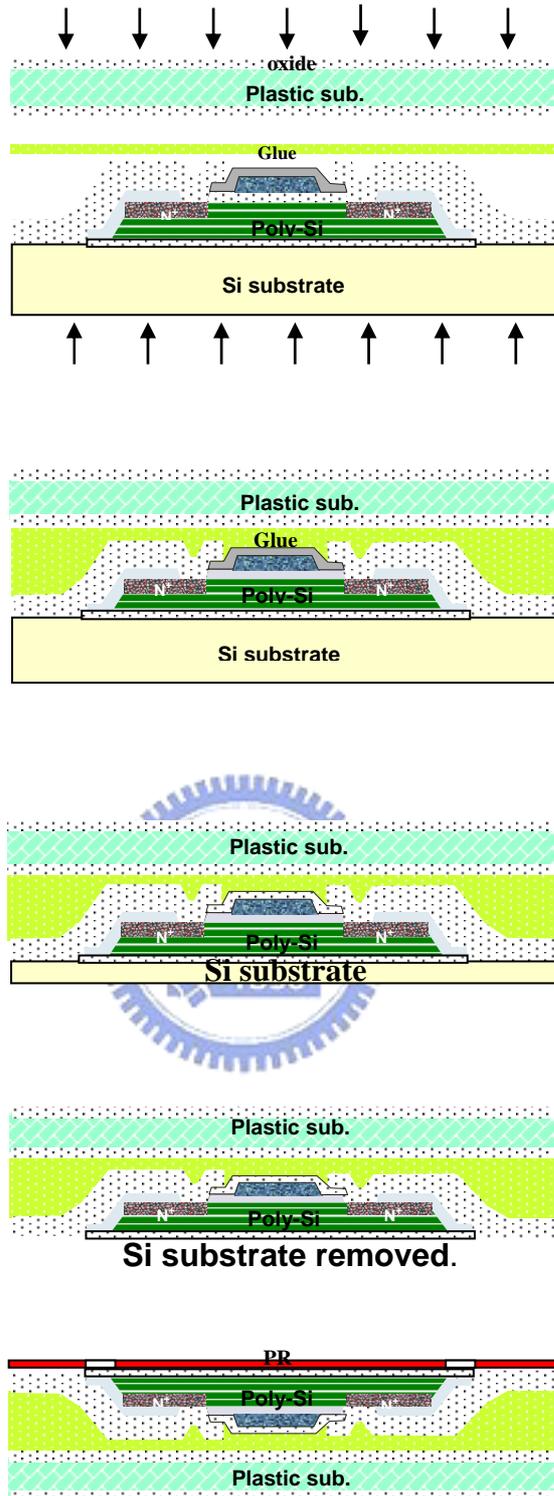
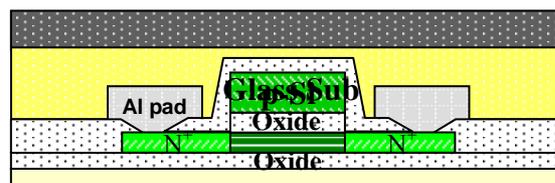
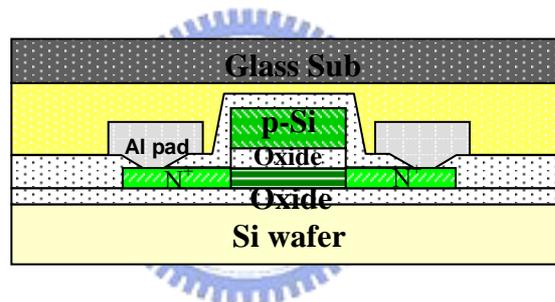
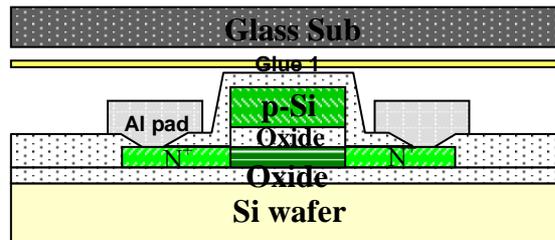


圖 2-5 薄膜電晶體元件一次轉移流程圖

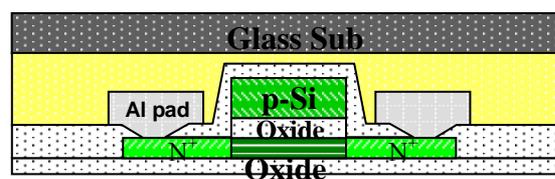
2.3.2 二次轉移

在二次轉移的步驟跟在第一章所提到的 SONY 所做的轉移技術非常類似。SONY 是將原本的元件和處理基材(handle substrate)接合後，將原本元

件底下的玻璃基板完全利用溼式蝕刻的方式將玻璃基板溶解，藉此造成元件與玻璃基板分離。而在本實驗的二次轉移則是利用先研磨後蝕刻，分二段的方式來移除原本的矽基板。而二次轉移的第一次膠是利用熱熔膠(Glue 1)；第二次膠則是利用 AB 膠(Glue 2)。而蝕刻矽的溶液是利用 HNA 溶液，濃度比為 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}=6:20:7$ 。其二次轉移的詳細流程圖如圖 2-6。



Si wafer after polish



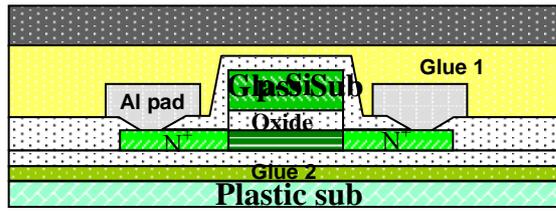


圖 2-6 薄膜電晶體二次轉移流程圖



3.結果與討論

3.1.高溫製程

在本實驗中，由於使用轉移的方式製作塑膠-薄膜電晶體，所以不受到傳統玻璃基板製程溫度的限制。故我們將薄膜電晶體製作於矽基板上，欲利用高溫製程來得到高特性的元件。因為矽基板的熔點為 1687k(1414°C)，所以我們可以利用高溫退火的方式，將溫度升到 1000°C 左右，提高薄膜的品質，修補薄膜缺陷，使得電子在移動時，較不容易受到晶界和晶粒缺陷的影響，進而有較快的電子遷移率，較低的臨界電壓和較小的次臨界斜率。而矽基板的價錢也相對較傳統的高溫基板(石英基板)要便宜許多。最後我們再利用轉移的方式，將在矽基板上的薄膜電晶體轉移至塑膠基板上，得到最後在塑膠基板上高特性的薄膜電晶體。

而在本實驗中是利用二種不同的高溫製程來比較其結晶性質的差異。第一是利用金屬誘發結晶+後高溫退火的方式；第二是直接利用高溫的固相結晶法來進行結晶動作。以下就對其二種做詳細介紹。



3.1.1.金屬誘發結晶+後高溫退火之薄膜電晶體

利用「後退火」來增加結晶性和修補缺陷的方式有二種。第一種是之前學長所做的利用「後」準分子雷射退火的方式；而第二種就是本實驗所做的「後」高溫退火方式。

利用後高溫退火的原因主要有二個。第一，在高溫退火下，晶粒能夠進行晶粒成長的動作。而晶粒成長，晶界自然減少。由於晶界是一種線缺陷，所以在晶界處有非常多的斷鍵，有較高的自由能，形成不穩定狀態。因此電子移動經過此處時，較容易被捉住，影響到原本電子的移動速率。而在高溫退火下還能使原本還是非晶矽的部分，因此轉變為複晶矽。第二，在高溫退火的情況下，點缺陷能進行修補的動作。因此在晶界、缺陷、非晶矽同時減少的情況下，電子被捉住的機率減小，電子遷移率自然獲得提

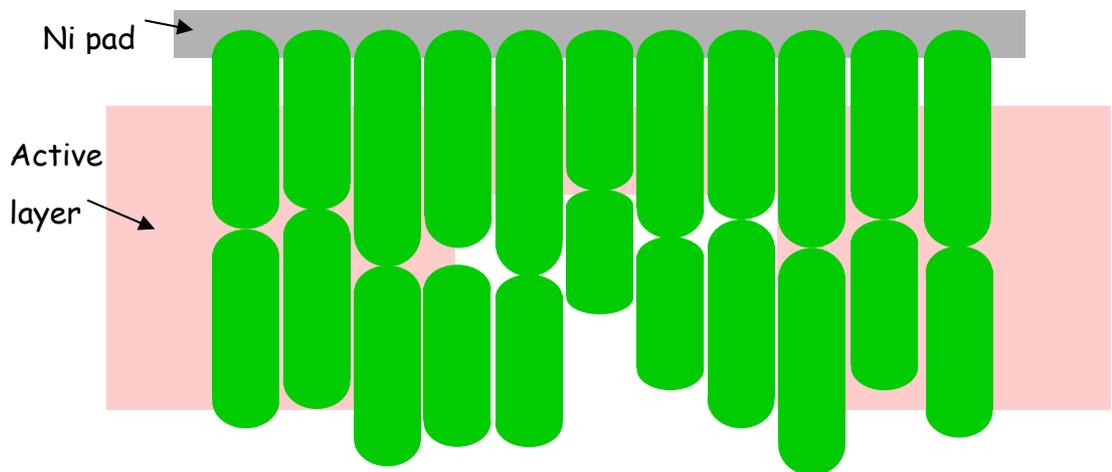
升。

利用金屬誘發側向結晶所得到的晶粒為垂直鎳圖案且沿著(111)方向生長的針狀結構(needle structure)^[8]。寬度窄，長度依照退火時間不同而有不同的長短。以 550°C 來說，退火一個小時大約長度能增加 4~5 μm ，因此依照不同的退火時間能得到不同長度的針狀結構。在本實驗中，我們利用鎳來製作金屬誘發結晶和金屬誘發側向結晶，然後再利用後高溫退火方式，得到較大的晶粒和較好的結晶性。

而為了分辨不同的晶粒方向對於電子移動速率的影響，我們做了二種不同方向的鎳種(Ni pad)，如圖 3-1。圖 3-1(a)為金屬側向誘發結晶和通道方向平行；(b)為金屬側向誘發結晶和通道方向垂直。



(a)



(b)

