

國立臺灣大學工學院機械工程學研究所

碩士論文

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

微轉印技術之開發與應用

Development and application of micro transfer stamping
technique



詹秉達

Chan, Bin-Da

指導教授：楊申語 博士

Advisor: Yang, Sen-Yeu, Ph.D.

中華民國 97 年 6 月

June, 2008

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

微轉印技術之開發與應用
Development and application of micro transfer stamping
technology

本論文係詹秉達君 (R95522713) 在國立臺灣大學機械
工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 97 年 06 月 26
日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

指導教授

楊申語

楊申語

碩士學位論文考試委員

陳仁浩

陳仁浩

劉致為

劉致為

謝國煌

謝國煌

施文彬

施文彬

楊申語

楊申語

系主任、所長

黃漢邦

黃漢邦

致謝

兩年碩士班生涯終於告一段落，回想這兩年，真的是嘗遍酸甜苦辣。兩年經歷的事情很多，包括擔任助教、幫忙學長做實驗、奇美獎、研討會與期刊投稿、考 GRE、提計畫、做小實驗以及整個論文的實驗與撰寫，只能說每一步都是如此刻苦銘心，隨著承擔的責任越大，才發現自己的不足。

在這些考驗與經歷中，最感謝的還是指導老師楊申語教授，您總是在旁給予我祝福與信心，幫助我們成長，並且在我深陷泥沼時給予我們最有力的扶持，適時點醒我。另外要感謝的就是我的父母，為了這份論文，我已經快四個月沒回高雄的家了。他們總在電話中給我最大的鼓勵，有時候你們甚至會比我還著急我的時間掌握。

在實驗室內，要感謝子健學長，您是個在思考上充滿活力的人，總可給予我在研究上一些思考的廣度；同時您在機構設計上的能力更對我再整個研究過程也有許多幫助。而已經畢業，大我一屆的學長姐，包括淑文、建仁、俊凱與亮霆，我們的成長以及每一步，都是追隨著你們的足跡與經驗。再來是跟我同屆，直升博班的景棠，在互相腦力激盪的過程中，讓我學到了許多，雖然不一定每一個想法都能實現(如 belt-type)，但是卻讓我感受到研究過程中的樂趣。而也要感謝柏勳，這兩年我從你身上學到最多的，大概就是那份做事的毅力與細心，這是我一直都極力在學習，試圖使自己成長的地方。也要感謝志隆，在做事情的態度上，以及毫無遺漏的程度上，也都是我一直學習的對象。當然也要感謝碩一的學弟，包括冠男、昕駿、建偉、偉志與映達，這一年中要不是你們幫助我完成許多繁雜的事情，這本論文可能無法順利完成。另外也感謝電子所的楊柏川學長，給予我在電晶體相關領域充足的知識。也要感謝高分子所黃智凱學長，給予我許多在高分子材料方面的知識，而且還提供我許多相關材料。要感謝的人真得很多，在此僅將本論文以及研究成果獻給在我生活中、研究上與心靈上關心我、指導我以及關心我的人，沒有你們，這份論文是無法再如此艱苦的情況下順利完成，謝謝。

摘要

本論文以開發微轉印技術為主軸，研究快速簡單的製程技術製作微結構。此製程主要特色有五：1.製程單純；2.所製作的微結構無殘留層，不須額外去除殘留層步驟，有效降低製程複雜性，並提高可應用材料之多樣性；3.可製作多層微結構；4.製程相容性高，只要是可溶液製程(solution-processable)之材料皆可進行轉印；5.無須額外化學方法即可進行轉印。

本論文主要研究內容包括：金屬黃光顯影蝕刻製程之開發、ITO 薄膜蝕刻製程之開發、PDMS 模具於轉印製程之應力分析與模擬、單層與雙層微轉印製程之開發以及微轉印製程之應用等部分。

在「金屬黃光顯影蝕刻製程開發方面」，本研究藉著氯化鐵蝕刻液對銅與不鏽鋼進行蝕刻，並建立製程參數。在「ITO 薄膜蝕刻」之研究方面，研究結果顯示四個製程因子會對 ITO 蝕刻結果產生很大的影響，並提出搭配適當的光阻塗佈厚度與曝後烤，可以有效降低 ITO 薄膜蝕刻後尺寸改變的問題。在「PDMS 模具轉印之應力分析」部分，模擬結果顯示垂直方向壓力會致使 PDMS 模具微結構間隙產生垂直方向的位移，可能導致轉印殘留層的產生。模擬結果更提出藉著改變 PDMS 模具厚度可以有效降低間隙垂直位移量，防止殘留層產生。在「單層與雙層轉印製程之開發」方面，本論文證實藉著溫度與壓力適當的調配，光阻墨水可完整轉印至壓克力基材上，且無殘留層產生。搭配自製的對位系統，更可以轉印出雙層微結構，包含堆疊的圓點結構與交錯的光柵結構。同時也對濕式、乾式轉印進行製程探討，以增加製程適用之範圍。在「微轉印製程之應用」方面，本研究驗證轉印製程可直接轉印光阻於銅片上，做為蝕刻擋罩，而不需經過黃光微影製程。另外本研究也轉印參雜過的導電高分子材料，以印證使用轉印技術具有製作有機薄膜電晶體(field-effect transistor, TFT)的能力。

Abstract

The thesis develops a micro transfer stamping technique to fabricate microstructures. There are five advantages of the micro transfer stamping technique :

1. This is a simple process;
2. There is no residual layer, therefore no additional process is needed to remove the residual layer;
3. The process can fabricate multi-layer structure;
4. The process is theoretically suitable for all solution-processable materials;
5. No additional chemical process is needed in the process.

There are five research topics in the thesis, includes development of lithography and etching process for metal materials, development of ITO etching process, stress and strain simulation of PDMS mold in the transfer stamping process, development of single-/ multi- layer transfer stamping process and application of the micro transfer stamping process.

In the “development of lithography and etching process for metal materials” section, FeCl_3 is used to etch metals including copper and stainless steel, and the suitable process parameters are identified. In the “development of ITO etching process” section, optimization of four process factors of the ITO etching quality is carried out. In the section, we propose that with proper PR coating thickness and post expose baking time, the desired dimensions of ITO pattern can be reached. In the “stress and strain simulation of PDMS mold in the transfer stamping process” section, the simulation results show that the “gap” between microstructures of PDMS mold sags as the applied pressure is high enough or the gap length is large. A large sagging distance would lead to residual layer appearance in the transfer stamping process. It is found that increasing PDMS mold thickness can prevent residual layer forming. In the “development of single/ multi-layer transfer stamping process” section, the micro transfer stamping technique can effectively transfer the patterns of the mold onto substrate. With proper pressure and temperature, the PR “ink” can successfully be transferred on the PMMA substrate with no residual layer. The section also proves that the micro transfer stamping technique can transfer dual-layer patterns, including spot stacks and woven patterns. In the “application of the micro transfer stamping process” section, we show the application of micro transfer stamping technique. The single-layer transferred PR patterns can replace lithography process, to be directly used as the etching mask in the metal-etching process. We also prove that the micro-transfer stamping can transfer various materials, including doped conductive polymer, PEDOT:PSS and silver paste. This implies that the process has the potential to fabricate multi-layer organic field effect transistor (TFT).

目錄

致謝.....	I
中文摘要.....	II
英文摘要.....	III
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 導論.....	1
1.1 多層結構製作技術介紹.....	1
1.2 應用塑膠高分子材料轉印技術優勢.....	2
1.3 有機薄膜電晶體元件.....	3
1.4 研究動機與研究架構.....	3
1.5 論文架構.....	4
第二章 文獻回顧.....	9
2.1 結構轉印技術.....	9
2.2 浮雕轉印技術.....	10
2.3 多層結構元件轉印技術.....	10
2.4 有機薄膜電晶體元件介紹.....	12
2.4.1 薄膜電晶體之作用原理.....	12
2.4.2 有機半導體材料.....	14
2.5 有機薄膜電晶體(OTFT)製程相關文獻.....	15
2.6 文獻總體回顧與研究創新.....	17
第三章 實驗流程與初步製程探討.....	30
3.1 實驗流程與方法.....	30
3.2 光微影與蝕刻法製程介紹.....	31
3.2.1 試片前處理工作.....	31
3.2.2 光微影製程與蝕刻製程.....	31
3.2.3 本研究運用之光阻.....	33
3.3 微影與蝕刻製程測試結果討論.....	34
3.3.1 微影製程.....	34
3.3.2 顯影結果與討論.....	35
3.3.3 蝕刻製程.....	35
3.3.4 蝕刻結果與討論.....	35
3.4 PDMS 軟式模具之備製.....	37
3.4.1 PDMS 材料介紹.....	37

3.4.2 PDMS 模具翻印.....	37
3.5 ITO 蝕刻製程開發.....	38
3.5.1 ITO 薄膜介紹.....	38
3.5.2 ITO 薄膜蝕刻製程.....	38
3.5.3 ITO 薄膜蝕刻結果與討論.....	39
3.5.4 ITO 薄膜蝕刻總結.....	41
第四章 軟式模具轉印之模擬與分析.....	56
4.1 PDMS 模具轉印時變形狀態分析.....	56
4.1.1 圓柱結構變形狀況分析.....	56
4.1.2 光柵結構變形狀況分析.....	57
4.2 有限元素法簡介.....	57
4.2.1 有限元素法.....	58
4.2.2 有限元素分析求解軟體 ABAQUS.....	58
4.2.3 模擬之單位系統.....	59
4.3 初步模型與模擬參數之建立.....	59
4.3.1 PDMS 軟模與 PMMA 基材 2D 模型建立.....	59
4.3.2 接觸條件之設定.....	60
4.3.3 邊界條件設定.....	60
4.3.4 元素選擇.....	61
4.3.5 網格製作.....	61
4.3.6 Nlgeom 設定.....	61
4.4 初步模擬結果與討論.....	62
4.5 模擬結果對照轉印參數分析與討論.....	62
4.5.1 模具厚度差異與 gap 寬度差異分析.....	63
4.5.2 施加壓力差異分析.....	64
4.5.3 2D 模擬總結.....	64
第五章 轉印製程與多層轉印製程之開發研究.....	74
5.1 轉印製程介紹.....	74
5.2 轉印製程設計與開發.....	74
5.2.1 轉印製程實驗之材料.....	74
5.2.2 加壓方法介紹.....	75
5.2.3 轉印機制與表面間黏著力.....	75
5.2.4 表面能控制—轉印溫度.....	76
5.2.5 表面能控制—轉印墨水材料.....	77
5.3 單層圖型轉印製程與結果.....	77
5.3.1 轉印結構與模具.....	77

5.3.2	初步轉印製程與步驟.....	78
5.3.3	濕式轉印製程初步轉印結果.....	78
5.4	濕式轉印製程探討.....	79
5.4.1	濕式轉印製程轉印溫度探討.....	79
5.4.2	轉印壓力探討.....	80
5.4.3	轉印 MT-UV 6002 光阻.....	80
5.4.4	塗佈時間探討.....	81
5.5	乾式單層轉印結果與討論.....	82
5.5.1	製程與模具.....	82
5.5.2	轉印結果與初步探討.....	82
5.5.3	轉印壓力與轉印溫度對乾式轉印結果之影響.....	82
5.5.4	轉印均勻度之提升.....	83
5.6	多層轉印製程開發.....	83
5.6.1	對位機制.....	84
5.6.2	交錯式光柵圖案轉印結果與探討.....	84
5.6.3	堆疊圓點圖案轉印結果與探討.....	84
5.6.4	PMMA 基材受熱與壓力下陷量探討.....	85
5.7	轉印銀膠墨水與導電高分子墨水.....	85
5.7.1	轉印墨水表面能觀察.....	85
5.7.2	旋塗墨水方式調整.....	86
5.7.3	PEDOT:PSS 導電高分子轉印製程與結果.....	87
5.7.4	導電銀膠轉印製程與結果.....	87
5.8	轉印製程之另一應用 - 銅蝕刻擋罩.....	88
5.9	轉印製程總結.....	88
第六章 開發轉印製程製作薄膜電晶體.....		110
6.1	簡介.....	110
6.1.1	半導體層材料—P3HT.....	110
6.1.2	源極/汲極導電材料—銀膠與 PEDOT:PSS.....	111
6.1.3	介電層—PMMA 與 PVP.....	111
6.1.4	閘極與基材.....	112
6.2	TFT 各層製程探討.....	112
6.2.1	光罩設計與模具製作.....	112
6.2.2	閘極製作.....	112
6.2.3	介電層製作.....	113
6.2.4	使用濕式轉印法製作汲極/源極.....	114
6.2.5	使用乾式轉印法製作 P3HT 半導體(主動)層.....	116
6.3	O-TFT 製作總結.....	117

第七章 結論與未來展望.....	125
7.1 結論.....	125
7.2 原始貢獻.....	127
7.3 未來研究方向與展望.....	128
參考文獻.....	130
附錄 A 作者簡歷.....	135
附錄 B 著作.....	136



表目錄

表 2-1 OTFT 與 α -Si TFT 及 poly-Si TFT 之比較.....	19
表 3-1 EPG 510 光阻之材料性質與製程參數.....	42
表 3-2 (a) MT-UV 6002 光阻之性質	42
表 3-2 (b) MT-UV 6002 光阻與乾膜光阻之比較.....	42
表 3-3 本研究針對兩種光阻進行微影製程之參數.....	43
表 3-4 U300GH-2P ITO 薄膜性質.....	43
表 3-5 ITO 薄膜蝕刻製程參數.....	43
表 3-6 ITO 蝕刻製程參數與被影響因子關係.....	44
表 4-1 有限元素模擬所使用之單位系統.....	65
表 4-2 模擬使用之材料機械性質	65
表 4-3 ABAQUS 元素表示法與代號釋義.....	65
表 4-4 模擬結果模具厚度(T_m)與 GAP 凸起量(S_G)關係表	66
表 4-5 模擬結果施加壓力與 GAP 凸起量(S_G)關係表	66
表 5-1 初步轉印製程參數(濕式轉印).....	90
表 5-2 乾式轉印製程參數.....	90
表 6-1 PMMA 粉末與甲苯之調配混和比例(重量百分比)	118
表 6-2 量測不同材料與旋塗轉速下，介電層電容-頻率關係.....	118

圖目錄

圖 1-1 應用於液晶顯示器之薄膜電晶體 TFT	5
圖 1-2 手機相機微型鏡頭元件之多層結構	5
圖 1-3 多層光柵結構	5
圖 1-4 TFT 陣列製程	6
圖 1-5 UV 光固化製程	7
圖 1-6 以紫外光固化技術搭配電漿去除殘留層製作多層結構	7
圖 1-7 刮刀刮除輔助轉印成型製程示意圖	8
圖 1-8 本研究所開發之轉印製程概念示意圖	8
圖 2-1 五種轉印技術之示意圖	20
圖 2-2 微接觸轉印(μ CP)製程示意圖	20
圖 2-3 奈米接觸轉印(nCP)製程示意圖	20
圖 2-4 應用毛細現象微模造技術(MIMIC)	21
圖 2-5 利用金字塔狀結構進行浮雕轉印微小點狀圖形	21
圖 2-6 速度控制 PDMS 黏著力之轉印製程示意圖	22
圖 2-7 高分子材料之多層轉印可藉調整參數控制轉印型態	22
圖 2-8 奈米轉印技術應用於多層結構之轉印。	23
圖 2-9 利用犧牲層搭配奈米壓印方式製作結構	23
圖 2-10 利用光阻作為犧牲層進行多層微流道製作	24
圖 2-11 應用 TDP(therma-differential process)反轉印製作多層結構	24
圖 2-12 薄膜電晶體 (field effect transistor, TFT) 結構示意圖	25
圖 2-13 常見之有機半導體材料	25
圖 2-14 利用冷鐸(cold-welding)技術製作 OLED 之電極	26
圖 2-15 利用 PDMS 模具轉印 P3HT 作為 OTFT 之主動層	26
圖 2-16 利用微接觸轉印製程搭配薄片 PDMS 製作 OTFT 電極	27
圖 2-17 利用熱映象(thermal imaging)技術製作 OTFT	27
圖 2-18 利用毛細現象(capillary action)製作無殘留層之微結構	28
圖 2-19 利用 PDMS 模具與轉印技術製作 OTFT 之電極	28
圖 2-20 利用 PUA 模具與轉印技術製作 OTFT 之半導體層	28
圖 2-21 利用金作為電極，搭配光固化壓印製程製作 OTFT	29
圖 2-22 利用 SWNTs 作電極搭配 pentacene 作為主動層之 OTFT	29
圖 3-1 熱浴槽	45
圖 3-2 微影蝕刻製程之步驟示意圖	45
圖 3-3 光阻旋塗機	45
圖 3-4 曝光機台設置	46
圖 3-5 曝光後於光阻上產生之駐波現象	46

圖 3-6 EPG 510 之解析度可達 600nm.....	46
圖 3-7 MT-UV 6002 光阻製作出結構，解析度約數十 μm	46
圖 3-8 Power meter	47
圖 3-9 曝光機台汞燈照射能量隨時間變化圖	47
圖 3-10 藉光學顯微鏡可分辨膠片光罩之上藥面/無上藥面	47
圖 3-11 本研究利用之圓形膠片光罩	48
圖 3-12 光學顯微鏡	48
圖 3-13 氯化鐵對金屬材料等向性蝕刻與底切狀況示意圖	48
圖 3-14 蝕刻紅銅無攪拌五分鐘之結果	49
圖 3-15 蝕刻紅銅有攪拌五分鐘之結果	49
圖 3-16 二維輪廓及表面粗度量測儀	49
圖 3-17 利用表面輪廓儀量測不鏽鋼蝕刻深度-速率之關係圖	50
圖 3-18 利用表面輪廓儀量測紅銅蝕刻深度-速率之關係圖	50
圖 3-19 對覆有 $100\mu\text{m}$ 寬光阻擋照層之鏡面不鏽鋼進行蝕刻	50
圖 3-20 對覆有直徑 $200\mu\text{m}$ 圓光阻擋照層之紅銅材料進行蝕刻	51
圖 3-21 PDMS 模具鑄造製程示意圖	51
圖 3-22 本研究使用之 ITO 薄膜	51
圖 3-23 不同溫度下，四種蝕刻液蝕刻 ITO 薄膜之情況	52
圖 3-24 ITO 電極製作流程圖	52
圖 3-25 表面接觸角量測儀	52
圖 3-26 接觸角量測圖	53
圖 3-27 ITO 蝕刻實驗之光罩與光阻曝後烤時間差異測試結果比較	53
圖 3-28 蝕刻前與蝕刻後 ITO 薄膜與光阻擋單層之狀況	54
圖 3-29 不平行光源曝光導致負型光阻尺寸放大現象之示意圖	54
圖 3-30 降低蝕刻液溫度至約 $80\sim 81^{\circ}\text{C}$ 左右之結果圖	54
圖 3-31 提高曝後烤時間至五分鐘可有效降低 ITO 側蝕狀況	55
圖 4-1 模具結構間隙受壓變形導致轉印產生殘留層示意圖	67
圖 4-2 分析情況示意圖	67
圖 4-3 模具間隙變形之凹陷中心與基準面之距離(gap)示意圖	67
圖 4-4 有限元素分析步驟與處理程序	68
圖 4-5 以 ABAQUS 進行 PDMS 轉印模擬之分析對象與尺寸標示	68
圖 4-6 利用 ABAQUS/CAE 建立之模具/基材 2D 模型	69
圖 4-7 有限元素模擬接觸情況，主、副平面之關係	69
圖 4-8 設定與邊界條件設定	70
圖 4-9 初步模擬所建立之 2D 模型網格	70
圖 4-10 無設定 Nlgeom，由於幾何不穩定導致模擬失敗	71
圖 4-11 初步模擬結果	71
圖 4-12 PDMS 厚度與微結構間隙處凸起形變之關係	72

圖 4-13 不同壓力下，間隙凸起狀況(S_G)之比較	72
圖 4-14 PDMS 模具內部形變狀況關係	73
圖 4-15 1mm 厚 PDMS 頂部施加壓力與 gap 處凸起形變之關係	73
圖 5-1 轉印製程概念圖	91
圖 5-2 接觸角量測實驗	91
圖 5-3 表面黏著性與墨水分子間張力差異於轉印製程之影響	92
圖 5-4 翻製自銅母模的 PDMS 模具	92
圖 5-5 電感耦合電漿蝕刻(ICP)設備	93
圖 5-6 白光干涉儀量測模具輪廓與尺寸	93
圖 5-7 本研究使用之兩種轉印製程示意圖	94
圖 5-8 利用翻自銅母模之 PDMS 進行轉印製程之結果	94
圖 5-9 以翻自銅母模之 PDMS 模具進行圓形圖型轉印之結果與分析	95
圖 5-10 以翻自矽晶圓母模之 PDMS 模具進行圓形圖型轉印之結果	95
圖 5-11 以翻自矽晶圓母模之 PDMS 模具進行光柵圖型轉印之結果	96
圖 5-12 不同溫度下以翻製自銅母模之 PDMS 模具進行轉印的結果	96
圖 5-13 以結構頂端平整之 PDMS 模具進行不同溫度下轉印之結果	97
圖 5-14 以結構頂端凸起之 PDMS 模具進行不同轉印壓力的結果	98
圖 5-15 以結構頂端平整之 PDMS 模具進行不同轉印壓力的測試	99
圖 5-16 墨水塗佈於 PDMS 上之塗佈厚度差異	99
圖 5-17 MT-UV 6002 塗佈厚度測試	99
圖 5-18 使用 MT-UV 6002 墨水進行轉印測試	100
圖 5-19 EPG 510 墨水不同旋塗時間之觀察	100
圖 5-20 不同旋塗時間轉印結果 (a)15 秒 (b)99 秒	101
圖 5-21 乾式轉印製程初步結果	101
圖 5-22 不同轉印壓力下乾式轉印之轉印結果	102
圖 5-23 不同轉印溫度下乾式轉印結果	102
圖 5-24 降低旋塗轉速，於 PDMS 頂端加軟墊之圓點轉印結果	102
圖 5-25 降低旋塗轉速，於 PDMS 頂端加軟墊之光柵轉印結果	103
圖 5-26 本研究對位系統之設置	103
圖 5-27 雙層交錯式結構轉印製程示意圖	104
圖 5-28 轉印雙層交錯式結構結果	105
圖 5-29 雙層圓點堆疊結構所使用之 PDMS 模具放大圖	105
圖 5-30 轉印雙層圓點結構之結果	106
圖 5-31 雙層轉印時，堆疊時溫度與壓力導致下陷量不同導致兩層轉印 高度於量測時並不相同。	106
圖 5-32 壓痕深度測試結果	106
圖 5-33 不同墨水於 PDMS 模具 PMMA 基材量測	107
圖 5-34 使用 PEDOT:PSS 轉印圓點圖形結果	107

圖 5-35 轉印 PEDOT:PSS 不完整處之觀察.....	108
圖 5-36 使用導電銀膠轉印圓點圖形結果.....	108
圖 5-37 轉印 EPG 510 光阻於紅銅上做為蝕刻擋罩，並使用 FeCl ₃ 蝕刻 五分鐘所得結果.....	109
圖 5-38 濕式轉印與乾式轉印製程成型視窗.....	109
圖 6-1 P3HT 結構圖.....	119
圖 6-2 OTFT 作動介紹.....	119
圖 6-3 導電銀膠中奈米銀線交錯狀況 SEM 圖.....	119
圖 6-4 PEDOT 分子結構圖.....	120
圖 6-5 轉印用汲極/源極模具.....	120
圖 6-6 預計完成之 O-TFT 元件.....	121
圖 6-7 製作完成之 ITO 閘極.....	121
圖 6-8 HP4338B 四點探針平台.....	122
圖 6-9 量測不同材料與旋塗轉速下，介電層電容-頻率結果.....	122
圖 6-10 三種作為介電層之有機材料旋塗於 ITO 薄膜上後之情況.....	123
圖 6-11 AFM 表面粗度量測結果.....	123
圖 6-12 使用奈米銀膠轉印 TFT 之 D/S 電極之結果放大圖.....	124
圖 6-13 使用 PEDOT:PSS 轉印 TFT 之 D/S 電極結果.....	124
圖 6-14 使用 P3HT 轉印半導體層於 PMMA 介電層上之結果圖.....	124



第一章 導論

微元件製作技術之開發隨著科技的進步與各種先進產品需求與日遽增而更加重要。包含顯示器、手機、數位攝影、生物檢測元件、光纖通訊等產品，都不斷朝向輕薄短小與可攜式的目標開發與應用，因此如何利用較低價、大量、快速的製程技術來製作所需之元件成為產、學界亟欲開發之課題。目前的微型元件因為其特定功能性，因此常包含複合式多層之結構，例如電晶體元件(圖 1-1)同時包含導電層、半導體層與絕緣層，以作為電子元件之”開關”；又例如陣列式之手機相機微型鏡頭元件(圖 1-2)需包含透鏡、光圈等多層結構；亦有人提出多層光柵結構，藉著各層材料折射係數之差異而給予該光柵元件特殊功能(圖 1-3)。這些元件之傳統製作過程都較為複雜，且往往因為溫度、材料、製程氛圍等因素而提高製作成本。例如以半導體製程製作電晶體，會因製程中的高溫導致無法應用於軟式基材上。而多層光柵元件的製作，使用傳統塑膠相關製程製作則會有製程複雜、耗時的問題。有鑒於多層複合式元件重要性與日俱增，近來產學界無不克盡心力的朝向應用高分子塑膠材料製作複合式多層元件，以期能藉由質輕、量大、價格低等優勢來取代傳統微機械加工、矽製程與微機電等方法。

1.1 多層結構製作技術介紹

基於無機材料之多層微元件製程有許多，例如一般製作 TFT 之方法乃使用五道光罩搭配對位製作；而手機相機微型鏡頭也利用類似概念，搭配 dicing 製作出一顆顆的鏡頭。然而這類方法最大缺點在於製程複雜性高，且高製程溫度與撓曲性差也是無機製程之缺點，一般 TFT 的製程可見於圖 1-4。

使用高分子材料製作多層微結構已被產學界發展多年，主要製作方法為紫外光固化(UV-curing)成型技術(圖 1-5)以及微接觸轉印法(micro contact printing, μ CP)，這些製程優點在於應用範圍廣，已被廣泛的探討與發表，主要的應用為製

作薄膜電極、生物微流道等。然而紫外光固化技術應用於多層微結構製作最大的缺點在於製作之結構具有殘留層，必須經過額外的處理以去除殘留層(圖 1-6)。而微接觸轉印技術雖然可以直接製作無殘留層之微結構，然而此技術受限於轉印墨水與基材之材料，因此無法廣泛運用(詳細介紹可見於第二章)。

1.2 應用塑膠高分子材料轉印技術優勢

如同前節敘述，使用塑膠高分子材料的好處在於 1. 製程溫度低，可應用於軟式塑膠基板上，製作軟性電子元件(flexible electronics)，2. 材料價格低，可降低產品成本，3. 製程彈性大。本研究室已針對高分子材料之製程，包含射出成型，熱壓成型以及紫外光固化成型等製程進行多年深入的研究，但皆僅限於單層微元件之製作。

以往所提出之多層元件製作方式往往必須經過複雜的前處理或者後處理程序，或者必須受限於轉印材料等。因此雖然時至今日，多層奈米尺寸之結構已經可以被製作出來，然而仍然無法廣泛的被各界所應用。

本實驗室張致遠學長於 2006 年提出使用轉印製程製作液晶顯示器中濾光片之黑色矩陣[1]，其製程概念如圖 1-7 所示，此概念即結合紫外光固化成型與轉印成型技術。此方法於 1996 年被哈佛大學 Whitesides 教授的研究團隊證實可以製作出多層堆疊的結構[2]。然而無論使用刮刀[1]或者噴氣搭配 PDMS[2]進行多餘光固化樹脂之刮除皆無法有效去除殘留層，仍須仰賴額外的後製程以移除多餘的殘留層。

本研究主要以開發轉印製程為目標，其概念如圖 1-8 所示。此方法乃將預先塗佈於模具微結構頂端之”墨水”(ink)，藉著表面能的差異轉印至基材上並固化。此製程之主要優勢為 1.製程單純，僅需一個轉印步驟即可完成；2.轉印結果無殘留層，不須額外後處理；3.可製作多層結構元件；4.材料相容性高。基於以上優勢，搭配自製的定位系統，本研究所開發之轉印製程即可應用於製作多層附

合式元件，包含有機薄膜電晶體、微型鏡頭陣列以及多層光柵元件。

1.3 有機薄膜電晶體元件

本論文以開發有機薄膜電晶體元件作為微轉印製程製程之應用。薄膜電晶體(thin film transistor, TFT)時常做電子元件之「開關」，藉由偏壓(voltage bias)來控制元件之開關，藉此控制電子元件之作動。薄膜電晶體元件廣泛的運用於平面顯示器，感測器以及電子標籤等領域。一般而言，薄膜電晶體包含閘極/介電/半導體/汲極與源極等四層，其汲極/源極以及半導體這兩層皆可用微轉印製程的方式製作。

有機薄膜電晶體(organic field effect transistor, OTFT)元件乃利用有機材料製作電晶體元件，由於有機材料的可塗佈性與成型後之可撓曲性，因此有機薄膜電晶體元件具有應用於軟性基材的潛力。

1.4 研究動機與研究架構

傳統製作高分子多層微元件技術往往會有殘留層(residual layer)的產生，因此在製作特殊功能的結構，例如導電結構，特殊光學結構等，會造成許多限制，而需仰賴較複雜的方式來移除殘留層。然而以往去除殘留層的方法，例如利用反應離子蝕刻(reactive ion etch, RIE)，以及利用複合式模具(hybrid mold)進行結合奈米壓印與光微影(combined nanoimprint-and photolithography, CNP)等技術，卻往往因為蝕刻不易控制、模具不易製作、設備昂貴以及會危害有功能性之高分子有機材料等缺點而無法廣泛應用於去除殘留層。

本研究主軸為開發無殘留層之微結構轉印技術，並應用此技術於多層圖型之製作，並轉印有機薄膜電晶體各層材料，以證明此技術之實用性。本研究共分為五個課題：第一部分利用光微影與蝕刻之方法製作出具有特定圖形與深度之模具，並且針對微影與蝕刻參數進行探討。接著利用製作好的模具進行軟模翻製，

以進行接下來的轉印製程。第二部分則是針對微結構轉印時各製程參數對軟模之影響進行應力模擬，具體分析微結構轉印時模具變形狀況，以避免轉印時由於模具變形過度導致”collapse”現象，而產生殘留層。第三部分則是利用翻製好的模具進行無殘留層之微結構轉印，以避開一般移除殘留層之步驟。第四部份則是利用此一製程概念製作出傳統製程難以製作之多層且無殘留層之微結構元件，展現出此製程之應用性與優勢。本研究之最後一部分則是將此一多層轉印之技術應用於轉印有機薄膜電晶體元件線路與材料，以驗證此一製程。

1.5 論文架構

本論文第一章概略介紹研究動機與研究主題與方向。第二章介紹相關文獻，包含高分子結構轉印技術，以及 OTFT 相關元件製作技術。第三章介紹實驗初步設置，並介紹本研究之初步製程，探討黃光、微影與蝕刻製程。第四章分析轉印製程中，PDMS 模具受力變形之狀況。第五章介紹微結構轉印製程之開發，並探討多層圖形轉印。第六章探討利用轉印製程製作 OTFT，並進行相關參數探討。第七章為本論文之總結與未來相關之研究發展。

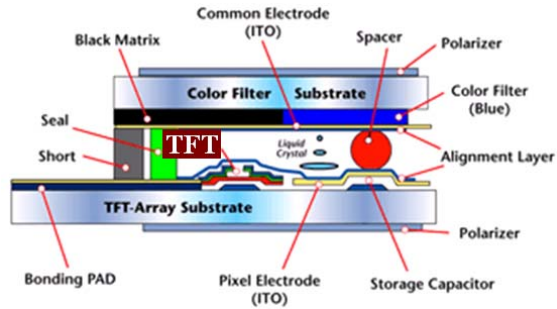


圖 1-1 應用於液晶顯示器之薄膜電晶體 TFT(from AUO)

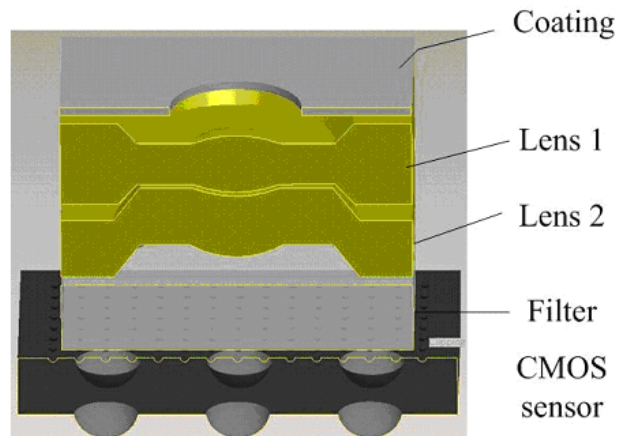


圖 1-2 手機相機微型鏡頭元件之多層結構

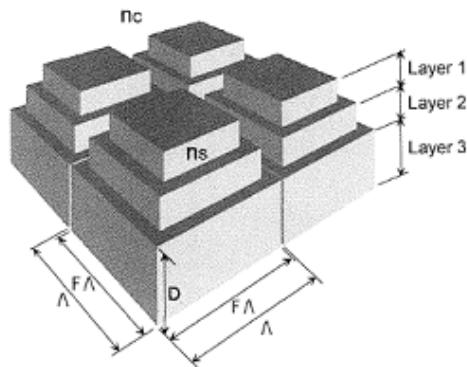


Fig. 2. Model used in calculation of the PMMA SWG.

Table 1. Filling factors F and grating depth D.

Layer	Depth (nm)	Filling factor
1	34.286	0.60478
2	38.095	0.80000
3	83.810	0.98000

圖 1-3 多層光柵結構(Y. Kanamori et. al, 1999)

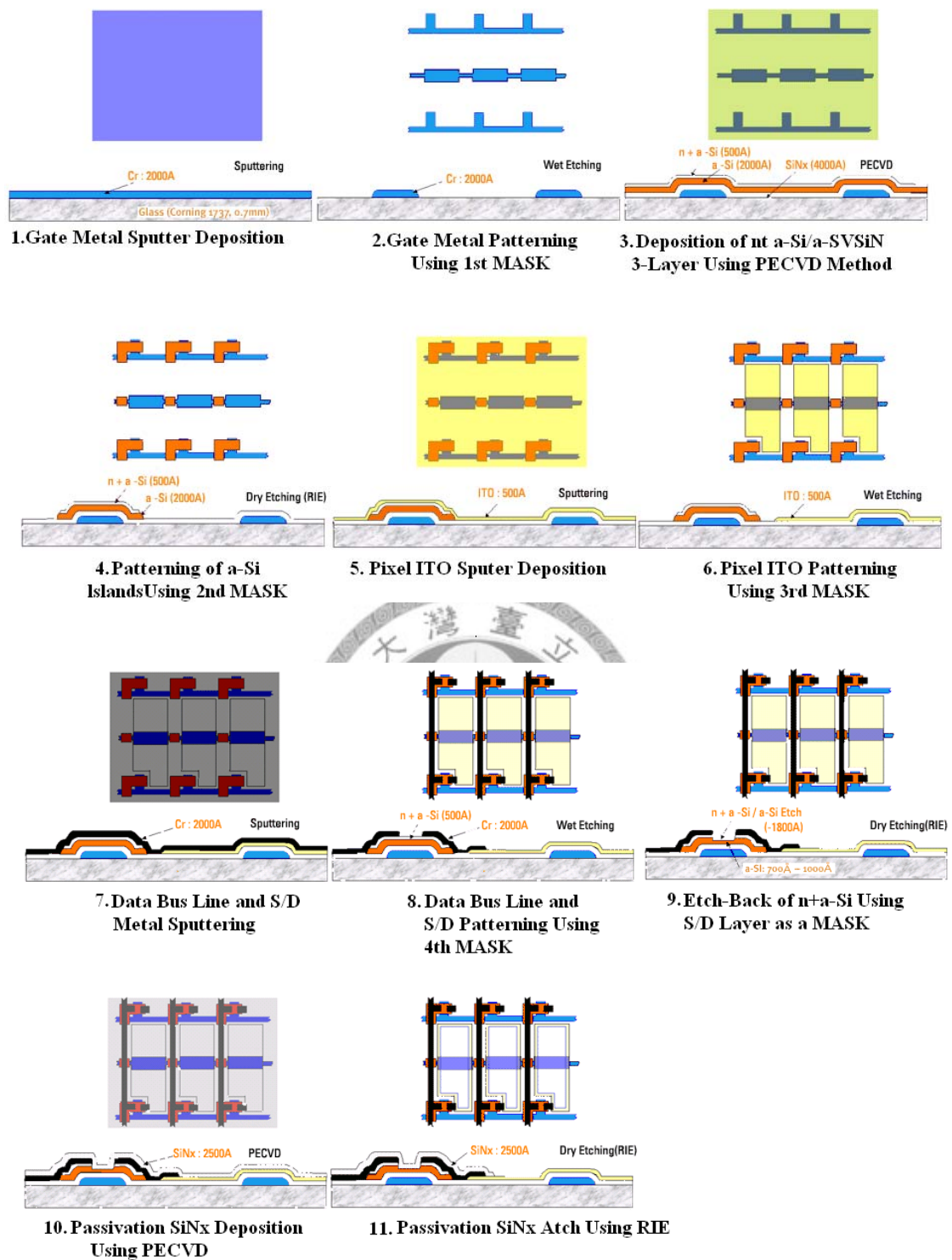


圖 1-4 TFT 陣列製程

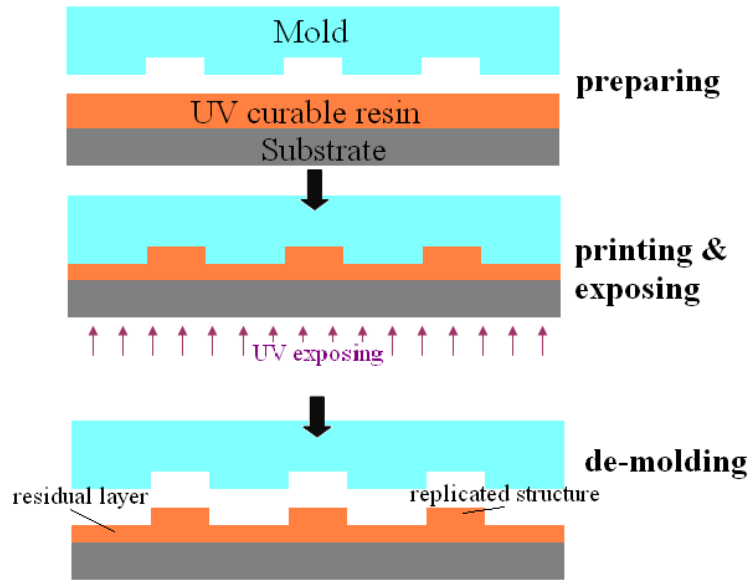


圖 1-5 UV 光固化製程

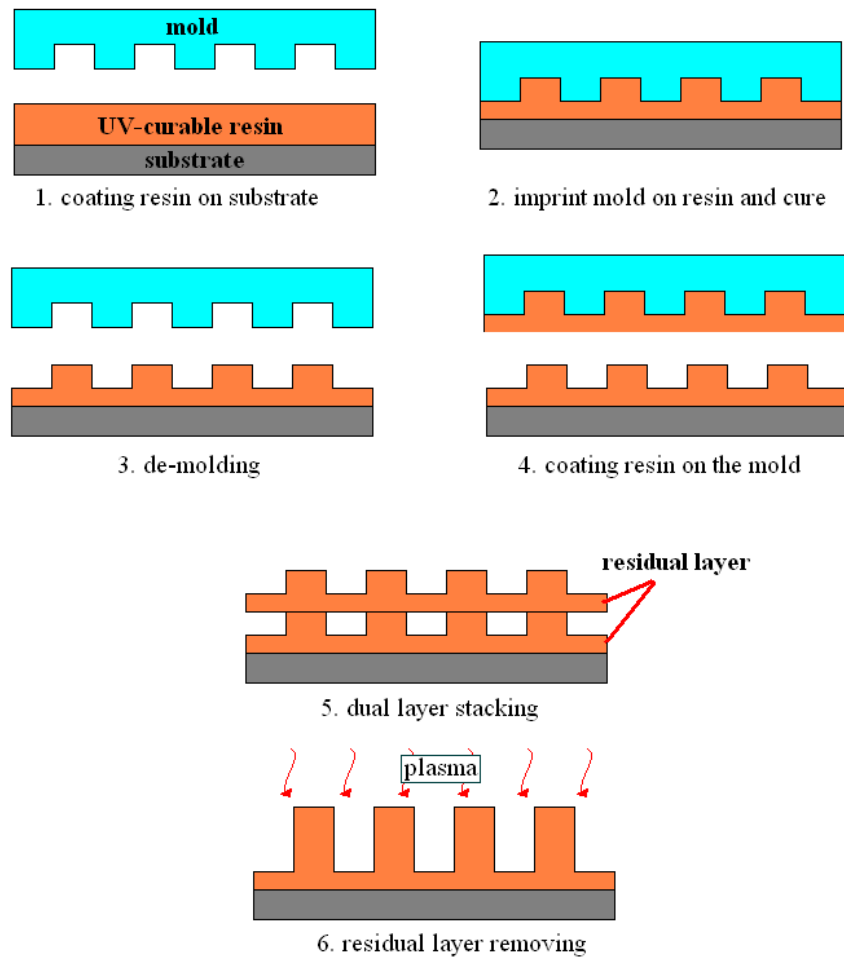


圖 1-6 以紫外光固化技術搭配電漿去除殘留層製作多層結構示意圖

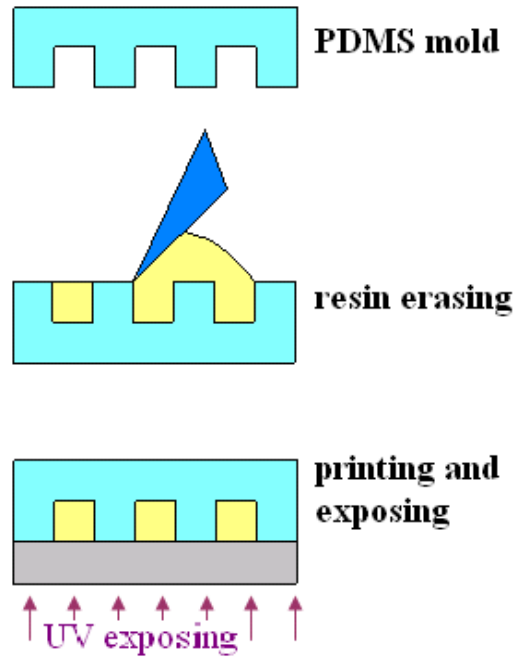


圖 1-7 刮刀刮除輔助轉印成型製程示意圖[1]

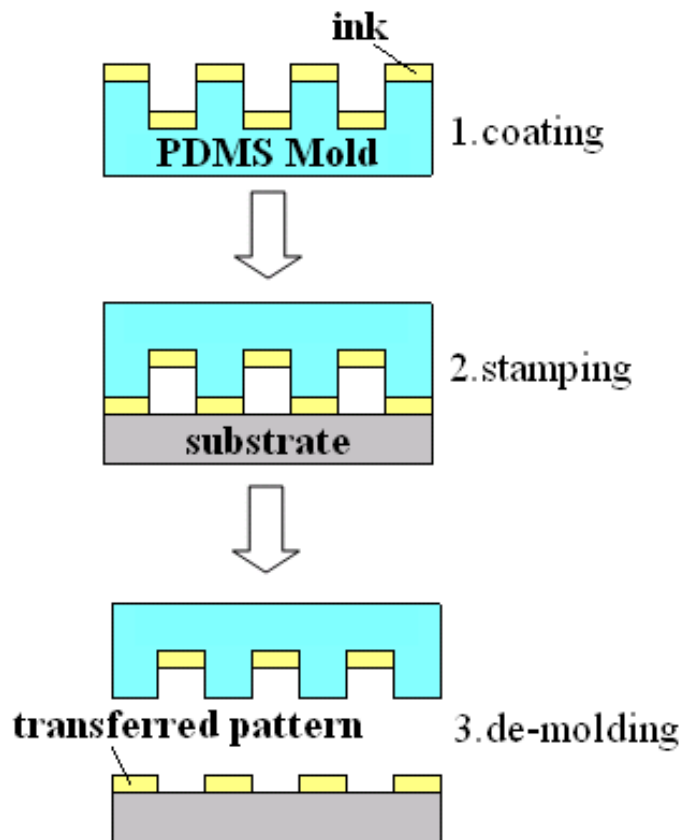


圖 1-8 本研究所開發之轉印製程概念示意圖

第二章 文獻回顧

2.1 結構轉印技術

轉印技術從西元前 255 年即被應用於官方文件之「簽名」之用，主要有五種方式，分別為浮雕(relief)、凹刻(intaglio)、微影(lithography)、網板印刷(screen)與噴墨(ink-jet)等[3]，製程概念示意圖可見於圖 2.1。浮雕方式即轉印模具突起之部位，一般而言使用軟式之橡膠模具。凹刻方式則是為浮雕方式反過來，及轉印下凹部位之表面。微影技術則是利用化學定義出可以吸附墨水、以及不能吸附墨水的平面，藉此轉印圖形。網板印刷即讓墨水通過有特定圖案的模版，得到特定之圖形。噴墨方式則是利用噴墨頭來定義圖形，也是這五種技術中唯一非接觸式的圖形轉印方法。

除了上述的轉印技術之外，微接觸轉印(micro contact printing, μ CP)的開發也提供了一個準確定義轉印元件之方法。Kumar 等人於1993年提出利用軟模轉印硫醇(alkanethiol)之自我組裝材料(self assembled monolayer, SAM)在金的基板上[4]，其轉印製程如圖2-2所示。Yueh-Lin Loo 等更於2002年左右利用此一機制轉印奈米尺寸的結構，稱之為奈米接觸轉印(nano contact printing, nCP)，其機制與 μ CP類似，差異在於利用塗佈有金之PDMS軟模轉印至含硫醇基之基材上[5]，如圖2-3。該團隊並利用此一方法製作具有良好性能之有機薄膜電晶體元件[6][7]。雖然無論是 μ CP或者nCP都可以準確的定義欲轉印之圖形，但材料的選擇卻限制了此兩種技術之功能，僅能應用於蝕刻擋罩，或者導電電極之轉印。

另外還有一種轉印技術為應用毛細現象之微模造技術(micromolding in capillaries, MIMIC)[8]，其製程示意圖如圖2-4所示。此製程類似所謂的凹刻轉印技術。首先利用光阻定義圖形，再用PDMS製作出有凹洞之模具。將PDMS均勻緊密的貼合於基材上，利用於PDMS上所開之孔洞對欲成型之模穴倒入光阻進行

充填，並照光固化。此製程可製作出小於1微米，然而製程時間長，且光阻材料比較浪費，皆為此製程之缺點。

2.2 浮雕轉印技術

針對本研究欲使用之浮雕轉印技術，Hong 等人於 2008 年提出[9]利用方向 $\{1\ 0\ 0\}$ 矽晶圓蝕刻出之結構翻製材料為 PDMS 之金字塔結構，藉著轉印壓力的調配可以得到不同尺寸之微點狀結構，可應用於生醫領域之蛋白質與細胞、神經元之連結。為了在 PDMS 模具上塗佈很薄的墨水，此研究團隊利用熱蒸汽的方式進行塗佈，並且搭配應力分析模擬來驗證金字塔狀應用於微小圓點轉印之優勢，見圖 2-5。

Meitl 等人則在 2006 年時針對 PDMS 軟模轉印之能力進行研究[10]，所使用的模具為平整之 PDMS。該團隊提出藉著改變 PDMS 拔模速度之差異，可以控制 PDMS 與待轉印結構之間的黏著力，進而達到結合結構與複合結構之製作(圖 2-6)。該研究並且證明此方法除了應用於單晶矽元件之外，也可應用於轉印雲母、石墨甚至是花粉等材料，然而此方法是否適用於有黏滯性的光阻材料，仍然有待進一步之研究。

2.3 多層結構元件轉印技術

關於多層微結構轉印的方法有許多種，本節將專注於討論各界針對高分子材料多層轉印方法之開發，並簡單列出其結論。

Bao 等人於 2002 年提出利用 SiO_2 模具，搭配表面活性劑 (surfactant) 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl-trichlorosilane 來翻製奈米尺寸之微結構 [11]。並指出藉著調控欲轉印材料厚度 (film thickness) 與底基材結構寬度 (distance between features) 與溫度，可以轉印出連續的圖案圖 2-7a 或者僅轉印圖案於基材之突起處圖 2-7b，並使用 O_2 RIE 來去除殘留層。該研究並指出不同之轉印材料，

其對於基材結構寬度之極限也不同。例如 PMMA 材料於基材間格略大於 3 微米就只能轉印結構於基材突起處(圖 2-7c)，相反的，PC 材料則可轉印連續的結構於基材上(圖 2-7d)。同時，該研究也利用此方法製作多層之交錯型結構(圖 2-7e)。

對於多層微結構之轉印方式，開發奈米轉印技術(nanotransfer printing, nTP)之 Rogers 與其團隊利用金作為材料，搭配平整度佳之 PDMS 軟膜與自組裝材料(SAM)轉印出具有殘留層之多層 grating 結構[12](圖 2-8)。

Xu 等人則是搭配犧牲層(sacrificial film)與奈米壓印(nanoimprint lithography)技術來製作結構(圖 2-9a)。其使用之模具為 Si，轉印材料為 PMMA，犧牲層則利用鋁[13]。該團隊指出利用犧牲層方法，可以避免傳統奈米壓印用機械方式脫模所造成之表面粗糙與結構破壞等缺點。犧牲層的脫模方式乃利用 HCl 蝕刻之化學方法進行脫模，可增進複製結構之完整性與表面平整度。該團隊並搭配 O₂ 電漿移除單層奈米壓印所產生之殘留層，並且利用堆疊的方式進行多層微結構之翻印技術(圖 2-9b)。

多層結構之轉印技術也時常被應用於微流道之製作[14]，主要是因為搭配 grating 的模具可以輕易的形成微流道所需之通道(channel)。Reano 等人利用對光阻 SC1813 進行奈米壓印，利用壓印所形成之 grating 作為犧牲層，在該 grating 上沈積 SiO₂，並對整個試片施予高壓 O₂ 電漿以移除作為犧牲層之光阻 SC1813，得到微流道結構，其製程可見於圖 2-10a。由於有 SiO₂ 作為支撐層，因此在進行多層微流道轉印的製程時可承受最高 8MPa 之轉印壓力，所轉印之多層微流道結果如圖 2-10b 所示。

Nakajima 等人則利用溫度差異控制(thermo-differential process, TDP)的方式來進行反轉印製程[15]。所謂反轉印製程(reversal imprint lithography, RIL)即利用如文獻[11]的方法，將欲轉印之材料塗佈於模具上，再利用各種參數控制表面能，將有塗佈於模具之材料轉印於基材上。Nakajima 等人藉著控制上下待轉印材料(PMMA)之溫度差異(圖 2-11a)來進行多層微結構轉印。此方法之優勢在於可解決

多層壓印時下層結構遭壓扁(depress)的狀況，實際結果可見於圖 2-11b。最後該圖對並利用此方法轉印三層之結構(圖 2-11c)。

2.4 有機薄膜電晶體元件介紹

自從 Tsumura 與 Koezuka 於 1986 年製作出第一個有機薄膜電晶體(organic thin film transistor, OTFT)[16]以來，各界於有機電晶體的製作有長足的進展。OTFT 為一廣泛應用於電子相關領域之「開關」元件，藉著偏壓(voltage bias)之控制來對 OTFT 元件進行開關，進而控制電流之通過與否。

傳統的電晶體製作過程需要較高之製程溫度，因此不可能製作於軟式之塑膠基材上面。然而近來軟性電子(flexible electronic)之發展與需求日漸深入、龐大，包含主動式陣列液晶顯示器(active-matrix liquid crystal displays, AMLCDs)、主動式陣列發光二極體(active-matrix organic light-emitting diodes, AMOLEDs)、電子紙(electric paper)、有機感測器、有機太陽能電池無限辨識系統(radio-frequency identification, RFID)等，因此發展低溫製程之有機薄膜電晶體元件就變成了極為重要的課題。

有機電晶體相較於傳統電晶體之差異乃在於，有機材料具備有可溶於化學溶劑之特性，使其有機會於較低之溫度下塗佈於軟性的塑膠基材上，且相較於傳統無機的電晶體元件更具備了大面積與低製作成本之優勢，有機電晶體與單晶矽薄膜電晶體、多晶矽薄膜電晶體之比較可見於表 2-1[17]。

2.4.1 薄膜電晶體之作用原理

薄膜電晶體之結構分為頂接觸式(top-contact)與底接觸式(bottom contact)，頂接觸式即主動層頂部與電極接觸，底接觸式則是主動層之底部與電極接觸，如圖 2-12。其最主要功用有如電子線路之「開關」，藉由偏壓來決定電流是否通過該薄膜電晶體，進而控制目標元件。當閘極(gate)之電壓與源極(source)、汲極(drain)

相同時，此時主動層(active layer)如同一層不導電的介電層一般，使整個電晶體處於關閉的狀態(off state)。然而當一偏壓(biasing)施加於閘極時，介電層就扮演如同電容的角色，主動層則負責用於傳遞源極與汲極之間的電流流動，此時的主動層處於激態(accumulate)，而整個電晶體則是呈現「開」(on)的狀態。

當電晶體呈現「開」的狀態時，主動層於源極與汲極之間距離(即通道，channel)傳遞電荷之方式依主動層之半導體材料不同而有差異。當半導體材料為 p-type 半導體時，傳遞之介質為電洞(正電荷)，此時閘極需為負偏壓(biased negatively)；反之若為 n-type 半導體時，則傳遞之介質為電子(負電荷)，此時閘極之偏壓需為正偏壓(biased positively)。

為了製作性能佳之薄膜電晶體，有幾個關鍵因素需要考慮，包括高的輸出電流，好的開/關速度以及「開」、「關」狀態狀態差異大。為了達到上述三點的要求，載子移動率(carrier mobility)、臨界電壓(threshold voltage)與開/關狀態電流比(on/off current ratio)等因素都需被考慮。一般而言，藉由觀察量測之 I-V 圖可計算出上述之參數。

