



# XPS在 高分子材料研究中的应用

中国科学院化学研究所 刘芬

2014.04.24  
杭州





# 内容



一、引言

二、常规XPS应用

三、变角XPS应用

四、成像XPS应用

# 聚合物表面重要性

- 各种压模浇铸成型制品，薄板，纤维和薄膜
- 保护涂层，粘结剂，密封剂和印染油墨
- 无机材料复合的材料（玻璃纤维、碳纤维等）

**聚合物到处可见**

- 医用聚合物，如接触窥镜、各种血袋和导液管等）
- 导电聚合物、光纤涂层、药物释放器、液晶显示器等

**新奇特性聚合物**

- 电性质
- 磨损性质
- 与粘结性有关的性质
- 光学性质
- 生物兼容性
- 透气性 . . . . .

**表面性质是关键**

**表面性质取决于**

- 聚合物表面物理结构
- 聚合物表面化学结构

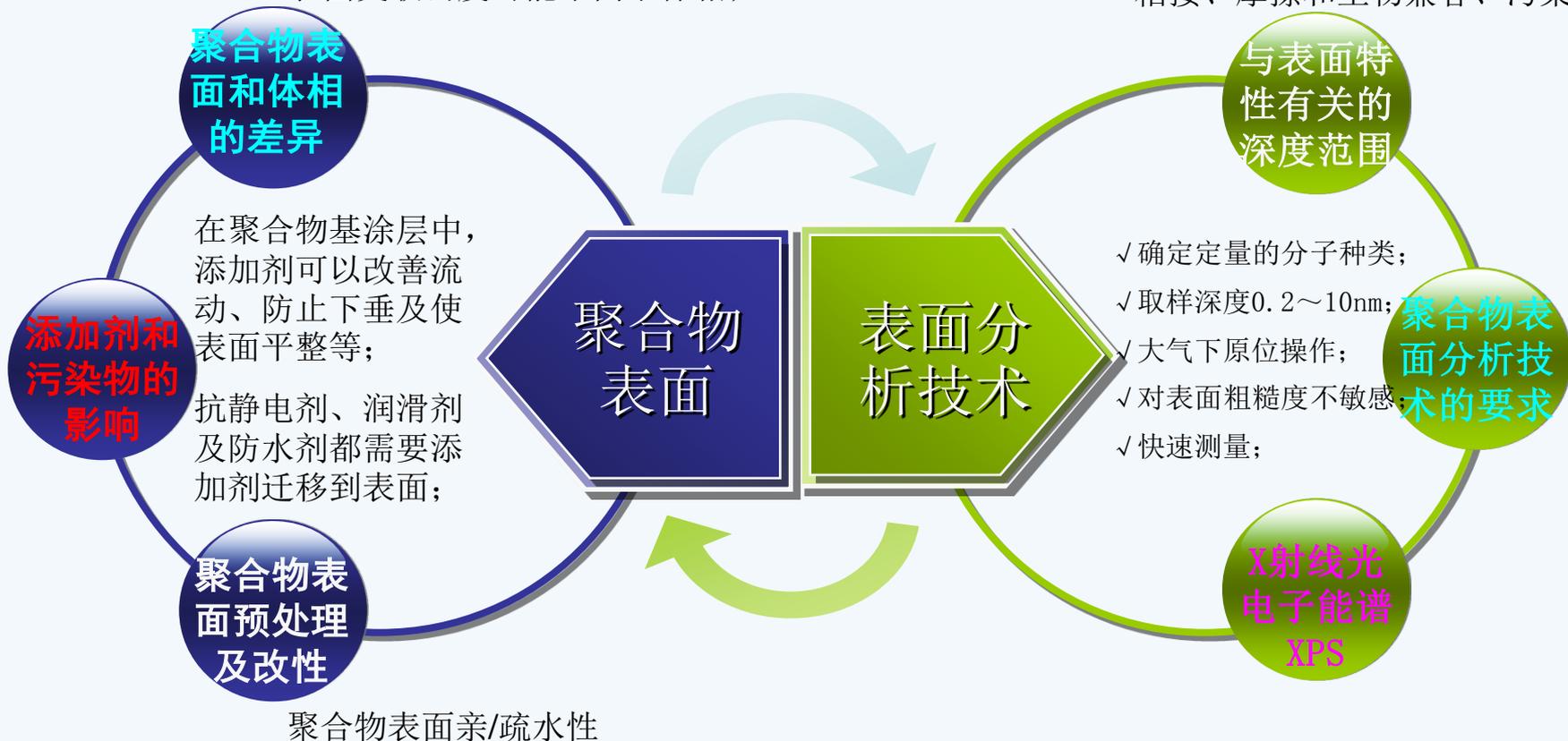
表面端基浓度、分子量分布和晶体/非晶比例不同于体相；

嵌段和接枝共聚物增强表面和体相差异；

表面交联密度可能不同于体相；

研究表明，浸润性为厚度约0.5~1.0nm单层膜所决定；

XPS、SIMS等适用于研究浸润、粘接、摩擦和生物兼容、污染等；



# X射线光电子能谱

- ▶ X射线光电子能谱（**XPS**，全称为**X-ray Photoelectron Spectroscopy**）是一种基于光电效应的电子能谱，它是利用X射线光子激发出物质表面原子的内层电子，通过对这些电子进行能量分析而获得的一种能谱。
- ▶ 这种能谱最初是被用来进行化学分析，因此它还有一个名称，即化学分析电子能谱（**ESCA**，全称为**Electron Spectroscopy for Chemical Analysis**）
- ▶ ——表面分析技术（一般信息深度<10nm）

XPS方法的基础是爱因斯坦光电定律，对于自由分子和原子，应有

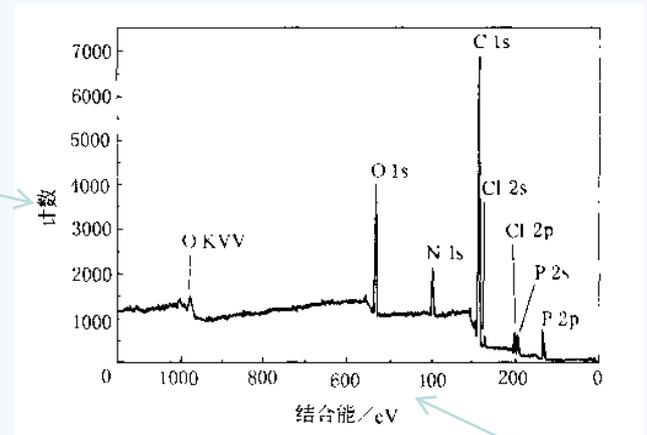
$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

式中

- $h\nu$  — 入射光子能量（已知值）
- $E_k$  — 光电过程中发射的光电子的动能（测定值）
- $E_b$  — 内壳层束缚电子的结合能（计算值）
- $\phi$  — 谱仪的功函数（已知值）

纵坐标: 电子数量

## XPS -- 谱学



横坐标: 电子能量

- 识别元素和元素的化学态
  - 表面的相对原子组成
  - 价带结构
-

对同一元素，  
当化学环境不同时，  
谱峰出现**化学位移**

根据不同峰的面积，  
可以进行不同化学  
结构的**定量分析**

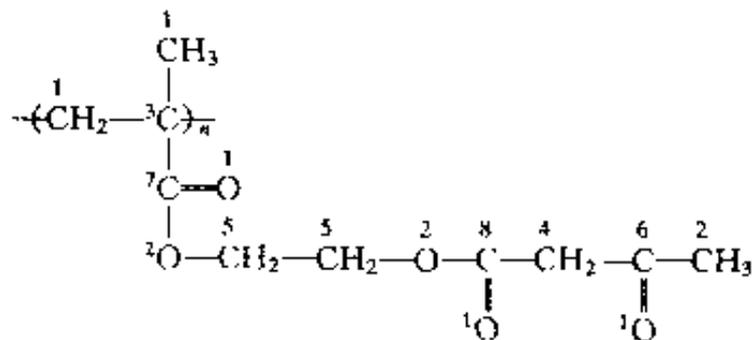
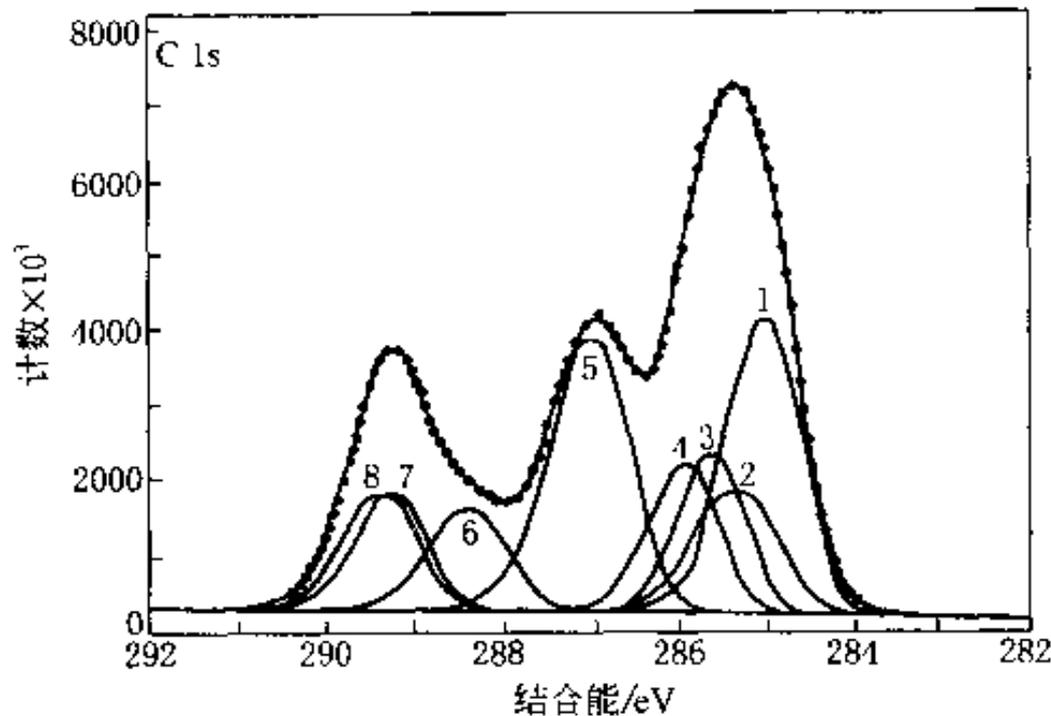


