中国科学 B 辑:化学 2008 年 第 38 卷 第 3 期: 226 ~ 231
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

MAPLE 膜的制备及其 X 射线光电子能谱研究

王卫, 李承祥*, 张国斌, 盛六四

中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

* 联系人, E-mail: lcx@ustc.edu.cn

收稿日期: 2007-07-12; 接受日期: 2007-08-02
国家自然科学基金资助项目(批准号: 10575099)

摘要 MAPLE (matrix-assisted pulsed laser evaporation)技术是近年来发展起来的一门有机薄膜制备技术, 与传统的有机薄膜制备技术相比, 具有优越的技术特点. 在非线性光学材料、发光器件、电磁材料和各种传感器方面都有着广泛的应用前景. 利用 MAPLE 技术成功制备了聚酰亚胺薄膜, 并利用 X 射线光电子能谱对其表面进行了分析. 光电子能谱结果显示, 在低激光能量密度时, 单光子效应明显, 化学键断裂, 发生分解, 不利于薄膜的制备. 而在高激光能量密度时, 单光子效应降低, 多光子效应和光热效应增强, 聚酰亚胺的结构得到保护, 分解明显减弱.

关键词
MAPLE
聚酰亚胺
薄膜
XPS
单光子效应
多光子效应

1 引言

聚酰亚胺, 尤其是芳香族聚酰亚胺是当前耐热等级最高的高聚物材料之一, 以酰亚胺环为特征结构, 具有优良的热性能、电性能、机械性能、耐辐射性能和耐溶剂性能等, 在航空航天、汽车、微电子、大规模集成电路、半导体材料及平板显示等领域有着广泛的应用前景. 聚酰亚胺薄膜是聚酰亚胺应用的主要方式, 目前的制备方法主要有流涎成膜, 甩膜和 LB 法成膜等. 但传统的薄膜制备方法在有机纳米薄膜及有机复合材料薄膜的制备方面存在着很大的局限性. 近年来, 脉冲激光沉积技术(pulsed laser deposition, PLD)作为一门新兴的薄膜技术被用于有机薄膜的制备和研究领域, 尤其是 MAPLE (matrix-assisted pulsed laser evaporation)技术的出现更是促进了有机薄膜材料的发展.

脉冲激光沉积技术是出现于 20 世纪 60 年代的一门薄膜制备技术 [1,2], 到 80 年代, 随着准分子激光器的出现, 脉冲激光沉积技术得到了广泛的应用 [3~9], 尤其是在低温超导材料薄膜方面的成功 [10~14], 极大地促进了该技术的发展. 到 80 年代末, 人们开始尝试将脉冲激光沉积技术用于有机薄膜的制备研究 [15]. 但是由于脉冲激光的高功率和高能量密度, 极易引起有机材料的分解 [16~18], 严重阻碍了该技术在有机材料领域的应用. 近年来, 脉冲激光沉积技术的改进——MAPLE的技术出现 [19~22], 很好地解决了有机材料的分解问题 [16~18,21,23,24].

我们在中国科学技术大学国家同步辐射实验室搭建起一套用于有机材料薄膜制备的 MAPLE 设备, 利用该设备制备了聚酰亚胺薄膜, 并用 X 射线光电子能谱研究了薄膜的元素组成、相对含量、官能团类型与制备条件的关系.

2 实验

实验中所用的靶是聚酰胺酸(PAA)的 1-甲基-2-吡咯烷酮溶液, 质量分数 w 为 2%. 将 4,4′-二氨基二苯醚(ODA)溶于适量的 1-甲基-2-吡咯烷酮中, 搅拌

至完全溶解, 然后按二胺∶二酐=1∶1.1 的比例分批加入均苯四甲酸二酐(PMDA), 搅拌至完全溶解后, 再继续搅拌反应 5 h(图 1). 将所制备的 PAA 溶液倒入铝制样品杯中, 在液氮中快速降温至液氮温度, 并在液氮中保持 10 min, 以使靶彻底降温. 实验中所用的基片为单面抛光 Si<100>, 实验前, 将硅片分别在丙酮和乙醇中超声处理 10 min, 并用去离子水清洗以备用.