薄膜電晶體基本之汲極電流關係式為

$$(I_{SD})_{lin}=(W/L)\mu C_i(V_{SG}-V_T-V_{SD}/2)V_{SD} \quad (1)$$

其中 $(I_{SD})_{lin}$ 為線性區之汲極電流，L 為汲極/源極之間通道(channel)之長度，而 W 則為汲極/源極電極本身之寬度， μ 即載子移動率，單位為 $cm^2/V\cdot s$ ， C_i 為介電層每單位面積之電容， V_T 為臨界電壓， V_{SD} 與 V_{SG} 為汲極、閘極相對於源極之電壓。

由於汲極電壓較小，因此通常會被忽略，汲極電流之關係是可簡化為

$$(I_{SD})_{lin}=(W/L)\mu C_i(V_{SG}-V_T)V_{SD} \quad (2)$$

當汲極電壓逐漸變大至超越閘極電壓與臨介電壓差異時($|V_{SD}| > |V_{SG}-V_T|$)，電晶體進入飽和工作區(saturation regime)，由於電晶體受激態(accumulation mode)夾止(pinch-off)，導致汲極電流之飽和，因此關係式可改寫為

$$(I_{SD})_{sat}=(W/2L)\mu C_i(V_{SG}-V_T)^2 \quad (3)$$

由以上關係式可知，如欲增加汲極電流，電極寬度、半導體材料的載子移動率、介電層之介電性都需要增加，而通道長度則需減少。

薄膜電晶體之開/關速度受到臨界電壓(V_T)影響，臨界電壓即量測欲將電晶體由「關」轉換為「開」的狀態所需之電壓，然而由於此數值被半導體-介電層之介面影響，並不好評斷與控制，因此大部分仍以載子移動率(μ)以及開/關狀態電流比(I_{on}/I_{off})這兩個因素當作評斷該電晶體好壞之標準。

2.4.2 有機半導體材料

1970 年代日本化學家白川英樹(Hideki Shirakawa)與美國賓州大學化學家 Alan G. Macdiarmid、物理學家 Alan J. Heeger 發現導電高分子，並因導電塑膠之成就於西元 2000 年獲得諾貝爾化學獎。由於導電高分子具有半導體材料之特性，因此具有取代以往三十幾年利用單晶矽(monocrystal silicon)與非晶矽(amorphous silicon)化合物作為半導體材料之潛力。

有機半導體材料之好壞對於有機薄膜電晶體功能影響很大。電荷載子(carrier)於半導體材料中的傳遞方式乃利用「跳躍」機制(hopping mechanism)。對於 p-type 半導體材料而言，由於電洞(holes)數量大於自由電子(electrons)數目，因此偏向傳遞電洞，反之對於 n-type 半導體材料而言，則因為自由電子數目大於電洞，因此藉由傳遞自由電子進行電荷的傳遞。

目前所發展出來之有機半導體材料多是以小分子及寡聚物為主。小分子如 pentacene(Pn)，其載子傳移動率(carrier mobility)可達 $1.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [18]；而寡聚物如 α,ω -dihexyl-hexathiophene 之載子傳輸速率則可達 $0.13\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [19]。而在高分子材料方面，僅 R.H.Friend 等於 1998 年發表具高度規則度之 regioregular Poly(3-hexylthiophene)，即 P3HT 之載子傳輸速率可達 $0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [20]。

較常使用的有機半導體材料可見於圖 2-13[21]，當高分子材料具有低氧化(low oxidizing)與高還原電位(high-reducing potentials)之特性時，較適合作為

p-type。而目前有機半導體材料較常被利用的皆為 p-type 型，圖 2-13 中藍色的材料皆為 p-type 半導體材料，其中又以 pentacene(Pn)與 poly(3-alkyl thiophene)(P3HT)最常被各界運用。

雖然 p-type 材料較多，但是像發展 CMOS 元件時需要 p-n junction，n-type 半導體材料之發展仍然勢在必行。一般而言使用較強的拉電子基團 (electron-withdrawing groups)來改變有機半導體材料，例如-CN，-F 與-Cl，來降低材料之混層軌域中，最低能量的電子未填軌域的能階(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)，增加材料電子注入(electron injection)與電子傳輸 (electron transport)特性，以利用於 n-type 之功能。圖 2-13 中之紅色部分即兩種 n-type 之有機半導體材料，一般而言 n-type 之載子移動率較差，然而 kimberly C. Dickey 等人[22]利用丙酮、己烷與二氯乙烷等材料改變等材料對 TES ADT(圖 2-13g)進行處理，使材料重新結晶，得到的載子移動率可高達 $0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上。

2.5 有機薄膜電晶體(OTFT)製程相關文獻

有機薄膜電晶體製程之開發與研究專注之課題包含使用新的製程製作 OTFT、改進以往製程製作性能更佳之 OTFT、針對 OTFT 之單一層(例如導電層，半導體層或者介電層)進行研究與改善，最後就是應用新的材料來製作 OTFT 以改進其性能，然而此課題偏向化學，因此於本論文中不予探討。

2000 年時 Kim 利用所謂「冷銲」(cold-welding)的方法來製作有機發光二極體(OLED)之電極[23]，其製程示意圖如圖 2-14a，利用平整金屬表面之間所生之金屬鍵結(metallic junction)，來移除事先塗佈於有機層，但不想要的部分。此方法最大的好處為利用非化學的物理方法製作出電極的圖案，避免化學機制對於有機材料之傷害，由圖 2-14b,c 也可看出利用此方法可清楚定義出圖形之邊緣。

Park 等人則藉著轉印 P3HT 材料的方式來製作 OTFT 之主動層[24]，並且搭配雙介電層:polyimide(PI)、SiO₂ 與金屬電極，製作出載子移動率 $0.02\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，

I_{on}/I_{off} $10^3\sim 10^4$ 之 OTFT (圖 2-15a)。此研究利用軟性之 PC 基材，並用 PDMS 模具搭配適當之表面處理，因此可以得到不錯性能之，且可撓曲之 OTFT 陣列(圖 2-15b)。

Loo 利用微接觸轉印(μ CP)方式搭配薄片 PDMS 製作 OTFT[25]。其製程如圖 2-16，利用旋塗方式製作厚度 25-50 微米之 PDMS 於 PET 基材上，並於 PDMS 表面定義出金的汲極、源極圖形，最後藉著平鋪的方式與化學接合之方式把金電極轉印於事先製好之閘極/介電層/半導體層的上方完成 OTFT 之製作。此研究同時進行機械量測，證明所製作出來 OTFT 之結構強度與穩定性佳。

熱映象(thermal imaging)技術是一乾式添加的製程[26]，杜邦公司(DuPont)於過去十幾年來已經利用此技術製作許多商品，杜邦公司的研究員 Blanchet 等人利用此技術製作有機薄膜電晶體[27]，如圖 2-17a 所示，首先貼合兩個彈性之基材，其中上基材為多層之施者(donor)，而下層則為受者(receiver)，藉著雷射打到高分子基材轉換成的熱能使有機材料分解成為汽態，將 donor 上的結構轉換至 receiver 上。此方法可以快速定義大面積、微米尺寸之結構(圖 2-17b)。然而高溫製程導致材料的選擇有所限制。

Salleo 等藉著表面能的調控，藉著毛細管現象之作用，讓模具凹的部分無法複印至基材上，而溶液之溶劑則會被 PDMS 模具吸收。因此利用此方法不需要固化的步驟，且僅模具突起處有轉印到，形成無殘留層之轉印機制[28](圖 2-18a)。此研究也利用這個方法製作薄膜電晶體元件，結果如圖 2-18b。然而利用毛細作用製作的方法雖然可以清楚定義圖形，且無殘留層，然而仍有無法使用在疏水性材料上以及不適合用於製作單一圖形之結構等缺點。

Li 等利用轉印 PDMS 模具突起處之 poly(3,4-ethyl enedioxythiophene / poly(4-styrenesulphonate) (PEDOT/PSS)製作 OFTF 之導電電極(圖 2-19)，搭配熱蒸鍍上 pentacene 半導體層，得到載子移動率大於 $0.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之 OTFT[29]。

Park 等也利用轉印軟模具突起處於基材上，不同的是此研究轉印的是有機

半導體材料 pentacene(Pn)[30](圖 2-20)。該團隊利用 poly(urethaneacrylate)即 PUA，作為模具進行轉印。使用 PUA 的原因是因為相對於 PDMS 具有較高之機械強度。利用轉印的製程的主要好處，在於可避免 lift-off 製程對於有機材料之破壞，同時節省製作手續。該研究同時利用表面能之測定來控制轉印機制，藉此對整個轉印機製作探討與改進。

Zhang 等人也利用類似轉印的製程製作 OTFT[31]，使用的方法乃將 Au 電極藉著濺鍍(sputter)或者電子束蒸鍍(e-beam evaporation)的方式製作於模具上，並對於塗佈有紫外光固化樹脂(UV-resin)之基材進行壓印與曝光。該文獻指出未被壓印到的光固化樹脂由於與空氣中的氧作用之關係並不會固化(尤其對於這類型之薄膜情況)，經由脫除為固化光阻之步驟，汲極與源極就製作完成。最後再分別旋塗半導體層、介電層與銀膠(silver paste)完成 OTFT 之製作(圖 2-21)，其製作出來之 OTFT 載子移動率為 $0.0016\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，開關電流比 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 為 10^2 。

近來許多 OTFT 相關研究利用 ITO 或者 NiO_x 作為閘極，搭配有機半導體材料作為主動層，主要是為了能夠製作透明的 OTFT 元件。然而利用此方法製作出來的 OTFT 元件載子移動率與透光度(25%-30%)總是低於無機氧化物所製作出來的 TFT。Cao 等人指出載子移動率與透光度較低的原因是來自於無機材料與有機材料之間的接觸不佳，產生較高之蕭基障壁(Schottky barriers, SBs)，因此該團隊提出利用單壁奈米碳管(single-walled carbon nanotube, SWNTs)作為 OTFT 的電極 [32]圖 2-22a。其實驗結果顯示製作出來的 OTFT 其透光度於各光波長下皆較多晶矽($\alpha\text{-Si}$)製作出來的 TFT 佳，且其載子移動率可達 $0.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上，其製作結果可見於圖 2-22b。同時該研究也指出製作出來之薄膜電晶體經過彎折時，其載子移動率並無太大改變(圖 2-22c)。

2.6 文獻總體回顧與研究創新

總結以上探討之文獻，在多層微結構轉印機制的部分，殘留層的去除都必

須仰賴額外的製程(如:RIE, lift-off),除了增加製程步驟,設備成本以外,移除殘留層之步驟並無法避免傷害到欲留下之結構。移除式去除結構殘留層之方式除了會對微結構尺寸與精確度造成傷害之外,許多製作 OTFT 的文獻更指出可能影響到有機材料之化學性質,甚至破壞脆弱的有機材料,因此開發無殘留層之微結構轉印技術具有相當之價值。

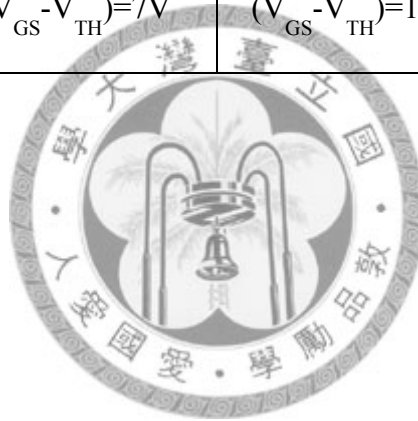
OTFT 製程相關之文獻則多注重於元件性質之改進與有機材料之運用,轉印方式之研究則專注於表面品質改善,鮮少針對轉印機制的本身進行探討。

本研究依據前人之相關研究,結合「蝕刻製程」、「PDMS 轉印製程」、「多層堆疊技術」、「有限元素模擬製程」等課題來開發無殘留層之多層微結構轉印技術,並且藉著轉印多種材料以展現此製程可應用範圍於廣度。最後藉著轉印導電高分子材料嘗試製作 OTFT 元件,藉著參數之調控,證明利用轉印至成可製作出性有機薄膜電晶體。



表 2-1 OTFT 與 α -Si TFT 及 poly-Si TFT 之比較 [17]

TFT	Amorphous Si	Poly-Si	Organic
Status	Mature	Development	Research
TFT type	N-TFT	N-TFT or P-TFT	P-TFT or N-TFT
Mobility (cm^2/Vs)	0.1-1.0	50-200	0.005-3
Uniformity	Good	Poor	Unknown
Stability	Poor	Good	Unknown
Cost	Low	High	Very low
$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$>10^6$	$>10^6$	10^3-10^8
Size and voltage to drive $10\mu\text{A}$ (Gate dielectric is 300nm and channel length is $5\mu\text{m}$)	channel width = $92\mu\text{m}$ $(V_{\text{GS}} - V_{\text{TH}}) = 7\text{V}$	channel width = $10\mu\text{m}$ $(V_{\text{GS}} - V_{\text{TH}}) = 1.5\text{V}$	channel width = $181\mu\text{m}$ $(V_{\text{GS}} - V_{\text{TH}}) = 25\text{V}$



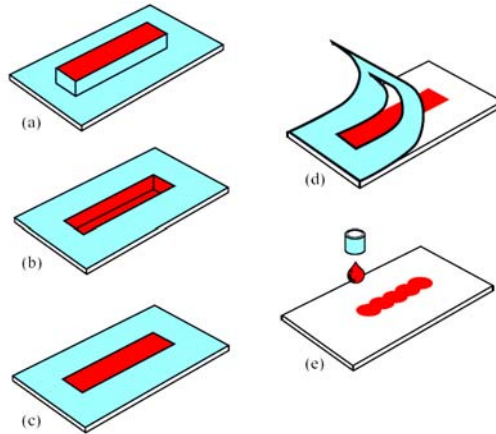


圖 2-1 五種轉印技術之示意圖，藍色部位是轉印之單元，而紅色則為墨水。(a) 浮雕(relief)、(b)凹刻(intaglio)、(c)微影(lithography)、(d)網板印刷(screen)與(e)噴墨(ink-jet) [3]

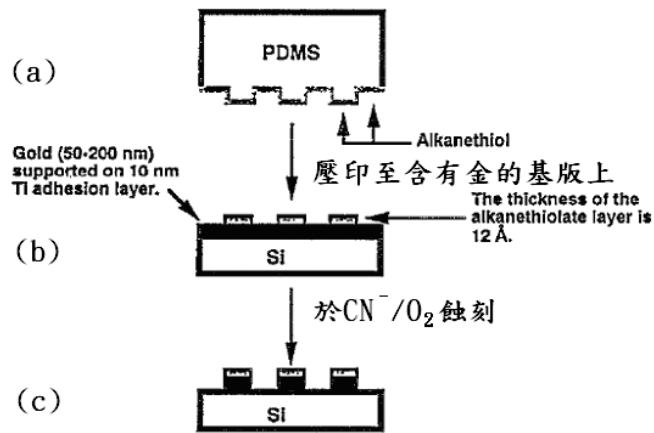


圖 2-2 微接觸轉印(micro contact printing, μCP)製程示意圖 [4]

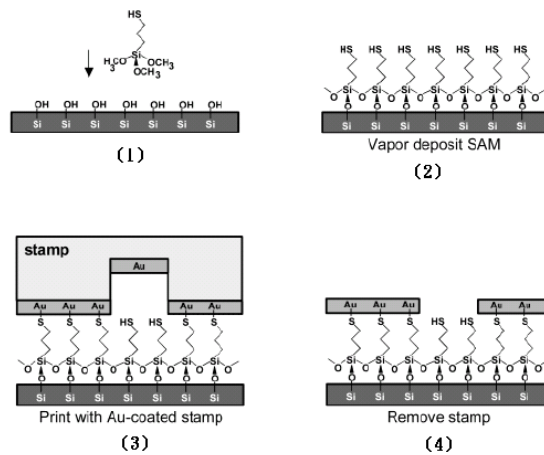


圖 2-3 奈米接觸轉印(nano contact printing, nCP)製程示意圖 [5]

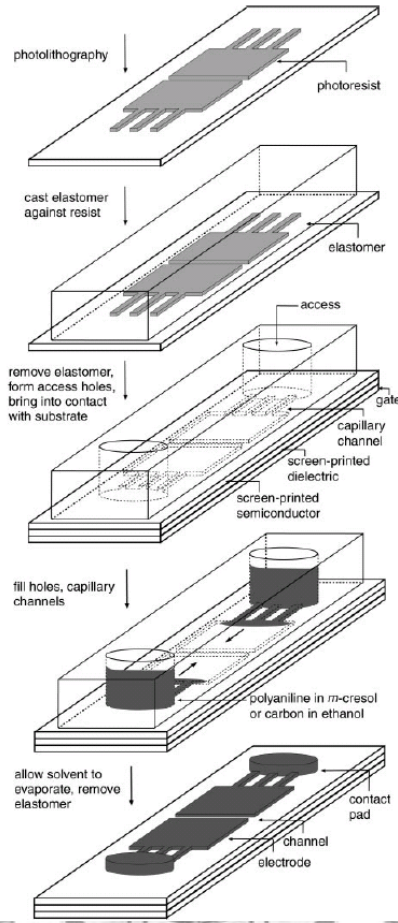


圖 2-4 應用毛細現象微模造技術(micromolding in capillaries, MIMIC) [8]

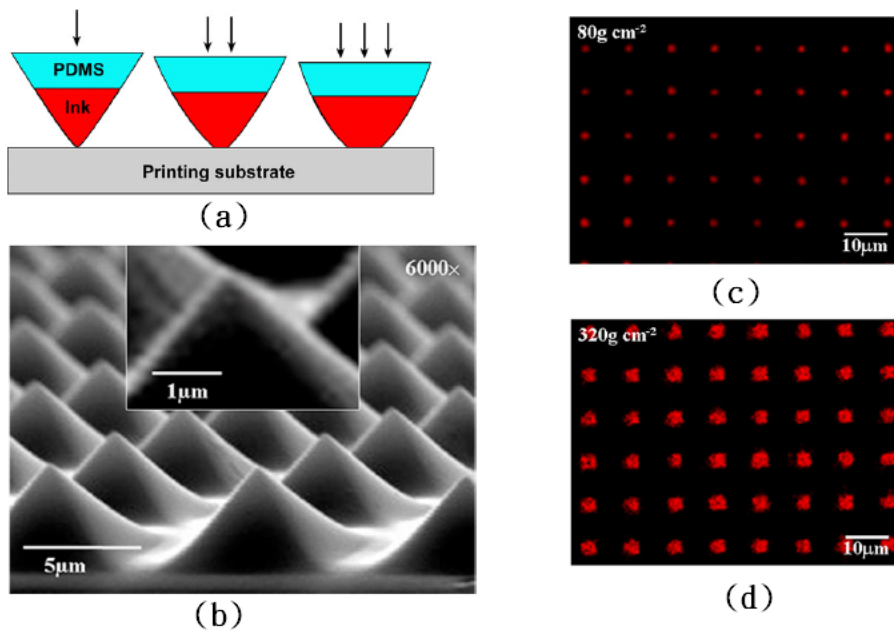


圖 2-5 利用金字塔狀結構進行浮雕轉印微小點狀圖形。(a)轉印示意圖 (b)PDMS 金字塔狀模具 (c)低轉印壓力之結果，紅色為墨水 (d)高轉印壓力之結果 [9]

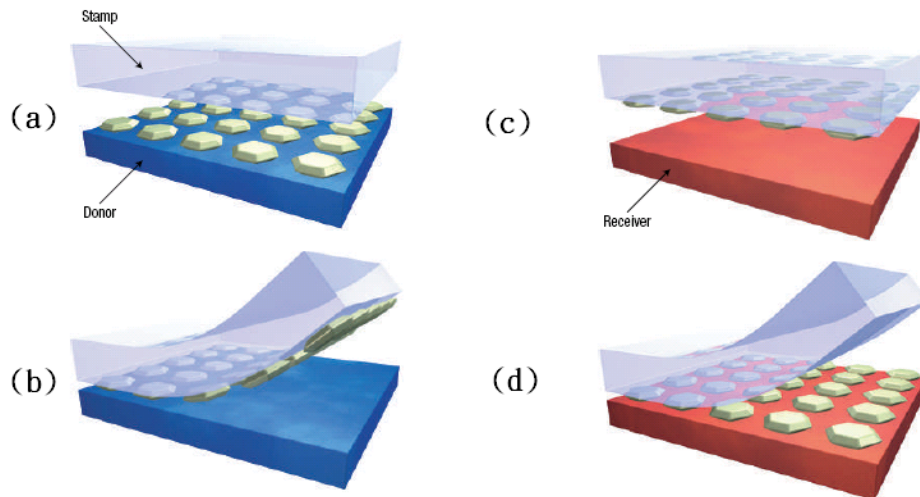


圖 2-6 速度控制 PDMS 黏著力示意圖，步驟分別為 (a) (b) 在基板上製作好元件，並貼上平整之 PDMS，快速拔除，此時 PDMS 與結構間具有高的黏著力 (c) (d) 平放黏有結構之 PDMS 於欲放置之基材上，並緩慢拔除 PDMS 模，此時 PDMS 與結構之間黏著力小，因此結構附著於基材上 [10]。

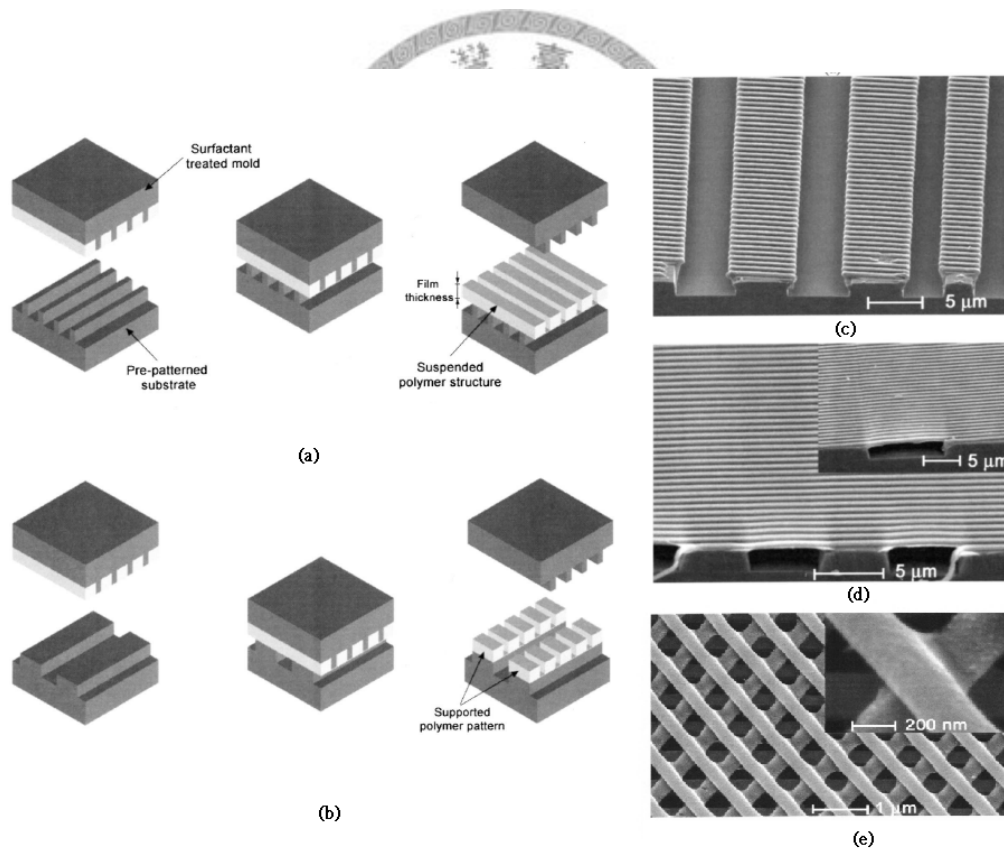


圖 2-7 高分子材料之多層轉印可藉轉印之材料性質、材料厚度、基材結構尺寸以及轉印之溫度等參數控制轉印型態。(a) 轉印出連續之圖型 (b) 緊轉印圖型於基材突起處 (c) PMMA 材料僅能轉印於突起處 (d) PC 材料可轉印連續結構 (e) 多層交錯是結構轉印。[11]

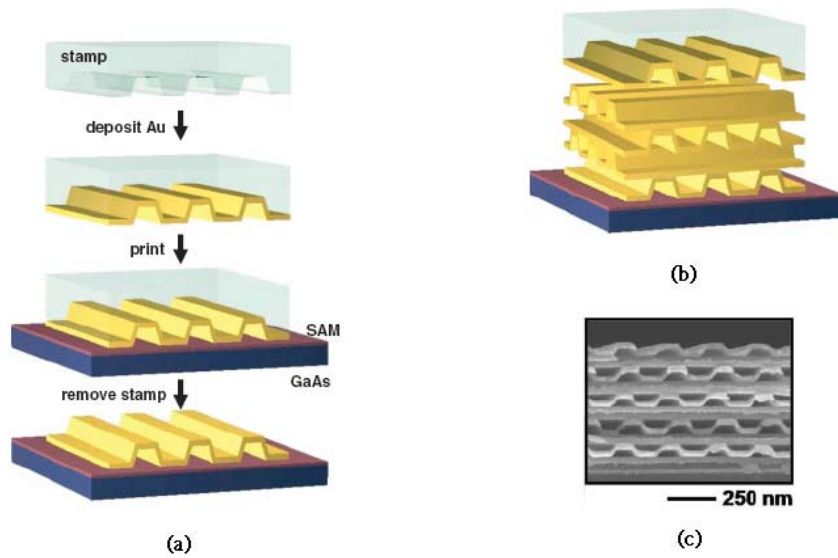


圖 2-8 奈米轉印技術應用於多層結構之轉印。(a)奈米轉印技術之製程 (b)多層結構轉印之示意圖 (c)轉印結果之SEM圖。[12]

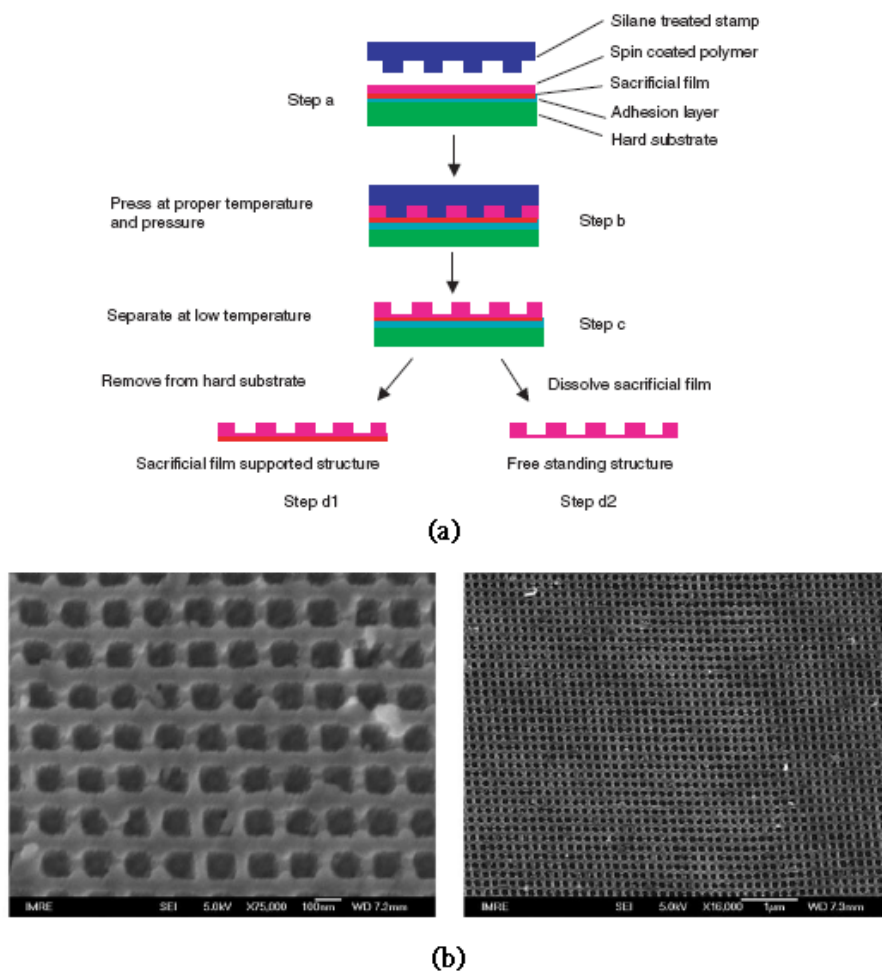


圖 2-9 利用犧牲層搭配奈米壓印方式製作結構 (a)可製作具有較硬犧牲層背板與單純壓印出來結構之元件 (b)利用此方法製作 PMMA 之雙層交錯結構 [13]。

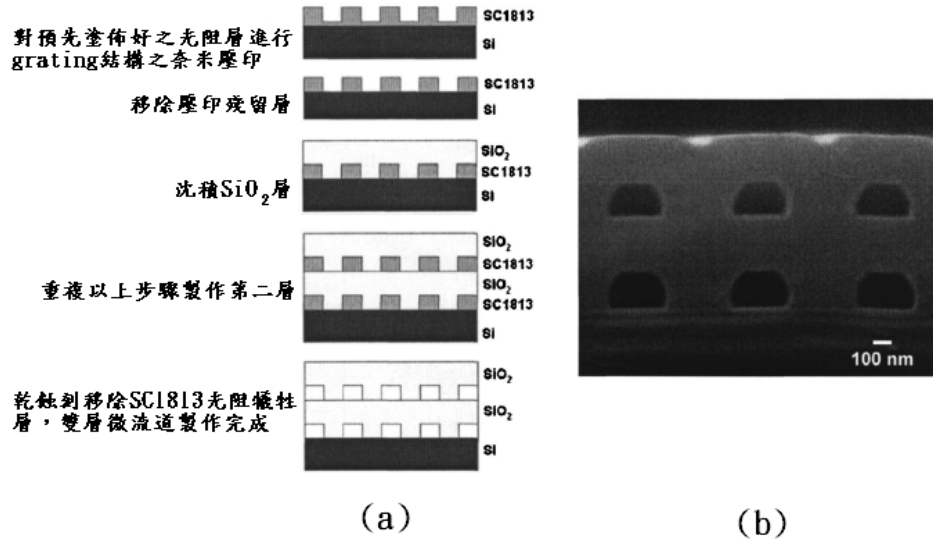


圖 2-10 利用光阻作為犧牲層進行多層微流道製作 (a)製程示意圖 (b)雙層微流道製作完成之 SEM 照[14]。

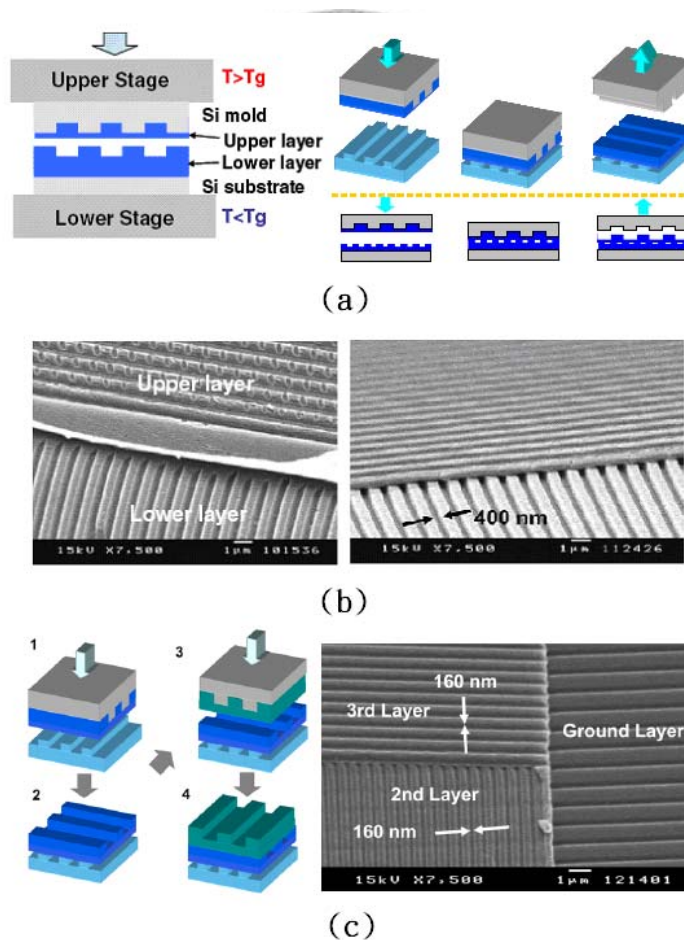


圖 2-11 應用 TDP(thermo-differential process)反轉印製作多層結構 (a)左為 TDP 示意圖，又為多層結構製作示意圖 (b) 右圖 TDP 反轉印與左圖之傳統反轉印結果顯示 TDP 反轉印可避免下層結構被壓扁(depress) (c)三層結構製作[15]。

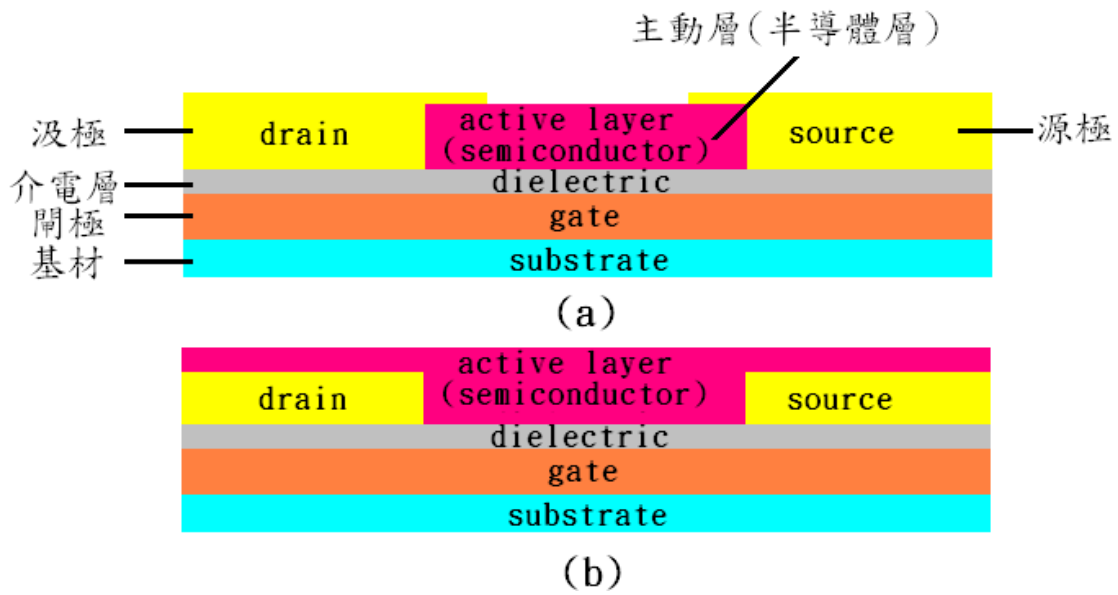


圖 2-12 薄膜電晶體 (field effect transistor, TFT) 結構示意圖 (a)頂接觸式(top contact) (b)底接觸式(bottom contact)

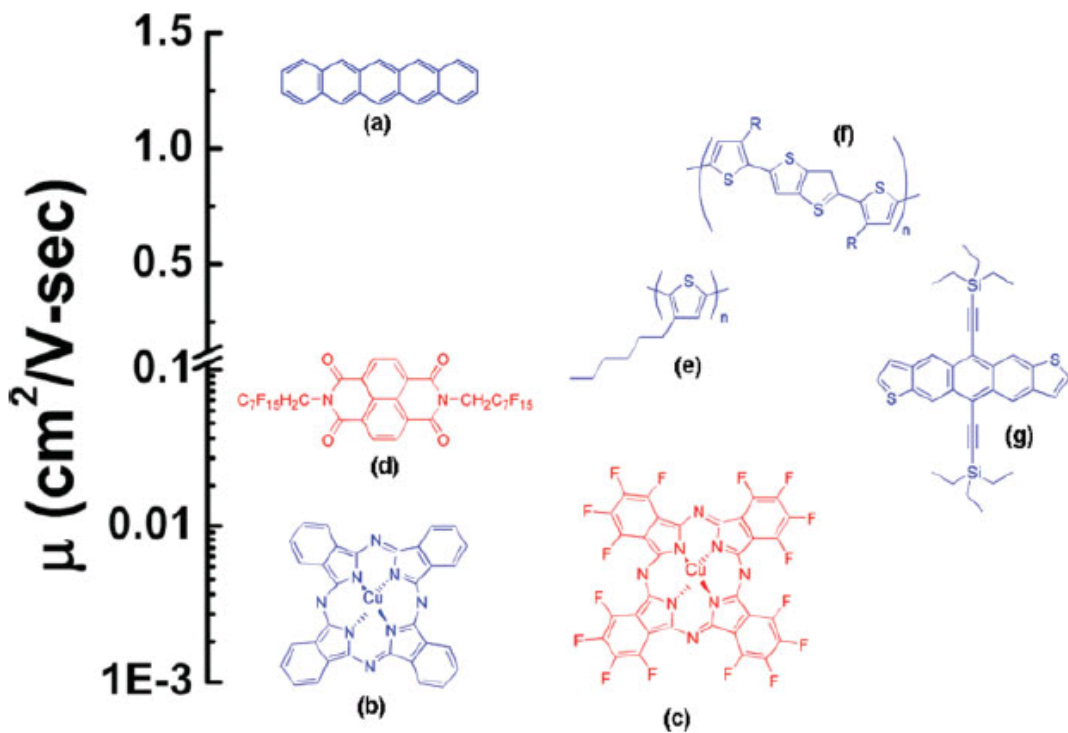


圖 2-13 常見之有機半導體材料 (a)pentacene (b) copper phthalocyanine, CuPC (c) fluorinated copper phthalocyanine, FcuPC (d) fluorinated naphthalene diimide, F-NDI (e) regioregular poly(3-hexyl thiophene), P3HT (f) poly(2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene), PBTBT (g) triethylsilyl ethynyl anthradithiophene, TES ADT.

[21]

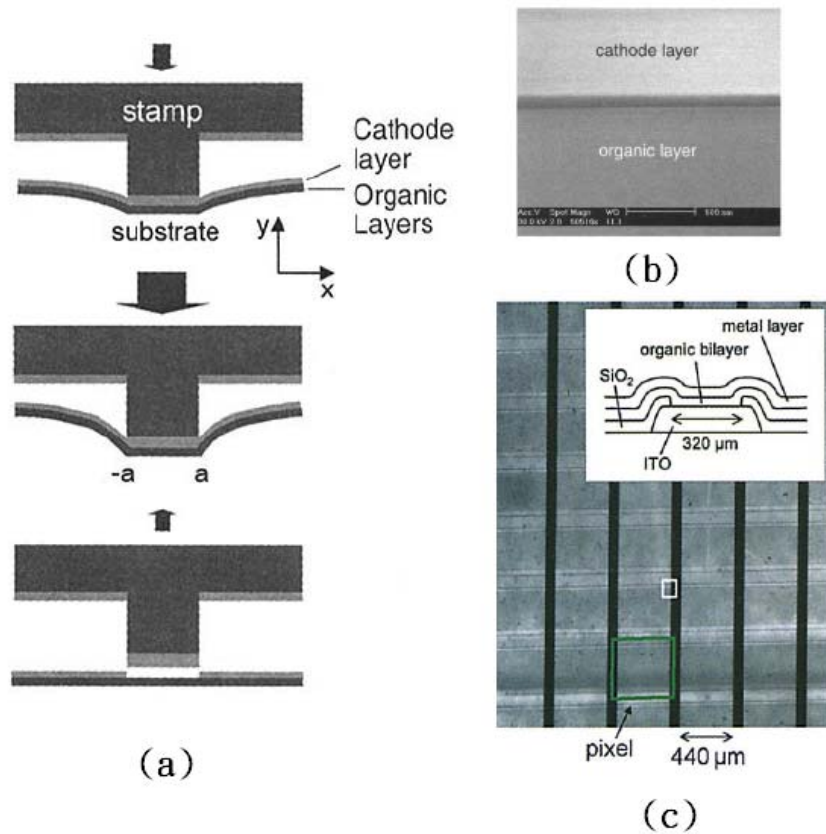


圖 2-14 利用冷鐸(cold-welding)技術製作 OLED 之電極 (a)製程圖示 (b)(c)利用 cold-welding 技術可清楚定義金屬電極層 [23]

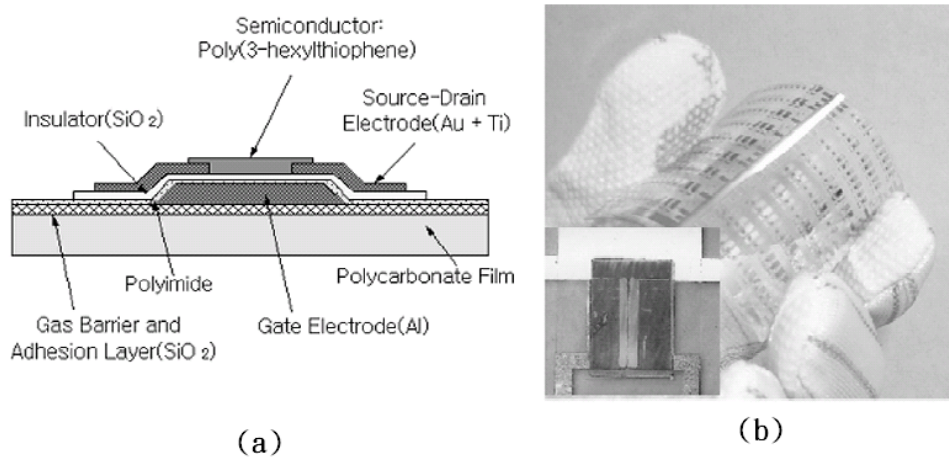


圖 2-15 利用 PDMS 模具轉印 P3HT 作為 OTFT 之主動層 (a)結構與各層材料 (b)製作完成之可撓曲 OTFT [24]

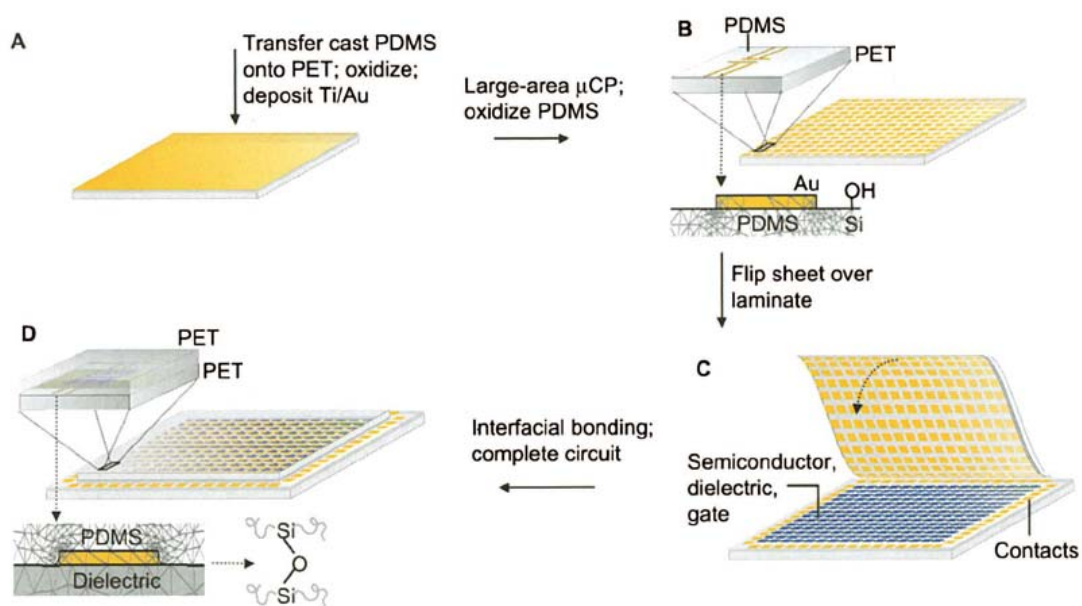


圖 2-16 利用微接觸轉印製程搭配薄片 PDMS 製作 OTFT 之金電極 [25]

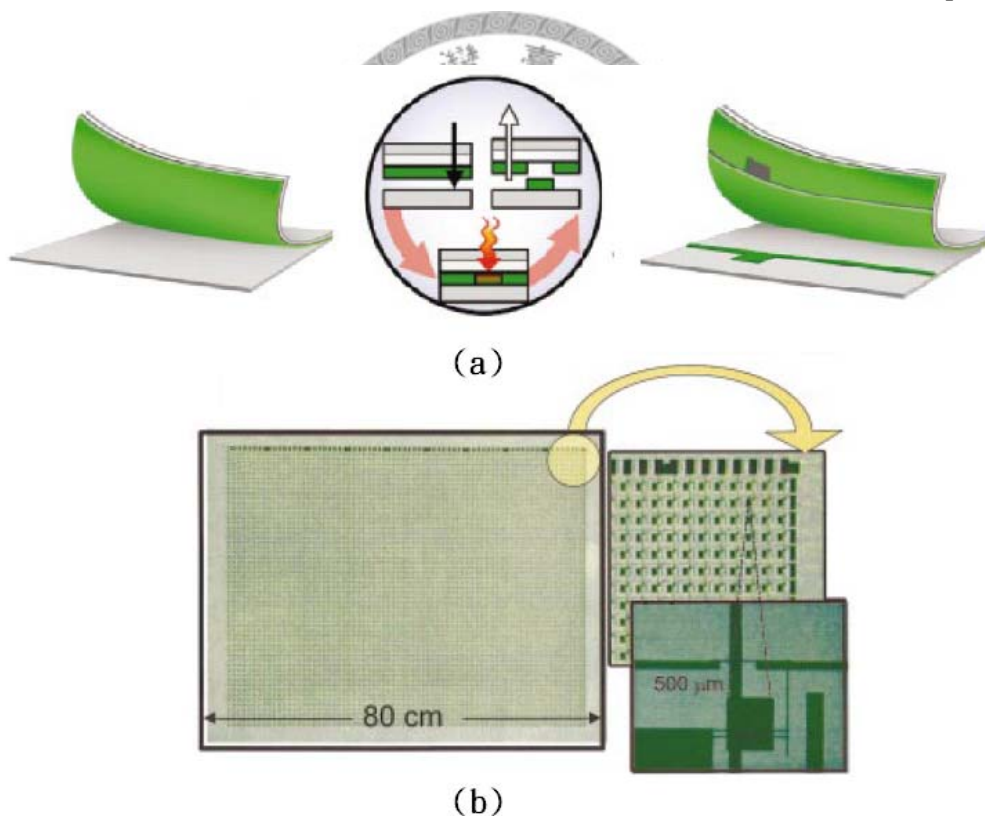


圖 2-17 利用熱映象(thermal imaging)技術製作 OTFT (a)製程示意圖 (b)利用熱映象技術所製作出來之 OTFT 陣列[27]

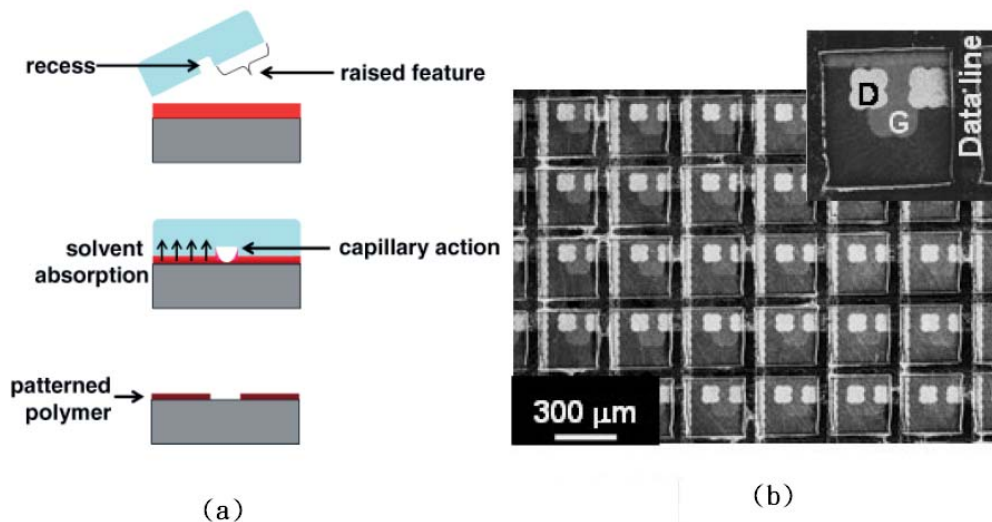


圖 2-18 利用毛細現象(capillary action)製作無殘留層之微結構 (a)製程原理 (b)製作出來之有機薄膜電晶體[28]

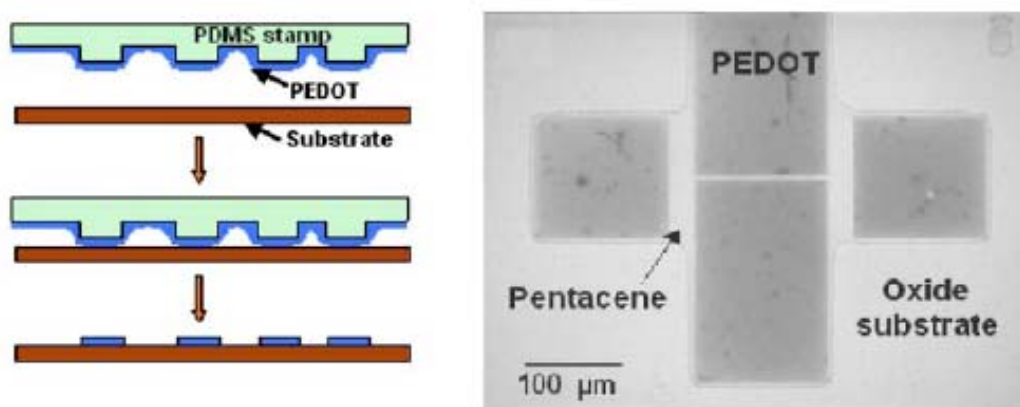


圖 2-19 利用 PDMS 模具與轉印技術製作 OTFT 之電極，左圖為製程示意圖，右圖則為製作出來之頂接觸式(top contact)OTFT[29]

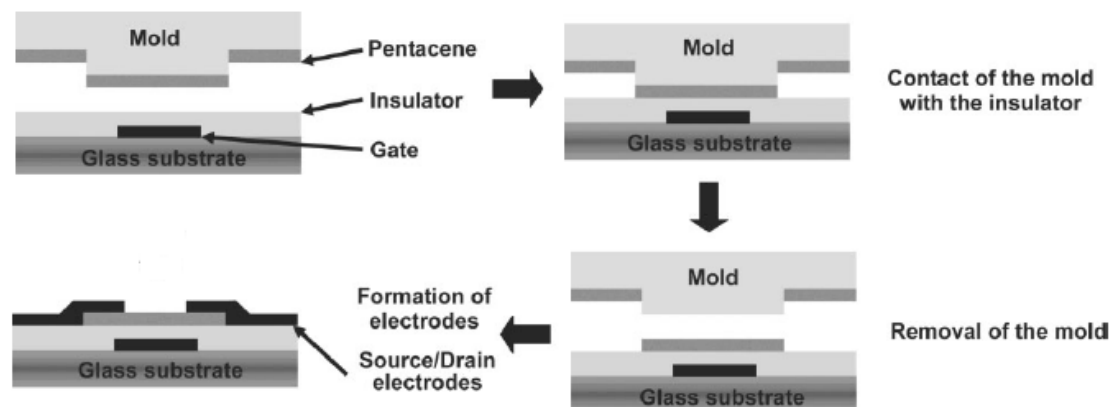


圖 2-20 利用 PUA 模具與轉印技術製作 OTFT 之半導體層之製程示意圖[30]

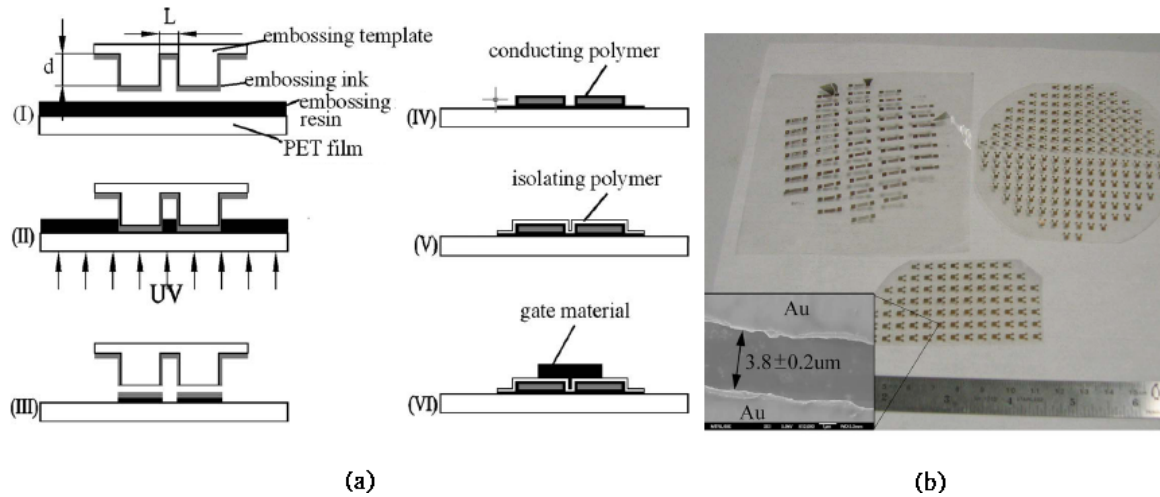


圖 2-21 利用金作為電極，搭配光固化壓印製程製作 OTFT 元件 (a)製程示意圖 (b)製作出來的電極陣列照[31]

