

# 飛行時間二次離子質譜儀在平面顯示器的應用

## TOF-SIMS Applications in Flat Panel Display

陳玟吟、薛映光、王瓊棋、凌永健

Wen-Yin Chen, Ying-Kuang Hseuh, Chiung-Chi Wang, Yong-Chien Ling

飛行時間二次離子質譜儀 (TOF-SIMS) 可同時分析微量元素與有機分子，質量數範圍可由氫原子到分子量上萬的高分子，具奈米縱深分析解析度與 < 100 奈米側向解析度的離子影像性能。TOF-SIMS 可提供樣品表面及不同縱深的化學組成資訊。使用脈衝離子源，電荷累積問題低，可偵測絕緣樣品，每一次的脈衝分析皆記錄全質譜，可轉換成二維或三維化學元素或分子影像圖。本文以 TOF-SIMS 直接分析有機-無機與有機-有機界面、成分的擴散、界層微細化學變化，和元件表面污染物之應用實例，說明其為平面顯示器製程的有效研發和改善之工具。

Time-of-flight secondary ion mass spectrometer (TOF-SIMS) is capable of simultaneously analyzing trace elements and organic molecules in mass ranging from hydrogen atom to polymers with molecular weight up to ten thousands amu. TOF-SIMS possesses nanometer depth resolution and imaging capability at < 100 nm lateral resolution. TOF-SIMS could provide chemical composition at the surface and various depth of the sample. It uses pulsed ion source to minimize charging problem and is capable of analyzing insulating sample. Every ion pulse will generate a full-scan mass spectrum, which could further be converted into 2- or 3-dimensional chemical images of elements or molecules. In this paper, we present the application examples of using TOF-SIMS for direct analysis of organic-organic and organic-inorganic interfaces, diffusion of constituents, detailed chemical changes at interfacial layer, and contaminants at device surface, demonstrating that TOF-SIMS is an effective tool for process development and improvement of flat panel display.

### 一、前言

台灣平面顯示器市場目前以薄膜電晶體液晶顯示器 (thin film transistor-liquid crystal display, TFT-LCD) 為主，2002 年約佔平面顯示器產業的

88.1%<sup>(1)</sup>。隨著商品輕薄化、製程簡單化、短應答時間與廣視角的考量，其他型顯示器應運而生，如有機分子電激發光二極體 (organic light emitting diode, OLED)、電漿顯示器 (plasma display panel, PDP) 與高分子電激發光二極體 (polymer light

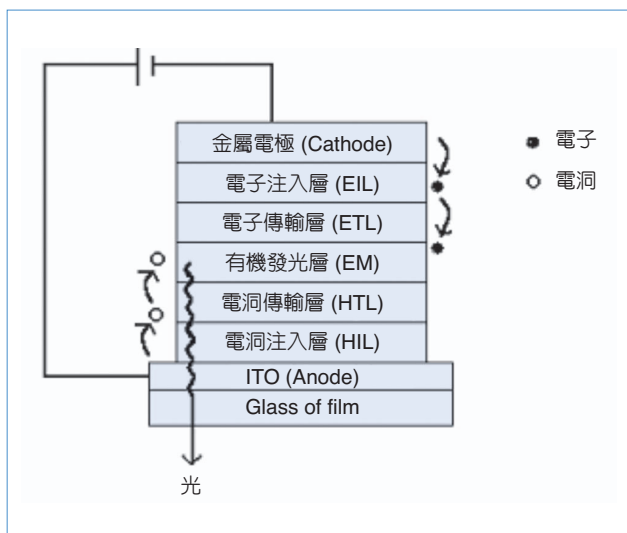


圖 1. OLED 與 PLED 顯示器的示意圖。

emitting diode, PLED) 等。根據光電科技工業協會 (PIDA) 的資料顯示，TFT-LCD 與 PDP 是 2003 年成長最快速的兩大產品，分別成長 44.3% 及 59.9%；OLED 主要應用在手機和 PDA 面板，成長較緩慢。全球各類顯示器的市場預估佔有率，如表 1 所示<sup>(2)</sup>。