实验中采用 Lambda Physik 公司的 LPX300 型 KrF 脉冲准分子激光器, 输出波长为 248 nm, 重复频率为 10 Hz. 激光能量密度分别为 0.50, 0.75, 1.00 和 1.25 J/cm^2.

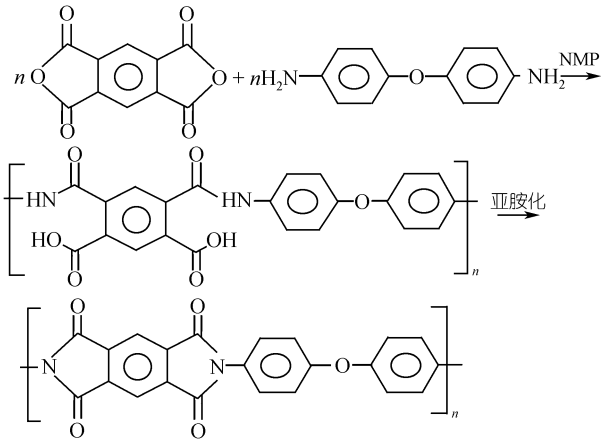

图 1 聚酰亚胺反应方程式

试验前将硅片与降温后的样品杯放入真空沉积腔中, 二者距离约为 4 cm. 采用机械泵-分子泵对沉积腔抽真空至 10^{-2} Pa. 激光束经反射和聚焦后作用于靶表面, 溶剂吸收绝大部分激光能量, 蒸发后形成等离子体羽辉. 溶剂分子被分子泵抽走, 溶质被沉积到硅片上而形成薄膜. 沉积过程中为了防止由于激光持续照射固定的点, 引起靶的分解, 靶系统采用马达驱动,频率为 20 r/min. 为了得到高度一致的, 均匀的有机薄膜, 衬底以同样的频率反向旋转.

我们制备了不同激光能量密度下聚酰亚胺薄膜, 并用 XPS 对其表面进行了分析研究. XPS 谱图是在英国 VG 科学仪器公司生产的 ESCALAB MK II 电子能谱仪上测得. 其实验条件是以 Al Kα(1486.6 eV)为 X 射线源, 通能为 20 eV, 步长为 0.05 eV/s, 分辨率 0.6 eV. 扫描 3 次累加.

图 2 是 MAPLE 装置的简单示意图.

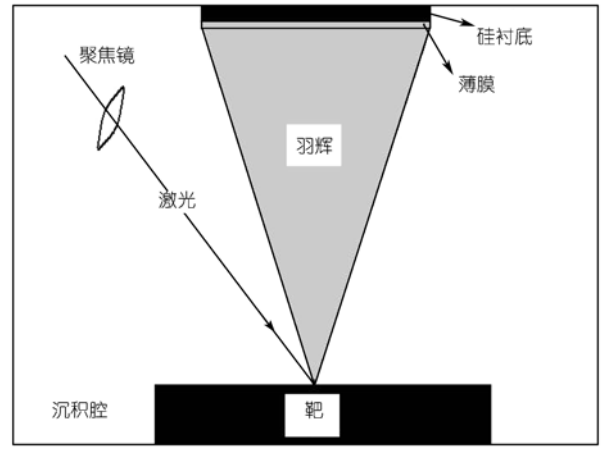

图 2 MAPLE 装置示意图

3 结果与讨论

利用 X 射线电子能谱仪对所制备的 MAPLE 膜进行测试, 得到了 C1s、N1s 和 O1s 的光电子能谱. 实验中所有数据均由仪器自带软件给出.

图 3 是 MAPLE 技术制备的聚酰亚胺薄膜的宽扫描 XPS 谱图. 从图中可以看出除了 H 外, C, N 和 O 是聚酰亚胺薄膜的基本元素. 随着激光能量密度降低, C 的光电子峰相对强度增大, O 的光电子峰相对强度降低, 说明随着激光能量密度降低, C 相对含量增加, O 相对含量减少. 当激光能量密度为 0.5 J/cm^2 时, 变

