

# LCD 工艺中使用的碱性溶液对 SiO<sub>2</sub> 膜层的刻蚀作用

汤安东<sup>1</sup> 刘金瑞<sup>2</sup> 王秋花<sup>3</sup> 黄永卓<sup>3</sup>

(1 深圳莱宝真空技术有限公司 深圳 518034)

(2 秦皇岛市玻璃厂 秦皇岛 066000)

(3 秦皇岛莱成电子有限公司 秦皇岛 066004)

**摘要** 钠钙玻璃基片上的 SiO<sub>2</sub> 膜层在很大程度上决定了液晶显示器件(LCD)的化学稳定性及使用寿命。本文以射频溅射法制备的 SiO<sub>2</sub> 膜层为样品,结合 LCD 工艺特点,初步研究分析了其工艺流程中所使用的不同碱性溶液对 SiO<sub>2</sub> 膜层不同的刻蚀作用。本文的结论有利于在 LCD 工艺中更好地保护 SiO<sub>2</sub> 膜层。

**关键词** 液晶显示器件 SiO<sub>2</sub> 膜层 碱性溶液

## 1 引言

近十年以来,随着平板显示(FPD)技术的迅猛发展<sup>[1]</sup>,特别是其中的液晶显示器件(LCD)由于具有重量轻、体积小、厚度薄、驱动电压低、功耗小以及容易与大规模集成电路相匹配等特点,而使得 FPD 的重要原料 SiO<sub>2</sub>+ 氧化铟锡(ITO)镀膜玻璃已经成了十分重要的一个产业。在中国大陆,ITO 镀膜玻璃一年的销售额就达 6000 万美元。由于具有表面平整性好,价格低及工艺、品质稳定等一系列优点,在 LCD 制造业中几乎都采用浮法工艺生产的钠钙玻璃作为其基板。然而在镀制 ITO 膜时,为获得良好的膜层性能,玻璃基片须加热到 350℃左右<sup>[2,3]</sup>;在 LCD 工艺中,为固化液晶取向膜聚酰亚胺膜(PI 膜)而需在 300℃环境中烘干近 90min<sup>[4,5]</sup>。在上述高温情况下,钠钙玻璃基片中的碱金属阳离子(特别是离子半径较小的钠离子)能够很容易地迁移扩散到 ITO 膜层中而影响其形成线路的导电性并进而扩散到液晶层中。液晶是高电阻材料,受导电的 Na<sup>+</sup> 污染后,将严重地影响显示的质量。因此,为了提高 LCD 器件的性能和最终使用寿命,须在 ITO 导电层与钠钙玻璃基片之间镀一层 SiO<sub>2</sub> 膜层以阻挡 Na<sup>+</sup> 的迁移。

目前,人们已开发出蒸发、化学汽相沉积、液相沉积、射频溅射、以及溶胶-凝胶法<sup>[6]</sup>来制备 SiO<sub>2</sub> 膜层并都已取得了商业上的应用。其中以射频溅射法制备的膜层性能最为优良,但限于沉积速度低,一般膜厚为 20.0nm 左右,且设备成本很高;其它方法制备的 SiO<sub>2</sub> 膜成本低,但由于膜层结构疏松和多孔,为保证阻挡 Na<sup>+</sup> 的性能,膜厚一般在 80.0nm 以上。

本文结合 LCD 工艺的特点,以射频溅射法制备的 SiO<sub>2</sub> 膜层为样品,初步研究分析了其工艺流程中对 SiO<sub>2</sub> 膜层的破坏作用,总结出不同的碱性溶液对 SiO<sub>2</sub> 膜层不同的刻蚀速率,这方面的研究目前还未见报道。本文的结论有利于在 LCD 工艺中更好地保护 SiO<sub>2</sub> 膜层。

## 2 实验方法

### 2.1 SiO<sub>2</sub> 薄膜的制备

本实验所用的 SiO<sub>2</sub> 薄膜由射频磁控溅射法制备,射频频率为 13.56MHz,采用德国 Balzers 公司的 ZV-800 镀膜生产线,溅射靶材为 100% 的纯石英,尺寸为 1020 × 122mm<sup>2</sup>。溅射前预抽真空至  $8.5 \times 10^{-4}$ Pa,沉积是在充入高纯 Ar 和 Ar + O<sub>2</sub> 的混合气体的气氛中进行的;Ar 气流量控制在 45~60sccm, O<sub>2</sub> 分压为:  $P_{O_2} = 2.2 \times 10^{-3}$ Pa,溅射靶功率密度为: 5.6W/cm<sup>2</sup>;靶-基片间距为: 55mm,溅射时玻璃基片加热到 300℃左右。实验表明在以上实验条件下制备出的薄膜质量较好,图 1 为本条件下 SiO<sub>2</sub> 膜层厚度与溅射沉积时间的关系曲线。

