

量产条件下ITO刻蚀液浓度变化及其影响

刘丹, 刘毅, 黄中浩, 吴青友, 吴旭, 田茂坤, 宁智勇, 管飞, 张超, 王兆君, 闵泰烨, 冯家海, 樊超, 方亮

引用本文:

刘丹, 刘毅, 黄中浩, 等. 量产条件下ITO刻蚀液浓度变化及其影响[J]. 液晶与显示, 2021, 36(4): 549–559.

LIU Dan, LIU Yi, HUANG Zhong-hao, et al. Trend and influence of ITO etchant concentration under mass production conditions[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2021, 36(4): 549–559.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2020-0223>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

刻蚀液的调整对Array Mura影响的研究

Effects of array Mura by adjustment of etchant

液晶与显示. 2018, 33(2): 138–143 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183302.0138>

栅极坡度角对TFT器件制程的影响

Influence of gate profile on TFT manufacturing process

液晶与显示. 2020, 35(10): 1026–1035 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203510.1026>

阵列基板栅极制程的Cu腐蚀研究

Cu corrosion of array substrate in gate process

液晶与显示. 2018, 33(9): 717–724 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183309.0717>

湿法刻蚀FI CD均一性的影响因素及提高刻蚀均一性的研究

Improvement of etching uniformity and influence factors of wet etching of FI CD uniformity

液晶与显示. 2016, 31(1): 67–73 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20163101.0067>

8光罩BCE结构IGZO-TFT的钝化层通孔柱状不良的改善

Columnar defect in the hole of BCE structured IGZO-TFT in 8-mask process

液晶与显示. 2020, 35(12): 1234–1239 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203512.1234>

文章编号:1007-2780(2021)04-0549-11

量产条件下 ITO 刻蚀液浓度变化及其影响

刘 丹^{1,2*}, 刘 毅^{1,3*}, 黄中浩¹, 吴青友¹, 吴 旭¹, 田茂坤¹, 宁智勇¹, 管 飞¹,
张 超¹, 王兆君¹, 闵泰烨¹, 冯家海¹, 樊 超¹, 方 亮²

(1. 重庆京东方光电科技有限公司, 重庆 400700;

2. 重庆大学 物理学院, 重庆 400044; 3. 中国科学院大学 重庆学院, 重庆 400714)

摘要: ITO 刻蚀产线由刻蚀设备、中央药液供给系统 (Chemical central Supply System, CCSS)、刻蚀液管理系统 (Etchant Management System, EMS) 3 大组件构成。明确组件之间的相互作用, 确认相互作用对刻蚀液浓度的影响, 进而管控刻蚀, 对 ITO 刻蚀制程至关重要。本文结合重庆京东方 ITO 刻蚀产线, 探究不同生产模式下刻蚀液各组分浓度的变化, 结合回归分析、因果链和统计方法分析了各成分浓度变化的原因, 并确认刻蚀液浓度变化对刻蚀程度的影响。实验结果表明: 仅 CCSS 开启, 刻蚀液中酸液浓度增加, 致其刻蚀能力逐渐增强。在 CCSS 开启的基础上, EMS 开启补充水和硝酸功能, 可以保持刻蚀液浓度稳定, 进而延长刻蚀液的使用时间。但是, 在 CCSS 和 EMS 补给均开启的模式下, 刻蚀液浓度在初期波动, 然后逐步趋于稳定, 且在浓度波动期间会有一个硝酸浓度偏高的区域, 此区域的刻蚀能力强。该研究为 ITO 刻蚀液使用时间延长、产品良率提升提供了参考。

关 键 词: 薄膜晶体管; 湿法刻蚀; ITO 刻蚀液; 浓度变化; ITO 电极

中图分类号: TN304; TN303 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/CJLCD.2020-0223

Trend and influence of ITO etchant concentration under mass production conditions

LIU Dan^{1,2*}, LIU Yi^{1,3*}, HUANG Zhong-hao¹, WU Qing-you¹, WU Xu¹,
TIAN Mao-kun¹, NING Zhi-yong¹, GUAN Fei¹, ZHANG Chao¹, WANG Zhao-jun¹,
MIN Tai-ye¹, FENG Jia-hai¹, FAN Chao¹, FANG Liang²

(1. Chongqing BOE Optoelectronics Technology Co., Ltd., Chongqing 400700, China;

2. Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

3. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology,
Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China)

Abstract: The ITO etching production line consists of three components: etching equipment, central chemical supply system (CCSS), and etchant management system (EMS). It is necessary to clarify the influence of components interaction on etchant concentration, which is important to ITO etching process. In this article, the changes in the concentration of each ingredient of etchant is explored under different production modes, based on ITO etching production line of Chongqing BOE. In addition, re-

收稿日期: 2020-09-03; 修订日期: 2020-11-25.

* 通信联系人, E-mail: liudan_cq@boe.com.cn; liuyi@boe.com.cn

gression analysis, cause-effect analysis and statistical methods are used to analyze the reasons for the changes in the concentration of etchant, and the influence of etchant concentration on etching degree is confirmed. The results show that when only CCSS is turned on, the acid concentration of etchant increases, causing etching ability to gradually increase. Under the premise that the CCSS supply is turned on, and the EMS is enabled for the water and HNO_3 replenishment function, the concentration of etchant can keep stable by adjusting the replenishment rate of HNO_3 and water, thereby the use time of the etchant can be extended. However, in the mode where both CCSS and EMS replenishment are turned on, the etchant concentration fluctuates in the initial stage, and then gradually stabilizes. And during the period of concentration fluctuation, there will be a stage with a high concentration of HNO_3 , which has strong etching ability. This research provides a reference for extending the use time of ITO etchant and improving the product yield under mass production conditions.

Key words: thin film transistor; wet etch; ITO etchant; concentration change; ITO electrode

1 引言

氧化铟锡 (Indium Tin Oxide, ITO) 具有透明导电的功能, 在液晶显示器和太阳能电池领域拥有广泛应用^[1-2]。此外, 该材料在生物领域也有应用^[3]。ITO 可由 In_2O_3 和 SnO_2 按照比例混合并经煅烧而制得, 立方铁锰矿结构的 In_2O_3 作为材料基体, SnO_2 则固溶至 In_2O_3 中^[4]。因为 In 的化合价为 +3, SnO_2 的化合价为 +4, 在固溶的过程中 Sn 对 In 进行施主掺杂, 形成带正电的 Sn'_{In} 。为维持电荷平衡, 该固溶过程会同时引入电子, 故 ITO 的导电性呈 N 型。此外, ITO 中的 O 会脱离基体进而形成带正电的氧空位 $\text{Vo}^{\cdot\cdot}$, 为维持电荷平衡, 一个氧空位形成的同时会引入两个电子。故 ITO 中的 Sn 含量、Sn 的化合价、氧空位的数量决定 ITO 的电导率。此外, ITO 也可采用湿化学法进行制备^[5]。ITO 成膜方式较多, 有磁控溅射、化学气相沉积、蒸镀、溶胶凝胶等方案, 工业上普遍采用磁控溅射成膜^[6]。ITO 成膜之后, 采用光刻 (曝光、刻蚀) 的方式对膜层进行图形化^[7-8], ITO 的刻蚀方式有干法和湿法两种。ITO 的干法刻蚀精度高, 但是成本高且副产物不易去除。干法刻蚀的方案主要包括: 反应离子刻蚀、低损伤的 H/O 等离子体刻蚀、电感耦合等离子体刻蚀等^[9-11]; ITO 湿法刻蚀虽然精度低一些, 但是制程简单且成本低, 适用于大规模量产。湿法刻蚀需要使用刻蚀液, ITO 的刻蚀液有不同种类, 如 FeCl_3 、 HCl 和 HNO_3 的混合溶液、 HI 溶液、 HCl 、草酸等^[14-17]。ITO 完成图形化之后, 为