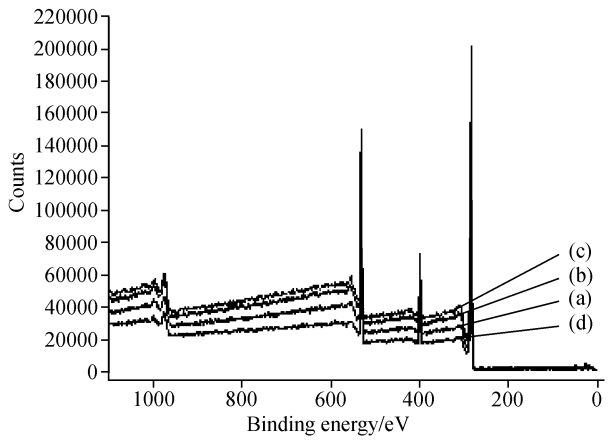

图 3 不同激光能量密度下制备的聚酰亚胺薄膜的宽扫描 XPS 图

(a) 1.25 J/cm^2; (b) 1.00 J/cm^2; (c) 0.75 J/cm^2; (d) 0.50 J/cm^2

化明显, N 的光电子峰的相对强度也发生明显的降低, 说明聚酰亚胺结构中的 C—N 键和 C—O 键遭到破坏.

图 4 是不同激光能量密度下制备的聚酰亚胺薄膜的 C1s 峰的 XPS. 位于 284.85 eV 处的主峰是聚酰亚胺结构中苯环上的 C1s 的光电子能谱, 随着激光能量密度的降低, 主峰半高宽减小, 峰形变窄. 在高结合能端距主峰约 3.45 eV 处(288.3 eV)出现一个伴峰, 对应为聚酰亚胺中酰亚胺基的 C1s 的光电子能谱. 随着激光能量密度的降低, 伴峰的位置向高结合能端略有移动(288.45 eV), 说明在低激光能量密度时聚酰亚胺分子中的酰亚胺基发生明显分解.

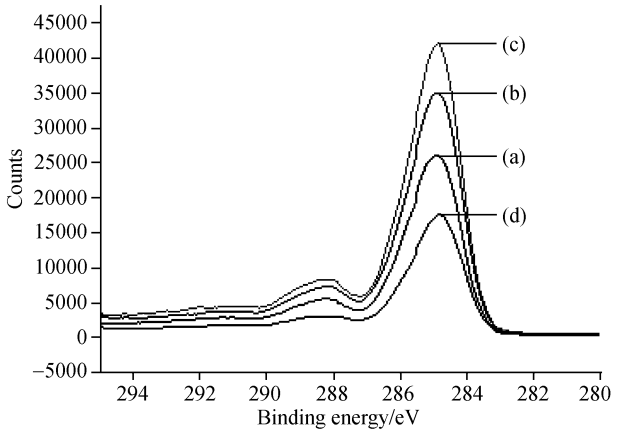

图 4 不同激光能量密度下制备的聚酰亚胺薄膜的 C1s 峰的 XPS

(a) 1.25 J/cm^2; (b) 1.00 J/cm^2; (c) 0.75 J/cm^2; (d) 0.50 J/cm^2

通过曲线拟合对 C1s 进行分峰处理, 得到 5 个分立的 C1s 峰(图 5). 284.8 eV 处的峰为 C—C 和苯环上的═C—H 的 C1s 峰, 约 286 eV 处的峰为 C—O 和 C—N 的 C1s 峰, 288 eV 处为 C═O 的 C1s 峰, 289.15 eV 处的峰为薄膜沉积过程中未亚胺化完全的羧基 COOH 的 C1s 峰, 291.1 eV 处的峰为聚酰亚胺结构中的苯环的 shake up 峰.

从拟合的结果(表 1)来看, 随着激光能量密度的降低, C—N, C—O 和 C═O 基团被分解, 因此 C—C 和 C—H 的含量增加, 而 C—N, C—O 和 C═O 的含量则逐渐降低.