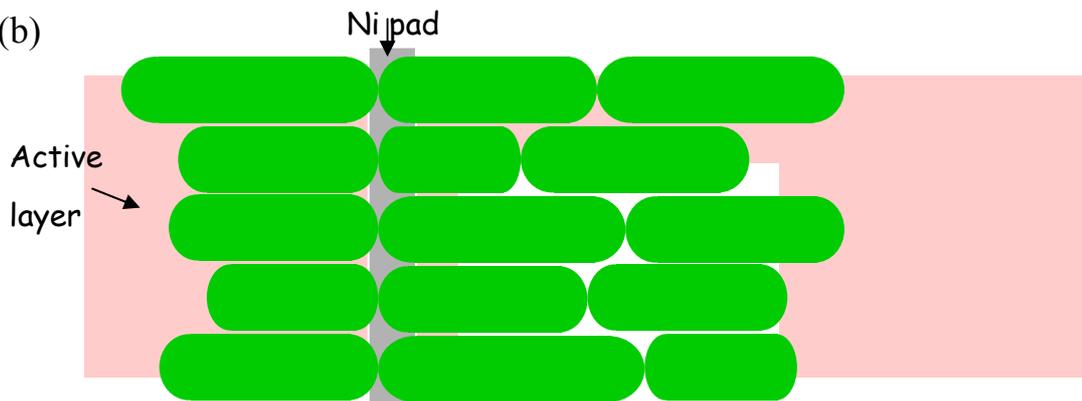


圖 3-1(a)金屬側向誘發結晶和通道方向平行:(b)金屬側向誘發結晶和通道方向垂直

其最後所做出的薄膜電晶體元件，利用 HP4156B 機台所量得的電性分別如圖 3-2(a)和 3-2(b)。

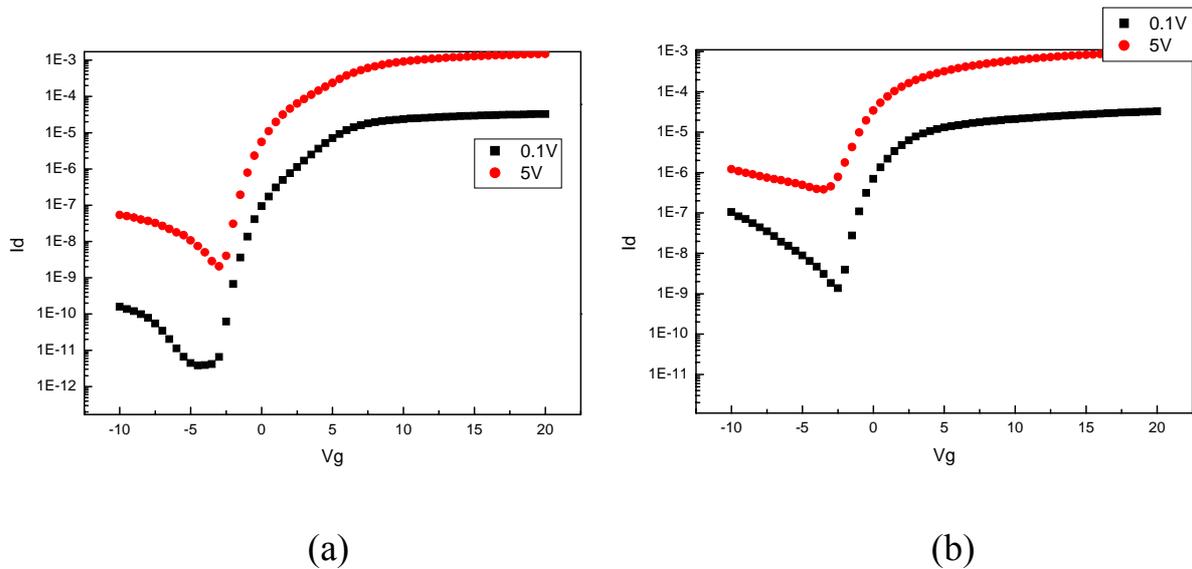


圖 3-2(a)金屬側向誘發結晶和通道方向平行:(b)金屬側向誘發結晶和通道方向垂直

其詳細值如表 3-1。

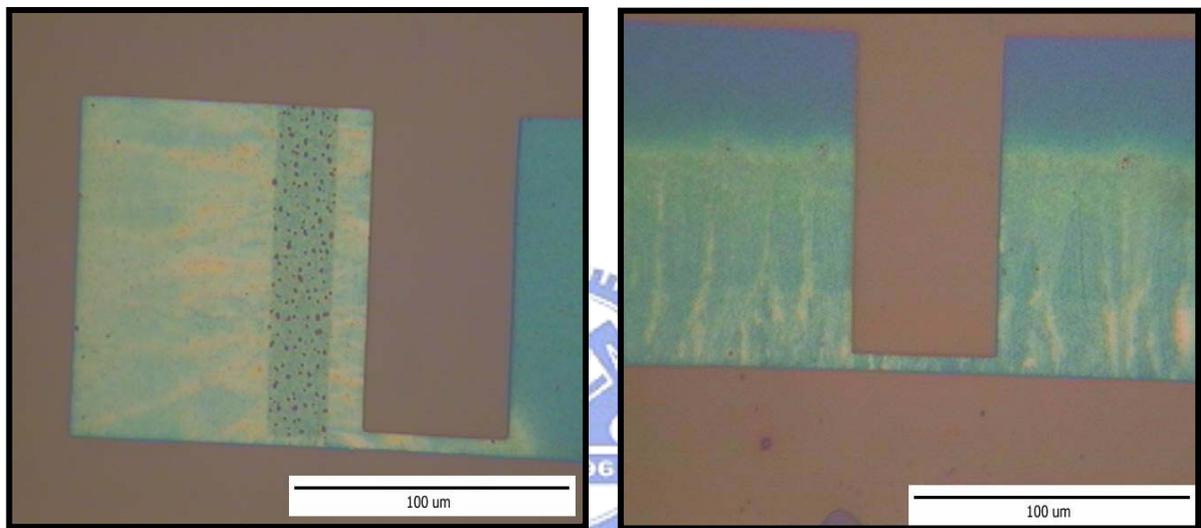
表 3-1 $W=10$ (channel width), $L=2$ (channel length)之薄膜電晶體特性

實驗參數	晶粒方向垂直通道方向	晶粒方向平行通道方向
電子遷移率(cm^2/Vs)	178	277.8
次臨界斜率(V/dec)	3.0474	0.604
臨界電壓(V)	-4	-0.5
開/關電流比($\times 10^5$)	0.025	7.16
最小電流/通道寬度($\text{pA}/\mu\text{m}$)	3.8×10^4	208

其結果發現當結晶方向和通道平行之薄膜電晶體特性比結晶方向和通道垂直的薄膜電晶體好。這主要原因如之前所說的，晶界的方向不同，而影響到電子的移動速率。由於金屬側向誘發結晶所產生的晶粒為針狀，所以當鍍種垂直通道方向時，表示其所產生的晶粒為平行通道方向，所以當電子從源極欲流向集極時，中間有較少的晶界阻礙，因此能以較快的速率

通過，而有較高的電子遷移率。

我們可以利用選擇性蝕刻溶液(secco etching)，選擇性的蝕刻掉非晶矽和缺陷的部分再利用掃描式電子影微鏡(SEM)和光學影微鏡(OM)來觀察結晶狀態。從圖 3-3(a)和圖 3-3(b)，光學影微鏡的圖中可以明顯的看到經過後高溫退火後，晶粒分佈的樣子。而從圖 3-4(a)和 3-4(b)中則是可以用很明顯的發現高溫退火後，晶粒有明顯的成長。



(a)

(b)

圖 3-3(a)金屬側向誘發結晶和通道平行；(b) 金屬側向誘發結晶和通道垂直

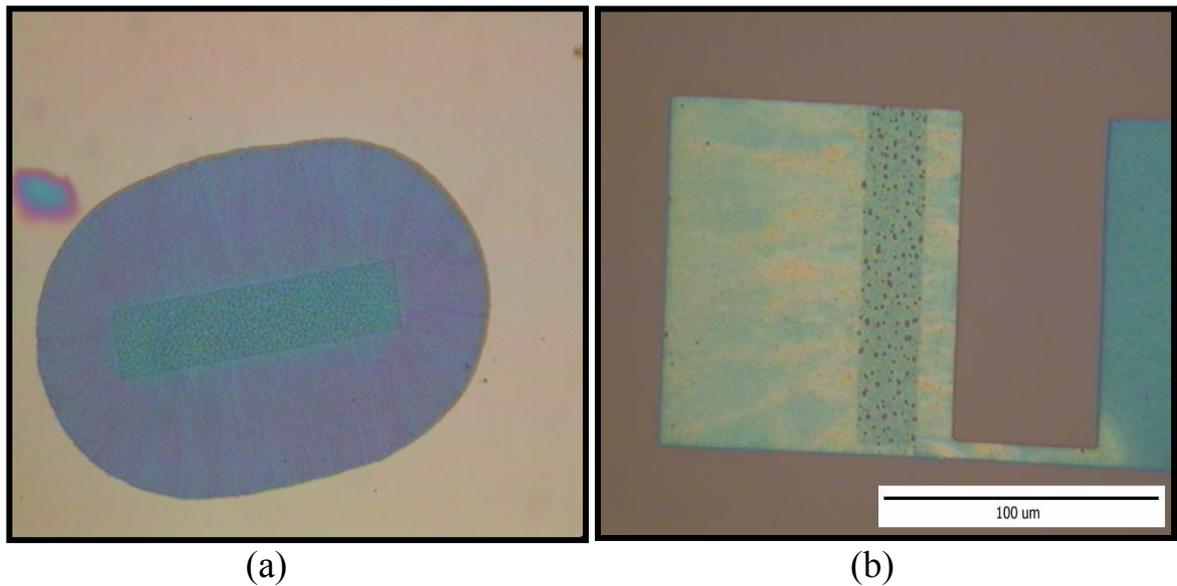


圖 3-4(a)金屬誘發側向結晶；(b)金屬誘發側向結晶+後高溫退火

再利用掃描式電子影微鏡來看看較細微的結構。從圖 3-5 的掃描式電子影微鏡中可以發現，原本的金屬側向誘發結晶，經過後高溫退火後，使得原本針狀結構的寬度大約只有 45nm 成長為大約有 125nm 寬，由此可知，經過後高溫退火後，晶粒確實有所成長。