提升 ITO 的电导率和透光率, 会进行 ITO 退火。ITO 中部分 Sn 的化合价可能是 +2, 这会导致对 In 进行受主掺杂, 形成带负电的 $\text{Sn}^{\cdot}_{\text{In}}$ 。为维持电荷平衡, 该受主掺杂过程会同时引入一个空穴。空穴和 ITO 中的电子复合, 造成电子浓度下降, 导致 ITO 的电导率下降。经过退火处理, ITO 中低价态的 Sn (+2 价) 被氧化成高价态的 Sn (+4 价), 确保了 Sn 的施主掺杂, 这样就可以提升 ITO 电导率。同时, ITO 经过退火处理, 晶粒生长, 致密度提升, 也会提升电导率。ITO 中的晶界和非化学计量缺陷会影响其透光率, 如果 ITO 的晶界较多, 这会导致光的散射, 最终导致 ITO 透光率下降。此外, 非化学计量缺陷也会导致 ITO 透光率下降。ITO 的退火处理使得晶粒生长, 晶界融合, 晶界数量下降, 同时也减少了非化学计量比缺陷, 最终导致 ITO 的透光率获得提升。在薄膜晶体管液晶显示器 (Thin film transistor liquid crystal display, TFT-LCD) 中, ITO 常作为晶体管的公共电极和像素电极。

重庆京东方光电科技有限公司在晶体管中使用 ITO 作为公共电极和像素电极, 采用湿法刻蚀的形式对 ITO 进行图形化, 刻蚀液采用 HNO_3 、 H_2SO_4 和水的混合溶液。 HNO_3 、 H_2SO_4 与 In_2O_3 和 SnO_2 反应, 生成氢气和可溶性盐^[1]。湿法刻蚀 ITO 的完整工艺设备包含: 刻蚀机台、中央药液供给系统 (CCSS)、刻蚀液管理系统 (EMS)。镀有 ITO 膜层的玻璃基板在刻蚀设备流片, 进行 ITO 刻蚀。在流片过程中, 少量刻蚀液残留在基板上被带走, 致使刻蚀设备药液罐内的刻蚀液总量减少, CCSS 便实时对刻蚀设备补充刻蚀液原

液,确保刻蚀设备中的药液罐拥有足够的刻蚀液。在流片过程中,酸液会与 ITO 反应而逐渐被消耗,EMS 装置测试 ITO 刻蚀液各成分的浓度,并对浓度较低的组分进行补给,确保刻蚀液各成分浓度稳定。然而,ITO 刻蚀液及其组分浓度的管控是一个动态过程,此过程中会有浓度的波动。浓度的变化带来刻蚀程度的变化,进而影响 ITO 电极的最终尺寸,最终影响产品良率。然而,量产条件下关于 ITO 刻蚀液浓度趋势与刻蚀程度以及产品良率关系方面的研究却未见报道。

本文结合重庆京东方 8.5 代产线的 ITO 刻蚀工艺制程,研究了不同补给模式下(仅 CCSS 补给开启、CCSS 补给和 EMS 补给均开启)刻蚀液成分浓度变化趋势,然后进一步分析不同的变化趋势的原因,并指出每种模式对应的刻蚀风险点和风险规避措施,为延长 ITO 刻蚀液使用时间、保证 ITO 刻蚀稳定和产品良率提升提供参考。

2 实 验

2.1 刻蚀设备及其附属装置简介

实验在重庆京东方光电科技有限公司 8.5 代产线的 ITO 刻蚀设备上进行,其采用湿法刻蚀,刻蚀液由硝酸、硫酸和水构成。一个完整的 ITO 刻蚀系统包含刻蚀设备、中央药液供给系统(CCSS)、刻蚀液管理系统(EMS)组成。刻蚀设备又分为刻蚀区间、水洗区间、干燥区间。刻蚀区间有药液箱容纳 ITO 刻蚀液,ITO 刻蚀液经过泵、管道、喷嘴最终喷淋至基板进而实现湿法刻蚀。完成光刻的 ITO 基板通过传输依次经过上述区间,基板在刻蚀区间经刻蚀形成图案,在水洗区间经水喷淋去除基板上残留的刻蚀液,最后基板在干燥区间经风刀吹出的气流进行干燥。在量产流片状况下,部分刻蚀液会残留在基板上被带出,这会造成刻蚀液损失,进而导致药液箱中刻蚀液的液位下降。如果液位下降过多,泵会吸入空气,管道内形成空气和刻蚀液的混合物,最终造成刻蚀能力不足。为了避免这样的情况,刻蚀区间的药液箱安装液位传感器。一旦刻蚀液低于设定的某一个液位 L ,CCSS 系统便向药液箱供给药液。供给过程中,药液箱的液位上升,待液位到达设定液位 H 时,CCSS 系统停止供液。在量产流片过程中,CCSS 系统一直处于工作状态,确保液

位稳定。同时,在量产流片过程中,刻蚀液中的酸会与 ITO 发生化学反应,酸液浓度逐渐下降,这会影响刻蚀能力。为了保证刻蚀液中酸液浓度稳定,EMS 系统测量药液箱内刻蚀液各组分的浓度,然后根据组分浓度进行单组分补给(如单独补水、单独补充 HNO_3)。EMS 系统拥有单独测量、测量加补给两种工作模式。

2.2 实验流程

在此次实验中,结合实际量产流片和数据分析,研究了只有 CCSS 供给条件下的 ITO 刻蚀液浓度变化,此类实验对应表 1 中的区块一。然后,在 CCSS 开启的前提下,针对 ITO 刻蚀液成分的变化,尝试通过 EMS 系统进行组分补给来稳定刻蚀液各组分的浓度,此类实验对应表 1 中的区块二。最后,在 CCSS 和 EMS 系统均开启下,研究了 ITO 刻蚀液各组分浓度随使用时间的变化,并将其划分为不同阶段,分析各个阶段对 ITO 刻蚀和良率的影响,并指出不同阶段需刻蚀不同图案的 ITO 膜才能避免良率风险,该类试验对应表 1 中的区块三。