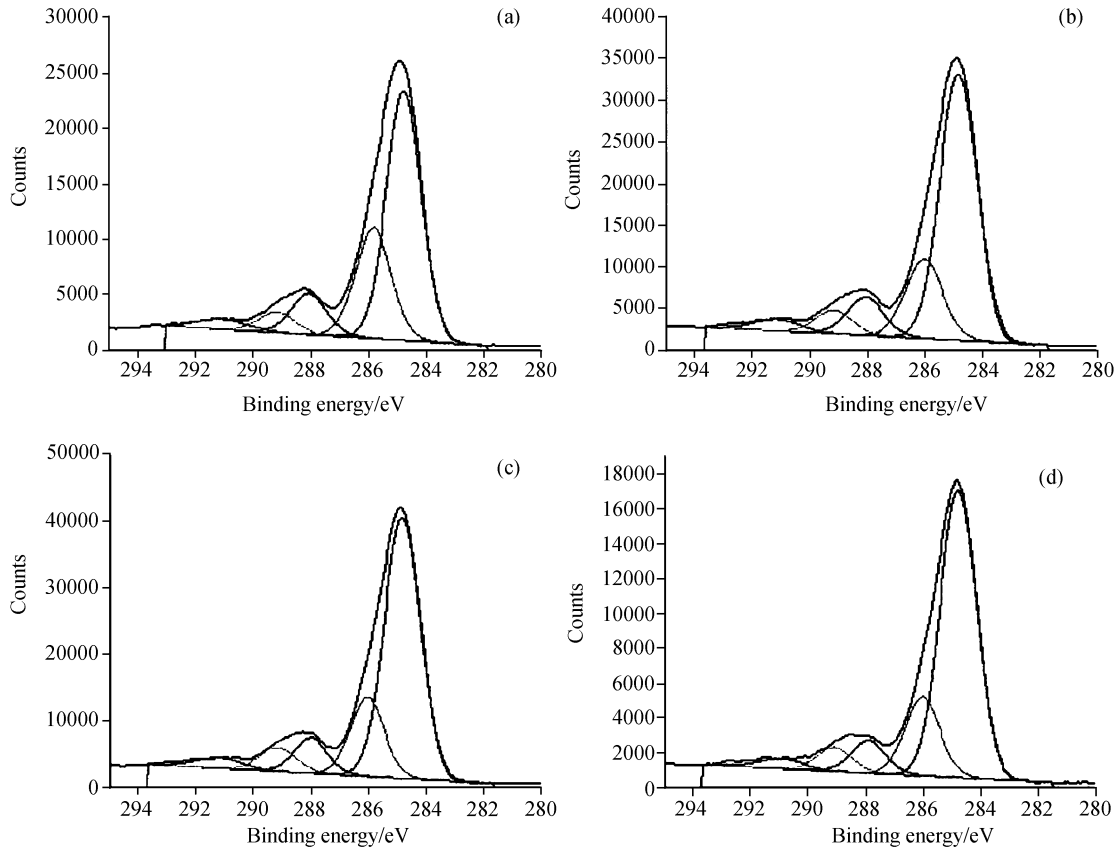

图 5 不同激光能量密度制备的聚酰亚胺薄膜中 C1s 的 XPS 谱的曲线拟合谱图

(a) 1.25 J/cm^2; (b) 1.00 J/cm^2; (c) 0.75 J/cm^2; (d) 0.50 J /cm^2

表 1 不同激光能量密度制备的聚酰亚胺薄膜的 C1s 峰的拟合结果 a)

		(a)	(b)	(c)	(d)
C—C, C—H	结合能/eV	284.78	284.82	284.83	284.78
	半高宽/eV	1.45	1.55	1.5	1.52
	相对含量/%	40.19	45.53	46.59	49.76
C—N, C—O	结合能/eV	285.83	286.01	286.04	286.02
	半高宽/eV	1.5	1.55	1.4	1.45
	相对含量/%	18.5	13.5	13.12	12.96
C═O	结合能/eV	288.06	288.05	288.01	287.9
	半高宽/eV	1.5	1.55	1.4	1.45
	相对含量/%	6.89	6.48	5.87	5.33
COOH	结合能/eV	289.18	289.15	289.15	289.08
	半高宽/eV	1.5	1.55	1.52	1.45
	相对含量/%	3.43	3.9	4.31	3.95
Shake up	结合能/eV	291.1	291.13	291.2	290.95
	半高宽/eV	2.16	1.9	1.89	1.5
	相对含量/%	2.4	2.38	2.33	2.11

a) (a) 1.25 J/cm^2; (b) 1.00 J/cm^2; (c) 0.75 J/cm^2; (d) 0.50 J/cm^2

图 6 是 N1s 的 XPS 谱图. 从图中可以看出, 随着激光能量密度的降低, N1s 峰峰形变宽, 峰位置并向高结合能端移动. 尤其是当激光能量密度降为 0.5 J/cm^2 时, N1s 峰变化明显, 峰的位置从 400.05 eV 移至 400.14 eV, 峰宽也由 1.55 eV 变为 1.68 eV. 由表 2 可以看出, 存在着随着激光能量密度的降低, 聚酰亚胺分解明显的趋势, 因此低激光能量密度不利于聚酰亚胺的制备.