图 3.9 聚甲基丙烯酸（乙酰乙酸乙二醇）酯的 C 1s 谱各分峰对应于重复单元分子式中的碳原子标号，图中 7/8 两个分峰的相对次序不能确定 (Beamsom & Briggs, 1992a)

# XPS分析深度

根据Beer-Lambert 定律,表面强度衰减

$$I_s = I_0 e^{-d/\lambda}$$

$\lambda_i$  固体中电子的非弹性平均自由程

$I_0$  深度 $d$ 下发射的电子强度

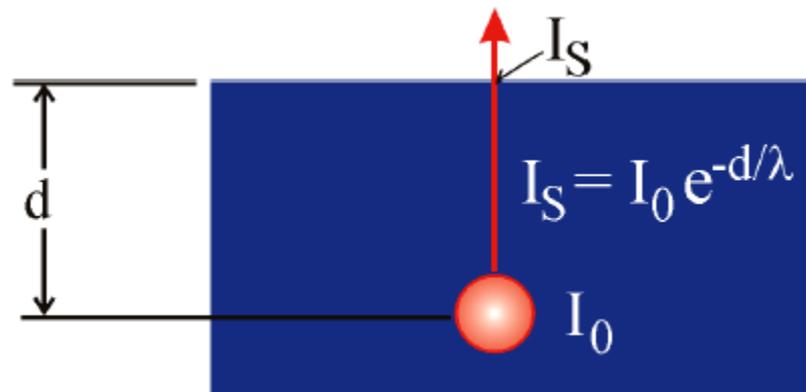
$I_s$  同一电子到达表面时的强度

通常

65%的信号来自小于 $\lambda$ 的深度内

85%的信号来自小于 $2\lambda$ 的深度内

95%的信号来自小于 $3\lambda$ 的深度内



- XPS分析深度定义为95%光电子被散射的深度  $d=3\lambda$
- 对于 $AlK\alpha$ ,  $\lambda$ 大多为 $1\text{nm} \sim 3.5\text{nm}$
- 所以,XPS的分析深度为 $3\lambda$ ,即 $3\text{nm} \sim 10\text{nm}$ .
- $\lambda$ 也可以粗略地用 $\sqrt{E}$  来估算

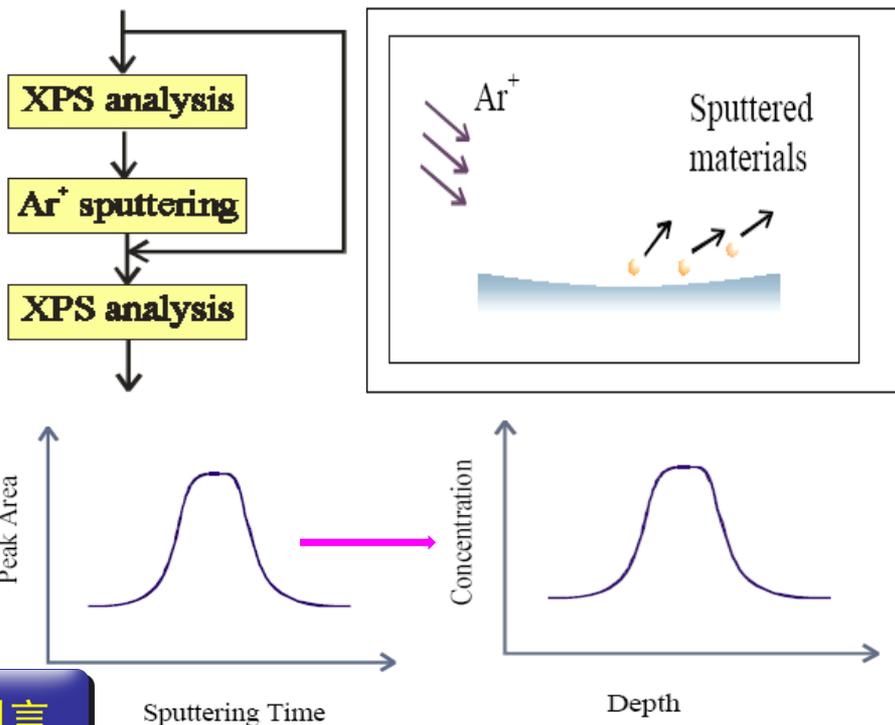
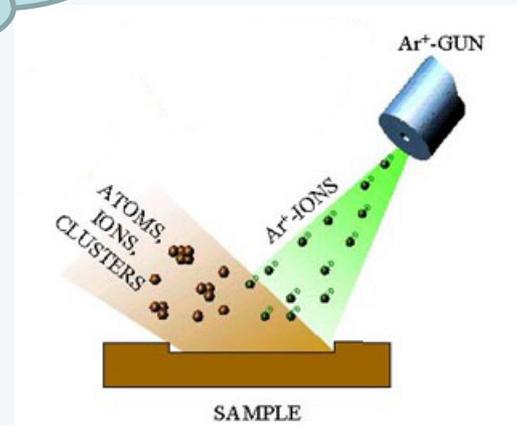
新型离子枪可以  
较好地解决问题

## 深度剖析

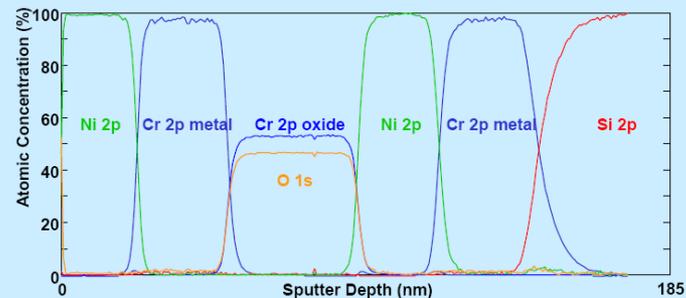
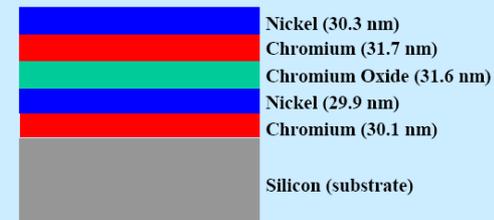
△ 损伤 离子溅射 ( $> 10\text{nm}$ )

应注意  
择优溅射问题  
还原效应问题  
表面粗糙度问题

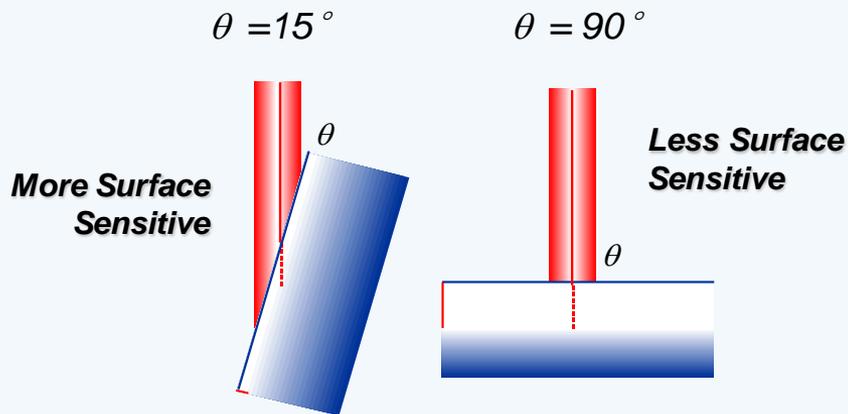
△ 非损伤 改变电子发射角度 ( $< 10\text{nm}$ )  
改变电子能量



