

文章编号: 1007-2780(2026)09-1213-10

喷墨打印液晶配向膜厚度的 TOF-SIMS 深度分析方法

刘小青^{1*}, 陈盼¹, 李林玲¹, 滕超¹, 任相魁^{2*}

(1. 深圳职业技术大学 集成电路关键材料研究院, 广东 深圳 518055;

2. 天津大学 化工学院, 天津 300350)

摘要: 针对 TFT-LCD 周边显示区域的聚酰亚胺 (PI) 配向膜膜厚表征问题, 提出一种基于飞行时间二次离子质谱 (TOF-SIMS) 深度分析的膜厚分布表征方法。采用氩团簇离子束 (GCIB) 对喷墨打印的 PI 薄膜进行多微区溅射, 选取 ITO 基底特征离子 InO_2 的归一化信号强度上升至 50% 时对应的溅射时间作为膜层穿透判据, 测量薄膜边缘 17 个微区的膜厚分布。以台阶仪独立测量溅射坑深度与原始膜厚作为对照, 通过溅射时间与膜厚的统计关联分析, 验证本文方法所揭示的膜厚分布趋势的可靠性。将本文方法应用于 4 种不同预烘工艺制备的 PI 薄膜样品。TOF-SIMS 深度分析方法获得的薄膜溅射时间与台阶仪测量的原始膜厚的空间分布趋势高度一致, 整体 Spearman 相关系数为 0.571~0.963。在预烘前静置 1 min 的样品 A 与 C 在边缘区的溅射时间最大值为 378 s、487 s, 远高于其余微区的平均时间 (约 180 s); 而无静置时间的样品 B 与 D 全区域溅射时间较均匀 (约 180 s)。本方法为大范围内多微区薄膜厚度分布的表征提供了一种有效的分析手段, 可为喷墨打印 PI 配向膜工艺优化与窄边框面板制程改进提供技术支撑。

关键词: 飞行时间二次离子质谱; 深度分析; 聚酰亚胺; 液晶配向膜; 膜厚表征; 喷墨打印

中图分类号: O436 **文献标识码:** A **doi:** 10.3724/CJLCD.2026-0131 **CSTR:** 32172.14.CJLCD.2026-0131

Thickness characterization of inkjet-printed liquid crystal alignment films using TOF-SIMS depth profiling

LIU Xiaoqing^{1*}, CHEN Pan¹, LI Linling¹, TENG Chao¹, REN Xiangkui^{2*}

(1. *Institute of Critical Materials for Integrated Circuits, Shenzhen Polytechnic University, Shenzhen 518055, China;*

2. *School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China*)

Abstract: To address the challenge of characterizing the thickness of polyimide (PI) alignment films in the peripheral display area of TFT-LCDs, a film thickness distribution characterization method based on time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) depth analysis is proposed. An argon gas cluster ion

收稿日期: 2026-07-15; **修订日期:** 2026-08-29.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 21902073, No. 22475149); 宁波市“科创甬江 2035”重点研发计划国际科技合作项目 (No. 2024H017)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 21902073, No. 22475149); International Sci-tech Cooperation Project under the “Innovation Yongjiang 2035” Key R&D Programme of Ningbo Municipality (No. 2024H017)

*通信联系人, E-mail: liuxq2022@szpu.edu.cn; E-mail: renxiangkui@tju.edu.cn

beam(GCIB) was employed to sputter the inkjet-printed PI films at multiple micro-regions. The substrate-derived InO_2 was selected as the characteristic ion, and the sputtering time corresponding to the 50% midpoint of its normalized signal intensity was defined as the breakthrough sputtering time t . The sputtering times across 17 micro-regions from the film edge to the central area were measured. Independent step profiler measurements of sputter crater depths and original film thicknesses were used for validation, together with a quantitative statistical analysis of the correlation between sputtering time and film thickness. The method was applied to four PI film samples prepared under different pre-baking conditions. The sputtering time obtained by the TOF-SIMS depth profiling method is highly consistent with the spatial distribution trend of the original film thickness measured by stylus profilometry (overall Spearman correlation coefficients of 0.571~0.963). Samples A and C, subjected to quiescent time, exhibited significant thickness anomalies in the edge region, with the maximum sputter times reaching 378 s and 487 s respectively, far exceeding the average of approximately 180 s. Samples B and D, without quiescent time, maintained uniform sputter times (~ 180 s) across the entire measured area. This method provides an effective analytical tool for the characterization of film uniformity across multiple microscopic regions, offering technical support for inkjet-printed PI alignment film process optimization and narrow-bezel panel manufacturing.