表 2 不同激光能量密度下制备的聚酰亚胺薄膜的 N1s 的 XPS 峰位置及半高宽 a)

	结合能/eV	半高宽/eV
(a)	400.05	1.55
(b)	400.07	1.61
(c)	400.06	1.63
(d)	400.14	1.68

a) (a) 1.25 J/cm^2; (b) 1.00 J/cm^2; (c) 0.75 J/cm^2; (d) 0.50 J/cm^2

由图 7 可见, 在聚酰亚胺表面存在着含氧基团的结构特征. 样品中的 O1s 峰分裂为两个峰, 而且信号都很强, 说明样品表面存在着两种以上结合态的氧. 结合聚酰亚胺的结构特征, 认为是 C═O, COOH 和 C—O—C 中的 O1s 的光电子能谱. 我们通过曲线拟合对 O1s 进行分峰处理, 得到两个分立的 O1s 峰(图 8). 将 531.55 eV 处的 O1s 峰归属与聚酰亚胺中的 C═O 中的氧原子的光电子能谱, 将 533.2 eV 处的 O1s 峰归属于 C—O—C 和未亚胺化的 COOH 的 O1s

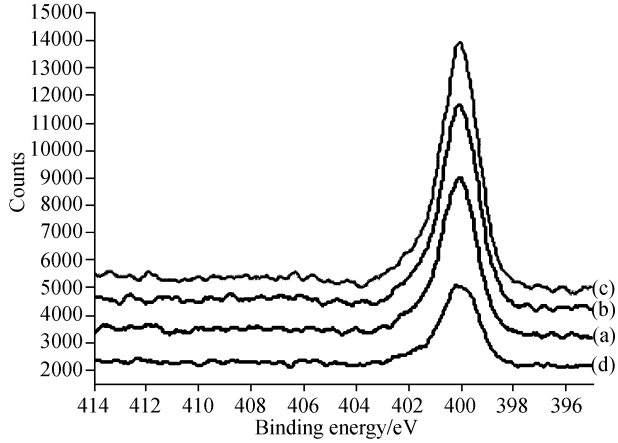

图 6 不同激光能量密度下制备的聚酰亚胺薄膜的 N1s 的 XPS 峰

(a) 1.25 J/cm^2; (b) 1.0 J/cm^2; (c) 0.75 J/cm^2; (d) 0.5 J/cm^2

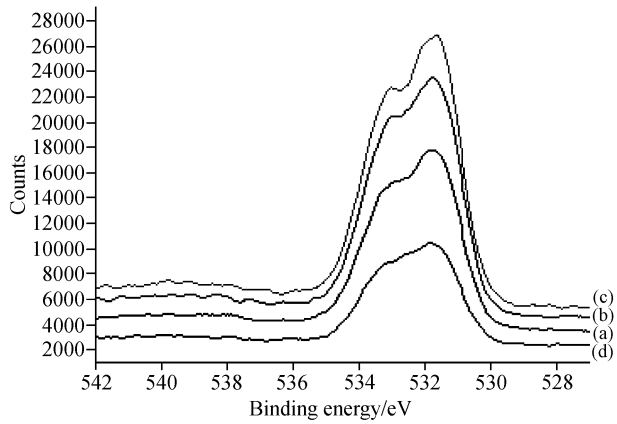

图 7 不同激光能量密度下制备的聚酰亚胺薄膜的 O1s 峰的 XPS

(a) 1.25 J/cm^2; (b) 1.00 J/cm^2; (c) 0.75 J/cm^2; (d) 0.50 J/cm^2

光电子能谱. 从曲线拟合的结果来看(表 3), 随着激光能量密度的降低, 两种氧原子的光电子能谱峰均有向高结合能端移动的趋势, 尤其是激光能量密度降为 0.5/cm^2 时, 趋势更加明显. 前者 O1s 峰宽变宽, 而后者 O1s 峰宽变窄. 说明随着激光能量密度的降低, C═O 和 C—O—C 基团被破坏, 这一特点在 0.5 J/cm^2 时更为明显.

