

不同氩离子刻蚀模式对膜材料深度分析中元素化学态的影响

XPS-027

摘要：离子束溅射清洁技术经常用于去除暴露在空气中的样品表面的吸附污染，亦可用于对薄膜材料的深度分析。本文使用岛津 X 射线光电子能谱仪（XPS）仪器配备的多模式气体团簇离子源（GCIS）氩离子枪，针对不同类型材料进行清洁 / 深度分析，并对比了单氩离子模式刻蚀与团簇模式刻蚀对表面元素化学态的影响。结果表明，团簇氩离子刻蚀对材料的破坏更小，能够最大程度保留样品原始信息。

关键词：氩离子刻蚀 膜材料 XPS 元素化学态

XPS 是一种分析物质表面 ~10 nm 深度范围内元素及其化学状态的技术。由于大部分样品在进行 XPS 分析前均会接触大气环境，导致表面不可避免的存在碳、氧元素的吸附污染。为了获得更贴近样品真实表面的信息，需要对样品表面进行清洁处理。常用的表面清洁技术是氩离子刻蚀技术，传统采用的低能单氩离子束可将样品表面吸附的污染层除掉，起到表面清洁作用；高能单氩离子束可对样品表面进行深度剖析，实现沿纵向的元素含量二维分布。然而高能单氩离子刻蚀往往会改变多种化合物的成分以及元素化学状态，

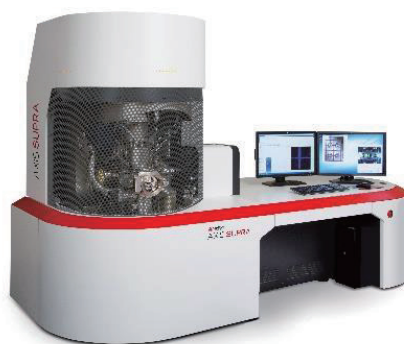
导致原始信息的破坏，因此团簇刻蚀技术越来越受到研究者的青睐。

氩气是产生团簇离子束最常用的工作气体之一，因为它不会与固体表面上的原子发生反应，并且刻蚀后表面上几乎没有残留的 Ar 原子。相对于传统的单氩离子束，氩团簇离子束的特点是每个团簇离子的溅射产额高，横向溅射效果增强，表面粗糙度低，并且能够有效抑制表面结构损伤。因此，氩团簇被广泛用于软材料如交联聚合物等样品的深度分析。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 AXIS Supra 仪器



1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

X 射线高压：15 kV

停留时间 (Dwell time) : 200 ms

通能：全谱 160 eV, 精细谱 40 eV

分析区域：slot 模式

扫描速度：全谱 1 eV, 精细谱 0.1 eV

1.3 样品及处理

直接用双面绝缘胶带将膜状 / 粉末样品贴于样品条上即可，无需其他处理。

■ 结果与讨论

2.1 HfO₂ 薄膜

HfO₂ 是一种具有宽带隙和高介电常数的陶瓷材料，近来在工业界特别是微电子领域被引起广泛关注。目前可通过电子束蒸发、脉冲激光沉积、原子层沉积和磁控溅射等方法制备 HfO₂ 薄膜。制备好的薄膜在接触大气环境后表面会进行碳、氧元素的吸附，采用离子刻蚀可有效对表面吸附物进行去除。

图 1 左图给出了氩团簇 (10kV Ar₁₀₀₀⁺) 刻蚀过程中 Hf 4f 谱峰的变化，沿箭头方向依次为刻蚀前、刻蚀 2 min、4 min、6 min.....24 min，刻蚀过程中 Hf 元素化学态 (以 HfO₂ 化学态形式存在) 保持不变，未出现还原现象。图 1 右图给出了单氩离子 (5kV Ar⁺) 刻蚀过程中 Hf 4f 谱峰的变化，沿箭头方向依次为刻蚀前、刻蚀 1 min、2 min、3 min、4 min，随着刻蚀时间延长，低结合能区域逐渐出现拖尾峰，说明产生了部分低价态的 Hf 物种。以上结果表明单氩离子刻蚀容易造成择优溅射 (相比于 Hf 元素，O 元素被优先溅射)，导致部分 HfO₂ 出现还原。