表 1 ITO 刻蚀液试验类别

Tab.1 Category of ITO etchant experiments

实验区块	探究区域
区块一	CCSS 补给开启下的刻蚀液成分变化
区块二	CCSS 补给开启,调整 EMS 成分补给下的刻蚀液成分变化
区块三	CCSS 补给开启,EMS 补给开启下的刻蚀液成分波动

3 实验结果及分析

3.1 仅 CCSS 补给下的 ITO 刻蚀液成分变化

ITO 刻蚀液由 HNO_3 、 H_2SO_4 和 H_2O 混合而成,在仅有 CCSS 系统补给的情况下,导致刻蚀液成分浓度变化的因素有流片数量、刻蚀液使用时间以及 CCSS 药液补给。上述 3 个因素对 ITO 刻蚀液成分的影响推测如表 2 所示,从单因素的角度考虑,当流片数量增加,ITO 刻蚀液中的酸液被消耗,故硝酸和硫酸的浓度下降,这会导致 H_2O 的相对浓度增加。当设备不流片时,刻蚀液一直处于喷淋状态,那么刻蚀液中的水会挥发,含水量下降,这样就造成硝酸和硫酸的相对浓度增

加。流片和使用时间对刻蚀液成分变化的影响恰好相反。CCSS 系统补给原装刻蚀液,不论刻蚀液成分如何变化,CCSS 补给都会让药液罐中的刻蚀液成分靠近原装刻蚀液的成分。

表 2 各因素对 ITO 刻蚀液成分影响的推测
Tab.2 Speculation on the influence of various factors on the composition concentration of ITO etchant

变异源	HNO ₃ 浓度	H ₂ SO ₄ 浓度	H ₂ O 浓度
流片数量增加	下降	下降	升高
使用时间延长	升高	升高	挥发, 下降
CCSS 补给	靠近初始值		

将实际量产条件下的流片数量、刻蚀液使用时间、CCSS 累计补给量和刻蚀液成分信息进行汇总,情况如表 3 所示。随着跑片数量的增加和使用时间的延长,CCSS 的累计补给量逐渐增加。将跑片数量、刻蚀液使用时间、CCSS 补给量视作变量,ITO 刻蚀液的成分视作因变量,可以看出硝酸和硫酸的浓度逐渐增加,水的浓度逐渐减小。

表 3 量产条件下 CCSS 补给量和刻蚀液成分信息
Tab.3 Information of CCSS supply and ITO etchant composition

药液 使用 时间/ min	流片 数量	药液 累计 补给 量/L	流片 数量	HNO ₃ / %	H ₂ SO ₄ / %	H ₂ O / %
455	600	0	600	6.57	6.00	87.43
644	1 244	93	1 244	6.81	6.23	86.96
810	2 054	218	2 054	7.02	6.36	86.62
994	3 048	388	3 048	7.25	6.56	86.19
1 187	4 235	543	4 235	7.45	6.71	85.84
1 376	5 611	780	5 611	7.56	6.84	85.60

将 CCSS 累计补给量做进一步分析,如图 1 所示。在实际量产中,CCSS 的补给量随着跑片数量和药液使用时间的增加而增加。以 CCSS 累计药液补给量为因变量,并以跑片数量和使用时间作为自变量进行回归分析,结果如图 1(b)所示。 R 值超过 99%,说明回归模型的总体正确,

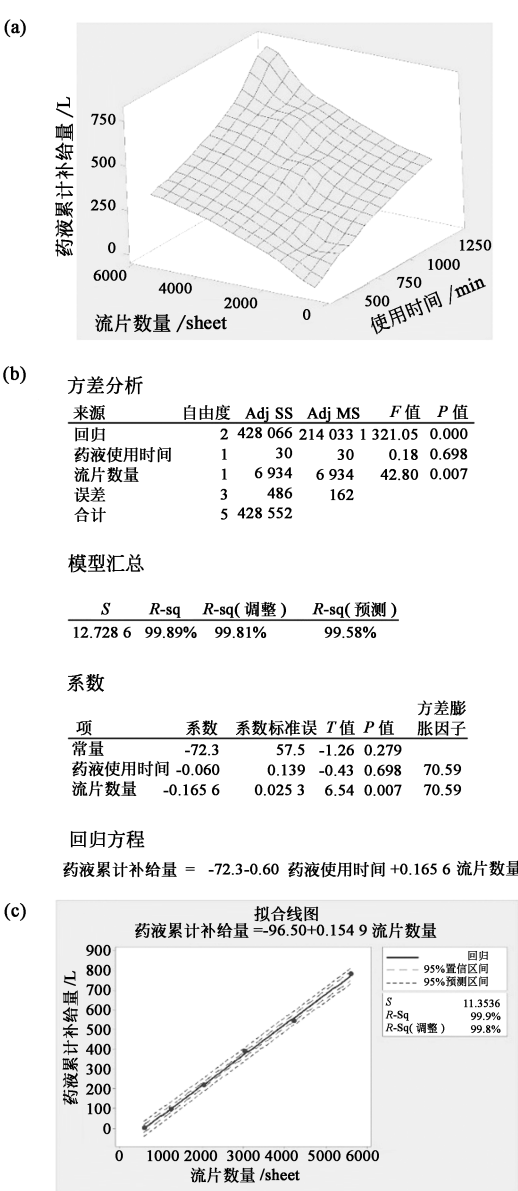


图 1 CCSS 补给量与流片数量、使用时间的关系。
(a) 曲面图;(b)回归分析;(c)拟合线图。

Fig.1 Relationship between the CCSS supply and the number of glass flow sheets. (a) Curved graph; (b) Regression analysis; (c) Fitted line graph.

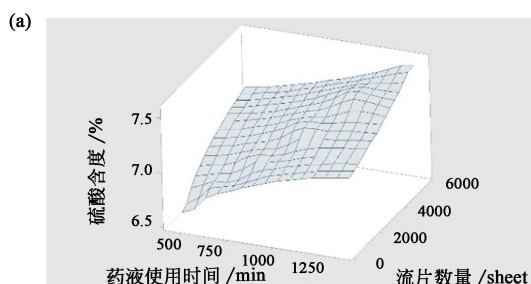
但是在方差分析和系数方面,“使用时间”对应的 P 值为 0.698,该值大于 0.05。因此,从统计的角度可以认为“使用时间”对 CCSS 累计供给量无影响,仅跑片数量对 CCSS 补给量有影响,其情况如图 1(c)所示。因为刻蚀液会残留在玻璃基板上,最终被玻璃基板带出刻蚀区间,故刻蚀区间药液罐的液位会下降。流片数量逐渐增加,液位下降程度也增加。当液位低于设定液位,CCSS 系统