Key words: time-of-flight secondary ion mass spectrometry; depth profile; polyimide; liquid crystal alignment film; film thickness characterization; inkjet printing

1 引 言

薄膜晶体管液晶显示器(Thin-film Transistor Liquid Crystal Display, TFT-LCD)作为现代显示产业的主流技术之一,其光电显示性能与关键膜层的材料和制备工艺密切相关^[1]。其中,液晶配向膜作为控制液晶分子取向的功能层,直接影响面板的对比度、响应速度和视角等光学特性。目前工业界普遍采用聚酰亚胺(Polyimide, PI)作为配向膜材料,制程通常包括将聚酰胺酸溶液涂覆于基板、热处理亚胺化形成PI薄膜、摩擦或光配向赋予定向能力等步骤^[2-3]。

在众多涂布工艺中,喷墨打印因具有可精确调控液滴位置与体积、易于图形化、材料利用率高且适应快速产品切换等优势,已成为高世代生产线的主流成膜技术^[4-6]。然而,由于PI前驱体溶液黏度较低,液滴在基板边缘区域的铺展行为难以控制;溶剂挥发过程中PI前驱体易向边缘迁移聚集,形成膜厚分布不均的Halo区,其特征为边缘膜厚显著增厚,而过渡带相对较薄^[7-8]。随着窄边框乃至无边框显示产品需求的增长,配向膜涂布区域与显示有效区之间的间距不断缩小,薄膜边缘的不均匀性影响愈发凸显,成为制约窄边框

技术发展的瓶颈问题^[9-11]。

为表征PI配向膜的成膜均匀性,需在较大的膜面范围内测量膜厚。现有的膜厚表征技术包括接触式台阶仪测试、光学椭偏仪测试和电子显微镜直接观察等。台阶仪为针尖接触式线扫描,单次测量仅获得一条轮廓线,且需依托样品边缘台阶或遮蔽区实现膜厚测量,仅提供离散点的局部数据,难以全面反映膜厚的变化;光学椭偏仪通过分析偏振光经薄膜反射后的相位与振幅变化拟合膜厚,精度高,但依赖已知折射率模型,对不透明基底的适用性差^[12];扫描电子显微镜(SEM)截面观测虽可直观获取膜层信息,但样品制备复杂、耗时,且边框区域密集的金属走线及多层膜堆叠结构会干扰机械切割和抛光制程,增大截面制备与观测的不确定性^[13]。因此,亟需发展能实现大范围多微区且高分辨的膜厚表征方法。

作为一种高灵敏度的表面分析技术,飞行时间二次离子质谱(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS)利用一次离子源轰击样品表面产生二次离子,通过对二次离子的质谱分析,实现对样品化学成分的痕量分析。在质谱采集间隔,结合溅射离子源对表面进行刻蚀,在深度方向形成新的表面,交替采集和溅射

过程,还可获得化学成分在深度剖面的分布。当使用氩团簇离子束(Gas Cluster Ion Beam, GCIB)作为溅射离子源时,可有效保留有机分子的碎片信息,尤其适用于有机薄膜的特征组分的深度分析^[14]。对于薄膜样品,根据特征离子的深度曲线,可判定膜层/基底或膜层/膜层界面位置,进而提取薄膜的厚度信息^[15]。

本研究提出一种基于TOF-SIMS深度分析的PI配向膜膜厚分布表征方法,对4种不同预烘工艺制备的PI薄膜进行多微区深度分析,提取膜层的击穿溅射时间,借此参数关联薄膜厚度,获取从边缘到中心区域的膜厚分布信息,并以台阶仪独立测量进行对照验证。本研究可为TFT-LCD周边显示区域配向膜膜厚表征提供一种有效的分析手段,也可为喷墨打印PI工艺优化提供技术支撑。

2 实 验

2.1 实验材料与仪器

实验所用聚酰亚胺前驱体溶液(质量分数4%,黏度8 mPa·s)由深圳大分子科技公司提供。基底为氧化钢锡(ITO)导电玻璃,经超声清洗后干燥备用。

2.2 样品制备

采用石井表记喷墨打印机,在ITO玻璃基底上制备PI薄膜,印刷尺寸为45 mm×50 mm,目标膜厚为80 nm。打印结束后,薄膜依次经过预烘和固化两步热处理。在预烘步骤中设计4种不同工艺条件(表1),样品分别记为A、B、C和D。

表1 4种PI薄膜样品的预烘工艺条件

Tab. 1 Pre-baking conditions of four PI film samples

样品	预烘温度/℃	预烘时间/s	静置时间/min
A	110	100	1
B	110	100	0
C	90	155	1
D	90	155	0

样品A和B的预烘温度为110℃,样品C和D的预烘温度为90℃。静置时间(Quiescent time, Q-time)指印刷完成后至预烘开始前的等待时间,设为无静置(B、D)和1 min(A、C)。在第二步热

固化中,将样品置于230℃烘箱中加热20 min,最终得到亚胺化的PI薄膜。

2.3 TOF-SIMS深度分析

TOF-SIMS测试在PHI Nano TOF 3型仪器上完成。采用GCIB(5 kV, 5 nA)作为溅射离子源,对PI膜层进行刻蚀,并在刻蚀间隔采集表面质谱,交替执行刻蚀与采谱,获得深度剖面曲线。测试流程如下:(1)在薄膜最边缘位置,采集表面质谱,确定PI膜层与ITO基底的特征离子峰;(2)在薄膜最边缘选取第一个刻蚀微区,刻蚀面积100 μm×100 μm,单次刻蚀时间15 s,交替刻蚀与采谱,获得该微区的深度剖面曲线;(3)通过软件上的位移控制器,从边缘向中心区域连续选取17个微区进行深度分析,相邻微区中心间距根据膜厚变化梯度进行调整;(4)在基底InO₂的深度曲线上,读取PI膜层的击穿溅射时间 t 数值。由于在相同溅射条件下膜厚与溅射时间呈正相关,各微区的击穿溅射时间 t 反映了膜厚分布。