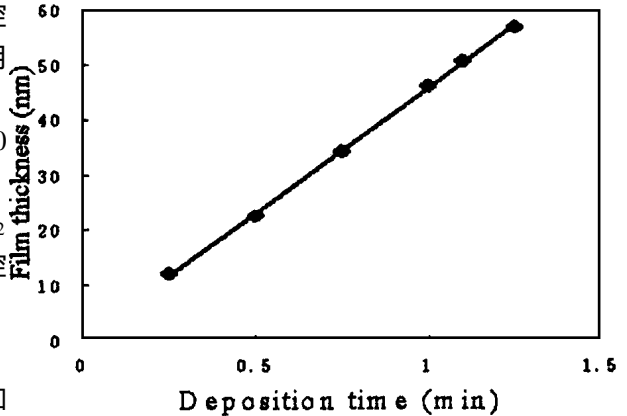


Fig. 1 Relationship between film thickness and deposition time

由此可以看出,薄膜厚度与沉积时间呈较好的线性关系。因此,在射频溅射过程中,膜层的沉积速率可视作常数,可以通过沉积时间来控制膜厚。为了确保实验结果的准确性,在本实验中,我们利用上述工艺条件制备的 SiO<sub>2</sub> 薄膜样品为 68.0–70.0nm,这一膜厚是实际 ITO 镀膜玻璃产品中 SiO<sub>2</sub> 膜厚的 3 倍。膜厚的测量采用精度为 0.5nm 的美国 Veeco 公司的 Dektak II 型表面轮廓仪来进行测量。

### 2.2 玻璃基片

玻璃基片是采用比利时 Glaverbel 公司生产的 1.1mm 厚浮法超薄钠钙玻璃,该公司是目前世界上生产专供 LCD 用玻璃基片的主要 3 家供应商之一。其浮法钠钙玻璃基片的化学成份按重量比为: SiO<sub>2</sub>: 70.8%; Na<sub>2</sub>O: 13.9%; K<sub>2</sub>O: 0.4%; CaO: 8.2%; MgO: 4.4%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1.9%; SO<sub>3</sub>: 0.3%。

### 2.3 碱性溶液

LCD 工艺中通用的碱性清洗剂是: 5wt% NaOH; 10wt% NaOH; 3% (体积比) 12PA; 5wt% ACE202; 及 3wt% EC101 等。在温度为  $60 \pm 2$ ℃时,上述碱性清洗剂的 pH 值分别是: 12; 13; 12; 12; 13。

### 3 实验结果与讨论

LCD 工艺流程中有若干步骤是使用碱性清洗剂来清洗玻璃基片和去除各种涂敷的胶、膜等。因 ITO 膜层有较强的抗碱能力,故我们分析 LCD 工艺中能影响  $\text{SiO}_2$  的步骤是发生在显影、蚀刻后和涂定向层之前的清洗工艺中,特别是若 PI 涂敷不均匀,须用碱性清洗剂浸泡镀膜玻璃以去胶重新涂敷 PI 层过程。这时,因 ITO 电极已刻蚀出, $\text{SiO}_2$  镀层直接暴露在碱性环境之中,这种所谓的“二次清洗”工艺对  $\text{SiO}_2$  的破坏作用最大,这也是为什么由经“二次清洗”后返工的玻璃制成的 LCD 器件发生字蒙现象较多,器件寿命短,合格率低下的原因。

实验中,首先将已镀  $\text{SiO}_2$  膜的玻璃切割成  $5\text{cm} \times 3\text{cm}$  的小样块。采用掩膜的方法使  $\text{SiO}_2$  膜面及玻璃样片的背面(即未镀膜的玻璃面)暴露出  $1\text{mm}$  宽,  $3\text{cm}$  长的空隙带,其余部分涂敷上不与碱性溶液反应的保护层。将样块浸泡在不同的溶液中,在规定的取出,再去掉保护层,用 Dektak III 测量上述空隙带(凹型坑)的深度,即可反映出刻蚀作用的大小。由于化学反应的速度与温度呈指数关系,因此在长时间的浸泡中要确保恒定的温度。此外为使在界面的反应连续、稳定的进行,在浸蚀过程中要进行必要的连续搅动,使反应产物尽快脱离反应界面,反应物充分接触。

表 1-5 是我们在实验中的实测结果。当  $\text{SiO}_2$  膜浸泡在  $\text{NaOH}$  溶液中时,将发生如下反应:  $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

**Table 1 The action of 5wt% NaOH on  $\text{SiO}_2$  films and substrate glass**

etching time( min)	20	40	60	80
etching depth( nm)				
$\text{SiO}_2$ films	17.0	34.0	50.0	65.5
substrate glass	14.5	28.5	42.0	56.5

**Table 2 The action of 10wt% NaOH on  $\text{SiO}_2$  films and substrate glass**

etching time( min)	20	40	60
etching depth( nm)			
$\text{SiO}_2$ films	20.5	40.0	61.0
substrate glass	18.5	36.5	54.0

