

自动化原位 UPS-XPS 团簇刻蚀分析 OLED 薄膜材料

XPS-017

摘要：原位分析的重要性不言而喻，可以避免仪器操作或样品处理等过程带来的不确定性。通过岛津 AXIS Supra⁺ 原位 UPS-XPS 团簇深度剖析技术对 OLED 薄膜材料进行了研究，得到了材料的表面组成、功函数、HOMO 能带等信息，相关信息可进一步用于材料能带结构等的研究。

关键词：XPS UPS GCIS OLED TCTA

原位分析的重要性不言而喻，可以避免仪器操作或样品处理等过程带来的不确定性。岛津 AXIS Supra⁺ 型光电子能谱仪具备原位 UPS-XPS 团簇深度剖析技术。UPS 在半导体能带结构方面的应用越来越广泛，结合 XPS 的同时还可以对元素及化学态进行分析，配合团簇离子枪则可以实现对材料深度剖析的目的。原位 UPS-XPS 团簇深度剖析技术的难度在于放射源的不同，UPS 所使用的为 He I 或 He II 紫外光源，XPS 使用的为 X 射线光源，团簇枪使用的为氩原子团簇。AXIS Supra⁺ 通过独特的仪器结构设计及自动化技术的应用实现了该分析技术。

OLED 屏幕作为第三代显示技术，因其更轻薄、能耗低、亮度高、发光率好、可以显示纯黑色等特性，应用领域越来越广泛。其主要是由两块电极（其中一块通常可以透明显示）及之间的有机薄膜材料组成，该薄膜材料可以响应电流发出可见光。有机薄膜材料及其与电极界面处的成分化学与能带结构是 OLED 材料性能的基础。本篇应用报告研究的有机薄膜材料沉积在 ITO(氧化铟锡)玻璃上，薄膜成分为掺杂三(4-咔唑基-9-基苯基)胺，通过椭圆偏振法测得薄膜厚度约 150nm。通过原位 UPS-XPS 团簇深度剖析技术研究其表面组成以及材料的功函数及 HOMO 能带信息。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (Axis Supra⁺)

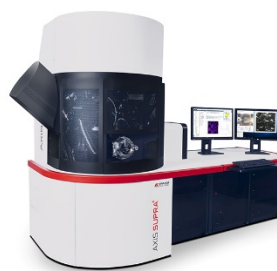
1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

X 射线电压：15kV

氩团簇大小：1000

刻蚀电压：5keV



岛津 AXIS Supra⁺ 型光电子能谱仪

■ 结果与讨论

当样品传入分析室之后，执行 XPS/UPS/GCIS 深度剖析方法，仪器即会自动化执行 UPS-XPS 团簇深度刻蚀分析，执行步骤即在采集完 XPS 与 UPS 谱图后执行刻蚀，之后谱图采集与刻蚀交替进行，直至刻蚀循环执行完毕。

深度刻蚀采用岛津 Minibeam VI 型团簇离子枪进行，该离子源最大能量 20kV，最大团簇数 3000。可在以下模式使用：a) 大团簇模式，用于刻蚀有机材料；b) 小团簇模式，用于刻蚀无机材料；c) 单离子模式，用于刻蚀金属及难刻蚀无机材料；d) 低能 He 离子模式，用于离子散射谱 (ISS)。在刻蚀本样品时，刻蚀参数选择为 5kV Ar₁₀₀₀⁺，可以较温和地刻蚀有机材料。

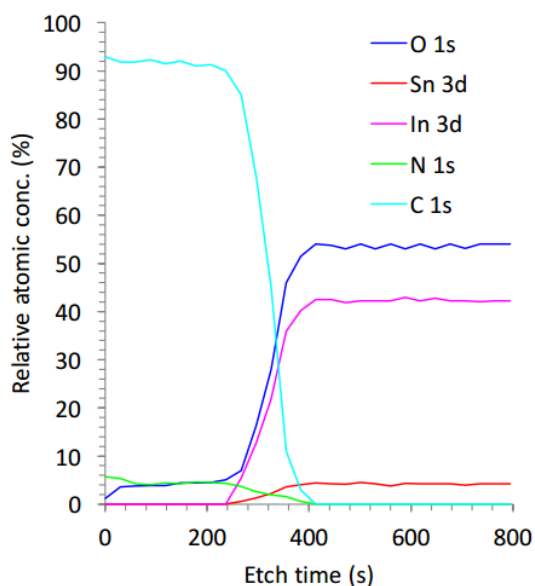


图 1 有机薄膜表面元素随刻蚀时间的变化情况

图 1 是刻蚀有机薄膜材料得到的深度剖析曲线。从图中可以看出，薄膜材料主要由 C、N、O 三种元素组成，在第一次刻蚀时，三个元素发生微小变化，这可能是表面污染所导致的，之后元素含量基本保持不变。在到达薄膜与 ITO 界面处时，C、N 迅速减少，In、Sn、O 迅速增加。元素含量与变化与预期一致。