2.4 台阶仪测试

在TOF-SIMS分析完成后,采用KLA Tencor P-7型台阶仪,沿各样品边缘至中心方向的溅射微区进行深度测量,获得各个溅射坑的深度。同时在相邻的未溅射区域取点,测量薄膜原始厚度,用于验证TOF-SIMS溅射时间法所揭示的膜厚分布趋势。

3 结果与讨论

3.1 PI薄膜的TOF-SIMS质谱特征

典型PI样品的表面质谱图如图1(a)所示。在负离子模式下,表层检测到F(19)、CF₃(69)等含氟特征碎片,以及 m/z 为26、42、119、133、145、185、273等一系列特征峰,对应于PI分子中含氟和含氮的结构碎片。由于所用聚酰胺酸(PAA)原液为多种PAA组分的混合物,制备成膜时可能发生相分离,进而在深度方向上形成一定的化学分布。本文利用GCIB溅射源剥离表层,采集靠近基底ITO一侧的膜层质谱,如图1(b)所示。薄膜内层质谱的信号特征发生变化,表层特征峰的相对强度减弱,而检测到 m/z 为79、81、96、195、275、319等一系列特征峰。以上表层与内层质谱的显著差异表明,PI薄膜在深度方向存在化学组成的差异性分布,含氟组分在薄膜表面富

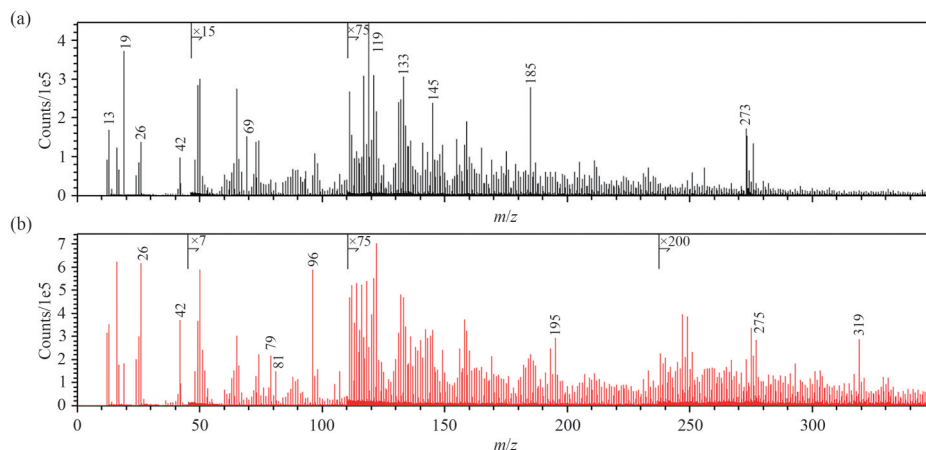


图1 样品的 TOF-SIMS 质谱图。(a)表层;(b)内层。

Fig. 1 TOF-SIMS mass spectra of the sample. (a) Surface layer; (b) Inner layer.

集,这与文献[16]报道的双层PI设计一致。

3.2 PI薄膜的深度分析

采用 GCIB 溅射 PI 膜层所得的 TOF-SIMS 深度剖面曲线如图 2 所示(样品 D 为代表)。由于 PI 薄膜具有分相双层结构,不同离子信号呈现出各自特征性的深度变化趋势:(1) CH 离子信号在深度方向上变化平缓,直至约 200 s 时开始下降;相应地,InO₂ 信号强度急剧上升,表明膜层被刻穿;(2) CF 和 CF₃ 信号强度在刻蚀初期急剧衰减,表明含氟组分在近表面区域显著富集;类似

地, m/z 为 185、273 等离子信号均随深度增加而显著减弱,证实这些离子碎片主要来源于薄膜表层;(3) m/z 为 81、96、195、275、319 等离子信号强度呈相反变化趋势,即随深度增加而迅速增强直至膜层刻穿,表明这些离子碎片富集于近基底一侧。总体而言,PI 膜层的特征离子信号变化趋势较为复杂,这与膜层的分相结构和离子溅射损伤有关;而 InO₂ 信号强度变化呈典型的“S”形,可用于指示 PI/ITO 界面位置^[17]。下文选取 InO₂ 作为特征离子来监测 PI 膜层的溅射时间。

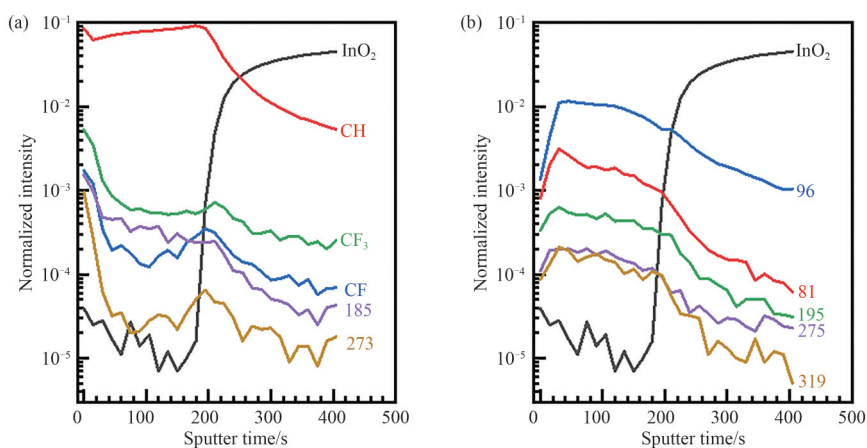


图2 样品 D 表面代表性微区的深度剖面曲线

Fig. 2 Depth profile of sample D at a representative micro-region

PI 薄膜样品的溅射微区分布如图 3(a)所示,第 1 点位于薄膜最边缘 0.05 mm 处,其余各点由边缘向膜面中心依次延伸。在边缘附近,相邻微区的间隔为 200 μm 。当测量微区距边缘较远时