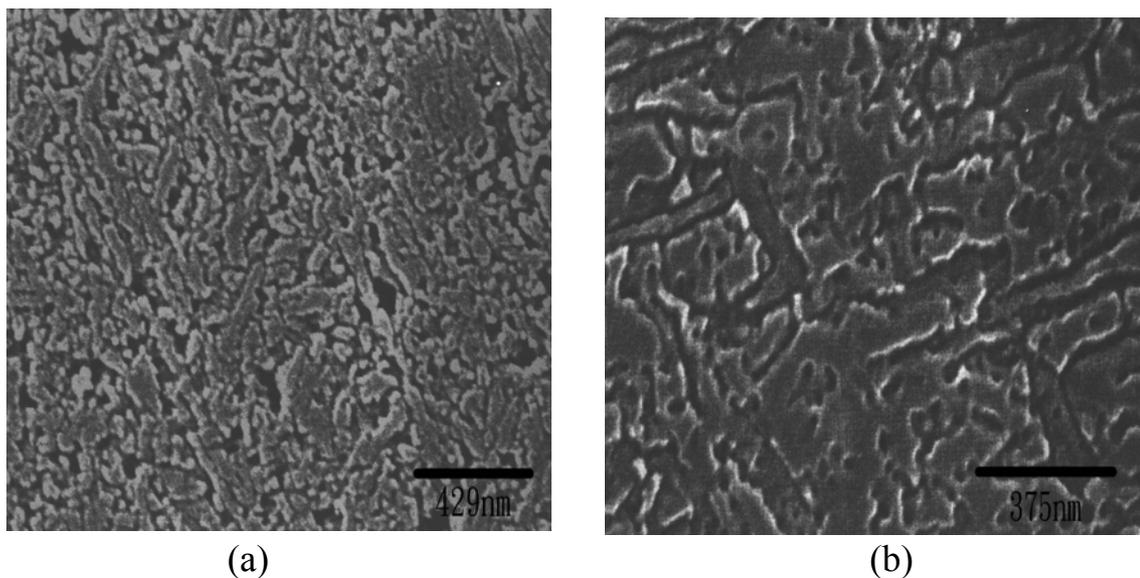
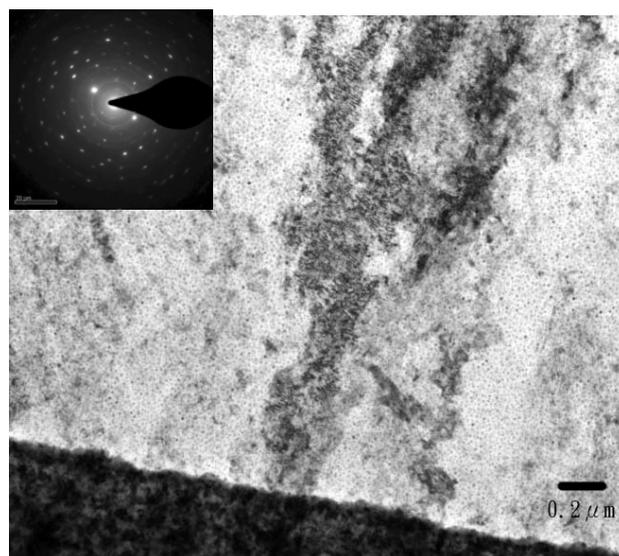


圖 3-5 掃描式電子影微鏡(a)金屬誘發結晶；(b)金屬誘發結晶+後高溫退火

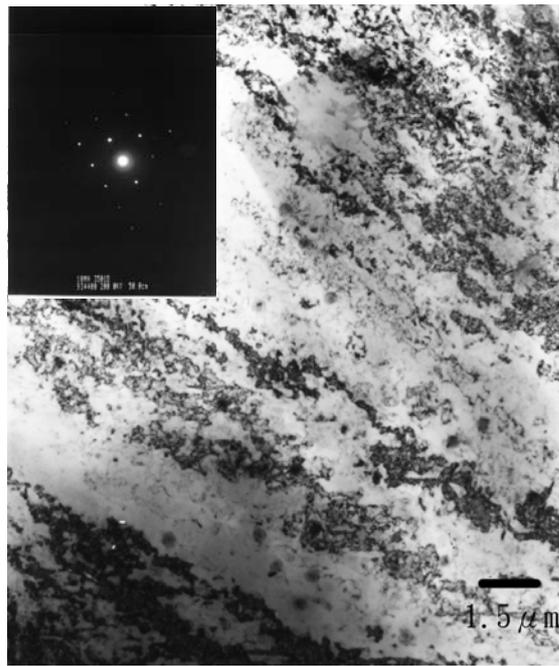
而在金屬誘發結晶的過程中，由於所產生的晶粒為垂直鑲圖案的針狀結構，而所生長的方向也都是往 $\langle 111 \rangle$ 方向生長，所以在經過後高溫退火時，由於晶粒和晶粒間互相有從優取向(preferred orientation)的關係，因此小晶粒和小晶粒之間非常容易結合而形成一個較大的晶粒，此種接合在物理冶金裡，我們稱之為『幾何接合』。幾何接合能發生在退火過程中的任一個步驟(包括回復(recovery)、再結晶(recrystallization)、和晶粒成長(grain growth)中)。而利用幾何接合來進行晶粒成長是非常快的，甚至常常會發生二次再結晶(second recrystallization)之異常成長。

而至於點缺陷修補部分，因為在高溫退火下，讓原本來不及擴到晶界的點缺陷(不平衡空位或是格隙原子)能夠擴散到晶界，使點缺陷濃度降低。點缺陷容易抓住移動中電子，晶界容易造成能障，所以經過後高溫退火後，電子被抓住的機率降低，能障減少，所以就能有較快的電子遷移率。

接著我們更以穿透式電子顯微鏡來觀察高溫退火後晶粒成長的狀況。從圖 3-6(a)和 3-6(b)中可以明顯的發現在經過高溫退火後，晶粒有非常明顯的成長，而再分別從其繞射圖形觀察，也可以很明顯的發現結晶性有明顯的提升。在圖 3-5(a)和(b)中所看到的黑色條紋即為金屬誘發結晶所產生的針狀結構，而白色的部分也是針狀晶粒，只是跟黑色的方位不同，因此產生色差，但都是針狀晶粒的結構。



(a)



(b)

圖 3-6 穿透式電子顯微鏡(a)MILC；(b)MILC + post annealing

在經過金屬誘發結晶+後高溫退火後，我們所得到的元件電性如圖 3-7，而其詳細電性在表 3-2。

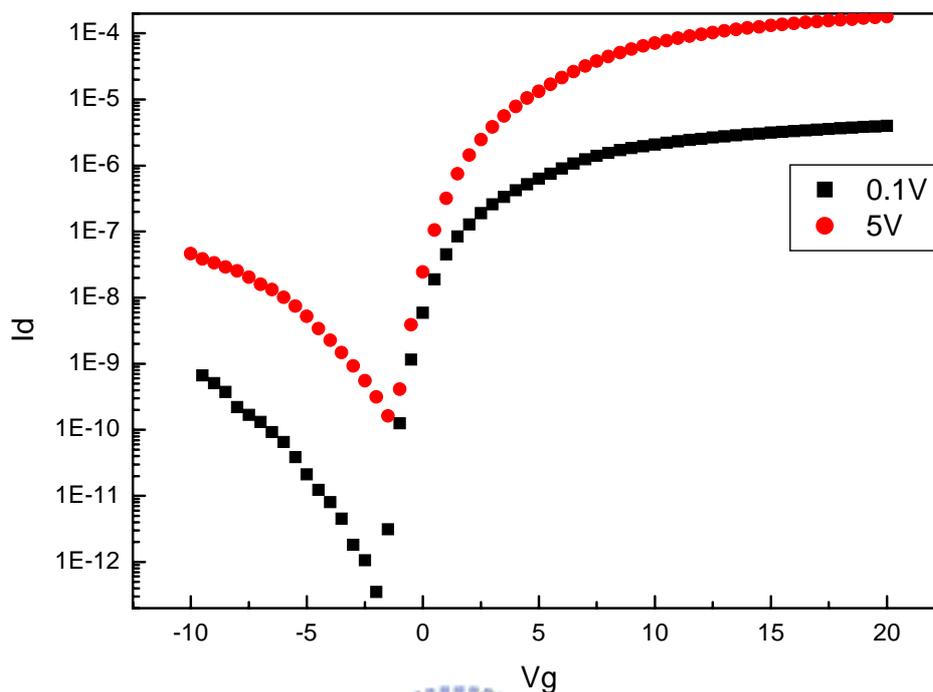


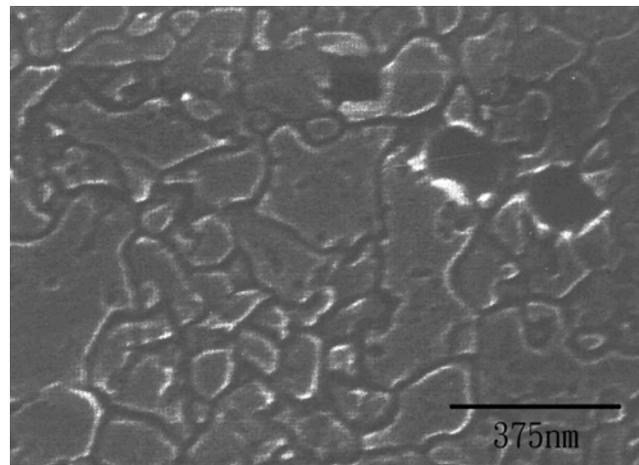
圖 3-7 金屬誘發結晶+後高溫退火所得之電性(W=10 μ m, L=25 μ m)

表 3-2 金屬誘發結晶+後高溫退火之詳細電性

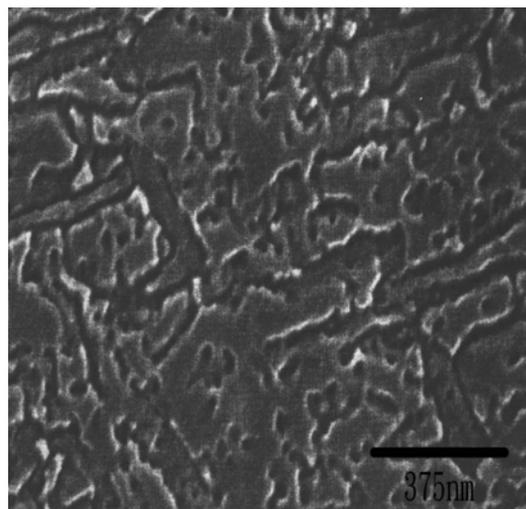
實驗參數	MILC + post annealing
電子遷移率(cm^2/Vs)	246.71
次臨界斜率(V/dec)	0.578
臨界電壓(V)	-0.5
開/關電流比($\times 10^5$)	10.9
最小電流/通道寬度($\text{pA}/\mu\text{m}$)	16.348

