

气体团簇刻蚀在有机及无机材料深度剖析中的应用

▶ 章小余 赵志娟

(分析测试中心电子能谱组 Tel: 010-62553516 Email: xyiuzhang@iccas.ac.cn)

X 射线光电子能谱仪 (XPS) 是一种表面敏感的分析技术, 其分析深度约 10 nm, 它提供的仅是样品表面的元素定性、定量与化学态信息, 并不能直接反映样品体相的化学状态。然而在研究各种材料的镀层, 有机/无机材料的界面, 检测生物器件上等离子沉积镀层以及研究有机发光电子器件 (如 OLED) 和太阳能电池的工作中, 我们需要将 XPS 技术扩展到材料内部结构的分析, 对此我们结合离子刻蚀方法来剖析不同深度范围内元素及化学态的变化。对于有机/聚合物材料和无机/氧化物材料进行深度剖析时, 由于传统的单粒子源 Ar^+ 离子在刻蚀过程中很容易造成材料化学结构的破坏, 引起表面元素化学态改变, 因此针对这类材料的刻蚀我们通常选用气体团簇离子源, 可以实现无损深度剖析从而获得材料表面的本征化学结构信息。

本工作使用多技术集成型光电子能谱仪 (型号 NEXSA) 的 Ar 单离子和气体团簇离子源, 以聚合物 (有机材料) 和氧化物 (无机材料) 为研究对象, 进行了一系列的对比实验, 研究上述两种刻蚀模式下对材料表面结构的损伤, 以及不同刻蚀参数对测试结果的影响。下面具体介绍我们的实验结果及分析案例。

1、有机和无机材料表面吸附/污染层的清洁

以聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和二氧化钛 (TiO_2) 为例, 我们分别采用 Ar^+ 离子和 Ar 团簇离子模式进行溅射, 测试的 XPS 高分辨谱见图 1 和图 2。对于有机聚合物 PET 样品, 结合表 1 中 $\text{C}1s$ 的相对含量分析, 对于未刻蚀的样品表面 (图 1a), C-C 结构相对强度明显更高, C-C/C-O/C=O 的比例约为 10.5:1.4:1 说明表面除了本征 C-C 结构外还含有较多的污染碳; 当使用能量为 500 eV 的 Ar 单离子清洁聚合物表面 (图 1b), 虽然 C-C 结构相对强度降低 (表面污染碳被清除), 但 C-C/C-O/C=O 的比例为 8:1.6:1, 显然即使在低能量单离子刻蚀的情况下 PET 中的碳氧结构也不可避免地被破坏, 不能准确反映材料本征化学结构; 当使用 Ar 团簇离子源清洁聚合物表面 (图 1c), 拟合定量结果显示 C-C/C-O/C=O 的比例为 3:1:1, 与 PET 结构的化学计量比一致, 说明团簇离子源在清除污染碳的

同时并未造成材料本征结构的破坏，由此可见团簇刻蚀可以有效清洁样品表面并真实反映材料化学结构信息。对于无机氧化物 TiO_2 样品，结合表 2 中 $\text{Ti}2p$ 的相对定量结果分析，相比于未刻蚀的样品，当使用 Ar 团簇离子源清洁 TiO_2 表面，在清除表面污染层（主要是 C/O 污染）的同时，Ti 元素仍然都是以纯 Ti^{4+} 氧化物形式存在，而即使使用低能量（500 eV）的 Ar 单离子清洁表面，在较低结合能处出现了明显的低价态的 $\text{Ti}2p$ 光电子峰（如图 2 所示），拟合定量结果显示大约有 22% 的 Ti 被还原，说明单离子刻蚀对氧化物材料存在不可避免的刻蚀还原问题，在涉及此类材料的深度剖析研究中需要引起重视。

