

XPS 研究等离子体处理的聚苯乙烯表面结构*

张瑞峰 于亚莉

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

刘学恕 姚耀广

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 邮政编码: 510650)

摘 要

采用不同功率 (10、20、60、100、150W)、时间 (0.5、1、3、6、15 和 30 分), 在 Ar、N₂、O₂、H₂ 和空气中, 对聚苯乙烯 (PS) 片基进行了等离子体处理。

通过 XPS 技术、谱图的拟合、差谱分析和 Ar⁺ 小功率剖面处理, 研究了 PS 表面组成与结构变化, 指出处理的聚苯乙烯表面有 C—O、C—NH₂、C=O、

$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{COOH 和 O—C—O} \end{array}$ 基团嵌入, 因而改变了材料特性。

关键词 聚苯乙烯、等离子体处理 XPS 研究

XPS 因其高的表面灵敏度, 被公认为研究固体聚合物表面结构与状态的最好技术^[1,2]。

由惰性气体激发的等离子体, 通过直接和辐射能量转移引起的表面改性, 已用于改进聚合物的胶粘性, 可润湿性以及印刷性, 它具有选择性改变表层性质, 同时又能保持需要的本体性质^[3]。XPS 研究证实, 铜与处理过的聚苯乙烯界面之间, 发生相互作用形成金属-氧-聚合物结构; 等离子体处理的聚丙烯和 ABS 材料表面, 在 C_{1s} 谱中明显存在 C—

$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C—OH} \end{array}$ 基团^[4,5]。

本文通过在 H₂、Ar、N₂、O₂ 和空气中, 对聚苯乙烯片基采用不同功率、时间进行等离子体处理, 对其表面进行电子能谱分析, 通过小功率 Ar⁺ 处理表面, 探索 PS 表层与本体差别; 通过谱图拟合、差谱分析、数据计算, 指出被处理表面发生了变化, 对变化的结果进行讨论。

实 验 部 分

1. 试样

将聚苯乙烯颗粒压制 15 × 15 × 1 mm 的基片, 在等离子体处理前用石油醚清洗。

* 1989 年 12 月 5 日收到; 国家自然科学基金资助的课题。

2. 实验仪器与步骤

等离子体采用电容耦合式处理装置,玻璃反应器长 50cm、直径 4cm,片基置于反应器中心,用真空泵抽到 13Pa,所需气体由外部辅助设备提供。

3. XPS 的测量

处理的聚苯乙烯 (TPS) 样品采用英国 VG ESCALAB MK-II 电子能谱仪进行表面信息的研究。激发源 $Al_{K\alpha}$ 射线 ($h\nu = 1486.6\text{eV}$),通能是 50eV,仪器狭缝为 $C_1(15 \times 6\text{mm})$,系统真空度 $1.3 \times 10^{-7}\text{Pa}$,用 $C_{1s}(E_b = 284.6\text{eV})$ 作内标校准峰位。用 VGS-1000 微机处理程序进行谱图拟合、差谱分析和数据处理。

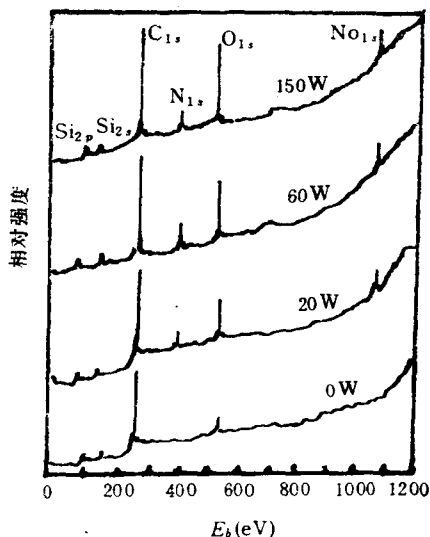


图1 不同功率处理 TPS 片基 XPS 宽扫描谱

等^[6]。对 TPS 的等离子体表面处理结果是:

1. 功率对聚苯乙烯表面结构的影响

在惰性气体 Ar 等离子体中,真空度 13Pa,处理功率分别是 10W、20W、60W、100W 和 150W,时间 10 分钟。典型的处理样品 (TPS) 和未处理样品 (PS) 的 XPS 宽扫描结果如图 1。