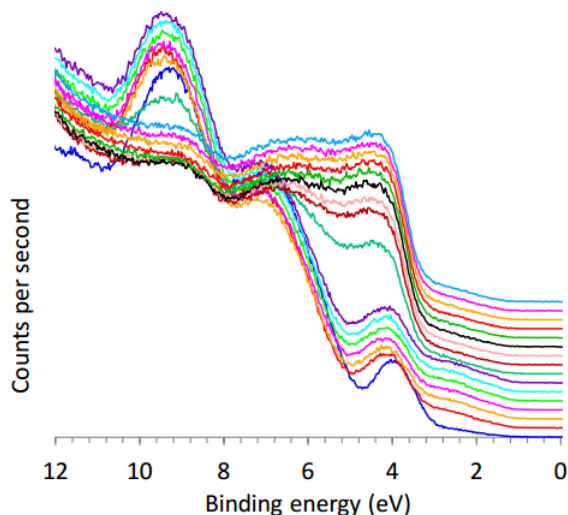


图 2 薄膜材料 UPS 谱的 HOMO 区域

图 2 是薄膜材料 UPS 谱 HOMO 区域谱峰随刻蚀的演变，为了便于比较，不同谱峰进行了归一化及平移处理，最下面蓝色谱峰为原始的未刻蚀表面。从谱图可以看出，原始表面在 9.25 eV，6.93 eV 和 4.01 eV 处有三个特征峰，代表薄膜材料不同的电子态密度。在第一次刻蚀后，特征峰位稍有变动后保持不变。在到达薄膜与 ITO 界面时，较高能量的两个特征峰强度显著降低，HOMO 边斜率则变陡。之后在 ITO 内则基本保持不变。图 3 是薄膜材料 UPS 谱二次电子截止边区域随刻蚀的演变。由二次电子截止边位置即可根据以下公式推出功函数大小：

$$\Phi = h\nu - E_{SECO}$$

其中 Φ 为功函数， $h\nu$ 为紫外光源能量， E_{SECO} 为二次电子截止边。由计算得知，未刻蚀薄膜材料表面功函数为 4.35eV，在第一次刻蚀之后，功函数下降到 4.26eV，之后功函数缓慢下降。在到达薄膜与 ITO 界面时，功函数下降明显，ITO 的功函数为 3.9eV。

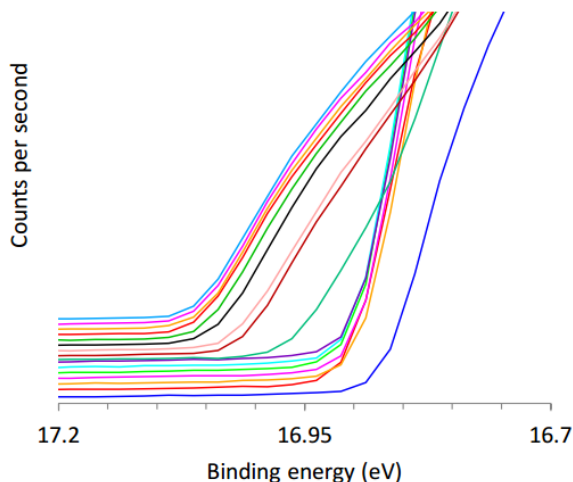


图 3 薄膜材料 UPS 谱的二次电子截止边区域

■ 结论

本篇应用报告演示了岛津自动化原位 UPS-XPS 团簇深度剖析技术，通过预置的方法程序，实现了对 OLED 材料成分及能带结构等的研究。此方法可以避免因人员对样品或仪器的干预等变量带来的误差，真正“即点即用”的原位分析技术。

致谢

相关样品数据表征结果由岛津 kratos 公司提供，在此向 kratos 公司同事表示诚挚感谢。

岛津应用云