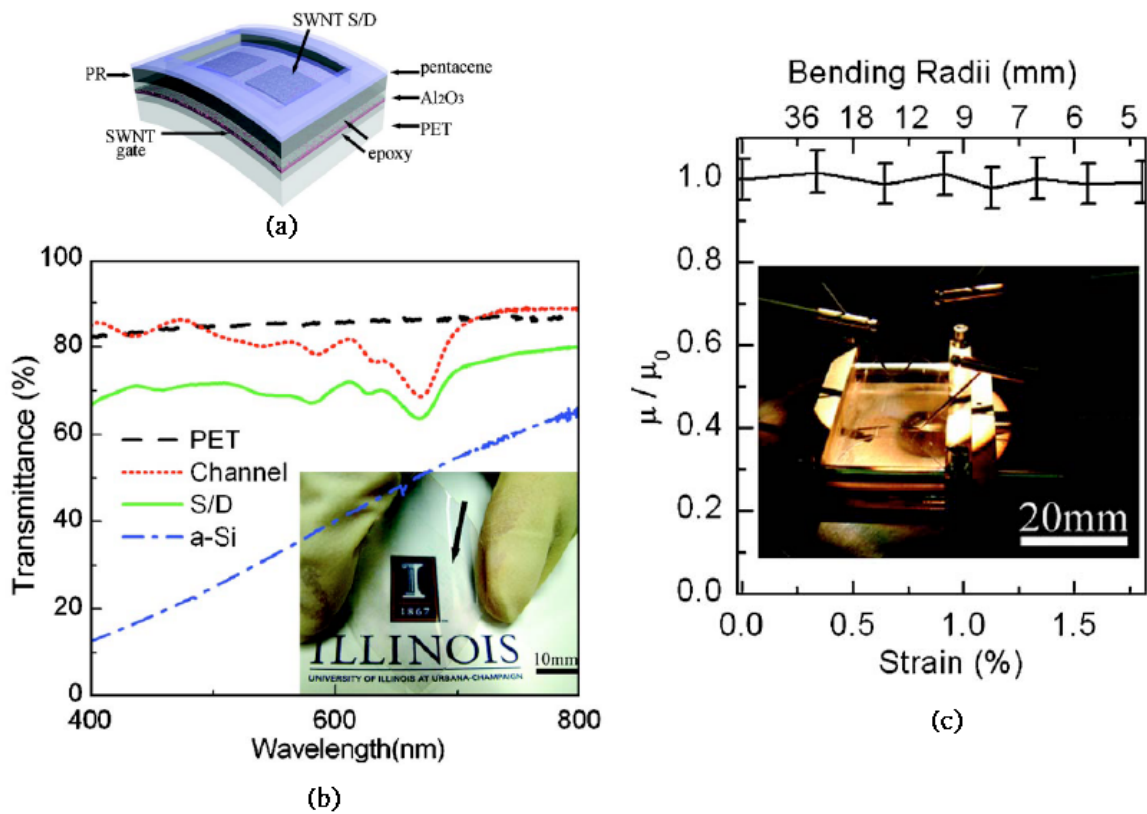


圖 2-22 利用單壁奈米碳管(SWNTs)作電極搭配 pentacene 作為主動層之 OTFT (a) 元件結構圖 (b)製作出來的 OTFT 透光性比多晶矽(α -Si)所製作出來的 TFT 佳 (c) 製作出來的 OTFT 經過拉伸(數據)與彎折(圖片)測試，載子移動率影響不大[32]。

第三章 實驗流程與初步製程探討

本章首先介紹本研究之總體流程，接著針對本研究之前段製程，包含微影、蝕刻、PDMS 軟式模具製作以及 ITO 薄膜蝕刻製程之建立進行探討。第一節介紹本研究實驗之流程、方法；第二節介紹微影、蝕刻製程之基本概念；第三節則介紹微影與蝕刻製程之初步測試結果，並進行製程探討；第四節介紹 PDMS 軟膜翻製。第五節則介紹本研究所用之 ITO 薄膜，以及薄膜蝕刻之實驗與探討。

3.1 實驗流程與方法

本實驗之進行共分五階段，分別為：

- a. 利用微影(lithography)、蝕刻(etching)製程進行金屬模具製作，並且利用 PDMS 翻製軟式模具。同時測試銻錫氧化物 (Indium Tin Oxide, ITO) 薄膜之蝕刻，以作為 OTFT 之閘極使用。
- b. 為了對轉印機制進行更詳細完整的探討，本研究運用有限元素法(finite element method, FEM)分析微結構轉印製程中，軟式模具之特性，給予轉印製程參數之建議，並提供有價值之數據以供參考。
- c. 使用軟式 PDMS 模具進行單層微結構轉印製程之開發，藉製程參數之控制與模具之設計，對微結構轉印製程進行深入探討。
- d. 多層轉印製程之建立。採用堆疊的方式進行多層轉印之研究與探討。
- e. OTFT 元件之製作。此部分之研究範疇包含了有機半導體材料與導電材料轉印製程開發，光罩設計以及元件特性之量測。

3.2 光微影與蝕刻法製程介紹

3.2.1 試片前處理工作

本研究針對三種金屬材料進行蝕刻比較，分別為市售之紅銅以及鏡面不鏽鋼，以獲得最佳之模具材料選擇。

實驗前之試片清洗步驟為：水洗→熱脫脂→水洗→酸洗→水洗

- 熱脫脂—五分鐘(DC-F20 熱脫脂劑，錠祈國際)

熱脫脂之使用目的為去除金屬表面之油污，以及有機物附著等汙染。DC-F20 為一中鹼度之脫脂劑，適合使用於各式金屬。不含消泡劑，加熱至 40°C 以上時，泡沫會被有效的抑制，適用於各種清洗方式。

使用方式為將調配好之熱脫脂液放入熱浴中(圖 3-1)，加熱至 50°C，可觀察到此時脫脂液會從透明變成混濁，浸泡試片五分鐘後，以逆滲透水沖洗約一分鐘即可進行接下來的步驟。

- 酸洗—五分鐘(10% 稀硫酸)

為了將金屬表面之氧化物去除，並進行微蝕作用(micro etching)以增加試片表面粗糙度，增進之後光阻塗佈之附著力，因此進行酸洗之步驟。

將試片置入預先調配好，濃度 10% 之稀硫酸，等待五分鐘後，以逆滲透水沖洗約一分鐘。沖洗完之後的試片必須馬上以高壓氮氣(N₂)吹乾試片，並放置於 110°C 之熱盤(hot plate)上烤乾，以免金屬表面氧化，影響實驗結果。清洗完後的試片，冷卻之後必須馬上進行接下來的實驗，以免與空氣氧化。

3.2.2 光微影製程與蝕刻製程

微影製程之步驟為：塗佈光阻(coating)→軟烤(soft bake)→曝光(expose)→曝後烤(post expose bake, PEB)→顯影(develop)→硬烤(hard bake)，最後再對顯影完

之試片進行蝕刻(etching)及剝除光阻(strip)，其製程示意圖可見於圖 3-2。其製程原理與方法分述如下：

- (1) 塗佈光阻：運用光阻塗佈機(spin coater，圖 3-3)，藉著轉速與旋轉時間的調控均勻的將光阻塗佈於基材上。在旋塗前必須先將光阻用滴管至少蓋住試片八成以上的面積，且必須盡量去除因為滴上光阻所產生之氣泡，以免造成塗佈後試片表面的缺陷。
- (2) 軟烤：軟烤最主要的功用乃將塗佈於試片上光阻之溶劑揮發掉，以免曝光時汙染到光罩，將原本液態之光阻轉換為固態的薄膜。軟烤溫度與時間必須掌握恰當，溫度不足或者時間太短溶劑無法完全揮發，會汙染到光罩；軟烤時間太長或溫度太高則會導致光阻內分子產生交鏈固化，降低光阻對於光的敏感度(sensitivity)，影響曝光品質。
- (3) 曝光：給予光阻適當之曝光量可使光阻之分子產生交鏈固化，然而曝光量太高會由於二次電子、以及螢光等效應而影響到尺寸精確度。若光阻為正光阻，受到曝光的地方會在顯影的步驟被去除；反之若為負光阻，受到紫外光照射之處會產生分子交鏈而留下，未受到曝光處則會被去除。

本研究所利用之曝光機台如圖 3-4 所示，所採取的曝光方式為「接觸式曝光」(contact)，即在曝光時將光罩與塗有光阻之基材接觸。利用此方法之好處為可減少光源不平行對於尺寸精度之影響；然而最大的缺點則是經過多次曝光之後，光罩可能會被汙染。

- (4) 曝後烤：曝後烤主要是為了減少曝光時入射光波穿越光阻到達基材，反射之後所產生之光干涉(interference)效應，並於光阻上產生駐波之現象，如圖 3-5[33]。經過曝後烤的步驟可使光阻結構重新排列，減輕駐波現象。然而曝後烤之時間與溫度必須控制得宜，以免光阻產生交鏈，影響顯影結果。
- (5) 顯影：顯影乃將曝光後未產生分子間交鏈之光阻利用顯影液(developer)去除，顯影屬於一種侵蝕性的製程，因此顯影液濃度、顯影時間及溫度等參數都必

須準確的控制。

- (6) 硬烤：無論光阻所形成之圖案是為了做為蝕刻擋罩層或者直接應用為微結構層，都必須要先經過硬烤的步驟，以去除光阻內剩餘之溶劑、加強光阻與基板的附著力並且增加光阻之強度。
- (7) 蝕刻：蝕刻乃利用光阻作為蝕刻擋罩層，將基材暴露處利用適當之蝕刻液進行深度方向之蝕刻。蝕刻之條件較為複雜，將於往後另行介紹。
- (8) 光阻剝除：運用適當之光阻剝除液可以將試片上已交鏈，顯影未去除之光阻完全的移除。

3.2.3 本研究運用之光阻

光阻(photoresist)為高分子材料，經過適當能量之光源照射之後，會產生分子間的交鏈(cross-link)而固化，因此適合做為蝕刻之擋罩，甚至可直接做為微結構層。光阻之選用必須符合圖型定義能力佳、抵抗蝕刻能力強之特性，本研究選用之光阻型號分別為 EPG 510(永光化工)以及 MT-UV-6002(PRINTEC Corp.)。

- EPG 510(永光化工) – 正光阻

EPG 510 之詳細性質可見於表 3-1，其解析度可至 600nm(圖 3-6)，僅需每平方公分 60 毫焦耳(60mj/cm²)的曝光能量即可使分子產生交鏈，顏色為紅色，十分適合實驗之觀察。EPG 510 屬紅色正光阻，受曝光之區域會於顯影時洗掉。

- MT-UV 6002(PRINTEC Corp.) – 負光阻

MT-UV 6002 之推出主要是為了應用於 PCB 之製作，適合運用於銅製程。本光阻之發展乃希望能取代傳統 PCB 製程所應用的乾膜光阻(dry film photoresist)。MT-UV-6002 與乾膜光阻之比較可見於表 3-2。MT-UV 6002 是藍色的負型光阻，未受曝光之區域會於顯影時被洗除。

MT-UV 6002 黏稠度較 EPG 510 高，工業上運用之塗佈方式為「浸塗式」，乃將處理好之印刷基板直接浸入光阻中，並以特定速度提起。唯受制於設備之因

素，本研究仍使用旋塗之方法塗佈光阻。其結構之解析度較 EPG 510 大，約為 $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ，如圖 3-7。

3.3 微影與蝕刻製程測試結果討論

3.3.1 微影製程

本研究利用 EPG 510 以及 MT-UV 6002 兩種光阻進行曝光顯影之測試，其製程參數如表 3-3 所示。

- a. 塗佈製程：旋塗轉速三種光阻材料接以兩千轉進行，旋塗轉速過高(約 3000rpm)時，EPG 510 以及 MT-UV 6002 兩種皆會因為厚度過薄而無法有效作為蝕刻擋罩。
- b. 曝光製程：本研究利用 power meter(1815-C, Newport, 圖 3-8)進行曝光機台 UV 光之能量量測。根據量測結果，本實驗所使用之曝光機台能量-時間改變參數可繪製成圖 3-9。power meter 讀出之數據單位是 mw/cm^2 ，瓦特與焦耳的單位轉換為： $1\text{w} = 1\text{J}/\text{s}$ ，因此乘上時間可直接轉換為 mJ/cm^2 之單位。圖 3-9 之粉紅色區域為本研究使用之光阻較適當之曝光能量，利用曝光機台之曝光開關可控制曝光時間。對兩種光阻材料之曝光時間皆約一秒內。

曝光之光罩為軟式的膠片光罩。本研究之光罩首先利用 AUTOCAD 軟體繪製出設計圖，並由昇鴻光罩股份有限公司利用 50000dpi 解析度製作出膠片光罩。曝光時，必須將膠片光罩有「上藥」的那面貼住塗佈有光阻的基材，以免膠片光罩本身的厚度影響到曝光結果。膠片光罩之正反面可經由光學顯微鏡觀測出來，如圖 3-10，反面會有明顯塑膠片的小洞，正面則不會有。

- c. 曝後烤製程：雖然 EPG 510 建議曝後烤之時間要持續一分鐘，然而經過測試曝後烤時間達一分鐘會導致顯影時不易去除光阻，因此僅進行曝後烤十至二十秒，以避免過度烘烤。

- d. 顯影製程：MT-UV 6002 於顯影製程必須特別注意的是該阻劑於軟烤後形成如同膜狀，因此顯影後必須置於水中輕微搖晃約一分鐘，以完全去除未鍵結光阻，並且完整留下已鍵結之光阻。

3.3.2 顯影結果與討論

由於 EPG 510 之解析度較高，因此本研究主要採用此光阻作為研究對象。針對顯影之主要探討課題為顯影製程之參數是否能夠準確的複製出光罩所定義的結構。本部分所使用之光罩如圖 3-11 所示，乃利用 CCD 光學顯微鏡(圖 3-12) 拍攝，利用軟體量測所量測之實際半徑分別為 50.3 μm 與 100.4 μm 的圓形圖案。

首先將 EPG 510 旋塗在銅片上，經過如表 3-3 之製程步驟，發現於顯影時利用玻璃攪拌棒輕微攪拌，殘餘在銅片上之圓形結構其邊緣定義較佳；反之若僅靜置銅片於顯影液中而不攪拌，則殘留於銅片上之邊緣定義較差。推測此現象是因顯影過程中未經過攪拌會導致脫離試片之光阻殘留於邊緣，而影響到顯影最後之解析度。由於 EPG 510 為正光阻，因此圖中圓形內區域之光阻被顯影掉而無光阻殘留。

3.3.3 蝕刻製程

本研究利用氯化鐵(FeCl_3)作為對金屬基材的蝕刻液(金鼎電子)，蝕刻對象包含市售之紅銅以及鏡面不鏽鋼材料進行蝕刻，蝕刻溫度為 50 $^{\circ}\text{C}$ ，藉由改變蝕刻的時間，可以改變蝕刻深度。

由於顯影過後殘留於金屬材料上方之光阻可作為蝕刻擋罩，因此僅未被光阻擋住之部分會被蝕刻。

3.3.4 蝕刻結果與討論

氯化鐵對金屬的蝕刻屬於「等向性蝕刻」，如圖 3-13，蝕刻液對材料各方向

的蝕刻速度皆相等，隨著蝕刻深度之增加，側蝕狀況也會更加嚴重，因此蝕刻後之尺寸勢必與光罩尺寸有差距。

圖 3-14 為對紅銅片蝕刻五分鐘後之光學顯微鏡照片，光罩半徑 $50\mu\text{m}$ 與光罩半徑 $100\mu\text{m}$ 所蝕刻出來之結果，其半徑分別為 $56.9\mu\text{m}$ 以及 $94.4\mu\text{m}$ 。由圖 3-14 也可發現較大尺寸之結構蝕刻真圓度反而較差，此蝕刻不均的現象除了材料本身的雜質因素之外，蝕刻液無順利流動，帶走物質也是因素之一。

根據文獻[33]，蝕刻時讓溶液順利流動，將使蝕刻液對欲蝕刻材料之表面進行質量傳遞(mass transfer)，而非僅依靠擴散作用(diffusion)進行蝕刻，可適度減低底切作用之發生，增進蝕刻品質。圖 3-15 為對紅銅蝕刻五分鐘，且於此五分鐘內持續對蝕刻液進行攪拌之結果放大圖。結果顯示於蝕刻製程中持續進行攪拌，可有效增加蝕刻結果之真圓度，蝕刻不均的現象可有效被避免。然而由於攪拌增加蝕刻速率，因此側蝕情況較嚴重： $50\mu\text{m}$ 半徑之光罩蝕刻結果為 $60.6\mu\text{m}$ 之圓孔，而 $100\mu\text{m}$ 半徑之光罩蝕刻結果則為 $104.7\mu\text{m}$ 。

除了側蝕現象之觀察，本實驗亦同時對蝕刻深度進行量測，以利往後翻模，以及進行轉印製程之利用。蝕刻深度之量測方式乃利用師大楊啟榮教授實驗室之表面輪廓儀(surface profiler)(圖 3-16)進行量測，量測結果為結構剖面之 2D 輪廓。

針對不鏽鋼以及紅銅之蝕刻速率如圖 3-17 及圖 3-18 所示，所量測之深度為所量測最深、最淺數據之平均值。由數據可知不鏽鋼材料較難蝕刻，雖然蝕刻時間達十五分鐘，然而蝕刻深度僅 $10\mu\text{m}$ 。除了不易蝕刻之外，蝕刻後表面粗糙也是鏡面不鏽鋼材之缺點。觀察表面輪廓儀之量測結果(圖 3-19)，對覆有 $100\mu\text{m}$ 寬光阻之鏡面不鏽鋼進行 11 分鐘以及 5 分鐘的蝕刻，其遭蝕刻的地方(凹下處)產生嚴重的不平整。反之，紅銅材料除了被蝕刻速率較快之外，比較類似蝕刻深度之情況下($8\mu\text{m}$ 左右)，圖 3-20 也顯示蝕刻面之平整度較蝕刻鏡面不鏽鋼佳。

3.4 PDMS 軟式模具之備製

3.4.1 PDMS 材料介紹

哈佛大學教授 George M. Whitesides 於 1980 年代初期首先利用軟模進行壓印成型技術，此技術又稱微軟微影技術(soft lithography)。Whitesides 教授與其學生買了一個刻有哈佛校訓之橡皮圖章，用有機分子”硫醇(thiol)”當作印泥，於一個很小的面積印出「真理」(Veritas，即哈佛校訓)字樣[34]。但是由於無法找到適合材料製作出微奈米結構之印章，引此遭到各界質疑。直到道康寧公司(DOW CORNING, U.S.A)協助其利用聚二甲基矽氧烷(PDMS)，其研究才有了實用性。

Whitesides 也利用聚二甲基矽氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)製作軟式模具，並利用為相偏移光罩在半圓球以及圓柱表面上進行微奈米結構之複製[35-367]，同時藉由真空系統提供 PDMS 軟式模具與曲面基材之良好的接觸並且施壓。自此以後 PDMS 即被廣泛應用於翻製微小結構之材料。

使用 PDMS 做為模具好處在於可精密複製物件的結構，精度可達奈米等級。另外由於 PDMS 屬於透明非導體，其光穿透率高達 95%，且表面能極低(22dyn/cm)，有利於光固化製程之使用以及模具之脫模。而 PDMS 軟式模具則提供與基材良好的接觸，避免因為材料之翹曲，或者雜點導致接觸不完整。

本研究採用道康寧公司 SYLGARE 184 型號之 PDMS，由於 PDMS 未固化時黏滯度低，因此可充分充填於欲翻印之模穴，耐熱溫度範圍為-55°C 至 200°C，屬於具有彈性之熱固性膠體，因此因熱膨脹、壓力等因素而產生變形後，形變之回復能力也極佳。

3.4.2 PDMS 模具翻印

利用前述製作好之銅材模具做為母模，進行如圖 3-21 之翻模步驟。首先將

主劑 A 劑與固化劑 B 劑(curing agent)以 10:1 之比例均勻混合，並倒入以間隔板隔好之金屬母模上，靜置於無塵室中約 24 至 48 小時，待 PDMS 固化後小心的剝離即可得到 PDMS 軟式模具。只要充分利用此矽膠鑄造翻模之方法，就可製作出各種微結構之 PDMS 模具，並應用於接下來的微結構轉印製程。

3.5 ITO 蝕刻製程開發

由於本研究欲使用 ITO 導電薄膜作為 OTFT 元件之閘極(gate)，因此本節將介紹利用蝕刻方式定義 ITO 薄膜之電極圖型方法，並進行探討。

3.5.1 ITO 薄膜介紹

ITO，全名為銦錫氧化物(Indium Tin Oxide)，由於屬於氧化物，其結構與陶瓷相似，因此一般採用物理氣相沉積(PVD)法來鍍上玻璃或塑膠等基材，形成 ITO 薄膜。ITO 薄膜本身具有良好的導電性，且透明度佳，因此廣泛的應用於顯示器領域。

本實驗使用型號 U300GH-2P 之 ITO 薄膜，購自聯享光電(Ushine)(圖 3-22a)，其構造如圖 3-22b 所示，共四層，基材為厚度 188 μ m 之 PET(polyethylene terephthalate)，其上方佈有厚度約 30~40nm 之 ITO 薄膜。另外在 PET、ITO 兩外側則有兩層塑膠保護薄膜。本 ITO 薄膜主要應用於觸控面板之製作，由聯享光電提供之性質可見於表 3-4。實際利用顯微鏡觀察 ITO 結構狀況，呈現包含顆粒狀以及孔洞之結構，顯示此型號之 ITO 薄膜不如一般 ITO 玻璃平整。

3.5.2 ITO 薄膜蝕刻製程

本研究欲利用 ITO 材料做為 OTFT 最下層之電極(閘極，見圖 2-12)，因此必須要針對 ITO 薄膜進行蝕刻，以得到想要之電極圖形。

黃忠仁等曾對 ITO 薄膜蝕刻進行探討[37]。該研究針對蒸鍍於玻璃上之 ITO

薄膜利用 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ 、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 四種蝕刻液進行蝕刻，探討不同蝕刻液溫度下蝕刻速率之差異(圖 3-23a)與表面粗糙度之分別(圖 3-23b)。

由上述文獻得知草酸 $((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 雖然蝕刻速率較緩慢，然而具備較低之蝕刻後表面粗糙度，因此本實驗利用 80°C 之草酸溶液進行蝕刻。ITO 薄膜蝕刻與電極圖案製作之製程如圖 3-24 所示，首先使用光阻，經過曝光顯影製程製作出蝕刻擋罩層。接著利用草酸：水=1：1， 80°C 的蝕刻液對 ITO 薄膜進行蝕刻，待蝕刻時間終止後，用水沖洗試片，並利用光阻剝除液剝除光阻，ITO 上之導電電極圖案即製作完成。

3.5.3 ITO 薄膜蝕刻結果與討論

有關 ITO 薄膜蝕刻之探討有三個主要課題，首先是蝕刻擋罩(即光阻)之選用，良好的光阻可與 ITO 薄膜緊密貼合，不會因蝕刻過程而脫離；其二則為蝕刻液溫度；其三則為蝕刻時間。

本研究採用 MT-UV 6002 光阻作為蝕刻 ITO 之擋罩，使用之剝膜液為 30°C 之氫氧化鈉(NaOH)。

MT-UV 6002 光阻與 ITO 薄膜的表面間接著並不算理想，利用 MT-UV 6002 光阻塗佈於 ITO 表面之轉速，必須降低至 500rpm 左右，以增加其厚度，同時搭配適當之曝後烤(PEB)，才能確保光阻在 80°C 的草酸蝕刻液中不會脫離 ITO 薄膜表面。相較之下，利用 MT-UV 6002 光阻作為銅的蝕刻擋罩，塗佈轉速達 2000rpm，浸於 50°C 之 FeCl_3 蝕刻液 3 分鐘以上，光阻仍可確實的黏著於銅片上並且有效阻擋蝕刻液之蝕刻。

光阻與試片之間的表面接著性能與試片-光阻本身之表面能有直接的關係，可藉由量測溶液於試片上之接觸角判定其表面能。當溶液與試片之接觸角大，則表示兩者之間的接著性差；反之，則表示接著性佳。本研究利用接觸角量測設備

(圖 3-25)進行接觸角(contact angle)的量測，利用定量滴管將水滴於銅片與 ITO 薄膜，用軟體(VCA OptimaXE, AST Products, Inc.)量測其接觸角度，藉此分析材料表面能。圖 3-26 顯示水滴於銅片與 ITO 薄膜的接觸角度分別為 48.2° 與 81.4° ，由量測結果發現 ITO 薄膜表面比銅片疏水(hydrophobic)。由以上結果可知 ITO 薄膜之表面能低，光阻之蝕刻檔罩層不易有效之黏著於表面，因此光阻必須有適當處理機制。

ITO 蝕刻製程步驟列表如表 3-5。為了提高 MT-UV 6002 蝕刻檔罩層之效能，必須於光阻曝光後增加「曝後烤」(post expose bake/ post curing)步驟。MT-UV 6002 光阻一般使用時並不需要曝後烤，然而適當的進行曝後烤可提高其表面接著。於實驗過程中發現，ITO 蝕刻時間超過四秒，未經過曝後烤，或者曝後烤時間不夠之試片，其蝕刻檔罩層對於尺寸小於 $100\mu\text{m}$ 之結構幾乎沒有阻擋蝕刻的能力。圖 3-27 為使用約 $87\sim 89^\circ\text{C}$ 草酸對 ITO 蝕刻兩秒後之照片，白色部分為蝕刻後 ITO 殘留處，灰褐色部分則為無 ITO 殘留之部分。改變曝後烤時間，除了可以增加蝕刻阻擋層與 ITO 黏著性外，由圖也可發現曝後烤可增進蝕刻後之邊緣清晰度。如圖 3-27d 所示，經過 120 秒的曝後烤，其邊緣清晰度以及垂直角度都較曝後烤 60 秒以及 0 秒佳。

圖 3-27 顯示 ITO 蝕刻後結果與光罩尺寸約有 30%~50% 的差異，觀察發現蝕刻後尺寸與光罩尺寸約有 $20\mu\text{m}$ 之差異，推斷此差異是由於草酸對於 ITO 薄膜「橫向蝕刻」嚴重所導致的。圖 3-28b 為蝕刻 ITO，但仍未剝除光阻之放大圖，與蝕刻前比較(圖 3-28a)，可看出經過兩分鐘曝後烤後之光阻擋罩尺寸並未有太大的改變，但是透過光阻層觀測到之 ITO 層可看出尺寸已經改變很多，差異約達 $20\mu\text{m}$ ，與圖 3-27d 顯示之尺寸差異相近。由於此橫向蝕刻之誤差值，因此設計光罩時必須要將此誤差值考慮進去，以免影響最後成品結果。

比較圖 3-28a 與圖 3-27a 可發現曝光顯影後光阻尺寸較原本光罩尺寸大約 $5\sim 10\mu\text{m}$ ，此乃由於紫外光光源平行不佳，且 MT-UV 6002 為負型光阻，受曝光

的地方不會於顯影時被洗去，因此產生尺寸放大的結果，其概念示意圖如圖 3-29。尤其利用 MT-UV 6002 作為 ITO 蝕刻擋罩層時，為了有效阻擋蝕刻必須塗佈較厚之光阻(轉速 500rpm)，因此尺寸放大之現象更加明顯。

為了降低 ITO 側蝕速度，將草酸蝕刻液溫度降至 80~81°C 左右，觀察顯微照(圖 3-30a)可發現蝕刻後之殘餘之光阻擋罩層厚度比之前約 87~89°C 時厚。用 NaOH 剝除光阻後可發現(圖 3-30b)ITO 尺寸很接近光罩尺寸，這是由於光阻擋罩層因曝光後尺寸放大，但是 ITO 蝕刻會有嚴重的側蝕現象，因此互相補償之下最後 ITO 圖形尺寸反而很接近光罩尺寸。

藉由進一步增加曝後烤時間，可以有效克服 ITO 膜側向蝕刻嚴重之問題。圖 3-31 為將曝後烤時間由兩分鐘拉長至五分鐘之結果，其圖形尺寸與曝光顯影後之光阻結構幾乎相同，皆比原始光罩放大約 5~10 μm 。

3.5.4 ITO 薄膜蝕刻總結

由以上討論，ITO 蝕刻製程會被影響之因子分別為光阻與 ITO 表面黏著性、曝光後負型光阻尺寸放大、草酸對 ITO 薄膜側向以及正向蝕刻等。

而影響 ITO 蝕刻製程之參數則分別為光阻蝕刻擋罩層厚度、光阻曝後烤時間、ITO 蝕刻時間以及草酸蝕刻液之溫度等。各參數影響到 ITO 蝕刻各類因子之影響強度整理於表 3-6。

表 3-1 EPG 510 光阻之材料性質與製程參]

EPG 510	Sensitivity		Resolution(um)	Thermal Resistance5um Pad Huge Pad (°C)	
	Eth	Eop			
	(mj/cm2)		0.6	135	125
60	90				
Prebake		PEB		Development	
90°C/60sec		110°C/60sec		Puddle 60sec.23°C	
				Dark Erosion(Å)	
				808	

表 3-2 (a) MT-UV 6002 光阻之性質

項目	特性	項目	特性
顏色	藍色	膜厚	5~18µm
黏度	0.7±0.2P	曝光能量	50~120 mj/cm ²
不揮發成分	25%	分辨率	L/S=20/20µm
外層板油墨(封孔)能力		φ=0.1-3mm	

表 3-2 (b) MT-UV 6002 光阻與乾膜光阻(dry film resist)之比較





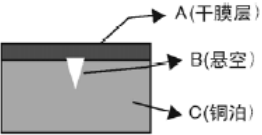
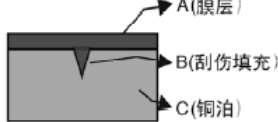
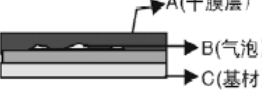

类别 项目	干膜	浸涂油
1、封孔孔环	干膜对封孔孔环单边有要求最小 4mil, 否则无法很好的对孔覆盖保护 	浸涂油是利用油墨很好的流动性再结合专用的设备完善的循环系统使油墨对需要保护的孔进行完全填充保护 
2、分辨率	因干膜有层保护膜(约为 25µm)会折射光反应, 其最高分辨率为 50/50µm  (线宽 50µm/线距 50µm)	浸涂油墨在控制膜厚在 10µm 分辨率可达 20/20µm, 膜厚控制在 20µm 则可做到 50/50µm  (线宽 20µm/线距 20µm)
3、基板刮伤及凹陷	对于基板上诸如针孔凹陷、刮伤及玻璃纤维造成的凹凸不平等微小缺陷在贴膜时无法紧密结合形成界面性悬空 	对于基板上针孔凹陷刮伤等缺陷能很好的填充 
4、薄板贴膜	软性薄板贴膜很容易产生贴膜起皱及起泡现象 	浸油生产软性薄板, 通过浸涂机均匀的提升速度再结合油墨很好的流动性使板面得到均匀的油墨, 无起皱或起泡现象 
5、成本	约美金: 0.1/FT ²	约美金: 0.05/FT ²

表 3-3 本研究針對兩種光阻進行微影製程之參數

製程	EPG 510	MT-UV 6002
熱脫脂	5 min	5 min
酸洗時間	5 min	5 min
旋塗轉速	2000 rpm	2000 rpm
旋塗時間	15 s	15 s
軟烤溫度	90°C	80°C
軟烤時間	1 min	3 min
曝光能量	100 mj/cm ²	100 mj/cm ²
曝後烤溫度	110°C	無
曝後烤時間	10 s	無
顯影液	EPD 1000	Na ₂ CO ₃
顯影時間	1 min	1 min
硬烤溫度	110°C	110°C
硬烤時間	3 min	3 min
剝膜液	丙酮	NaOH, 35°C
基材	銅	銅

表 3-4 U300GH-2PITO 薄膜性質 (聯享光電)

Substrate Thickness	188μm
Spectral Properties	
Total light Transmittance (%)	87.0
Haze (%)	4.86~5.00
Resistivity Properties	
Average (Ohm/sqr)	298~302
Max. (Ohm/sqr)	306~327
Min. (Ohm/sqr)	289~291
Cross Web uniformity (%)	2.9~5.8
Resistivity Thermal Durability	
140°C/30min (R/R ₀)	0.93

表 3-5 ITO 薄膜蝕刻製程參數

光阻蝕刻擋罩製作						草酸蝕刻 ITO		
旋塗	軟烤	曝光	曝後烤	顯影	硬烤	蝕刻	脫膜	電阻值
500 rpm	90°C 180s	100mJ/cm ²	110°C 0s/60s/180s	Na ₂ CO ₃ 60s	110°C 180s	2~3s	NaOH	2~23Ω

表 3-6 ITO 蝕刻製程參數與被影響因子關係

參數 被影響因子	光阻擋罩層 厚度	光阻曝後烤 時間	ITO 蝕刻時 間	草酸蝕刻液之 溫度
光阻抵擋 蝕刻之能力	●	●	◎	●
曝光後負型光阻 放大尺寸	●	△	△	△
蝕刻 ITO 深度	△	△	◎	◎
側向蝕刻 ITO 之寬度	○	●	●	●
影響強度： ●嚴重 ◎中等 ○輕微 △無				





圖 3-1 熱浴機

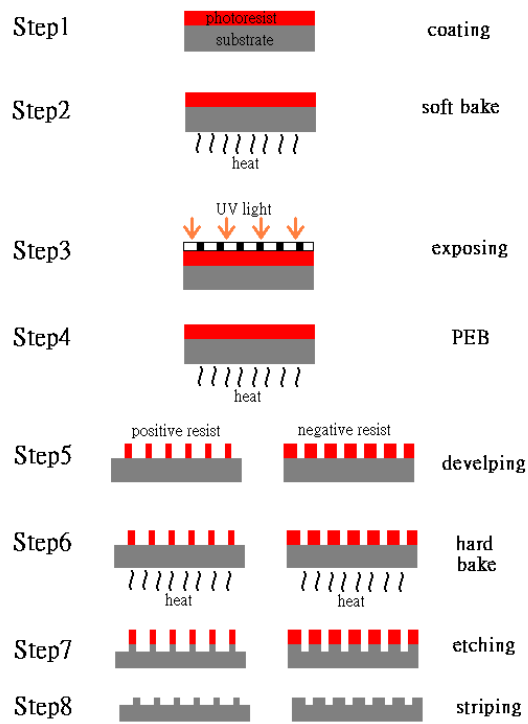


圖 3-2 微影蝕刻製程之步驟示意圖



圖 3-3 光阻旋塗機

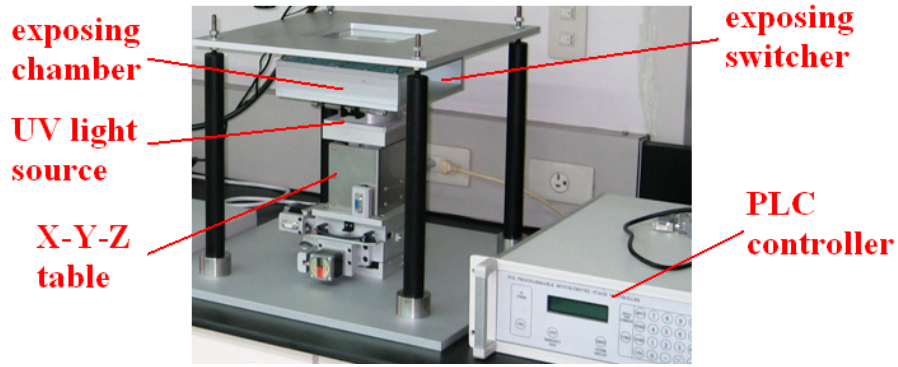


圖 3-4 曝光機台設置

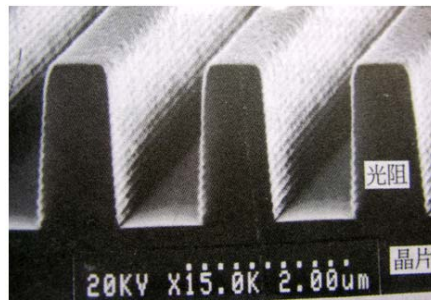


圖 3-5 曝光後於光阻上產生之駐波現象[33]

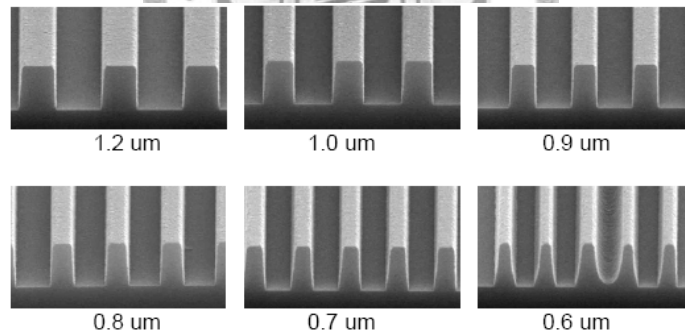


圖 3-6 EPG 510 之解析度可達 600nm (永光化學提供)

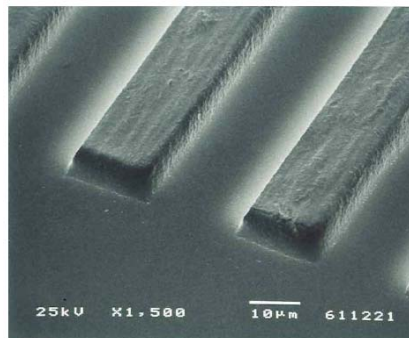


圖 3-7 MT-UV 6002 光阻製作出結構，解析度約數十 μm (PRINTEC Corp.)



圖 3-8 Power meter (1815-C , Newport)

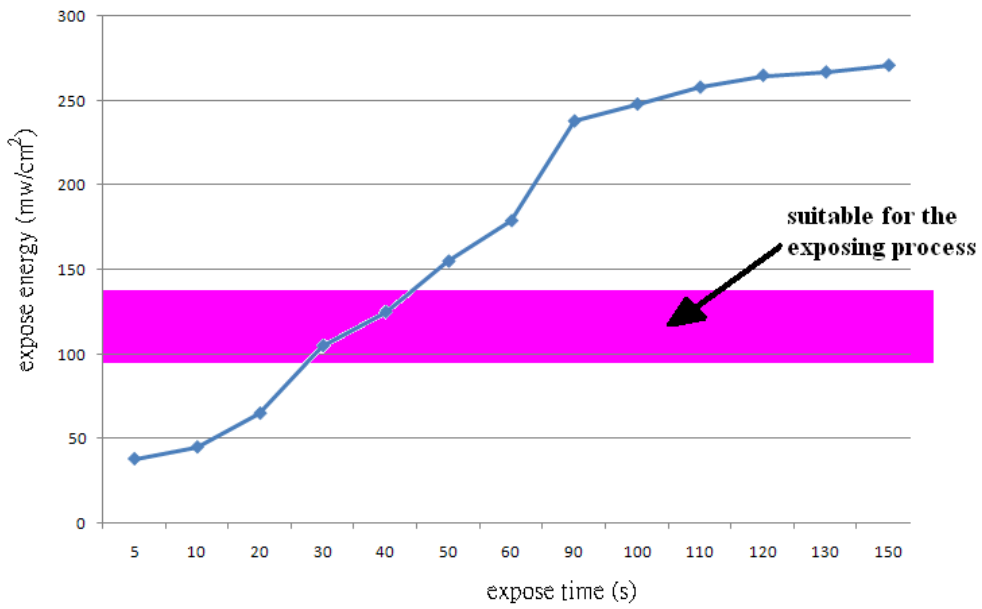


圖 3-9 曝光機台汞燈照射能量隨時間變化圖(粉紅色區域為適合曝光區域)

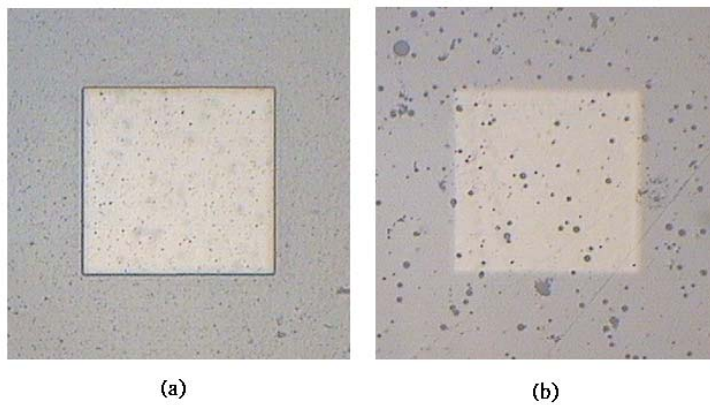


圖 3-10 藉由光學顯微鏡可以清楚的分辨膠片光罩之 (a)上藥面 (b)無上藥面

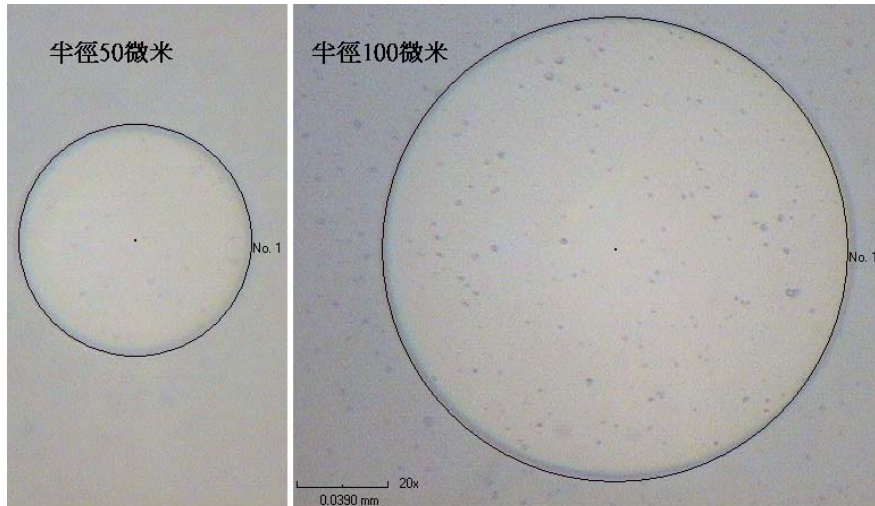


圖 3-11 本研究利用之圓形膠片光罩，尺寸分別為半徑 50 μm 以及 100 μm ，放大倍率為 200 倍。

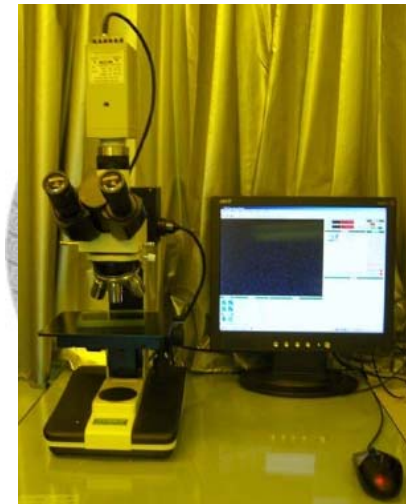


圖 3-12 光學顯微鏡(ZOOMKOP)

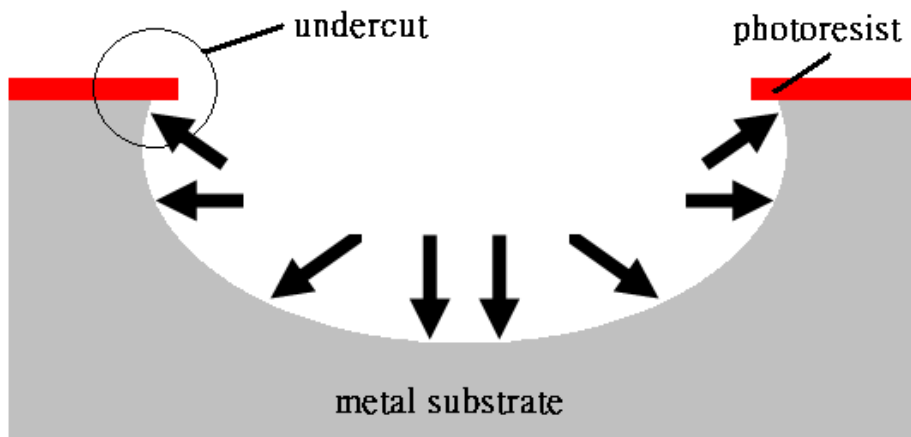


圖 3-13 氯化鐵對金屬材料等向性蝕刻與底切狀況示意圖

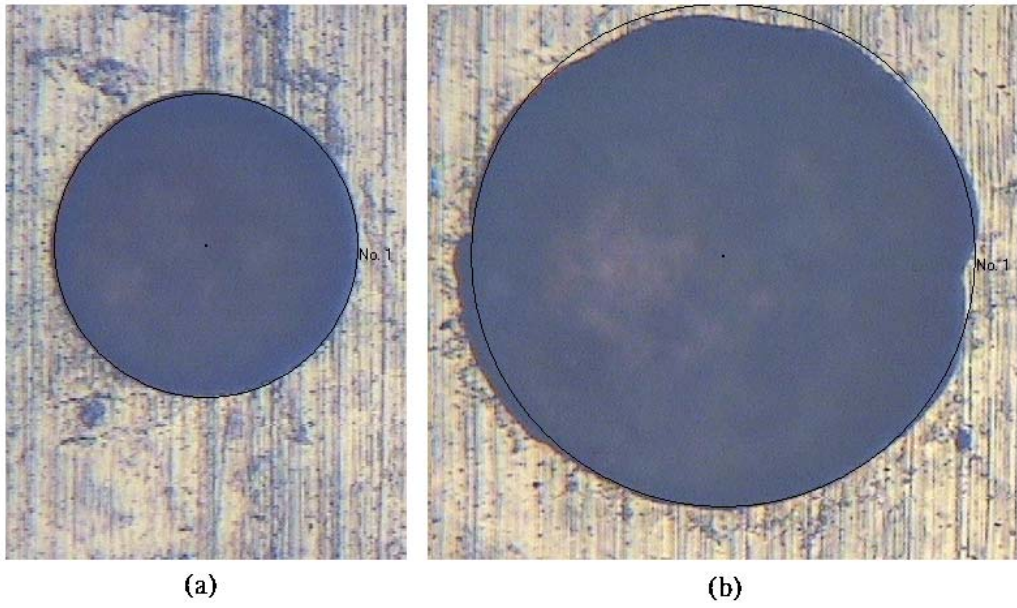


圖 3-14 蝕刻紅銅無攪拌五分鐘之結果(200X) (a)半徑 56.9 μ m (b)半徑 94.4 μ m

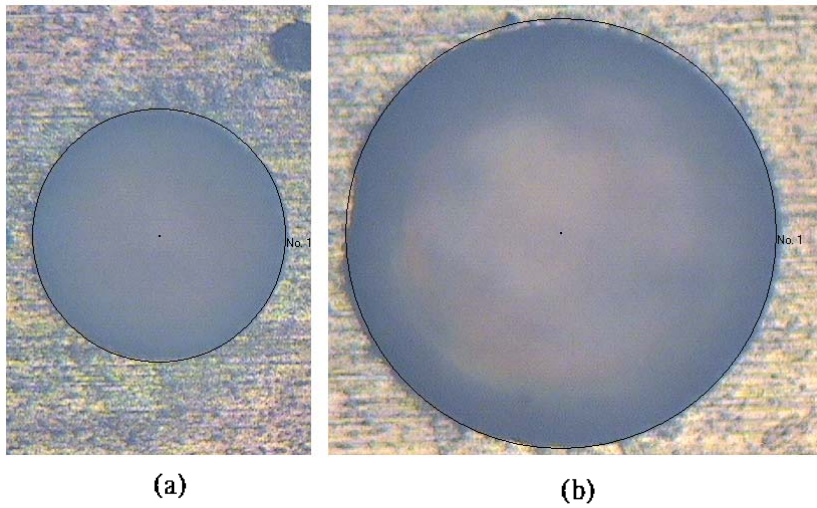


圖 3-15 蝕刻紅銅有攪拌五分鐘之結果(200X) (a)半徑 61.6 μ m (b)半徑 104.7 μ m



圖 3-16 二維輪廓及表面粗度量測儀(α -step)

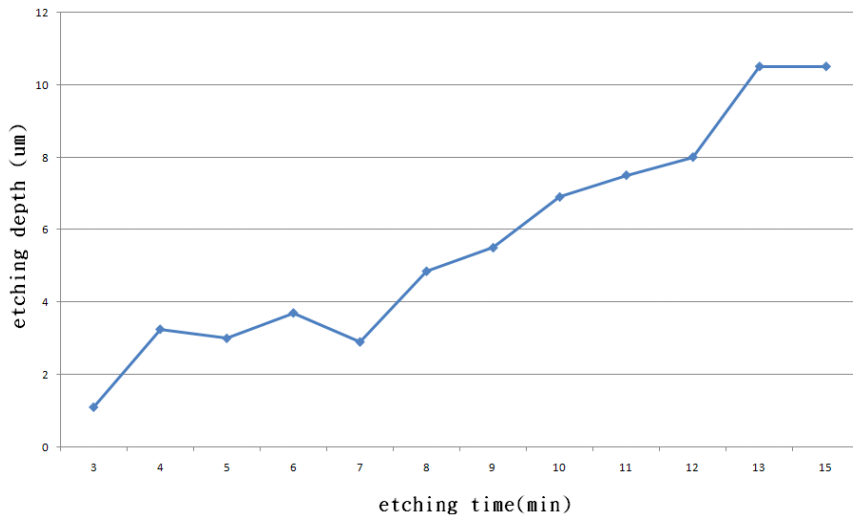


圖 3-17 利用表面輪廓儀量測不鏽鋼蝕刻深度-速率之關係圖

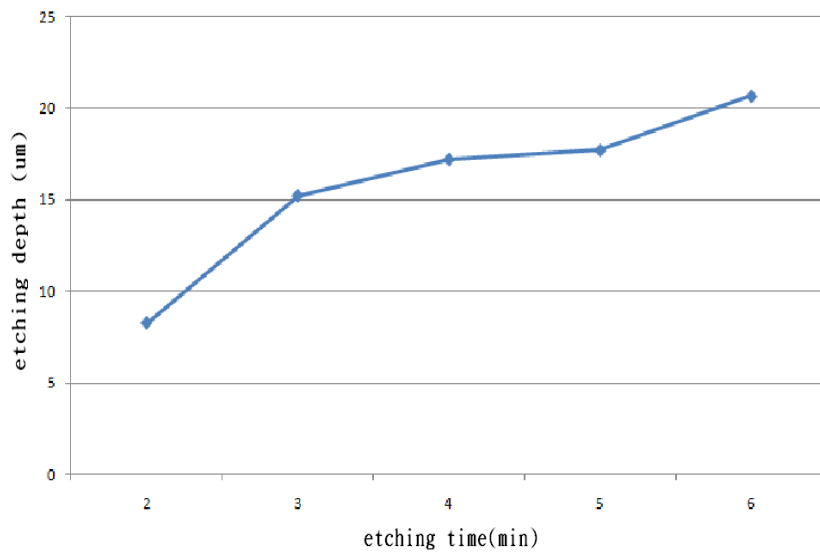


圖 3-18 利用表面輪廓儀量測紅銅蝕刻深度-速率之關係圖

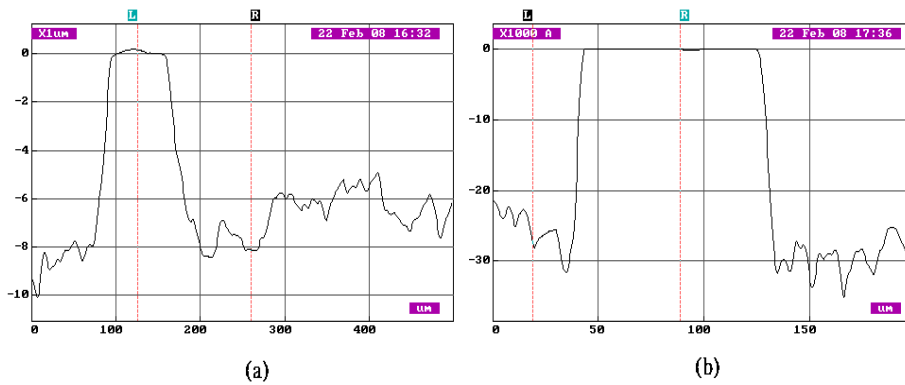


圖 3-19 對覆有 100 μ m 寬光阻擋照層之鏡面不銹鋼進行蝕刻，其蝕刻面(凹下處)平整度不佳。(a) 蝕刻 11 分鐘 (b)蝕刻 5 分鐘。

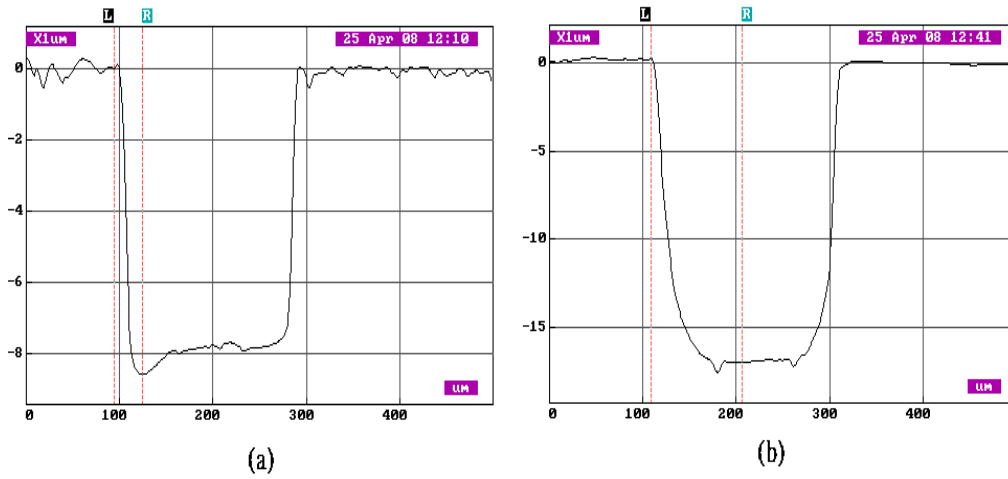


圖 3-20 對覆有直徑 $200\mu\text{m}$ 圓光阻擋照層之紅銅材料進行蝕刻，其蝕刻面(凹下處)平整度較鏡面不銹鋼好很多。(a) 蝕刻 2 分鐘 (b)蝕刻 3 分鐘。