國內這幾年在政府的大力支持與業界積極投資下，2002 年光電顯示器成長至 2788 億新台幣，政府更將平面顯示器列為「兩兆雙星」中的重點產業。台灣平面顯示器材料與元件產業協會 (TDMDA) 為提升產業技術、加強我國競爭力，綜合產官學研之建議，擬推動多項策略，材料驗證及建立檢測標準也為其中重要一環<sup>(3)</sup>。

OLED、PLED、PDP 均屬自發光型，無需背光模組與彩色濾光片，因此製程步驟比 TFT-LCD 簡便，厚度也約 TFT-LCD 的 10–20% 左右<sup>(4)</sup>。圖 1 為 OLED 與 PLED 顯示器的示意圖，其原理是利用不同薄膜介電特性，在兩電極間施以低電壓，促使電子電洞在發光材料區結合而放光。由電子注入層至電洞注入層僅有數百埃厚度，目前 OLED 元件的薄膜製程是採用真空蒸鍍方式將有機小分子沈積 ITO 玻璃上，PLED 則是採用液態製程將高分子發光材以旋轉塗佈、網印、噴墨列印等方式製成元件<sup>(5)</sup>。此類多層膜結構顯示器包含多個有機–無機與有機–有機界面，成分的擴散與界面化學變化會

表 1. 全球平面顯示器市場總值<sup>(2)</sup>。

年代	2002	2003	2004	2005	2006
TFT LCD	20.38	29.40	36.33	43.02	47.23
PDP	1.37	2.19	3.55	5.43	7.99
OLED	0.08	0.20	0.48	0.92	1.82
TN/STN LCD	4.30	4.13	4.12	3.83	3.45

單位：十億美元

影響發光效能，降低顯示器使用的生命期<sup>(6)</sup>。因此各薄膜界面化學變化的探討、元件表面污染物的鑑定和廠區潔淨度的監測品管，均有助於顯示器製程的研發與改善。

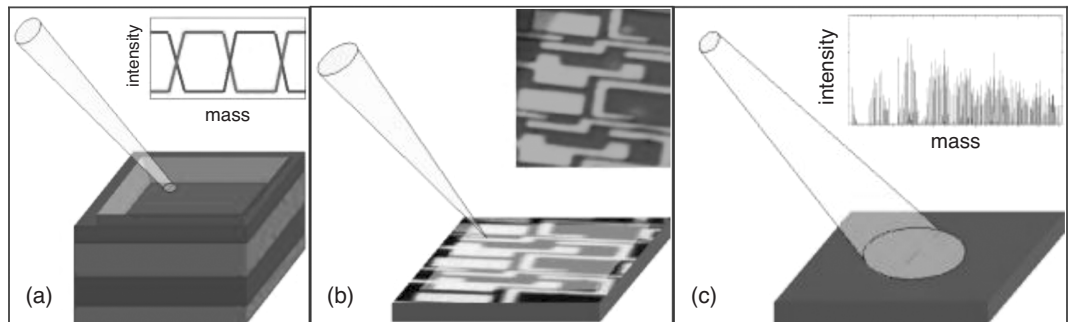
## 二、TOF-SIMS 的分析特性<sup>(6)</sup>

TOF-SIMS 利用脈衝式一次離子源 (脈衝時間 0.6–100 ns，脈衝間距 50–300  $\mu$ s，能量 0.1–20 keV)，經過電場加速並聚焦後撞擊真空腔 ( $1 \times 10^{-9}$ – $1 \times 10^{-10}$  Torr) 中的固態樣品表面，帶有能量之入射離子進入樣品中進行多種能量轉移作用，靠近樣品表面 10 Å 內粒子若獲得能量大到足夠克服樣品表面束縛能，將脫離樣品表面，其中大部分為中性粒子，約有 1% 形成離子 (稱二次離子)，再由汲取電極將離子加速並導入漂移管中，不同質量離子獲得相同動能，但因質量不同，所以飛行速度不同，到達偵測器的時間不同，藉此區分不同荷質比的離子。

