

光学晶体氟涂层分析

二股 佑允、小野 卓男

对用户的好处

- ◆ XPS 可以在物质表面约 10 nm 深度处进行分析。
- ◆ 使用 XPS 可以分析表面形成了 nm 级薄膜的样品结构。

前言

近年来，在质量控制和研发方面，获得物质外表面的信息的需求不断增加，表面分析的重要性与日俱增。表面分析的方法有很多种，各种方法可分析的元素和分析深度存在差异，需要根据测定对象选择合适的方法。XPS (X 射线光电子能谱分析法: X-ray Photoelectron Spectroscopy) 是一种测量固体表面受到软 X 射线照射时发射的光电子能量的表面分析方法，可进行物质表面元素的定性和定量分析、化学键状态分析。XPS 的分析深度为自表面 10nm 左右，可以获得物质外表面的化学状态信息。本报告中为您介绍使用 XPS 分析光学晶体上薄膜键合状态的案例。同时，为您介绍不同的分析方法所带来的元素定性、定量结果的差异。

分析样品

分析样品是在表面带有 1 μm 以下氟涂层的无机光学晶体。为了评价涂层的构成元素、键合状态，本报告使用 EPMA 和 XPS 进行了分析。

分析装置

EPMA 使用了 EPMA-8050G，XPS 使用了 KRATOS AXIS Supra。各种方法的特征如表 1 所示。XPS 是检测光电子的方法，擅长分析样品外表面附近的化学键合状态。而 EPMA 是使用电子束作为激发源，擅长表面观察和微小区域的元素分析。另外，检测的 X 射线具有扩散性，因此包含比 XPS 更深区域的元素信息。

表 1 XPS 和 EPMA 的特征

名称	激发源	观测的信号	测定元素	信息深度	检出限
XPS	X 射线	光电子、俄歇电子	Li-U	约 0.01 μm	约 0.1 at%
EPMA	电子	特性 X 射线、反射电子、二次电子等	Be-U	约 1 μm	约 0.01 wt%

EPMA 的测定结果

首先，使用在材料的元素分析最为常用的 EPMA 进行了定性分析。涂层仅有 1 μm 以下，为了将检测的 X 射线发生区域控制地非常浅，故施加了 5 kV 加速电压。EPMA 的定性分析条件如表 2 所示，分析结果如表 3 所示。EPMA 可检测出 F、O、C 以及源于光学晶体的元素①、②、③(对外保密，因此，未记载元素名称)。这表明，可以同时检测出涂层和光学晶体的成分。

因此，可以看出使用 EPMA 很难只以涂层为对象进行分析。所以，使用可以分析更接近表面的元素的 XPS 分析了同一个样品。

表 2 EPMA 的分析条件

EPMA-8050G	
电子束直径: 100 μm	电子束电流: 0.1 μA
分析范围: Be~U	预处理: Au 涂层
采样时间: 90 msec/p	

表 3 EPMA 的定性分析结果

检测元素 (Atomic %)					
F	O	C	①	②	③
36.1	1.6	22.8	9.6	9.9	20.0

使用 XPS 的 Wide 扫描结果 (定性分析)

在 700×300 μm 的测定区域测定的 wide 谱如图 1 所示。X 射线源使用的是单色化 Al Kα 射线。在测量期间，使用低能电子进行电荷中和。结果表明，检测到了可能源于氟涂层的 F、O、C。而使用 EPMA 观察到的光学晶体成分均未检测到。XPS 的深度方向的分析区域是表面以下 10 nm 左右，因此，更深区域的信息不会作为峰值检测出来。该结果表明，光学晶体上的涂层比 10 nm 更厚。换言之，该数据表明可以使用 XPS 只分析涂层。

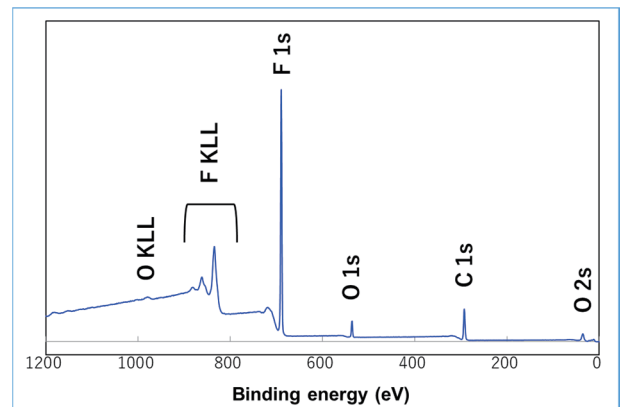


图 1 光学晶体表面的 wide 扫描结果

Narrow 扫描结果

XPS 的元素定量结果如表 4 所示。该结果表明，光学晶体表面存在的元素几乎都是 F、C，与 EPMA 的定量结果存在较大的差异。想知道样品的大区域的信息时使用 EPMA，分析样品的外表面附近时使用 XPS，充分理解分析方法的特点，根据不同目的选择合适的分析方法是非常重要的。