($>1.5 \text{ mm}$),微区间隔适当增大。定义 PI 膜层的击穿溅射时间 t 为 InO₂ 深度曲线上离子信号强度从 PI 膜层稳定值 I_1 变化至 ITO 层稳定值 I_2 的中点 $(I_1 + I_2)/2$ 处对应的时间(图 3(b))^[17]。

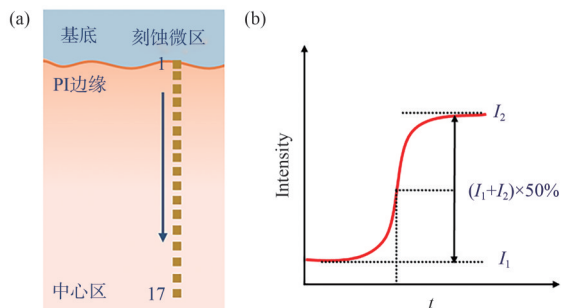


图3 (a) 样品溅射微区分布示意图;(b) PI膜层击穿溅射时间 t 的定义。

Fig. 3 (a) Schematic diagram of sputtering micro-region distribution on the sample; (b) Definition of breakthrough sputtering time t for the PI film layer.

3.3 4个样品的深度剖面分析

图4为A~D四个样品所有溅射微区 InO_2 离子归一化信号强度随溅射时间的变化曲线。当GCIB溅射PI膜层时, InO_2 信号保持在背景低值

范围内;当刻蚀到达PI/ITO界面时, InO_2 信号强度急剧上升。

根据击穿溅射时间 t 的定义,从深度曲线上提取各样品的 t 值(表2)。在整个测试范围内,样品A和C的 t 值存在较大波动:样品A边缘区前两个溅射微区的 t 值为378 s和410 s,而靠近中心区域的 t 值约为188 s、202 s;样品C边缘区前两个微区的 t 值为409 s和487 s,靠近中心区约190 s。这一差异表明,样品A和C膜厚均匀性较差。相比之下,样品B和D各溅射微区的 t 值分布较为集中,分别位于158~220 s和167~247 s,表明这两个样品的膜厚分布较为均匀。

需要说明的是,本研究未对溅射速率进行校准, t 值仅反映相对膜厚的分布趋势,不能直接换算为绝对膜厚^[18];绝对膜厚值由下文台阶仪测量结果给出。

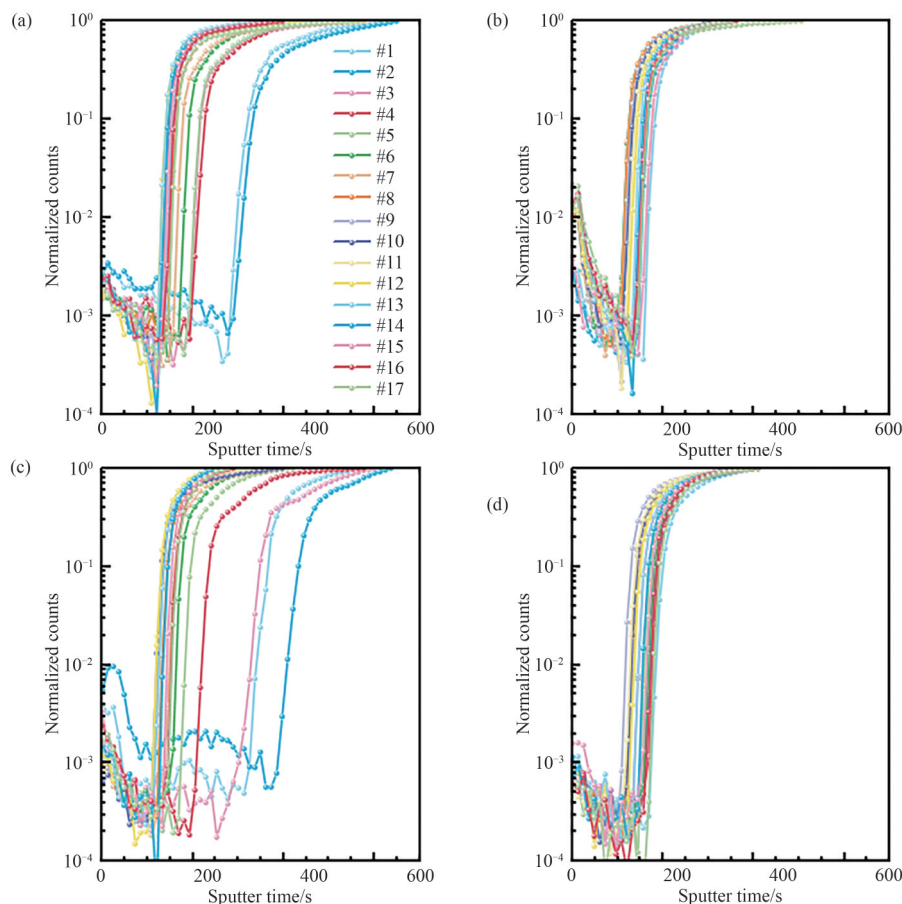


图4 所有溅射微区 InO_2 离子归一化信号强度随溅射时间的变化曲线。(a)样品A;(b)样品B;(c)样品C;(d)样品D。

Fig. 4 Normalized InO_2 ion signal intensity as a function of sputter time for all measured micro-regions. (a) Sample A; (b) Sample B; (c) Sample C; (d) Sample D.