TOF-SIMS 分析方式分為 (a) 縱深分析 (dynamic-SIMS)，(b) 表面影像分析 (image-SIMS)，(c) 表面質譜分析 (static-SIMS) 三種 (圖 2)。在縱深分析上解析可達 1 nm 以下，表面影像分析解析與所使用的一次離子束聚焦有關，以液態金屬離子槍  $^{69}\text{Ga}^+$  為例，離子束最小可聚焦約 20 nm 大小。另外表面影像解析也與訊雜比有關、若能提高訊號強度、降低雜訊，將可提高表面影像對比、提高影像解析。表面質譜分析是以小於  $1 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> 的一次離子電流分析樣品表面，用於分析表面單一層原子或分子結構。

TOF-SIMS 非常適合分析多層薄膜結構樣品，其優點分述如下。

圖2.  
(a) 縱深分析、  
(b) 表面影像分析、(c) 表面質譜分析。



1. TOF-SIMS 可同時分析微量無機元素與有機分子，可分析氫原子到分子量上萬的高分子。 $\text{Ga}^+$  液態金屬離子源由於可聚焦到相當小的尺寸，可達到高側向解析度 ( $< 100$  奈米) 的離子影像圖與奈米縱深分析解析度，以金離子源 ( $\text{Au}_3^+$ ) 分析時，可大幅提昇有機分子之產率。
2. TOF-SIMS 所使用的離子源是脈衝式而非連續式，且具電荷補償功能，較無電荷累積問題，可偵測絕緣樣品。縱深分析方面，撞濺離子槍與分析離子槍分開，以時間差方式控制撞濺離子槍與分析離子槍的使用時機，提供適合的縱深分析速度，適用  $< 100$  奈米的淺層縱深分析。
3. 具有分析局部區域的特定分子影像的功能，可由影像分布圖直接偵測出表面污染物的所在位置。
4. 分析離子槍每一次的脈衝分析，皆進行全質譜掃描，不管是縱深分析或影像分布圖，隨時可針對任一元素或分子進行資料重建，也可轉換成二維

(2D) 或三維 (3D) 影像圖。圖 3 表示不同深度之二維 (xy) 與截面 (zy) 影像圖。

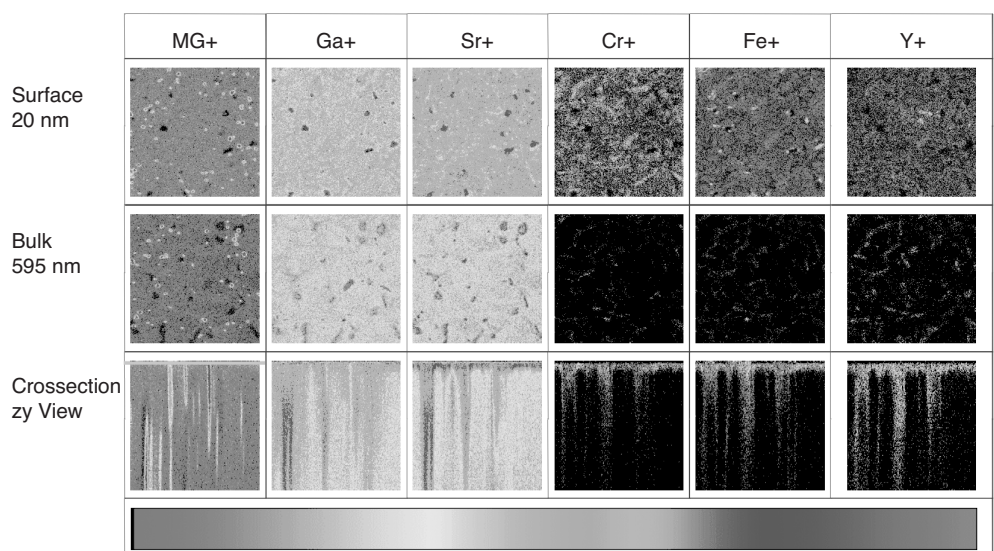
5. ION-TOF 之 TOF-SIMS VI 的樣品承接器具控溫的功能，操作溫度為  $-150 - 600$  °C，可分析低沸點化合物，且 LCD 樣品表面的液晶也可藉低溫固化，以利分析。