向药液罐补充刻蚀液原液。综上所述,流片数量增加,基板带走的刻蚀液逐渐增多,为保持液位,CCSS系统的补给逐渐增加。

药液使用时间、流片数量、CCSS补给量会影响刻蚀液酸液的成分浓度。然而,如图1(c)所示,CCSS补给量是关于流片数量的函数,也即是说影响刻蚀液酸液成分的因素可以由3个缩减为2个:刻蚀液使用时间和流片数量;对于刻蚀液中的硝酸和硫酸而言,流片数量代表着工艺消耗和CCSS补给的共同影响。以 HNO_3 浓度为因变量,以药液使用时间和流片数量为自变量,进行回归分析,其结果如图2(b)所示。回归模型的 R 值大于99%,模型准确;同时,流片数量和使用时间作为方程的系数,其对应的 P 值均小于5%,即流片数量和使用时间均对 HNO_3 的浓度有显著影响;流片数量对应的系数是负值,表明随着流片数量增加, HNO_3 同ITO发生化学反应,逐渐被消耗;同时,使用时间对应的系数是正值,即使用

间延长, HNO_3 的浓度会上升,这是因为时间延长,刻蚀液中水分挥发,导致 HNO_3 的相对浓度增加,这个趋势和表1中的推测吻合。

使用同样的方法,我们对 H_2SO_4 、 H_2O 的浓度进行回归分析,其情况分别如图3、4所示。可以看出, H_2SO_4 的浓度变化情况和 HNO_3 类似,水的挥发也导致了 H_2SO_4 浓度的增加。水的浓度变化则和酸液浓度变化相反,随着跑片数量增加,酸液被消耗,水的相对浓度增加,故其对应的流片数量系数是正值;随着时间的延长,水逐渐挥发,其浓度逐渐减少,故回归方程中对应的使用时间系数是负值。



(a) 曲面图

(b) 方差分析

来源	自由度	Adj SS	Adj MS	F 值	P 值
回归	2	0.725 624	0.362 812	612.77	0.000
药液使用时间	1	0.036 232	0.035 232	59.50	0.005
流片数量	1	0.007 651	0.007 654	12.92	0.037
误差	3	0.001 776	0.000 592		
合计	5	0.727 400			

模型汇总

S	R-sq	R-sq(调整)	R-sq(预测)
0.024 332 8	99.76%	99.59%	96.88%

系数

项	系数	系数标准误差	T 值	P 值	方差膨胀因子
常量	5.725	0.110	52.10	0.000	
药液使用时间	0.002 055	0.000 266	7.71	0.005	70.59
流片数量	-0.000 174	0.000 048	-3.59	0.037	70.59

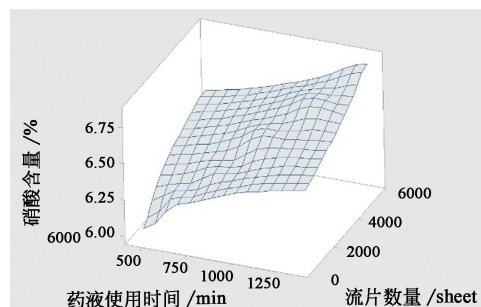
回归方程

$$\text{HNO}_3 = 5.725 + 0.002\ 055 \text{ 药液使用时间} - 0.000\ 174 \text{ 流片数量}$$

图2 硝酸浓度的分析结果。(a)曲面图;(b)回归分析。

Fig.2 Analysis result of HNO_3 concentration. (a) Curved graph; (b) Regression analysis.

(a)



(b) 方差分析

来源	自由度	Adj SS	Adj MS	F 值	P 值
回归	2	0.490 121	0.245 060	1 082.50	0.000
药液使用时间	1	0.019 968	0.019 968	88.20	0.003
流片数量	1	0.003 445	0.003 445	15.22	0.030
误差	3	0.000 679	0.000 226		
合计	5	0.490 800			

模型汇总

S	R-sq	R-sq(调整)	R-sq(预测)
0.015 046 1	99.86%	99.77%	99.67%

系数

项	系数	系数标准误差	T 值	P 值	方差膨胀因子
常量	5.367 1	0.067 9	78.99	0.000	
药液使用时间	0.001 547	0.000 165	9.39	0.003	70.59
流片数量	-0.000 117	0.000 030	-3.90	0.030	70.59

回归方程

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 5.3671 + 0.001\ 547 \text{ 药液使用时间} - 0.000\ 117 \text{ 流片数量}$$

图3 硫酸浓度的分析结果。(a)曲面图;(b)回归分析。

Fig.3 Analysis result of H_2SO_4 concentration. (a) Curved graph; (b) Regression analysis.

对于仅有CCSS开启的状况,将ITO刻蚀液成分的变化情况采用因果链分析,具体情况如图5所示。首先,以ITO刻蚀液成分变化为出发点,找到导致ITO刻蚀液成分变化的直接原因:CCSS补给、酸液消耗、水分挥发,三者的相关关

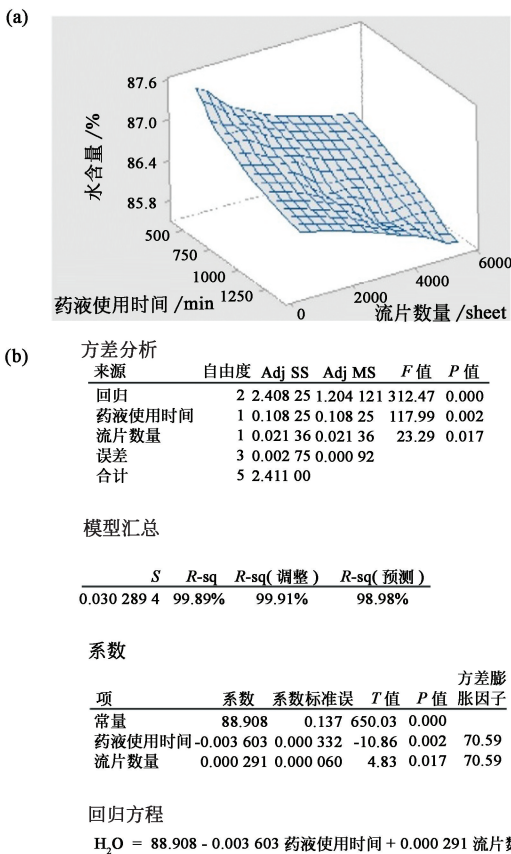


图 4 水含量的分析结果。(a) 曲面图; (b) 回归分析。

Fig.4 Analysis result of H_2O concentration. (a) Curved graph; (b) Regression analysis.

