

岛津 Minibeam VI 型团簇离子枪分析 ppAA 材料

XPS-013

摘要： 聚合物薄膜是重要的有机材料，在半导体、显示屏、太阳能电池到腐蚀防护及包装材料等领域都有很多应用。岛津公司研制的 Minibeam VI 型团簇离子枪促进了对有机薄膜材料的研究。在很多文章中都有报道，通过团簇离子枪结合 XPS 可以对有机薄膜进行元素化学态和深度剖析研究。本篇文章研究了聚合物交联度对团簇枪刻蚀过程的影响。

关键词： 团簇离子枪 深度剖析 交联度 XPS 丙烯酸等离子体聚合薄膜 (ppAA)

低温等离子体聚合目前已经是很成熟的方法了，通常用来作聚合物沉积涂层。该制造方法洁净、无需溶剂，可以在多种基体材料上进行沉积^[1]。

等离子体聚合过程下的离子轰击、紫外辐照、交联反应^[2]等使得生成的聚合物拥有复杂的结构网络，

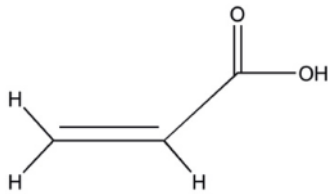


图 1 丙烯酸分子结构

通常已与初始单体分子没有相似之处，所有很难制备具有高度化学专一性的有机薄膜。实验参数上的变化（比如输入功率^[3,4]，气体组成及压力^[5,6]，基体温度^[6-9]，基体方位^[10]，基体性质^[3,5]，反应器大小^[11]等）都可以控制和改变最终的化学计量。比如还很多研究中报道，减小输入功率可以使官能团的保留度增加^[3]。但总体来说，对最终聚合物的把控手段还是很少的。

这篇文章中，研究对象选用拥有不同交联度的丙烯酸等离子体聚合薄膜 (ppAA)。丙烯酸单体拥有一个羧基和一个双键，如图 1 所示。聚合薄膜的交联度可通过羧基的保留程度进行判断，羧基的保留程度越差，聚合物的交联度则越高。而羧基 (-COOH) 的保留程度则可以通过 X 射线光电子能谱进行判断。

等离子体聚合薄膜通过岛津公司新型 Minibeam

VI 型团簇离子枪进行刻蚀分析，如图 2 所示。离子源最高可产出团簇大小为 3000 的原子团簇，加速电压最高可达 20keV。团簇离子源是新型的离子源，传统的单氩离子源在刻蚀材料时会损伤材料，对于有机材料尤为明显。而团簇离子源不会造成这种损伤，原因是



图 2 岛津 Minibeam VI 型团簇离子枪

加速的离子能量会被团簇中的原子所共享，因此每个原子的能量只有几个电子伏特，在样品表面几纳米处，团簇离子能量就会消散，温和地将材料表层进行去除，而不会改变内层材料化学态^[12]。

岛津 Minibeam VI 型团簇离子枪的原理图如图 3 所示，该离子源可以在多种模式下使用：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)。在团簇模式下，Ar 气经过拉瓦尔喷管时，瞬间从高压进入真空状态，经过等熵绝热冷却过程，而形成 Ar 原子团簇。之后团簇被电子轰击离子化，在离子枪内被加速，经过维恩速度过滤器，控制团簇的尺寸范围，再进行聚焦，最终在样品表面进行扫描离子刻蚀。

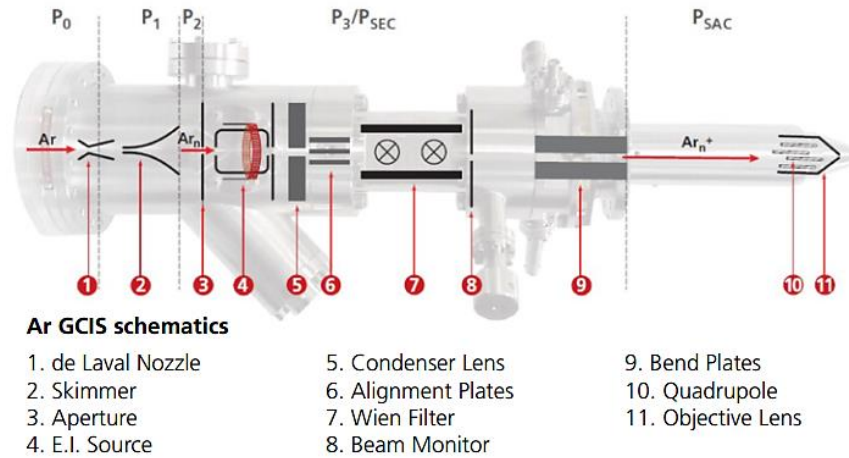


图 3 Minibeam VI 型团簇离子枪图解

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (Axis Supra)