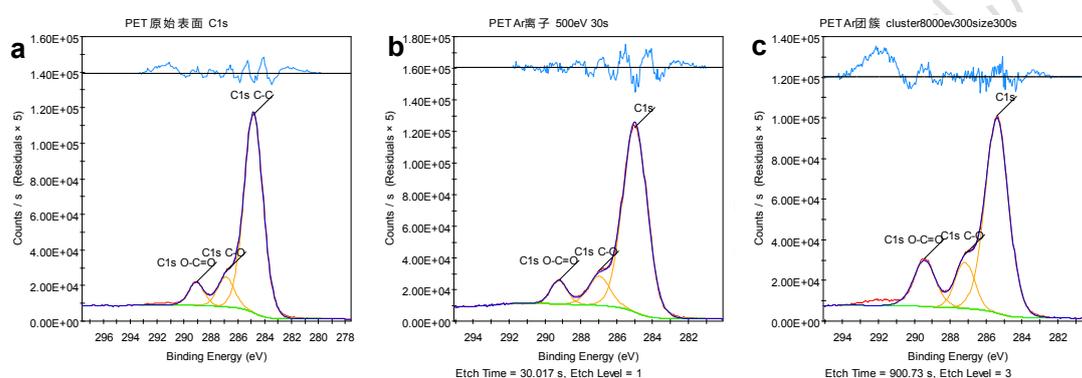
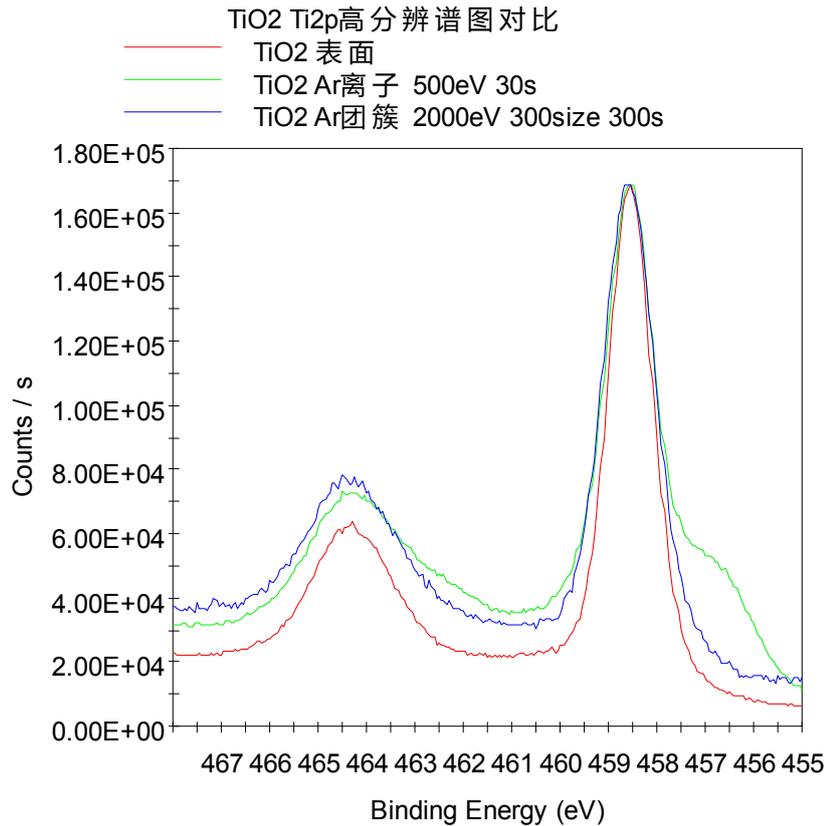


图 1、PET 的 C1s 高分辨谱图: (a) 样品表面; (b) Ar^+ 离子刻蚀 (Ar^+ 离子能量 500 eV); (c) 气体团簇离子刻蚀 (团簇离子能量 8000 eV, 300 size)。

表 1、PET 中 C 元素不同化学态的百分含量

清洁方式	C1s C-C (%)	C1s C-O (%)	C1s O-C=O (%)
未刻蚀	81.4	10.84	7.76
Ar^+ 离子刻蚀	75.55	15.17	9.28
Ar 团簇刻蚀	62.6	18.3	19.1