系是“OR”即或者关系。然后,分别以 3 个原因为出发点,继续向下寻找原因;导致 CCSS 补给的原因是流片数量增加,导致酸液消耗的直接原因也是流片数量增加。对于 ITO 刻蚀液中的水分挥发,向下继续分解原因,只有刻蚀设备的排气开启并且刻蚀液使用时间延长,才会有水分从刻蚀液中挥发出来并被排出设备,最终导致酸液的相对浓度增加。如果在相同的使用时间下,刻蚀设备的排气能力越强,ITO 刻蚀液挥发的水分越多,酸液的浓度也越大,刻蚀能力也就越强。如果在酸液浓度较大的情况下进行精细图案的 ITO 刻蚀,会有断线风险,进而造成良率损失。

在实际的满产状况下,刻蚀设备一直在流片,玻璃基板源源不断地进入刻蚀设备又源源不断地流出设备。设备每流出一张基板的时间是固定的,这被称作生产节拍。在满产状态下,流片的数量是时间的函数,流片时间确定,那么在此时间段

内的流片数量也即确定。此种情况下,对于图 5 中的因果链,影响 ITO 刻蚀液成分的最终原因将归结为使用时间和设备排气。

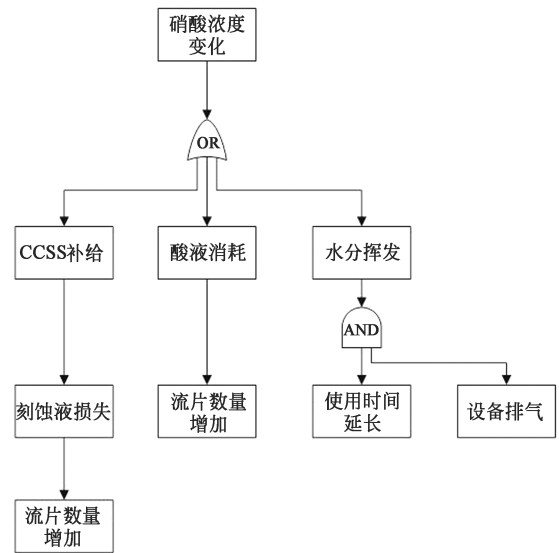


图 5 刻蚀液成分变化因果链分析

Fig.5 Cause-effect chain analysis of etchant composition variation

在量产条件下,同一台设备的排气参数是有管控的,其排气参数固定在一个范围,在此范围以内,我们认为排气的效果是不变的。故此种情况下,按照图 5 的因果链分析情况,影响 ITO 刻蚀液成分的因素只有 1 个,即刻蚀液的使用时间。此种状况下,ITO 刻蚀液各成分的变化如图 6 所示;ITO 刻蚀设备拥有两个药液罐,实际量产中交替使用。如图 6 所示,随着刻蚀液使用时间的延长,因水分挥发,酸液(硝酸、硫酸)浓度逐渐增加,而水的含量逐渐下降。

对于仅开启 CCSS 补给的模式,硝酸浓度趋势会如图 6(a)所示。浓度逐渐上升,直到更换药液罐,硝酸的浓度才会下降,这样依次循环。每个药液罐对应的使用时间大约 20 h,图中所示共 6 个药液使用周期。在这种量产情况下,虽然同款产品的同一层 ITO 刻蚀时间相同,但是刻蚀液的酸液浓度增加,ITO 刻蚀程度随即增加,对于图形线宽较小的产品而言,ITO 可能会有断线的风险。对于一个药液使用周期范围,将前 10 h 和后 10 h 划分为前期和后期,对其刻蚀程度进行汇总,其结果如图 7 所示。CD Bias(Critical Dimension Bias)是显影后关键尺寸(Develop Inspection Critical Dimension,

DICD)和最终关键尺寸(Final Inspection Critical Dimension, FICD)之差,反应刻蚀程度,其值越大代表刻蚀程度越大^[8]。对于同一种产品的像素电极(ITO 电极),药液后期对应的刻蚀程度明显大于药液前期。此外,对于 M 类产品,其图案密度比 N 类产品更大,其药液后期对应 ITO 刻蚀程度大,这是因为刻蚀的负载效应所致。因为负载效应的存在,在同样刻蚀条件下,图案越密集的产品,其刻蚀程度越大^[18]。

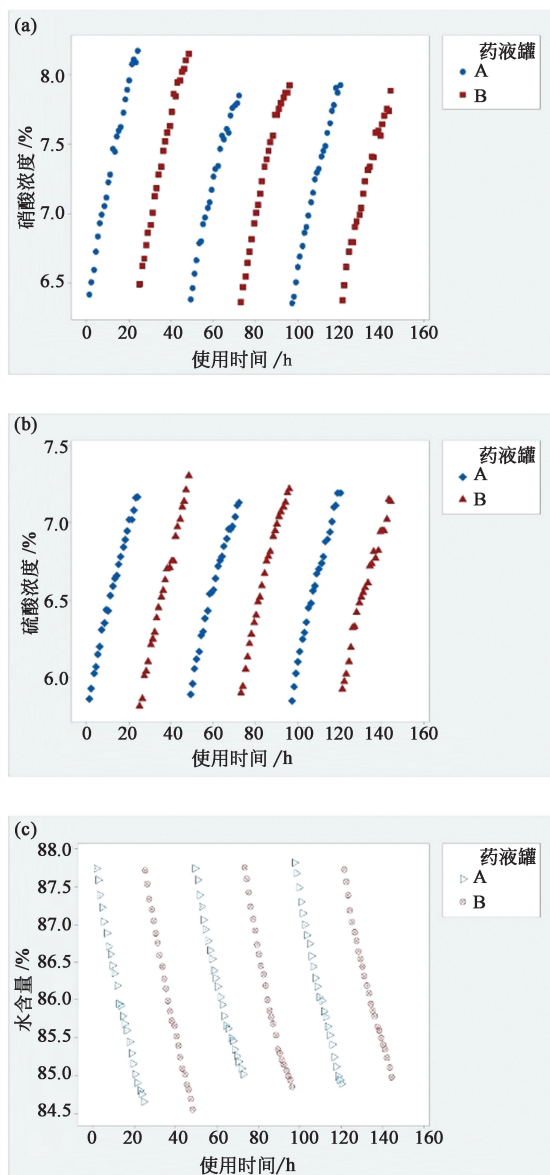


图6 量产条件下 ITO 刻蚀液各成分的变化。(a)硝酸;(b)硫酸;(c)水含量。

Fig.6 Variation trend of the components of ITO etchant under mass production conditions. (a) HNO_3 ; (b) H_2SO_4 ; (c) H_2O .