从图中看到聚苯乙烯片基 (PS-0000) 表面含有元素的特征峰是: C_{1s} 、 Si_{2p} 、 Si_{2s} 和少量的 O_{1s} ;而经 Ar 等离子体处理后,随着功率的加大, O_{1s} 峰逐渐升高,同时还出现 N_{1s} 和 Na_{1s} 的特征峰。通过分析表明: Si 和 Na 的存在来自于压片工艺和反应器的基材。

对 C_{1s} 、 O_{1s} 和 N_{1s} 峰进行精细处理,其原子浓度比(%)和组分比结果计算列入表 1。采用特征峰的相对强度系数: $C_{1s}:O_{1s}:N_{1s} = 1.00:3.037:1.854^{[7]}$ 。

从表 1 中看到未经处理的 PS 片基碳含量是 97.02%,氧含量是 2.98%,表面不存在氮。当在氩气氛中处理时,正如图 1 所看的,有相当量的 O 和 N 嵌入 PS 表面。由于氧的引入对 C_{1s} 能级化学位移产生影响,使高结合能端拖尾增大,同时碳氧还存在有双键形式,因而聚苯乙烯 C_{1s} 特征峰谱图较复杂,经 VGS-1000 程序处理碳在不同氧环境中变化规律如表 2 所列:

4. 样品的剖面分析

利用自控的 Ar^+ 刻蚀技术,进行间歇式的计算机录谱与聚苯乙烯表面剥离, Ar^+ 气氛为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$,溅射电压 3kV,束流为 $20\mu A$,束斑 1cm^2 ,溅射时间累加,剥离速率为 $0.5 \text{ \AA}/\text{min} \cdot \mu A$ 。

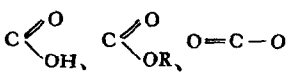
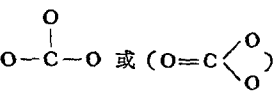
结 果 讨 论

通过激发各种气体的电子放电作用,能够达到对聚合物表面改性,而本体材料的性质依然不变的目的。改变层的厚度达埃数量级,这取决于离子体参数:压力、功率、气氛、流动速度、处理时间

表 1 不同功率处理的 PS 片基组分含量 (Ar, 13Pa, 10 分钟)

样品 N ₀	功率 (W)	原子浓度比(%)			组分比	
		C	O	N	O/C	N/C
PS-0000	0	97.02	2.98	—	0.031	—
TPS-0104	10	87.38	11.06	1.56	0.1266	0.0179
TPS-0103	20	85.25	13.30	1.45	0.1560	0.0170
TPS-0102	60	83.84	14.63	1.53	0.1745	0.0182
TPS-0101	100	81.60	17.00	1.42	0.2083	0.0174
TPS-0100	150	80.87	17.70	1.43	0.2189	0.0177

表 2 聚苯乙烯 (PS、TPS) 中碳氧键、碳氢键和 $\pi-\pi^*$ 振起伴峰

N ₀	碳键形式	C _{1s} 结合能 (eV)	有机化合物结构举例
1	C—H	284.6	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}_n$ 
2	C—O	286.15	醇、醚、酯、过氧化物
3	C=O 或 (O—C—O)	287.75	双键或结合两个氧单键醛、酮
4		289.0	羟基型碳键 PS-COOH
5		290.4	三个氧原子碳键 PS-碳酸酯
6	$\pi-\pi^*$ Shake-up 伴峰	291.7	PS 高结合能端振起跃迁

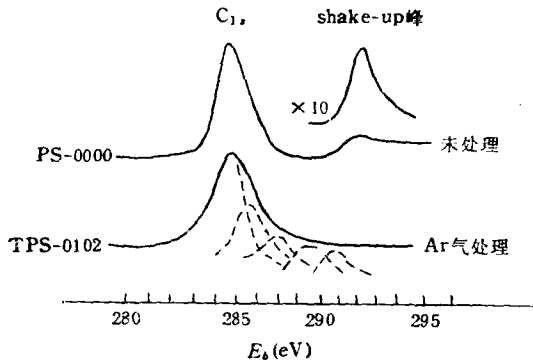
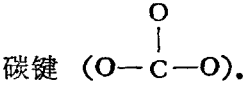


图 2 聚苯乙烯 C_{1s} 解析谱

图 2 是典型的聚苯乙烯等离子体处理后的 C_{1s} 解析谱。PS 基材高结合能端有一个拖尾伴峰，这是含有不饱和主链或侧链集团的聚合物体系 $\pi-\pi^*$ 跃迁产生的 Shake-up 伴峰，结合能是 291.7eV。而 Ar 气处理的 TPS-0102 样品，有三个明显的变化：①PS 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的 Shake-up 伴峰已经消失，即使是处理功率很低时，这种峰也很难观察到，说明片基表面经处理后，不饱和键已不存在，这是由于表面失掉不饱和性和取代效应所致。