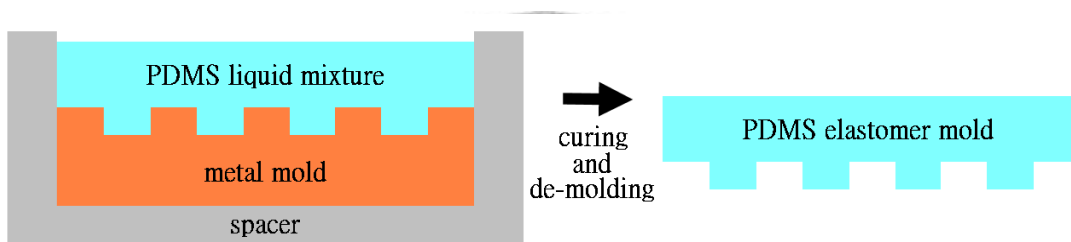


圖 3-21 PDMS 模具鑄造製程示意圖

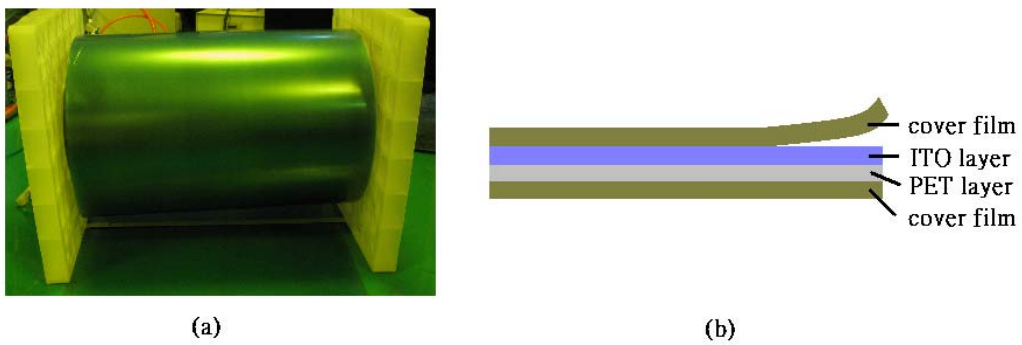


圖 3-22 (a) U300GH-2P 之 ITO 薄膜(聯享光電) (b)ITO film 構造示意圖

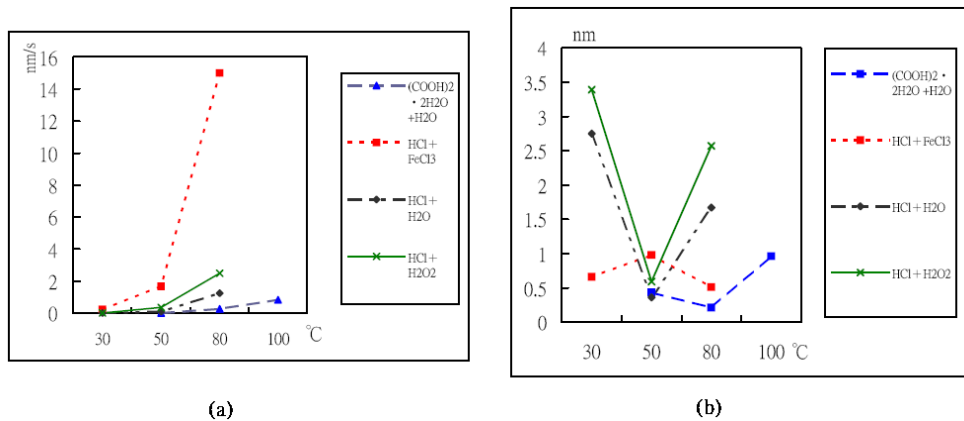


圖 3-23 不同溫度下，四種蝕刻液蝕刻 ITO 薄膜之情況 (a)蝕刻速率 (b)蝕刻面表面粗糙度[37]

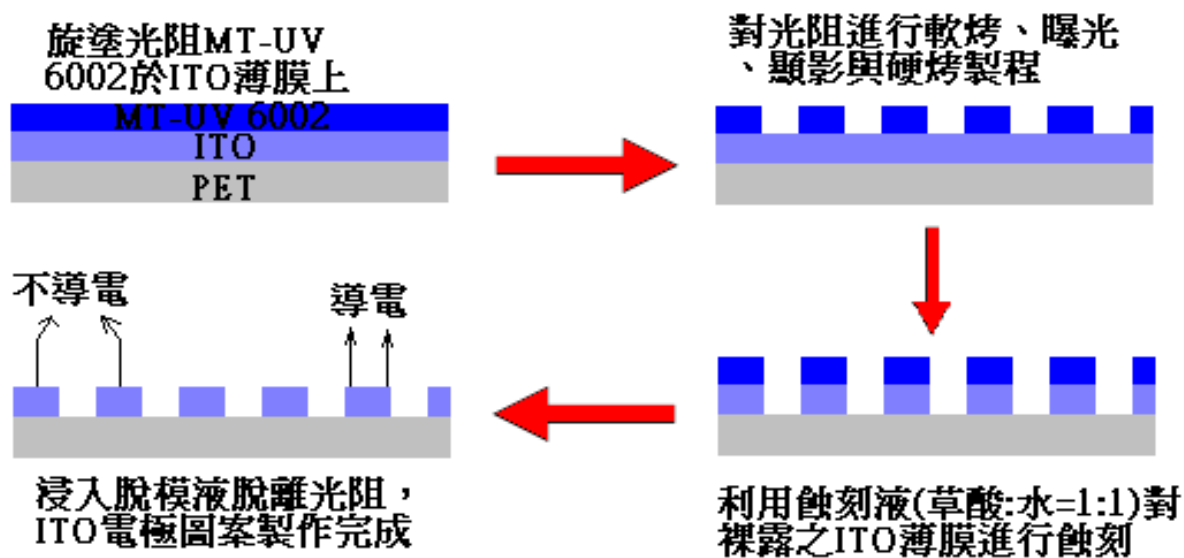


圖 3-24 ITO 電極製作流程圖

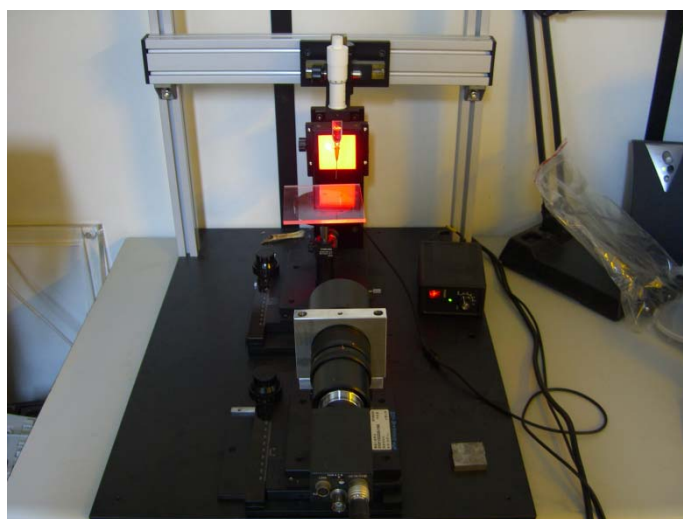
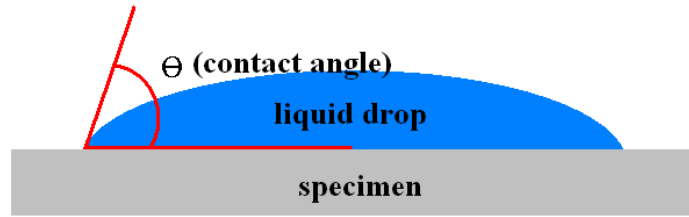
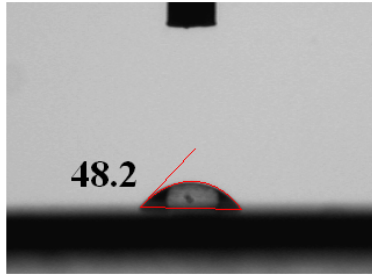


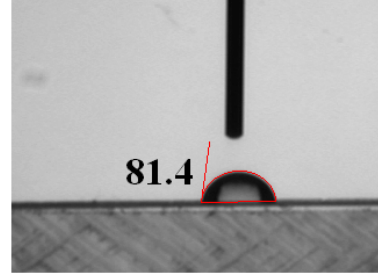
圖 3-25 表面接觸角量測儀



(a)

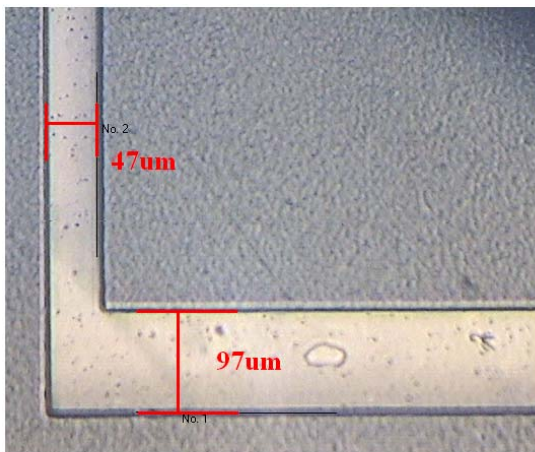


(b)

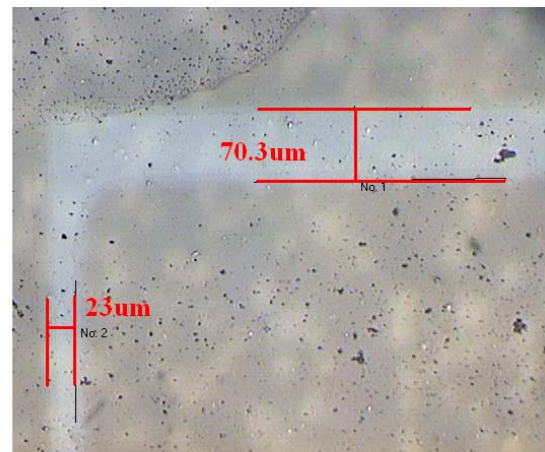


(c)

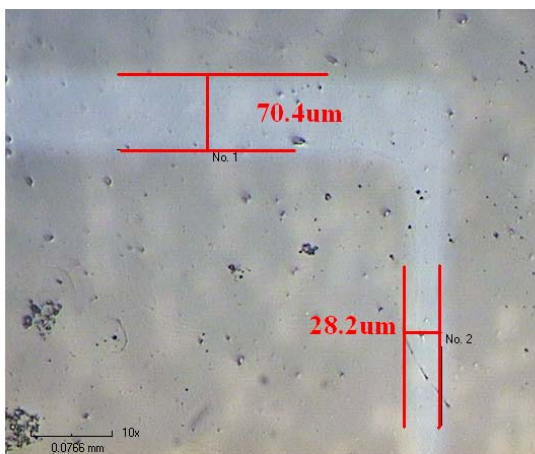
圖 3-26 接觸角量測圖 (a)水滴於銅片上 (b)水滴於 ITO 薄膜上



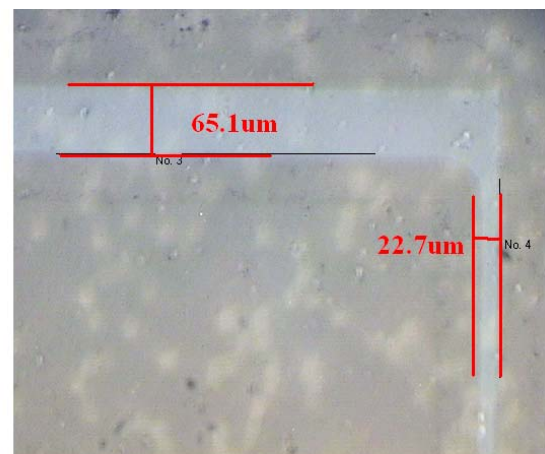
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 3-27 ITO 蝕刻實驗之光罩與光阻曝後烤時間差異測試結果比較(100X) (a)電極圖案之光罩 (b)光阻無曝後烤 (c)光阻曝後烤 60 秒 (d)光阻曝後烤 120 秒

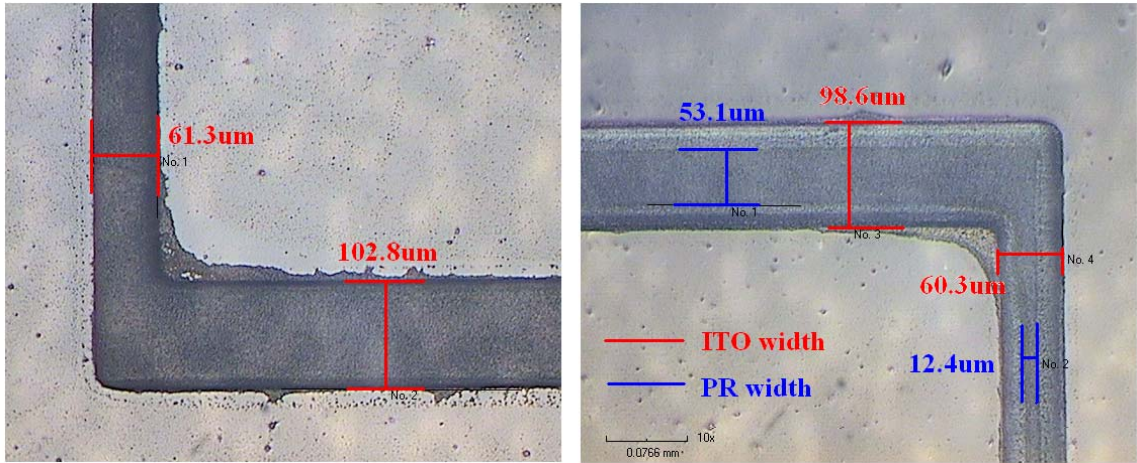


圖 3-28 蝕刻前與蝕刻後 ITO 薄膜與光阻擋罩層之狀況 (a)蝕刻前 (b)蝕刻後

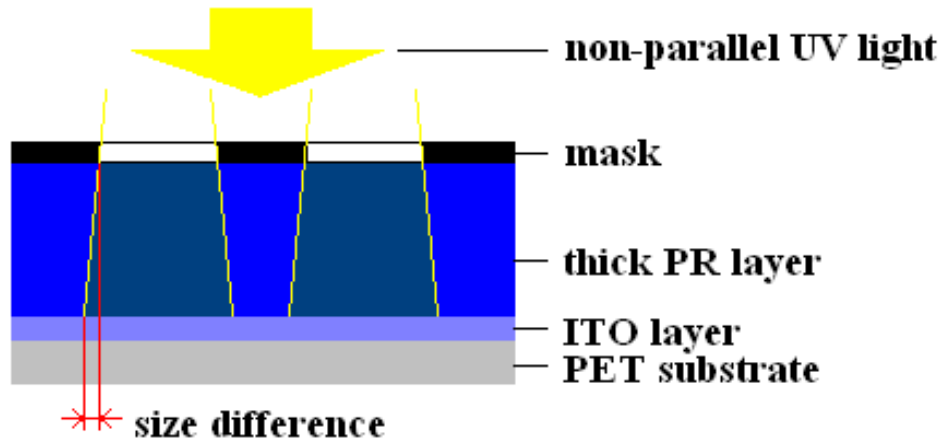


圖 3-29 不平行光源曝光導致負型光阻尺寸放大現象之示意圖

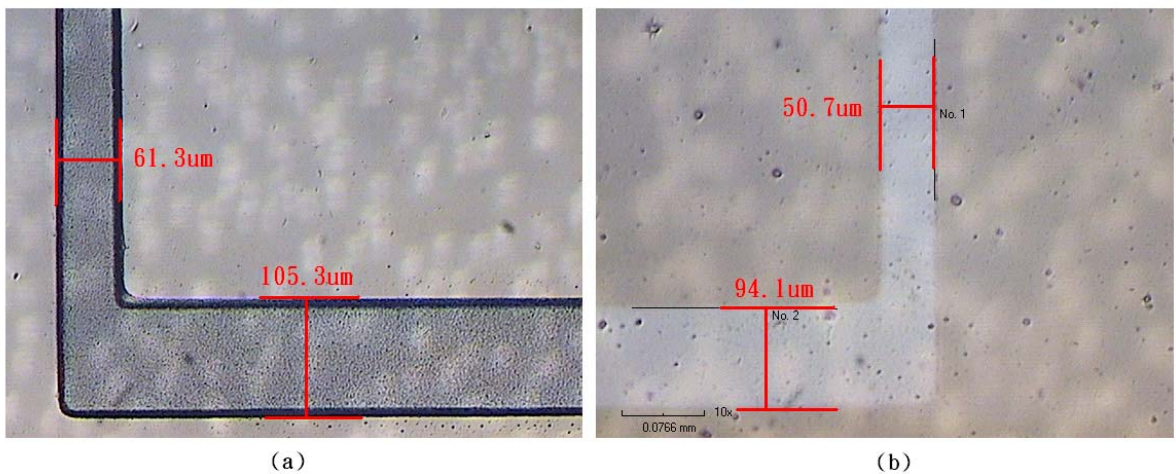


圖 3-30 降低蝕刻液溫度至約 80~81°C 左右之結果圖 (a)蝕刻後之光阻蝕刻擋罩 (b)脫膜之後之 ITO 圖型

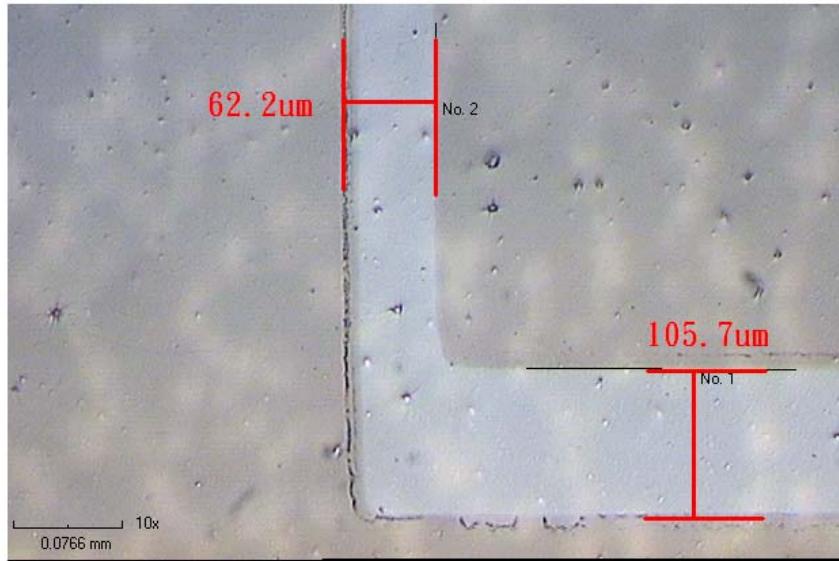


圖 3-31 提高曝後烤時間至五分鐘可有效降低 ITO 側蝕狀況



第四章 軟式模具轉印之模擬與分析

本研究應用 PDMS 軟式模具進行轉印，由於模具鋼度較低，因此受力變形狀況會較嚴重，因此本探討 PDMS 軟膜本身之相關課題包含了軟模厚度、結構間距、施加壓力等參數，這些參數會影響到模具本身的變形狀況，進而影響軟膜轉印之結果。本研究針對上述參數，利用有限元素法(finite element method, FEM)，進行 PDMS 模具應力與應變的分析，以期給予轉印製程適當之參數建議。

4.1 PDMS 模具轉印時變形狀態分析

轉印製程中時，軟式 PDMS 模具會因受壓力而產生垂直方向變形。此變形會使轉印時微結構凹陷處的”墨水”亦被轉印至基材上，導致殘留層的產生，此轉印失敗的狀況可見於圖 4-1。

於微轉印時，施予一垂直方向之壓力 P 於垂直(z)方向作用，此壓力施加在具微結構的 PDMS 軟式模具上。假設此模具微結構因為與基板接觸而無水平(x - y)方向之變形，可得 z 方向變形公式[38]：

$$U_z(x, y, z) = \frac{(1+\nu)P}{2\pi E} \left\{ \frac{Z^2}{\rho^3} + \frac{2(1-\nu)}{\rho} \right\} \quad (1)$$

其 U_z 為位移量， ν 是 Poisson ratio， E 是 PDMS 模具之楊式係數，而

$$\rho = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \quad (2)$$

藉(1)式可以算出 PDMS 模具微結構是圓柱、或光柵結構時垂直方向變形狀況。

4.1.1 圓柱結構變形狀況分析

分析一二維圓柱結構陣列，其直徑為 $2a$ ，圓柱中心間距離為 s 。考慮當正向壓力 P 相對於 z 方向變形之關係，其基準面($z=0$ 處)即基材表面，分析對象之示意如圖 4-2 所示[39]。

一正向壓力 P 作用於模具上，但實際上作用於基材之壓力由於接觸面積的

差異，因此作用壓力 p 必須換算為：

$$\dot{p} = P \frac{s^2}{(2a)^2} \quad (3)$$

在(3)式之施加壓力 \dot{p} 下，圓柱結構高度 h 產生垂直方向變形：

$$\delta_h = \frac{\dot{p}h}{E} \quad (4)$$

將(4)式之垂直方向變形量代入(1)式，取積分可定義垂直方向總變形量為：

$$U_z(x, y, z) = \frac{(1+\nu)\dot{p}}{2\pi E} \int_{y-a}^{y+a} \int_{x-a}^{x+a} \frac{z^2}{(\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2 + z^2)^{3/2}} + \frac{2(1-\nu)}{(\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2 + z^2)^{1/2}} d\tilde{x}d\tilde{y} \quad (5)$$

由於微轉印製程乃藉結構凸起處將”墨水”轉印至基材上，因此須避免結構間凹陷的間隙部分於加壓時，由於變形而接觸到基材表面，而產生殘留層(亦可稱之為轉印的崩塌 collapse 狀況)。

由式(5)，考慮於不同正向壓力 P 下，間隙處(gap)與基準面之距離($z=0$ 時)，如圖 4-3 所示，可得

$$U_{z0}(x, y, 0) = \frac{(1-\nu^2)\dot{p}}{\pi E} \times \int_{y-a}^{y+a} \ln \frac{x+a+[(x+a)^2 + \tilde{y}^2]^{1/2}}{x-a+[(x-a)^2 + \tilde{y}^2]^{1/2}} d\tilde{y} \quad (6)$$

由式(6)可知，垂直變形與正向壓力 P 成正比，而與楊氏係數 E 成反比，而間隙處 gap 值之大小 u_{z0} 可推斷與正向壓力成線性關係。

4.1.2 光柵結構變形狀況分析

考慮幾何為寬度 $2a$ ，長度為 $2b$ 之直線結構。線性結構之計算方法與圓柱結構相同，僅其邊界條件設定不同，改為 $y \pm b$ 。亦可由此結果推斷，此變形與正向壓力 P 成正比，而與楊氏係數 E 成反比，而 gap 之大小可推斷與正向壓力成線性關係。

4.2 有限元素法簡介

本研究使用有限元素法進行 2D 的應力分析模擬，以歸納出 PDMS 模具於轉印製程時受壓變形的狀況，驗證 4.1 節之方程式，並提供防止間隙因垂直變形

量過大而導致殘留層產生(或稱崩塌, collapse)的方法。

4.2.1 有限元素法

目前各領域皆試圖利用數學模型來解決、評估與分析物理現象，包含力學、熱傳、流體與電磁等領域，然而利用傳統的理论模型，例如靜力學，材料力學，熱傳學與電磁學等領域僅能針對簡單之幾何外型之物理現象進行運算，對於複雜的型態並無法獲得適當的解析解。有限元素法將此無法獲得解析解，或者形狀、功能複雜之問題，分割成有限數目的小元素，每個元素由數個節點構成。進行運算時，對各個元素之結果先求出，最後再利用積分或差分計算方式把數值整合起來，搭配邊界條件解出近似解。

4.2.2 有限元素分析求解軟體 ABAQUS

有限元素求解軟體 ABAQUS 是由美國 Hibbit, Karlsson & Sorenson(HKS)公司(現已賣給達梭 Dassault Systems 公司)所開發，對於利用隱性積分法求解工程問題有其獨特之處。此外，該軟體提供使用者副程式，給使用者相當大得使用彈性。

利用 ABAQUS 求解有限元素法有三個主要有三個處理階段，分別為前處理(preprocessing)，求解器(solver)以及後處理(post-processing)。

- a. 前處理：前處理主要為建立 CAD 檔案(由 CAD 軟體匯入或直接於 ABAQUS 內部建立)、材料設定、網格(mesh)建立、邊界條件設定等相關模擬參數之設定，並且製作成輸入檔(input)。由於本研究所採用之 PDMS 軟模模型結構較簡單，因此 CAD 模型建立以及網格之建立皆於 ABAQUS 內完成。
- b. 求解器：利用前處理(ABAQUS/Standard)完成之輸入檔(*.inp)進行有限元素之運算，模擬時間長短依元素多寡、求解模式以及電腦配備等因素而有差異。
- c. 後處理：後處理主要為分析求解器模擬分析出來之結果，利用 ABAQUS/Post 後處理器可針對二進位輸出檔之結果建立彩色輪廓圖，動畫，圖表等，可幫助使用者輕易的觀察出模擬結果。

ABAQUS 進行模擬與分析的步驟，可見圖 4-4。

4.2.3 模擬之單位系統

模擬時使用單位系統必須一致，由於 ABAQUS 軟體並無預設單位，因此於前處理步驟在設定各項參數時必須要格外謹慎。表 4-1 為有限元素之應力方面分析時，各單位系統之對照表，本研究採用之單位系統為 SI(mm)系統，因此從模型建立，材料性質給定到邊界條件設定都必須遵守此單位系統

4.3 初步模型與模擬參數之建立

4.3.1 PDMS 軟模與 PMMA 基材 2D 模型建立

本研究建立之模擬模型為光柵之 PDMS 結構，其結構寬度(W_s)為 $100\mu\text{m}$ ，結構深度(T_s)為 $15\mu\text{m}$ ，PDMS 模具整體厚度(T_m)(不含結構)為 1mm ，結構間寬度(G)則為 $100\mu\text{m}$ ，欲模擬之模型與尺寸標示可見圖圖 4-5。此結構尺寸與深度乃對照實際使用模具(見第五章)之情況。由於分析整個模具，在網格的建立、電腦需求等都不符合實際效益，因此本研究僅分析四個光柵結構範圍之情況，並藉邊界條件的設定以盡量吻合實際轉印製程的狀況。由於光柵結構長度相對於結構之深寬大許多，因此可利用 2D 模擬模式以節省模擬時間與設備需求。

PDMS 材料性質採用 DOW CORNING 公司所提供之數據，列於表 4-2。材料性質中需要注意的為 tensile strength，若模擬出來有任何部位超過或逼近此值，則表示模具損壞不能利用。

本研究利用 1mm 厚之壓克力(PMMA)做為轉印製程之基材，其機械性質亦表列於表 4-2。整體模型之建立，包含 PDMS 模具與基材的幾何可見圖 4-6。

4.3.2 接觸條件之設定

ABAQUS 中會將兩互相接觸之表面視為接觸對(contact pair)，而兩接觸面分別為「主平面」(master surface)與「副平面」(slave surface)。在接觸情況的設定上，必須要將剛性(stiffness)較高之平面設定為主平面，剛性較低之平面設定為副平面；且主平面之網格尺寸必須大於副平面之網格尺寸。

在兩平面交互關係上，主平面的節點是允許侵入(penetrate)副平面內，而副平面之結點不允許進入主平面中，如圖 4-7 所示。

本研究 PDMS 模具鋼性係數僅 6.2MPa，遠低於模擬所使用之壓印基材 PMMA 之剛性(80MPa)，因此將 PDMS 設定為副平面，而 PMMA 則設定為主平面。另為了降低模擬之複雜度，因此將模具、基材之間的接觸面設定為無摩擦力接觸，並利用邊界條件之設定補償此一無摩擦力接觸之狀況。接觸面設定狀況如圖 4-8a 所示。



4.3.3 邊界條件設定

邊界條件設定對模擬結果準確性影響很大，本研究設定之邊界條件如下：

1. 基材底部一個旋轉方向與兩個移動方向共三個自由度固定($x, y, R_z=0$)。
2. PDMS 模具左右兩側邊向(不包含圓柱微結構)外無移動量= $0(x=U_1=0)$ 。此邊界設定乃為了防止兩接觸平面之間由於設定無摩擦力而導致的側向滑動情況發生。由於模擬結構為真實情況模具之一小部分，假設此一小部分為 PDMS 模具之中間部分，因此做出模具邊緣無向外方向之移動量。
3. 最後一個邊界條件的設定為施加力量的設定，於模具頂端給予施加於整個頂面之下壓力(pressure)。模擬時假設於 4cm^2 的模具頂部施加 300g 之壓力。由 4.2.3 節，模擬時所使用之壓力單位須為 MPa，由以下關係式：

$$1\text{g/cm}^2 = 10^{-6} \text{ tonne}/10^{-2} \text{ mm}^2 = 10^{-4} \text{ MPa}$$

可知施加壓力為 0.0075MPa ($7.5\text{E-}3\text{MPa}=7.5\text{KPa}$)。

4. 底部 PMMA 基材側邊，如同 PDMS 模具，給予向外方向位移=0($x=U_1=0$)。

上述四個邊界條件定義情況，可見於圖 4-8b。

4.3.4 元素選擇

ABAQUS 有其特殊之元素表示法，因此只要看其元素之名稱，即可了解該元素所適合之模擬情況，如表 4-3 所示。

本研究模擬之微結構可同時利用四邊形或者三角形元素進行模擬，由於四邊形元素模擬準確度較高，因此採用四邊形結構。模擬所進行之分析主要為平面應力分析(plane stress)，因此採用元素為 CPS4R。

4.3.5 網格製作

模擬的過程中，對於變形較大，或者主要之研究地方，必須要對這類型地方製作較密之網格，以便做更詳細之計算，並且防止因單一網格變形量大而產生數值發散狀況；對於較不重要之區域，或者變形不大的地方，可以給予密度較低之網格，以節省運算時間，也防止運算需求過大使電腦配備不敷使用。

本研究利用給予節點尺寸(seed size)的方式建立網格，建立完成之網格可見圖 4-9。建立網個過程必須注意要盡量讓網格各邊邊長尺寸接近，以增進數值模擬之準確性。

4.3.6 Nlgeom 設定

此模擬會遇到非線性變形狀況，因此必須開啟 Nlgeom(non-linear geometry)設定，以避免線性運算導致結果錯誤。此非線性變形狀況通常發生在結構 buckling 與 collapse 狀況，此時運算附載-位移曲線會得到負的剛度。採用 Nlgeom 功能可將幾何外型的變化考慮進分析中，以應付模擬中非穩態狀況。

由於本研究中，頂部給予微結構壓力時，會使結構有 buckling 趨勢，產生上述非線性變形狀況，因此必須開啟 Nlgeom 功能，否則運算結果會如同圖 4-10 而失敗。

4.4 初步模擬結果與討論

初步模擬時，於模具頂部施加 7.5KPa 的壓力，所模擬的應力結果如圖 4-11a 所示。由圖可知結構轉角處會有應力集中現象，其 Mises 力達 20.68KPa，比原本施加 7.5KPa 的壓力還要大許多。另外受壓力較大的地方則是微結構側壁，介於 1~1.8KPa 之間，此乃因為微結構側邊會有些微 buckling 現象導致。

圖 4-11b 則顯示模擬之 Y 方向(垂直方向)變形結果，由圖可知變形狀況最嚴重的地方為模具之側邊區域，這是由於模具模型側邊並無任何限制(constrain)，會由於上方施力的關係而產生型變。值得注意的是微結構與微結構之間的間隙區域(圖中灰圈處)會產生下凹的位移，最大位移量大約 184nm。比照應力分析結果，此區雖然並未受到太大的應力(約 1.753KPa)，但是變形量卻比周遭大，這是由於此區慣性矩(I)較小；相較之下，有微結構的地方(與基材接觸的地方)慣性矩大，因此垂直方向之變形量反而非常小(10~40nm)。

模具間隙區之變形量，會影響轉印製程之最後結果。若不同製程參數導致間隙區垂直形變量更大，會使沾於模具凹陷處之墨水也轉印至基材上，形成殘留層(圖 4-1)，因此 gap 區垂直方向變形量需要特別去控制。

由於 PMMA 基材之抗拉強度遠大於 PDMS 模具，因此模擬結果可發現 PMMA 基材幾乎無垂直變形量。

4.5 模擬結果對照轉印參數分析與討論

本節將探討轉印製程中，可控制的參數，包含 PDMS 模具厚度(T_m)，微結構間隙區深度(S_G)，微結構間隙區寬度(W_G)以及施加壓力差別等因素對於模具變形

以及轉印製程之影響。

4.5.1 模具厚度差異與 gap 寬度差異分析

PDMS 模具厚度所產生的影響來自於本身慣性矩所產生的差異，矩形結構之慣性矩(I)關係式為：

$$I = bh^3/12$$

其中 b 為寬度，h 則為厚度，由此式可知若增加模具的厚度，可提高模具本身之剛性，並影響到微結構間 gap 區變形狀況，改變轉印結果。本研究改變模擬之模具厚度，厚度值由 0.1mm 至 10mm，檢測間隙凹陷處的位移(sag height, S_G)最大量之節點(node)。頂部施加壓力值與初步模擬相同，皆 7.5KPa，邊界條件等其他參數設定皆相同。

模擬結果並無太大差異，結構間間隙凹陷處節點之最大位移量(max. S_G)皆 184nm 左右。然而增加 gap 區的距離，由 0.1mm 增加至 0.2mm 與 0.3mm，其最大量會產生明顯的改變，模擬結果之模具厚度(T_m)與 gap 在垂直方向變形量(S_G)關係顯示於圖 4-12，模擬數值可見於表 4-4。圖 4-13 顯示模具微結構間隙處由於受力而向下凸起的狀況。

由圖 4-12 可得知四種 PDMS 模具厚度(T_m)，gap 寬度(W_G)之關係：

1. PDMS 模具厚度會影響微結構間間隙向下凸起量(S_G)的大小，尤其當間隙寬度(W_G)大的時候，此現象會更加明顯。
2. 模具微結構之間的間隙受力凸起量隨著 PDMS 模具厚度增加而降低的情況有一極限值，當超過此極限值後，模具厚度(T_m)再增加也無法降低 S_G 的量。
3. 觀察 $W_G=200\mu m$, $300\mu m$ 兩曲線可知 S_G-T_m 的收斂狀況，間隙突起量(S_G)與 T_m 間的關係並非線性，隨著 T_m 之變大， S_G 下降速度會快速減緩。
4. 觀察 $W_G=200\mu m$, $300\mu m$ 兩曲線可知當間隙寬度越大，其初始 S_G 變化量與模具厚度 T_m 差異關係會更加敏感。

除了上述四點之外，觀察結果圖(圖 4-13)可發現 PDMS 模具內部節點於同個水平面之位移量會有差異，這個差異值隨著間隙寬度(W_G)增加以及 PDMS 模具厚度(T_m)之下降而更加明顯。

4.5.2 施加壓力差異分析

施加壓力的大小會嚴重影響到間隙凸起的尺寸(S_G)，且也會受到 gap 寬度(W_G)影響。表 4-5 與圖 4-15 為改變施加壓力測試 S_G 變化量的模擬結果，由此模擬結果可發現施加壓力對於 S_G 的影響遠大於模具厚度(T_m)對於 S_G 的影響。

隨著 gap 寬度的增加，壓力對於 S_G 的影響會更加明顯。由此可知轉印製程中微結構尺寸間的距離越大，越容易因 S_G 量較大導致結構凹陷的地方也轉印到基材上，產生殘留層，導致轉印失敗。

4.5.3 2D 模擬總結

由 2D 有限元素模擬結果分析可知微結構轉印製程中，PDMS 模具厚度(T_m)、gap 寬度(W_G)以及施加壓力皆會影響到模具 gap 處凸起狀況(S_G)，其中 W_G 與施加壓力所產生的影響較大。

施加壓力與模具微結構間隙下陷量大致呈正比線性關係，此一模擬結果與 4.1 節，文獻理論公式之趨勢是符合的。

然而轉印微結構時，結構之間距離(即 W_G)由於圖形之差異關係無法有效控制，因此可以藉由增加模具厚度(T_m)以有效降低 S_G 變形，由 4.4.1 節可證明，當 W_G 越大時，PDMS 模具厚度增加對 S_G 降低之效果更佳。



表 4-1 有限元素模擬所使用之單位系統

Quantity	SI	SI(mm)	US Unit(ft)	US Unit(inch)
Length	m	mm	ft	in
Force	N	N	lbf	Lbf
Mass	kg	Tonne(10^3 kg)	slug	Lbf s ² /in
Time	s	s	s	s
Stress	Pa(kg/cm ²)	MPa	lb/ft ²	psi
Energy	K	mJ	ft lbf	in lbf
Density	Kg/m ³	Tonne/mm ³	slug/ft ³	lbf s ² /in ⁴

表 4-2 模擬使用之材料機械性質

DOW CORNING SYLGARE 184 PDMS			
Young's Modulus(E)	Poisson's Ratio(v)	density	Tensile Strength
6.20 MPa	0.5	9.7E-13tonne/mm3	2.24MPa
Commercialized PMMA (thickness 1mm)			
Young's Modulus(E)	Poisson's Ratio(v)	density	Tensile Strength
80MPa	0.34	Do not need	55-80 MPa

表 4-3 ABAQUS 元素表示法與代號釋義

$\frac{C}{1} \frac{3D}{2} \frac{8}{3} \frac{R}{4} \frac{H}{5} \frac{T}{6}$						
編號	代號	說明	編號	代號	說明	
1	C	剛體之應力位移	2	GAX	扭轉軸對稱	
	DC	熱傳或質量擴散	3		單元素之結點數	
	DCC	熱對流或擴散	4	R	降階積分模式	
	AC	聲音(acoustic)		I	incompatible mode	
2	1D	一維平面應變	optional	M	modified mode	
	2D	二維平面應變	5	H	hybrid	
	3D	三維平面應變				
	PE	平面應變	6	D	離散控制熱對流傳導	
	PS	平面應力		T	溫度-位移之耦合	
	PEG	一般化平面應變		optional	E	壓電的
	AX	軸對稱		P	孔壓力(pore pressure)	

表 4-4 模擬結果模具厚度(T_m)與 GAP 凸起量(S_G)關係表

GAP 寬度 $W_G=100\mu\text{m}$		GAP 寬度 $W_G=200\mu\text{m}$		GAP 寬度 $W_G=300\mu\text{m}$	
模具厚度 $T_m(\text{mm})$	GAP 凸起 $S_G(\text{nm})$	模具厚度 $T_m(\text{mm})$	GAP 凸起 $S_G(\text{nm})$	模具厚度 $T_m(\text{mm})$	GAP 凸起 $S_G(\text{nm})$
0.1	184.01	0.1	514.37	0.1	1398
1	182.85	0.11	467.28	0.11	1198
5	184.601	0.12	43459	0.12	1051
施加壓力： $7.5\text{E-}3\text{ MPa}$		0.13	411.61	0.13	941
		0.14	395.29	0.14	856
		0.15	383.63	0.15	792
		0.2	365.2	0.2	626
		0.5	353.61	0.5	518
		1	334.21	1	514
		5	334.21	5	513

表 4-5 模擬結果施加壓力與 GAP 凸起量(S_G)關係表

$W_G=100\mu\text{m}$		$W_G=200\mu\text{m}$		$W_G=300\mu\text{m}$	
施加壓力 (MPa)	GAP 凸起 $S_G(\mu\text{m})$	施加壓力 Pressure(MPa)	GAP 凸起 $S_G(\mu\text{m})$	施加壓力 (Mpa)	GAP 凸 起 $S_G(\mu\text{m})$
1.00E-03	2.40E-02	1.00E-03	4.33E-02	1.00E-03	6.88E-02
1.25E-03	3.05E-02	2.50E-03	1.18E-01	2.50E-03	1.72E-01
2.50E-03	6.10E-02	7.50E-03	3.34E-01	7.50E-03	5.14E-01
5.00E-03	1.17E-01	5.00E-02	2.33E+00	5.00E-02	3.40E+00
7.50E-03	1.84E-01	1.00E-01	4.60E+00	7.00E-02	4.73E+00
1.00E-02	2.34E-01	3.00E-01	1.33E+01	1.00E-01	6.71E+00
5.00E-02	1.21E+00	4.00E-01	1.50E+01	2.00E-01	1.32E+01
1.00E-01	2.39E+00	5.00E-01	1.50E+01	3.00E-01	1.50E+01
3.00E-01	6.89E+00			5.00E-01	1.50E+01
5.00E-01	1.10E+01				
6.00E-01	1.29E+01				
7.00E-01	1.48E+01				
8.00E-01	1.50E+01				
1.00E+00	1.50E+01				
				模具厚度(T_m)：1mm	

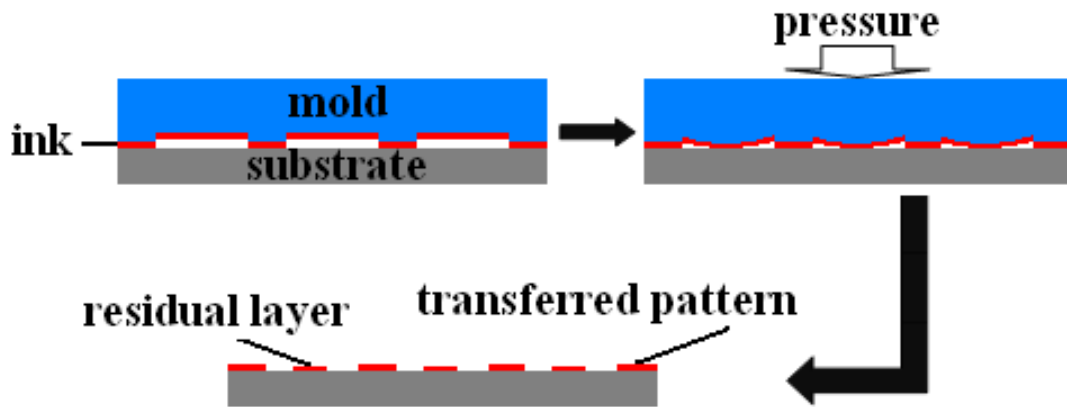


圖 4-1 模具結構間隙受壓變形導致轉印產生殘留層示意圖

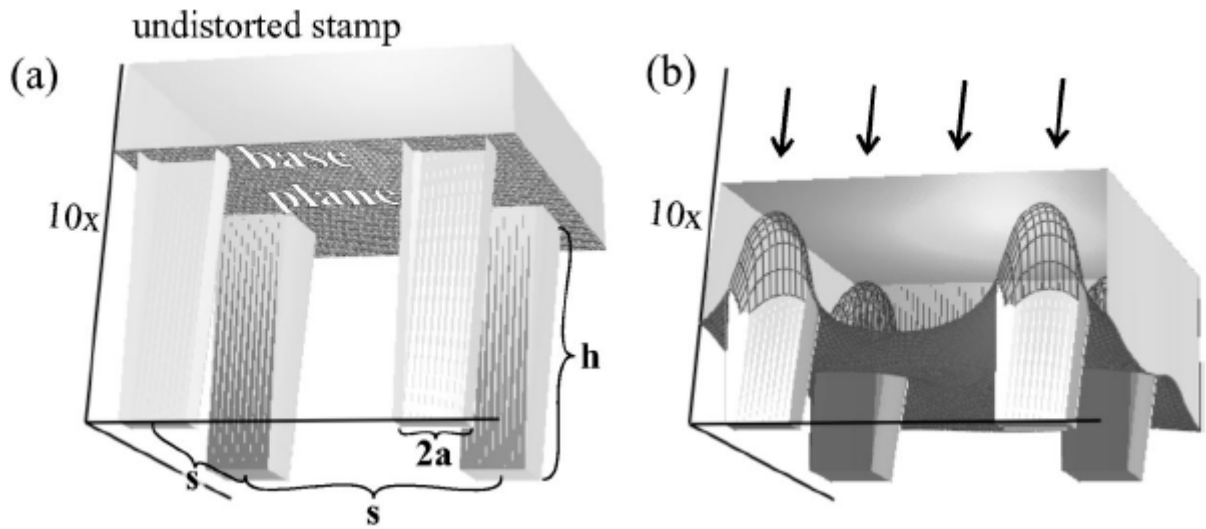


圖 4-2 分析情況示意圖(a)2x2 局部結構示意圖，(b)受壓變形示意圖 [38]

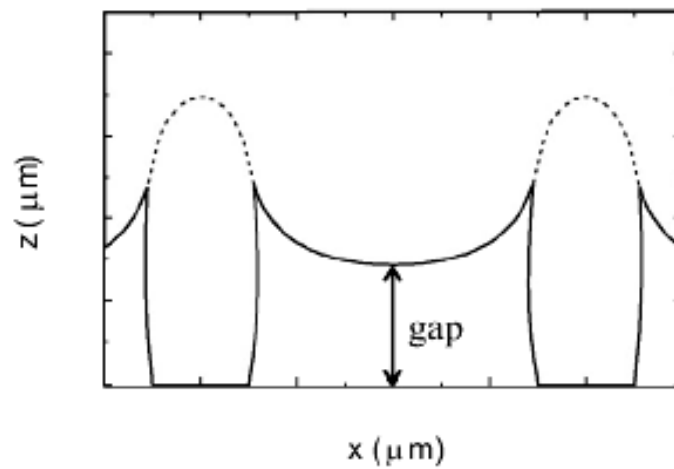


圖 4-3 模具間隙變形之凹陷中心與基準面之距離(gap)示意圖 [39]