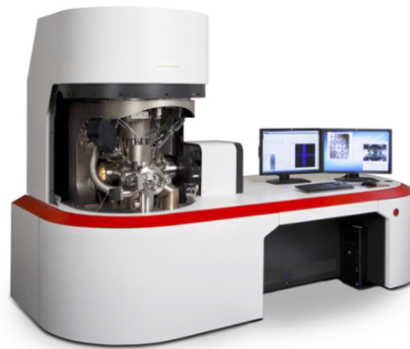


图 4 岛津 AXIS Supra 型光电子能谱仪

1.2 分析条件

激发源: 单色 Al 靶 (Al K α , 1486.6 eV)

氩团簇大小: 1000

X 射线电压: 15kV

刻蚀电压: 5、10、20keV

■ 结果与讨论

为了评估团簇枪的刻蚀速率, 在刻蚀实验样品之前, 先对标准多层聚合物样品进行了刻蚀深度剖析, 标准样品为交替 NPB/Alq3 薄膜, 提供方是英国国家物理实验室, 薄膜结构如图 5 所示。NPB/Alq3 薄膜是一种常见的有机电致发光材料, NPB 是 C 与 H 组成的聚合物, Alq3 的化学式为 Al(C₉H₆NO)₃, 其中 Al 含量为 2.9%。

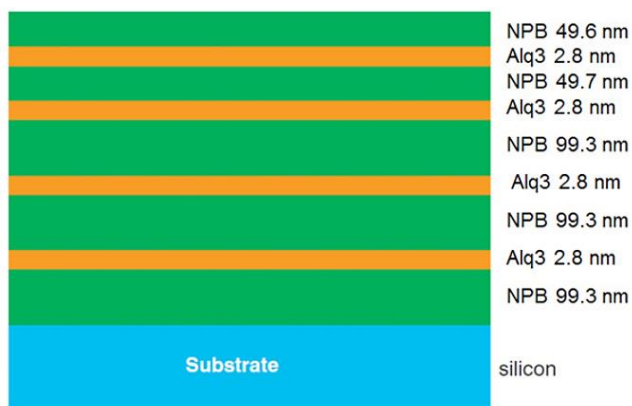


图5 交替 NPB/Alq3 薄膜标准样品

刻蚀参数为 5keV Ar₁₀₀₀ 团簇模式，图 6 是经分析得到的深度剖析曲线。将薄膜层刻蚀掉所需要的时间为 875s, 换算为刻蚀速率为 28nm/min, 刻蚀掉薄膜所需的离子剂量约为 8×10^{14} ions/cm²。Alq3 层只有 2.8nm, 但都可以很好地分辨清楚，展示了极好的界面分辨率。

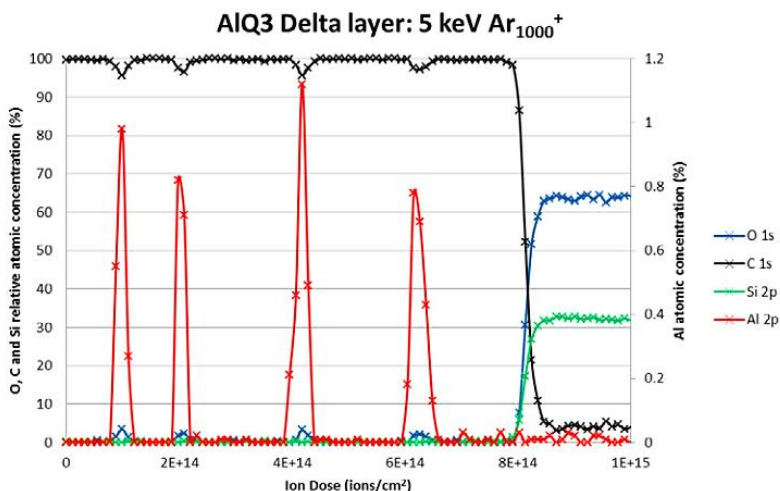


图6 交替 NPB/Alq3 薄膜标准样品深度剖析曲线 (左侧为 O、C、Si 纵坐标; 右侧为 Al 纵坐标)