●图 2、TiO₂ 表面及刻蚀后的 Ti2p 高分辨谱图。

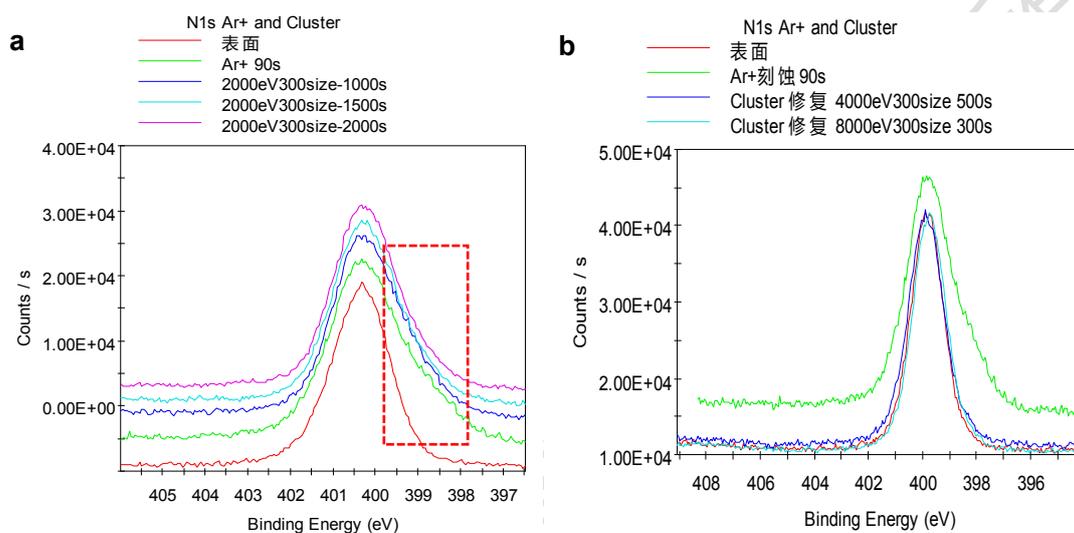
表 2、TiO₂ 中 Ti 元素不同化学态的百分含量

清洁方式	Ti2p TiO ₂ (%)	Ti2p 还原 (%)
未刻蚀	100	-
Ar ⁺ 离子刻蚀	77.98	22.02
Ar 团簇刻蚀	100	-

2、有机/聚合物材料的深度剖析

气体团簇离子源的能量在溅射时平均分散到每个 Ar 原子上的能量只有几个 eV~100 个 eV 的量级，可极大减少样品表面的破坏损伤。但是团簇溅射速率比单离子低很多，因此在实际测试中为了提高测试效率通常采用单离子和团簇离子交替刻蚀的方法，第一步用单离子快速剥离至目标深度，第二步用团簇离子去除单离子刻蚀损伤层，两种模式联合应用可有效避免单一模式所存在的不利影响。以聚酰胺（PA）材料为例，我们先采用 Ar⁺离子模式溅射，再采用 Ar 团簇离子模式去除单离子刻蚀损伤层，测试的 XPS 高分辨谱见图 3。从图 3a 中 XPS 高分

分辨谱图可以看到，PA 表面的 N 是单一的酰胺键结构，但 Ar⁺离子刻蚀 90 s 后，N1s 谱峰在较低结合能处出现明显的不对称，这是由于单离子刻蚀引起的损伤。此时，我们采用团簇离子溅射来去除损伤层。当采用低能量的团簇（2000 eV）离子溅射 2000 s 仍未将损伤层去除；而团簇离子能量提高到 4000 eV 溅射 500 s 或 8000 eV 溅射 300 s 时单离子损伤层则完全去除（见图 3b）。因此，在测试中我们需根据样品情况来选择合适的能量进行深度剖析，在实现高效分析的同时获得真实准确的化学态信息。



● 图 3、PA 的 N1s 高分辨谱图：(a) 表面、Ar⁺离子溅射（500 eV，90 s）与 Ar 团簇（2000 eV）溅射不同时间的对比图；(b) 表面、Ar⁺离子溅射与 Ar 团簇（4000 eV 和 8000 eV）溅射不同时间的对比图。