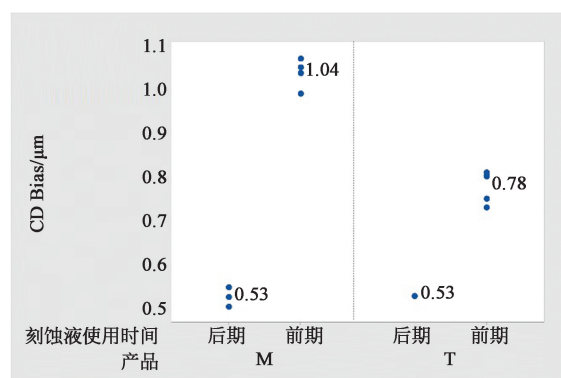


图7 ITO 刻蚀液使用前期、后期对应的刻蚀程度。

Fig.7 Etching degree in the initial and late stages of ITO etchant

综上所述,对于仅有 CCSS 补给开启的 ITO 刻蚀模式,因刻蚀液中的水挥发,导致硝酸浓度逐渐升高,进而导致刻蚀程度逐渐增强。这需要严格控制刻蚀液的使用时间,及时切换药液罐。否则,硝酸浓度增加,刻蚀程度加强,ITO 图案就有断线的风险。另外,在这样的模式下,在 ITO 刻蚀液使用末期,生产运营应该避免细线化产品和刻蚀时间较长的产品流片,规避良率风险。

3.2 EMS 补给开启后调整 ITO 刻蚀液成分

随着刻蚀液使用时间的延长,刻蚀液内的水分逐渐挥发。为了确保水分含量维持恒定,EMS 可向药液罐补充水。同时,在 ITO 刻蚀液中,其主要刻蚀作用由硝酸完成,随着流片数量的增加,硝酸会有消耗,故也需要向药液罐补给硝酸。

EMS 具有测量和单组分补给的功能。在实际量产过程中,EMS 向药液罐补给硝酸和水。如图 8 所示,在 0~375 min 这一阶段,EMS 仅向药液罐补充水。在补水过程中,硝酸和硫酸被稀释,故此阶段酸液的浓度下降,而水含量逐渐上升。当时间大于 375 min,调整 EMS,将补水和硝酸补给的功能均打开,硝酸浓度、硫酸浓度、水含量趋于平稳。在平稳阶段,对于硝酸而言,硝酸的消耗、EMS 补水的稀释均导致其浓度下降,硝酸补给、水挥发带来硝酸相对浓度升高的效应均使得硝酸浓度升高,在此阶段各项作用达到平衡,使得硝酸的浓度趋于稳定。对于硫酸而言,水挥发带来的酸液浓度升高效应与 EMS 补水的稀释作用达成平衡。对于水而言,挥发和 EMS 补给达到平衡。

综上所述,EMS 开启补水和补硝酸功能,可以使 ITO 刻蚀液的成分保持稳定。水和硝酸的补给速度是关键参数,EMS 装置的内置电脑可以结合测试的浓度数据,实时调整水和硝酸的补给速率。当 ITO 刻蚀液的成分保持稳定,则可以延长 ITO 刻蚀液的使用时间。

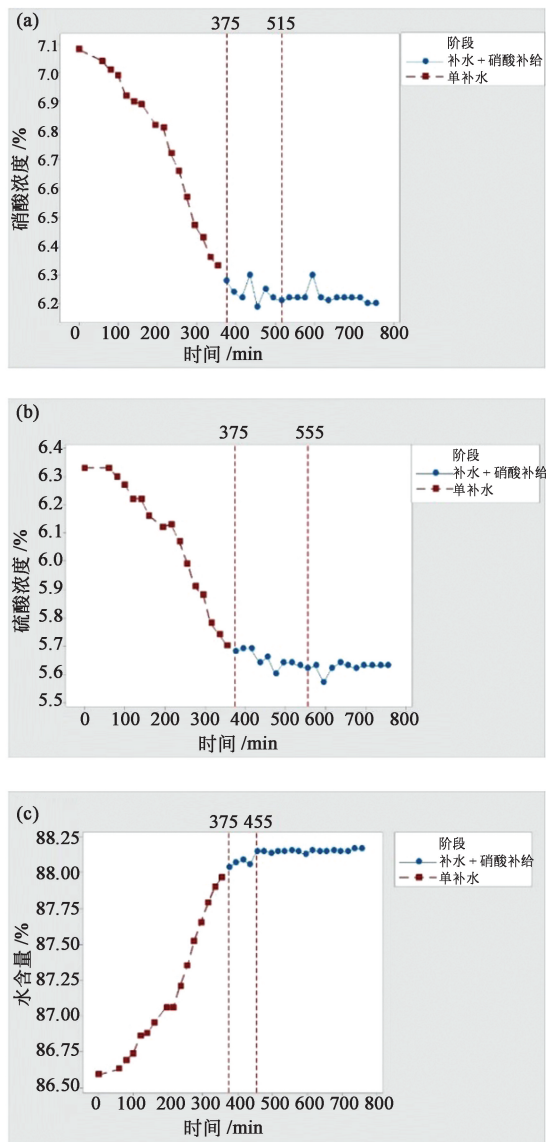


图 8 EMS 补给下的刻蚀液浓度变化趋势。(a) 硝酸;(b)硫酸;(c)水。

Fig.8 Trend of etchant composition concentration with EMS supply. (a) HNO_3 ; (b) H_2SO_4 ; (c) H_2O .

3.3 CCSS 补给和 EMS 补给均开启下的 ITO 刻蚀液成分变化

在实际量产中,流片一直持续进行,CCSS 系

统补给和 EMS 硝酸和水补给全部开启。其中,EMS 装置的硝酸补给是持续进行的,EMS 控制硝酸的流速来控制实际的补给量,硝酸补给速率单位为 mL/min 。对于水的补充是间断进行的。补水时,水的流量是固定的,调整水注入的时间来控制实际的补水量。硝酸补给速率、水的补给时间由 EMS 装置自带的计算机根据测量的药液成分浓度进行实时调整。同时硝酸的补给速率、水的补给时间可以设定数值上限。

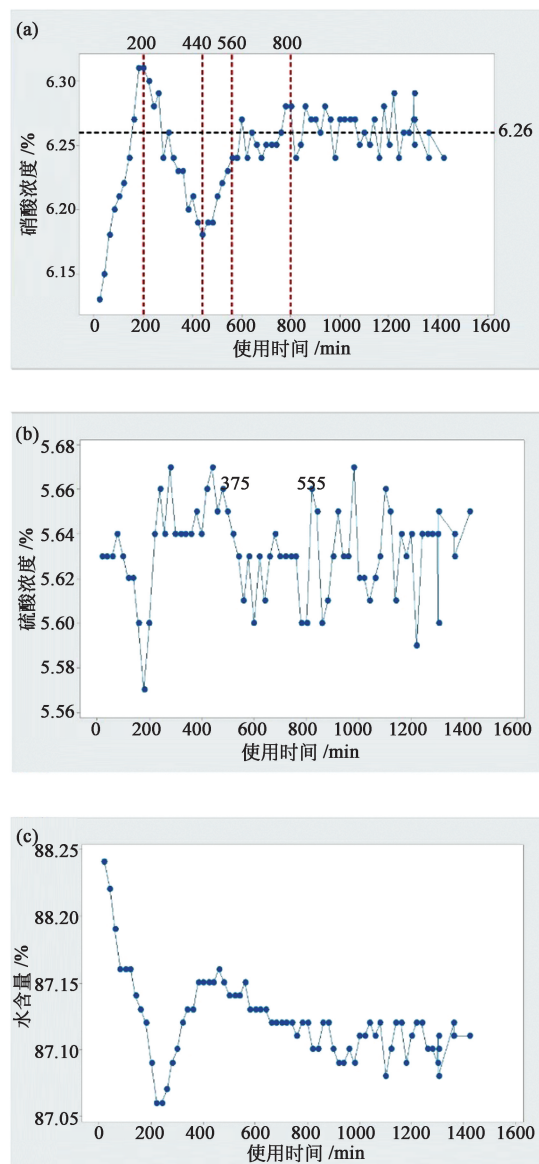


图 9 CCSS 补给和 EMS 补给开启下的刻蚀液成分趋势。(a)硝酸;(b)硫酸;(c)水。

Fig.9 Concentration trend of etchant when CCSS and EMS are both turned on. (a) HNO_3 ; (b) H_2SO_4 ; (c) H_2O .