实验样品为丙烯酸等离子体聚合薄膜 (ppAA)，分别通过表 1 所列的沉积条件进行制备，制得的样品 1、2、3 的薄膜厚度分别为 46、76、83 nm，薄膜厚度通过椭圆偏振光谱仪进行测量。

表 1 等离子体聚合实验条件

实验参数	样品 1	样品 2	样品 3
放电功率 /W	10	10	50
电极离样品的高度 /cm	10	5	5

图 7 是三个样品 C 元素的 X 射线光电子能谱。三个样品中羧基组分的含量分别为 15%，13%，9%，这符合实验预期，1 号样品羧基保留度最大，因为其沉积条件最温和（低功率，离电极较远）；3 号样品羧基保留度最低，因为其沉积时功率较高，同时离电极也较近，由此也可知 1 号样品拥有较低的交联度，而 3 号样品则有最高的交联度。

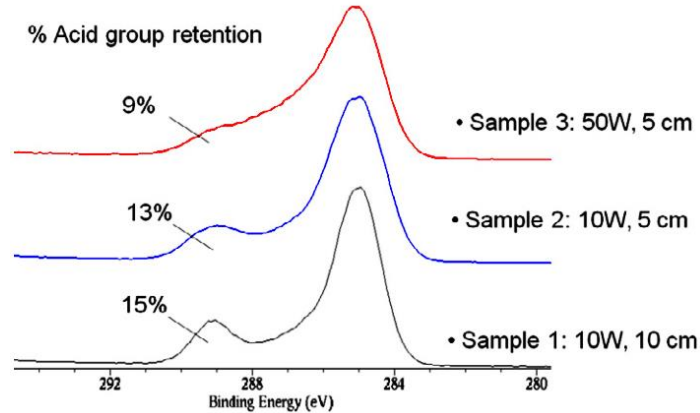


图 7 ppAA 实验样品表面的 C 1s 图谱

ppAA 薄膜样品通过 Ar1000 团簇模式进行刻蚀，加速电压分别采用 5、10、20keV，分配到每个 Ar 原子上的能量约为 5、10、20eV。图 8 显示了每个样品在三个加速电压下的单位刻蚀体积大小，可以显示出三个样品的难刻蚀程度。

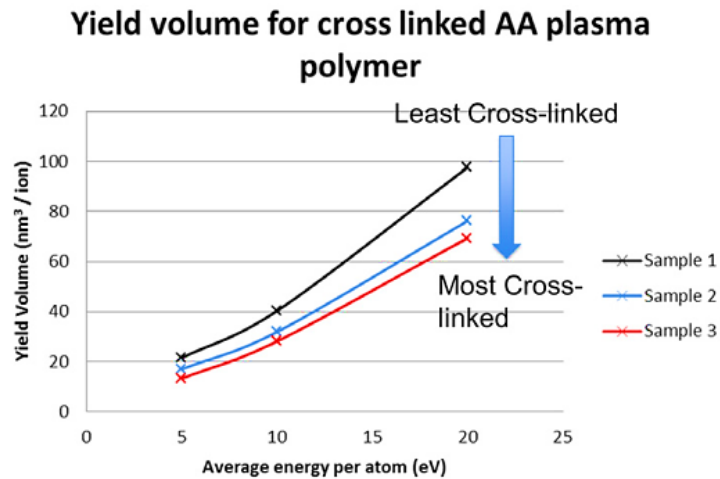


图 8 不同刻蚀条件下 ppAA 样品的单位刻蚀体积

随着刻蚀电压的增加，单位刻蚀体积近乎趋于线性增加，同时不管在哪个刻蚀电压下，交联度最高的样品（3号样品）的单位刻蚀体积都是最低的。这也说明对于同种材料，随着刻蚀电压增加，刻蚀速率近乎线性增加；而聚合物交联度越高，刻蚀难度越大。

为了对团簇枪对聚合物材料化学态的影响进行分析，对 1 号样品进行了深度剖析，加速电压选用 5keV，刻蚀深度 40nm，之后对 C 元素不同化学态组分含量进行分析，结果如图 9 所示。从图中可以看出，在 40nm 的深度刻蚀范围内，C 元素不同化学态含量的上下浮动很小，由此也可以看出岛津 Minibeam VI 型团簇离子枪对材料化学态几乎没有影响。