对各元素的光电子能谱峰进行积分, 得到各元素的相对百分含量. 由于光电子能谱只测了 C, N 和 O, 而不能测 H, 因此在给出的各元素的理论含量中也忽略了 H 的含量, 以 C, N 和 O 的总和为 100%给出了各元素的百分含量. 从不同激光能量密度下制备的聚酰亚胺薄膜中各元素的相对含量的变化来看

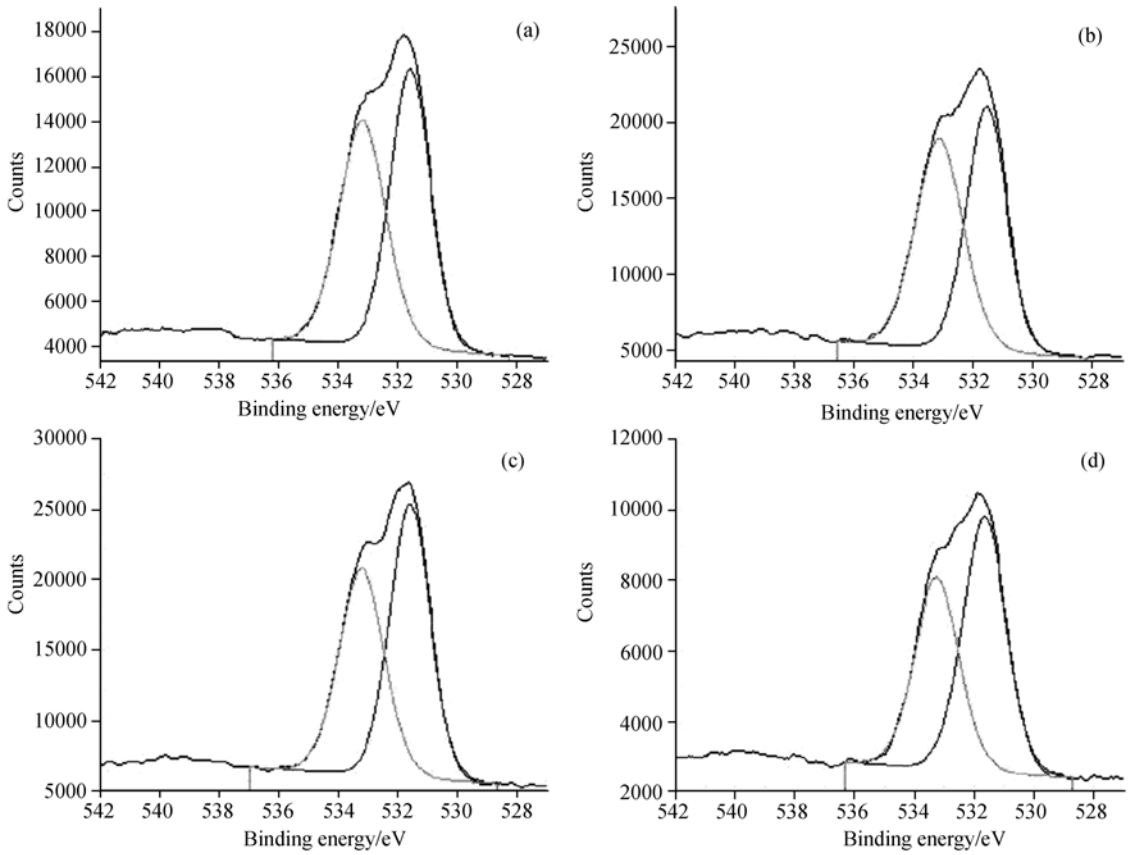

图 8　不同激光能量密度下制备的聚酰亚胺薄膜中 O1s 的 XPS 谱的曲线拟合谱图

(a) 1.25 J/cm^2; (b) 1.0 J/cm^2; (c) 0.75 J/cm^2; (d) 0.5 J/cm^2

表 3　不同激光能量密度下制备的聚酰亚胺薄膜的 O1s 的 XPS 峰位置及半高宽 a)