② N_{1s} 特征峰的出现,可能引入 $C-NH_2$ 胺类基团,使表面趋于亲水性结构。③ C_{1s} 特征峰不对称性和高结合能端拖尾。随着处理功率的增加, O_{1s} 峰也随之升高,说明聚苯乙烯表面极易与氧发生作用。正如在 C_{1s} 解析谱所看到的,可以拟合成五种精细结构: 284.6eV 碳氢键($C-H$), 286.15eV 碳氧单键($C-O$), 287.75eV 碳氧双键或结合两个氧原子的碳单键($C=O/O-C-O$), 289.0eV 羧基型碳键以及 290.0eV 结合三个氧原子



2. 处理气氛对聚苯乙烯性能的影响

表 3 是功率为 60W,处理时间 10 分钟时,在 H_2 、Ar、 N_2 空气和氧气中对 PS 进行表面处理的各成分原子比。从表中看到在 N_2 中进行等离子体处理,表面氮含量高达 3.78%, N_{1s} 的特征峰结合能是 400.0eV, $FWHM = 3.0eV$ 。参照尼龙-6 中的单一 N_{1s} ($-CONH-R$) 峰的结合能 399.5eV, $FWHM = 1.7eV$ 。这种变化说明有几种形式的氮产物进入 PS 表面。一般认为经等离子体处理后,以 398.4eV 的腈基 ($-CN$), 400.0eV 的胺基 ($-NH_2$) 和 399.5eV 的亚胺基 ($-NH-$) 形式存在^[3]。在 N_2 中处理的样品表面 N_{1s} 和 C_{1s} 解析谱如图 3 所示。

表 3 不同气氛处理的 PS 片基表面原子比和组分比

样品 N_s	等离子体处理 气氛	原子比(%)			组 分 比	
		C	O	N	O/C	N/C
TPS-0112	H_2	89.74	9.00	1.26	0.100	0.014
TPS-0102	Ar	83.84	14.63	1.53	0.175	0.018
TPS-0113	N_2	81.85	14.37	3.78	0.176	0.046
TPS-0115	空气	77.43	20.86	1.71	0.269	0.022
TPS-0114	O_2	76.04	22.38	1.58	0.294	0.021

氧等离子体处理的 PS 片基,在谱图中呈现较强的氧信号(图 4),它的含量达 22.38%, O_{1s} 峰的 $FWHM$ 值大,说明有几种形式的氧存在,解析谱四种结构是 532.8 eV 和 534.3eV 等强度峰的重叠态结构 $-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O \end{array}$; 533.7eV、535.2eV 处有两个峰,强度不