### Depth profiling of a multilayer structure

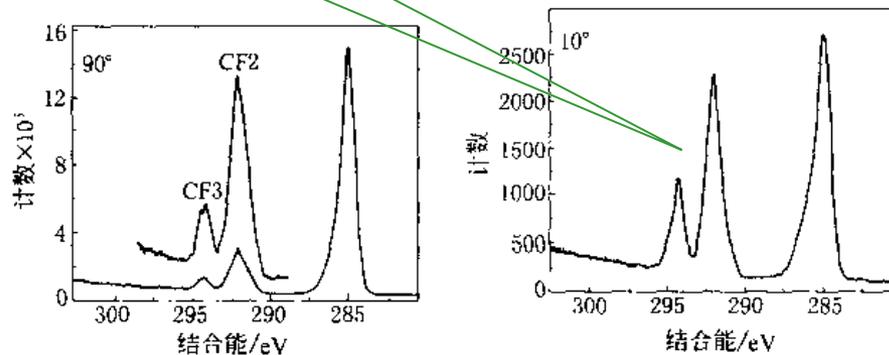


# 非损伤深度分析—变角 XPS



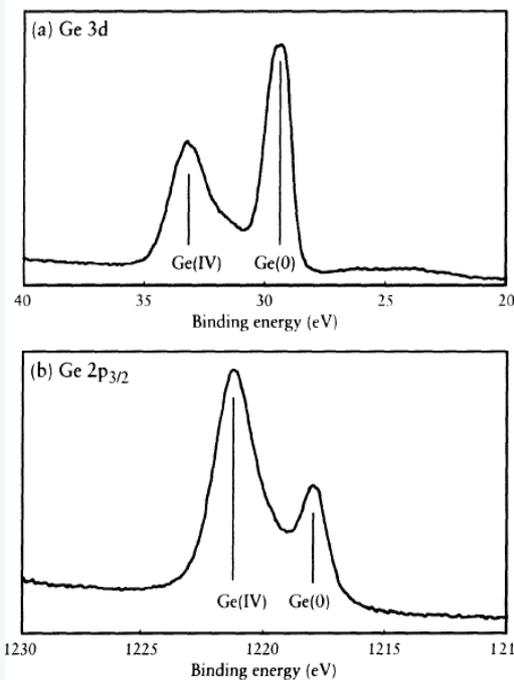
$Information\ depth = d\sin\theta$   
 $d = Escape\ depth \sim 3\lambda$   
 $\theta = Emission\ angle\ relative\ to\ surface$   
 $\lambda = Inelastic\ Mean\ Free\ Path$

表面含有更多的CF<sub>n</sub>



# 非损伤深度分析—变能量

分析深度随电子动能的变化



	Kinetic energy	Attenuation length
Ge 3d	1453 eV	2.8 nm
Ge 2p <sub>3/2</sub>	264 eV	0.8 nm

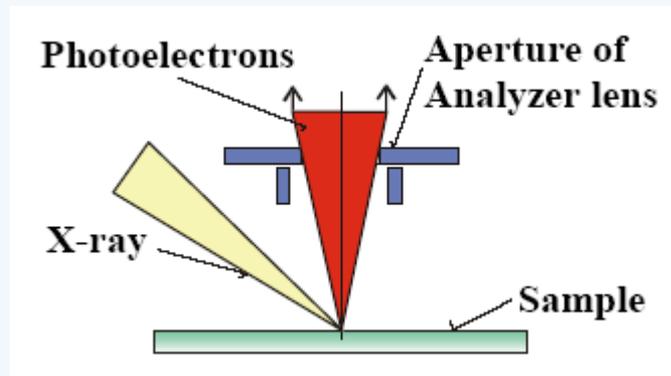
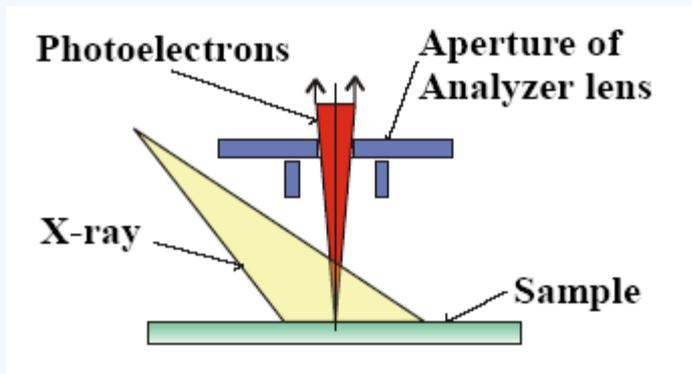
为了对聚合物的取样深度的变化有所认识，表中列出了一些元素能级和出射角的取样深度。

**表 2.3 XPS 取样深度与内能级结合能和出射角  
(相对样品表面) 之间的函数关系**

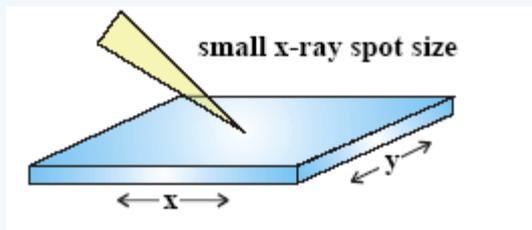
内能级	结合能/eV	取样深度 (95% 信息)/nm					
		Mg K <sub>α</sub>			Al K <sub>α</sub>		
		10°	45°	90°	10°	45°	90°
F 1s	686	0.8	3.4	4.8	1.1	4.5	6.3
O 1s	531	1	4.1	5.8	1.3	5.2	7.3
N 1s	402	1.1	4.7	6.6	1.4	5.7	8
C 1s	287	1.3	5.2	7.3	1.5	6.2	8.7
Si 2p	102	1.5	5.9	8.4	1.7	6.9	9.7

# 小面积和成像XPS

小面积XPS的两种方式:



成像XPS的3种技术:

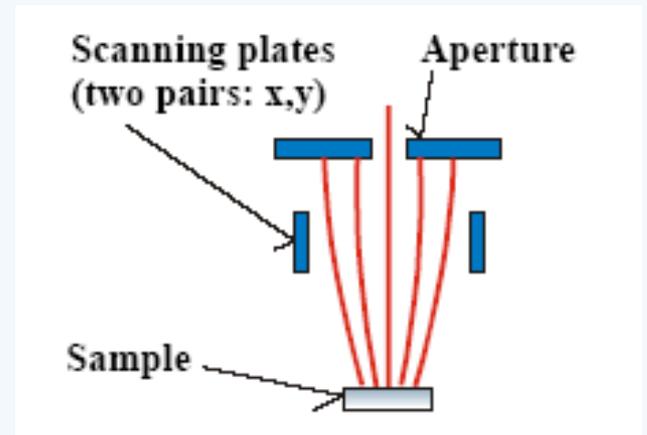
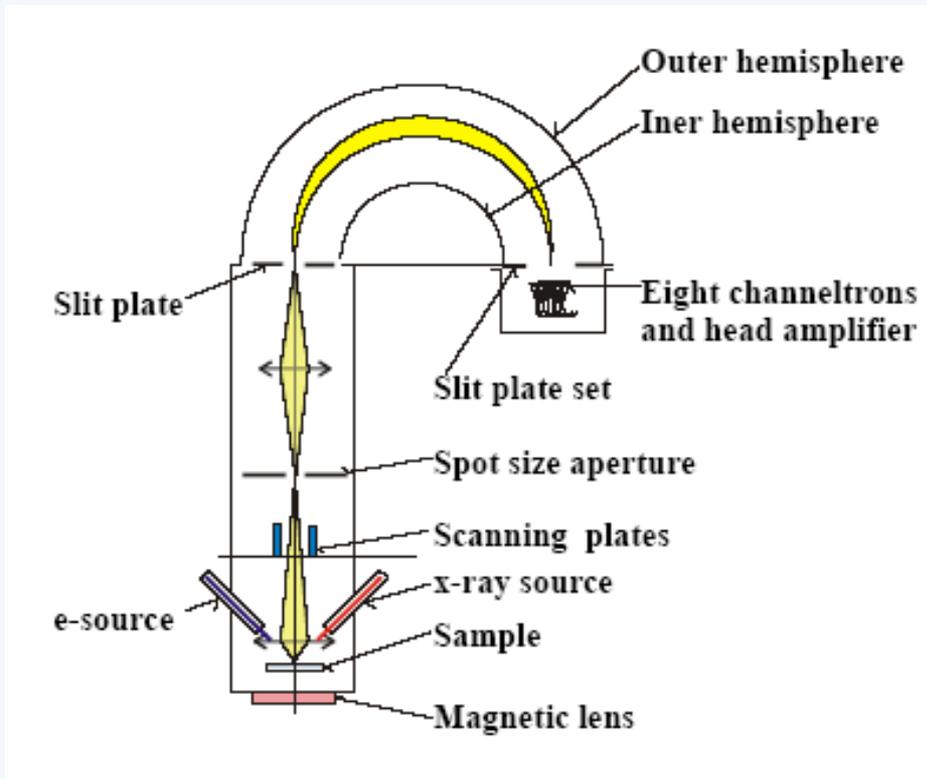


(1) XPS探针,通过移动样品台进行扫描成像:

**x,y** 位置对应光电子强度  
分辨: **~50 $\mu$ m**

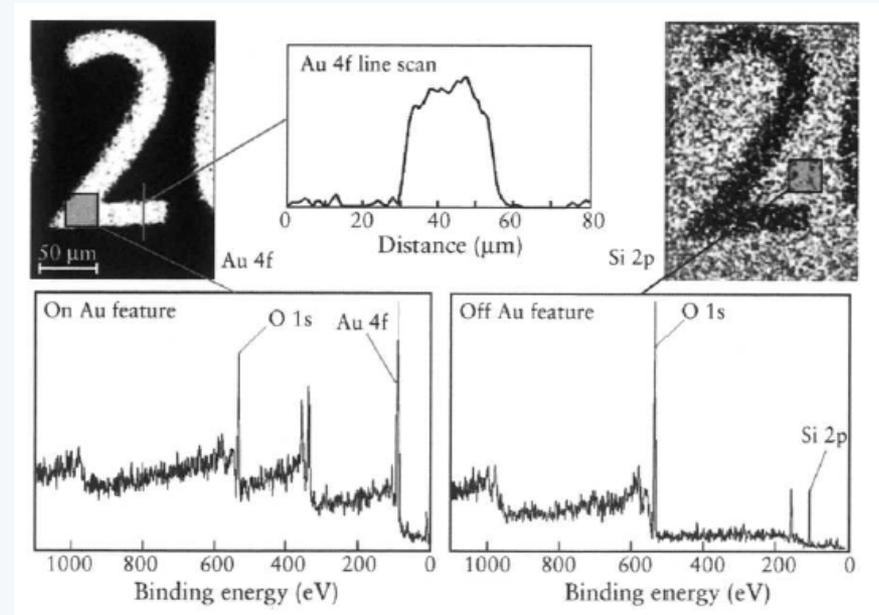
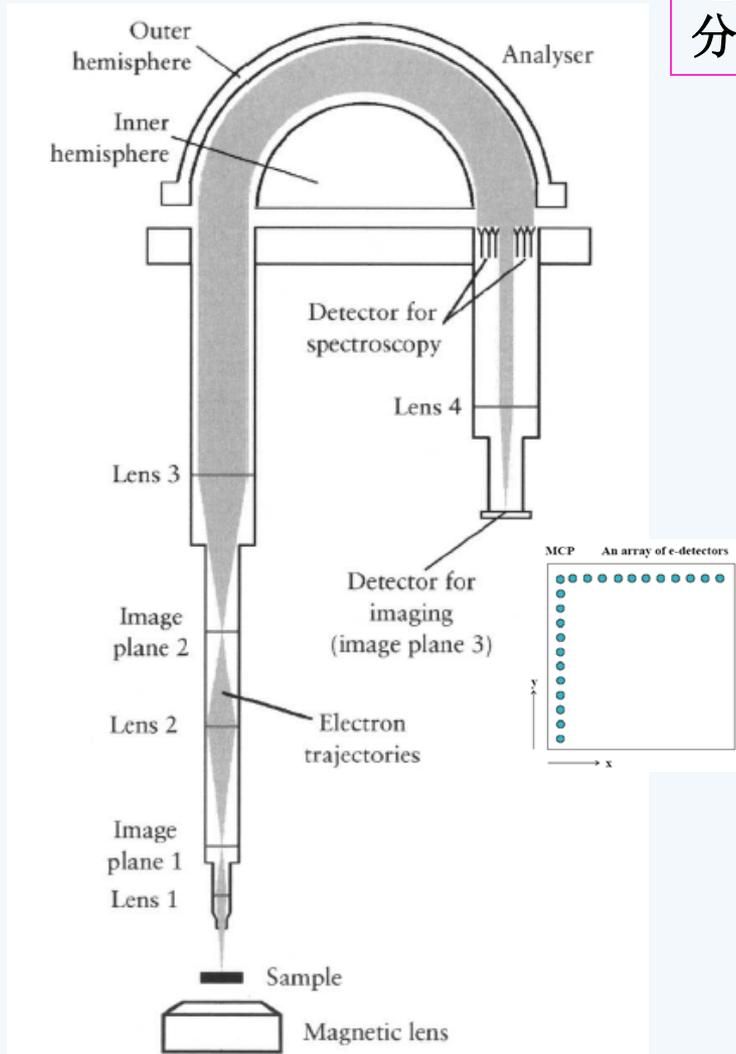
(2) 使用扫描板成像:

扫描的电压 对应于按时间顺序从不同点采集的光强度  
分辨:  $\sim 10 \mu\text{m}$



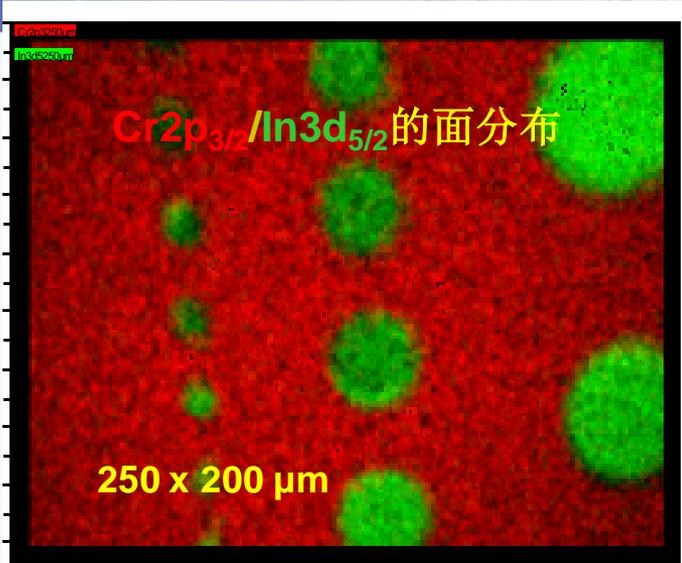
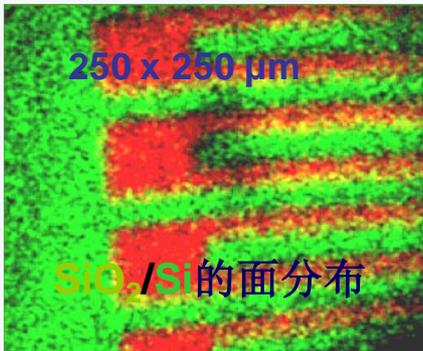
### (3) 用多通道板成像（平行成像）：

电子检测器 $x, y$  的位置对应于光电子强度  
分辨： $\sim 3\mu\text{m}$

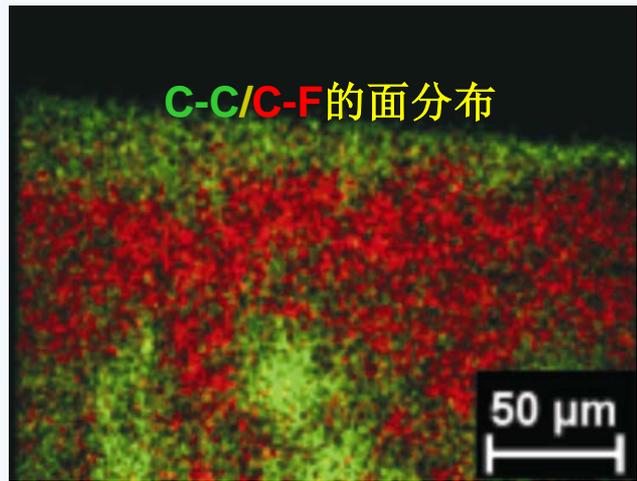
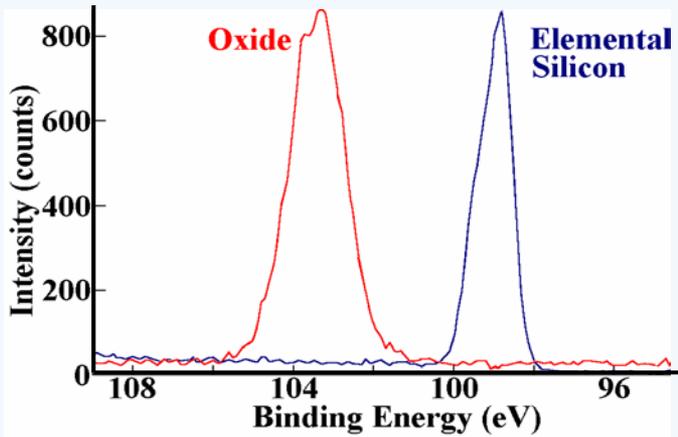