從表 3-2 中可以明顯發現不管是電子遷移率或著是次臨界斜率與一般僅僅只有金屬誘發結晶的元件提升許多。雖然電性獲得了提升，但是相較於之前學長們所做的金屬誘發結晶+準分雷射退火而言，電性還是差了一

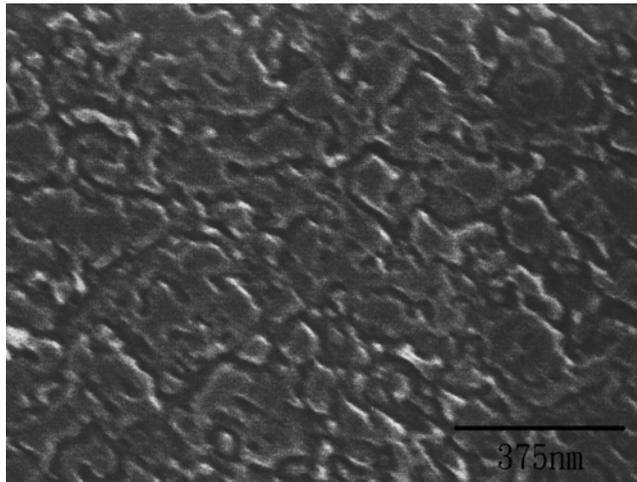
點，這主要是因為本實驗中的金屬誘發結晶時間太短。由圖 3-2 可以發現金屬側向誘發結晶的區域還沒有到通道，在經過了後高溫退火後，通道部分才進行結晶。由於此部分是經由後高溫退火，使得金屬誘發結晶和固相結晶法(SPC)同時進行，所以此部分的針狀結構並沒有之前清楚。我們可以從圖 3-8(c)中明顯看到。因為針狀結構不明顯，所以晶粒與晶粒間從優取向並不明顯，所以在進行後高溫退火時，會較不容易以幾何接合的方式進行晶粒成長。所以此區的晶粒較小，晶界較多，容易降低電子移動速率。此區域我們稱為 P-MILC。至於另一端集極的部分則是完全為固相結晶所產生。固相結晶法所產生的晶粒較小，形狀趨向於六角形。從圖 3-8(d)圖中可以明顯發現。



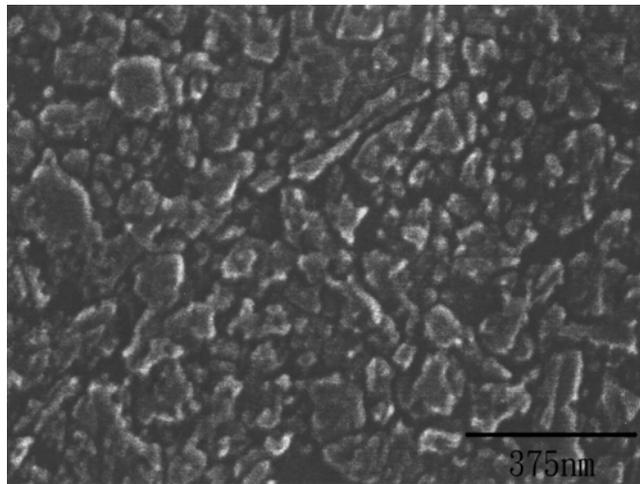
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 3-8 掃瞄式電子顯微鏡(a)金屬誘發結晶；(b)金屬側向誘發結晶；(c)金屬誘發結晶+後高溫退火；(d)高溫固相結晶

而三個區域的結晶性我們則是利用拉曼光譜儀來進行分析。圖 3-9 即為利用 He/Ne 雷射，打在三個不同的區塊所得到的結果。可以發現經過後高溫退火後，三個區域的結晶性以 MILC 的部分為最好，其波的半高寬約為 4.09；P-MILC 部分結晶性為第二好，其半高寬約為 4.49；SPC 部分為結晶性最差，其半高寬約為 4.87。半高寬越窄代表結晶性越好，所以由此可知，先利用鎳來進行誘發結晶再進行後高溫退火所得到的結晶性是最好的。

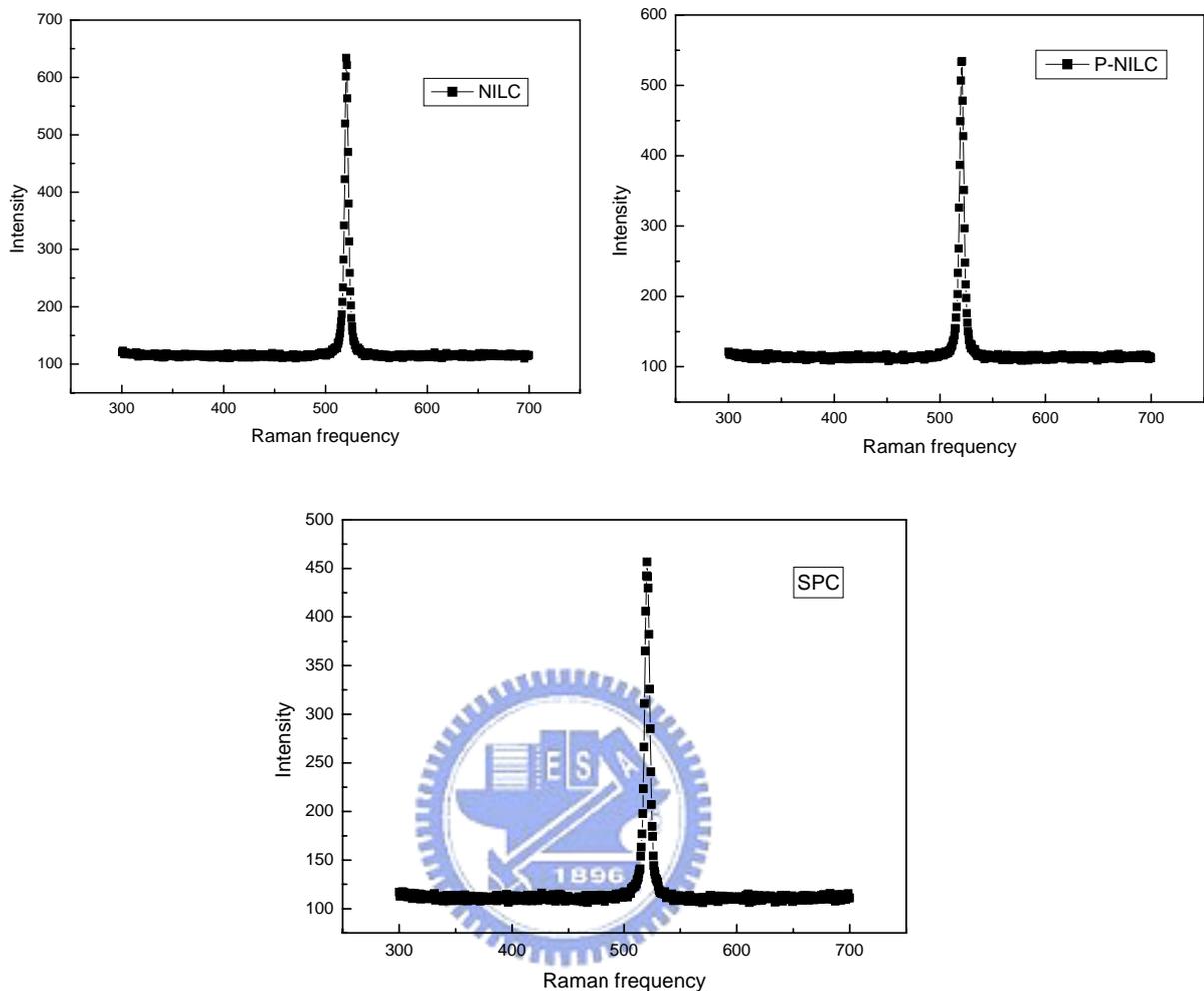


圖 3-9 利用拉曼光譜分析儀分析 NILC，P-NILC，SPC 三個區域的比較

3.1.2. 高溫固相結晶法

一般的固相結晶法退火溫度為 600°C ，退火時間約 24~72 小時不等。可是由於退火溫度太低，往往得不到較好的結晶性。所以我們利用較高的溫度來進行固相結晶法。以往要進行高溫固相結晶就一定得用非常昂貴的石英基板，但是我們現在利用轉移的方式，因此可以直接把元件做在矽基板上，再轉移到塑膠基板上，解決原本玻璃基板受溫度限制的問題。

在本實驗中，我們製作了 900°C 和 1100°C 的高溫固相結晶法來和傳統的 600°C 固相結晶法做比較。我們將三個固相結晶法所得到的複晶矽薄膜拿

去打 X-ray，所得到的結果如圖 3-10。可以很明顯的發現在最高溫度 1100 °C 時，其複晶矽薄膜結晶性明顯比 900 °C 和 600 °C 還要好。而 900 °C 的結晶性又比 600 °C 好。再從拉曼光譜儀來分析，得到結果如圖 3-11，也可以很明顯的發現 1100 °C 的半高寬為 3.46943，900 °C 的半高寬為 3.60343，而 600 °C 的半高寬則為最寬，有 3.94558。因此不管從 X-ray 還是拉曼光譜分析都可以很明顯的知道越高溫退火所得到結晶性就越好。