	结合能/eV	半高宽/eV	结合能/eV	半高宽/eV
(a)	531.57	1.63	533.17	1.91
(b)	531.54	1.63	533.12	1.96
(c)	531.59	1.64	533.21	1.84
(d)	531.66	1.75	533.25	1.80

a) (a) 1.25 J/cm^2; (b) 1.00 J/cm^2; (c) 0.75 J/cm^2; (d) 0.50 J/cm^2

表 4　不同激光能量密度下制备的聚酰亚胺薄膜中 C, N, O 的百分含量(%)a)

	C	N	O
理论含量	70.97	7.53	21.50
(a)	71.41	7.86	20.73
(b)	71.79	7.62	20.58
(c)	72.22	7.95	19.82
(d)	74.11	6.90	18.98

a) (a) 1.25 J/cm^2; (b) 1.00 J/cm^2; (c) 0.75 J/cm^2; (d) 0.50 J/cm^2

(表 4), 随着激光能量密度的降低, C 的含量增加, O 的含量降低. 当激光能量密度降到 0.5 J/cm^2 时, N 的含量也明显降低. 说明在低激光能量密度下, 聚酰亚胺分解明显, 随着激光能量密度的降低, 分解也更加严重.

4　结论

MAPLE 技术在有机薄膜、有机-无机杂化薄膜和有机复合薄膜的制备和研究方面具有优越的技术特点和广泛的应用前景. 我们利用 MAPLE 技术制备了聚酰亚胺薄膜, 并用 XPS 研究分析了其表面的元素组成和结构. 通过对 C1s、N1s 和 O1s 的光电子能谱的分析发现, 随着激光能量密度的降低, 聚酰亚胺的分解逐渐加剧, 在一定激光能量密度范围内, 低激光能量密度不利于有机薄膜的制备. 这一点在我们对薄膜进行的红外光谱, 紫外-可见吸收光谱表征中也得到了证实.

我们认为, 在低激光能量密度时, 激光光子与聚酰亚胺中的化学键发生单光子效应, 化学键吸收高能光子发生断裂, 发生光化学作用, 因此发生分解.

在高激光能量密度时, 单光子效应发生的概率降低, 多光子效应增强, 化学键断裂的几率降低, 因此分解反应减弱. 同时随着激光能量密度的增加, 光热效应也增强, 由于介质的保护, 也更加有利于有机薄膜的制备.