### 三、TOF-SIMS 應用於平面顯示器實例

#### 1. TFT-LCD 表面污染偵測的應用<sup>(7)</sup>

TFT-LCD 的結構複雜，包括背光模組、彩色濾光片與配向膜等，製程中殘留的污染物均會影響 TFT-LCD 發光效能，造成亮度不均。圖 4 表為 TFT-LCD 元件上有一亮點，經由正常區與缺陷區的質譜圖比較 (圖 5)，發現污染物主要是由  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{SiCH}_3^+$ 、 $\text{In}^+$  與  $\text{Sn}^+$  組成，影像圖也顯示相同結果。

圖3.  
不同深度之二維 (xy) 與  
截面 (zy) 影像圖 (ION-  
TOF 提供)。





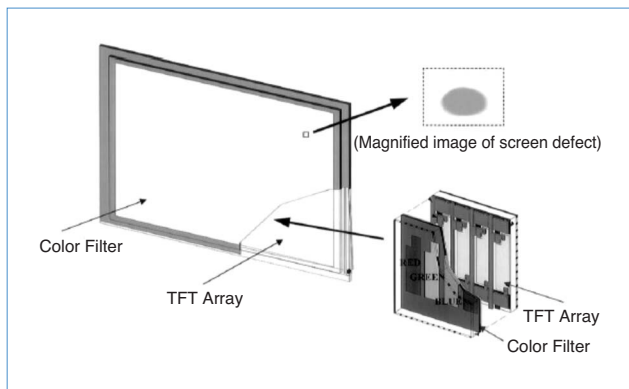


圖 4. TFT-LCD 結構示意圖 (包含缺陷區)<sup>(7)</sup>。

## 2. 矽氧烷於液晶面的擴散探<sup>(8)</sup>

矽氧烷 (siloxane) 類溶液常被應用在半導體與光電產業，其中之聚二甲基矽氧烷 (polydimethyl siloxane, PDMS) 易擴散入薄膜電晶體與彩色濾光片間，造成顯示器的污染。圖 6 為外觀部分沾矽氧烷溶液後，在室溫下將薄膜電晶體與彩色濾光片分開，並在室溫下以 TOF-SIMS 偵測彩色濾光片表面 (原本接觸液晶的那面)，所得的特定分子影像圖。CF<sup>+</sup> 與部分 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 表液晶的特性離子，而其他屬矽氧烷的特性離子。圖 7 則是在液態氮的環境下將薄膜電晶體與彩色濾光片分開，並在低溫環境偵測表