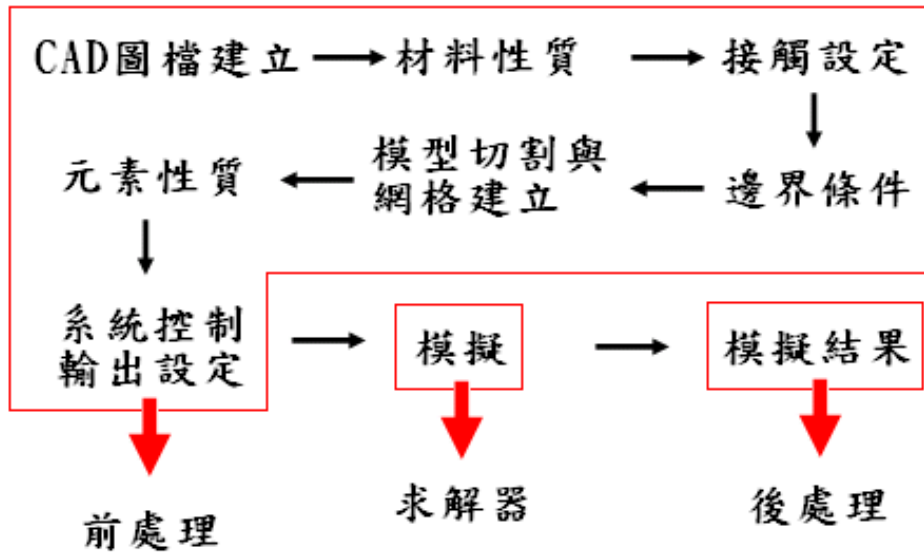


圖 4-4 有限元素分析步驟與處理程序

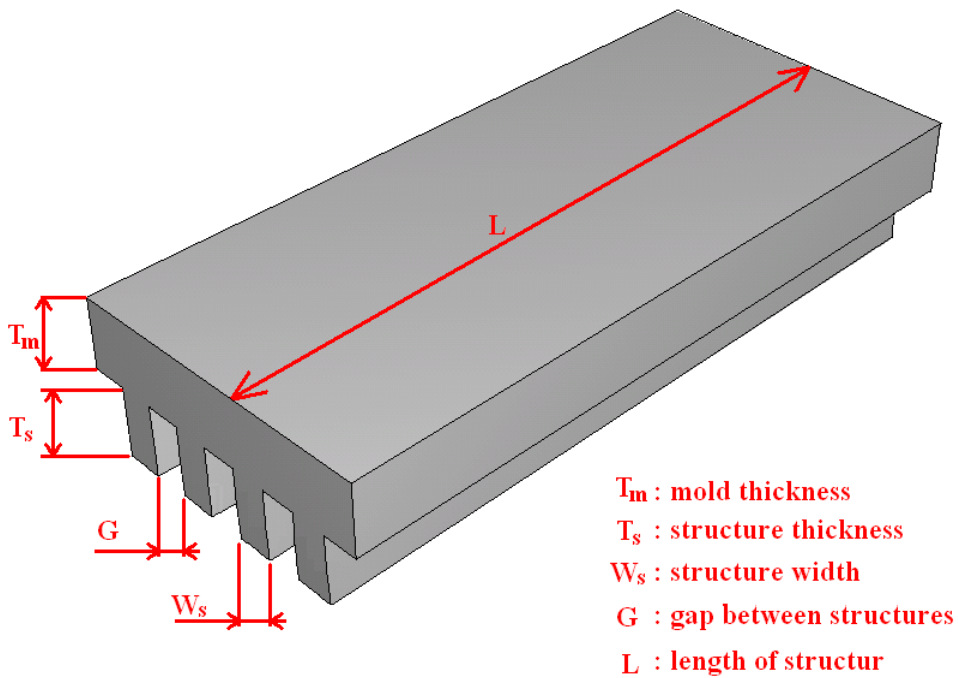


圖 4-5 利用 ABAQUS 軟體進行 PDMS 轉印模擬之分析對象與尺寸標示

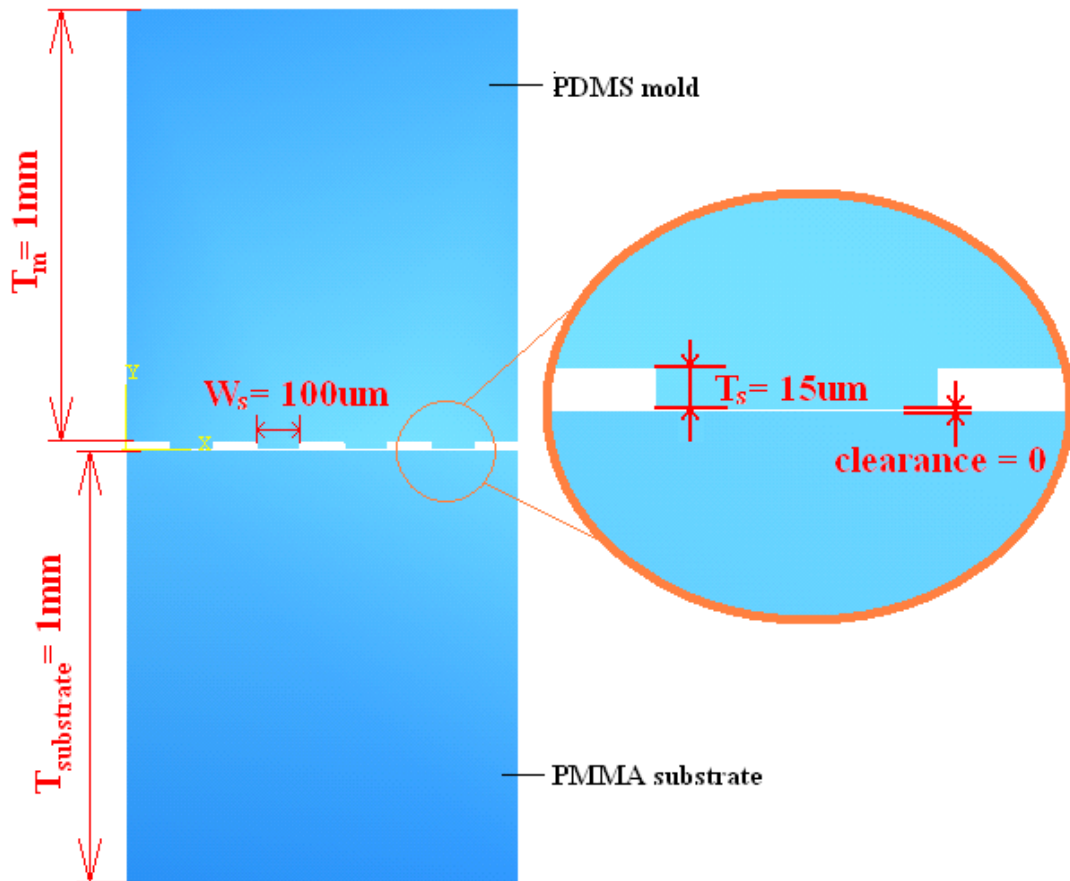


圖 4-6 利用 ABAQUS/CAE 建立之模具/基材 2D 模型

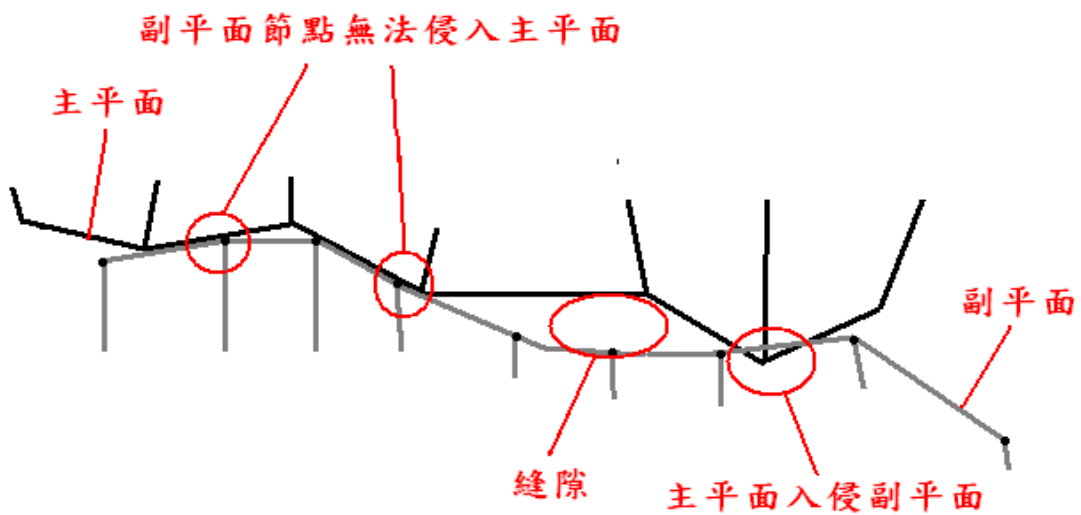


圖 4-7 有限元素模擬接觸情況，主、副平面之關係

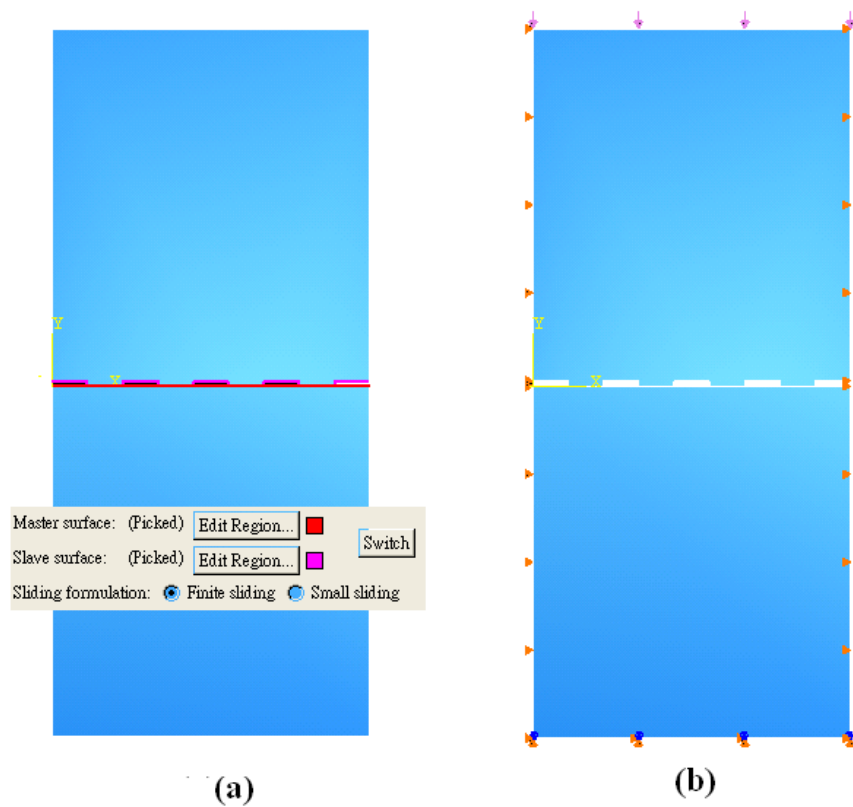


圖 4-8 設定與邊界條件設定 (a)接觸面設定(master/slave surface) 狀況(b)邊界條件設定狀況

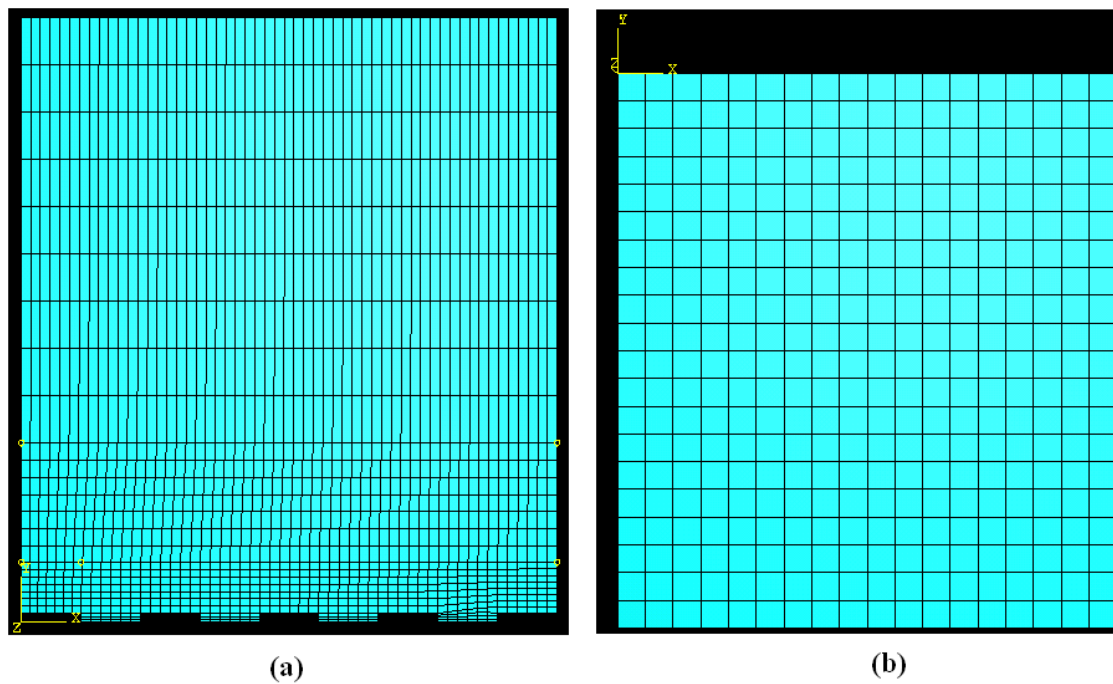


圖 4-9 初步模擬所建立之 2D 模型網格 (a)PDMS 模具網格 (b)PMMA 基材網格

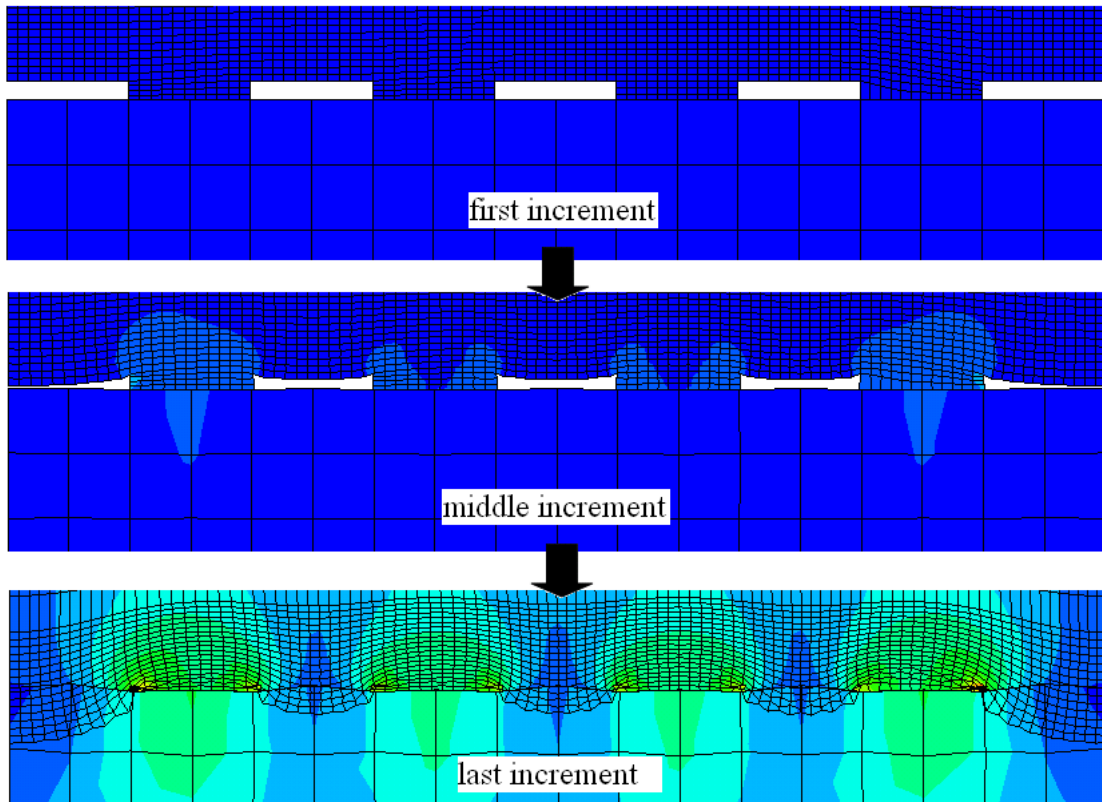


圖 4-10 無設定 Nlgeom(幾何非線性)功能，會由於幾何不穩定導致模擬失敗

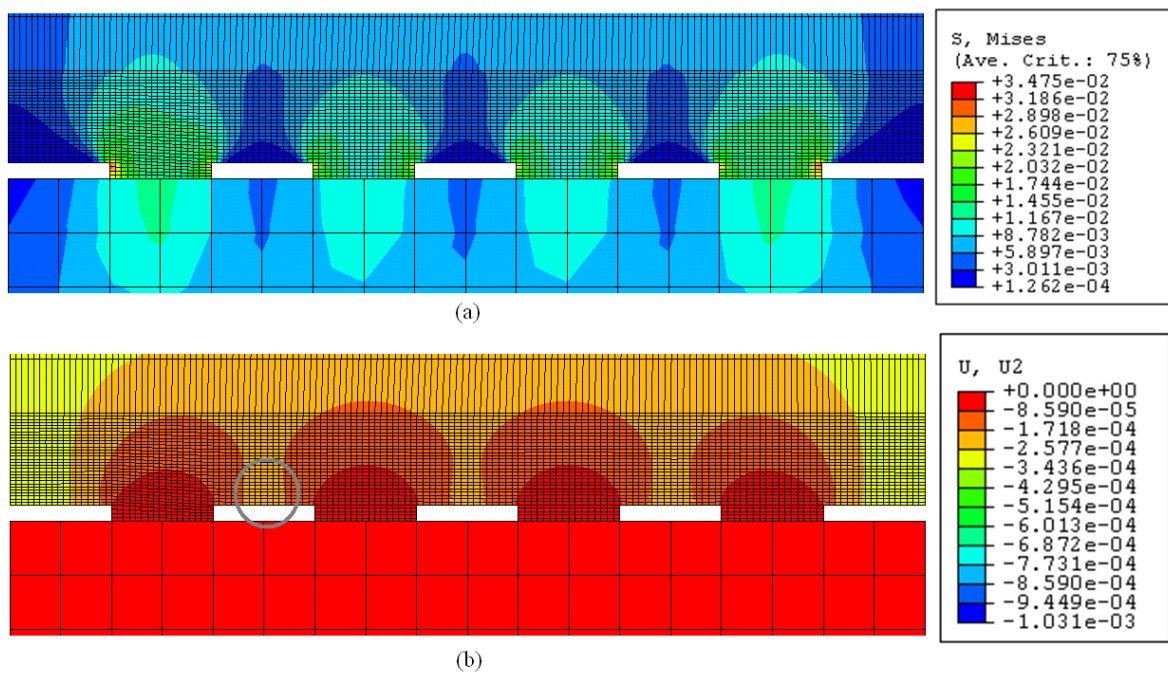


圖 4-11 初步模擬結果 (a)Mises 應力分佈 (b)垂直 Y 方向變形量分佈

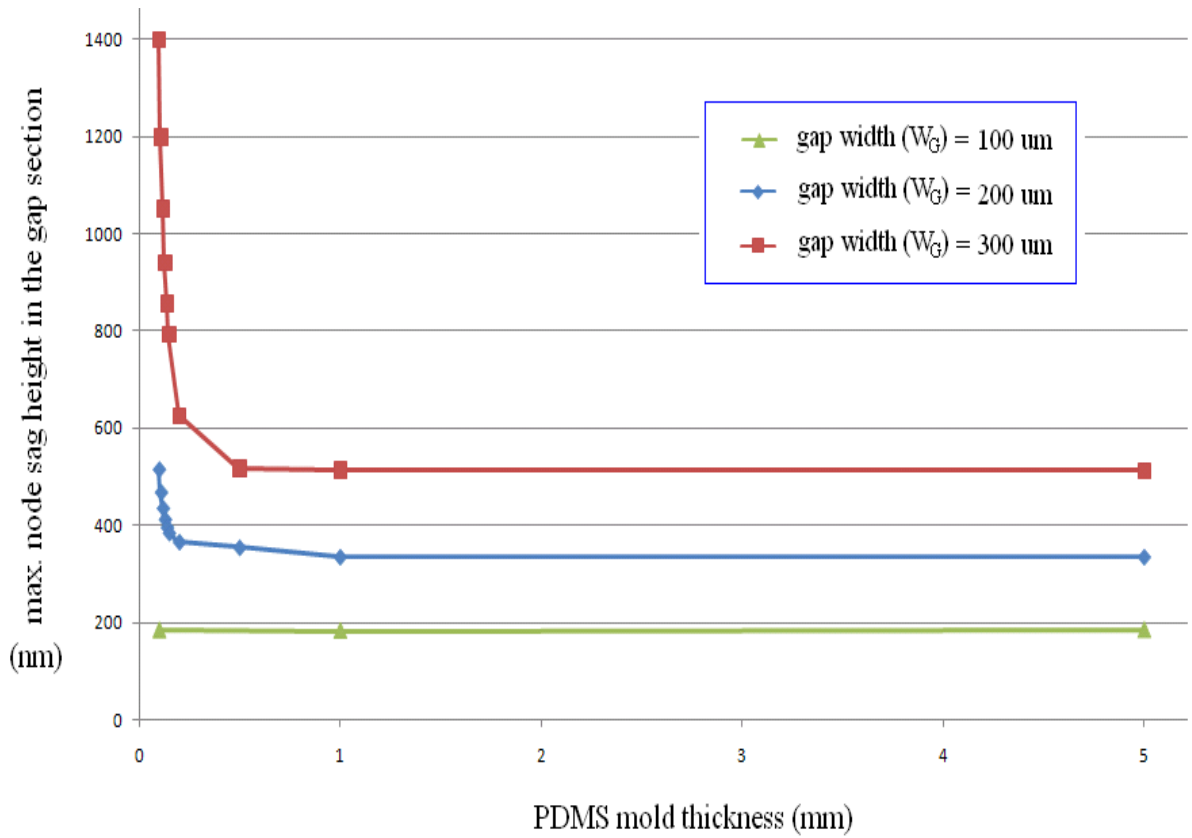


圖 4-12 PDMS 厚度與微結構間隙處凸起形變之關係

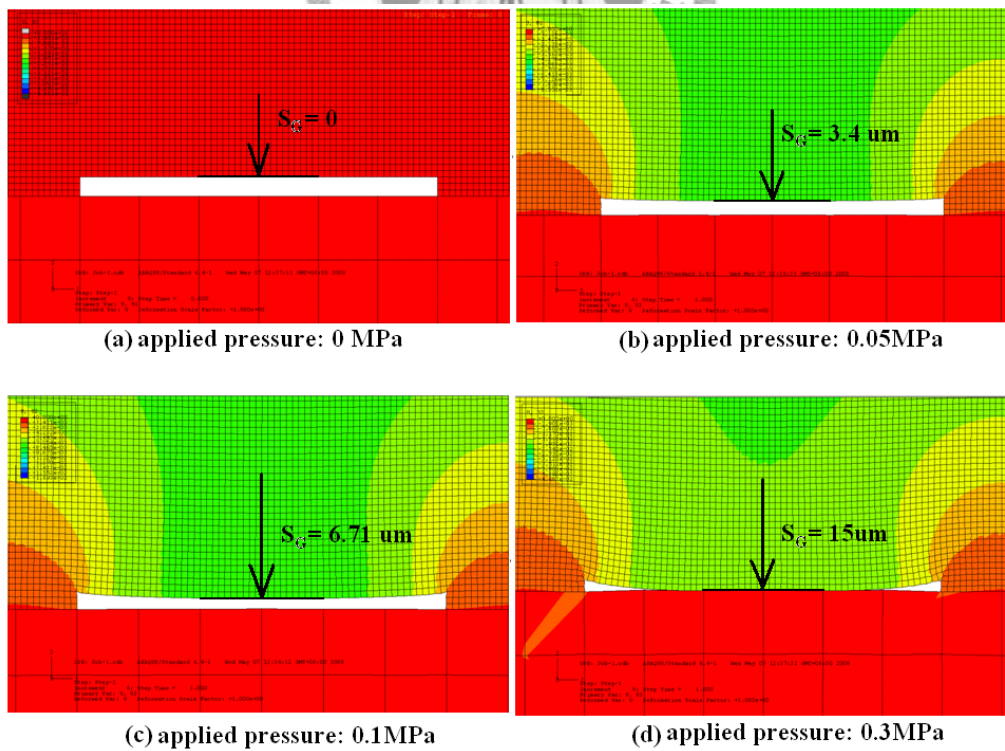


圖 4-13 模擬 1mm 厚 PDMS 模具於不同壓力下，間隙凸起狀況(S_g)之比較

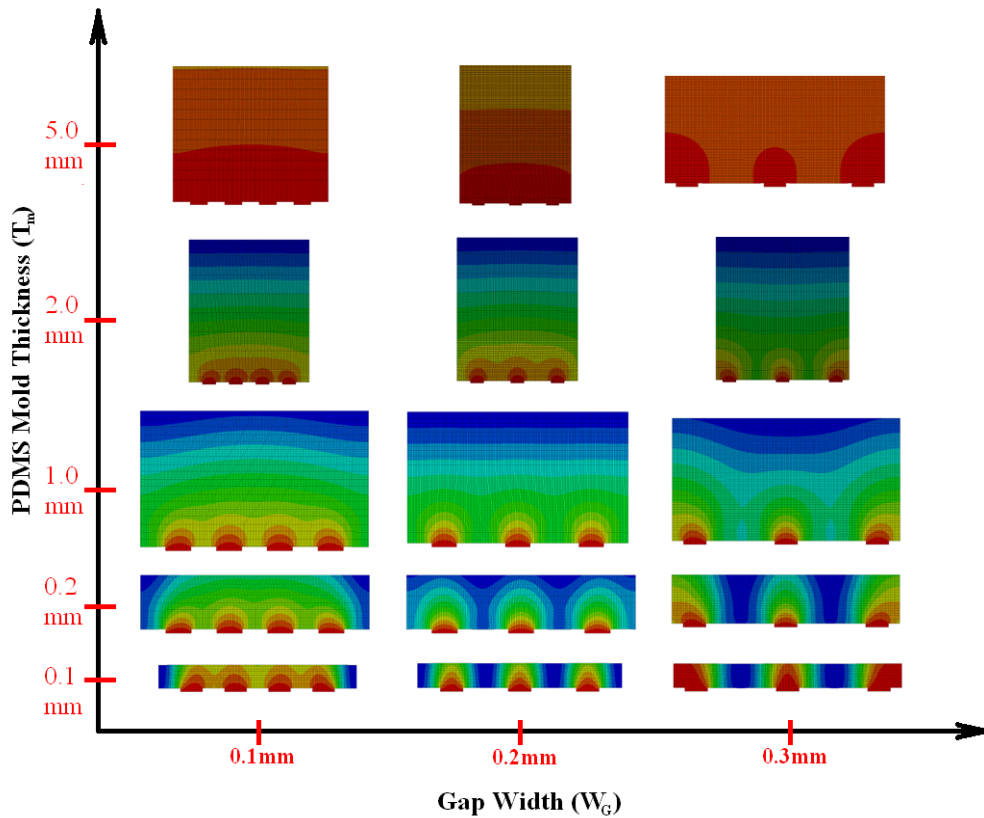


圖 4-14 PDMS 模具內部形變狀況關係，顏色變化為元素垂直位移量，位移量由大到小所顯示之顏色分別為藍→綠→黃→紅。

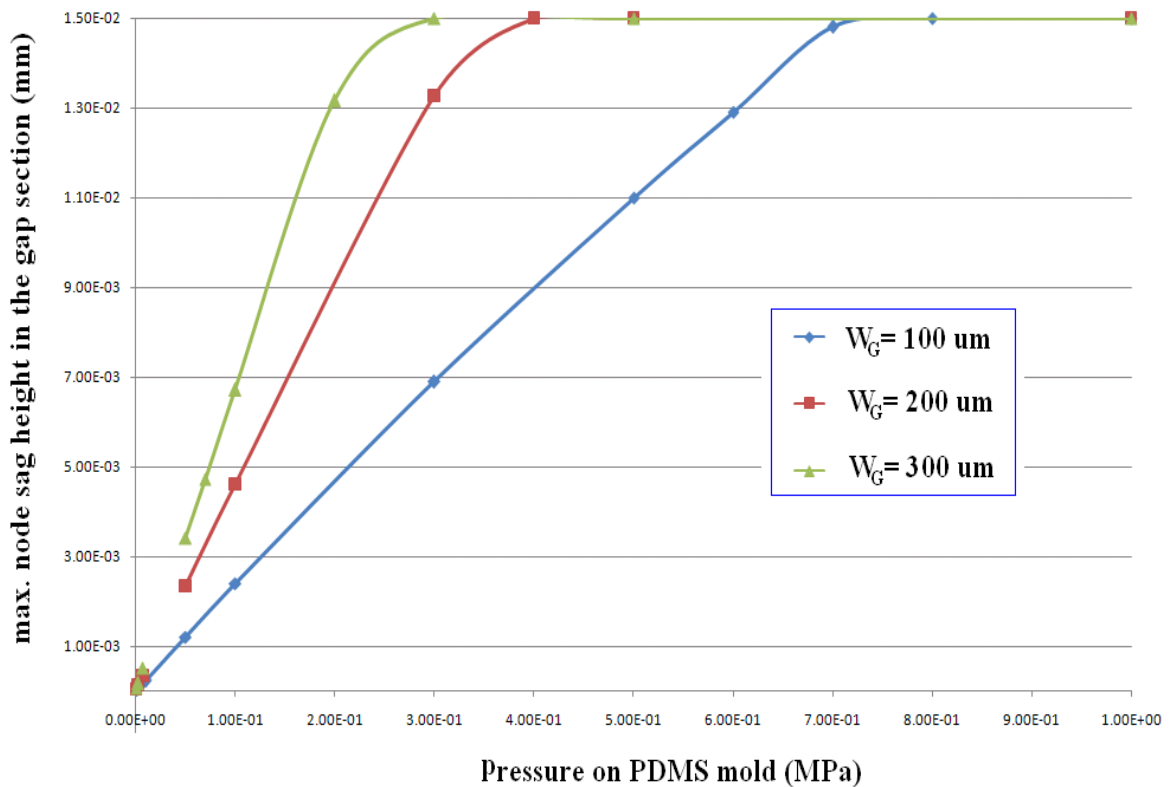


圖 4-15 1mm 厚 PDMS 頂部施加壓力與 gap 處凸起形變之關係

第五章 轉印製程與多層轉印製程之開發研究

5.1 轉印製程介紹

本論文第四章利用有限元素模擬方式分析利用 PDMS 模具轉印時模具之特性，本章實際運用 PDMS 模具轉印 PDMS 上之微結構圖案於基材上。利用 PDMS 轉印製程有別於其他製程最大特色在於只需單一步驟即可轉印圖案於基材上，不需要複雜的模具設計(例如 CNP 模具)以及複雜步驟(例如 RIE 蝕刻殘留層)。搭配有功能性，且可溶液製程(solution-processable)之材料，此製程更具有轉印多層圖型之能力，適用於製作多層結構之功能性元件(例如 OTFT、OLED 等)。

本章將介紹轉印製程之設計與開發，搭配第四章模擬之結果，予以相互驗證。另外也將利用轉印製程製作多層圖型結構，並且進行探討，證實多層轉印製程之可行性。

5.2 轉印製程設計與開發

5.2.1 轉印製程實驗之材料

轉印製程概念如圖 5-1 所示，首先利用旋塗機將光阻或有機溶液(統稱墨水)塗佈至 PDMS 軟式模具上，再將結構突起處之墨水轉印至基材上即完成。

採用 PDMS 作為模具有兩個好處，首先由於 PDMS 屬於軟式材料，可完整包覆於材料上，尤其是對於有翹曲與變形之基材，使用 PDMS 更顯其重要性。PDMS 材料的第二個好處則是其材料之表面能極低。由圖 5-2，比較水滴於 PDMS、PET、PC、PMMA 與鏡面不銹鋼等五種材料之接觸角，可發現 PDMS 材料接觸角 112.2° ，遠大於其他材料，這也表示 PDMS 具有良好的疏水性。當轉印過程中，具有良好疏水性的 PDMS 模具較易將欲轉印之墨水完全轉印至基材

上。有關轉印過程中，機材與模具的材料間親和性機制，將於 5.2.3 節說明。

本研究運用之轉印基材為厚度 1mm 之壓克力板材，此壓克力材料相較於成捲之 PET、PC 膜具有較佳之平整度，另外由於 PMMA 的玻璃轉換溫度(glass transition temperature, T_g)比 PET 低許多，於往後製程中提高溫度較方便，詳情將於後面章節說明。

轉印墨水於製程開發階段使用 EPG 510 光阻，實驗結束後利用丙酮即可移除殘留於模具上的光阻，PDMS 模具可重複使用。除此之外，由於 EPG 510 黏滯度較低，因此適合用於此製程，詳情見 5.2.3 節。

5.2.2 加壓方法介紹

本研究使用置重方式進行轉印製程中的加壓步驟。雖然由本實驗室歷年論文可證明藉由氣體加壓可提供均勻的施壓機制，然而由前節模擬結果可知本製程容許之加壓壓力遠小於 1bar，以目前現有之氣體壓力控制設備並無法提供如此小的壓力，因此本研究利用塊規置放於壓克力板上，作為施壓的來源。

5.2.3 轉印機制與表面間黏著力

利用 PDMS 轉印結構突起處之機制主要來自於模具與基材之間表面能(surface energy)差異之調控。PDMS 與欲轉印墨水間黏著性較低，而與欲轉印之基材間黏著性較高，即可完成轉印，其關係式如下：

$$W_{m/i} < W_{s/i}$$

其中 $W_{m/i}$ 為模具(mold)與墨水(ink)間之黏著性，而 $W_{s/i}$ 則是基材(substrate)與墨水間的黏著性。利用表面能差異進行轉印製程的概念，亦可應用於多層結構之轉印上，此時之 $W_{s/i}$ ，必須為第一層圖型(即已固化後之墨水)與墨水間的黏著性。且第一層圖型與基材之黏著性亦須大於模具與墨水之表面能，即：

$$W_{m/L1} < W_{s/i}$$

$$W_{m/i} < W_{L1/i}$$

其中 $W_{m/L1}$ ， $W_{L1/i}$ 分別為模具與第一層之黏著力以及第一層圖型與墨水之黏著力。依此概念類推，即可轉印出多層結構。

除了表面能因素外，塗佈於模具上墨水之分子間張力(T_i)也是另一個影響轉印製程。其概念如圖 5-3，由於塗佈後，模具側壁亦有墨水，因此若墨水固化後之分子間張力大，轉印後可能導致側壁因張力關係一起被牽動，而脫離模具，汙染、甚至模具凹陷處也會轉印至基材上。因此選用墨水成膜性要較差，分子間張力要小於基材與墨水、模具與墨水之間的黏著性，即：

$$T_i < W_{m/i} < W_{s/i}$$

由於設備限制，本研究並無法針對轉印墨水之分子間張力進行探討，僅盡量使用黏滯度較低之墨水進行轉印製程。

5.2.4 表面能控制—轉印溫度

D. R. Hines 等指出對於熱塑性(thermoplastic)材料而言，表面的黏著性可以藉由提高溫度至玻璃轉換溫度(T_g)以上而增加[40]。文獻[41]指出提高溫度增加表面能的原因可由熱力學的關係式予以解釋：

依據熱力學，物體表面之表面焓(enthalpy, H_s)為

$$H_s = E_s + PV = A_s + TS_s \quad (1)$$

其中 E_s 為總共的表面能， PV 項對於表面能的運算可以忽略， A_s 為表面自由能， T 為溫度， S_s 則是單位面積的表面熵(entropy)

由(1)式，省略掉 PV 項，可得到：

$$A_s = H_s - TS_s \quad (2)$$

$$A_s = E_s - TS_s \quad (3)$$

而在壓力固定情況下，物體表面的熵(S_s)關係式為

$$S_s = -\left(\frac{\delta A_s}{\delta T}\right) = -\frac{d\gamma}{dT} \quad (4)$$

γ 即表面張力= A_s ，由(3)，(4)可得

$$E_s = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (5)$$

由(5)，在 E_s 相同情況下，表面張力 γ (表面能 A_s) 會隨著溫度的增加而成線性上升。表面張力與表面能的上升即表示材料表面與墨水之黏著力增加。

加熱除了可增加基材表面能之外，還可使塑膠基材軟化，使模具與基材有良好的接觸，提高轉印結果之均勻度。

為了增加轉印之均勻性以及轉印圖形之完整性，本實驗利用熱盤加熱基材，以提高基材與墨水間之表面接著性 $W(s/i)$ 。

5.2.5 表面能控制—轉印墨水材料

墨水選擇除了影響到與模具及基材之間的表面能差異之外，也會影響到材料的分子間張力(T_i)，進而影響轉印結果。一般而言希望墨水/基材的表面能遠大於墨水/模具的表面能以及墨水之分子間張力，即：

$$T_i \ll W(m/i) \ll W(s/i)$$

本研究選擇黏滯度較低之墨水進行轉印以降低墨水分子間張力，。

5.3 單層圖型轉印製程與結果

5.3.1 轉印結構與模具

本章使用之轉印用 PDMS 模具翻自兩種圖案，分別來自於銅蝕刻製程所製作之母模，以及使用電感耦合電漿蝕刻法蝕刻晶圓所製作之母模。

採用銅蝕刻製程所製作出的母模如圖 5-4a 所示，製程細節可見第三章。對銅蝕刻時間為五分鐘，蝕刻深度約 15~18 μm ，結構圖案為直徑 200 μm 的圓形圖案，翻製 PDMS 後之量測結果可見圖 5-4b。由量測輪廓儀可知翻製的 PDMS 模具呈現中央高，外側低之突起輪廓，結構最高處約 18~20 μm 。

為了得到頂部平整的 PDMS 模具，本研究同時利用電感耦合電漿蝕刻法

(ICP)對已預先利用光阻定義好圖型之 4 吋<1 0 0>晶圓進行蝕刻。ICP 蝕刻設備如圖 5-5 所示，蝕刻製程之進行乃委託台大奈米機電系統研究中心製作。圖 5-6a 為蝕刻後利用白光干涉儀量測之結果，圓結構直徑為 80 μm ，深度約為 15 μm 。翻製完成之 PDMS 模具其量測結果如圖 5-6b 所示，由圖可知結構頂部為平整之表面，且側壁近乎垂直，而非如翻自銅母模，中央突起之表面。

氯化鐵對銅蝕刻與 ICP 對晶圓蝕刻表面輪廓差異的產生乃來自於氯化鐵蝕刻屬於等向性之濕式蝕刻；而 ICP 蝕刻則屬於深度方向之乾式非等向性蝕刻。

5.3.2 初步轉印製程與步驟

本研究所測試之轉印製程有二，如圖 5-7 所示，分別為濕式與乾式轉印製程。兩者主要差異在於轉印之材料是液態的光阻(濕式)，或者是經過烘烤，溶劑已揮發的固體光阻(乾式)。

初步轉印之模具有二，分別翻自銅模具以及矽晶圓模具，其製程參數列於表 5-1。不同模具製程參數差異將於之後章節討論。

5.3.3 濕式轉印製程初步轉印結果

初步轉印製程所使用的轉印方式為圖 5-7 之濕式轉印製程，即轉印液態未固化之光阻，使用之 PDMS 分別由銅以及矽晶圓母膜翻製而成。

使用翻自銅母模之 PDMS 轉印結果如圖 5-8 所示，其翻印完成之尺寸為 180.5 μm ~196.2 μm ，與原始母模之差異約 1.9%~9.6%，由圖可證明此轉印機制確實能轉印出無殘留層之圖型。由於經由蝕刻製程製作的銅母模輪廓較差，因此顯微鏡觀察的圖形真圓度以及輪廓清晰度並不理想。

圖 5-9a 為利用白光干涉儀量測之轉印結果。由圖可知轉印圖型具有中間低，外側高之輪廓，此乃由於翻自 PDMS 的模具中高、外低。轉印成型結果有中間凹陷以及尺寸縮小情況乃是因為轉印溫度為 120 $^{\circ}\text{C}$ ，略高於 PMMA 的

$T_g(\approx 118^{\circ}\text{C})$ ，高溫導致塑膠材料軟化，因此轉印模具會下陷至 PMMA 基材平面內，轉印結果也因此為中間凹的輪廓。中間下凹的深度約 $2\sim 3\mu\text{m}$ ，而模具深度接近 $20\mu\text{m}$ ，因此轉印尺寸也會縮小，其概念如圖 5-9b 所示。

圖 5-10a 為使用翻自晶圓片之 PDMS 圓形模具進行轉印製程之結果，其尺寸為 $76.2\mu\text{m}\sim 80.8\mu\text{m}$ ，與原始母模幾乎無差異。圖 5-10b 則為利用白光干涉儀量測轉印結果之表面輪廓，由圖可知使用翻自晶圓片之 PDMS 做為母模，因為模具頂面平整，加上轉印厚度大於壓痕深度，因此結果為突起於基材表面之結構。

圖 5-11a 則是翻印光柵結構之結果，其翻印結構之寬度約 $33.3\mu\text{m}\sim 38.2\mu\text{m}$ ，與原始母模尺寸差異約 $11\%\sim 27\%$ ，其白光干涉儀量測輪廓結果可見圖 5-11b。

轉印光柵結構的轉印壓力較大主要是因為較低壓力無法完整有效的轉印完成。需要較大轉印壓力是由於光柵微結構增加模具本身的慣性矩(I)，使 PDMS 模具底部平面變形量變小。施加較小壓力時，當翻製的 PDMS 平整度較差，或者基材有些微翹曲時，圖型翻製效果就會較差。對於圓柱陣列之 PDMS 模具而言，由於 PDMS 模具慣性矩較低，因此 PDMS 模具底部平面較易隨著基材形狀變形，轉印均勻度會比較好。

5.4 濕式轉印製程探討

如同前節，本節亦同時對兩種翻製自不同母模(銅與矽晶圓)之 PDMS 模具轉印製程進行探討，翻製自銅的模具為圓型圖型，直徑 $200\mu\text{m}$ ；翻製自矽晶圓之模具為直徑 $80\mu\text{m}$ 之圓形圖案。製程與材料採用轉印濕式未固化之 EPG 510 光阻製程(圖 5-7, wet transferring)。

5.4.1 濕式轉印製程轉印溫度探討

轉印溫度即轉印時基材之溫度。由前文可知提高溫度可有效增加材料之表面能。圖 5-12 為使用翻製自銅的 PDMS 母模進行不同溫度下轉印製程之測試，

轉印時加壓壓力為 $7.5E-3\text{MPa}$ 。由圖可知隨著溫度上升，轉印圖案之輪廓定義越清晰，當溫度提高至壓克力基材之玻璃轉換溫度(118°C)以上，表面雜點較少。

使用翻製自矽晶圓母模之模具進行轉印結果與 3D 輪廓顯示如圖 5-13，加壓壓力為 $2.75E-3\text{MPa}$ ，光阻塗佈於 PDMS 模具之轉速則為 1500rpm 。由圖可發現提高溫度有助於微結構轉印，然而當溫度提高至 120°C 時(高於 T_g 點)，而轉印結果反而變得較差。

5.4.2 轉印壓力探討

轉印壓力對於整個轉印製程最大的影響即如第四章模擬結果敘述，過大的壓力會致使 PDMS 軟式模具的微結構間間隙下凹，導致殘留層產生(如圖 4-1)。實際上，過小的壓力也會因變形量過小，產生轉印均勻度差之缺點。圖 5-14 為使用翻製自銅母模的 PDMS 模具，於 120°C 的轉印溫度， 2000rpm 塗佈轉速情況下，測試不同轉印壓力所得到的結果。由圖可知當壓力小的時候，轉印結果的圖型邊緣輪廓不清楚，且由於模具表面不平導致的雜點量很多；當壓力高至 $1.25E-2\text{MPa}$ 以上時，轉印圖型的邊緣開始有墨水溢料的情況發生；當壓力大至 $2.5E-2\text{MPa}$ ，模具無結構處(即 gap)變形量大，並於基材上形成殘留層。

圖 5-15 為使用矽晶圓作為母膜製作之 PDMS 模具進行不同轉印壓力之測試結果，轉印溫度皆定於 100°C ，轉速皆為 1500rpm 。由圖也看出壓力低於 2.20KPa ，轉印結果較不完整，此乃由於基材受熱產生微小的形變導致轉印結果之不完整。當壓力高於 7.7KPa 時，墨水會被擠出微結構外部，無法完成轉印。

5.4.3 轉印 MT-UV 6002 光阻

使用 MT-UV 6002 光阻進行轉印之目的乃為了驗證較高黏滯度之光阻，由於分子間拉力較高的關係，會導致轉印失敗。由於 MT-UV 6002 較 EPG 510 黏稠，因此塗佈轉速必須提高以減少塗佈厚度差異對轉印製程產生之影響。使用白光干

涉儀量測 EPG 510 與 MT-UV 6002 兩種光阻於塗佈於 PDMS 上相同厚度的條件下之旋塗轉速。由圖 5-16a 可知，MT-UV 6002 轉速 4000rpm 左右時，塗佈厚度類似 EPG 510 轉速 2000rpm 的情況，皆約 1.2~1.4 μm ，相較之下，塗佈 MT-UV 6002 轉速 2000rpm 時，厚度達約 5.5 μm (圖 5-16b)。

圖 5-17 與圖 5-18 為使用 MT-UV 6002 作為墨水，進行轉印測試，PDMS 模具分別轉製自銅母模以及矽晶圓母模。由圖 5-17 可知於轉速 2000rpm 狀況下的轉印結果有大量的殘留層存在；將轉速提高到 4000 轉，即可解決殘留層的問題。

然而測試結構密度較高，且結構頂不平整之模具轉印結果(如圖 5-18)可發現整個轉印連同模具凹陷處皆黏著在基材上，形成殘留層。這個情況是因為墨水的分子間張力大，由於模具頂部平整，與基材有緊密黏著，此時：

$$W(m/i) < T_i$$

因此固化後之墨水層整個被轉印至基材上。

5.4.4 塗佈時間探討

光阻旋塗於 PDMS 模具上時間對於整體製程之功用為使光阻本身溶劑揮發，降低墨水濕潤度，避免墨水因頂部壓力而擠出，使轉印失敗。

比較 EPG 510 墨水旋塗於具直徑 80 μm 圓形微結構之 PDMS 模具，不同旋塗時間之白光干涉儀量測圖(圖 5-19)。由圖可知旋塗時間僅 15 秒的狀況下(圖 5-19a)，結構表面外側會有一圈特別厚的區域。包含外圈突起處，模具頂部區域直徑達 97 μm ，遠大於原本模具的 80 μm ，證明旋塗時間短的情況下側壁厚度厚。

圖 5-20 為旋塗時間 15 秒下轉印結果，由於旋塗時間短時會產生結構頂部外圈較高，以及側壁較厚的情況，因此轉印結果會形成中間下凹，外圍因擠出而高起的狀況(圖 5-20a)。由白光干涉儀量測結果可證明轉印擠出最厚處，達 6 μm 以上。相較之下，旋塗時間 99 秒的情況可轉印出完整的模具輪廓，轉印結果最厚處為 1.3 μm (圖 5-20b)。

5.5 乾式單層轉印結果與討論

濕式單層轉印製程有兩個缺點：1.轉印墨水對轉印壓力敏感，壓力過小會導致均勻度差，壓力過大則會使墨水溢出。 2.轉印結果圖型內部與外部高度差異量較大。有鑑於上述兩個缺點，本節探討乾式轉印製程以改善製程結果。

5.5.1 製程與模具

乾式轉印製程如圖 5-7b 所示，與濕式轉印製程主要差異在於乾式轉印製程先將轉印墨水烤乾之後，才進行轉印。轉印製程可見於表 5-2。

本節測試之墨水為 EPG 510 光阻，轉印結構為直徑 $80\mu\text{m}$ ，深度 $15\mu\text{m}$ 的圓點。模具材料為 PDMS，翻製自 ICP 蝕刻後的矽晶圓母模，模具製作的詳細細節可見於前文。



5.5.2 轉印結果與初步探討

圖 5-21a 為乾式轉印結果之顯微鏡照，圖 5-21b 則為利用白光干涉儀量測之 2D 與 3D 輪廓。與相同轉印製程參數下濕式轉印結果(圖 5-15)比較，可知乾式轉印之中央高度較低，約僅 $0.5\sim 0.6\mu\text{m}$ 厚，且轉印圖案頂端較平整，不像濕式轉印中央高，外側低的結果相當明顯。由此結果可知乾式轉印的確可解決濕式轉印中間高，外側低的缺點。

5.5.3 轉印壓力與轉印溫度對乾式轉印結果之影響

圖 5-22 為改變壓力對乾式轉印製程之影響。由圖可知轉印壓力對於乾式轉印製程影響並不大，除非轉印壓力達到如第四章敘述，結構間間距垂直方向變形量過大導致殘留層產生。圖 5-23 顯示改變轉印溫度對乾式轉印製程結果影響不大。然而須注意的是，當轉印溫度低於 80°C 以下時，整個試片幾乎沒有轉印成

功的地方。

由此節可知乾式轉印製程相較於濕式轉印製程，受壓力、溫度參數影響較小，因此在轉印機構設計，以及墨水、基材材料選擇上面容許度較大。由於轉印溫度僅需 100°C，低於基底材料玻璃轉換溫度(T_g)，因此 PMMA 基材的受熱變形狀況可有效降低。

5.5.4 轉印均勻度之提升

雖然前述製程皆可有效轉印出圓點結構，然而轉印均勻度並不佳，於 4 平方公分的面積內往往只能轉印出不到四分之一面積，且大多分佈在邊緣處，轉印均勻度不佳。

導致均勻度不佳的原因有三，首先為加壓機構施力不均，第二是翻製的 PDMS 模具頂部平整度不佳以及厚度不均，第三則為轉印基材不平整。

為了克服這三個導致均勻度不佳的因素，本研究於 PDMS 模具頂部加一層軟墊層(cushion)，以增加施加壓力的均勻度，並克服 PDMS 模具頂部厚度不均以及平整度不佳問題。為了降低底部基材平整度微小的差異導致轉印均勻度降低，降低墨水旋塗於 PDMS 模具上的轉速，增加塗佈厚度，可有效提升轉印均勻度。

改善製程，使旋塗轉速 500rpm，並於模具頂端置放一片軟墊，其他製程參數與表 5-2 相同之轉印結果。圖 5-24 為轉印結果之圓點，直徑 76 μm ，高度最高約 0.8 μm ，整塊試片成型均勻度佳。圖 5-25 為轉印寬度 30 μm ，間隙 150 μm 的光柵結構，結果亦顯修正後之乾式轉印可有效完成轉印。

5.6 多層轉印製程開發

本研究測試多層轉印之圖型有二，分別為交錯之光柵圖型以及堆疊不同尺寸之圓點圖型。使用的 PDMS 模具翻印自矽晶圓母模，轉印溫度 100°C，壓力 5.5E-3g，轉印基材為 PMMA，使用乾式轉印製程進行多層圖型的轉印與堆疊。

5.6.1 對位機制

圖 5-26 為本實驗於多層轉印時所使用之對位系統，包含了 X-Y 精密平台、CCD 鏡頭、真空吸盤與 Z 軸調控平台等。對位的方式乃將已轉印有第一層圖形之材料吸附於真空吸盤上，有圖形面朝下。使用可 Z 軸微調之 CCD 鏡頭與 X-Y 方向控制螺桿進行 PDMS 模具與基材之對準。

對準之後，將真空吸盤破真空，基材與 PDMS 模具即可緊密接觸。將 PDMS 連同基材一起放置熱盤上，烘烤 2 分鐘提高基材與墨水黏著力，再加壓 1 分鐘進行轉印。待冷卻後，即可脫膜完成第二層圖形之轉印。

5.6.2 交錯式光柵圖案轉印結果與探討

交錯式光柵圖案轉印即進行兩次單層光柵轉印，其製程步驟如圖 5-27。首先使用如前節製程方式，製作好第一層結構之後，再次利用塗佈有墨水之 PDMS 模具進行轉印。由於 PDMS 模具具有良好的可撓曲性，因此進行第二次轉印時，兩層光柵的交錯處會堆疊成雙層結構，且第二層結構未與第一層接觸的地方可與基材接觸，並轉印圖形於基材上。

圖 5-28 為轉印交錯式光柵結構之結果。使用的模具尺寸為光柵結構，寬度 $30\mu\text{m}$ ，間距 $150\mu\text{m}$ 。圖 5-28c,d 為轉印結果的 2D 輪廓，量測數據分別第一層光柵於交錯堆疊處高度以及第二層光柵於交錯堆疊處高度等 2D 輪廓。由圖觀察光柵側邊不直的狀況乃由於經光微影製作之模具本身邊緣解析度就不佳之因素。

5.6.3 堆疊圓點圖案轉印結果與探討

圓點圖案堆疊實驗所使用的模具有二，分別為直徑 $44\mu\text{m}$ 與 $73\mu\text{m}$ 的圓形圖案，深度皆為 $15\mu\text{m}$ (圖 5-29)。堆疊步驟類似交錯式光柵之堆疊，然而圓點結構之堆疊必須經過較精準之對位，以正確的得到雙層堆疊圖案。

雙層圓點堆疊結果可見於圖 5-30。由白光干涉儀所得到的 3D 輪廓，發現第一層堆疊之高度約為 $0.45\mu\text{m}$ ，而第二層堆疊之高度則約為 $0.32\mu\text{m}$ ，轉印後的尺寸皆與模具相近，第一層與第二層圓點尺寸分別約 $43.5\mu\text{m}$ 以及 $79.5\mu\text{m}$ 。雙層堆疊高度之差異來自於升溫以及加壓過程導致不同材料(PMMA 基材與固化後光阻)下陷量不同所致，其概念示意圖可見於圖 5-31。

5.6.4 PMMA 基材受熱與壓力下陷量探討

PMMA 基材於轉印時會因壓力與溫度的關係而產生下陷的凹痕。藉由直接使用無塗佈的 PDMS 於 100°C 下施加 5.5KPa 的壓力一分鐘，量測其深度約為 $0.6\mu\text{m}$ (圖 5-32)，由此可知前述量測到轉印 EPG 510 光阻的厚度，必須加上 PMMA 基材下陷量，約為 $1\mu\text{m}$ 左右。

使用同樣的概念，雙層轉印中第二層光阻轉印厚度亦約為 $1\mu\text{m}$ ，反推可知第一層 EPG 510 光阻於第二層堆疊時，產生約 $0.7\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ 的下陷量。

5.7 轉印銀膠墨水與導電高分子墨水

本節測試非光阻墨水之轉印，以證明藉由表面能調控轉印製程的確可以轉印光阻以外的材料。所測試的墨水分別為導電銀膠(silver paste)以及高分子導電材料 PEDOT:PSS。有關這兩種材料之詳細資訊與應用，將於第六章，使用轉印製程於製作 OTFT 時予以介紹。本節僅展現轉印製程亦可使用這些墨水，凸顯製程只需藉簡單的製程控制即可轉印不同墨水材料能力之優勢。

5.7.1 轉印墨水表面能觀察

本節使用之墨水分別為 PEDOT:PSS 以及銀膠。對三種墨水材料，包含先前使用之光阻墨水 EPG 510，以及 PEDOT:PSS 和銀膠等進行接觸角量測，量測基材分別為模具材料 PDMS 與轉印目標基材材料 PMMA，量測結果可見圖 5-33。

由圖 5-33 可發現相對於水於 PDMS 表面的接觸角(112.2 度,圖 5-2), EPG 510 及銀膠與 PDMS 表面接觸角僅分別為 42.9°與 48.1°;而 PEDOT:PSS 與 PDMS 間的表面能則較小,接觸角達 117.3°,這是由於 PEDOT:PSS 之溶液就是水,因此接觸角與使用水所量測之結果相近(圖 5-2)。

接觸角大小意味著墨水與 PDMS 模具表面黏著力的大小。由前文可知轉印時,墨水與模具表面黏著力要盡量小於墨水與基材之表面黏著力。因此由量測結果可知, EPG 510 於 PDMS 及 PMMA 之接觸角差異較小,僅 22.4°;相較之下, PEDOT:PSS 之表面接觸角差異達 50.5°,而銀膠的表面接觸角差異也有 42.9°。因此理論上,轉印 PEDOT:PSS 與銀膠製程比轉印光阻 EPG 510 還容易。

5.7.2 旋塗墨水方式調整

雖然 PEDOT:PSS 與銀膠兩種材料,於 PDMS 模具及 PMMA 基材之表面能差異大,轉印時應不構成問題,然而這兩種墨水材料使用旋塗於 PDMS 模具上卻會產生難以塗佈之問題:

(a) 旋塗 PEDOT:PSS 產生之問題

旋塗 PEDOT:PSS 產生問題之原因乃因為 PEDOT:PSS 墨水與 PDMS 模具表面能小,因此墨水與模具間的表面張力會促使模具上之墨水變成一顆顆的形態,並於旋塗時被甩光。

(b) 旋塗銀膠產生之問題

雖然銀膠與 PDMS 模具間的接觸角與 EPG 510 差不多,於旋塗時應不會產生如 PEDOT:PSS 之問題,然而由於銀膠內的奈米銀線是具有重量之微小物質,因此旋塗時會產生具導電能力的奈米銀線被甩出模具,僅留下不具導電能力之溶劑。因此,此現象會導致轉印結果不均,且轉印對象變成無導電性之溶劑。

有鑑於以上,旋塗製程必須要經過一些修正,以避免無法塗佈的問題。根據文獻[29], Dawen Li 等人於塗佈 PEDOT:PSS 前先於 PDMS 模具表面打 O₂ 電

漿，將表面由疏水性轉變為親水性狀態。然而模具重複使用的能力較差，且設備與製作成本會較為昂貴。且藉著打電漿，增加 PDMS 模具表面能的方式並不適用於成功的塗佈銀膠。

本實驗藉由改變製程步驟，於旋塗前，先將 PDMS 置放於熱盤上，加熱 50°C 一分鐘，使墨水的溶劑稍微揮發掉，讓材料較穩固的附著於 PDMS 模具上，避免旋塗時候，因為表面能，或者重力的關係被甩開。

旋塗前加熱步驟，需注意溫度不能過高，且烘烤時間不可太長，否則固化後的材料會緊密的與 PDMS 模具黏著，而無法轉印至 PMMA 基材上。相較之下，EPG 510 光阻經過高溫長時間烘烤(110°C，5 分鐘)，仍然能夠完整的轉印至 PMMA 基材上。

5.7.3 PEDOT:PSS 導電高分子轉印製程與結果

使用 PEDOT:PSS 轉印結果如圖 5-34 所示。由圖可知使用轉印製程，搭配適當的旋塗參數可有效轉印圓點結構於 PMMA 基材上。由白光干涉結果可知轉印的厚度為 200nm。如同前節敘述，雖然白光干涉儀量測厚度為低於基材平面 400nm，但須考慮壓力與溫度導致下陷的深度 600nm，可得厚度約為 200nm。

圖 5-35 為未完全轉印完成狀況圖，發生於試片邊緣，壓力不均勻處，由圖亦可證明基材下陷量為 600nm，轉印後 PEDOT:PSS 厚度為 200nm。

轉印後圓點結構約 70 μ m，比原始母膜 73~76 μ m 稍微縮小。導致尺寸縮小最主要因素是因為 PDMS 表面疏水性，表面張力致使墨水於結構處覆蓋面積縮小所致。

5.7.4 導電銀膠轉印製程與結果

轉印導電銀膠時，首先將銀膠滴於 PDMS 模具表面，靜置於 50°C 熱盤一分鐘，待使用導電銀膠轉印結果如圖 5-36 所示。由圖可知微轉印製程可有效轉印

出直徑 75~78 μm 的圓點結構。由白光干涉儀量測結果亦可得知轉印出來的厚度為(包含壓痕深度)3.87 μm ，轉印後圓點圖形直徑約為 76 μm 。

5.8 轉印製程之另一應用 - 銅蝕刻擋罩

微轉印製程除了可以製作單層或者多層功能性材料之外，亦可直接轉印無殘留層的光阻圖案，作為蝕刻擋罩，而不需要經過曝光微影來製作蝕刻擋罩。

轉印之墨水微 EPG 510 光阻，轉印製程與前節敘述相同。圖 5-37 為轉印直徑 73~76 μm 的圓點結構於紅銅片後，使用氯化鐵 FeCl_3 蝕刻五分鐘所得到的結果。蝕刻結果顯示轉印後的光阻可有效阻擋蝕刻液。光阻對蝕刻液能夠有效阻擋也證明轉印後的圖案能夠與轉印基材緊密且穩固的接合，不會因蝕刻時的攪拌而脫離基材表面。

直接轉印光阻於金屬上做為蝕刻擋罩，最大的應用在於直接製作光阻擋罩於滾輪上。由於蝕刻後的滾輪可應用於 roll-to-roll 製程上，包含本實驗室已開發出之擠出滾壓成型，熱滾壓成型與光學膜滾壓成型等製程，因此如何有效的製作結構於滾輪模具上變得十分重要。

然而製作蝕刻(或者電鍍)擋罩於滾輪上有兩個問題：1.塗佈光阻於滾輪上，2.滾輪曝光。針對這兩個問題，本實驗室層提出使用乾膜光阻包覆、旋轉滾輪塗佈法以及噴霧塗佈法等。然而這些製程都較複雜，因此若能搭配良好之 PDMS 施壓於滾輪之機制，直接轉印光阻擋罩於滾輪上，勢必可以快速，直接且均勻的製作出具微結構之滾輪模具。

5.9 轉印製程總結

本章介紹轉印製程之開發，從轉印製程之物理原理、表面能控制，進而探討兩種轉印製程(溼式與乾式)之參數對製作結果之影響。由實驗結果可知乾式轉印對於製程參數之容許度較大；相較之下，溼式轉印對於溫度以及壓力較為敏

感，容易因為製程控制不佳導致轉印不完整或者墨水溢出的現象，其製程成型視窗(壓力-溫度)之比較可見於圖 3-38。

雖然溼式轉印製程對於轉印參數較敏感，然而有些材料並不適於乾轉印製程。例如 5-7 節所使用的兩種墨水：PEDOT:PSS 與銀膠，若事先完全固化會使材料緊密的與 PDMS 模具黏著、凝固，而無法完成轉印。因此 5-7 節介紹利用濕式轉印方式，搭配預烤與旋塗，盡量減少溶劑殘留，再進行轉印。

針對轉印壓力之探討，可發現實驗結果印證第四章模擬結果，當壓力過大會產生殘留層。由實驗結果可歸納出，當微結構之間距離小的時，隨著壓力上升，會先產生墨水溢出現象，當壓力更高才會產生殘留層。然而當微結構之間距離較大時，在壓力大到墨水溢出前，模具微結構間隙變形量就已致使殘留層產生。

本章並驗證轉印製程具有多層堆疊之能力，搭配自行製作之對位平台，可準確進行雙層圓點結構之堆疊，對位精準度約可至 $10\mu\text{m}$ 。轉印製程可堆疊的特點可應用於多層元件之製作，例如第六章所要應用之薄膜電晶體製作。



表 5-1 初步轉印製程參數(濕式轉印)

母模	銅	矽晶圓	矽晶圓
PDMS 模具微結構	中間突起之圓	頂部平整之圓	光閘
PDMS 模具微結構尺寸	直徑 200 μm ， 深度 15~18 μm	直徑 80 μm ， 深度 15 μm	寬度 35 μm ， 間距 150 μm
使用墨水	EPG 510	EPG 510	EPG 510
旋塗轉速	2000 rpm	1500 rpm	1500rpm
旋塗時間	15 s	99 s	99s
轉印壓力	7.5E-3 MPa	2.75E-3 MPa	8.25E-3 MPa
轉印溫度	120 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$
加壓時間	1 min	1 min	1 min

表 5-2 乾式轉印製程參數

轉印墨水	轉印基材	旋塗轉速	旋塗時間	固化溫度	固化時間	轉印溫度	轉印時間	轉印壓力	脫膜溫度
EPG 510	PMMA	1500rpm	99s	120 $^{\circ}\text{C}$	120s	100 $^{\circ}\text{C}$	60s	5.5KPa	室溫