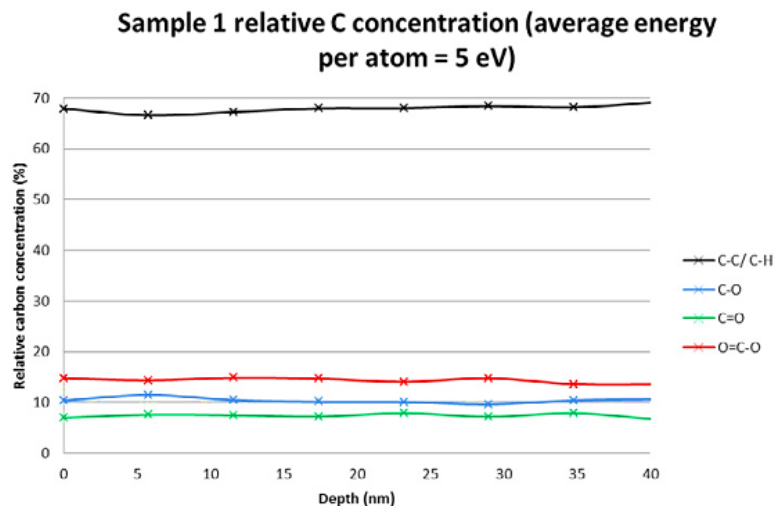


图 9 样品 1 碳元素不同组分的深度剖析曲线

图 10 是 1 号样品表面及刻蚀剂量 8×10^{13} ions/cm² (接近 Si 基体) 时的 C 元素的 XPS 谱图。从图中可以看出，两者重合性较好，由此也可以说明团簇枪的无损性。

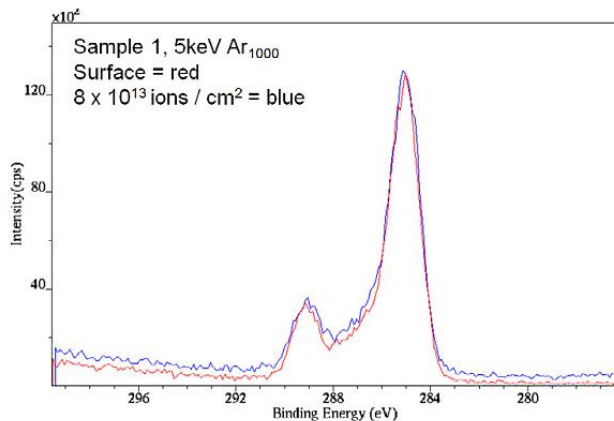


图 10 样品 1 表面及刻蚀剂量 8×10^{13} ions/cm² 时的 C 1s 谱图

结论

这篇文章表明，岛津 Minibeam VI 型团簇离子枪可以有效地实现对有机薄膜材料元素进行深度剖析。同时经过研究表明，团簇枪刻蚀的难易程度受聚合物交联度的影响。此外，利用团簇枪对有机材料进行刻蚀分析也可以保持材料化学态不被改变。

参考文献

- [1]. Yasuda, H. Plasma Polymerization; Academic Press, Inc.: London, 1985.
- [2]. Grill, A. Cold Plasmas in Materials Technology; IEEE Press: New Jersey, 1994.
- [3]. d' Agostino, R.; Favia, P.; Fra cassi, F. J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry 1990, 28, 3387.
- [4]. Alexander, M. R.; Duc, T. M. J. Mater. Chem. 1998, 8(4), 937.
- [5]. Clark, D. T.; Shuttleworth, D. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1980, 18, 27.
- [6]. d' Agostino, R.; Cramarossa, F.; Illuzzi, F. J. Appl. Phys. 1987, 61(8, 15 April), 2754.

- [7]. López, G. P.; Ratner, B. D. J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry 1992, 30, 2415.
- [8]. López, G. P.; Ratner, B. D. J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Sym 1990, 46, 493.
- [9]. Yasuda, H.; Wang, C. R. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985, 23, 87.
- [10]. Shard, A. G.; Munro, H. S.; Badyal, J. P. S. Polym. Chem. 1991, 31, 152.
- [11]. Kim, H. Y.; Yasuda, H. K. J. Vac. Sci. Technol. A 1997, A15(4), 1837.
- [12]. Gillen, G.; Roberson, S.; Rapid Comm. Mass Spectrom. 1998, 12, 1303-1312.