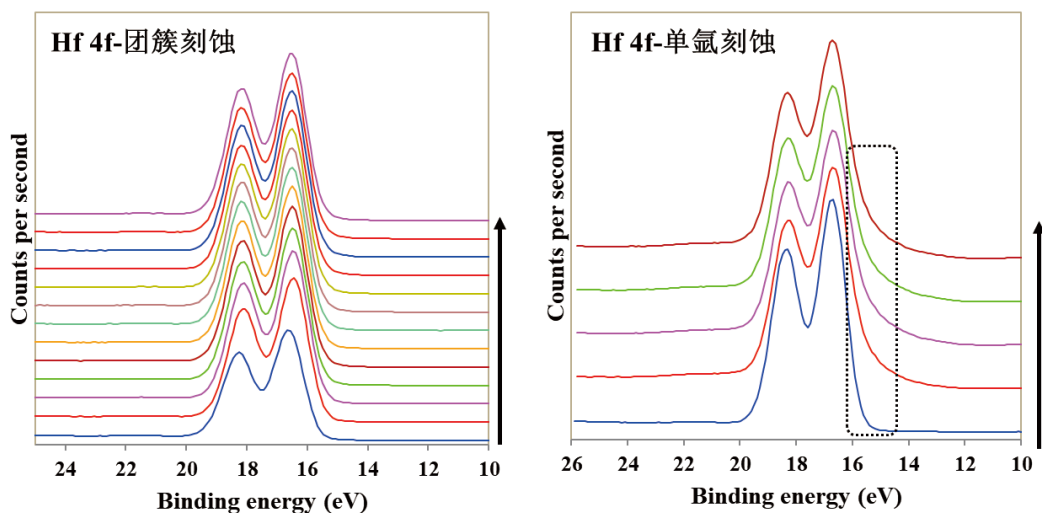


图 1 团簇及单氩离子模式刻蚀过程中 Hf 4f 谱峰变化

图 2 给出了氩团簇刻蚀过程中 C 1s 及 O 1s 的谱峰变化图，沿箭头方向依次为刻蚀前、刻蚀 2 min、4 min、6 min.....24 min。刻蚀前样品表面存在吸附碳，刻蚀 2 min 后表面碳元素基本消失；刻蚀前表面 O 元素主要以 -OH 及 HfO₂ 化学态形式存在，刻蚀后 -OH 物种基本消失，说明碳元素及 -OH 主要来源于表面吸附污染，-OH 物种基本消失后，后期刻蚀过程中 O 1s 谱峰未出现显著宽化，说明化学态得到了较好保持。

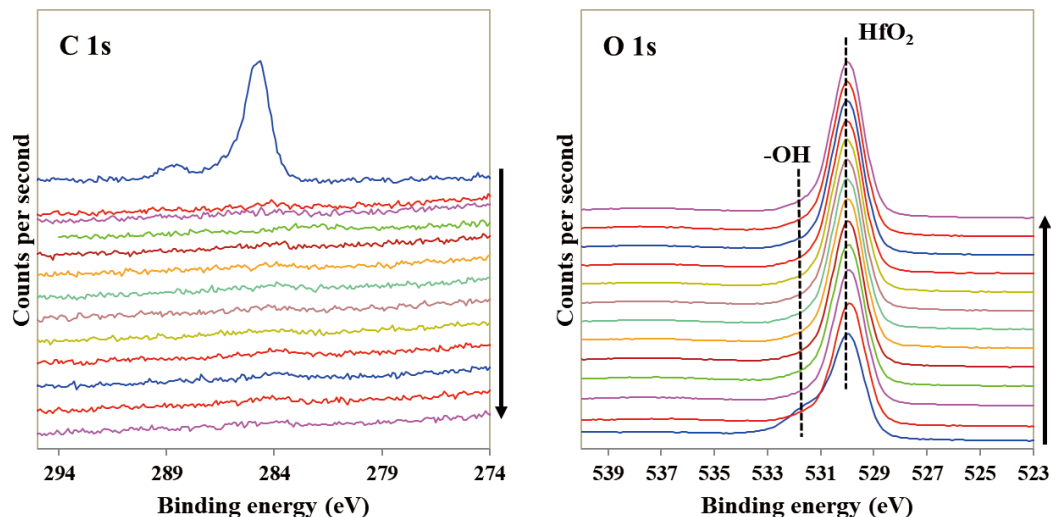


图 2 氩团簇刻蚀过程中 C 1s 及 O 1s 谱峰变化

2.2 石墨

在核工业中，石墨作为反应堆堆芯中的中子减速剂以及反射器结构材料，已被广泛使用七十余年。近年来，石墨已成为下一代核反应堆的减速剂材料。然而在实际使用条件下，石墨晶格会由于长时间的中子辐射而受到严重损坏，这可能对其机械和物理性能产生相当大的影响。高能中子可以从其晶格位置置换碳原子，导致间隙空位，进一步导致产生更多的 sp^3 杂化键合，形成更像钻石的结构。