当CCSS补给与EMS的硝酸和水补给均开启条件下,厂商提供初始的刻蚀液硝酸浓度约6.13%,以硝酸浓度6.26%为管控目标,进行ITO刻蚀液浓度管控。某台ITO刻蚀设备的刻蚀液成分变化趋势如图9所示。从总体趋势来看,当药液使用时间在0~800 min范围内时,刻蚀液的成分呈波动状态;当使用时间达到800 min后,硝酸、硫酸、水的含量趋于稳定。对于0~800 min范围,以硝酸浓度变化为参考,又可以细分为0~200,200~440,440~560,560 min以后的4个阶段,随着使用时间的延长,硝酸和水的含量波动逐渐减小。同时,在这样的补给模式下,在150~290 min范围内出现一个硝酸浓度偏高的区域,此区域记作时间的A区域,此时间段对应的刻蚀液的刻蚀能力强。这是因为EMS对刻蚀液的浓度测试是以一定的时间间隔进行,在两个测量时间点之间,硝酸会进行补给,这导致了刻蚀液浓度管控有一定时间的滞后性,最终形成了A区域。这样的滞后性的影响逐步减弱,以硝酸浓度为例,其在0~200,200~440,440~560,560 min以后的4个阶段的波动逐渐减小,最终在6.26%附近区域稳定。

对于上述的A区域,其时间和分布范围受到EMS硝酸补给速率、硝酸消耗速率的影响。对于EMS装置,如果硝酸的补给速率快,A区域会提前到达;如果硝酸补给速率慢,那么A区域就会延迟到达。此外,ITO刻蚀过程中的硝酸消耗也会对A区域有影响,如果硝酸消耗较多,A区域会延迟到达。对于薄膜晶体管(Thin Film Transistor, TFT),有两种类型的ITO,如图10所示,按照工艺制程顺序分为1ITO和2ITO。图10(a)中的ITO为1ITO,其形貌为块状,块与块之间的ITO被刻蚀。图10(b)中的ITO称作2ITO,其形貌为细线状,细线之间的ITO被刻蚀。从图中可以看出,2ITO对应的刻蚀范围更大,如果1ITO和2ITO膜厚相同,2ITO刻蚀所消耗的硝酸会更多。对于ITO刻蚀设备,根据生产需求,会同时对应1ITO刻蚀和2ITO刻蚀,不同产品的2ITO膜厚也会不同。对量产ITO刻蚀设备的刻蚀液硝酸浓度进行分析,如图11所示。随机抽取4个药液使用周期的硝酸浓度数据,可以看到,每一个周期均有硝酸浓度偏高的A区域,但A区域的位置有所不同。因为量产条件

下1ITO和2ITO混合流片,且不同产品的2ITO膜厚存在差异,导致硝酸消耗的速度存在差异,进而导致了A区域对应的时间范围存在差异。从图11可以看出,A区域大体上分布在500~2 000 min范围,而2 000 min以后刻蚀液中的硝酸浓度保持平稳。

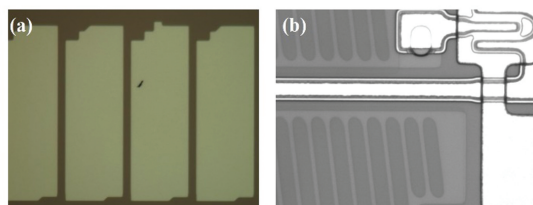


图10 1ITO和2ITO图形示意。(a)1ITO;(b)2ITO.

Fig.10 Schematic diagram of 1ITO and 2ITO patterns. (a) 1ITO; (b) 2ITO.

对于2ITO,跟踪同一款产品,对A区域和非A区域刻蚀的ITO线宽进行统计,其分析结果如图12所示。可以看出A区域刻蚀能力强,故2ITO线宽比非A区域的小,而且两个区域的线宽差异已经接近 $0.4\ \mu\text{m}$ 。针对这样的情况,2ITO细线化产品应该避免在药液使用时间500~2 000 min范围内流片,否则会有细线或者断线的风险。

综上所述,在CCSS补给和EMS装置硝酸补给和水补给均开启的条件下,随着刻蚀液使用时间的延长会出现一个A区域,大体分布在500~2 000 min范围,该区域内硝酸浓度偏高,刻蚀能力强。该区域的位置和分布范围,受到硝酸补给速率和消耗速率的影响。对于湿刻技术,生产运营部门应该明白A区域的风险,避免A区域中细线化产品(如手机屏、高分辨率产品)流片,进而规避ITO断线风险。

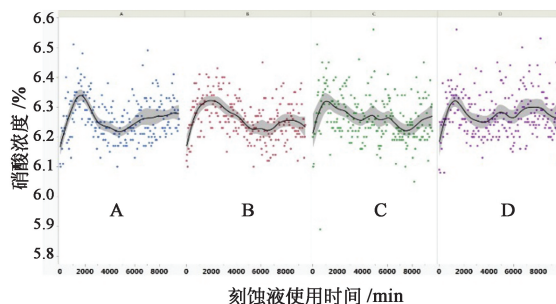


图11 2ITO刻蚀制程下硝酸浓度变化趋势

Fig.11 Trend of nitric acid concentration in 2ITO etching process

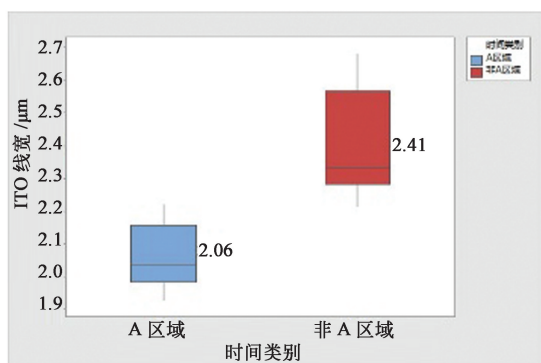


图 12 2ITO 刻蚀制程下 A 区域和非 A 区域对应的线宽

Fig.12 Line width of A area and non-A area in 2ITO etching process

4 结 论

完整的刻蚀制程由刻蚀设备、CCSS 补给系统、EMS 装置(测试浓度、硝酸补给、水补给)构成,可形成两种量产流片模式:仅开启 CCSS、CCSS 和 EMS 均开启。