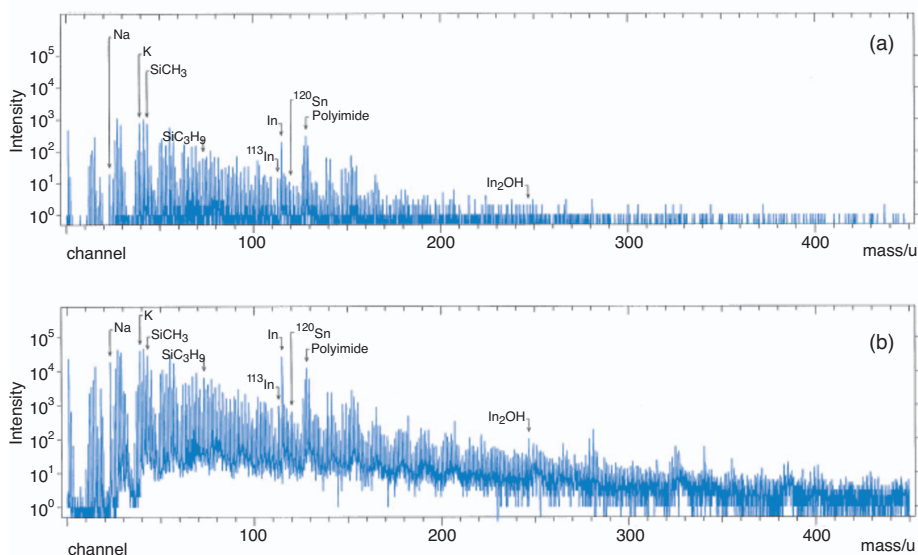


圖 5. TOF-SIMS 表面質譜圖：(a) 正常區，(b) 缺陷區<sup>(7)</sup>。

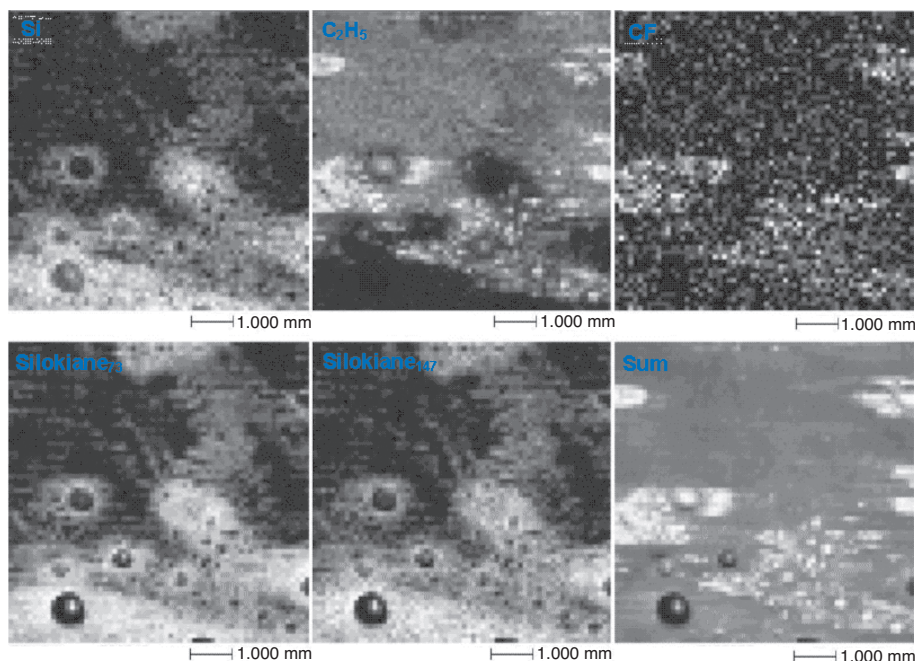


圖 6. 室溫下 TOF-SIMS 特定分子影像圖<sup>(8)</sup>。

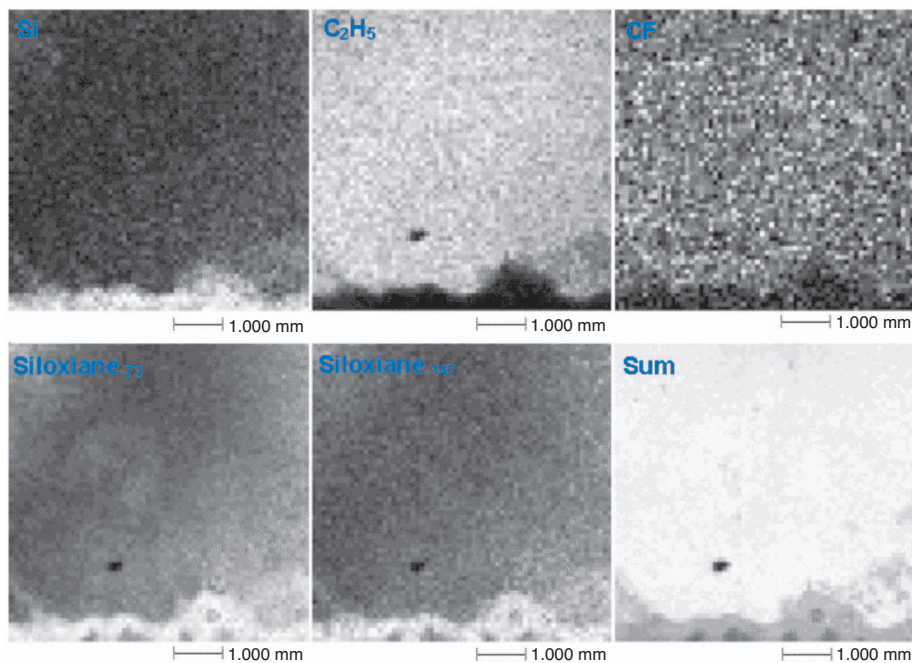


圖 7. 低溫下 TOF-SIMS 特定分子影像圖<sup>(8)</sup>。

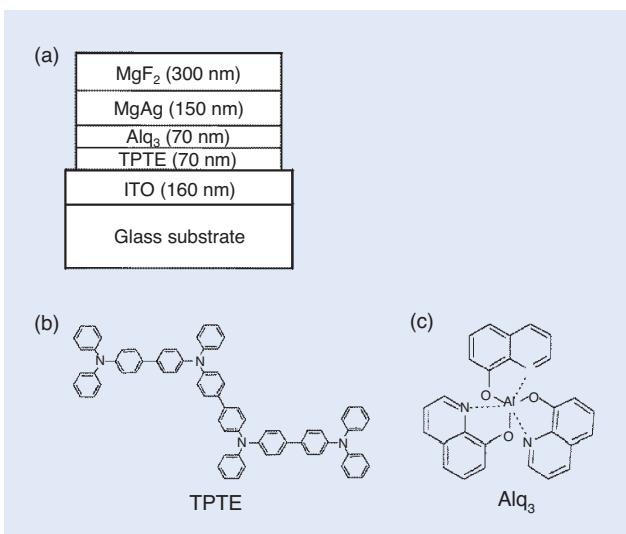


圖 8.(a) OLED 元件示意圖，(b) TPTE 傳輸層材料，(c) Alq<sub>3</sub> 發光層材料<sup>(10)</sup>。

面。結果顯示：室溫下，矽氧烷會沿著薄膜電晶體與彩色濾光片間滲入，低溫環境將有效減緩矽氧烷擴散入 TFT-LCD 元件。

### 3. TOF-SIMS 分析 OLED 元件的金屬與有機層界面

多層膜夾心結構的 OLED 顯示器以金屬當陰

極，因此有機—無機層界面在溫熱環境下或在極少量水氣與氧氣下，會造成金屬擴散與氧化現象<sup>(9)</sup>。圖 8 為以 MgAg 為陰極、TPTE (triphenylamine-tetramer) 與 Alq<sub>3</sub> (tris(8-hydroxyquinoline) aluminum) 分別為傳輸層與發光層材料的 OLED 元件示意圖。當撥開 MgAg 與 Alq<sub>3</sub> 界面，MgAg 端有黑點的污染物如圖 9 所示，以膠帶將 MgAg 端的黑點黏起，TOF-SIMS 分析此黑點，得主成分為 O<sup>-</sup>、Mg<sup>+</sup> 與 Alq<sub>2</sub><sup>+</sup>，並以 Mg 為核心 (圖 10)。且 Alq<sub>3</sub> 端也有 Mg 存在，驗證 Mg 的氧化與擴散現象<sup>(10)</sup>。OLED 採用真空蒸鍍法，將有機物與金屬一層層的蒸鍍至基材，當熱金屬原子接觸到有機物，也會造