表 2 各样品溅射微区的击穿溅射时间、刻蚀深度和薄膜厚度

Tab. 2 Breakthrough sputtering time, sputtering depths, and film thickness at each micro-region for all samples

距离/ mm	样品 A			样品 B			样品 C			样品 D		
	溅射	刻蚀	薄膜	溅射	刻蚀	薄膜	溅射	刻蚀	薄膜	溅射	刻蚀	薄膜
	时间/s	深度/nm	厚度/nm	时间/s	深度/nm	厚度/nm	时间/s	深度/nm	厚度/nm	时间/s	深度/nm	厚度/nm
0.05	378	— — nd	370.71	220	— — nd	83.61	409	— — nd	277.28	247	— — nd	— — nd
0.25	410	112.41	135.43	209	66.10	62.60	487	185.90	200.64	231	83.54	68.38
0.45	279	247.64	108.30	218	71.28	65.53	437	190.39	206.83	202	79.23	68.41
0.65	292	88.49	102.75	202	64.68	70.86	313	136.11	151.56	233	84.12	78.89
0.85	277	91.53	105.85	176	52.11	68.33	251	98.05	114.63	214	84.84	67.27
1.05	243	79.21	98.36	158	45.43	59.40	220	78.80	101.24	222	86.90	83.69
1.25	230	69.98	90.91	159	54.03	61.84	204	67.45	85.80	186	81.19	64.26
1.55	202	81.69	94.72	160	70.49	62.37	182	79.69	78.37	179	71.68	69.58
1.85	190	77.03	77.43	164	70.66	65.04	172	74.68	70.57	167	68.03	55.41
2.15	180	71.50	76.37	169	70.61	73.22	171	69.32	66.04	179	68.75	67.81
2.55	174	67.26	74.55	174	73.84	70.07	163	68.96	66.14	177	69.45	58.21
2.95	175	71.34	70.25	179	76.22	74.97	158	68.84	66.74	189	73.27	67.75
3.75	171	68.09	69.55	185	79.96	76.81	167	70.49	68.26	199	71.16	74.78
4.75	177	70.51	70.24	191	83.70	81.11	171	73.70	73.36	209	78.70	76.36
5.75	182	74.78	70.86	195	86.57	86.35	182	76.87	79.96	216	81.88	79.75
7.25	188	77.20	74.79	197	85.73	85.14	190	80.28	77.96	226	87.38	84.55
9.25	202	85.21	80.72	203	86.43	81.32	191	82.97	80.25	237	86.80	85.71

注：nd表示测量值缺失(最边缘处台阶仪测量未获得有效数据)

3.4 台阶仪膜厚测量与 TOF-SIMS 结果验证

为验证 TOF-SIMS 溅射时间法所揭示的膜厚分布规律,本文采用台阶仪对 4 个样品的溅射微区和相邻未溅射区域进行逐点测量,获得各个溅射坑的深度及薄膜原始厚度数据,分别列于表 2 中。需要指出的是,由于样品边缘线是波浪状,用台阶仪测量薄膜与 ITO 交界的边缘溅射坑深度与原始膜厚时,个别微区的测量因轮廓无法探测而未获得有效数据(表 2 中标注为“nd”)。各样品在中心区域由台阶仪测得膜厚(h)结果如下:A: $h=(83.7\pm3.6)$ nm;B: $h=(89.6\pm4.8)$ nm;C: $h=(83.5\pm6.1)$ nm;D: $h=(84.1\pm4.2)$ nm。

图 5 将 4 个样品的击穿溅射时间 t 、溅射坑深度和薄膜原始厚度 h 随距离的变化曲线合并展示,3 条数据线的趋势基本一致,尤其是 t 与 h 的变化趋势高度一致。

由于 t 与 h 并非严格线性关系,本文采用 Spearman 等级相关分析(Spearman ρ)评价二者之间的单调关联程度,同时计算 Pearson 相关系

数 r 作为对比, $(\rho-r)$ 的值反映线性关系被破坏的程度。考虑到样品边缘区域的厚度波动较大,将距样品边缘小于 2 mm 的数据点(1~9)视为边缘 I 区,其余(10~17, ≥ 2 mm)测试点落在边缘 II 区,分别对整体、边缘 I 区和 II 区进行相关性分析(表 3)。对于线性关系较显著的边缘 II 区,进一步采用线性模型($h=kt+b$)对 t - h 关系进行拟合,表 4 给出了拟合各参数,包括决定系数 R^2 、斜率 95% 置信区间的上下限和拟合均方根误差 RMSE。

根据相关性分析数据,得到如下结果:

(1)从整体数据看,4 个样品的 t 与 h 均显著正相关($\rho=0.571\sim0.963$)。其中样品 A、C 分别达到 0.956 和 0.963($p<10^{-8}$),表明 t 与 h 的空间分布在排序意义上高度一致;Pearson 相关系数为 0.509~0.935,整体低于 Spearman 系数,说明 t 与 h 的关系偏离严格线性。样品 D 的两种系数接近,而样品 B 的整体相关系数相对较低($\rho=0.571$),主要归因于其膜厚动态范围较窄(59~

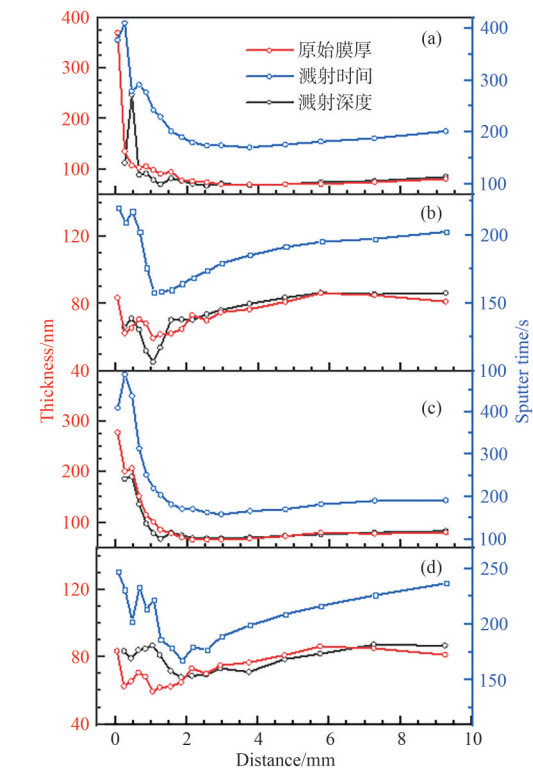


图 5 样品 A~D ((a)~(d)) 的溅射坑深度(黑色)、薄膜厚度(红色)、击穿溅射时间(蓝色)随距离的变化曲线。
Fig. 5 Sputter crater depth (black), film thickness (red), and breakthrough sputtering time (blue) as a function of distance from the film edge for sample A~D ((a)~(d)).

86 nm), 相关系数对测量涨落更敏感。

(2) 在薄膜的边缘 I 区, 样品 A、B 的 Spearman 相关性显著而 Pearson 相关性不显著; 样品 C 的 Spearman 相关性和 Pearson 相关性均显著; 而样品 D 的边缘区则表现为 Pearson 边缘显著而 Spearman 不显著 ($p=0.139, n=8$, 检验功效有限), 表明边缘 I 区的 t 与 h 关系并非严格线性, 且在小样本下相关性结论对统计方法的选择敏感。

(3) 在薄膜的边缘 II 区, 4 个样品的 Spearman 与 Pearson 检验均显著且数值接近 ($\rho=0.738\sim 0.976, r=0.816\sim 0.957$), 表明中心均匀区内 t 与 h 存在良好的单调与线性关联。

(4) 4 个样品边缘 II 区的线性拟合数据表明 h - t 线性趋势统计显著。决定系数 R^2 : D (0.916) > C (0.816) > B (0.773) > A (0.666), 表明样品 D 线性关系最好, A 相对最弱。拟合的 RMSE 均在 2.1~2.6 nm 量级, 表明用溅射时间预测膜厚的典型误差 $\pm(2\sim 3)$ nm。

上述空间分布趋势的一致性充分验证了 TOF-SIMS 溅射时间法表征膜厚分布的可靠性。与传统膜厚测量方法相比, TOF-SIMS 溅射时间法在本文的应用场景下展现出如下优势: (1) 通过软件上的位移控制可在一个样品上大范围采集多个微区的深度剖面, 覆盖从边缘到中心区域的

表 3 各样品溅射时间与台阶仪膜厚的 Spearman 和 Pearson 相关性统计结果
Tab. 3 Statistical results of Spearman and Pearson correlations between t and h of each sample

样品	区域	样本数/ n	Spearman ρ	Spearman p	Pearson r	Pearson p	$\Delta=\rho-r$
A	整体	17	0.956	2.21e-09	0.709 2	1.43e-03	0.25
A	边缘 I	9	0.917	5.07e-04	0.637 4	6.48e-02	0.28
A	边缘 II	8	0.738	3.66e-02	0.816 1	1.35e-02	-0.078
B	整体	17	0.571	1.66e-02	0.509 0	3.69e-02	0.062
B	边缘 I	9	0.817	7.22e-03	0.631 0	6.84e-02	0.18
B	边缘 II	8	0.881	3.85e-03	0.879 0	4.04e-03	0.002
C	整体	17	0.963	5.74e-10	0.934 8	3.90e-08	0.028
C	边缘 I	9	0.933	2.36e-04	0.900 2	9.38e-04	0.033
C	边缘 II	8	0.809	1.49e-02	0.903 3	2.10e-03	-0.094
D	整体	16	0.759	6.54e-04	0.801 0	1.92e-04	-0.042
D	边缘 I	8	0.571	1.39e-01	0.728 7	4.03e-02	-0.18
D	边缘 II	8	0.976	3.31e-05	0.957 3	1.88e-04	0.019