玻璃衬底上金图形特征的  
XPS平行成像

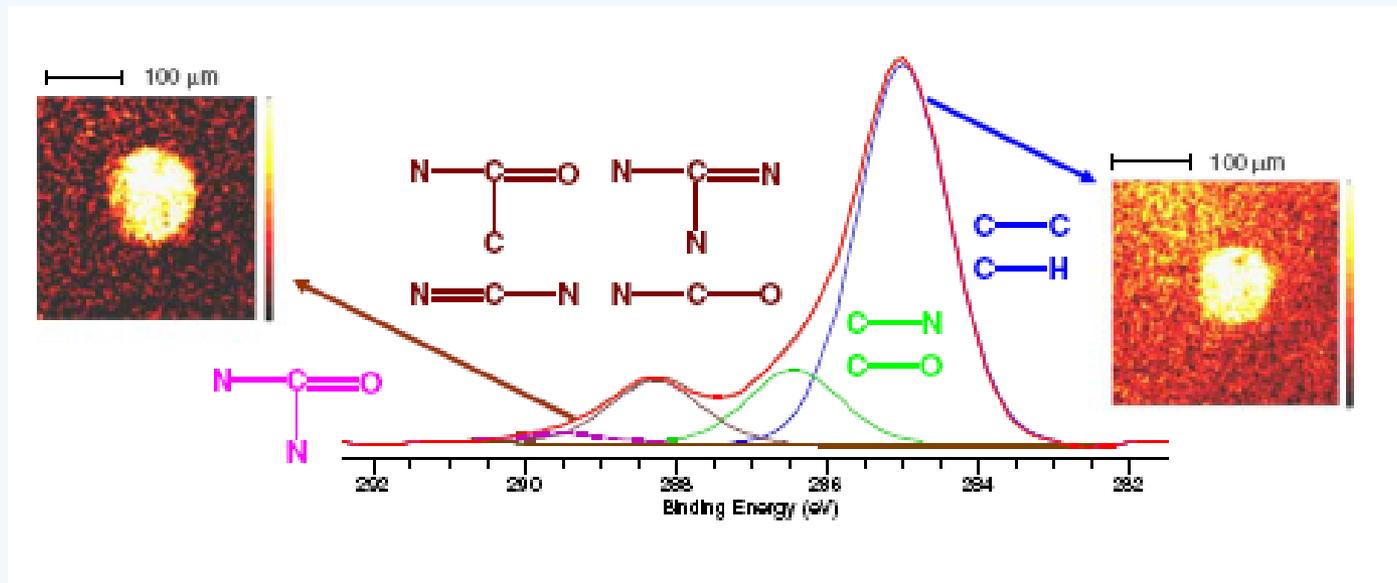
# 成像XPS



不同元素的XPS成像



同一元素不同化合态的XPS像



### C 1s 高分辨谱

右边的像是能量在285 eV时的XPS像

左边的像是能量在~288 eV时的XPS像

# X射线光电子能谱(XPS)——表面分析技术

定性分析——

表面元素组成

元素化学状态

定量分析——元素相对组成 ✓

在聚合物中应用

深度剖析——表面元素的相对含量随深度变化 ✓

XPS成像分析——表面元素及其化学态的浓度分布 ✓

新亮点——纳米薄膜厚度测量???

# 内容



一、引言

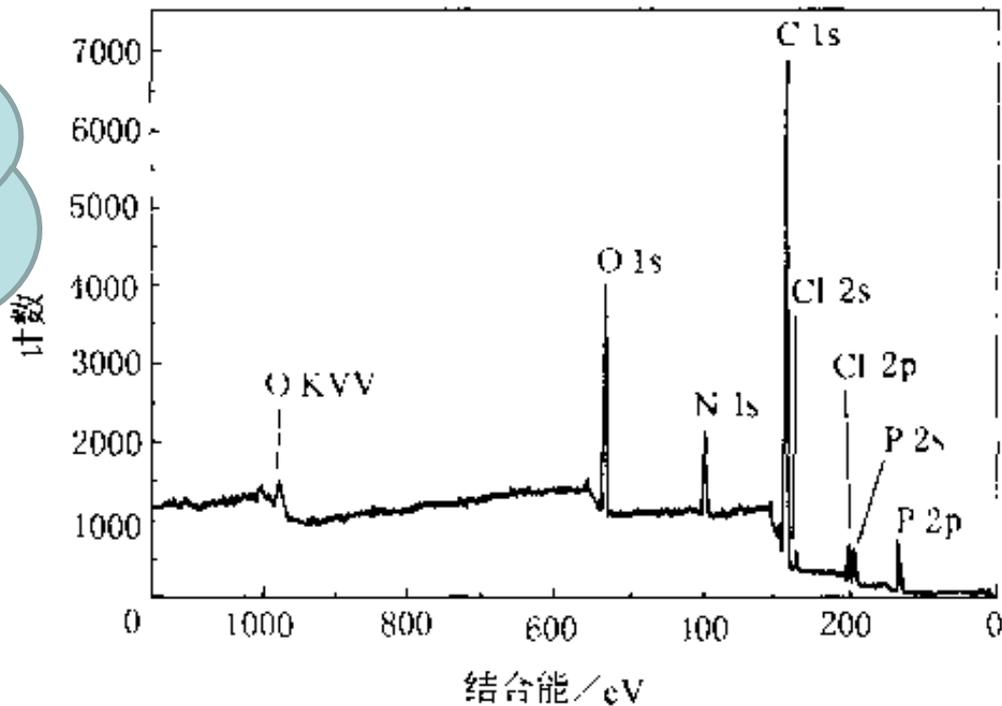
二、常规XPS应用

三、变角XPS应用

四、成像XPS应用

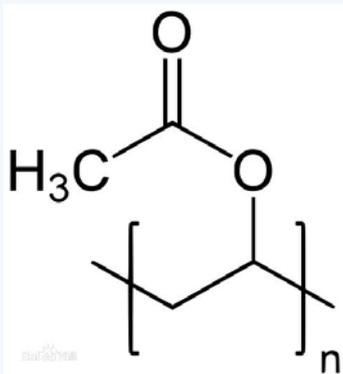
# 全扫描谱——元素定性分析

聚合物中常见的元素：  
C、N、O、S、P、Cl、F等



单色化 Al K<sub>α</sub> 射线激发的聚苯氧基磷嗪的 XPS 谱

# 聚乙酸乙烯酯



**Table 1** Poly(vinyl acetate): *FWHM* (eV) of core-line components. See Figure 13

Sample	C 1s				O 1s	
	1	2	3	4	1	2
Thin film on silicon	0.96	1.10	0.95	0.88	1.12	1.30
Thick film on glass	0.99	1.06	1.04	0.96	1.24	1.32

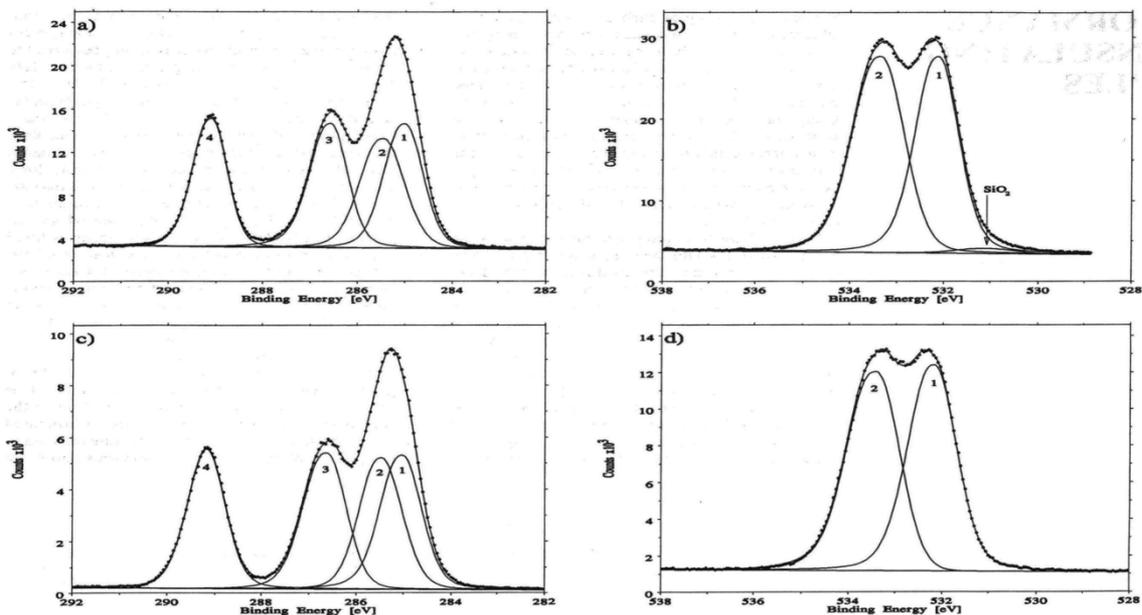
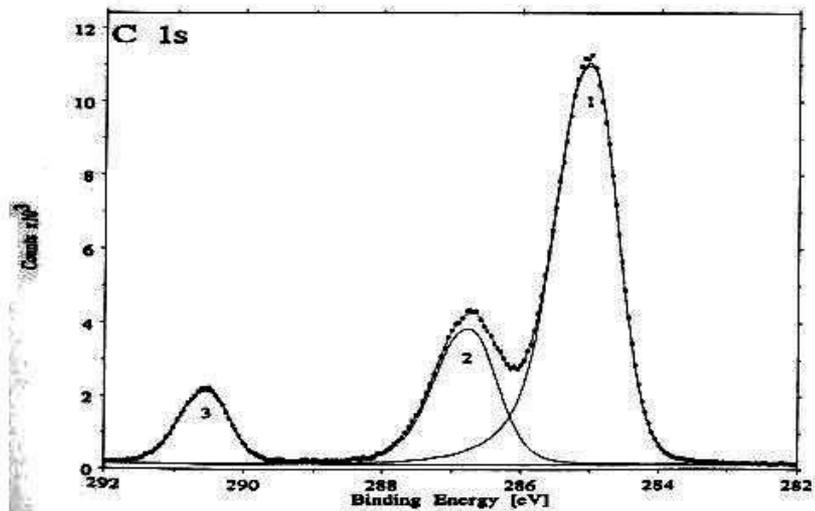
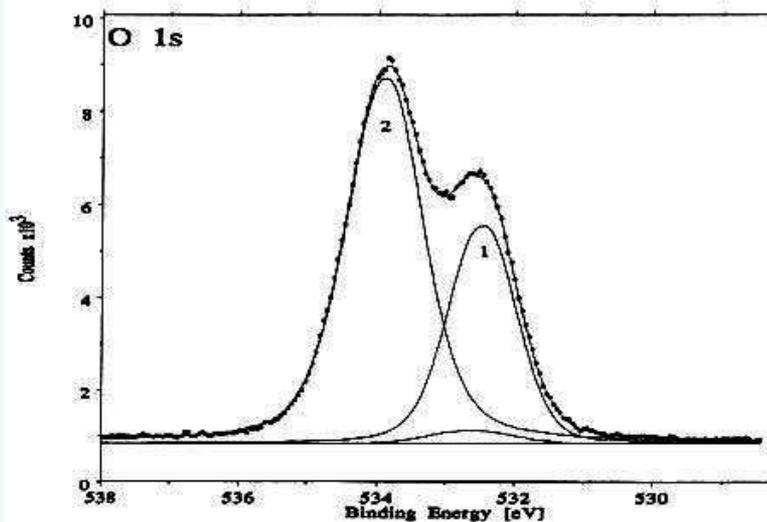
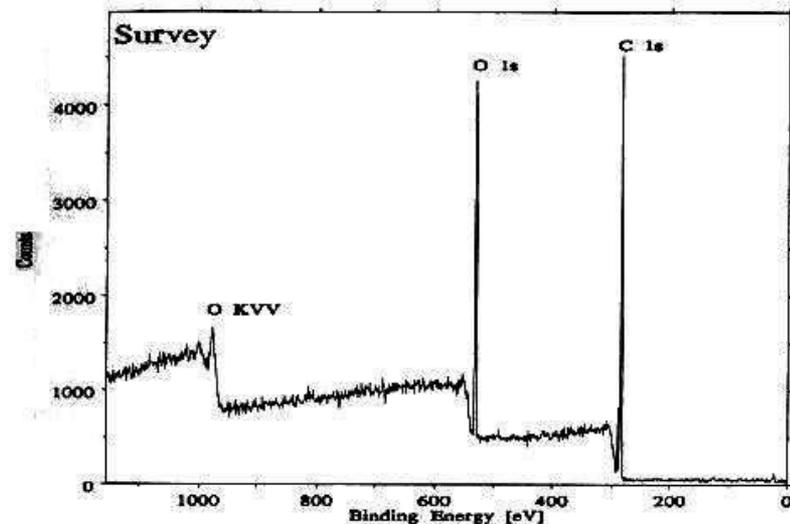
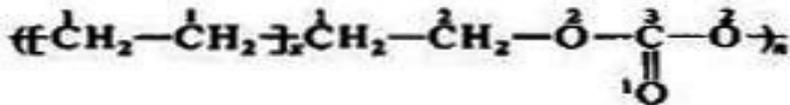