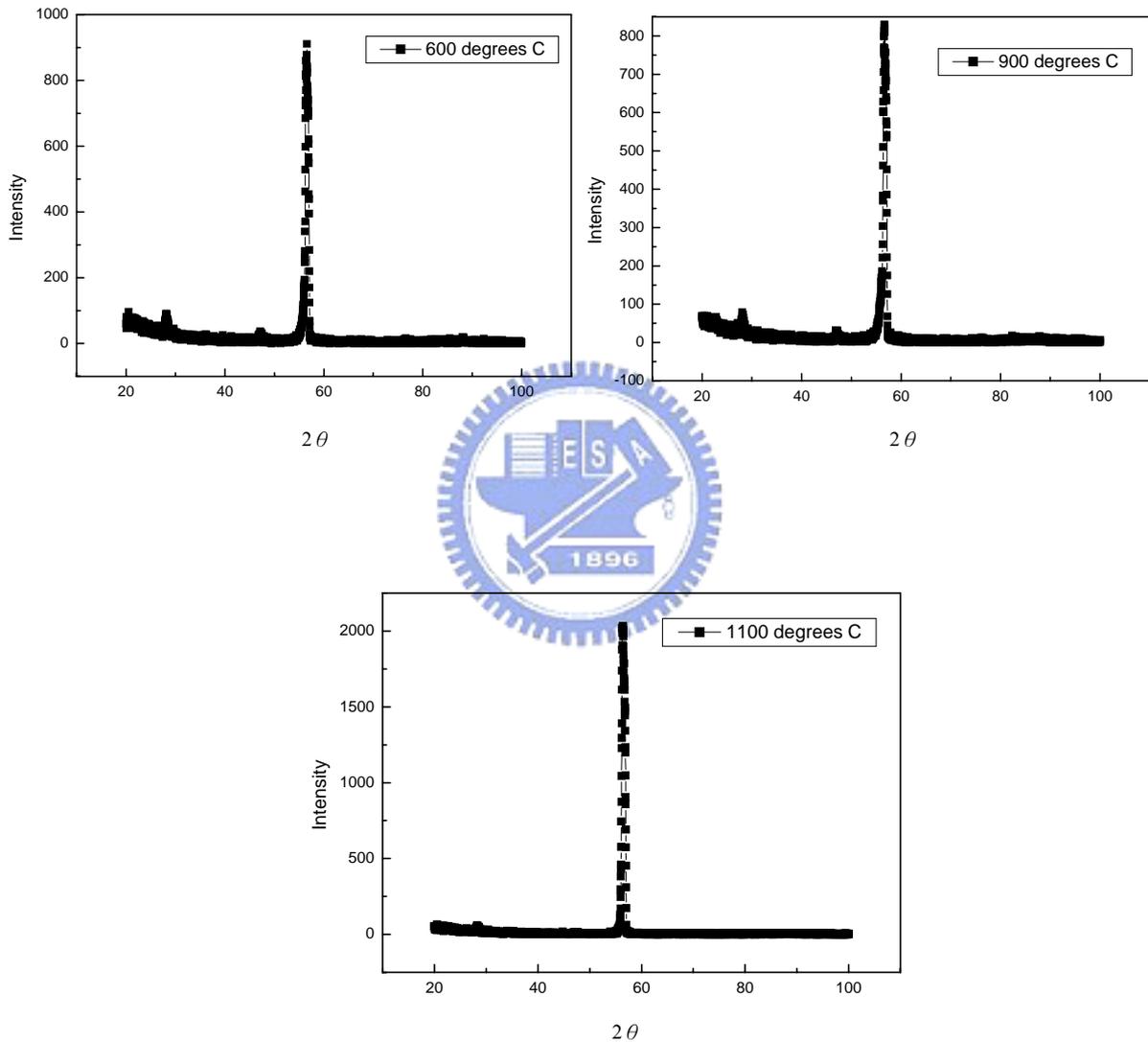


圖 3-10 固相結晶法之 X-ray 分析

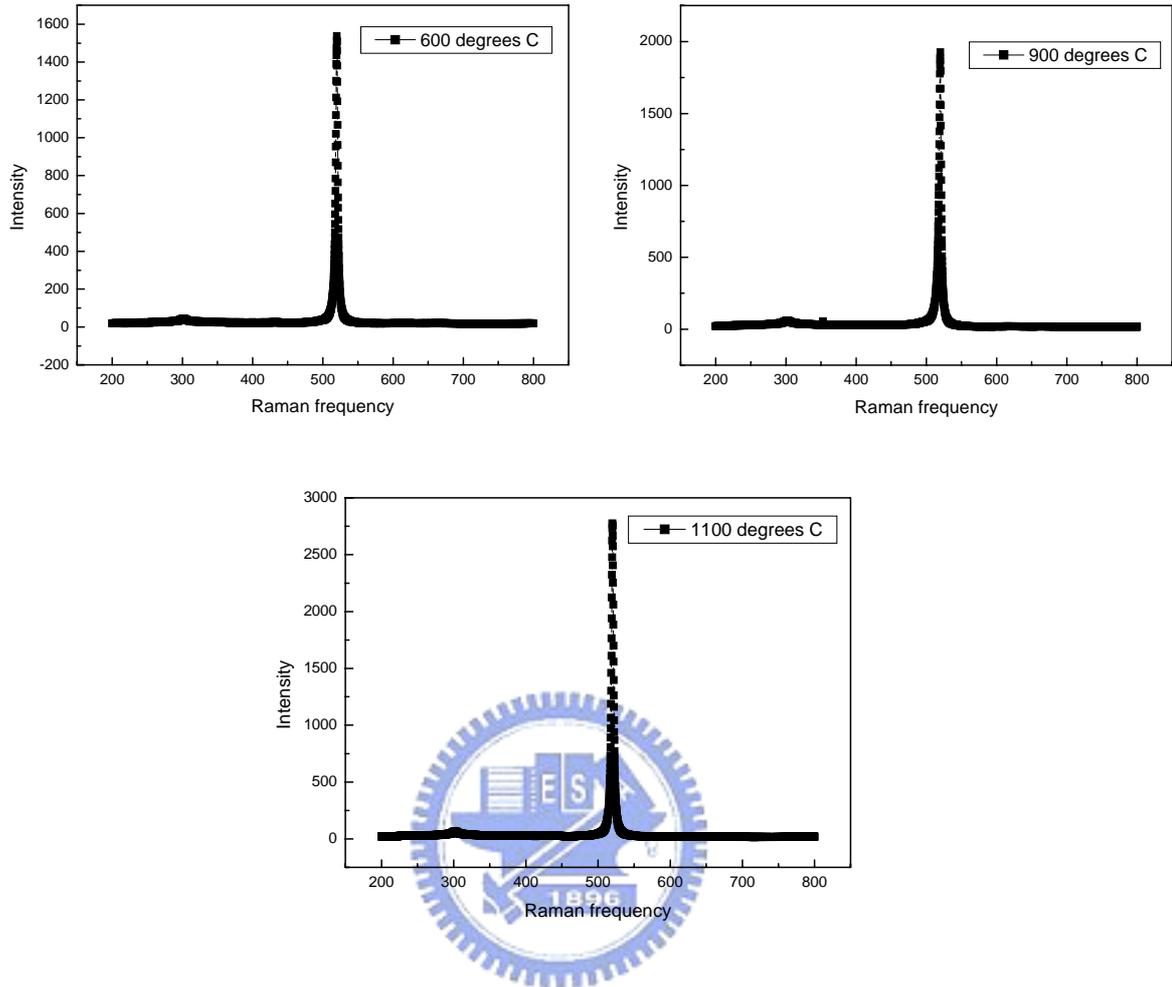
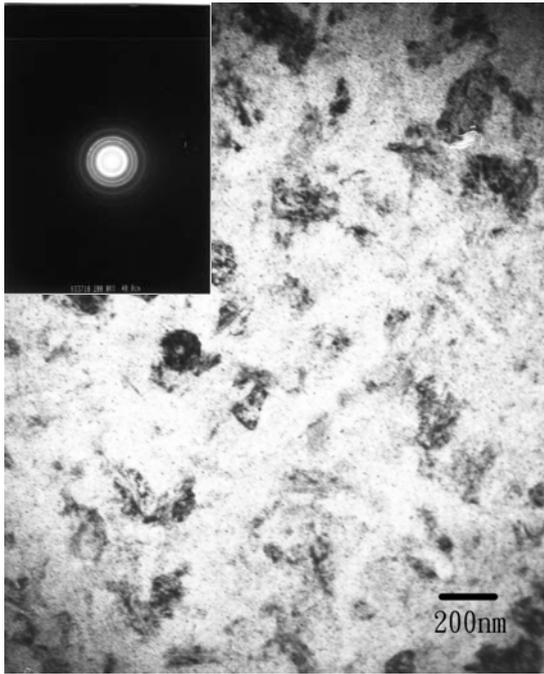
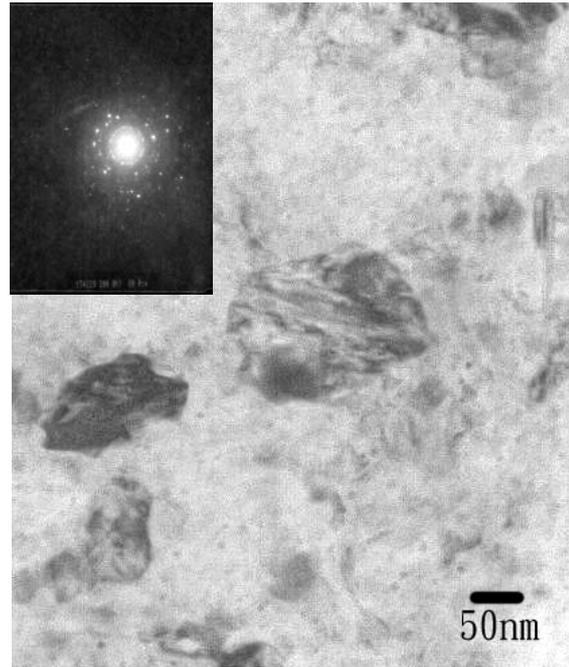


圖 3-11 固相結晶法之拉曼光譜分析

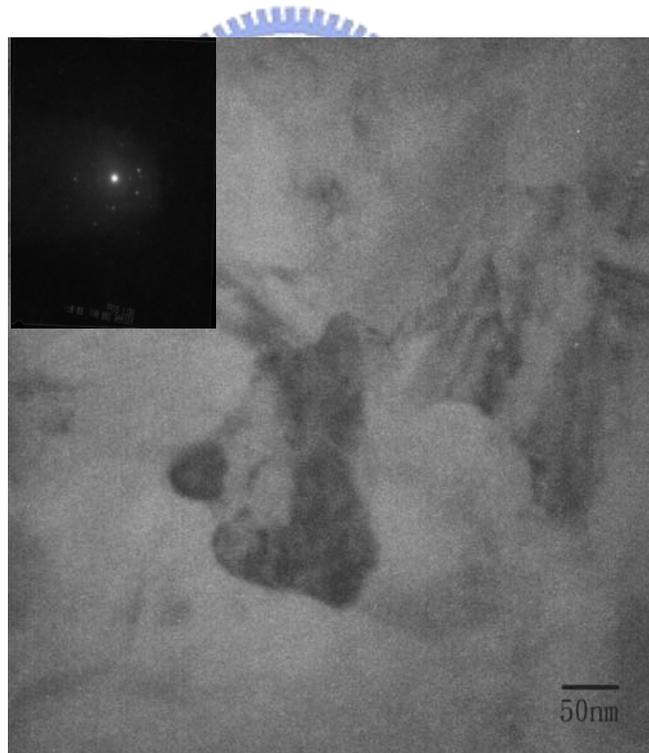
以固相結晶法來說，一開始晶粒成核點有少部分是在缺陷處或是異質原子處，利用異質成核先成核，然後再進行成長；然而大部分的成核是利用均質成核，均勻的分布在非晶矽中，先成核，然後溶質原子開始擴散聚集，等到原子聚集到超過臨界尺寸，即開始成長。而在 600、900、1100°C 三個溫度的固相結晶法當中，因為 1100°C 的溫度最高，所以最容易以異質成核和均質成核的方式產生晶粒，且由於溫度非常的高，所以晶界容易移動，因此大晶粒容易合併小晶粒形成晶粒成長的動作。在圖 3-12 中，利用穿隧式電子顯微鏡可以發現晶粒大小：1100°C > 900°C > 600°C。而從其繞射圖形(diffraction pattern)中也可以很明顯的發現，其結晶性越高溫也就越好。