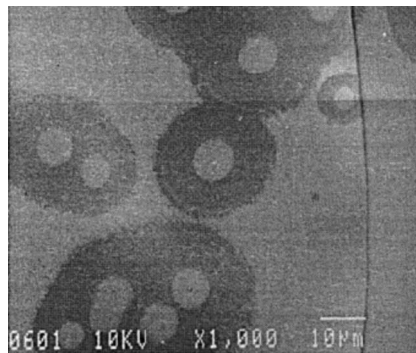


圖 9. MgAg 端黑點污染物的 SEM 圖<sup>(10)</sup>。

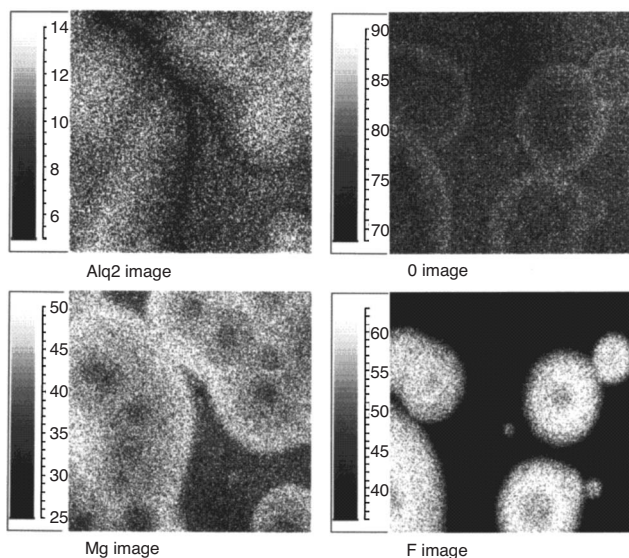


圖 10. TOF-SIMS 偵測 MgAg 端黑點的污染物的特定元素影像圖<sup>(10)</sup>。

成界層的化學反應與界層物質擴散<sup>(11)</sup>。圖 11 為純 Alq<sub>3</sub> 蒸鍍膜與 Al/Alq<sub>3</sub> (Al 厚度為 0.5 nm) 蒸鍍膜的 TOF-SIMS 表面質譜圖，比較兩質譜圖，發現 Al/Alq<sub>3</sub> 質譜圖奎林 (quinoline, 130 amu) 的二次離子訊號峰較強，因此推斷當 Al 蒸鍍至 Alq<sub>3</sub> 時，部分 Alq<sub>3</sub> 會裂解成奎林<sup>(12)</sup>。

#### 4. PLED 元件金屬—金屬—有機兩界面的分析

PLED 與 OLED 均屬多層膜夾心結構，主要不同點在於 PLED 的傳輸層與發光層使用高分子類，OLED 採用小分子的有機物。因此 PLED 元件也一樣有薄膜界層擴散現象。PLED 多層膜元件，ITO 為陽極，陰極可使用 Mg、Li、Ca、Cs，以獲得較多的電子注入量，以 Cs 尤佳<sup>(13)</sup>，但 Cs 熔點為 28 °C，易氧化，反而造成激發電壓的改變。以 Cs/Al 為陰極，採用圖 12 所示的結構與材料，證實 Cs 會往 Al 與 PVK (poly(9-vinylcarbazole)) 層擴散 (圖 13)，影響 PLED 元件效能<sup>(14)</sup>。圖 13 用 SIMS 分析元素類，只能以 C 或其他元素代表有機層，對界層有機化學物質變化無法偵測出，只能針對 PLED 的金屬層分析。若以 TOF-SIMS 分析，圖 12 中的金屬—有機層或是有機—有機的發光層與傳導層，均可以 TOF-SIMS 進行縱深分析，一次得到各層材