Figure 13. Poly(vinyl acetate). *PE* = 150 eV, *w* = 0.5 mm, *AT* = 25 min per region. (a) C 1s, (b) O 1s. Thin film on silicon, spin cast from ca 0.04% (w/w) solution in  $\text{CHCl}_3$ . X-ray source power = 2.8 kW,  $\Theta = 5^\circ$ , electron flood gun off. (c) C 1s, (d) O 1s. Thick film on glass, spin cast from ca 4% (w/v) solution in toluene. X-ray source power = 1.4 kW,  $\Theta = 45^\circ$ , electron flood gun on.

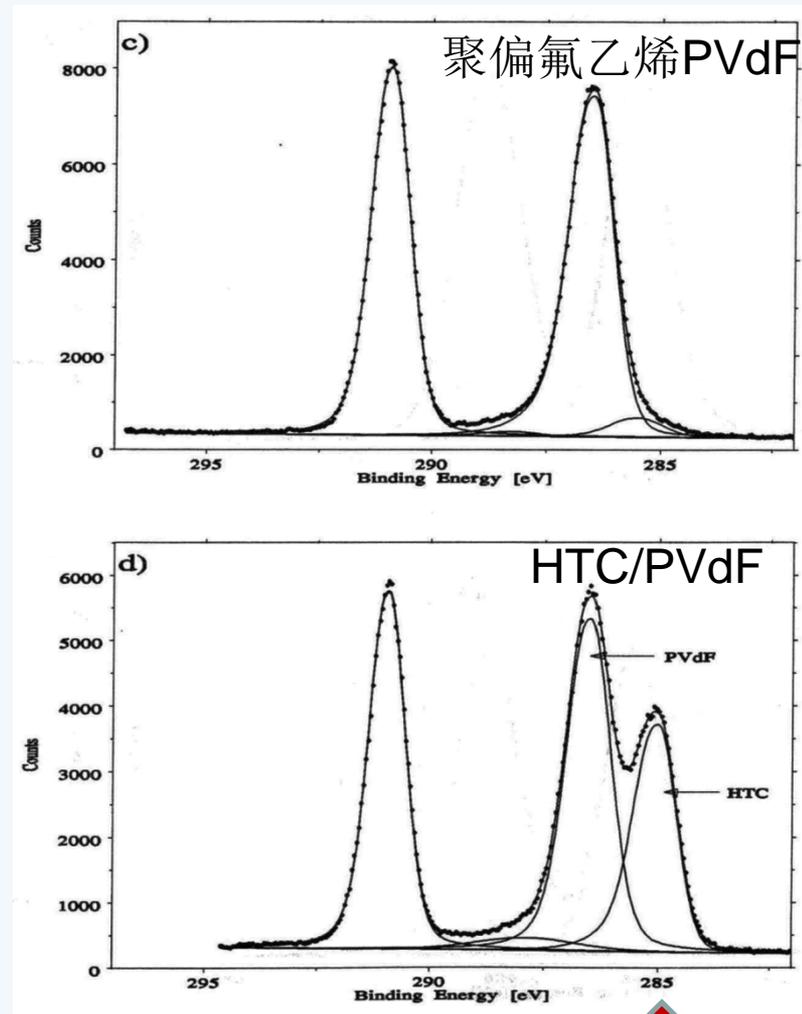
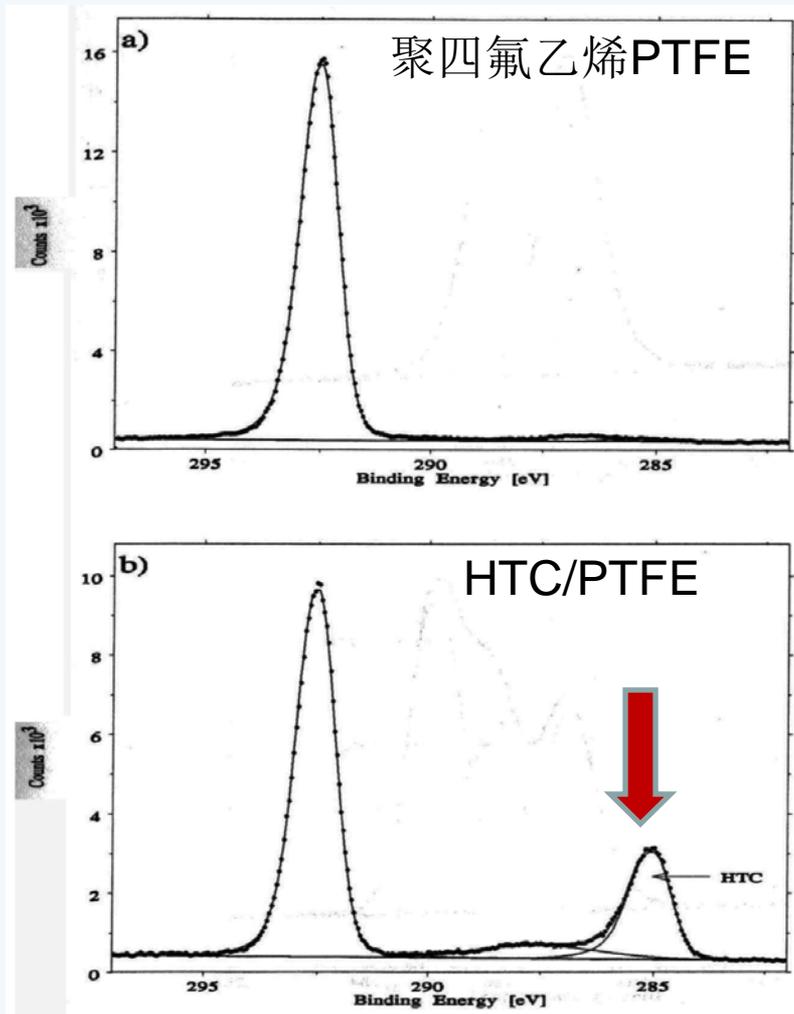
# 聚烷基碳酸酯

Poly(alkyl carbonate) (PAC)

	C 1s			O 1s	
	1	2	3	1	2
BE (eV)	285.00	286.76	290.35	532.44	533.88
FWHM (eV)	1.06	1.08	0.88	1.17	1.33
Area (%)	67	23	10	36	64
A	0.15	0.10	0.10	0.07	0.03
m	0.86	0.78	1.00	0.76	0.69