(a)



(b)



(c)

圖 3-12 穿透式電子顯微鏡之固相結晶法(a) 600°C ; (b)900°C ; (c)1100°C 所觀察到之影像

而在電性方面，我們比較 900 和 1100°C 的高溫製程和趙志偉學長之前所做的固相結晶法 600°C 的做比較，結果如表 3-3。從表 3-3 也可以發現在越高溫時，電性也越好。

表 3-3 W=10 μ m，L=10 μ m 固相結晶法電性比較

實驗參數	1100°C	900°C	600°C
電子遷移率(cm^2/Vs)	61.48	43.5	4.44
次臨界斜率(V/dec)	1.16	1.27	3.32
臨界電壓(V)	2.3	4.6	14
開/關電流比($\times 10^5$)	5.2	6.34	11.3
最小電流/通道寬度($\text{pA}/\mu\text{m}$)	23.6	9.3	1.74

3.2. 薄膜電晶體元件轉移

在本實驗中，一共用了二種方式進行轉移。以接合次數來分，可分為一次轉移和二次轉移。而轉移所用的元件都是利用趙志偉和施協志二位學長所做的金屬誘發側向結晶+準分子雷射退火所做成的元件。

而在塑膠方面，一般常被用來當作薄膜電晶體基板的塑膠有 kapton(polyimide)、PEEK(polyetheretherktone)、PEI(polyetherimide)、PES(Polyethersulphone)、PEN(polyethylenenaphthalate)、PET(polyester)。我們所選用的塑膠基板為 PES。主要是因為 PES 的熱穩定性高，光穿透性佳、抗化學性質佳等因素，所以我們選用 PES 來當作「一次轉移」和「二次轉移」薄膜電晶體之基板。

3.2.1 二次轉移

首先我們先介紹二次轉移。二次轉移的步驟如第二章實驗步驟中的圖

2-6。要完成二次轉移有幾點困難是首先要克服的。

第一：「第一次接合膠」必須要容易去除。因為「第一次接合膠」只是為了方便處理薄膜的轉移，而後來元件轉移至塑膠基板後是必須去除的，因此「第一次接合膠」必須要容易去除。

第二：「第一次接合膠」必須要耐化學性腐蝕力強。由於第一次膠在接合易處理基板後，必須要先將原本的矽基板磨薄，再經過化學溼式蝕刻來完全除去矽基板。因此「第一次接合膠」必須要耐得住化學溼式蝕刻。

而基於以上二點的考量，我們所選用的膠為熱熔膠。其主要是因為熱熔膠非常方便就能夠去除。而蝕刻液方面則是選用 HNA(硝酸：氫氟酸：醋酸=20：6：7)而蝕刻速率大約每分鐘 2 μ m 左右。選用此種蝕刻液最大的好處就是不會蝕刻熱熔膠；而最大的壞處就是對矽和二氧化矽的蝕刻比非常低，因此如果要利用此種溶液來進行蝕刻，則一開始的研磨要能將矽基材研磨的非常平整。而由於在實驗室中僅有基本的研磨器材，單純利用手來施加壓力進行研磨，很難達到大面積的平整。因此蝕刻後其結果如圖 3-13，有部分已經吃完了，可是有一部分的矽還留在基材上。再蝕刻的話，將造成元件被破壞。

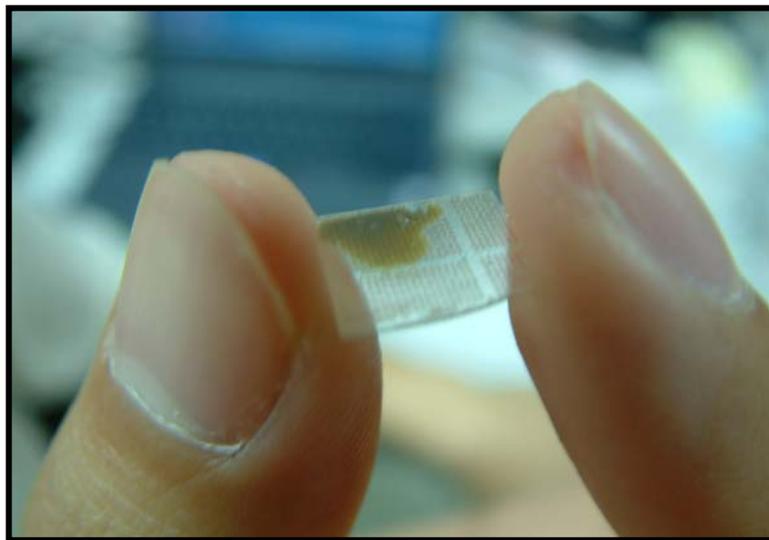


圖 3-13 元件經二次轉移至塑膠基板上

蝕刻後元件的光學顯微鏡圖如圖 3-14 所示。

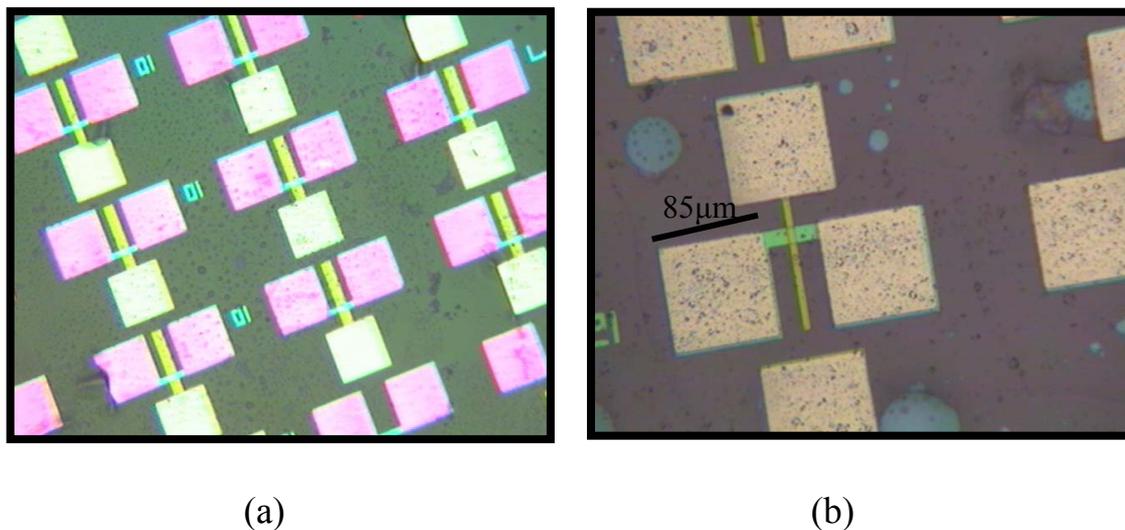


圖 3-14 (a)元件經第一次轉移至玻璃基板上；(b)元件經二次轉移正面圖

而經過二次轉移，其前後元件電性圖如圖 3-15(a)和圖 3-15(b)。而電性的詳細值如表 3-3。

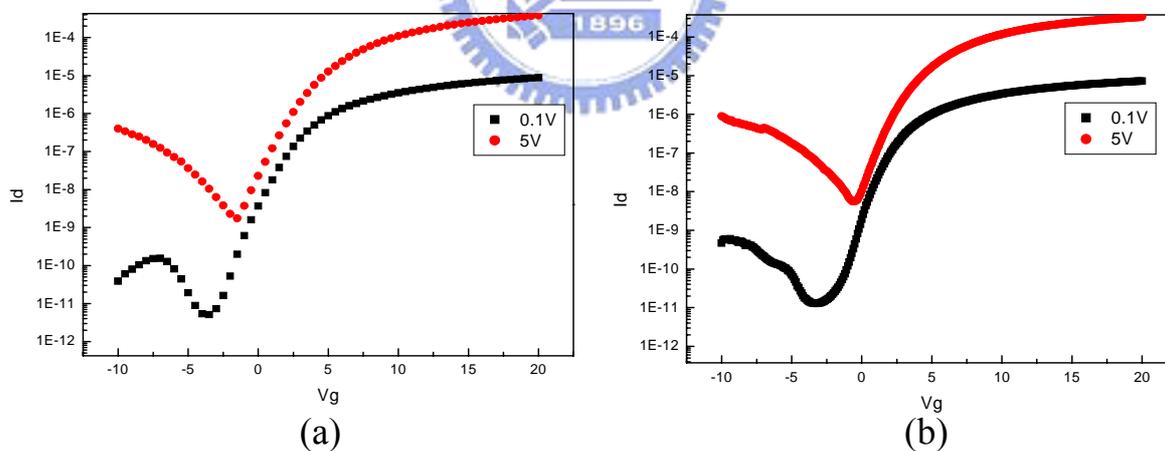


圖 3-15 二次轉移電性圖(a)轉移前；(b)轉移後

表 3-4 二次轉移前後電性表

實驗參數	二次轉移前	二次轉移後
電子遷移率(cm^2/Vs)	163.54	176.9
次臨界斜率(V/dec)	1.19	1.25
臨界電壓(V)	0.75	0.6
開/關電流比($\times 10^5$)	2.19	1.4
最小電流/通道寬度($\text{pA}/\mu\text{m}$)	58	186

從圖 3-15(a), (b)和表 3-4 中可以發現，二次轉移前後電性雖然沒有完全一樣，但是二者特性已非常接近。而造成其電性的少許改變有可能是因為在研磨的過程中，產生了少許的應力，所以造成元件特性的改變。