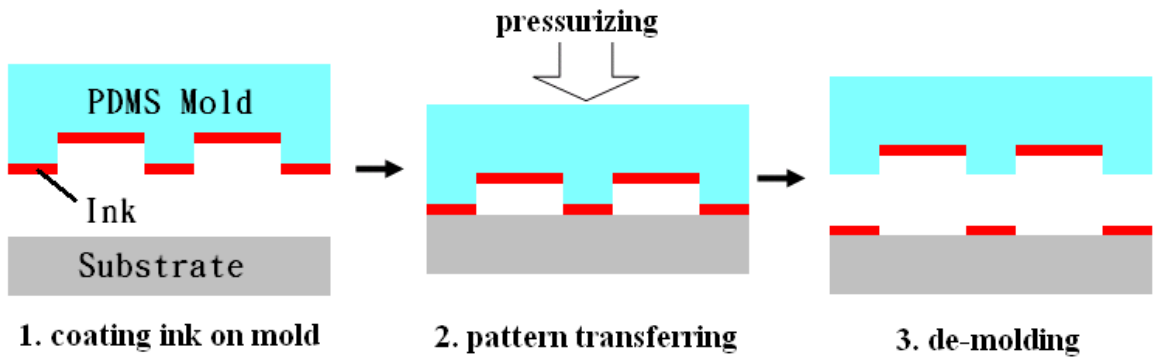


圖 5-1 轉印製程概念圖

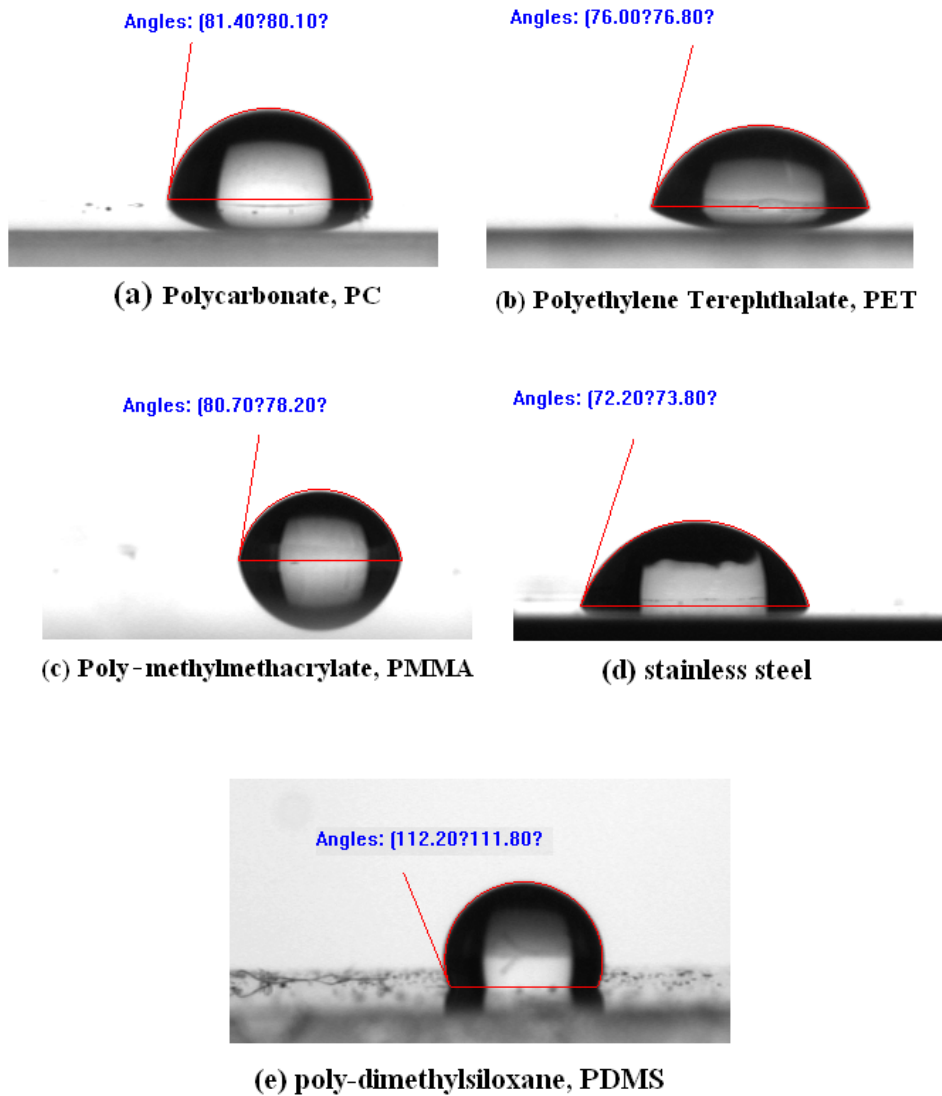


圖 5-2 接觸角量測實驗：以水滴於各種材料表面，測試其接觸角。(a)PC (b)PET (c)PMMA (d)stainless steel (e)PDMS

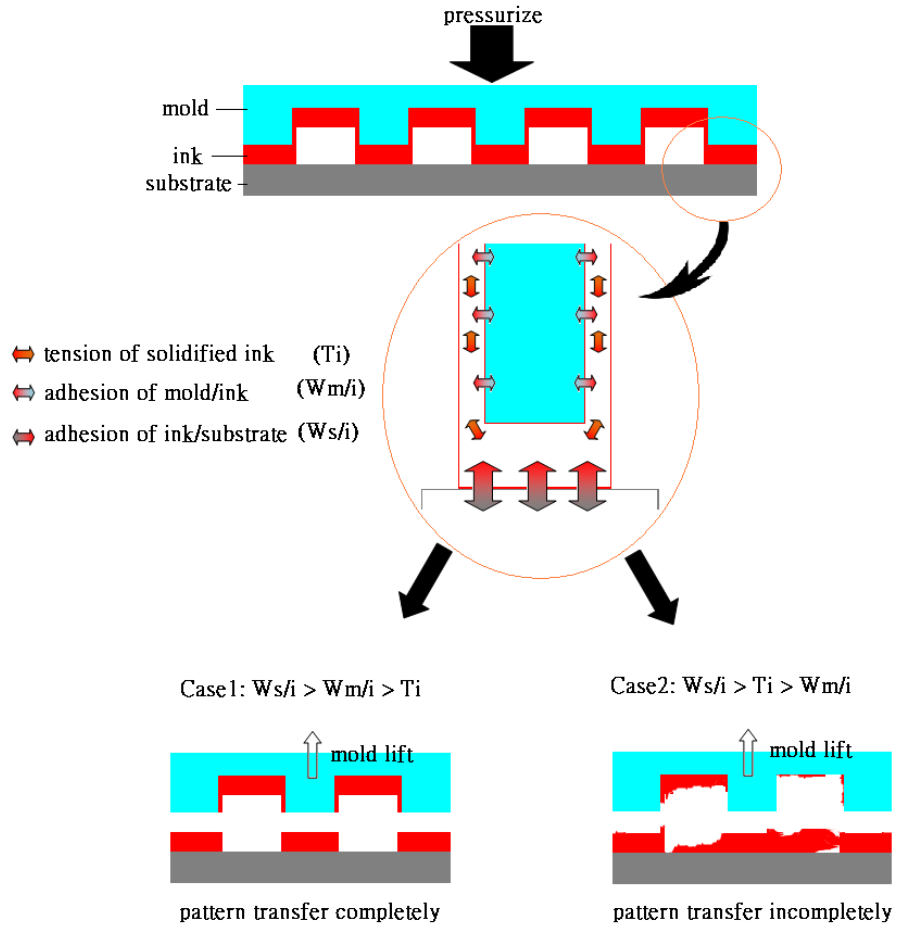


圖 5-3 表面黏著性與墨水分子間張力差異於轉印製程之影響

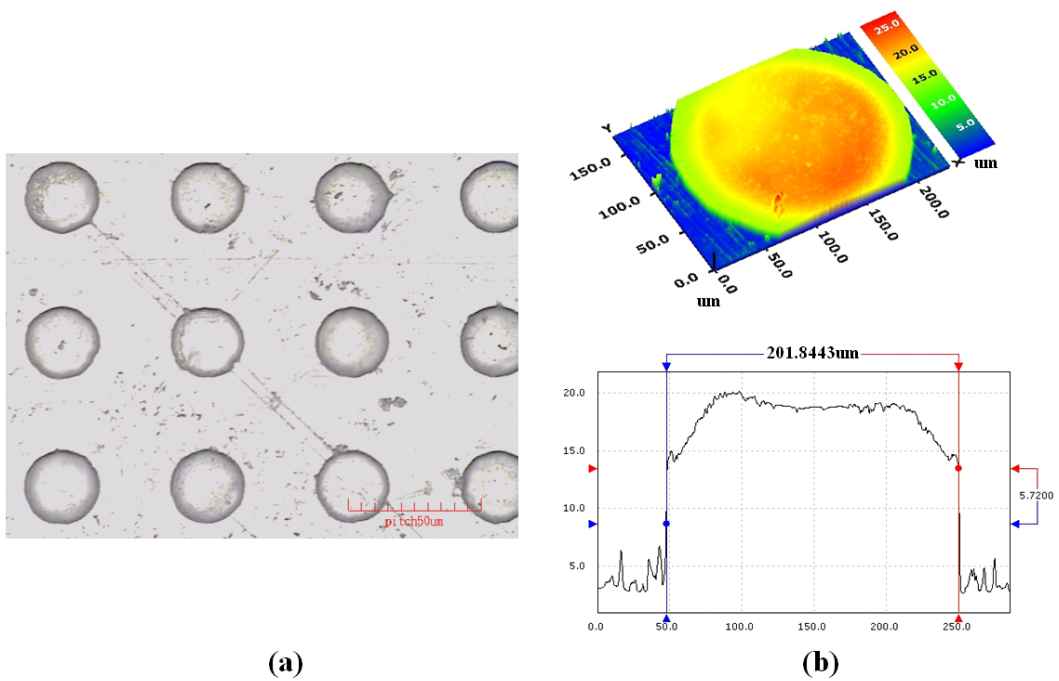


圖 5-4 翻製自銅母模的 PDMS 模具 (a)114.4 倍 OM (b)白光干涉儀量測之輪廓

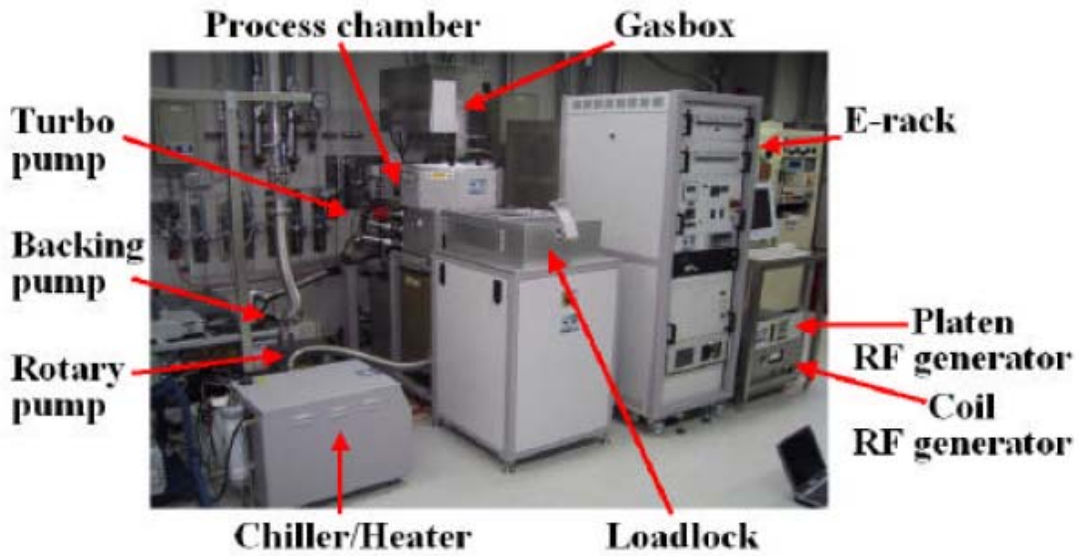


圖 5-5 電感耦合電漿蝕刻(ICP)設備[台大奈米機電系統研究中心]。

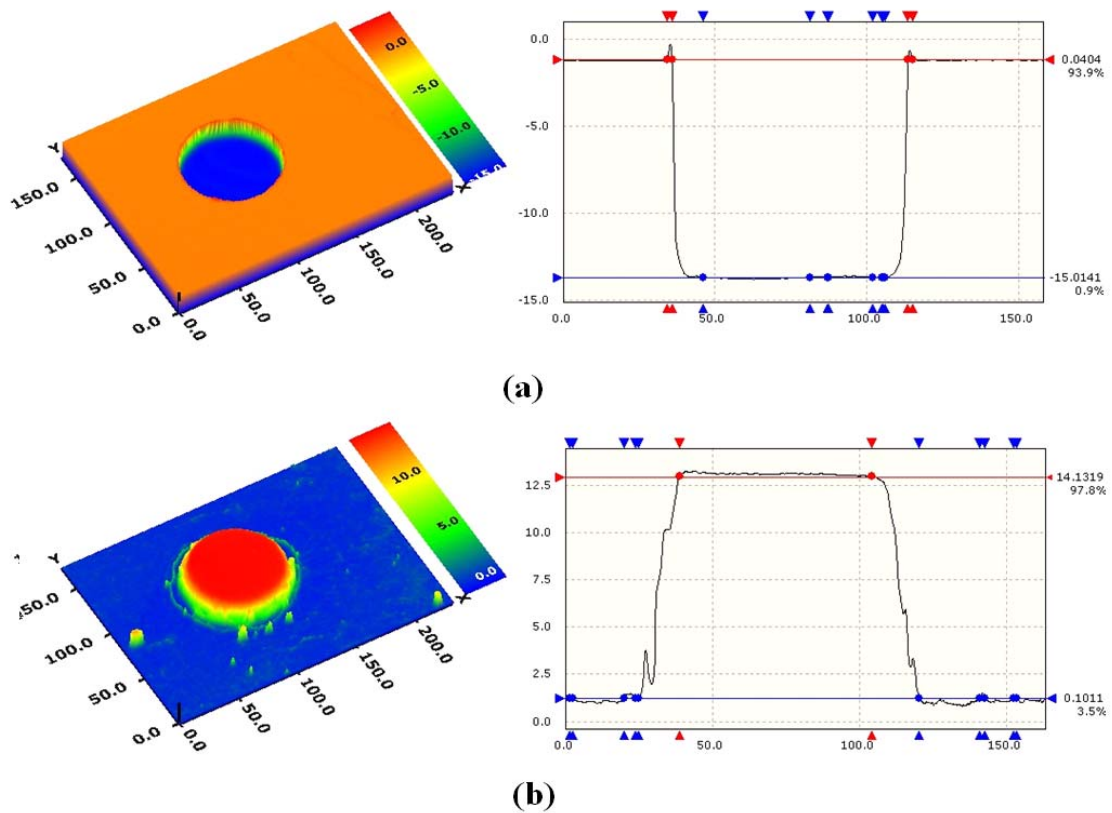


圖 5-6 白光干涉儀量測模具輪廓與尺寸 (a)矽晶圓上之圓型凹孔，直徑 $80\mu\text{m}$ ，深度 $15\mu\text{m}$ (b)使用 PDMS 翻印矽晶圓結構之結果

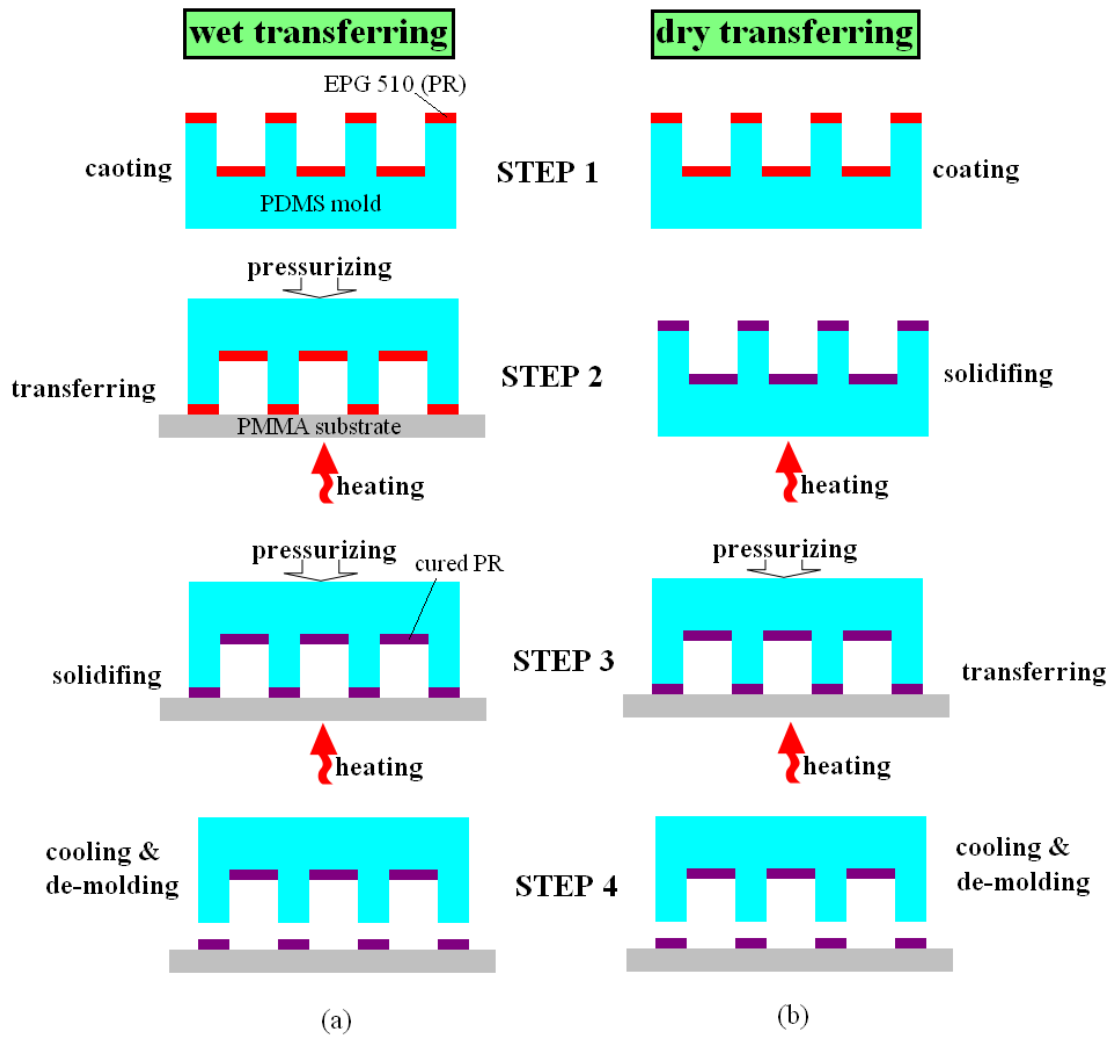


圖 5-7 本研究使用之兩種轉印製程示意圖 (a)濕式轉印製程：塗佈→轉印→固化→脫模 (b)乾式轉印製程：塗佈→固化→轉印→脫模

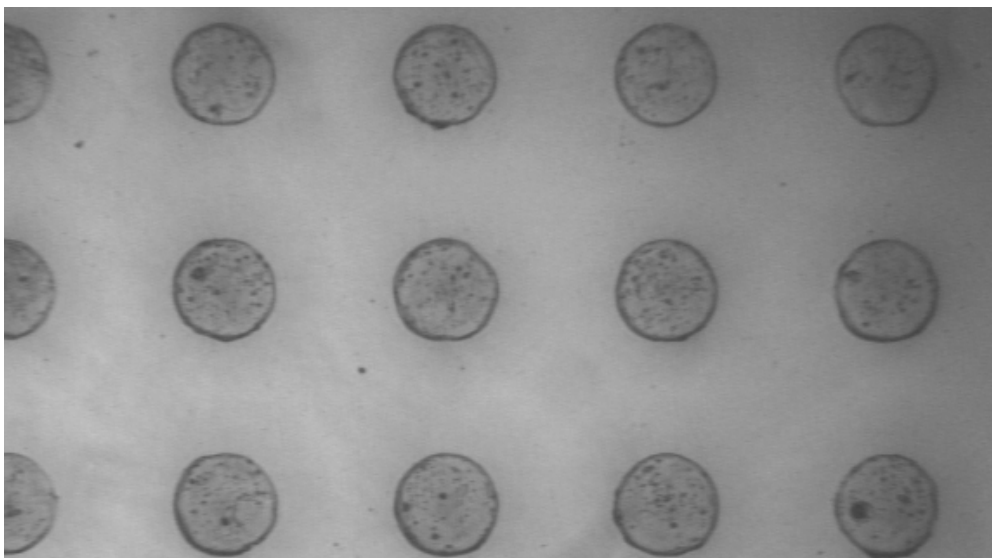
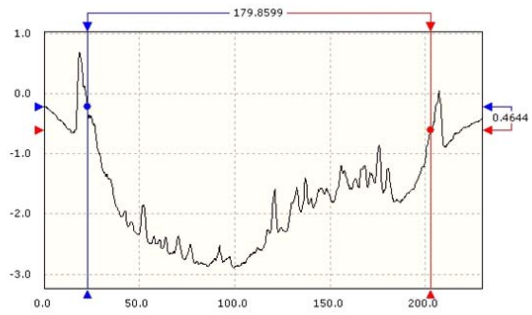
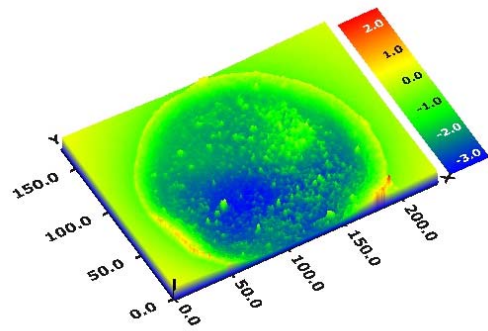
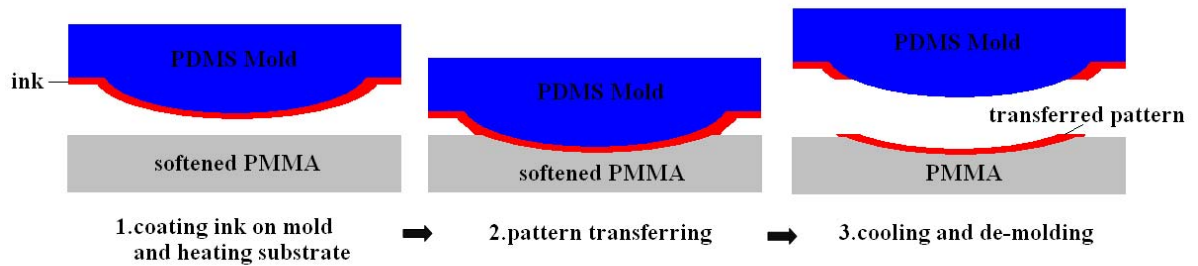


圖 5-8 利用翻自銅母模之 PDMS 進行轉印製程之結果(40 倍)

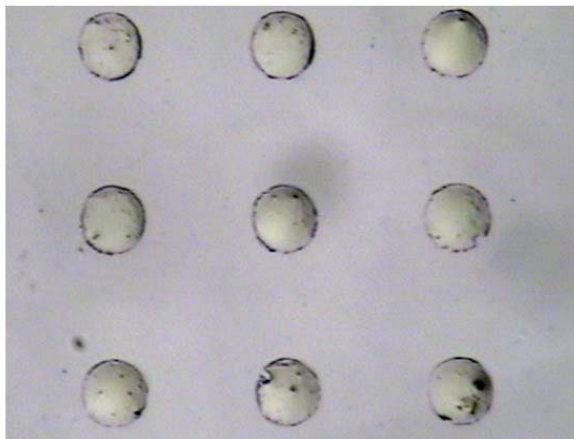


(a)

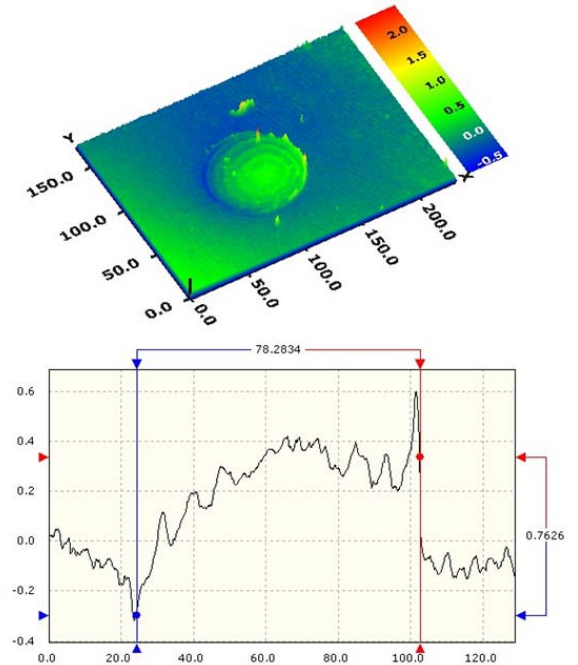


(b)

圖 5-9 (a)白光干涉儀量測使用中間凸起之 PDMS 模具轉印結果與橫切面輪廓 (b) 轉印結果圖型中間下凹與結構尺寸縮小成因示意圖



(a)



(b)

圖 5-10(a)使用翻製自矽晶圓母模之 PDMS 模具進行圓形圖型轉印之結果，轉印溫度 100°C ，轉印壓力 $2.75\text{E-}3\text{ MPa}$ ，轉印基材為 PMMA (b)白光干涉儀量測轉印結果與橫切面輪廓

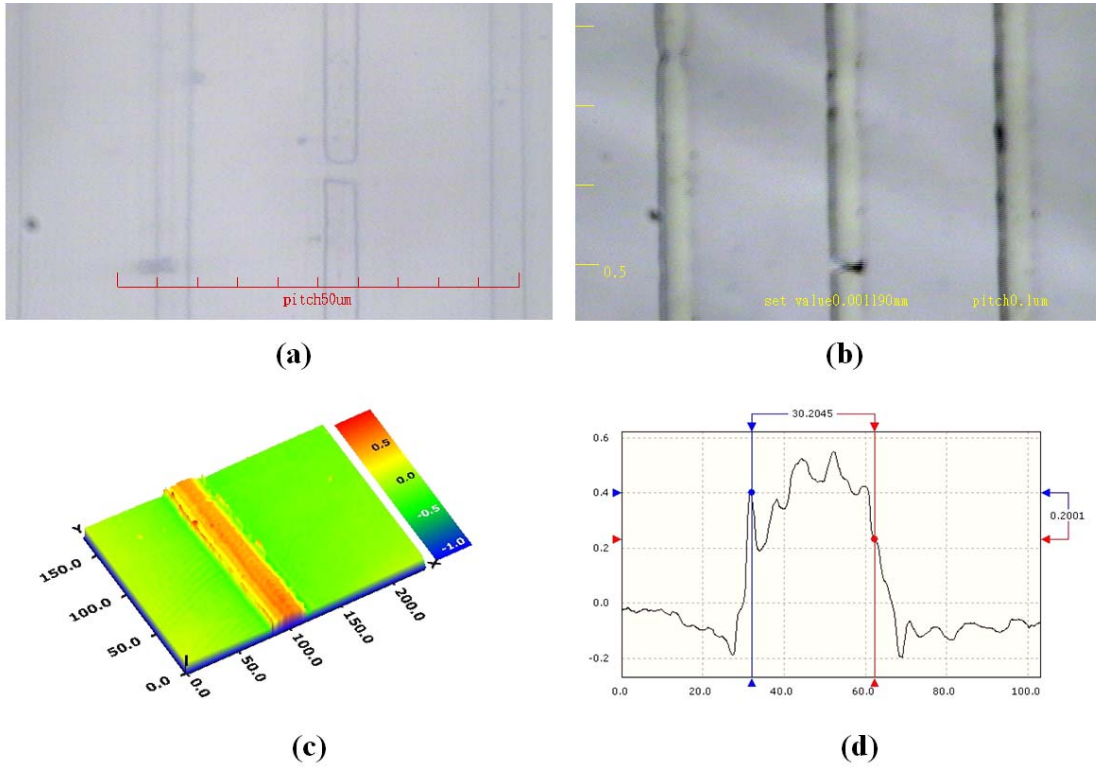


圖 5-11 (a)翻製自矽晶圓母模之光柵 PDMS 模具 (b)光柵圖型轉印之結果，轉印溫度 100°C，轉印壓力 8.25E-3 MPa，轉印基材為 PMMA (c)白光干涉儀量測轉印結果之 3D 輪廓與 (d)2D 橫切面輪廓

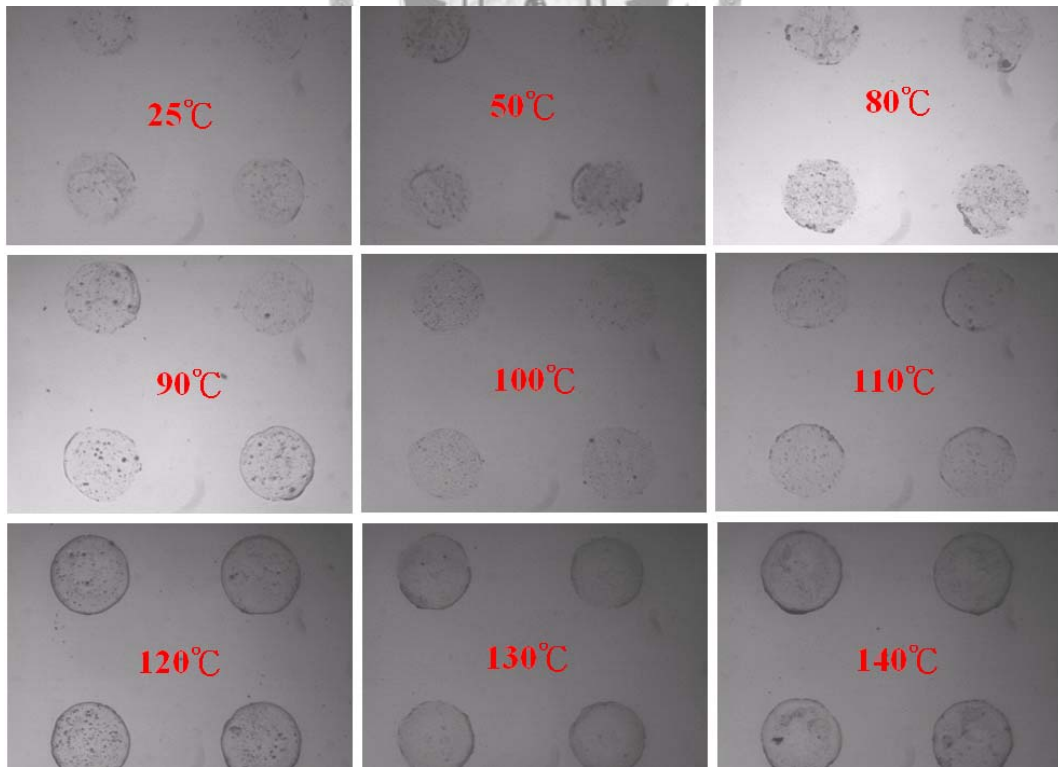


圖 5-12 不同溫度下使用翻製自銅母模之 PDMS 模具進行轉印的結果(100X)，轉印壓力為 7.5E-3MPa，基材為 PMMA

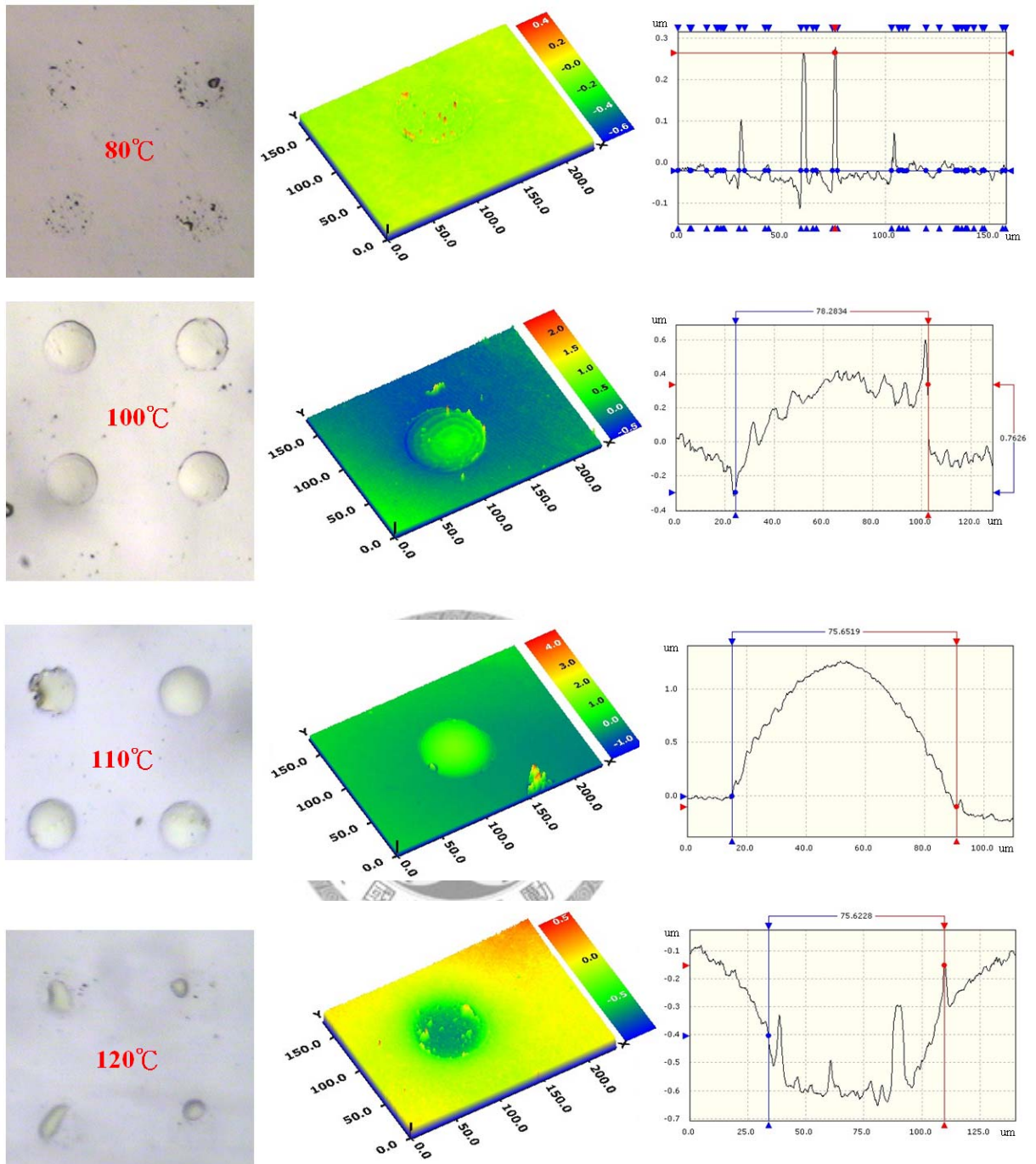


圖 5-13 使用矽晶圓模具翻製而成的 PDMS 模具進行不同溫度下轉印之結果 OM 圖，白光干涉儀量測之 3D 輪廓與橫切面輪廓。轉印壓力為 $2.75E-3$ MPa，塗佈轉速為 1500rpm，轉印時間一分鐘，基材為 PMMA。

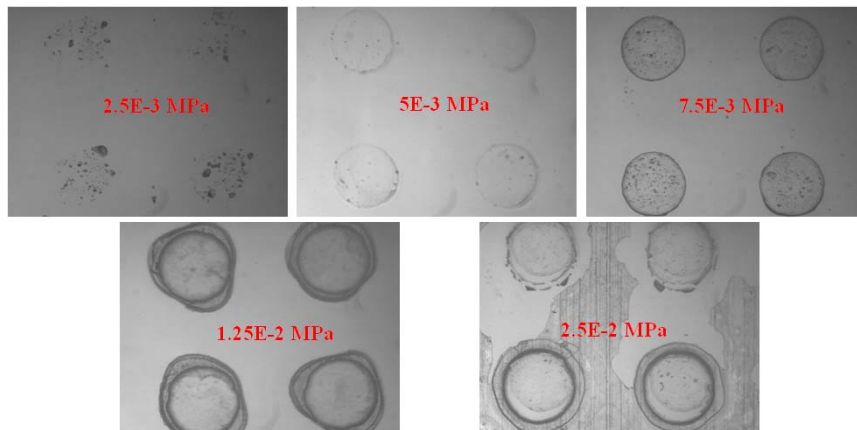
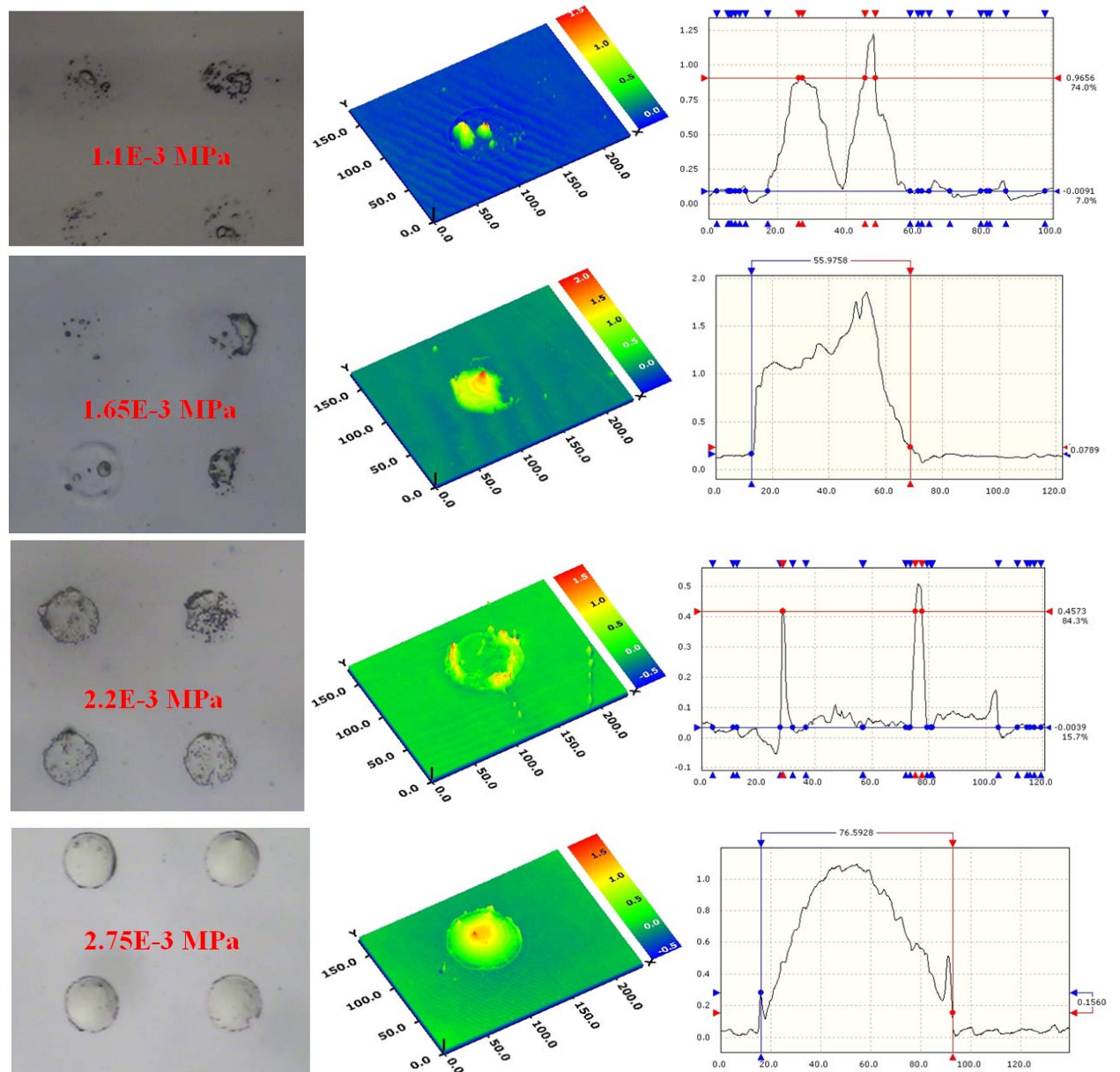


圖 5-14 使用翻製自銅母模之 PDMS 模具進行不同轉印壓力的測試結果(100X)，轉印溫度為 120°C，基材為 PMMA



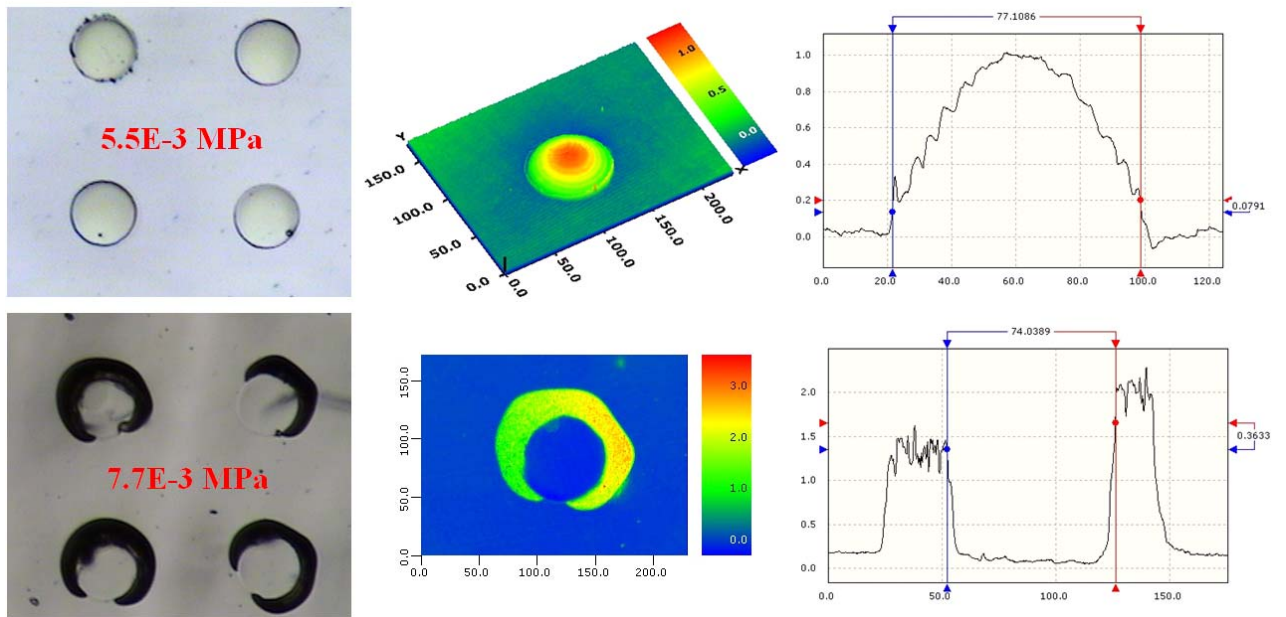


圖 5-15 使用翻製自矽晶圓母模之 PDMS 模具進行不同轉印壓力的測試結果，轉印溫度皆為 100°C ，塗佈轉速 1500rpm ，轉印加壓時間一分鐘，基材為 PMMA

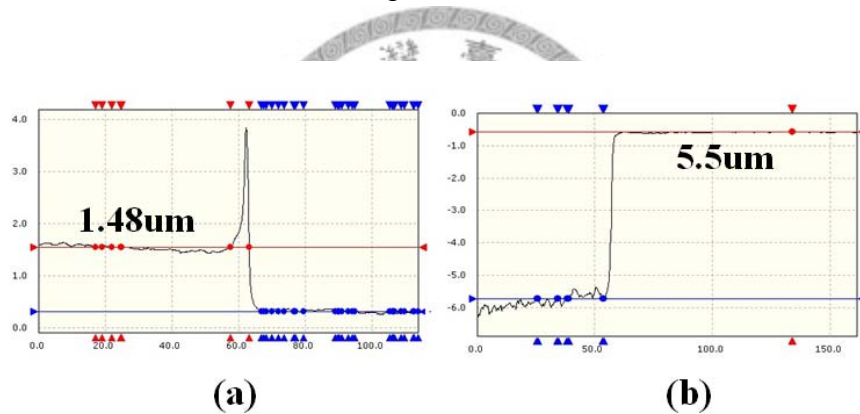


圖 5-16 墨水塗佈於 PDMS 上之塗佈厚度 (a) MT-UV 6002 光阻，塗佈轉速 4000rpm (b) MT-UV 6002 光阻，塗佈轉速 2000rpm

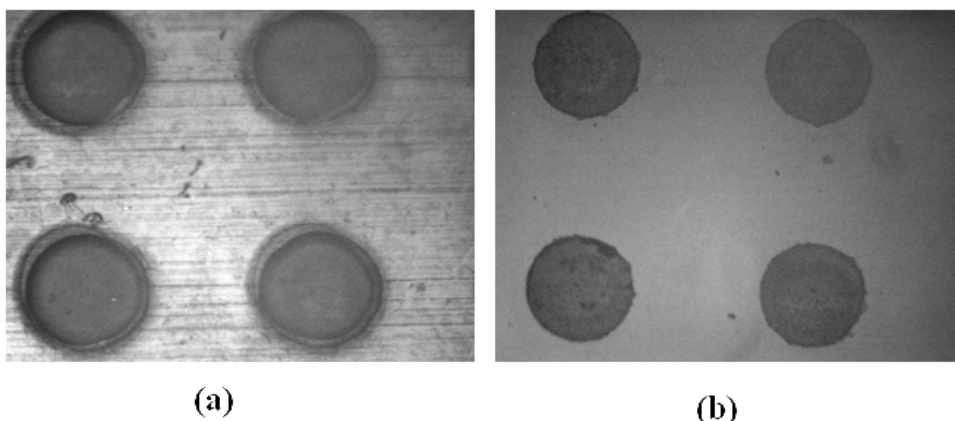


圖 5-17 使用 MT-UV 6002 墨水進行轉印測試，轉印用 PDMS 模具翻製自銅模具，轉印溫度為 120°C ，轉印壓力為 $7.5\text{E-}3\text{MPa}$ ，基材是 PMMA。旋轉塗佈墨水的轉速分別為 (a) 2000rpm (b) 4000rpm

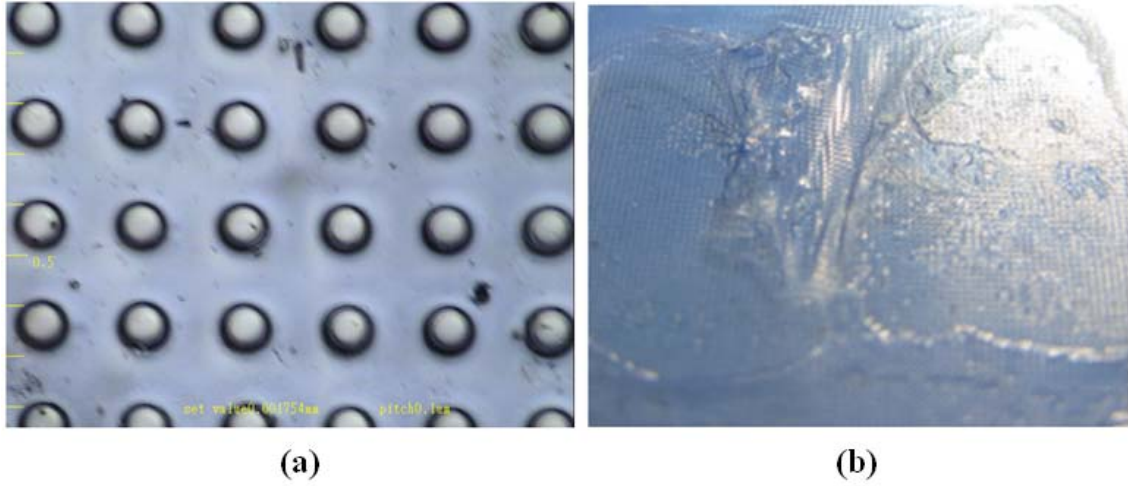


圖 5-18 使用 MT-UV 6002 墨水進行轉印測試，轉印用 PDMS 模具翻製自矽晶圓模具，轉印溫度為 100°C，轉印壓力為 2.75E-3MPa，基材是 PMMA。旋轉塗佈墨水的轉速為 3000rpm (a)放大圖 (b)固化後墨水連同殘留層皆轉印至基材上。

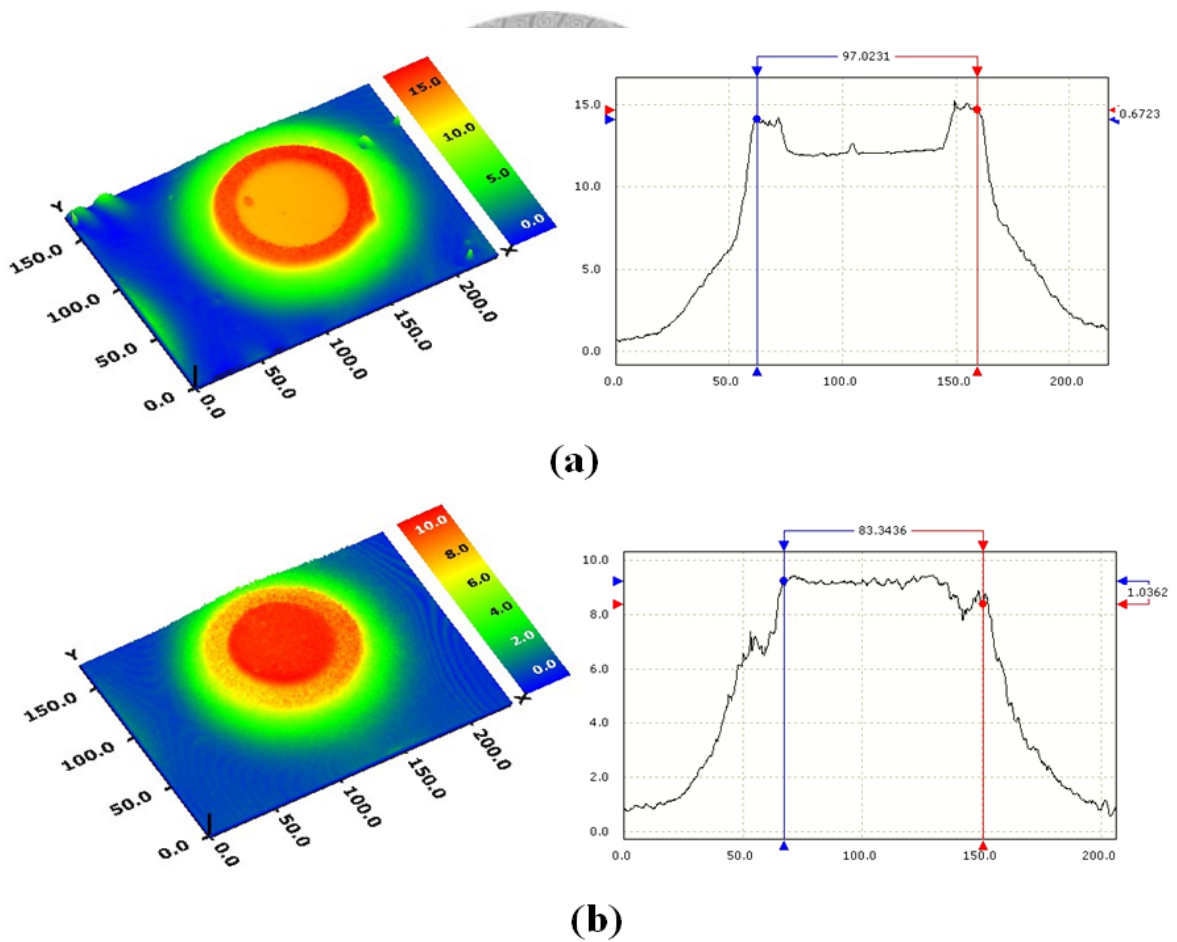


圖 5-19 EPG 510 墨水旋塗於具直徑 80 μ m 圓形微結構之 PDMS 模具，不同旋塗時間之白光干涉儀量測圖(200X) (a)旋塗時間 15s (b)旋塗時間 99s