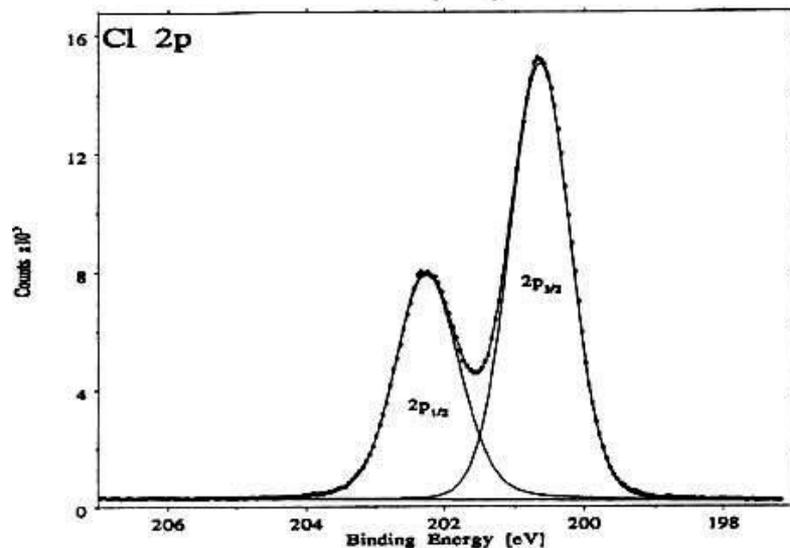
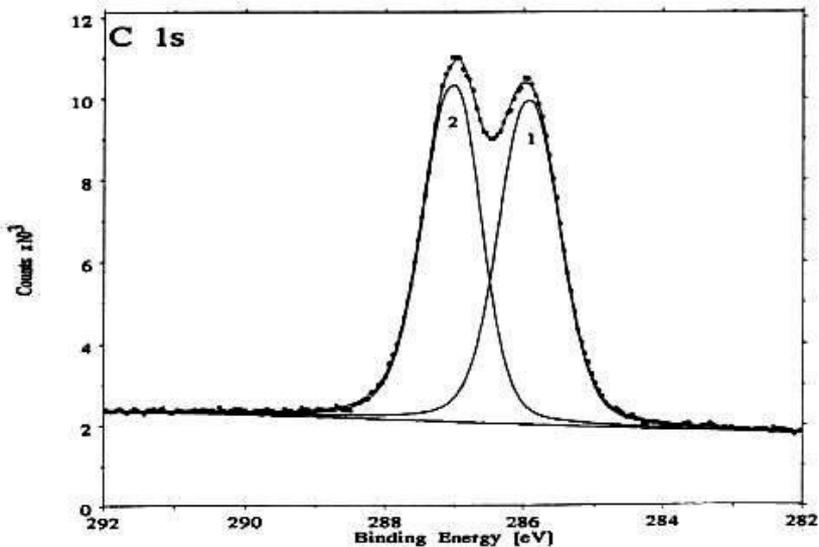
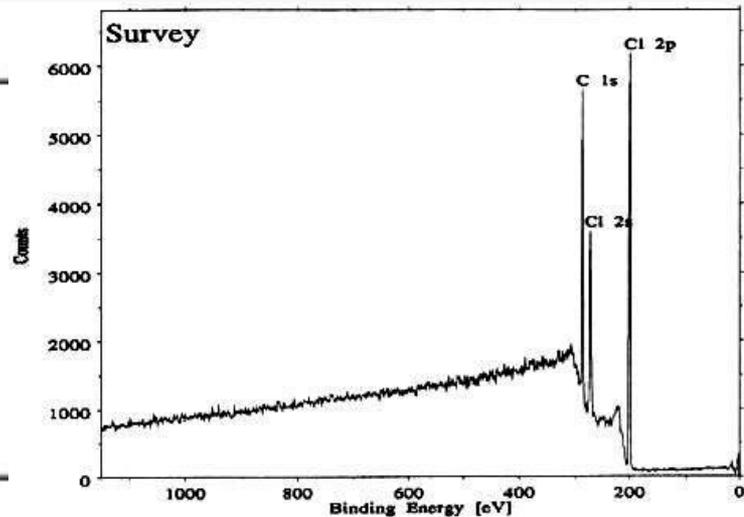


## 故意用正三十六烷 (HTC) 污染前后的C1s谱



**Poly(vinyl chloride) (PVC)**       $\text{-(}\overset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{HCl-}\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{H}_2\text{)-}_n$

	C 1s		Cl 2p <sub>3/2</sub>
	1	2	
<i>BE</i> (eV)	285.90	287.00	200.64
<i>FWHM</i> (eV)	1.03	1.01	1.03
<i>Area</i> (%)	50	50	
<i>A</i>	0.06	0.10	0.00
<i>m</i>	0.74	0.80	0.95





# 内容



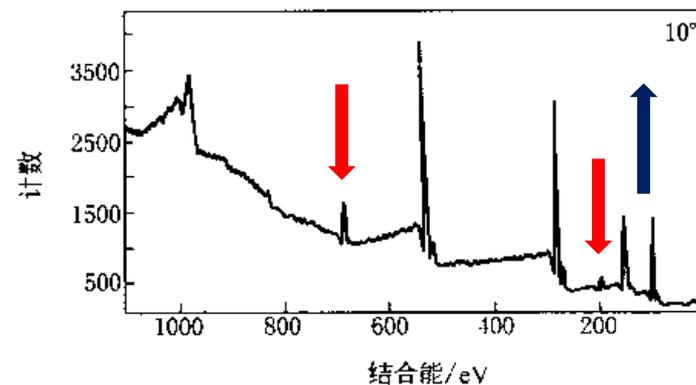
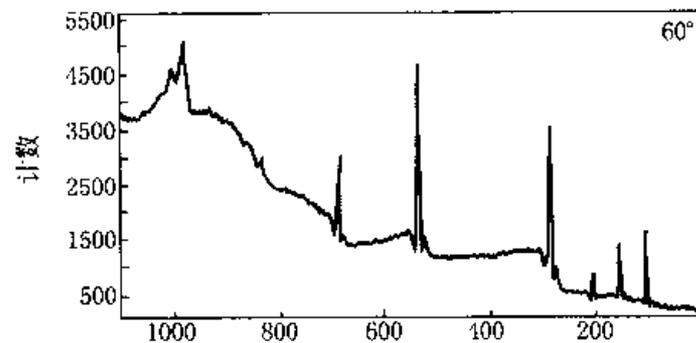
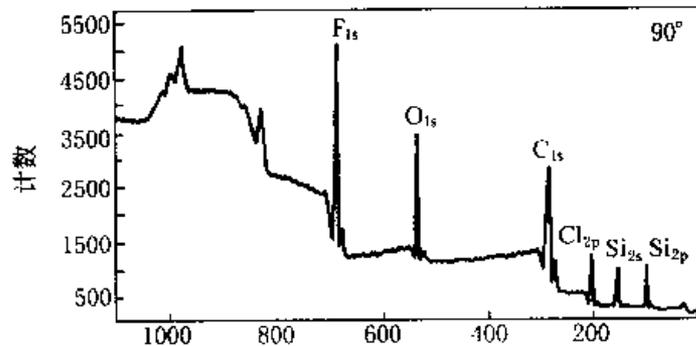
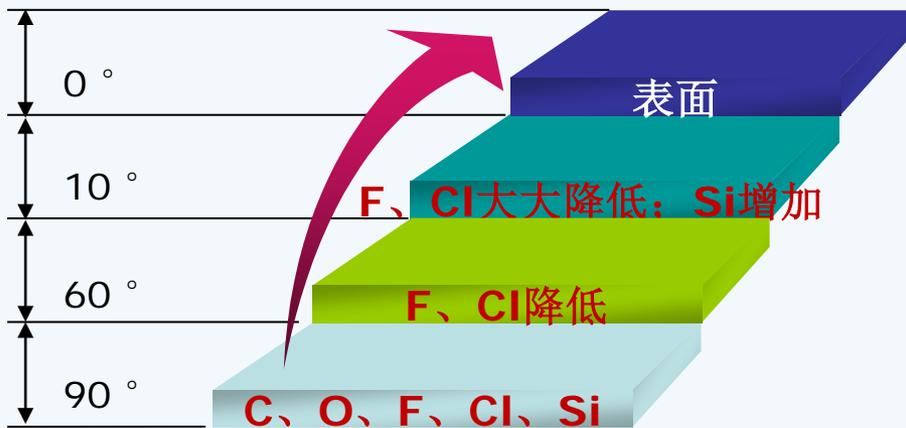
一、引言