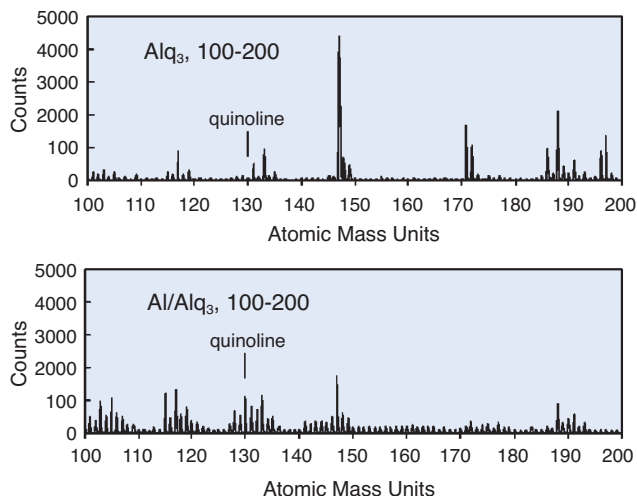


圖 11. Alq<sub>3</sub> 與 Al/Alq<sub>3</sub> TOF-SIMS 表面質譜圖<sup>(12)</sup>。

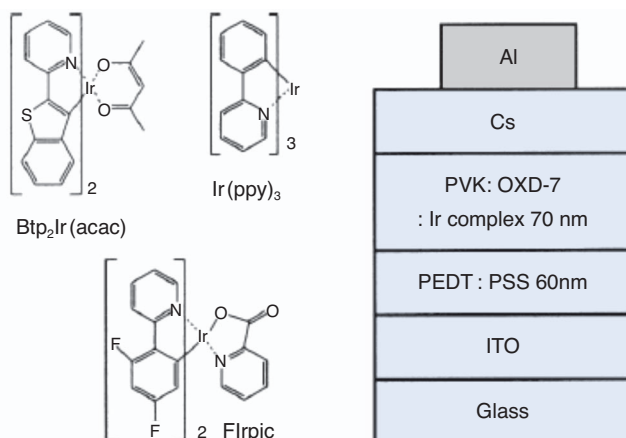


圖 12. PLED 結構與材料示意圖<sup>(14)</sup>。

料與界層的化學反應資料，也可將各層分開，以表面分析質譜圖或成分影像圖，直接探討界層的微細化學變化。

#### 四、結語

平面顯示器中不管是元件表面污染物、有機—無機界層中金屬的氧化與擴散現象、有機—有機界層化學結構變化，或顯示器製程環境污染、污染源擴散入界層，種種原因皆會造成顯示器元件的缺陷，影響顯示器的生命期，均可藉由 TOF-SIMS 分析，探討缺陷起因，有助於顯示器製程的改善。



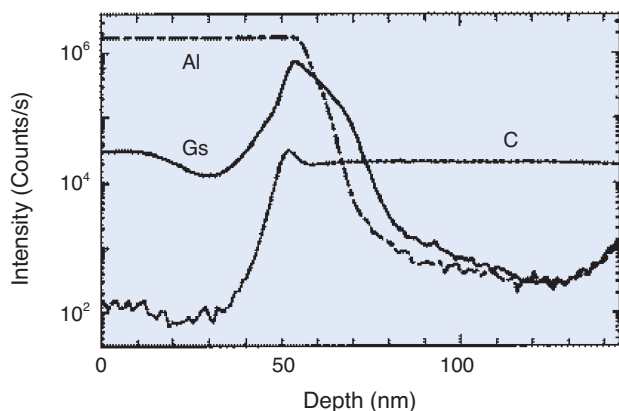


圖 13. SIMS 縱深分布圖<sup>(14)</sup>。

### 參考文獻

1. 林金雀, 工業材料, **199**, 128 (2003).
2. [http://www.computextaipei.com.tw/industrybg\\_2.htm](http://www.computextaipei.com.tw/industrybg_2.htm).
3. 莊瑞嬌, 劉佳明, 工業材料, **199**, 210 (2003).
4. 劉修銘, 張善均, 工業材料, **199**, 171 (2003).
5. 黃彥士, 翁文國, 工業材料, **195**, 123 (2003).
6. 陳清源, 麥富德, 凌永健, 科儀新知, **24** (3), 14 (2002).
7. W. Song, Z. Li, S. K. So, Y. Qiu, Y. Zhu, and L. Cao, *Surf. Interface Anal.*, **32**, 102 (2001).
8. H. Takatsuji, *Mater. Sci. Semi. Proc.*, **4**, 309 (2001).
9. S. Miyaki, A. Yoshida, Y. Yamamoto, and K. Takeuch, *Appl. Surf. Sci.*, **836**, 203 (2003).
10. Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, and P. Soukiassian, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 217 (1996).
11. A. Murase, M. Ishii, S. Tokito, and Y. Taga, *Anal. Chem.*, **73**, 2245 (2001).
12. A. Rajagopal and A. Kahn, *J. Appl. Phys.*, **84**, 355 (1998).
13. N. Isomura, T. Mitsuoka, T. Ohwaki, and Y. Taga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L312 (2000).
14. J. Kido and J. Tanaka, *Polym. Prepr. Jpn.*, **50**, 3397 (2001).
15. A. Nakamura, T. Tada, M. Mizukami, and S. Yagyu, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 130 (2004).

- 陳玟吟小姐和薛映光先生為國立清華大學化學系博士班學生。
- 王瓊琪先生畢業於國立清華大學物理系，現任國立清華大學貴重儀器中心操作員。
- 凌永健先生為美國佛羅里達州立大學分析化學博士，現任國立清華大學化學系教授。
- Wen-Yin Chen and Ying-Kuang Hseuh are Ph.D. students in the Department of Chemistry at National Tsing Hua University.
- Chiung-Chi Wang graduated from the Department of Physics at National Tsing Hua University. He is currently an operator of Dedicated Instrument Center at National Tsing Hua University.
- Yong-Chien Ling received his Ph.D in analytical chemistry from Florida State University, USA. He is currently a professor in the Department of Chemistry at National Tsing Hua University.