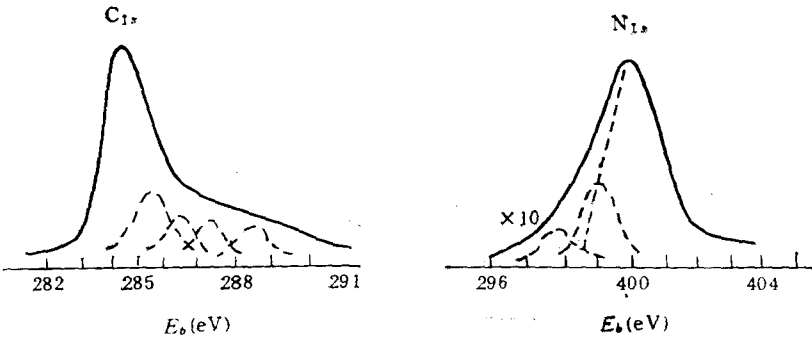


图 3 聚苯乙烯在 N_2 等离子体中的 C_{1s} 和 N_{1s} 解析谱

等,讯号强度是 C_{1s} 峰的 9.5% 和 3.88%,前者是醇、醚或酮结构中的氧,后者为过氧化物中的氧

表 4 是在各种气氛中处理的聚苯乙烯片基 C_{1s} 解析谱参数。可以看到气氛不同对表面性能的影响有很大差别。

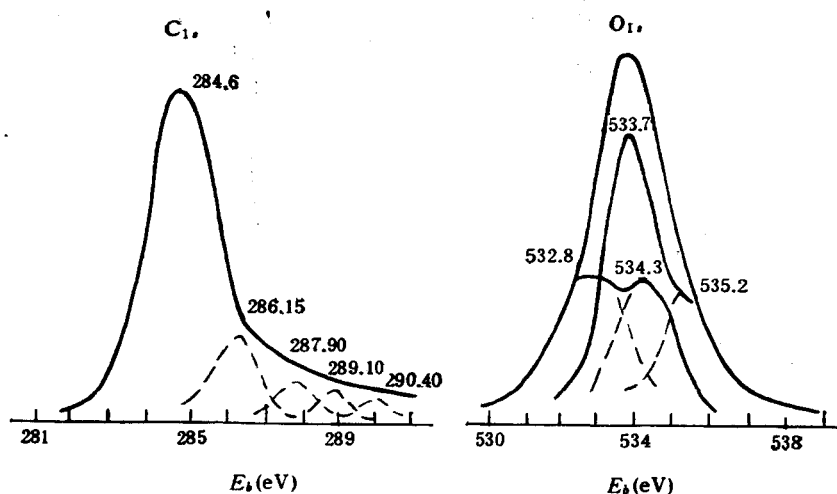


图 4 氧等离子体处理 PS 表面 C_{1s} 、 O_{1s} 解析谱

表 4 不同气氛处理的聚苯乙烯片基 C_{1s} 峰解析谱参数 (60W, 10 分钟)

处理气氛	解析谱峰位 (eV)	FWHM(eV)	对应结构	占碳总面积数(%)
H_2	1 284.6	2.2	C—H, C=C	84
	2 286.15	1.4	C—O	10
	3 287.70	1.4	C=O	6
N_2	1 284.6	2.2	C—H, C=C	64
	2 285.6	1.6	C—NH ₂]	13
	3 286.15	2.0	C—O	11
	4 287.70	1.4	C=O	8
	5 289.0	1.4	COOH	4
空气	1 284.6	2.2	C—H, C=C	64
	2 286.15	1.4	C—O	15
	3 287.75	2.0	C=O	10
	4 289.0	1.4	COOH	7
	5 290.4	1.4	—CO ₂	4
O_2	1 284.6	2.2	C—H, C=C	62
	2 286.15	1.4	C—O	16
	3 287.75	2.0	C=O	11
	4 289.0	1.4	COOH	7
	5 290.4	1.4	—CO ₂	4

3. 不同处理时间对聚苯乙烯表面的影响

在 Ar 气氛中,功率为 60W、真空度 1.3Pa,对 PS 作改变时间的等离子体处理,结果

表 5 不同处理时间的 PS 表面组分比较

样 品	处理时间 (分)	原子浓度比(%)			组 分 比	
		C	O	N	O/C	N/C
TPS-0111	0.5	85.86	12.62	1.52	0.147	0.018
TPS-0110	1	85.84	12.70	1.46	0.148	0.017
TPS-0109	3	85.18	13.29	1.53	0.156	0.018
TPS-0108	6	83.93	14.55	1.52	0.173	0.018
TPS-0107	15	83.33	15.33	1.34	0.184	0.016
TPS-0106	30	82.44	16.24	1.32	0.197	0.016
TPS-0105	60	83.34	17.12	1.54	0.205	0.018

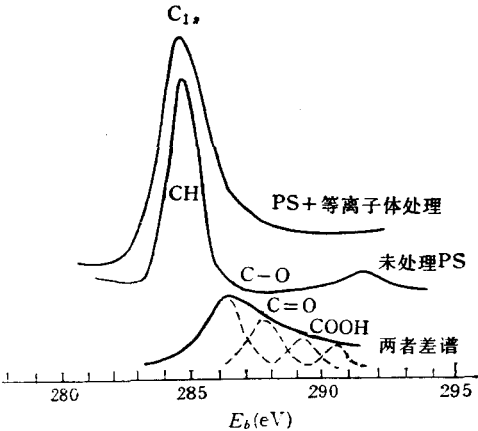


图 5 聚苯乙烯表面等离子体处理前后的 C_{1s} 差谱

列表 5.