注: 边缘 I 区: 距边缘 < 2mm; 边缘 II 区: 距边缘 $\geq$ 2mm; Spearman ρ 与 Pearson r 分别基于全部数据点、边缘 I 区和边缘 II 区域的点计算, 显著因子为 p ; $p < 0.05$ 判定显著; $p > 0.05$ 判定不显著; $\Delta = \rho - r$: 线性破坏度, $\Delta > 0.15$ 表示非线性显著。

表 4 各样品在边缘 II 区的 t 与 h 的线性拟合结果
Tab. 4 Linear fitting results of t and h for each sample in edge-II region

参数	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D
斜率 k	0.319	0.427	0.461	0.413
截距 b	15.6	-1.09	-7.99	-9.8
R^2	0.666	0.773	0.816	0.916
斜率下限	0.093 4	0.195 5	0.242 2	0.288 2
斜率上限	0.544 9	0.658 2	0.679 3	0.537 2
RMSE/nm	2.1	2.6	2.5	2.5

注:线性拟合公式 $h=kt+b$,斜率置信区间取 95%CI 上下限。

完整膜厚分布,本文以 $100\text{ }\mu\text{m}\times 100\text{ }\mu\text{m}$ 溅射微区为采样单元,可在大范围内按需布点,定位更精细,避免了台阶仪离散点测量的局限性;(2)各微区的深度剖面还可同步提供膜层界面位置与化学组成信息,如本文观察到的含氟组分表面富集现象。对多层有机膜,还可区分不同组分的界面位置,这是台阶仪难以实现的。需要说明的是,本方法为微损分析(溅射后留有微米级溅射坑),不适用于大面积完整膜层的无损检测场合。

3.5 预烘工艺对边缘膜厚分布的影响

结合表 1 的预烘工艺条件与表 2 的厚度分布数据,可以分析预烘工艺参数对配向膜厚度分布均匀性的影响规律。比较样品 A 与 B 或 C 与 D,无论预烘温度高低,引入 Q-time 均会导致显著的膜厚不均效应,尤其是最边缘的膜厚异常升高。对比设置了 Q-time 的样品 A 与 C,较高预烘温度下 Q-time 引起的膜厚波动更显著;而样品 B 与 D 在无 Q-time 条件下,预烘温度的影响有限。因此, Q-time 是影响边缘膜厚不均的显著工艺因素。一种可能的物理机制是:在 Q-time 期间,PI 前驱体液滴在基板上仍处于湿膜状态,溶剂持续蒸发引起液滴内部由中心向边缘的毛细驱动流,将 PI 前驱体输运至边缘并沉积,导致边缘膜厚增大;而立即预烘可加速溶剂挥发、缩短液滴流动时

间,抑制 PI 前驱体向边缘的迁移,从而减弱 Halo 效应。这一推断可在未来通过设计 Q-time 梯度(如 0~90 s 范围内多水平设置)研究进行验证。

4 结 论

本研究提出并验证了一种基于 TOF-SIMS 深度分析的 PI 配向膜膜厚分布表征方法。通过氩团簇离子束溅射与 InO_2 特征离子的归一化深度剖面信号监测,以击穿溅射时间 t 作为膜厚判据,实现了 PI 配向膜边缘区域多微区的膜厚分布表征。主要结论如下:

(1) TOF-SIMS 溅射时间法可有效表征喷墨打印 PI 配向膜的膜厚分布。样品 A 与 C 边缘区击穿溅射时间 t 值达 279~487 s,约为中心区域的 2~3 倍,膜厚均匀性差;样品 B 与 D 各微区 t 值变化平缓(158~247 s),膜厚均匀性好。

(2)台阶仪独立测量显示样品 A 和 C 边缘区膜厚分别达 370 nm 和 280 nm,远高于中心区平均膜厚;样品 B 和 D 全区域膜厚维持在 55~87 nm 范围内,无显著边缘增厚现象。

(3)溅射时间、溅射坑深度与原始膜厚 3 种参数在空间分布趋势上的高度一致性充分验证了本方法的可靠性。溅射时间与膜厚的整体 Spearman 相关系数为 0.571~0.963,进一步验证了 TOF-SIMS 溅射时间法表征膜厚分布的可靠性。

(4)在预烘工艺中,引入 Q-time 的样品 A 与 C 出现明显的边缘厚度不均,不设 Q-time 的样品 B 与 D 膜厚分布均匀。Q-time 是影响周边配向膜均匀性的显著工艺因素,而预烘温度对 Halo 形成的影响有限。

相比传统膜厚测量方法,本方法具有大范围多微区测量、微区高分辨和化学信息丰富等优势。后续工作可进一步开展 Q-time 梯度实验,并推广到实际 TFT-LCD 面板上配向膜的厚度测量与周边显示区域的不良分析。

参 考 文 献:

[1] 李晓波,王靖阁,吴亮,等. 超快响应液晶技术研究进展与展望[J]. 液晶与显示,2025,40(1):187-200.
LI X B, WANG J G, WU L, *et al.* Progress and prospect of ultrafast response liquid crystal technology [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2025, 40(1): 187-200. (in Chinese)
[2] 罗道兴,吴金兵,郭政昊,等. 光控取向引导的液晶序演变[J]. 液晶与显示,2024,39(5):569-592.