参考文献

1 Bonem F L. Thin film evaporation at 2 K by means of a laser beam. Res Develop, 1964, 15(6): 50—52
2 Winters H F, Kay E. Gas content of sputtered Ni films using laser induced flash evaporation and mass spectrometry. Vacuum, 1967, 17(3): 169[DOI]
3 Yang H T, Cheung J T. Pulsed laser evaporated SnO_2 films. J Crystal Growth, 1982, 56(2): 429—432[DOI]
4 Dubowski J J, Williams D F. Growth of polycrystalline Cd_3As_2 films on room temperature substrates by a pulsed-laser evaporation technique. Thin Solid Films, 1984, 117(4): 289—297[DOI]
5 Dubowski J J, Norman P, Sewell P B, Williams D F, Kròlichi F, Lewicki M. Cadmium arsenide films prepared by pulsed laser evaporation: electrical properties and lattice parameters. Thin Solid Films, 1987, 147(1): L51—L54[DOI]
6 Murray T P, Wolf J D, Mescher J A, Grant J T, McDevitt N T. Growth of yttria-stabilized cubic zirconia films on GaAs-(100) by pulsed laser evaporation. Meter Lett, 1987, 5(7-8): 250—254[DOI]
7 Stafast H, Przychowski M Von. Evaporation of solids by pulsed laser irradiation. Appl Surf Sci, 1989, 36(1-4): 150—156[DOI]
8 Donley M S, McDevitt N T, Haas T W, Murray P T, Grand J T. Deposition of stoichiometric MoS_2 thin films by pulsed laser evaporation. Thin Solid Films, 1989, 168(2): 335—344[DOI]
9 Rist O, Murray P T. Growth of TiC thin films by pulsed laser evaporation. Mater Lett, 1991, 10(7-8): 323—328[DOI]
10 Dijkkamp D, Venkatesan T, Wu X D. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. Appl Phys lett 1987, 51(8): 619—621[DOI]
11 Singh R K, Narayan J, Biunno N. Twinning characteristics in Y-Ba-Cu-O superconducting thin films. Meter Sci Eng B, 1989,2 (4): 255—263[DOI]
12 Fogarassy E, Fuchs C, Stoquert J P, Siffert P, Perrière J, Rochet F. High T_c YBaCuO and BiSrCaCuO superconducting thin films deposited by pulsed excimer laser evaporation. J Less Common Met, 1989, 151: 249—256[DOI]
13 Richter A, Kessler G. Laser processing for deposition of high T_c superconducting films. Solid State Commun, 1989, 70(12): 1147—1150[DOI]
14 Faulques E, Dupouy P, Hauchecorne G, Kerherve F, Laurent A, Perriere J. Micro-Raman analysis of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting thin films deposited by pulsed laser evaporation. Physica C: Superconductivity, 1989, 162-164(2): 1105—1106[DOI]
15 Hansen S G, Robitaille T E. Formation of polymer films by pulsed laser evaporation. Appl Phys Lett 1988, 52(1): 81—83[DOI]
16 Cristescu R, Stamatin I, Mihaiescu D E, Ghica C, Albulescu M, Mihailescu I N, Chrisey D B. Pulsed laser deposition of biocompatible polymers: a comparative study in case of pullulan. Thin Solid Films, 2004, 453-454: 262—268[DOI]
17 Toftmann B, Papantonakis M R, Auyeung R C Y, Kim W, O'Malley S M, Bubb D M, Horwitz J S, Schou J, Johansen P M, Haglund R F. UV and RIR matrix assisted pulsed laser deposition of organic MEH-PPV films. Thin Solid Films, 2004, 453-454: 177—181[DOI]
18 PiquéA, McGill R A, Chrisey D B, Leonhardt D, Mslna T E, Spargo B J, Callahan J H, Vachet R W, Chung R, Bucaro M A. Growth of organic thin films by the matrix assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) technique. Thin Solid Films, 1999, 355-356: 536—541 [DOI]
19 PiquéA, Wu P, Ringeisen B R, Bubb D M, Melinger J S, McGill R A, Chrisey D B. Processing of functional polymers and organic thin films by the matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) technique. Appl Surf Sci, 2002, 186 (1-4): 408—415[DOI]
20 Gutiérrez-Llorente A, Horowitz G, Pérez-Casero R, Perrière J, Fave J L, Yassar A, Sant C. Growth of polyalkylthiophene films by matrix assisted pulsed laser evaporation. Org Electron, 2004, 5: 29—34[DOI]
21 Stamatin L, Cristescu R, Socol G, Moldovan A, Mihaiescu D, Stamatin I, Mihailescu I N, Chrisey D B. Laser deposition of fibrinogen blood proteins thin films by matrix assisted pulsed laser evaporation. Appl Surf Sci, 2005, 248: 422—427[DOI]
22 Wu P K, Ringeisen B R, Callahan J, Brooks M, Bubb D M, Wu H D, Piqué A, Spargo B, McGill R A, Chrisey D B. The deposition, structure, pattern deposition, and activity of biomaterial thin-films by matrix-assisted pulsed-laser evaporation (MAPLE) and MAPLE direct write. Thin Solid Films, 2001, 398-399: 607—614[DOI]
23 Patz T M, Doraiswamy A, Narayan R J, Menegazzo N, Kranz C, Mizaikoff B, Zhong Y, Bellamkonda R, Bumgardner J D, Elder S H, Walboomers X F, Modi R, Chrisey D B. Matrix assisted pulsed laser evaporation of biomaterial thin films. Mater Sci Eng C, 2007, 27(3): 514—522[DOI]
24 Cristescu R, Dorcioman G, Ristoscu C, Axente E, Grigorescu S, Moldovan A, Mihailescu I N, Kocourek T, Jelinek M, Albulescu M, Buruiana T, Mihaiescu D, Stamatin I, Chrisey D B. Matrix assisted pulsed laser evaporation processing of triacetate-pullulan polysaccharide thin films for drug delivery systems. Appl Surf Sci, 2006, 252: 4647—4651[DOI]