由表 5 看到随着处理时间的增加, PS 表面含氧量提高;N 含量变化极微。但 N_{1s} 峰由处理 0.5 分钟的 400.0eV,随时间增长向 405eV 过渡,说明氧含量增加作用增强,含有一NO₂ 或一NO₃ 基存在。图 5 是 Ar⁺ 等离子体处理的聚苯乙烯 (TPS-0105) 与未处理的 PS 片基 C_{1s} 特征峰的差谱比较,从图中更清楚的看到几种 C—O 基团的存在。

4. 聚苯乙烯表面的深度剖面分析

在 5 × 10⁻⁷Pa 的条件下, Ar⁺ 枪能量 3kV,小束流 20μA,束斑直径 1cm,进行慢速清洗聚苯乙烯片基。图 6 是各组分随着刻蚀时间的变化曲线。从图中看到对于 TPS-0113 样品,初始表面碳含量 81.85%,氮为 3.78%、氧为 14.37%。随着刻蚀时间的增加,深度的加深,N 和 O 的含量下降,刻蚀约 5 分钟,N 下降到仪器的检出下限,此时碳含量是 97.02%,氧是 2.98%,说明 N₂ 等离子体改性的表面已被去除,暴露的是原来 PS 表面。C_{1s} 的特征峰扫描观察到消失的 Shake-up 伴峰也重新再现,也证明经等离子体处理 PS,改变的只限于 PS 表层 (~60 Å),不改变材料基质性质。

本文的 XPS 研究指出改变聚苯乙烯的表面处理条件, 会使聚苯乙烯表面引入氧和氮基团,形成新的表面结构。

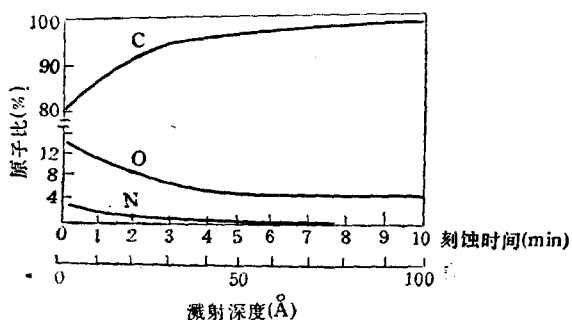


图 6 Ar^+ 刻蚀的聚苯乙烯深度剖面

随着等离子体处理功率加大,时间增长,PS 表面氧含量随之增加,处理气氛将会大大地改变表面组成,在氧气氛中处理的 PS,表面氧含量高达 22.38%,在氮气氛中处理的 PS,表面氮含量达 3.78%

正是由于聚苯乙烯表面经过等离子体处理后,失去了不饱和性,使 N、O 基团引入形成新的表面,使 PS 片基的粘接性、润湿性发生了变化,而又不改变材料本性。

参 考 文 献

- [1] Clark. D. T and Feast. W. J, *J. Macromol. Sci. Reviews in macromol. chem.*, **1975**, C12, 191.
- [2] Schonhorn, H, *Surface of Polymer*, New York, **1978**, 228.
- [3] Burstrand. J. M, *Appl. Phys. Lett.*, **1978**, 33, 5, 387.
- [4] Takashi Ogita and Tsutomu Kagiya, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1985**, A22, (8), 1135.
- [5] 吴人洁,现代分析技术-在高聚物中应用,上海科学技术出版社,**1987**,555.
- [6] Hudis. M, in *Techniques and Applications of plasma chemistry*, eds. Hollahan. J. R and Bell. A. T, Ch, 3, Wiley, New York, **1974**.
- [7] Wagner. C. D and Riggs. W. M, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* Perkin-Elmer corporation, USA, **1979**.
- [8] Yasuda, H, *J. Polym. Sci., Polym, Chem. Ed.*, **1977** 15, 991.

XPS STUDIES OF SURFACE STRUCTURE OF POLYSTYRENE EXPOSED TO THE PLASMA

ZHANG Ruifeng, YU Yali

(Changhua Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

LIU Xueshu and YAO Yaoguang

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510650)

ABSTRACT

The polystyrene (PS) substrates were treated by the plasma at different time (0.5, 1, 3, 6, 15, 30 and 60 minutes) and power (10, 20, 60, 100, 150 W) in the Ar, N₂, O₂, H₂ and air.

The surface compositions, structure and states of the polystyrene are characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

We have found that large amounts of O and N atoms as new structure are incorporated into the polymer surface by the plasma treatment.

We have observed that functional groups, such as C—O, C—NH₂, C=O, COOH and $\text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{O}$ were introduced to surface of polystyrene under these conditions. The depth profiling

can be accomplished by controlled erosion of the surface Ar⁺ sputtering. The shake-up satellite peak (291.7 eV) for the polystyrene can again be present after Ar⁺ sputtering 60 Å.

Key words Polystyrene, Plasma treatment, XPS study