3、无机/氧化物材料深度剖析

虽然 Ar 团簇离子源溅射时分散到每个原子上的能量很低，但是更高能量的团簇离子对一些无机/氧化物材料也会造成一定程度的损伤。以 TiO₂ 和 CeO₂ 为例，我们采用 Ar⁺单离子和不同能量的 Ar 团簇离子对样品进行溅射，测试的 XPS 高分辨谱见图 4。我们结合氧化物表面的 Ti2p 和 Ce3d 的高分辨谱图分析，氧化物表面是以 Ti⁴⁺和 Ce⁴⁺氧化物形式存在；样品表面采用低能量的单离子溅射 30 s 或者分别在团簇能量 4000 eV、6000 eV 和 8000 eV 溅射 300 s 后，在 Ti2p 和 Ce3d 谱峰较低结合能处均出现明显的不对称，说明溅射后氧化物结构被破坏，氧化物

在一定程度上被还原。而当团簇能量为 2000 eV 即使溅射 1200 s 后, Ti2p 和 Ce3d 谱峰仍然是以单一结构的氧化物形式存在, 并未对材料化学结构造成破坏。因此, 我们在采用 Ar 团簇溅射氧化物(无机材料)时, 应根据样品情况对测试条件进行摸索对比后选择合适的溅射能量再进行实验, 以确保获得材料真实的化学结构信息。

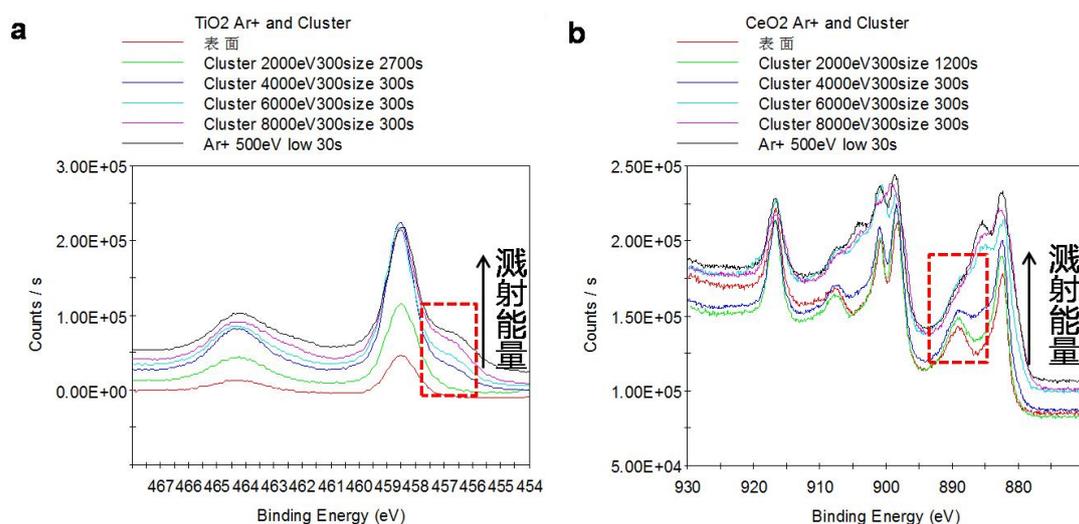


图 4、样品表面、Ar⁺离子刻蚀后与不同能量的 Ar 团簇溅射对比图: (a) TiO₂ 的 Ti2p 高分辨谱图; (b) CeO₂ 的 Ce3d 高分辨谱图。

总的来说, XPS 是目前材料研究中非常有用且有效的一种表面分析方法, 研究者们更关注材料多维度的信息以更好地研究材料特性, 解释机理问题。在材料深度剖析方面, 气体团簇离子源的应用弥补了单粒子源的不足, 拓展了 XPS 在材料分析领域的应用, 我们将继续探索 Ar 团簇离子在不同类型材料体系深度剖析方面更好更深入的应用。

致谢:

感谢分析测试中心丁丽萍老师对稿件的多次审读和编辑加工!