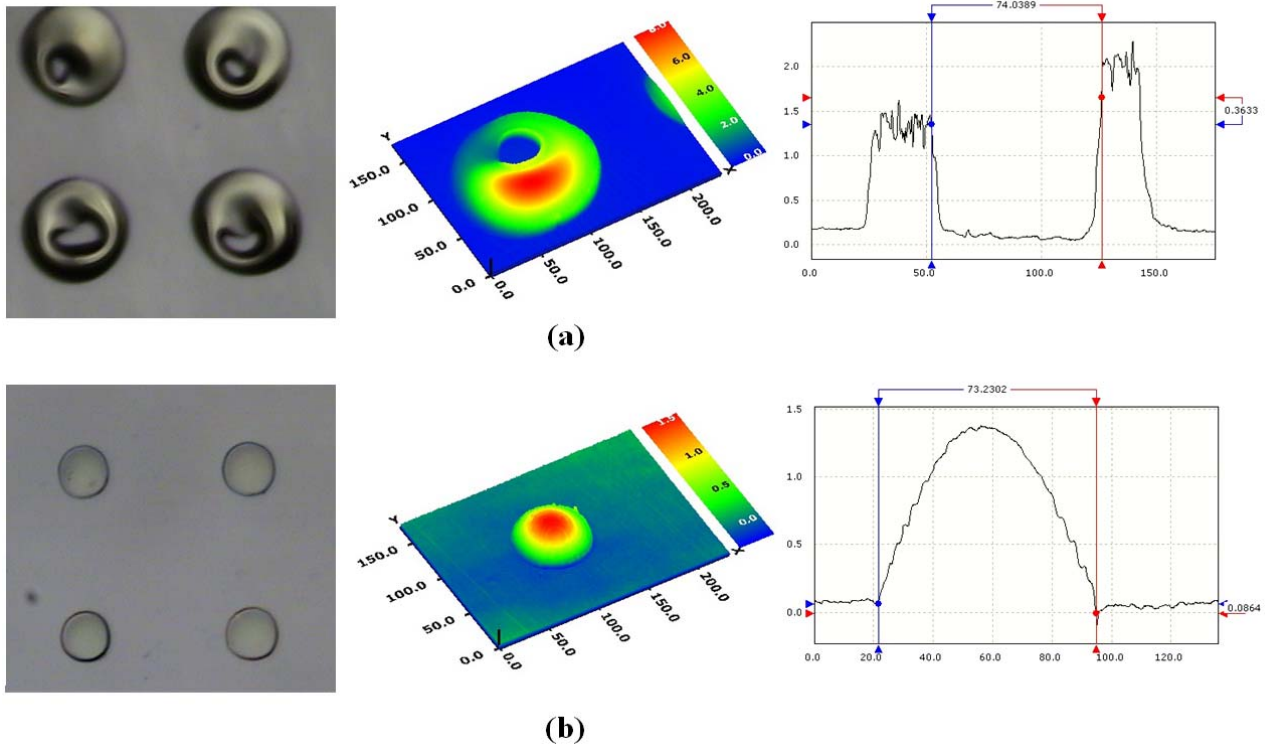


圖 5-20 不同旋塗時間轉印結果 (a)15 秒 (b)99 秒

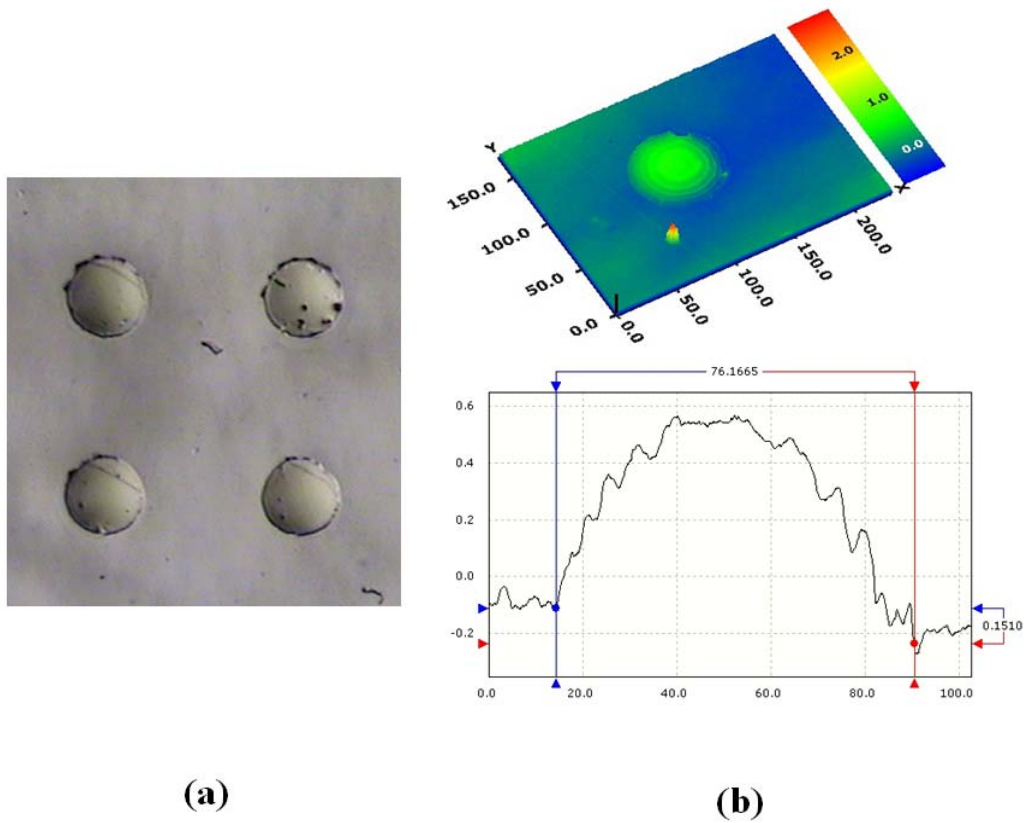


圖 5-21 乾式轉印製程初步結果

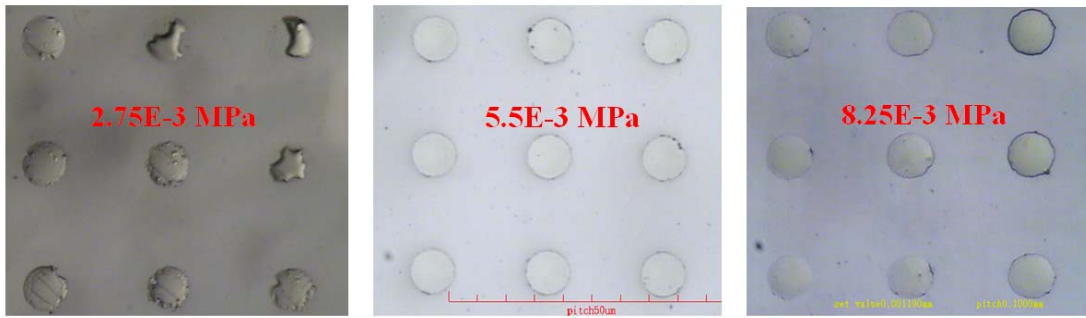


圖 5-22 不同轉印壓力下乾式轉印之轉印結果。旋塗轉速與轉印溫度皆為 1500rpm，100°C。

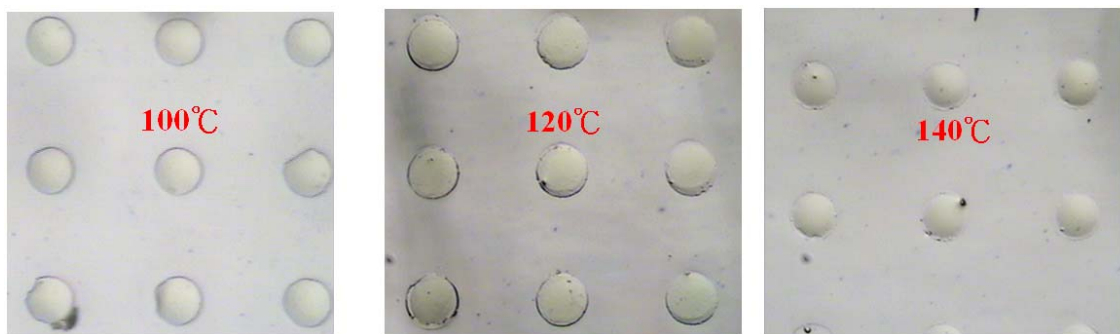


圖 5-23 不同轉印溫度下乾式轉印結果。旋塗轉速與轉印壓力皆為 1500rpm，5.5E-3MPa

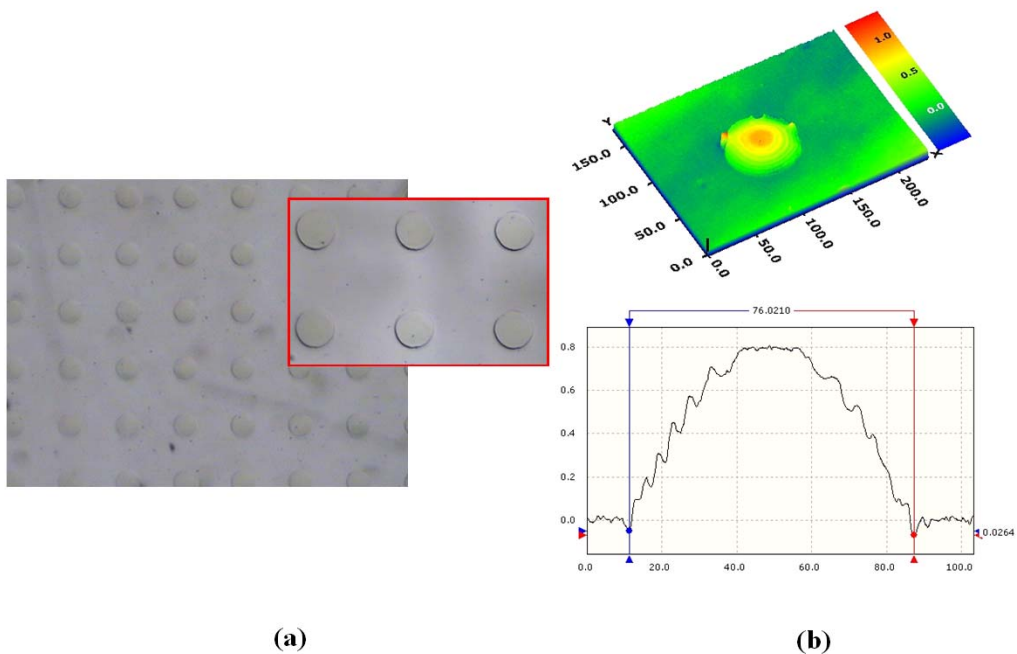


圖 5-24 降低旋塗轉速至 500rpm，並於 PDMS 頂端加一軟墊可有效提高轉印均勻性 (a)直徑 73~76 μ m 圓點轉印結果放大圖 (b) 直徑 73~76 μ m 圓點轉印結果白光干涉儀量測

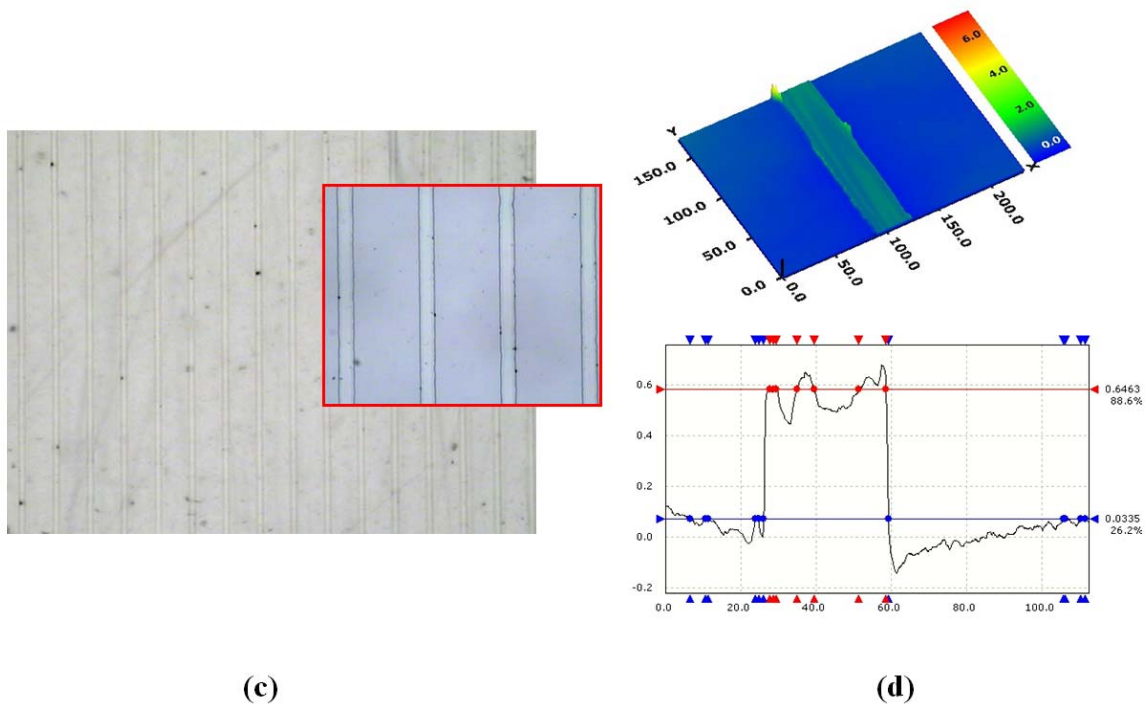


圖 5-25 降低旋塗轉速至 500rpm，並於 PDMS 頂端加一軟墊可有效提高轉印均勻性 (a)寬度 30 μ m 間隙 150 μ m 光柵轉印結果放大圖 (b) 寬度 30 μ m 間隙 150 μ m 光柵轉印結果白光干涉儀量測

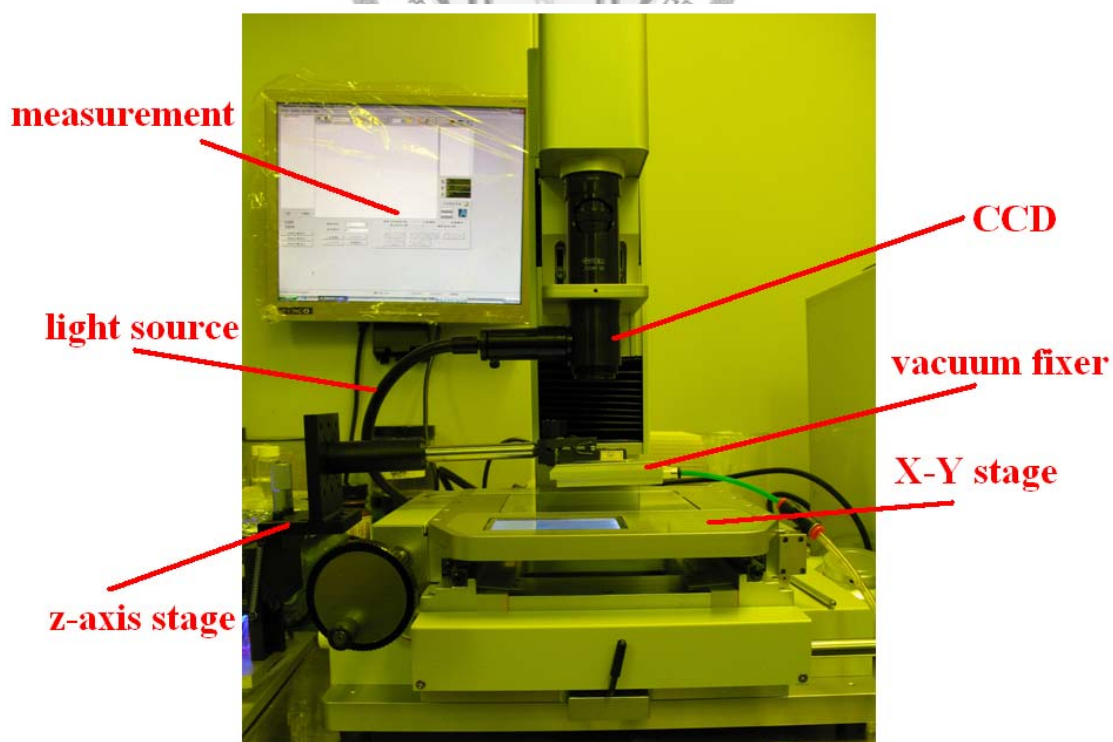


圖 5-26 本研究對位系統之設置

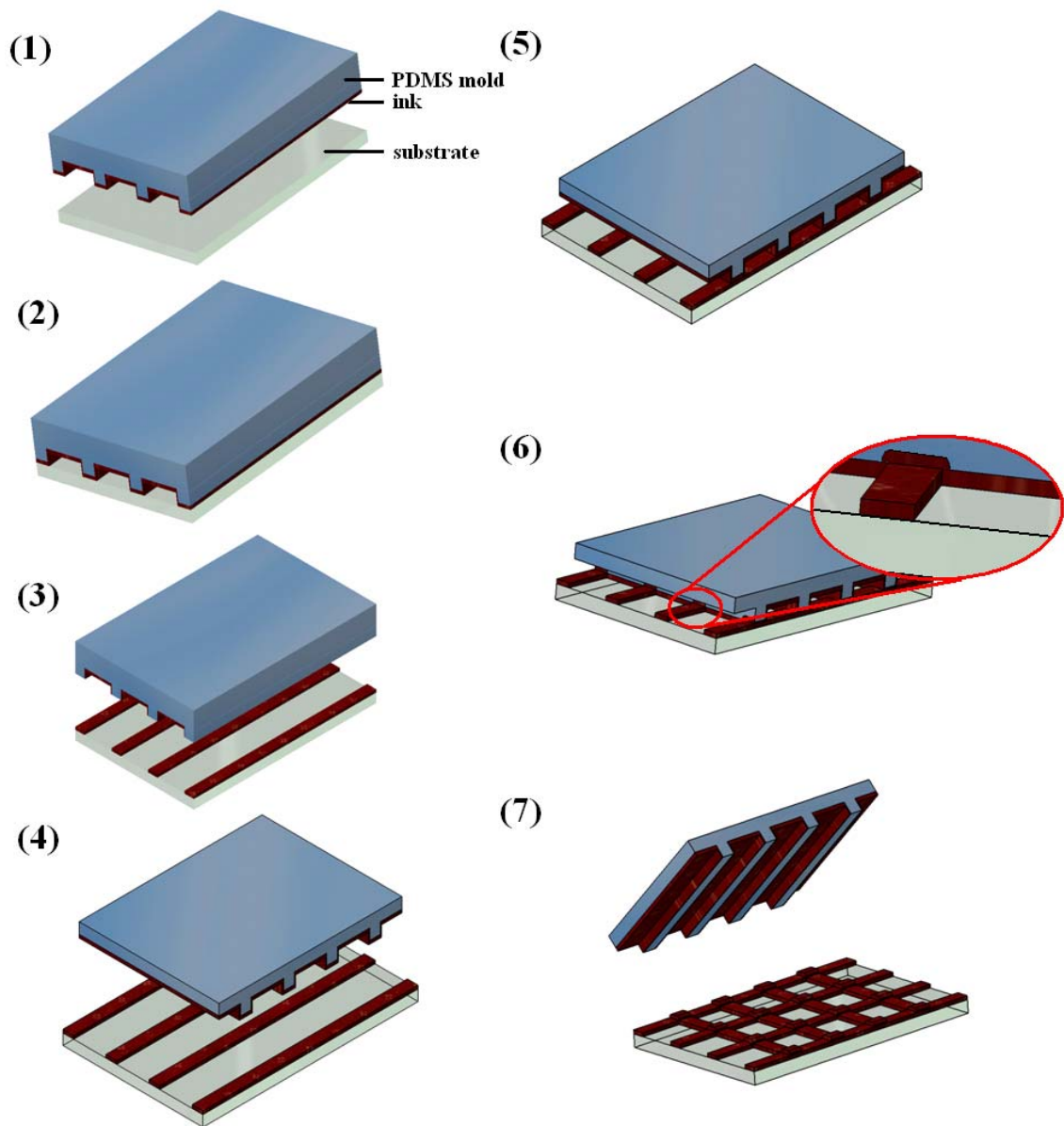


圖 5-27 雙層交錯式結構轉印製程示意圖，其製程為(1)塗佈墨水於模具上並烤乾，加熱基材 (2)單層微結構轉印 (3)拔模 (4)塗佈墨水於第二層模具上並烤乾，加熱基材 (5)轉印第二層微結構 (6)轉印微結構時，由於 PDMS 的可撓曲性，雙層結構可順利堆疊 (7)拔模

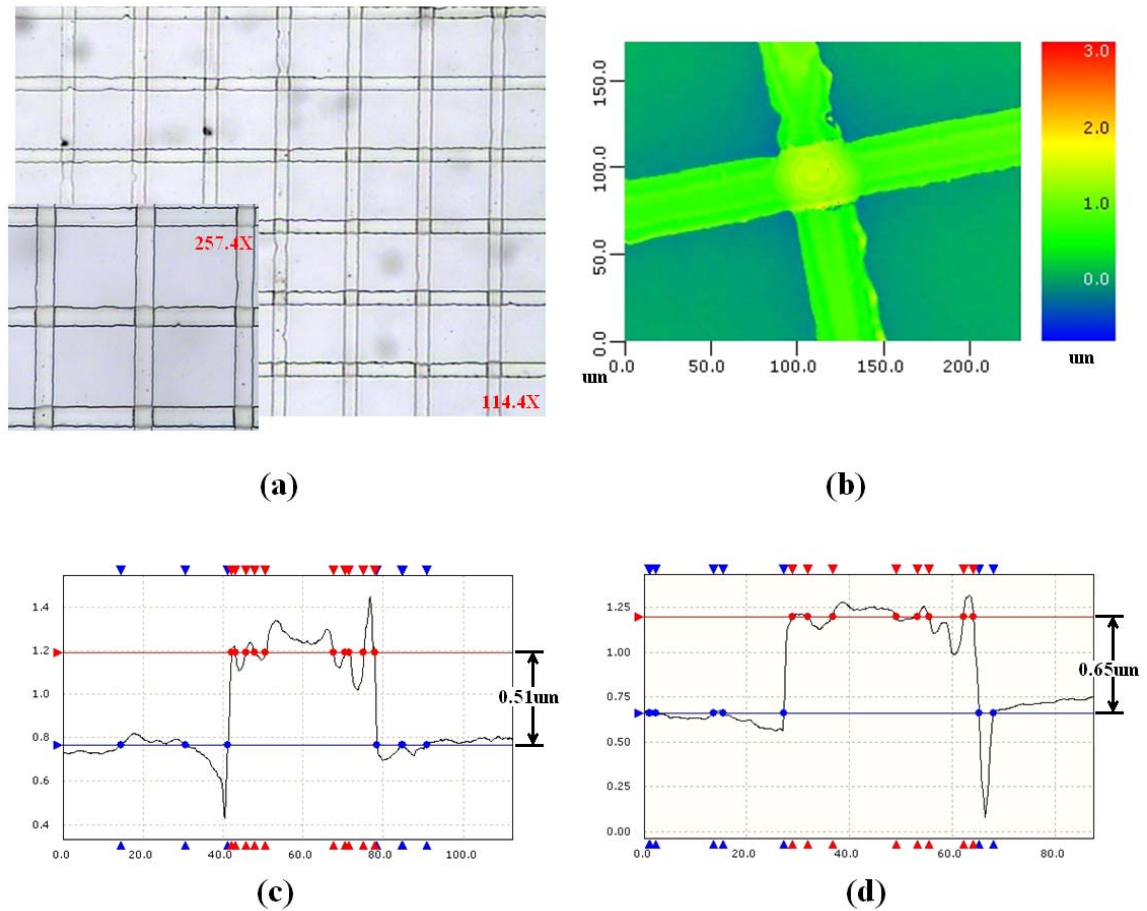


圖 5-28 轉印雙層交錯式結構結果，轉印溫度 100°C ，壓力 $5.5\text{E-}3\text{MPa}$ ，使用製程方法為乾式轉印製程。(a)OM 放大圖 (b)白光干涉儀量測結果 (c)第一層光柵於交錯處之 2D 輪廓(d)第二層光柵於交錯處的 2D 輪廓

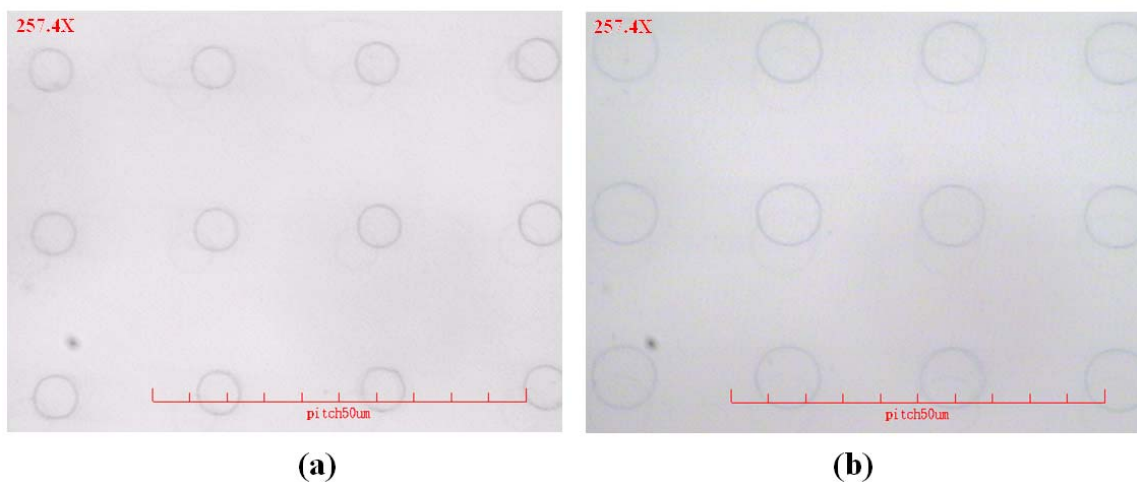


圖 5-29 雙層圓點堆疊結構所使用之 PDMS 模具放大圖 (a)上層，直徑 $43\sim 45\ \mu\text{m}$ 圓點 (b)下層，直徑 $73\sim 76\ \mu\text{m}$ 圓點

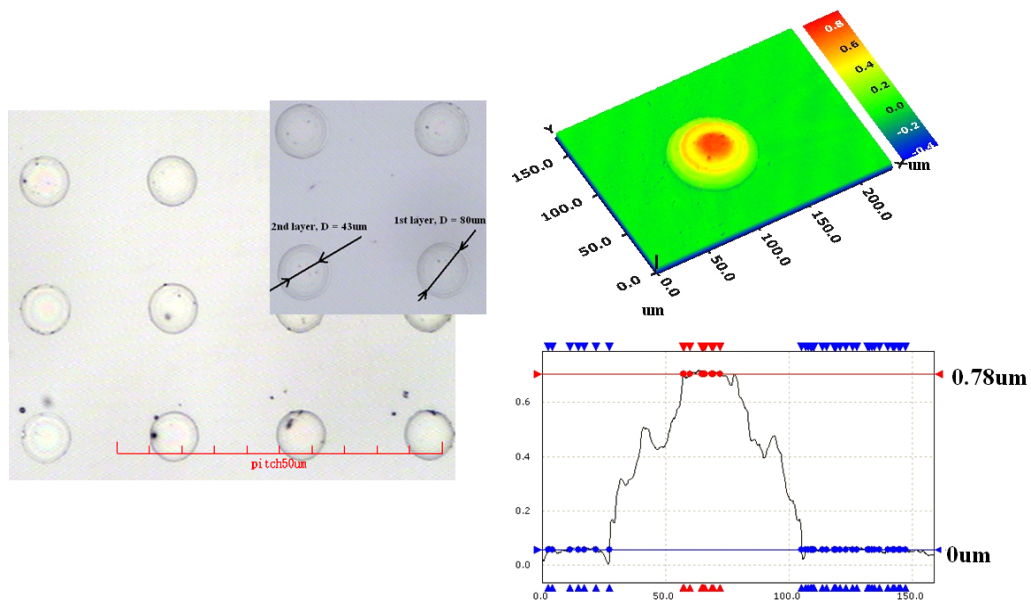
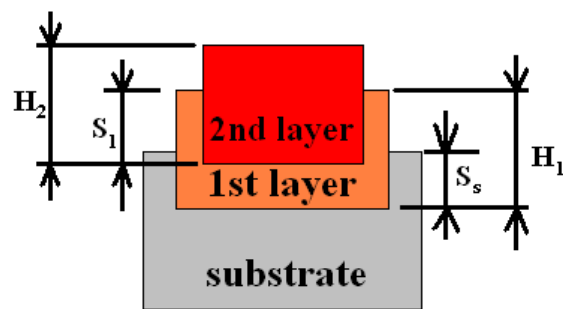


圖 5-30 轉印雙層圓點結構之 OM 放大圖以及白光干涉儀所量測之 3D、2D 輪廓



S_1 = sag height of substrate H_1 = height of layer 1

S_s = sag height of 1st layer H_2 = height of layer 2

$$\text{total transferred height} = H_1 + H_2 - S_1 - S_s$$

圖 5-31 雙層轉印時，堆疊時溫度與壓力導致下陷量不同導致兩層轉印高度於量測時並不相同。

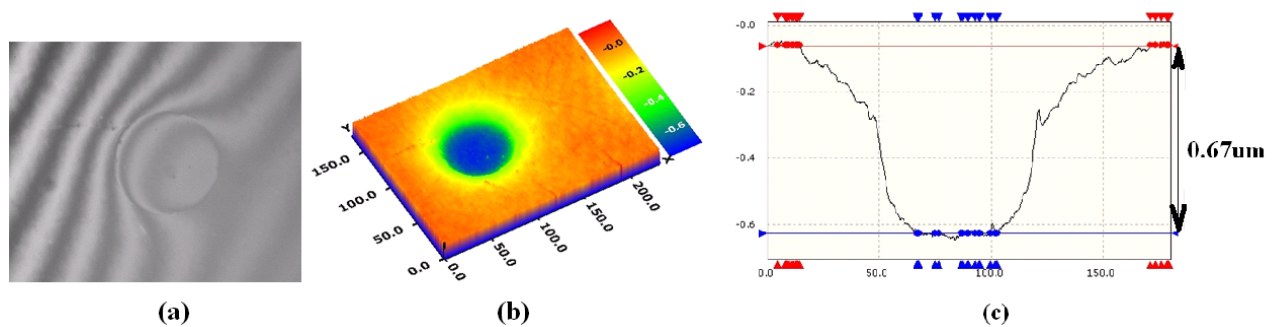


圖 5-32 直接使用直徑約 73~75μm 不塗佈墨水進行轉印，做壓痕深度測試結果 (a) 白光干涉儀下 OM 圖 (b) 3D 輪廓圖 (c) 2D 輪廓圖，深度為 0.67μm

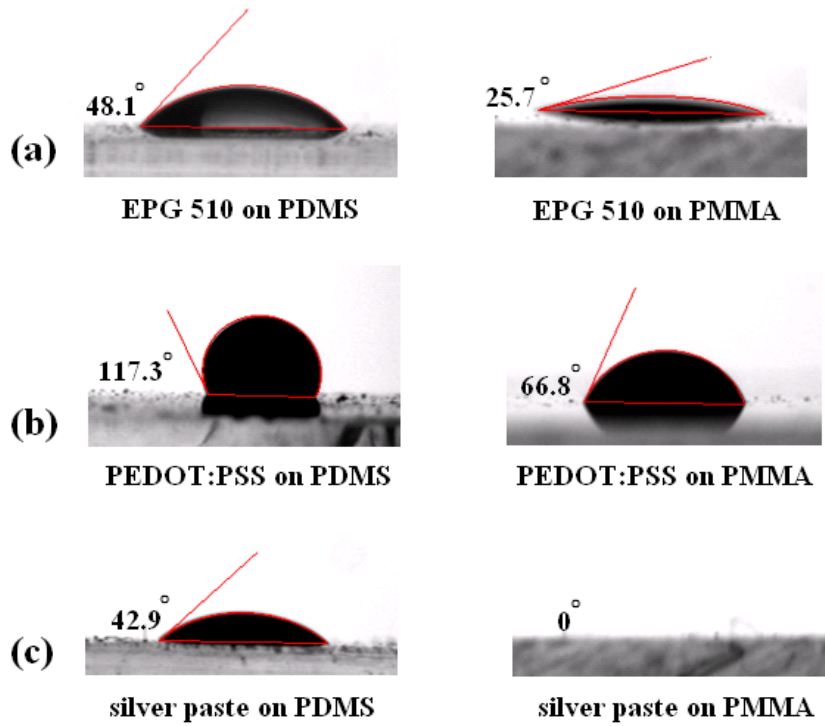


圖 5-33 不同墨水於 PDMS 模具(左)及 PMMA 基材(右)的接觸角。所使用之墨水分別為(a)EPG 510 光阻 (b)PEDOT:PSS 導電高分子 (c)導電銀膠

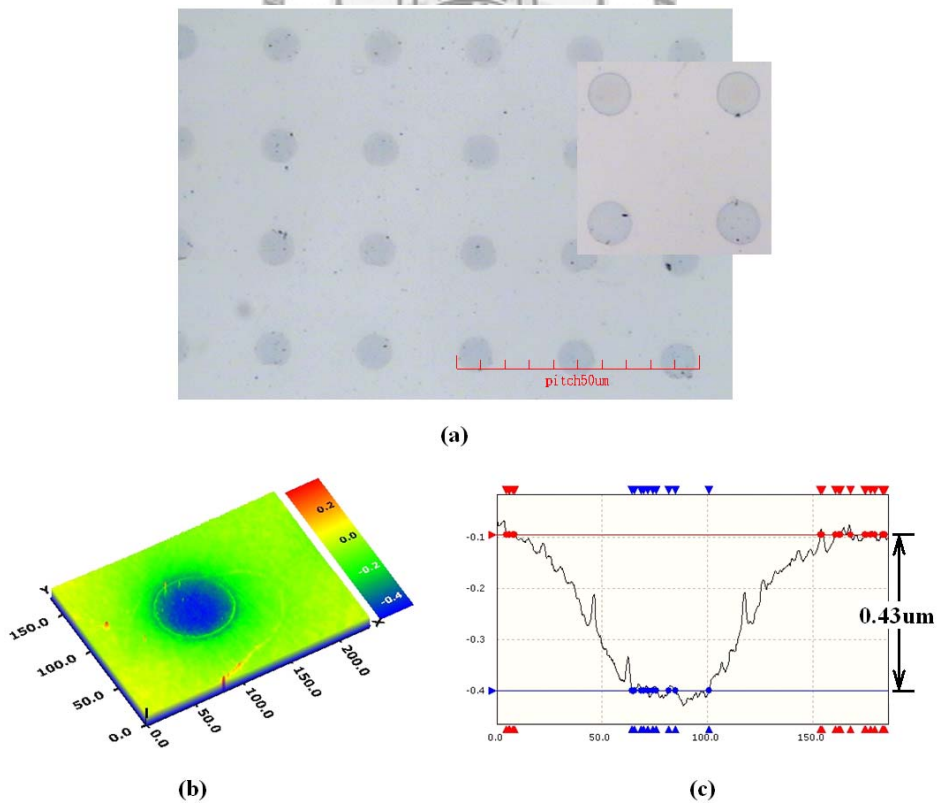


圖 5-34 使用 PEDOT:PSS 轉印圓點圖形結果,圓點直徑約 70µm,厚度約為 200nm
(a)轉印結果 OM 圖 (b)3D 輪廓 (c)2D 輪廓

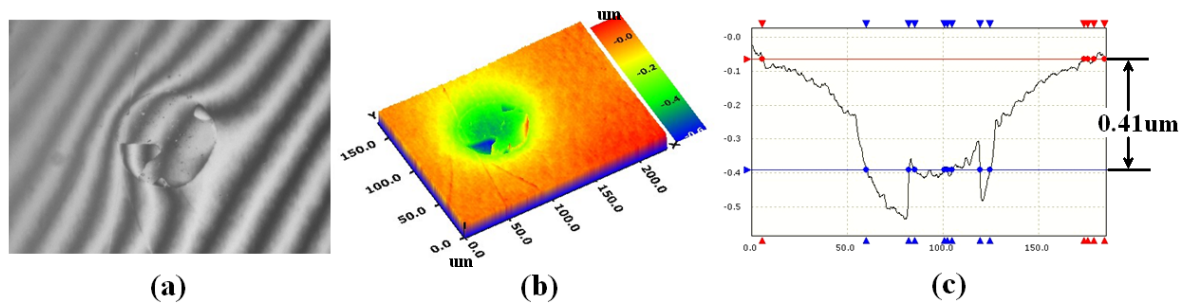


圖 5-35 使用 PEDOT:PSS 墨水進行轉印，模具邊緣轉印不完整處，可觀測墨水厚度。(a)白光干涉儀下 OM 圖 (b)3D 輪廓圖 (c)2D 輪廓圖，深度為 $0.41\mu\text{m}$

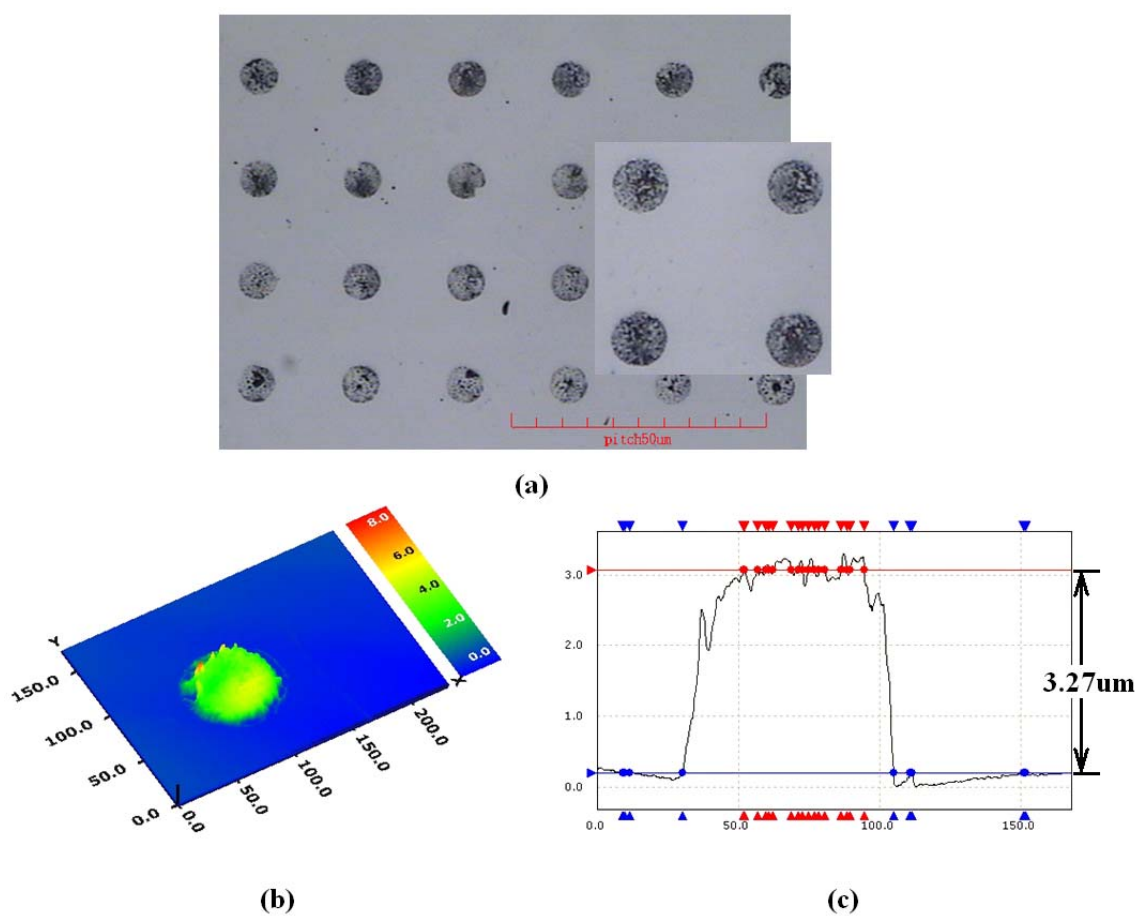


圖 5-36 使用導電銀膠轉印圓點圖形結果，圓點直徑約 $71\mu\text{m}$ ，厚度約為 $3.27\mu\text{m}$
(a)轉印結果 OM 圖 (b)3D 輪廓 (c)2D 輪廓

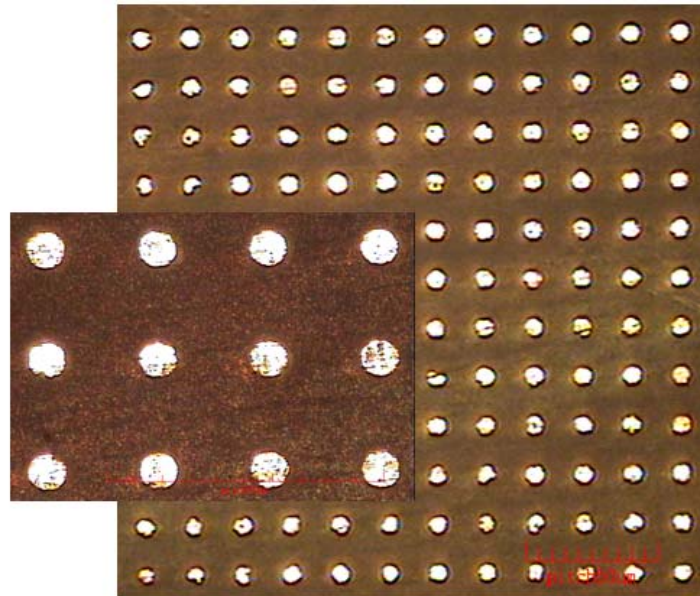


圖 5-37 使用轉印 EPG 510 光阻於紅銅上做為蝕刻擋罩，並使用 FeCl_3 蝕刻五分鐘所得結果，亮面處為未被蝕刻之圓點結構，蝕刻面則為暗紅色處。

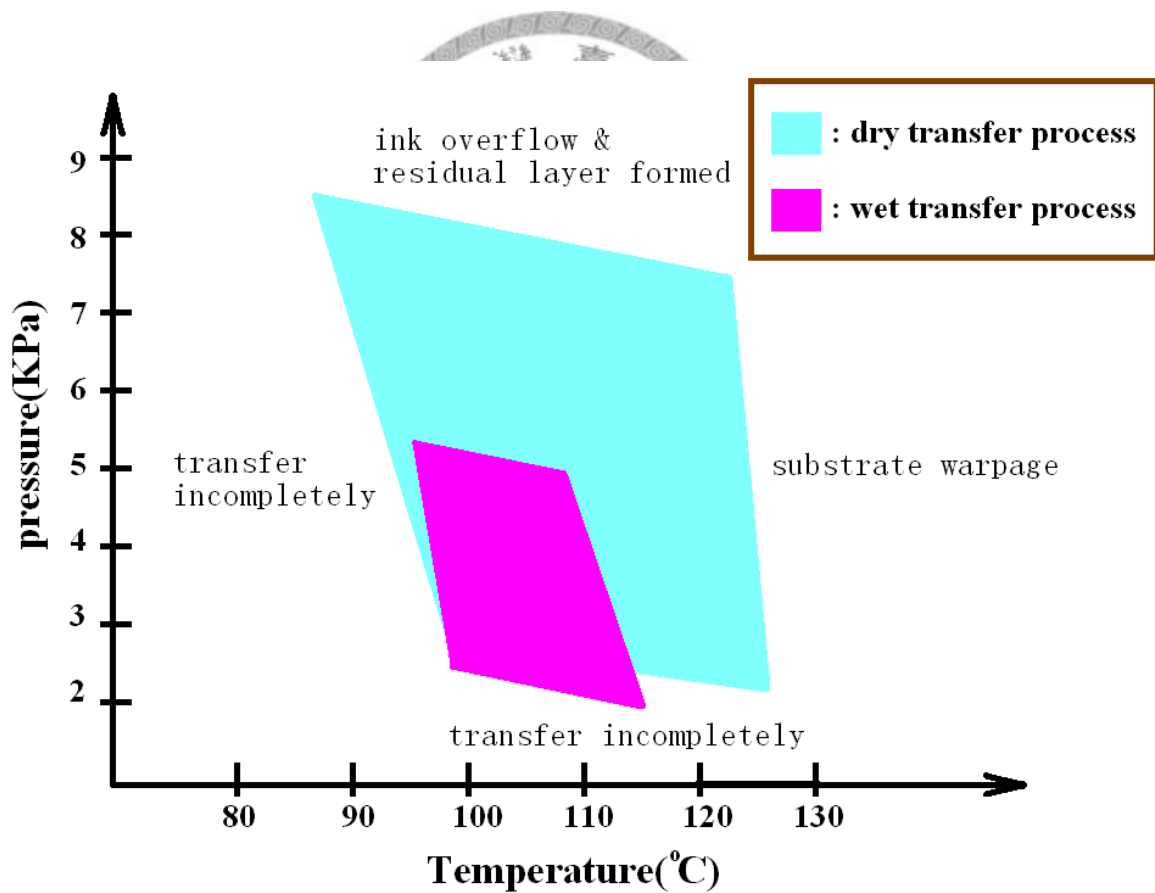


圖 5-38 濕式轉印與乾式轉印製程成型視窗

第六章 開發轉印製程製作薄膜電晶體

6.1 簡介

本論文製作之有機薄膜電晶體(organic field effect transistor, OTFT)共有五層，由下而上分別為基材(substrate)、閘極(gate)、介電層(dielectric)、半導體層(semiconductor)與汲極/源極層(drain/source)。其中半導體層與汲極/源極層皆使用第五章所開發之轉印製程製作。有關 OTFT 之元件特性，作動原理以及相關文獻可見第二章。

本節將對製作 OTFT 所使用的個層材料進行簡單說明與，介紹順序分別為半導體材料、源極/汲極材料、介電層材料、閘極材料以及基材。

6.1.1 半導體層材料—P3HT

一般常用之有機半導體材料為 pentacene 以及 P3HT 等材料。然而因 pentacene 材料是固體，必須經過蒸鍍以及蒸鍍罩的方式定義圖型，並不符合本製程轉印圖型的方法。P3HT 有機半導體材料最大優勢乃在於材料本身可溶於有機溶劑中，以進行溶液相關製程，例如旋塗、轉印、噴墨等製程。有機半導體的電荷傳遞乃藉分子間的 π 堆疊(π -stacking)作為通路，讓電荷載子可以進行跳躍(hopping)傳遞。

Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)為廣泛運用之有機半導體材料，其結構如圖 6-1a 所示。P3HT 由主幹為五環結構 thiophene(一硫環戊二稀)，側幹為 hexyl 所組成之共軛高分子，側鍊接主鍊的方式有二，分別為頭對尾(HT, head-to-tail)，以及頭對頭(HH, head-to-head)(圖 6-1b,c)[42]。由文獻[43]可知，HT 比例越高，所做出來之電晶體載子移動率(mobility, μ)越高。本論文所運用之 rr-P3HT 有機半導體材料購買自 FEM Technology Co. Inc，具有較高之 HT 比例。

P3HT 屬於 p-型半導體材料，因此多數電荷載子為電洞(hole)。本研究所欲製作之薄膜電晶體幾何堆疊情況如圖 6-2a 所示。當給予閘極以及汲極負偏壓，

並將源極接地時，P3HT 靠近介電層處會產生電洞聚集層，形成所謂的通道(channel)，使源極、汲極間導通(圖 6-2b)，此時 OTFT 處於「開」的狀態。如欲關閉 OTFT，於閘極加上一正偏壓，此時通道帶正電之電荷會被介電層排斥遠離，使通道關閉(圖 6-2c)。

6.1.2 源極/汲極導電材料—銀膠與 PEDOT:PSS

源極(source)與汲極(drain)扮演發射、接收電荷的角色，必須具有良好導電性。由於本論文欲製作之 OTFT 為可撓曲性(bendable)的元件，因此導電電極必須可彎折，且與介電層有良好的接觸。

本研究使用的電極材料有二，分別為奈米銀膠以及 PEDOT:PSS，以下將分別簡述之：

(a) 奈米銀膠：

本研究所用的奈米銀膠由台大高分子所謝國煌老師實驗室提供，其基本組成為奈米尺寸的銀線、高分子材料 poly(vinylpyrrolidone)以及乙二醇，導電方式乃藉著交錯的奈米銀線進行電荷傳導。使用 SEM 放大 5,000 倍以及 10,000 所拍攝之奈米銀線交錯狀況如圖 6-3 所示，由於銀的導電性良好，因此銀膠導電性能可接近一般 ITO 的導電性，其電阻值僅約 $1\sim 5\Omega/\square$ 。溶於乙醇以及 PVP 中的奈米銀膠由於可進行溶液相關製程，例如旋塗、噴墨等，因此適合應用於本研究之轉印製程。

(b) PEDOT:PSS：

PEDOT:PSS 一般稱作拜耳 Baytron P，購自 Sigma-Aldrich Co.，為水溶性之導電高分子。PEDOT (poly(ethylene dioxythiophene)) 是由 EDOT 聚合而成；PEDOT:PSS 則是將 PEDOT 與 PSS (polystyrene sulfonic acid) 混合而成，分子結構與關係可見於圖 6-4。

6.1.3 介電層—PMMA 與 PVP

PMMA，聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate)，俗稱壓克力，為高

透明性之高分子材料。本論文所應用之 PMMA 為購自 Sigma-Aldrich Co. 的 PMMA 粉末，分子量分別為 15K 以及 120K。根據測試，15K 的 PMMA 較 120K 的 PMMA 脆，而 15K 的 PMMA 黏稠度亦低於 120K 的 PMMA。

PMMA 使用前須先將粉末溶於甲苯溶劑內，各分子量 PMMA 與甲苯之混和比例如表 6-1 所示。調配好的 PMMA 溶液可利用旋塗方法塗佈於基材上。

PVP 即 poly(4-vinyl phenol)，本研究使用分子量 30K 的 PVP 原為粉狀，使用時以乙醇為溶劑，以重量百分比 10% 的比例調配為溶液後，置放於磁石轉盤上施予均勻的攪拌。

6.1.4 閘極與基材

本研究之閘極與基材為市售用於觸控式面板之 ITO 薄膜(購自聯享光電)，結構定義方式乃利用黃光微影方法定義，詳細製程與說明可見於第三章。

6.2 TFT 各層製程探討

本節分別探討製作 O-TFT 有機薄膜電晶體各層製作之方法與結果。

6.2.1 光罩設計與模具製作

本研究所使用的光罩為梳狀 D/S 電極。轉印用的電路母模為矽晶圓。使用光罩於晶圓片上進行黃光顯影，並利用電感耦合電漿蝕刻 (ICP) 方式蝕刻可得到電路結構之凹槽(可見於第三章)。製作完成之使用 PDMS 模具翻印電路結構，待固化拔模後，轉印用之電路母模即製作完成。使用白光干涉儀量測 D/S 極的 PDMS 軟式模具結果如圖 6-5 所示，預計轉印完成之 O-TFT 示意圖可見於圖 6-6。

6.2.2 閘極製作

閘極製作的方法乃利用光阻 MT-UV 6002 於 ITO 薄膜上進行曝光顯影，並使用 1:1 之草酸溶液對 ITO 進行蝕刻，定義電極圖案。詳細製程步驟與探討可見於第三章。

所使用之光罩對照蝕刻完成之電極可見圖 6-7。蝕刻後的表面電阻值(surface resistance)乃使用台大高分子所謝國煌老師實驗室的四點探針平台 HP4338B 量測

(圖 6-8)，其面電阻值(sheet resistance)約為 $543.8\Omega/\square$ 。其表面電阻值較一般 ITO 薄膜的表面電阻阻值高(約 $1\Omega/\square$)乃由於購自聯享光電之 ITO 薄膜原本作用是用於觸控式面板製作，因此電阻值較高。

6.2.3 介電層製作

介電層製作乃將預先調配好的 PMMA 以及 PVP 溶液旋塗於具有閘極結構之 ITO 薄膜上，旋塗轉速為 2000 轉，旋塗時間為 99 秒。旋塗前，須先使用 PP 膠布蓋住延伸出來之量測電極，以利往後的量測步驟。

電容量測乃利用台大電子所吳忠熾老師實驗室的 WAYNE KERR 6440B PRECISION COMPONENT ANALYZER 儀器量測，量測的頻率範圍為 10KHZ~1MHZ，所使用的介電層材料為 12%wt 15kPMMA，15%wt 120kPMMA 與 10%wt 30kPVP。

量測試片的製作乃先將高分子介電材料旋塗於已預先製作好結構之 ITO 薄膜，塗佈導電銀膠於介電層上以做為量測用電極。量測 ITO 電極與銀膠電極間電容值之結果如圖 6-9 所示。量測數據可見於表 6-2。電容單位為法拉(F)，圖 6-8 所量測的電容單位則為兆分之一法拉(pF)。

由圖 6-9 可知 15K PMMA 與 PVP 材料之電容量隨著頻率變化而穩定性較差，尤其以 15K PMMA 最差。電容會被介電層厚度而影響，由關係式：

$$C=(\kappa \cdot \epsilon_0 \cdot A) / t$$

C:電容、k:相對介電係數、 ϵ_0 :介電常數、A:電容面積、t:電容厚度

可知電容數值與厚度呈反比。由量測結果可知除了 4000rpm 下之 PVP 外，其餘的電阻值皆隨著轉速的提高而下降，此即因旋塗轉速增加使介電層厚度下降所致。由量測結果可發現 120k PMMA 於頻率大於 10K 的時候具有較穩定之電容值。

除了電容值穩定之外，120K PMMA 相較於其他兩個材料也具有塗佈上的優勢。使用 2000rpm 之旋塗轉速塗佈上述三種有機介電材料於 ITO 薄膜上，由

圖 6-10 可觀察出 PVP 材料與 ITO 間表面因疏水性佳，因此無法完整塗佈於 ITO 表面，外圍部分會因表面張力關係而被推往中間(中間因旋塗機真空吸盤因素而較低)。對 15k 的 PMMA 材料而言，旋塗時會產生嚴重的光暈現象，尤其在旋塗機真空吸盤吸附的範圍內(圖中圓圈痕跡)更明顯。相較之下，120k PMMA 可以均勻的塗佈於 ITO 薄膜上，並且不會有光暈的現象產生。

為了測試旋塗於 ITO 薄膜上之介電層表面的平整度，本研究使用台大奈米人才培育中心的原子力顯微鏡(AFM)。圖 6-11 是量測結果，由量測結果可知為未旋塗介電層前，ITO 薄膜之表面情況，其表面粗糙度約為 29~71nm。旋塗 15k PMMA 於 ITO 上，表面粗糙度為 5~14nm；旋塗 120k PMMA，量測結果顯示表面粗糙度可減小至 3~8nm；然而若旋塗 pvp 於 PMMA 上，表面粗糙度反而增至 41~130nm。

由以上三種測試，包括電容值與電容-頻率穩定度、旋塗於 ITO 表面後光暈狀況以及表面粗糙度測試，皆可證明 120k PMMA 具有較佳之性能。因此往後製作 OTFT 過程均使用 120k PMMA 作為介電層材料。塗佈轉速為 2000rpm，以提高介電層厚度，並避免轉速過低導致試片內外厚度不均的現象。

6.2.4 使用濕式轉印法製作汲極/源極

由於轉印用墨水分別為奈米銀膠與 PEDOT:PSS，這兩者若在 PDMS 模具上固化後，就無法完成轉印，因此本研究使用濕式轉印法進行轉印，也就是旋塗完之後不經過烘烤就進行轉印。

▲奈米銀膠汲極/源極製作：

如 5.7 節所敘述，奈米銀膠與 PDMS 表面黏著佳，但是由於內部銀線有重量，於旋塗時容易被甩開，因此必須先給予適當的靜置與加溫，讓銀膠先與 PDMS 模具貼附，再甩開墨水，進行轉印。

轉印後的 D/S 極結果可見於圖 6-12，由圖可見銀膠電極之輪廓可有效轉印

出來，然而觀察放大圖發現較微細部分之梳狀電極會有轉印均勻度不佳，甚至斷線之狀況，這個現象應是由於部分銀膠因完全固化而黏在模具上，無法轉印至 PMMA 基材。

針對銀膠過度固化而降低轉印均勻度之問題，本研究歸納出兩個可能的解決辦法：其一即更準確的搭配預烤之溫度與時間，以解決銀膠過度固化之問題。第二個解決方案則是增加銀膠溶劑量，以減緩固化時間。然而這個方法可能會導致銀膠內奈米銀線之密度不足，降低導電度。使用白光干涉儀量測轉印後奈米銀膠厚度之結果，可知轉印後奈米銀膠厚度約為 $3\mu\text{m}$ 。

▲PEDOT:PSS 汲極/源極製作：

密西根大學的 Dawen Li 等人於 2006 年使用轉印方式製作 PEDOT:PSS 材料的汲極/源極方法[29]。此文獻指出轉印前必須先對 PDMS 模具表面進行 O_2 電漿處理，以增加模具表面能(表面由疏水性轉換成親水性)，使 PEDOT:PSS 可以順利旋塗於 PDMS 模具表面。除了表面能的問題外，PEDOT:PSS 於旋塗時會產生另外一個問題，即固化後會完全黏著在 PDMS 模具上，無法脫離模具，亦無法轉印至基材上。針對此問題，Dawen 等人提出於 PEDOT:PSS 內混入適當比例之甘油(glycerol)，以防止材料固化。