采用 XPS 技术可以用于辅助判定碳材料中 sp^2 、 sp^3 杂化占比。如下使用单氩离子和使用氩团簇离子对石墨材料进行深度分析。并将这两种手段刻蚀的结果进行比较，以提供一种最大限度地减少敏感材料（如石墨）中离子诱导损伤的方法。图 3 给出了氩团簇（10kV Ar_{1000}^+ ）刻蚀过程中 C 1s 的谱峰变化图，沿箭头方向依次为刻蚀前、刻蚀 1 min、2 min、3 min..... 7 min，刻蚀前样品表面存在吸附碳氧污染，因此 C-O、C=O 物种

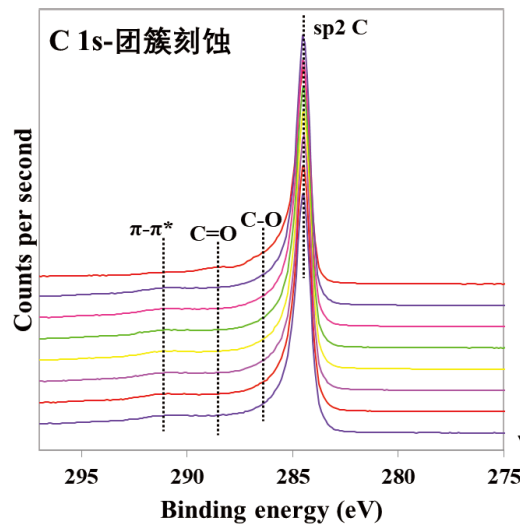


图 3 团簇氩离子模式刻蚀过程中 C 1s 谱峰变化

对应峰较为显著，刻蚀 1 min 后表面该类物种基本消失，只剩下 sp^2 杂化碳（位于 ~291 eV 处 $\pi-\pi^*$ 峰的存在亦证明结构为 sp^2 杂化）。

图 4 给出了单氩离子（5kV Ar^+ ）刻蚀过程中 C 1s 谱峰的变化，沿箭头方向依次为刻蚀前、刻蚀 1 min、2 min，刻蚀 1 min 后 $\pi-\pi^*$ 峰消失，且 ~284.5 eV 处主峰结构显著宽化，FWHM（半峰宽）从 ~0.8 eV 增加到 ~1.5 eV，且发生了向更高结合能的转变，可能是晶格变形以及碳结构从 sp^2 到 sp^3 特征迁移的结果，以上整体情况表明单氩离子刻蚀对石墨材料引起了相当大的结构缺陷，而团簇刻蚀在去除表面吸附污染的同时，能较好的保留石墨中的 sp^2 结构。

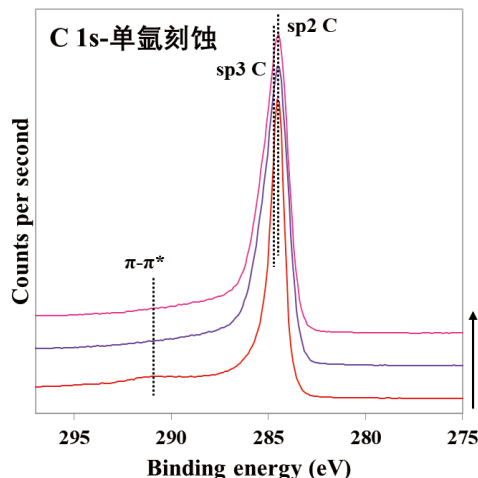


图 4 单氩离子模式刻蚀过程中 C 1s 谱峰变化

■ 结论

本文比较了单氩离子和团簇氩离子刻蚀技术作为表面处理方法对 HfO_2 及石墨材料进行表面清洁和深度剖析。发现团簇氩离子刻蚀能够有效去除表面污染物，且与传统的单氩离子刻蚀相比，更能有效保留材料原始结构。岛津 AXIS Supra 具备全自动传样系统，样品预抽时便可进行目标测试位置选择与深度剖析方法的提交。可配 GCIS 多模式离子枪，单氩离子模式用于金属类膜材料的深度剖析，低能团簇模式适用于常规有机物的刻蚀分析，20 kV 最大团簇能量可以保证无机材料的有效分析。

岛津应用云