对于仅开启 CCSS 的模式,流片数量增加导

致硝酸消耗;同时,因为 ITO 刻蚀液中水分挥发,且水挥发的速率比硝酸的消耗速率更快,最终导致硝酸浓度逐渐增加,刻蚀能力逐渐增强。此种模式下,应该限制刻蚀液使用时间,且在刻蚀液使用末期禁止细线化产品的 ITO 流片,规避 ITO 细线和断线的风险。

在 CCSS 和 EMS 均开启的模式下,将 EMS 的补水和硝酸补给功能均开启,来弥补刻蚀液中水分挥发和流片过程中的酸液消耗。此种模式下,刻蚀液中的酸液和水的含量可以保持稳定,延长 ITO 刻蚀液的使用时间。

此外,对于 CCSS 和 EMS 均开启的模式,刻蚀液各组分浓度初期波动,后逐渐趋于稳定。随着刻蚀液使用时间的延长,会出现一个硝酸浓度偏高的 A 区域,该区域的刻蚀能力较强,细线化产品应该避免在 A 区域流片,规避断线风险。A 区域的时间和分布范围受到 EMS 硝酸补给以及硝酸的消耗的影响:硝酸补给速率越大,A 区域提前到来,反之则相反;硝酸的消耗多,则 A 区域延迟到达且分布范围变大。

参 考 文 献:

- [1] 廖燕平,宋勇志,邵喜斌.薄膜晶体管液晶显示器显示原理与设计[M].北京:电子工业出版社,2016.
LIAO Y P, SONG Y Z, SHAO X B. *Thin Film Transistor Liquid Crystal Display* [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2016. (in Chinese)
- [2] 肖立新,邹德春.钙钛矿太阳能电池[M].北京:北京大学出版社,2016.
XIAO L X, ZOU D C. *Perovskite Solar Cell* [M]. Beijing: Peking University Press, 2016. (in Chinese)
- [3] 张晓娟,杨忠,王振宇,等. ITO 玻璃芯片上温度分布对成肌细胞生长增殖的影响[J]. 分析化学, 2013, 41(8): 1171-1176.
ZHANG X J, YANG Z, WANG Z Y, *et al.* Impact of temperature profile on indium-tin oxide glass chips on growth and proliferation of myoblasts [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 41(8): 1171-1176. (in Chinese)
- [4] 李亚静,刘家祥.降温速率对 ITO 靶材相组成的影响[J].稀有金属,2007,31(6):794-797.
LI Y J, LIU J X. Effect of cooling rate on crystalline phase of ITO target [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007, 31(6): 794-797. (in Chinese)
- [5] 宋伟明,胡奇林,房俊卓,等.水基溶胶凝胶法制备纳米氧化铟锡粉末[J].应用化学,2008,25(4):464-467.
SONG W M, HU Q L, FANG J Z, *et al.* PEG-assisted synthesis of tin-doped indium oxide nanopowders by sol-gel method [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(4): 464-467. (in Chinese)
- [6] 李晓晖,宋凯强,从大龙,等.高透明低发射率 ITO 薄膜的制备及其光电性能研究[J].表面技术,2020,49(7): 126-132.
LI X H, SONG K Q, CONG D L, *et al.* Preparation and photoelectric properties of ITO thin films with high transparency and low emissivity [J]. *Surface Technology*, 2020, 49(7): 126-132. (in Chinese)
- [7] 刘丹,陈启超,黄晟,等.光刻制程参数对光刻胶 DCD 和锥角的影响[J].液晶与显示,2019,34(2):146-154.

- LIU D, CHEN Q C, HUANG S, *et al.* Influence of lithography process parameter on DICD and taper of photoresist [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2019, 34(2): 146-154. (in Chinese)
- [8] 刘丹,秦刚,蔡卫超,等.Mo/Al/Mo 结构电极的坡度角和关键尺寸差研究[J].液晶与显示,2017,32(11):877-885.
LIU D, QIN G, CAI W C, *et al.* Profile and critical dimension bias of Mo/Al/Mo electrode [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2017, 32(11): 877-885. (in Chinese)
- [9] HIRATA A, FUKASAWA M, KUGIMIYA K, *et al.* Damage recovery and low-damage etching of ITO in H_2/CO plasma: effects of hydrogen or oxygen [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2019, 16(2): e1900029.
- [10] TAKEI H, YASUI Y, MIZUNO K, *et al.* ITO dry-etching mechanism and its application in the fabrication of LCDs [J]. *Journal of the SID*, 2001, 9(3): 161-164.
- [11] LEE Y J, BAE J W, HAN H R, *et al.* Dry etching characteristics of ITO thin films deposited on plastic substrates [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 383(1/2): 281-283.
- [12] 翟莲娜,周化岚,李小慧,等.氧化锡透明导电电极的刻蚀研究[J].腐蚀科学与防护技术,2014,26(1):41-44.
ZHAI L N, ZHOU H L, LI X H, *et al.* Etching of transparent and conductive indium tin oxide films [J]. *Corrosion Science and protection Technology*, 2014, 26(1): 41-44. (in Chinese)
- [13] 闻伟,杨传仁,张继华,等.ITO/PLZT 薄膜湿法刻蚀研究[J].压电与声光,2008,30(6):745-746,750.
WEN W, YANG C R, ZHANG J H, *et al.* Study on wet-etching of ITO thin films based on PLZT [J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2008, 30(6): 745-746, 750. (in Chinese)
- [14] 汤安东.ITO 膜层蚀刻性能实验研究[J].激光与红外,1997,27(1):48-50.
TANG A D. The experimental study on the etching performance of ITO films [J]. *Laser & Infrared*, 1997, 27(1): 48-50. (in Chinese)
- [15] 茅昕辉,陈国平.ITO 膜的化学稳定性与刻蚀特性[J].真空,1994(5):25-27.
MAO X H, CHEN G P. Chemical stability and etching property of indium tin oxide films [J]. *Vacuum*, 1994(5): 25-27. (in Chinese)
- [16] HUANG C J, SU Y K, WU S L. The effect of solvent on the etching of ITO electrode [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 84(1): 146-150.
- [17] FOLCHER G, CACHET H, FROMENT M, *et al.* Anodic corrosion of indium tin oxide films induced by the electrochemical oxidation of chlorides [J]. *Thin Solid Films*, 1997, 301(1/2): 242-248.
- [18] 龚晓丹,韩福忠.碲镉汞干法刻蚀速率的微负载效应研究[J].红外技术,2014,36(10):832-835.
GONG X D, HAN F Z. Study on micro-loading effect of etching rate of dry etching for HgCdTe [J]. *Infrared Technology*, 2014, 36(10): 832-835. (in Chinese)

作者简介:



刘 丹(1988—),男,重庆忠县人,博士研究生,2014 年于四川大学获得硕士学位,主要从事 TFT-LCD 工艺研究工作。E-mail: liudan_cq@boe.com.cn



刘 毅(1983—),男,江西九江人,博士研究生,2015 年于中国人民大学获得硕士学位,主要从事 TFT-LCD 生产制造工作。E-mail: liuyi@boe.com.cn