但是利用二實驗的二次轉移步驟仍有一個缺失，就是無法較大面積的轉移。其主要原因是當做完第二次接合後，元件轉移至塑膠時，此時要去除第一次膠(熱熔膠)卻無法去除乾淨。一般的熱熔膠只要加熱然後利用丙酮就可以去除，但是熱熔膠在經過 HNA 的浸泡後，雖然沒有剝落，且完整保護元件，但是熱熔膠原本的性質已有所改變，使得即使利用丙酮來清洗，也無法將其元件表面的熱熔膠清除乾淨。其結果如圖 3-16。在圖 3-16(a)中的陰影部分即為熱熔膠很厚的部分，而再放大來看的話，就像圖 3-16(b)中的部分，那些裂痕即為熱熔膠因丙酮震太久而產生的裂痕。

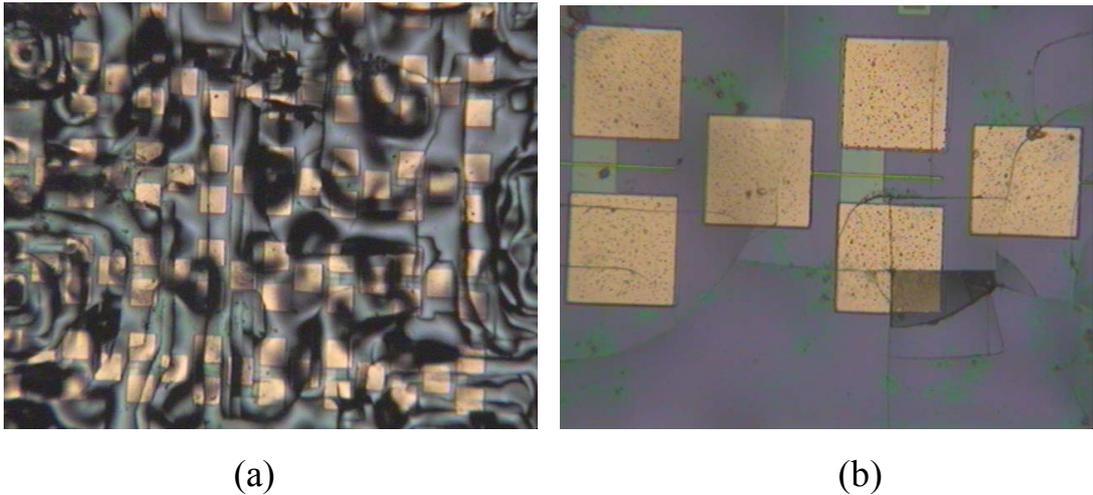


圖 3-16 從光學顯微鏡下觀察膠的分佈(a)50 倍；(b)200 倍

以二次轉移的方式所得到的元件還維持在一定的電性狀態，但是須要再重新尋找新的第一次膠和蝕刻矽溶液。使得最後能得到大面積的塑膠基板-薄膜電晶體。

3.2.2 一次轉移



在一次轉移方面，由於只需要一次接合，不須再有移除的動作，因此在一次轉移方面所選用的膠則是利用強度高的 benzocyclobutane。由於此種膠有光穿透性高、黏滯係數低、接合强度高、耐腐蝕性高和比一般膠能耐更高溫. . 等優點，所以在一次轉移方面，我們選擇使用 benzocyclobutane 當作接合劑。

一開始在接合前，我們首先必須在塑膠基板的上下二面都用 E-beam 長氧化矽。其原因有四：

第一：由於塑膠基板表面容易吸附水氣，且在高溫時，容易從內部放出一些氣體(out gas)，影響後來接合的界面。因此如果在表面先鍍上一層氧化矽，就能有效的減少掉以上的情形。

第二：能增加塑膠基板的抗腐蝕性。在本實驗中所選的塑膠基板 PES 有不

錯的耐腐蝕性，但是對於酮類、酯類、碳氫化合物、硫酸和硝酸等，其抗蝕性都非常差。如先在塑膠的上下二面鍍上氧化矽，就能有效的增加其抗化學性質。

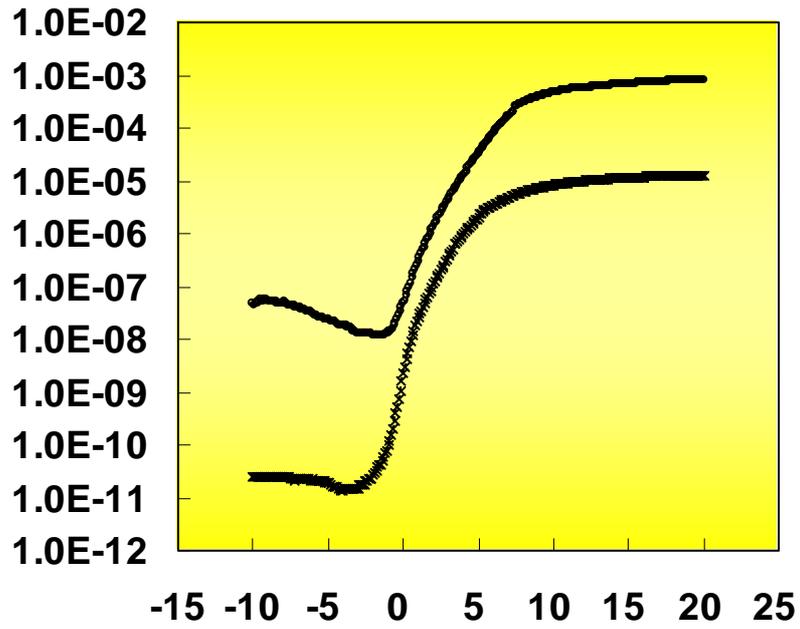
一次轉移時，其步驟如圖 2-5。而根據^[21]，利用此種膠接合的最低溫度為 180°C。但是由於塑膠基板和矽基板的熱膨脹係數大，且又由於塑膠基板是軟的，所以在接合時最低必須將溫度升至 200°C 才能將元件和塑膠接合。而由於 PES 的熔點為 230°C，其能長時間承受負載的工作溫度為 200°C，故溫度的控制需要非常準確。其成功將元件轉移過去的圖如圖 3-17。



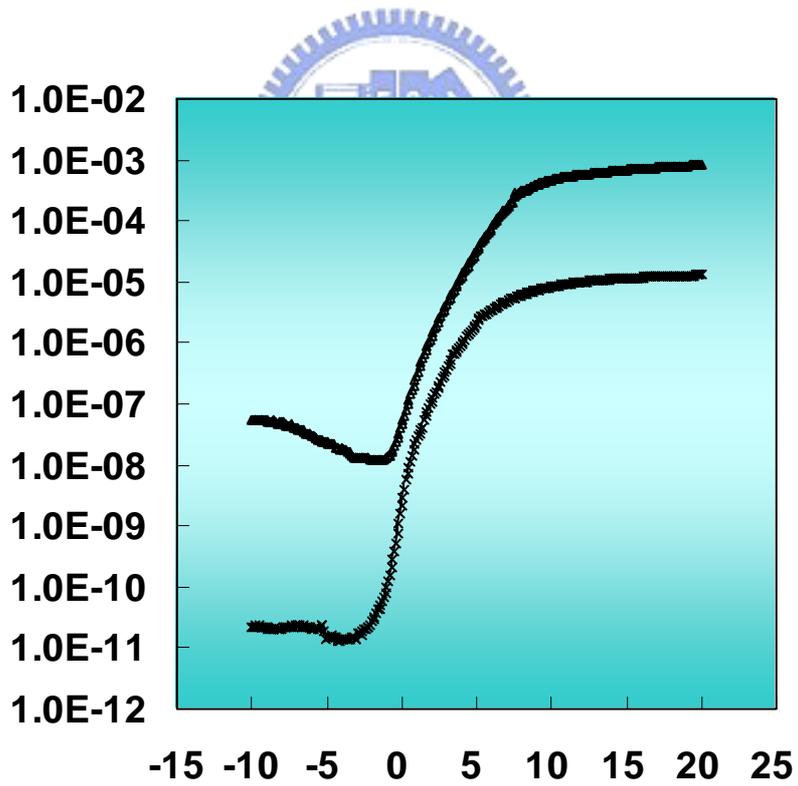
圖 3-17 一次轉移將元件轉移至塑膠基板上

而轉移後的電性其結果發現電性並沒有多大的改變，如圖 3-18。其電性表如表 3-4。

其電性如 3-18(a)，而轉移後電性如 3-18(b)。而其詳細值如表 3-4。



(a)



(b)

圖 3-18 (a)為一次轉移前；(b)一次轉移後 $W=7$ ， $L=5$ 之電性圖

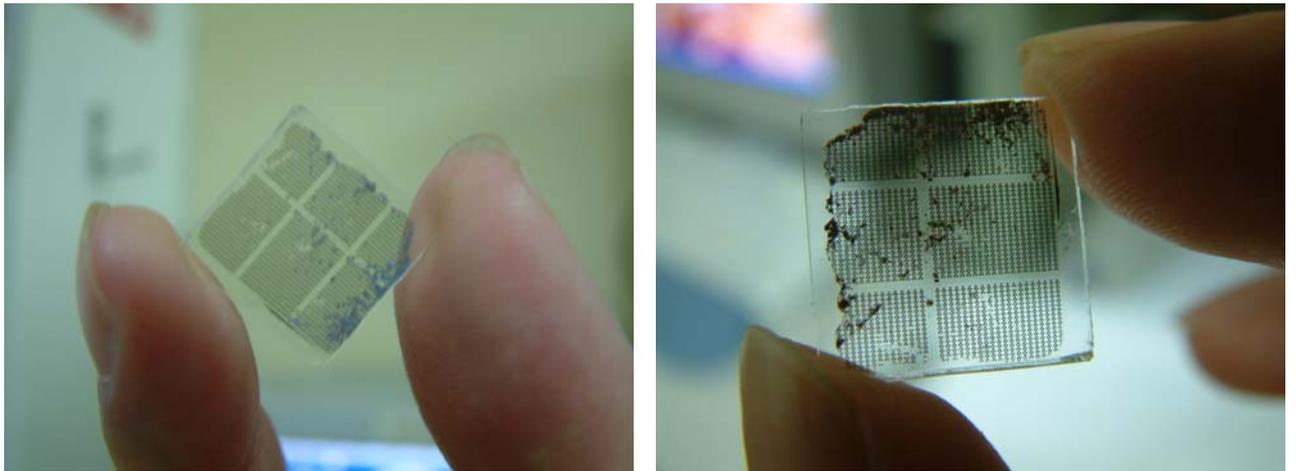
表 3-5 一次轉移前後電性比較表(W=5，L=7)