表 4 光学晶体的元素定量结果

	Atomic conc. [%]
F 1s	61.5
O 1s	5.1
C 1s	33.4

图 2 所示为 O 1s 光谱、图 3 所示为 F 1s 谱图的结果。O 1s 谱图的结合能位置表明存在 O-CFx 类的键合。另外，F 1s 谱图的峰值位置表明存在有机类的氟化合物。

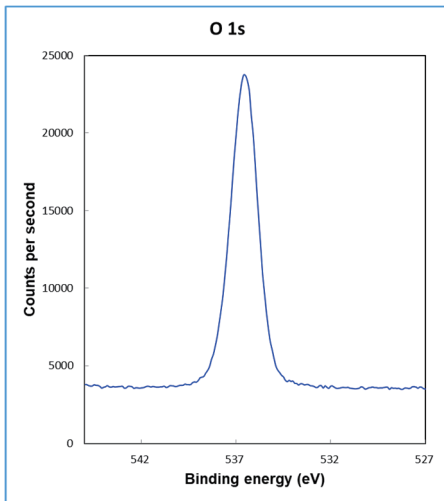


图 2 光学晶体表面的 O 1s 谱图

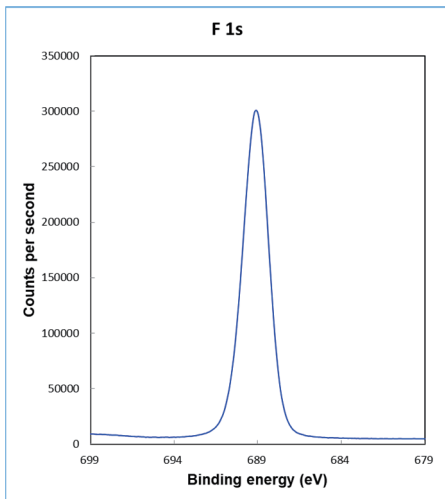


图 3 光学晶体表面的 F 1s 谱图

另外，通过对 C 1s 谱图的分峰拟合，分析了涂层的化学键合状态。拟合的结果如图 4 所示。表 5 所示为通过分峰拟合得到的各组分比例。从图 4 可知，涂层主要是由 C 和 F 键合形成的化学态物质组成。另外，从结合能位置，可以证实涂层主要由 CF₂-CF₂、O-CF₂、CF-CF₂ 构成。

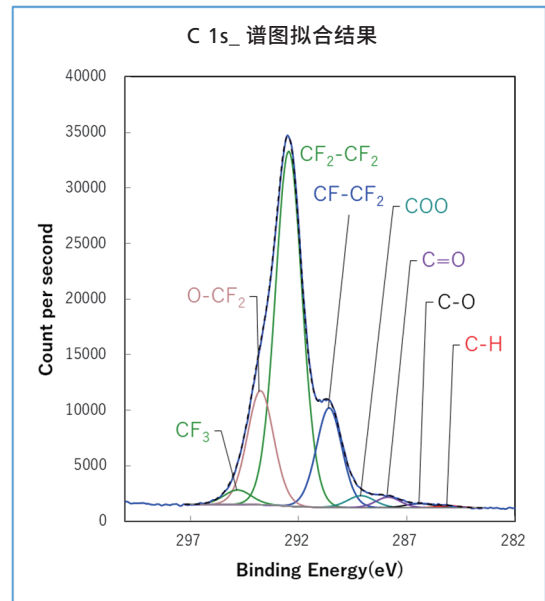


图 4 光学晶体表面的 C 1s 谱图拟合结果

表 5 C 1s 谱图中各组分比例

	BE [eV]	Ratio [%]
C-H	285.0	0.3
C-O	286.4	0.7
C=O	287.9	1.6
COO	289.1	2.0
CF-CF ₂	290.6	15.8
CF ₂ -CF ₂	292.4	58.6
O-CF ₂	293.8	18.6
CF ₃	294.8	2.4

总结

使用 XPS 分析了在光学晶体表面实施的氟涂层。与 EPMA 相比，XPS 在深度方向的分析区域较浅，只有 10 nm 左右，可完成表面实施的薄处理层的定性、定量和化学键合状态分析。在本次的案例中，证实涂层主要由 CF₂-CF₂、O-CF₂、CF-CF₂ 构成。

岛津应用云