**Table 3 The action of 3wt% ECI01 on  $\text{SiO}_2$  films and substrate glass**

etching time( min)	40	80	120
etching depth( nm)			
$\text{SiO}_2$ films	13.5	28.5	42.0
substrate glass	84.5	170.0	238.5

**Table 4 The action of 5wt% ACE202 on  $\text{SiO}_2$  films and substrate glass**

etching time( min)	40	80	120
etching depth( nm)			
$\text{SiO}_2$ films	11. 0	24. 5	38. 5
substrate glass	28. 5	52. 0	72. 5

**Table 5 The action of 3% (by volume) 12 PA on  $\text{SiO}_2$  films and substrate glass**

etching time( min)	40	80	120
etching depth( nm)			
$\text{SiO}_2$ films	9. 5	20. 5	31. 0
substrate glass	95. 0	202. 5	288. 0

反应速度随 NaOH 的浓度升高而加快。由表 1 和表 2 可看出 NaOH 对  $\text{SiO}_2$  层的刻蚀速度要大于对钠钙玻璃基板的刻蚀速度, 这是因为:  $\text{SiO}_2$  与 NaOH 反应的产物  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  易溶于水, 能很快脱离反应接触的界面, 使反应顺利地连续进行。而玻璃基片的组成比较复杂, 这些组分与 NaOH 反应时, 化学反应的能力与反应动力都不相同。它们之间可能既有化学键, 又存在分子间力, 可能还有分子聚合物。这些反应生成物的水溶性亦不相同。远不如  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 。某些微溶于水或不溶于水的反应物和不与 NaOH 反应的部分, 沉积附着于固液相界面妨碍了反应的继续进行, 也使反应速度随反应时间的延续而减缓。

由表 3~ 表 5 可以看出: 除 NaOH 溶液外的其他碱性清洗剂对钠钙玻璃基板的刻蚀速度要远大于对  $\text{SiO}_2$  层的刻蚀速度; 因此, 在 LCD 制造工艺中, 应尽量避免用 NaOH 溶液直接浸泡  $\text{SiO}_2$  层。

## 4 结 论

(1) 实验表明 LCD 制造工艺中所使用的碱性清洗剂对  $\text{SiO}_2$  膜层和钠钙玻璃基片都有较强的刻蚀作用。

(2) NaOH 溶液对  $\text{SiO}_2$  膜层的刻蚀速度要大于其对钠钙玻璃基片的刻蚀速度。

## 参 考 文 献

- 1 田志仁. 平板显示技术与市场. 激光与红外, 1996, 26(1): 40~ 43
- 2 Ray Swati, Banerjee Ratnabali, Basu N, Batabyal A K, Barua A K. Properties of tin doped indium oxide thin films prepared by magnetron sputtering. J Appl Phys, 1983, 54(6): 34973501
- 3 姜燮昌编译. ITO 膜的溅射沉积技术.《真空》杂志社, 1998
- 4 柴天恩编著. 平板显示器件原理及应用. 北京: 机械工业出版社, 1996

- 5 黄锡珉, 黄辉光, 李之熔译. 液晶器件手册. 日本学术振兴会第 142 届委员会编, 北京: 航空工业部出版社, 1992
- 6 ZHANG Xu Ping, CHEN Guo Ping. Barrier layers for LCD substrate glasses. Proc SPIE, 1996, 2892: 2834.

## The Etching Impact on SiO<sub>2</sub> Films Resulted in the Alkaline Solution in LCD Process

TANG An Dong<sup>1</sup>, LIU Jir Rui<sup>2</sup>, WANG Qir Hua<sup>3</sup>, HUANG Yong Zhuo<sup>3</sup>

(1 *Shenzhen Leybold Vactech Co., Ltd., Shenzhen 518034*)

(2 *Qinhuangdao Glass Factory, Qinhuangdao 066004*)

(3 *Qinhuangdao Leyzend Co., Ltd., Qinhuangdao 066004*)

### Abstract

The performance of SiO<sub>2</sub> films coated on the sold lime glass substrate determine both the chemical stability and the service life of liquid crystal display device (LCD) to a great extent. The authors studied the etching impacts on SiO<sub>2</sub> films made by radio frequency sputtering process when the SiO<sub>2</sub> films are treated in the different alkaline solution in LCD process. The results presented here are profitable to protect the SiO<sub>2</sub> films in LCD process.

**Key words:** Liquid crystal display devices, SiO<sub>2</sub> films, Alkaline solution

汤安东 男, 1968 年 11 月出生。1990 年毕业于西安交通大学物理系应用物理专业, 1993 年获中国科学院西安光学精密机械研究所光学硕士学位。现从事 ITO 磁控溅射镀膜工艺及膜层性能测试等方面的工作。