本研究實際測試混入甘油於 PEDOT:PSS 中的方式，發現混入甘油的確可以有效防止 PEDOT:PSS 固化無法進行轉印的問題，並增加 PEDOT:PSS 與 PDMS 表面的附著性能，提高旋塗的成功率(未對 PDMS 模具表面進行電漿處理)。

雖然甘油可防止 PEDOT:PSS 固化的問題，但無法固化的甘油/PEDOT:PSS 混合溶液於轉印製程中的加壓、拔模這兩個過程中卻會產生黏滯的溶液溢出汗染試片，以及流紋等問題。除此之外，無法固化的電極更限制了製作出來成品之可應用性，因此混入甘油並不是一真正可行的方法。

為了解決 PEDOT:PSS 與 PDMS 模具表面黏著性差，以及 PEDOT:PSS 固化後無法有效進行轉印的問題，本研究提出於 PEDOT:PSS 溶液中入，加入極少量

表面劑(S475, surfactant)的方式來解決轉印 PEDOT:PSS 的問題。

混入 S475 表面劑於 PEDOT:PSS 溶液之重量百分比約 2%，旋塗採用兩段式旋塗，分別為 500rpm，15 秒以及 2000rpm，15 秒。轉印之方式為溼式轉印法，即旋塗後直接將 PDMS 模具至於 PMMA 基材上，施予 5.5KPa 之壓力，60 秒。

轉印結果可見於圖 6-13，由結果可知梳狀電極藉由混入適當比例之表面劑可有效被轉印出來，且轉印的圖形輪廓相當清晰。轉印出來的電極結構並不會像混有 PEDOT:PSS/甘油的溶液轉印結果般溼潤，而是已經乾燥固化的電極。使用 HB4338 面電阻量測器量測轉印後的面電阻值以及直接滴墨水，烤乾固化後之面電阻值，可發現約為 10K~1MΩ/□，比純的 PEDOT:PSS 大，且較不穩定。使用白光干涉儀量測轉印出來的圖形可知轉印厚度值約為 1.2μm。

6.2.5 使用乾式轉印法製作 P3HT 半導體(主動)層

根據文獻[43]指出，P3HT 可使用對二甲苯作為溶劑，其比例為 1.15%wt。實際使用對 P3HT/對二甲苯溶液旋塗於 PDMS 上發現此混和溶液對 PDMS 表面疏水性極佳，完全無法均勻塗佈於 PDMS 上方。使用類似處理 PEDOT:PSS 的方法，於溶液中混入約 1~2%的表面劑 S475 仍無法解決無法均勻旋塗之問題，因此也就無法進行接下來的轉印半導體層之製程。除了對二甲苯外，亦有許多國內外文獻提到使用甲苯作為 P3HT 溶劑，以進行溶液相關製程。然而甲苯對於 PDMS 模具表面也會有疏水性的問題產生。

為了順利旋塗 P3HT 溶液於 PDMS 模具上，以進行接下來的轉印製程，本研究改以氯仿(chloroform)作為 P3HT 粉末之溶劑，P3HT 之重量百分比為 1%。調配完成之溶液為橘紅色。由於 P3HT 於空氣中不穩定，水氣、氧氣會與溶液反應，使性能衰退，因此溶液調配完成後須使用氣密膠帶封緊瓶口，以防止氧氣、水氣進入瓶內。

將 P3HT 溶液旋塗於 PDMS 模具上，旋塗轉速與時間分別為 3000rpm, 10

秒。P3HT 溶液揮發十分快速，旋塗完成後之 P3HT 即已完全固化，因此接下來的轉印製程，可歸類為乾式轉印製程。

轉印時，轉印溫度為 100°C，轉印壓力為 2.75KPa，轉印時間為 60 秒。轉印完成後將試片冷卻後脫膜，可得 P3HT 主動層轉印結果如圖 6-14。由白光干涉儀量測結果可知轉印於 PMMA 上之 P3HT 層厚度為 0.63 μm 。

6.3 O-TFT 製作總結

本章證明 O-TFT 各層製作之可行性，並實際轉印出 D/S 電極以及 P3HT 主動層等兩層。本章雖測試出 O-TFT 之各層製作方法，然而並無完整製作出 O-TFT 元件。總結實驗結果，可歸納出幾個有待解決之問題，以利往後完整製作出 O-TFT：

1. 導電層 PEDOT:PSS 混入表面劑會使導電性能衰退，因此混和比例可能須降低（一般為 0.1%），以達到防止 PEDOT:PSS 溶液固化問題，同時解決電性衰退問題。由於低比例之表面劑並無助於解決旋塗問題，因此採用其他方法解決此問題。
2. 銀膠轉印均勻度不佳，需要於濃度、預烤時間、預烤溫度以及旋塗轉速、時間等五個參數作有系統之實驗規劃，進行製程最佳化。
3. P3HT 層不透明，需要更改光學對位機制，才能完成 O-TFT 各層堆疊。
4. 製程氛圍不佳。本研究皆於大氣中進行，許多文獻指出有機導電材料對於水、氧敏感，因此最佳製程乃將實驗移至手套箱內進行。
5. 許多文獻指出旋塗方式塗佈 P3HT 層因排列關係，載子移動率較差；蒸鍍 P3HT 能有較佳之分子排列，因此載子移動率佳。有鑑於此，對於塗佈 P3HT 於 PDMS 模具之方式應朝向類似沉積方法之塗佈法。

表 6-1 PMMA 粉末與甲苯之調配混和比例(重量百分比)

Molecular weight	Solvent	Concentration
15k	Toluene	12%wt
120k	Toluene	15%wt
996k	Toluene	10%wt

表 6-2 使用 WAYNR KERR 6440B 量測不同材料與旋塗轉速下，介電層電容-頻率關係之數據 (x 處表數值<0，為錯誤之量測結果)

Dielectric Solution	10%wt PVP			12%wt 15k PMMA			15%wt 120k PMMA		
	轉速 500 rpm	2000 rpm	4000rpm	500 rpm	2000 rpm	4000 rpm	500 rpm	2000 rpm	4000 rpm
10K Hz	8.165	1.4	6.75	83.37	7.34	2.54	4.875	5.2	7.795
20K Hz	2.96	1.36	5.6	62.27	23.93	2.84	4.79	5.145	2.285
50K Hz	2.81	0.878	4.705	11.604	2.13	1.27	4.71	5.085	2.17
100K Hz	1.81	0.73	4.415	5.135	3.49	1.05	4.655	5.05	1.75
200K Hz	1.335	0.198	3.35	5.06	1.81	0.136	4.615	5.005	1.405
500K Hz	0.894	x	2.65	0.42	1.48	x	4.57	4.965	1.315
600K Hz	0.996	0.02	2.68	0.1	1.77	x	4.56	4.96	1.38
800K Hz	1.245	0.186	2.915	6.17	1.675	0.094	4.56	4.955	1.435
1M Hz	1.355	0.268	2.985	6.35	1.565	0.398	4.565	4.955	1.45

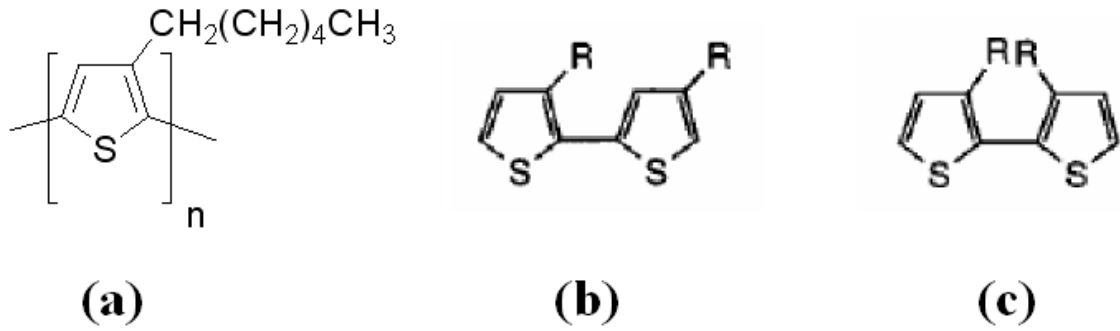


圖 6-1 P3HT 結構圖 (a)P3HT 化學結構(Sigma-Aldrich Co.) (b)head-to-tail(HT)型 P3HT (c)head-to-head(HH)型 P3HT [40]

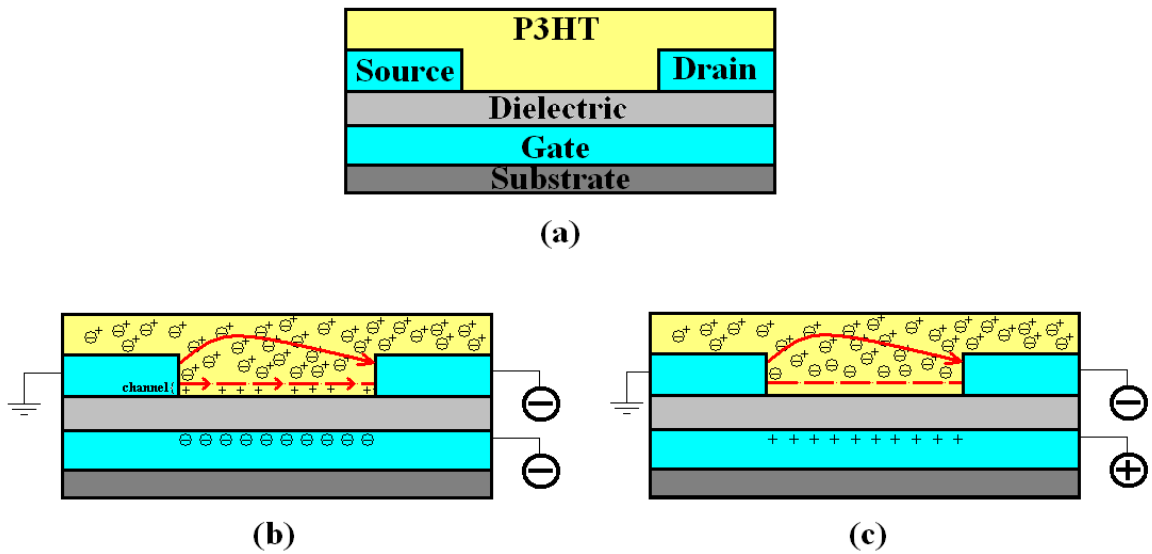


圖 6-2 OTFT 作動介紹 (a)OTFT 幾何結構 (b)OTFT”開”，通道形成 (c)OTFT”關”，通道關閉

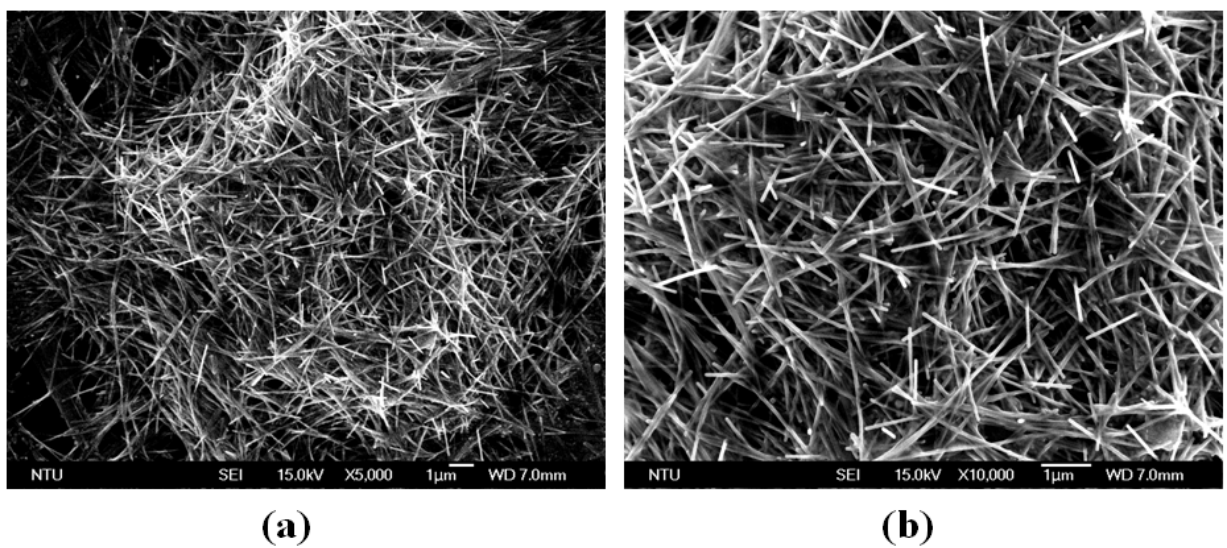
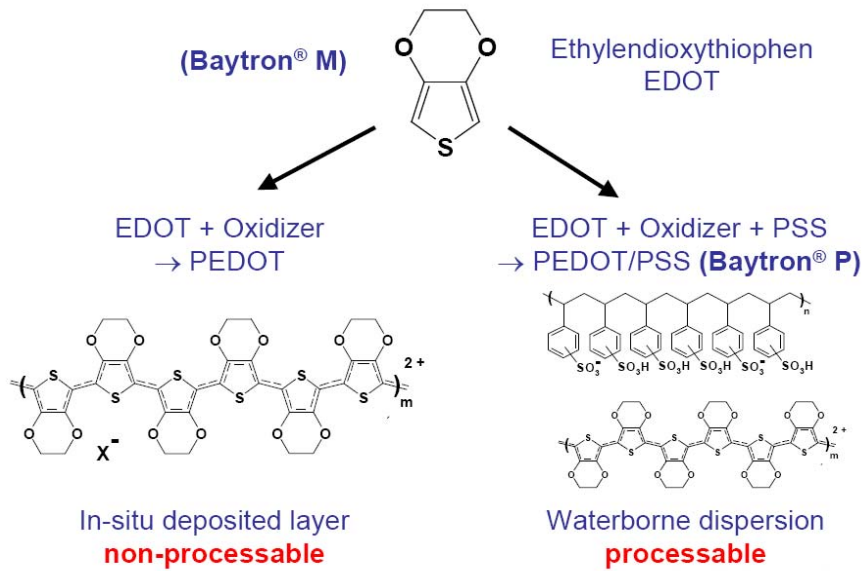


圖 6-3 導電銀膠中奈米銀線交錯狀況 SEM 圖 (a)放大 5,000 倍 (b)放大 10,000 倍



H.C.Starck 
Empowering High Tech Materials

圖 6-4 PEDOT 分子結構圖。PEDOT(poly(ethylene dioxythiophene))為將氧化劑加入 EDOT 而成；PEDOT:PSS 則是將 PEDOT 與 PSS(polystyrene sulfonic acid)混合而成。

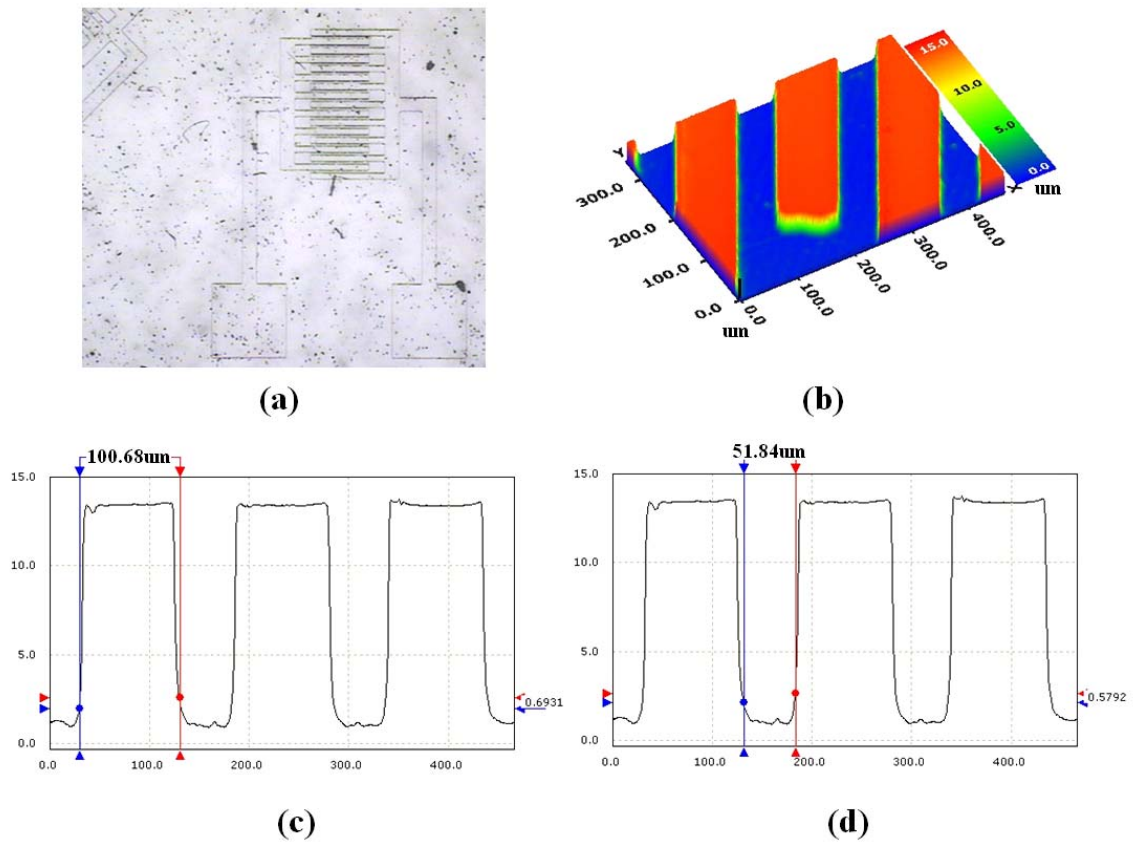


圖 6-5 轉印用汲極/源極模具 (a)29.7 倍 OM 放大圖 (b)梳狀電極 3D 輪廓圖 (c) 電極寬度 100.68 μm (d)D/S 間距離 51.84 μm

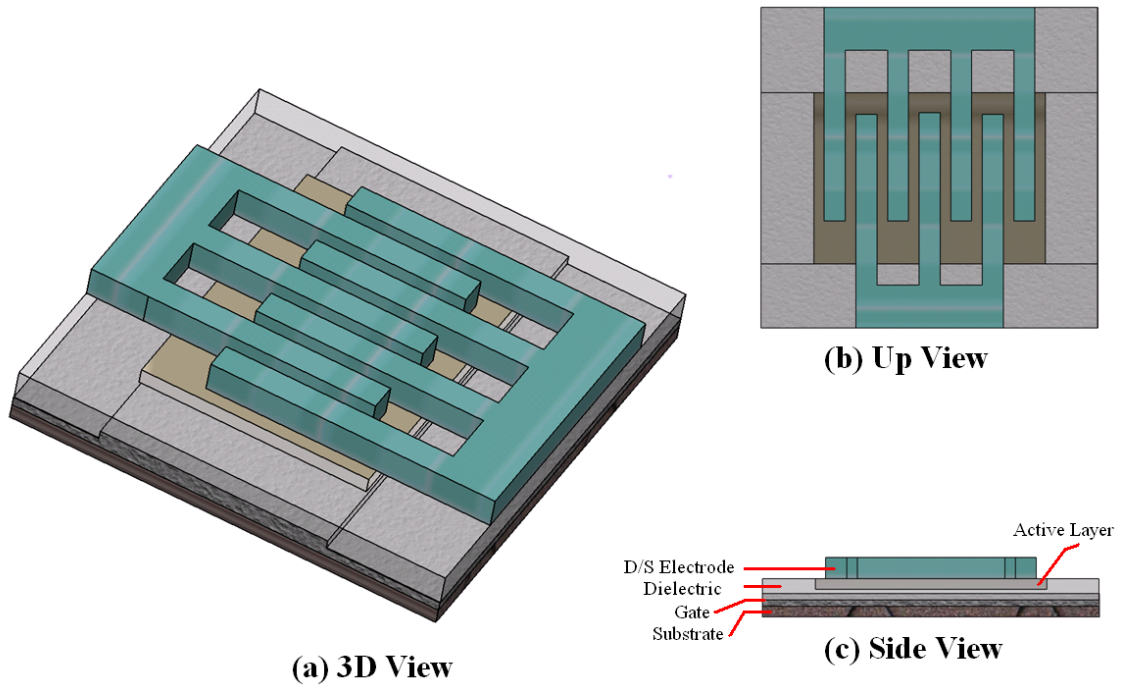


圖 6-6 預計完成之 O-TFT 元件

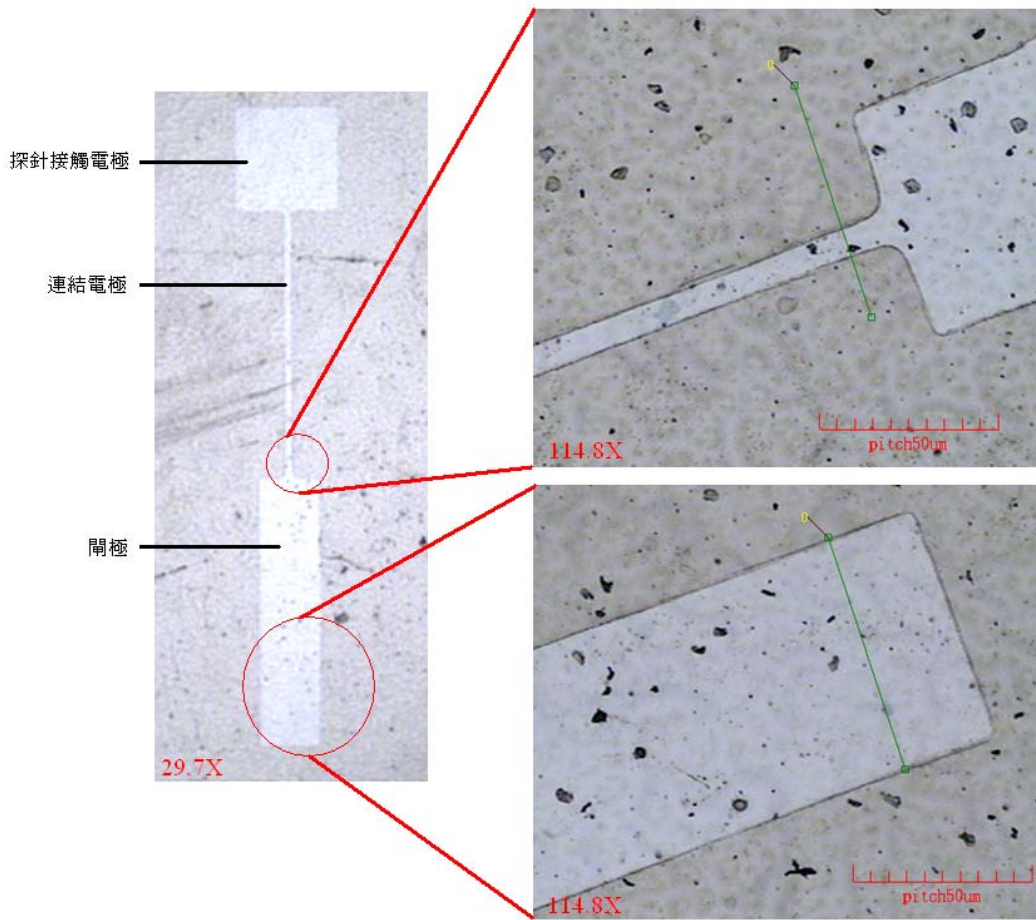
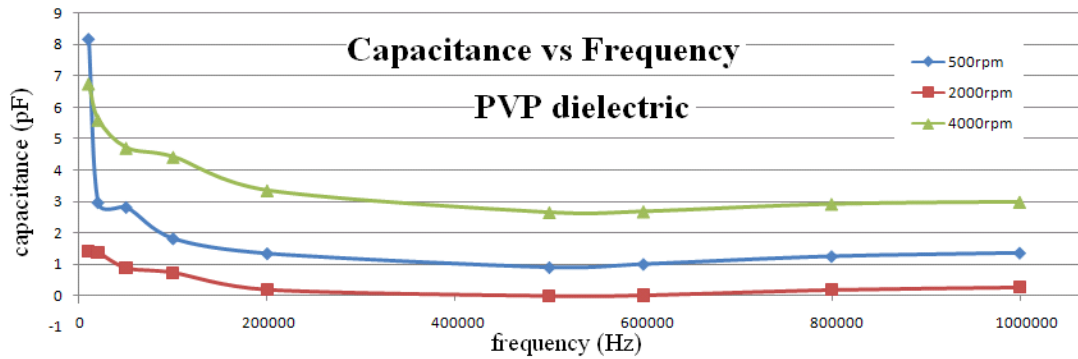


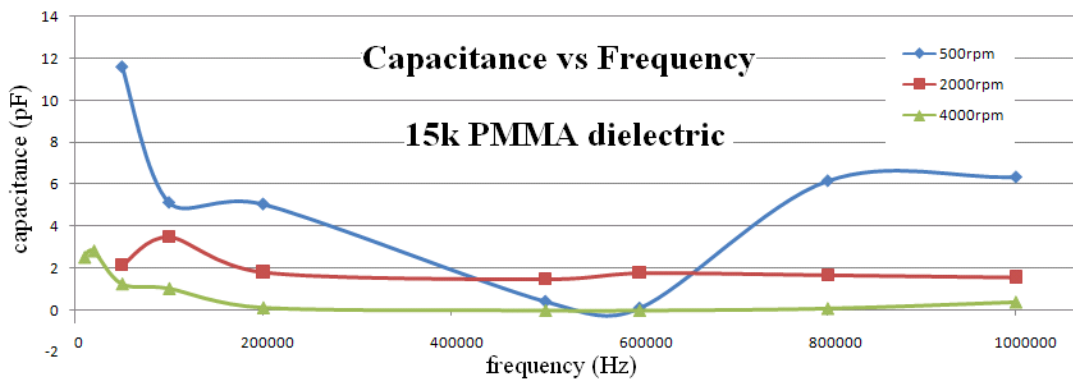
圖 6-7 製作完成之 ITO 閘極



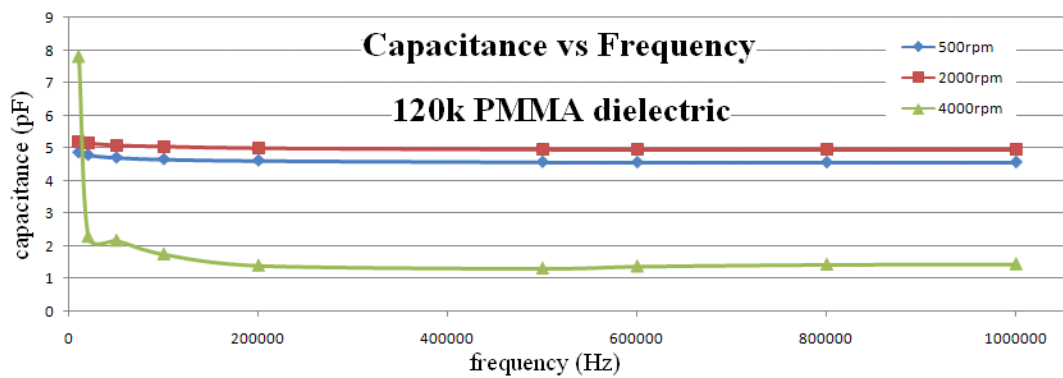
圖 6-8 HP4338B 四點探針平台



(a)



(b)



(c)

圖 6-9 量測不同材料與旋塗轉速下，介電層電容-頻率結果，介電層材料為 (a)10%wt 30k PVP (b)12%wt 15k PMMA (c)15%wt 120k PMMA

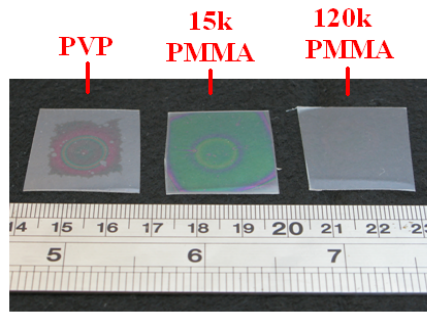
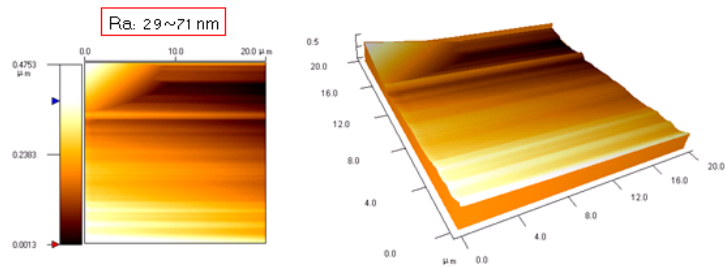
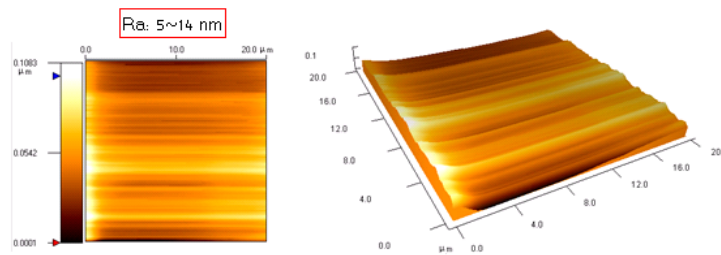


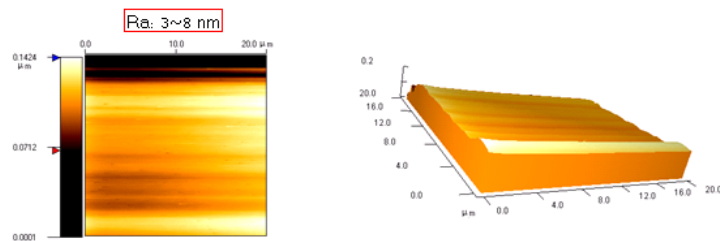
圖 6-10 三種作為介電層之有機材料旋塗於 ITO 薄膜上後之情況



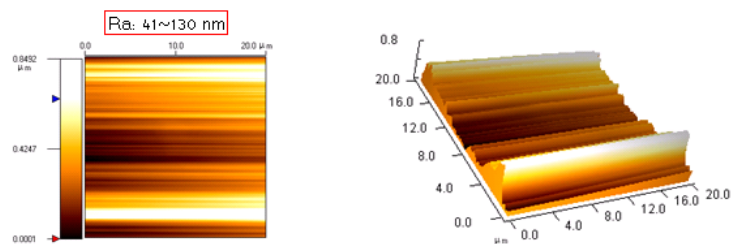
(a) ITO film



(b) 12%wt 15k PMMA



(c) 15%wt 120k PMMA



(d) 10%wt PVP

圖 6-11 AFM 表面粗度量測結果

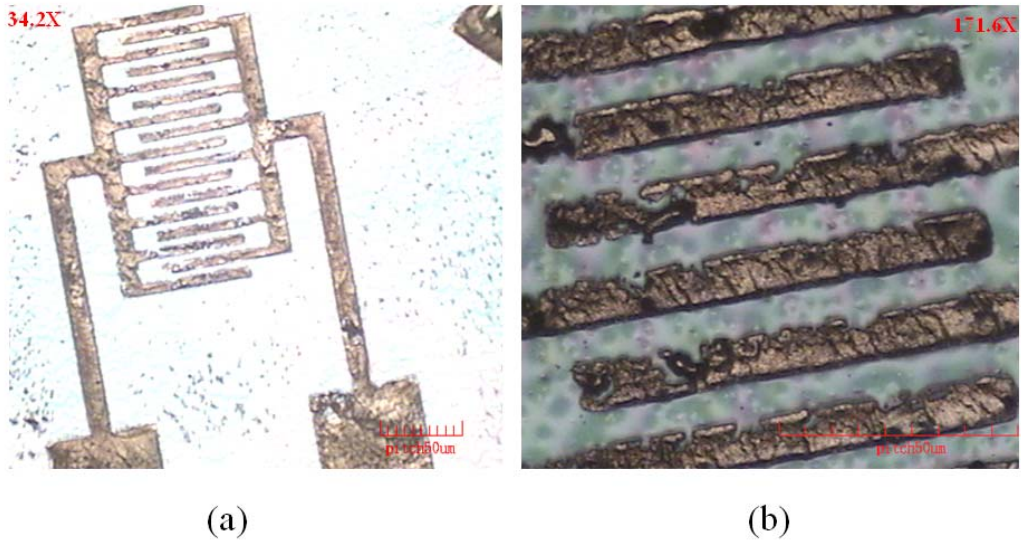


圖 6-12 使用奈米銀膠轉印 TFT 之 D/S 電極之結果放大圖 (a)34.2 倍 (b)171.6 倍

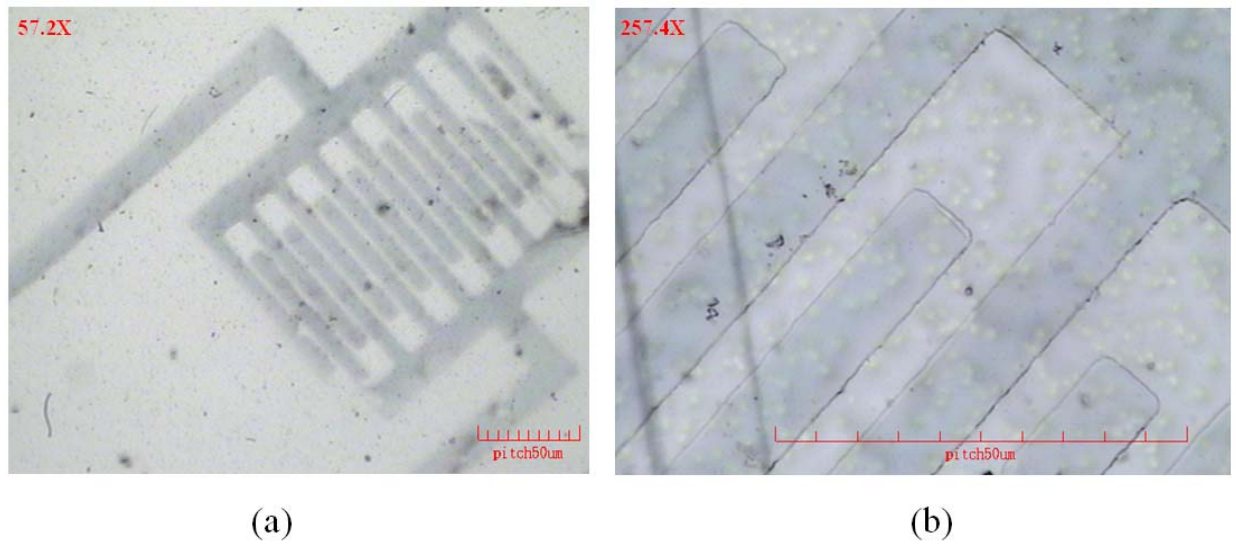


圖 6-13 使用 PEDOT:PSS 轉印 TFT 之 D/S 電極結果 OM 圖 (a)57.2 倍 (b)257.4 倍

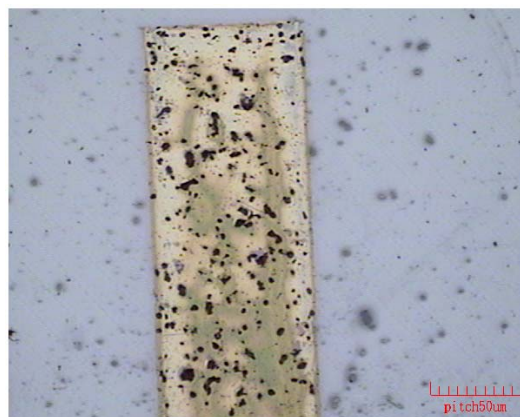


圖 6-14 使用 P3HT 轉印半導體層於 PMMA 介電層上之結果圖

第七章 結論與未來展望

7.1 結論

本論文以開發微轉印製程為主軸，並應用此製程於有機薄膜電晶體 (OTFT) 之製作。本論文探討主題有四，分別為前製程、微轉印製程模具應力模擬分析、微轉印製程之開發以及應用微轉印製程於 OTFT 之製作。首先利用黃光微影製程，製作微結構於銅及矽晶圓上，並翻製程 PDMS 模具。接著使用有限元素法，對 PDMS 軟式模具進行應力應變分析，並提出克服模具因受壓導致轉印產生殘留層之方案。於轉印製程的開發方面，本論文完整探討轉印製程之關鍵參數，並進行多層微轉印。於製作 OTFT 的部分，本論文搭配適當的材料，使用微轉印製程進行 OTFT 之製作。具體的研究成果包括：

1. 微影蝕刻製程

(1) 金屬材料蝕刻製程：以微影蝕刻製程製作金屬模具，並驗證顯影、蝕刻製程中“攪拌”的確可增進蝕刻結果輪廓之均勻度。探討 FeCl_3 對不鏽鋼及銅的蝕刻速度與平整度，證實 FeCl_3 蝕刻銅速率較蝕刻不鏽鋼快，且具備較佳之蝕刻面平整度。

(2) ITO 薄膜蝕刻製程：本研究成功以草酸對 ITO 薄膜進行蝕刻，並提出光阻擋罩層厚度、光阻曝後烤時間、ITO 時間與草酸蝕刻液溫度等四個參數為蝕刻時之關鍵參數，並列表歸納出各參數影響性之大小。

2. 模具應力應變分析

(1) 壓力對 PDMS 模具變形影響：搭配文獻理論與模擬結果相互印證模具頂端施加壓力與模具微結構間隙垂直方向變形量大致呈正比關係。

(2) 模具厚度對 PDMS 模具變形影響：根據模擬結果，本論文提出藉著增加 PDMS 模具厚度可有效減少因壓力導致模具微結構間隙垂直方向的變形量，

因此也可防止轉印時因模具變形導致殘留層產生的缺點。

3. 轉印製程開發

(1)表面能控制轉印機制：藉著表面能差異進行圖型轉印，藉著提高基材溫度以增加基材表面能，成功完成轉印。

(2)乾式轉印與濕式轉印之開發：本研究提出乾式轉印與濕式轉印兩種轉印製程，其製程差異在於轉印之對象為濕潤之墨水或者已固化之墨水，適用於不同墨水材料之需求。由實驗結果證實乾式轉印具有較大的製程操作窗，反之濕式轉印之製程操作窗較小，必須精確的控制製程參數。而乾式轉印結果圖型中央凸起量較濕式轉印之凸起量小。

(3)模具頂端輪廓差異：使用濕蝕刻製作之銅母模翻製之 PDMS 模具頂部為圓弧狀輪廓；使用乾蝕刻製作之矽晶圓母模，其翻製成的 PDMS 模具頂部為平整之輪廓。由實驗結果證實頂部圓弧輪廓之模具轉印後結果會導致尺寸縮小的缺點；反之，頂部平整之 PDMS 模具轉印後圖型尺寸大致符合模具尺寸。

(4)轉印製程參數探討：探討轉印溫度、轉印壓力、旋塗墨水於 PDMS 模具之時間與轉速，並藉參數調配完成大範圍圓點與光柵圖案之轉印。

(5)多層轉印：使用自行開發之光學對位系統進行雙層結構之轉印，包含交錯式光柵結構與圓點堆疊結構，以驗證本製程可直接轉印多層圖型而不需額外清除殘留層步驟。

(6)直接轉印光阻蝕刻擋罩：直接轉印光阻於銅基材上，藉此做為蝕刻擋罩進行銅蝕刻，而不需藉黃光微影製程製作蝕刻擋罩。並提出此方法最大優勢在於可直接製作滾輪之蝕刻擋罩，製作滾輪微結構，避免複雜的滾輪曲面塗佈及曝光等問題。

(7)不同材料墨水之轉印：成功轉印導電高分子 PEDOT:PSS 與銀膠兩種墨水，印證轉印製程可應用於具有功能性之元件之製作。並提出藉著預烤與靜置可改善此兩種墨水之可旋塗性。

4. 有機薄膜電晶體之轉印製程開發

(1)各層元件分別製作與探討：探討閘極、介電層、梳狀 D/S 電極與主動層之製作，並印證轉印製程可用於轉印 D/S 電極與主動層，其轉印材料分別為銀膠、PEDOT:PSS 以及 P3HT 等三種有機溶液。

(2)介電層製作：以電容值、塗佈後光暈以及旋塗後表面粗糙度三個因素評斷 15k PMMA，120k MMA 以及 30k PVP 三種有機材料作為介電層之品質。

3)PEDOT:PSS 改質：以表面劑混入 PEDOT:PSS 溶液，防止 PEDOT:PSS 因固化快速而無法轉印，並使 PEDOT:PSS 可旋塗於未經表面改質之 PDMS 模具。

(4)P3HT 主動層轉印：以氯仿作為溶劑，成功轉印 P3HT 於覆有 120k PMMA 之 ITO 薄膜上。

7.2 原始貢獻

1. 開發轉印製程，可直接製作無殘留層之微結構於基材上，避開一般高分子相關製程必須進行額外的去除殘留層動作，以避免後續蝕刻動作對結構影響結構尺寸，並傷害特殊功能之有機材料。
2. 提出增加 PDMS 軟模厚度可有效防止模具因受壓導致殘留層產生之問題。
3. 搭配自製光學對位系統，製作多層堆疊結構，展現微轉印製程可應用於多層元件製作之能力。
4. 提出直接轉印光阻於平面或滾輪平面，直接做為蝕刻擋罩層，不須透過曝光與顯影等製程。此方法對於製作滾輪模具更顯重要，直接利用軟式之 PDMS 模具轉印光阻擋罩層可避免複雜的曲面塗佈與曲面曝光技術，更有利於 roll-to-roll 製程中滾輪模具之製作。
5. 使用導電銀膠於進行轉印製程，並提出藉著適當之預烤與靜置可使銀膠內部之奈米銀線附著於 PDMS 模具上，避免旋塗時因重力關係而甩開。
6. 本研究提出藉著混入表面劑可使與模具疏水性極佳之 PEDOT:PSS 導電高分

子溶液順利旋塗於 PDMS 模具上，並進行接續之轉印製程，不需使用 RIE 對 PDMS 模具進行表面處理。表面劑更可解決 PEDOS:PSS 溶液快速固化而無法轉印的問題。

7. 證實微轉印製程可應用於 OTFT 之製作。一般有關 OTFT/OTFT 元件製程開發之文獻多集中於使用該製程於 OTFT/OTFT 其中一層之製作，本研究所開發之微轉印製程可轉印 D/S 極與主動層，更有利於快速製作 OTFT。

7.3 未來研究方向與展望

(1)微轉印機台設計

本研究所開發之微轉印製程是一結合溫度、壓力、對位以及拔模等機制之製程，因此開發一整合型機台對於提高製程良率以及參數控制具有極大的重要性。基於各製程參數之基台設計重點有：1.可同時加熱上、下基板之加熱系統。這是由於於不同情況下，基材/模具的設置有可能基材上、模具下或者模具上、基材下。2.均勻的壓力源。可藉著氣墊系統或者軟墊系統提供均勻的壓力，以增加轉印之面積。3.光學結合非光學之複合式對位系統。由於光學對位系統遭受到基材或者模具透光度不佳，或使光散射能力佳的情況時，光學對位系統即無法作用。有鑑於此，使用非光學之機械定位系統勢必成為開發多層微轉印製程一個極重要之課題。4.拔模機制之確立是必須被探討的，包含拔模速度、拔模溫度以及拔模角度等問題都可能影響到轉印結果之輪廓解析度。當拔模機制建立後，就可設計適當之拔模系統。

(2)轉印滾輪蝕刻擋罩系統之設計

轉印光阻蝕刻擋罩於滾輪上的課題包含有二，其一為均勻塗佈光阻於大面積之 PDMS 模具上，其二則是轉印光阻於滾輪上之機制。關於塗佈光阻於大面積 PDMS 模具上之方法，可使用本實驗室所開發之靜電塗佈方式，此方式已被證明經過靜電網所塗佈之光阻仍具有顯影與抵擋蝕刻的能力。有關於轉印光阻於

滾輪上之機制，亦可使用本實驗室所開發之「平面轉滾輪」微結構複製方法，藉著自行設計之「氣輔平台」，調配適當之施加壓力可有效轉印大面積且無殘留層之光阻於滾輪上。搭配上上述兩種機制之設計，相信可快速簡單的製作出微結構滾輪，並應用於 roll-to-roll 製程。

(3)O-TFT 製作

更深入探討有機電晶體之各材料性能，建立適當之實驗環境(例如:手套箱)。尤其是對於各材料塗佈於 PDMS 模具之能力必須更深入的進行探討，有必要時必須對 PDMS 模具表面進行表面處理(例:RIE)以改變 PDMS 表面成為較親水的性質，以利塗佈。由於各種墨水之黏滯性、固化能力以及親、疏水性皆有差異，因此必須針對各層有機材料各別進行轉印製程參數之探討，以製作出高性能之有機薄膜電晶體。

(4)各種複合式元件製作

藉著改變轉印材料，可使用轉印製程製作出不同功能之多層複合式微元件，例如微相機鏡頭(含光圈)以及具有不同反射係數材料之多層光柵結構。



參考文獻

- [1] 張致遠, “創新型微奈米軟模轉印技術之研發與應用”, 國立台灣大學 博士論文 (2006)
- [2] Xiao-Mei Zhao, Younan Xia, and George M. Whitesides, “Fabrication of Three-Dimensional Micro-Structures: Microtransfer Molding”, *Adv. Mater.* 8 (1996) 837-840
- [3] B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J.-P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Winkel, R. Stutz and H. Wolf, Printing meets lithography: “Soft approaches to high-resolution patterning”, *IBM J. RES. & DEV.* 45 (2001) 697-719
- [4] Amit Kumar and George M. Whitesides, “Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol “ink” followed by chemical etching”, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 2002
- [5] Yueh-Lin Loo, Robert L. Willett, Kirk W. Baldwin, and John A. Rogers, “Interfacial Chemistries for Nanoscale Transfer Printing”, *J. AM. CHEM. SOC.* 124 (2002) 7654-7655
- [6] Yueh-Lin Loo, Robert L. Willett, Kirk W. Baldwin and John A. Rogers, “Additive, nanoscale patterning of metal films with a stamp and a surface chemistry mediated transfer process: Application in plastic electronics”, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 562
- [7] Kwang Seok Lee, Graciela B. Blanchet, Feng Gao, Yueh-Lin Loo, “Direct patterning of conductive water-soluble polyaniline for thin-film organic electronics”, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 074102

- [8] John A. Rogers, Zhenan Bao, and V. R. Raju, “Nonphotolithographic fabrication of organic transistors with micron feature sizes”, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2716
- [9] Jung Moo Hong, Fatih M Ozkeskin and Jun Zou, “A micromachined elastomeric tip array for contact printing with variable dot size and density”, *J. Micromech. Microeng.* 18 (2008) 015003
- [10] Matthew A. Meitl, Zheng-Tao Zhu, Vipin Kumar, Keon Jae Lee, Xue Feng, Yonggang Y. Huang, Ilesanmi Adesida, Ralph G. Nuzzo and, John A. Rogers, “Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp”, *Nature Materials* 5 (2006) 33-38
- [11] L.-R. Bao, X. Cheng, X. D. Huang, L. J. Guo, S. W. Pang and A. F. Yee, “Nanoimprinting over topography and multilayer three-dimensional printing”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002) 2881-2886
- [12] Seokwoo Jeon, Etienne Menard, Jang-Ung Park, Joana Maria, Matthew Meitl, Jana Zaumseil and John A. Rogers, “Three-Dimensional Nanofabrication with Rubber Stamps and Conformable Photomasks”, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1369-1373
- [13] Yongan Xu, Wei Zhao and Hong Y. Low, “Sacrificial film-assisted nanoimprint lithography”, *Microelectronic Engineering* 83 (2006) 542–546
- [14] R. M. Reano and S. W. Pang, “Sealed three-dimensional nanochannels”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005) 2995-2999
- [15] Masaki Nakajima, Takashi Yoshikawa, Kenji Sogo and Yoshihiko Hirai, “Fabrication of multi-layered nano-channels by reversal imprint lithography”, *Microelectronic Engineering* 83 (2006) 876–879
- [16] A. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando, “Macromolecular electronic device: Field effect transistor with a polythiophenes thin film”, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986)

1210-1212

- [17] R. Smith, D. Allee, C. Moyer, and D. Loy, "Flexible Transistor Arrays", SID 21, 18, (2005)
- [18] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson; 54th Annual Device Research Conference Digest, 80 (1996)
- [19] C. D. Dimitrakopoulos, B. K. Furman, T. Graharm, S. Hegde, and S. Purushothaman, Synth. Met. 92 (1998) 47
- [20] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend," Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers", Science 280 (1998) 1741
- [21] Yueh-Lin (Lynn) Loo, "Solution-Processable Organic Semiconductors for Thin-Film Transistors: Opportunities for Chemical Engineers", AIChE Journal 53 (2007) 1066-1074
- [22] Kimberly C. Dickey, John E. Anthony, and Yueh-Lin Loo, "Improving organic Thin-Film Transistor Performance through Solvent-Vapor Annealing of Solution-Processable Triethylsilylethynyl Anthradithiophene", Adv. Mater. 16 (2006) 1721-1726
- [23] Changsoon Kim, Paul E. Burrows and Stephen R. Forrest, "Micropatterning of Organic Electronic Devices by Cold-Welding", Science. 288 (2000) 831-833
- [24] Sung Kyu Park, Yong Hoon Kim, Jeong In Han, Dae Gyu Moon and Won Keun Kim, "High-Performance Polymer TFTs Printed on a Plastic Substrate", IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, 49 (2002) 2008-2015
- [25] Yueh-Lin Loo, Takao Someya, Kirk W. Baldwin, Zhenan Bao, Peter Ho, Ananth Dodabalapur, Howard E. Katz, and John A. Rogers, "Soft, conformable electrical contacts for organic semiconductors: High-resolution plastic circuits by lamination", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 99 (2002) 10252-10256

- [26] C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, and D. M. de Leeuw, “Low-cost all-polymer integrated circuits”, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 108-110
- [27] Graciela B. Blanchet, Yueh-Lin Loo, J. A. Rogers, F. Gao and C. R. Fincher, “Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics”, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 463-465
- [28] Alberto Salleo, William S. Wong, Michael L. Chabinya, Kateri E. Paul and Robert A. Street, ” Polymer Thin Film Transistor Arrays Patterned by Stamping”, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1105-1110
- [29] Dawen Li and L Jay Guo, “Micron-scale organic thin film transistors with conducting polymer electrodes patterned by polymer inking and stamping”, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 063513
- [30] S. Young Park, Taegeun Kwon, and Hong H. Lee, “Transfer Patterning of Pentacene for Organic Thin-Film Transistors”, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1861-1864
- [31] Jun Zhang, Chang Ming Li, Mary B. Chan-Park, Qin Zhou, Ye Gan, Fang Qin Beng Ong and Tupei Chen, “Fabrication of thin-film organic transistor on flexible substrate via ultraviolet transfer embossing”, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 243502
- [32] Qing Cao, Zheng-Tao Zhu, Maxime G. Lemaitre, Ming-Gang Xia, Moonsub Shim, and John A. Rogers, “Transparent flexible organic thin-film transistors that use printed single-walled carbon nanotube electrodes”, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 113511
- [33] 莊達人, “VLSI製造技術”, 高立出版社
- [34] A. Kumar and G. M. Whitesides, “Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol ink followed by chemical etching,”

Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2002-2004

- [35] A. Roger, K.E. Paul, R. J. Jackman and G. M. Whitesides, "Using an elastomeric phase mask for sub-100 nm photolithography in the optical near field", 70 (1997) 2658
- [36] K.E. Paul, M. Prentiss, G.M. Whitesides, "Patterning Spherical Surfaces at the Two-Hundred-Nanometer Scale Using Soft Lithography", Adv. Funct. Mater. 13 (2003) 259
- [37] 黃忠仁、呂金塗、蔡惠甄, "ITO薄膜之蝕刻速率與表面粗糙度於不同蝕刻液及溫度下之探討", 2005薄膜與奈米科技研討會暨國科會專題計畫研究成果發表會 (2005)
- [38] S. Timoshenko and J. N. Goodier, "Theory of Elasticity", McGraw-Hill (1951)
- [39] Alexander Bietsch and Bruno Michel, "Conformal contact and pattern stability of stamps used for soft lithography", J. Appl. Phys. 88 (2000) 4310-4318
- [40] D. R. Hines, A. E. Southard, A. Tunnell, V. Sangwan, T. Moore, J.-H. Chen, M. S. Fuhrer, and E. D. Williams, "Transfer printing as a method for fabricating hybrid devices on flexible substrates", Proc. Of SPIE, 6658 (2007) 66580Y-1
- [41] http://202.197.54.114/JPKC2008/Declare/China_index.htm
- [42] Z. Bao, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, "Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor application with high mobility", Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 4108
- [43] 李宗衛, "有機高分子主動式矩陣顯示器之元件與製程技術研究", 國立清華大學電子工程研究所 碩士論文 (2005)

附錄 A 作者簡歷

作者：詹秉達

性別：男

生日：民國 73 年 07 月 21 日

求學經歷：

國立台灣大學 機械工程學研究所 (95.9~97.7)

國立交通大學 機械工程學系 (91.9~95.6)

國立鳳山高中 (88.9~91.6)

E-mail : r95522713@ntu.edu.tw



附錄 B 著作

國際期刊論文 (Journal Papers, SCI) :

Sen-Yeu Yang, Tzu-Chien Huang, Jyun-Kai Ciou, **Bin-Da Chan** and John G Loeser, “CO₂-assisted embossing for the fabrication of PMMA components under low temperature and with low pressure”, J. Micromech. Microeng. 18 (2008) 025024

投稿中之國際期刊(Journal Papers, SCI) :

Tzu-Chien Huang, **Bin-Da Chan**, Jyun-Kai Chiu and Sen-Yeu Yang, “Fabrication of Microlens Arrays Using CO₂-Assisted Embossing of Polymeric Substrates Onto Mold of Micro-holes Arrays”, *submitted to J. Micromech. Microeng.* (2008)

國際會議論文

1. S.Y. Yang, C. Y. Chang, J. K. Chiu, J. H. Chang, **B. D. Chan**, L. A. Wang, and John G. Loeser, “Fabrication of Micro-lens Arrays Using CO₂-assisted Embossing”, EIPBN 2007
2. S.Y. Yang, T. C. Huang, J. K. Chiu and **B. D. Chan**, “A CO₂-assisted Embossing Method to Fabricate Polymeric Microlens Arrays”, 5th ISNM

投稿中之國際會議論文

Bin-Da Chan, Sen-Yeu Yang and Chih-Kai Huang, “Transfer Printing technique for Printing thin film patterns” *submitted to MNC 2008*

專利

楊申語, 黃子健, 邱俊凱, **詹秉達**, “高壓流體輔助低溫奈米壓印成型”, 中華民國發明專利, 民國 97 年

得獎

2007 年奇美獎總決賽 評審團特別獎