- LUO D X, WU J B, GUO Z H, *et al.* Photoalignment guided order evolution of liquid crystals [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2024, 39(5): 569-592. (in Chinese)
- [3] ZHI X X, WANG H S, JIA J, *et al.* Preparation and characterization of photo-decomposable ester-containing semi-alicyclic polyimide alignment layers for potential applications in in-plane switching thin-film transistor liquid crystal display devices [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(1): 386-397.
- [4] SUN J Z, BAO B, HE M, *et al.* Recent advances in controlling the depositing morphologies of inkjet droplets [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(51): 28086-28099.
- [5] 王雨欣,刘江浩,王卉,等. 喷墨打印技术在印刷显示制造中的应用[J]. 包装工程,2024,45(19):299-309.
WANG Y X, LIU J H, WANG H, *et al.* Application of inkjet printing technology in printing display manufacturing [J]. *Packaging Engineering*, 2024, 45(19): 299-309. (in Chinese)
- [6] 张志立,王翔,黄文彬,等. 用于图案化打印的聚合物稳定液晶材料[J]. 液晶与显示,2025,40(9):1243-1250.
ZHANG Z L, WANG X, HUANG W B, *et al.* Polymer-stabilized liquid crystals for pattern inkjet printing [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2025, 40(9): 1243-1250. (in Chinese)
- [7] 徐长健,陆顺沙,马国靖,等. 周边配向膜Mura改善研究[J]. 液晶与显示,2018,33(10):831-835.
XU C J, LU S S, MA G J, *et al.* Improvement of peripheral PI Mura [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2018, 33(10): 831-835. (in Chinese)
- [8] 骆官水,莫达昌,马岳. TFT-LCD中周边显示不均改善研究[J]. 电子产品世界,2022,29(5):59-61,66.
LUO G S, MO D C, MA Y. Study on improvement of uneven peripheral display in TFT-LCD [J]. *Electronic Engineering & Product World*, 2022, 29(5): 59-61, 66. (in Chinese)
- [9] 见帅敏,解洋,夏高飞,等. TFT-LCD边角漏光不良机理分析及改善研究[J]. 液晶与显示,2017,32(6):455-460.
JIAN S M, XIE Y, XIA G F, *et al.* Analysis and improvement of TFT-LCD edge light-leaking mechanism [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2017, 32(6): 455-460. (in Chinese)
- [10] 王海成,申载官,刘萌,等. 窄边框产品周边配向膜Mura分析及改善研究[J]. 电子世界,2018(10):5-7.
WANG H C, SHIN J G, LIU M, *et al.* Analysis and improvement of side polyimide Mura in narrow border products [J]. *Electronics World*, 2018(10): 5-7. (in Chinese)
- [11] 陈维诚,林强,江桥,等. TFT-LCD配向膜涂覆工艺中膜厚不均改善研究[J]. 电子世界,2019(16):51-52.
CHEN W C, LIN Q, JIANG Q, *et al.* Study on improving film thickness uniformity in the coating process of TFT-LCD alignment films [J]. *Electronics World*, 2019(16): 51-52. (in Chinese)
- [12] 李江,唐敬友,裴旺,等. 椭圆精确测定透明衬底上吸收薄膜的厚度及光学常数[J]. 物理学报,2015,64(11):110702.
LI J, TANG J Y, PEI W, *et al.* Accurate determination of thickness values and optical constants of absorbing thin films on opaque substrates with spectroscopic ellipsometry [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(11): 110702. (in Chinese)
- [13] ADDIEGO F, BHUSARI R, BARDON J, *et al.* Nanoscale cross-sectional characterization of thin layers in material assemblies [J]. *Nanomaterials*, 2025, 15(11): 840.
- [14] BAILEY J, HAVELUND R, SHARD A G, *et al.* 3D ToF-SIMS imaging of polymer multilayer films using argon cluster sputter depth profiling [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 2654-2659.
- [15] WAGNER M S. Molecular depth profiling of multilayer polymer films using time-of-flight secondary ion mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(3): 911-922.
- [16] AHN H J, KWAK C H, PARK H, *et al.* Phase separation of photo-aligned polyimide blends for robust reliability [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2017, 48(1): 582-584.
- [17] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会. GB/T 41064-2021 表面化学分析 深度剖析 用单层和多层薄膜测定X射线光电子能谱、俄歇电子能谱和二次离子质谱中深度剖析溅射速率的方法[S]. 北京:中国标准出版社,2021.
State Administration for Market Regulation, National Standardization Administration. GB/T 41064-2021 Surface chemical analysis-depth profiling-method for sputter rate determination in X-ray photoelectron spectroscopy, auger electron spectroscopy and secondary-ion mass spectrometry sputter depth profiling using single and multi-layer thin

films [S]. Beijing: Standards Press of China, 2021. (in Chinese)

- [18] TAYLOR A J, GRAHAM D J, CASTNER D G. Reconstructing accurate ToF-SIMS depth profiles for organic materials with differential sputter rates [J]. *Analyst*, 2015, 140(17): 6005-6014.

作者简介:



刘小青,女,博士,特聘教授,2014年于北京大学获得博士学位,主要从事高性能聚酰亚胺液晶配向膜材料的合成和性能研究。E-mail: liuxq2022@szpu.edu.cn



任相魁,男,博士,教授,2010年于南开大学获得博士学位,主要从事液晶高分子的合成、结构及性能研究。E-mail: renxiangkui@tju.edu.cn