實驗參數	一次轉移前	一次轉移後
電子遷移率(cm^2/Vs)	268	268
次臨界斜率(V/dec)	0.31	0.30
臨界電壓(V)	1.3	1.4
開/關電流比($\times 10^5$)	2.16	2.24

從圖 3-18(a)，(b)和表 3-5 可以明顯發現轉移後電性也是非常接近。

但是以目前的技術來說，一次轉移的良率還是偏低，可能量了十幾顆元件只能量到一顆，且在做接合時也非常不易成功。而其原因有很多，例如量測基台設備不夠完善。由於我們所拉出來的鋁電極非常的小，使得在量測時須要較高倍的光學顯微鏡，和較細小的探針針頭。且在經過一次轉移後，其塑膠基板上會有少許的變形，因此在不是非常平整的面上也非常難利用探針來點鋁電極。而在接合方面，由於塑膠基板是非常柔軟的，且塑膠和矽基板的膨脹係數差異大，因此在做接合時，其成功率也偏低。

由於接合的成功率偏低，所以我們另外利用了相同的一次轉移方式，但是這次是將元件轉移至玻璃基板上，想知道其結果。結果發現如果是轉移至玻璃基板上時，發現其成功率大幅的提升，非常容易就能接合成功，且成功的將元件轉移過去，其最後轉移至玻璃基板的圖如圖 3-19



(a)

(b)

圖 3-19 將元件經過一次轉移轉移至玻璃

而其轉移後的電性如圖 3-20

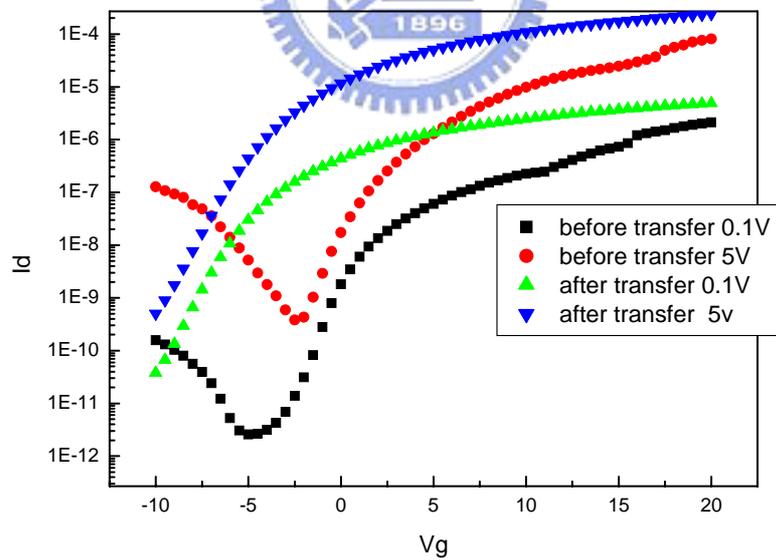


圖 3-20 一次轉移至玻璃基板之電性

而其詳細電性值如表 3-6

表 3-6 元件一次轉移至玻璃基板電性比較表

實驗參數	一次轉移前	一次轉移後
電子遷移率(cm^2/Vs)	205.35	107
次臨界斜率(V/dec)	1.52	1.31
臨界電壓(V)	0.42	-7.17
開/關電流比($\times 10^5$)	2.1	4.7
最小電流/通道寬度($\text{pA}/\mu\text{m}$)	38.228	50.3

結果發現其電性有下降的趨勢。首先在電子遷移率方面，其下降了約為原來的一半，且臨界電壓更由原本的 0.42 伏往左移了 7.59 伏到達 -7.17 伏。首先在電子遷移率方面，我們認為主要的原因是因為在做接合(bonding)時，由於玻璃基板的硬度高，和之前的塑膠基板完全不同，所以在進行接合時，元件所承受的應力比轉移至塑膠基板還大，因此造成元件通路的破壞，造成電性的下降。而在臨界電壓方面，臨界電壓會左偏移是表示在通道裡有多餘的載子(carrier)，使得當閘極施加一負偏壓時，通道裡的載子很容易就被吸引過去，形成導通。可是在一次轉移的過程中，在通道部分載子濃度並不會提高，因此我們認為是在接合(bonding)的過程中，由於夾具對元件施一應力，且此應力無法從玻璃基板處釋放，所以受應力最大的地方將是元件的部分。而當薄膜受到一縱向的壓應力時，在橫向則受到一拉應力，而當原子受到拉應力的情況時，也表示原子間的相對間距被拉的更開，而能隙也跟著縮小，使得元件在 -7.17 伏時就被導通，變成「開」的狀態。

四、結論

由於薄膜電晶體並非自發光元件，必須利用背光源，所以基板的光穿透性就顯得非常重要。因此傳統的薄膜電晶體都是製作於玻璃基板上。而玻璃基板的軟化溫度約為 600°C ，因此所有複晶矽製程溫度都必須控制在 600°C 之下，但是在此溫度下所得到的複晶矽其結性並不好，且晶粒也不大。

所以在本實驗中，配合轉移技術，將薄膜電晶體製作在 4 吋矽基板上，利用高溫製程來得到高特性的薄膜電晶體。而在高溫製程方面，本實驗分別利用金屬誘發結晶+後高溫退火和高溫固相結晶法二種方法來製作高溫元件。在金屬誘發結晶+後高溫退火方面，由於在金屬誘發結晶後再加上高溫退火，使得原本的針狀結構($\langle 111 \rangle$ 方向)，因為優選取向，使得晶粒能夠很容易的成長；且又由於在高溫下，所以點缺陷更容易擴散到晶界的位置，降低點缺陷濃度，提升導電度。而在高溫固相結晶法方面，由於是長時間的高溫退火，因此晶粒能夠有時間造成晶粒成長，且晶粒裡的缺陷濃度也會下降。

轉移方面，分別利用一次轉移和二次轉移來將薄膜電晶體轉移至塑膠基板上。首先在二次轉移方面，我們發現，當元件經過二次轉移後，其電性有少許的改變，因此我們可以知道，元件轉移時，由於有經過研磨的動作，所以可能產生少許的應力，造成其特性的改變，但是其變化量可以說是非常的少。而在一次轉移這方面，也是成功的元件轉移至塑膠基板上，而特性也跟二次轉移一樣，幾乎沒有改變。但是以目前來說，不管是一次轉移還是二次轉移，其良率都非常的差。在二次方面，由於二次轉移所使用的第一次膠無法去除乾淨，使得最後可以量到的元件非常的少；而在一次轉移方面，由於塑膠基板與矽基板的熱膨脹係數差異大，使得非常不容易讓二者接合，而接合後塑膠受熱會有少許的彎曲，使得在量測電性時非常不容易量測。因此我們為了確定一次轉移的可行性，我們又另外做了一組將元件轉移至玻璃基板上的實驗，結果發現轉移後元件特性有下降的趨勢，且臨界電壓往左偏移的非常多。我們認為這有可能是應力所造成的原因，由於玻璃基板的硬度高，沒有辦法利用形變來釋放應力，而塑膠可以，因此才造成電性下降，且臨界電壓往左移的現象。

五、未來工作

以目前來說，我們可以成功的利用一次轉移和二次轉移的方式將元件成功的轉移至塑膠基板上，且電性幾乎不變。但是不管是一次還是二次轉移，目前的良率都偏低，所以在未來工作方面，將從改善良率方面來著手，試著選用不同的膠，和不同的蝕刻液，減少研磨的過程，盡量減少轉移過程中應力的產生，且也將致力於朝更大面積的轉移來進行。



六、文獻回顧

1. R.S. Wanger, W.C. Ellis, J. Appl. Phys. ,vol. 4, pp. 89, 1964
2. M. S. Haque, H. A. Naseem, and W. D. Brown, J. Appl. Phys., vol. 79, pp. 7529-7536, 1996
3. L. Hultman, A. Robertsson, H. T. G. Hentzell, I. Engström, and P. A. Psaras, J. Appl. Phys., vol 62, pp. 3647-3655, 1987
4. SY Yoon, KH Kim, CO Kim, JY Oh and J. Jang, J. Appl. Phys., vol. 82, pp. 5865-5867, 1997
5. F. A. Quli and J. Singh, Materials Science and Engineering, vol. B67, pp. 139-144 , 1999
6. S.-W. Lee, Y.-C. Jeon and S.-K. Joo, Appl. Phys. Lett., vol. 66, pp. 1671-1673, 1995
7. EA Guliants, WA Anderson, LP Guo, VV Guliants, Thin Solid Films, vol. 385, pp. 74-80, 2001
8. C. Hayzelden , J. L. Batstone, J. Appl. Phys. Vol. 73, pp. 8279-8289, 1993
9. S.Y. Yoon, S.K. Kim, J.Y. Oh, Y.J. Choi, W.S. Shon, C.O. Kim and J. Jang, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 37, pp. 7193-7197, 1998
10. JIN JANG, SOO YOUNG YOON, International Journal of High Electronics and systems, vol. 10, pp. 13-23, 2000
11. A. Yu. Kuznetsov and BG Svensson, Appl. Phys. Lett, vol. 66, pp. 2229-2231, 1995



12. 陳文照，鍍金屬薄膜與矽晶之界面反應研究，國立清華大學博士班論文
13. 陳志強，工研院工業材料雜誌 188 期，183-189 頁
14. Yoshihiro Okada, Atsushi Ban, Masaya Okamoto, SID 02 DIGEST ,pp. 1024-1207
15. Dharam Pal Gosain, Jonathon Westwater, Miyako Nakagoe, Setsuo Usui, Kazumasa Nomoto, United States Patent , NO6376290B1.
16. <http://hackman.mit.edu/6976/LHandouts/6.976.ST01.Lecture17.01.pdf>
17. Akihiko Asano, Tomoatsu Kinoshita, SID 02 DIGEST , pp. 1196-1199.
18. S. Utsunomiya, S. Inoue, T. Shimoda, SID 02 DIGEST, pp. 916-919.
19. <http://www.virginiasemi.com/pdf/siliconetchingandcleaning.pdf>
20. http://www.latech.edu/tech/engr/bme/gale_classes/mems/wetetchingred.pdf
21. Frank Niklaus, Peter Enoksson, Edvard Kalvesten and Goran Stemme, J. Micromech. Microeng. Vol. 11, pp. 100-107, 2001