二、常规XPS应用

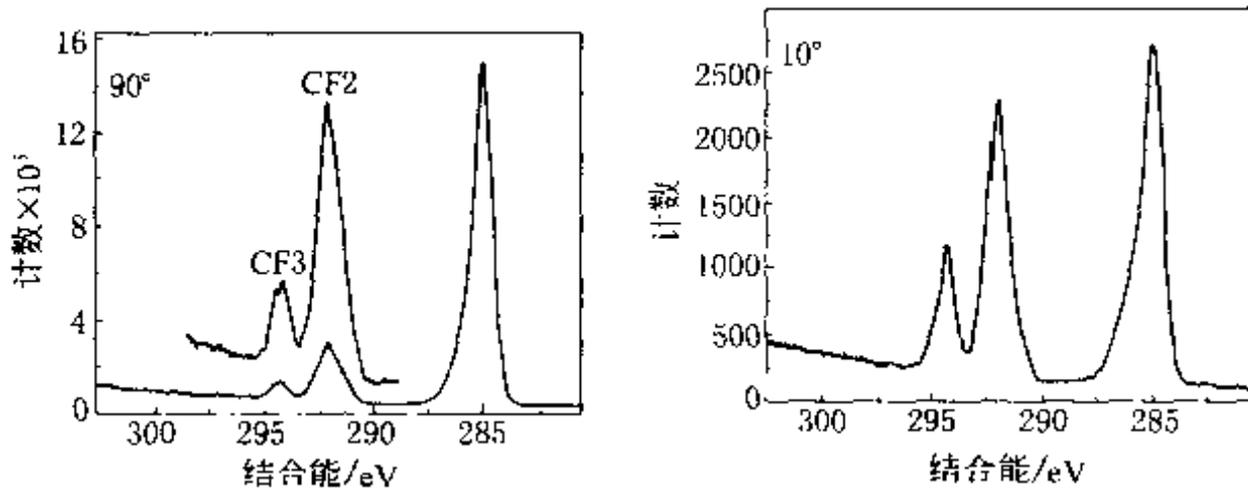
三、变角XPS应用

四、成像XPS应用

## 被聚二甲基硅氧烷污染的聚(乙烯- 一氯三氟乙烯)板表面的XPS谱



在相对表面的出射角为 90°、60°和 10°条件下，  
用 ARXPS 研究表面污染的实例



旋转涂敷在硅基片上的聚合物的 C 1s ARXPS 谱

聚合物的骨架为碳氢化合物，接枝悬挂一些终端基团为  $C_6F_{13}$  的直链。

90°

取样深度和  $C_6F_{13}$  单元的长度是同一个数量级，因此  $CF_3/CF_2$  谱峰强度比 (0.22) 接近计量比值 (0.20)。

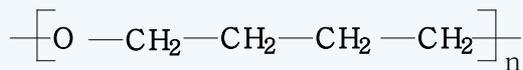
10°

※  $CF_2/CF_3$  两个谱峰的强度相对于  $CH_x$  (285eV) 谱峰明显增加，表明  $C_6F_{13}$  链高度有序，且平行排列 (垂直于薄膜表面)。  
 ※ 取样深度降低， $CF_3/CF_2$  比值增加到 0.36，突出了最外层  $CF_3$  的谱峰强度。

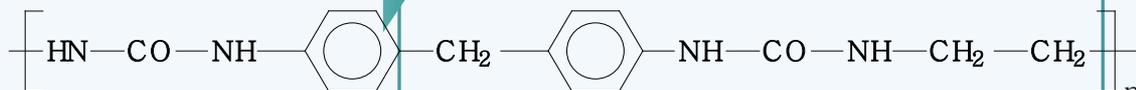
# 医用非均相高分子材料非损伤表面层结构分析

一种可以作为人工血管的新型非均相高分子材料，当其植入到人体内时，

其软段结构容易被人体吸收，结构为：



其硬段结构与人体相排斥，结构为：



表面富集软段结构的测量更有应用价值。为了检测材料表面10nm以内的结构信息，又不损伤材料表面，采用变角XPS技术进行样品的非损伤层结构分析是有效的。

## 软段富集的材料在医学上更具应用价值

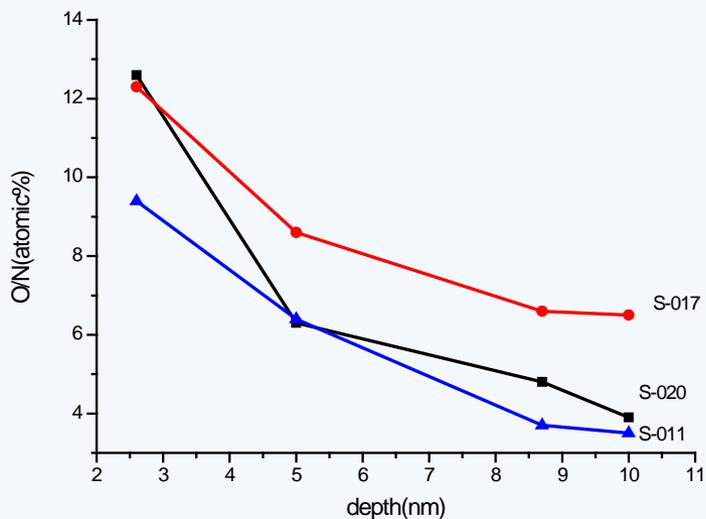
随分析深度从  
10nm降低到  
2.6nm，O:N原子  
比增加了约3倍

1.

表明含O的结构  
富集于表面，含  
N的结构则较多  
地存在于内层。

2.

根据软硬段的结  
构，说明软段在  
表面富集。



O/N原子比随深度变化曲线

不同出射角的信息深度及O/N原子比

$\theta$ ( $^{\circ}$ )	深度 (nm)	O/N原子比		
		S-020	S-017	S-011
90	10	3.9	6.5	3.5
60	8.7	4.8	6.6	3.7
30	5	6.3	8.6	6.4
15	2.6	12.6	12.3	9.4



# 内容



一、引言

二、常规XPS应用

三、变角XPS应用

四、成像XPS应用



## 聚合物薄膜

在微电子和液晶显示等领域中的应用日益增加，其结晶行为对它的性质和形貌有重要的影响。  
球晶是结晶高聚物最常见的结晶形态。

## 聚 $\epsilon$ -己内酯/聚氯乙烯球晶表面的XPS研究 研究背景

聚 $\epsilon$ -己内酯(PCL)中加入与它相容的聚氯乙烯(PVC)时可以形成环带球晶

体系分为:

- \*结晶的PCL相
- \*PCL / PVC非晶混溶相

PCL / PVC膜的形貌和组成表征分析

- √ 偏光显微镜
- √ 原子力显微镜
- √ 变角XPS等
- ? 对PCL / PVC膜表面的元素分布的成象XPS研究尚无报道

## 研究结果

### 常规XPS分析技术

全扫描谱检测到碳、氧、氯三种元素，表明膜表面含有PCL和PVC

O1s谱，533.1 eV和531.8 eV，面积比约为1:1，分别对应于PCL中的单键氧和双键氧

C1s谱，有多种化学环境的碳存在根据PCL和PVC的化学结构，应有六种，不同碳原子原子百分比

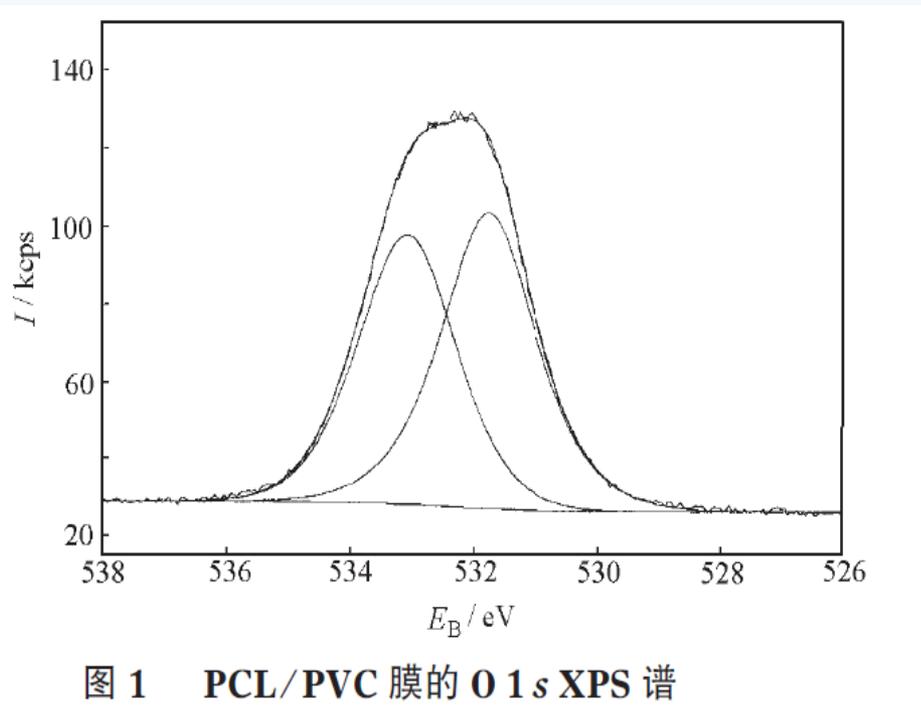
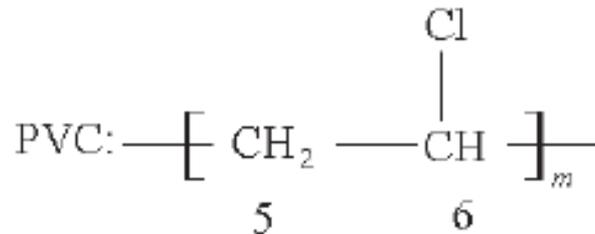
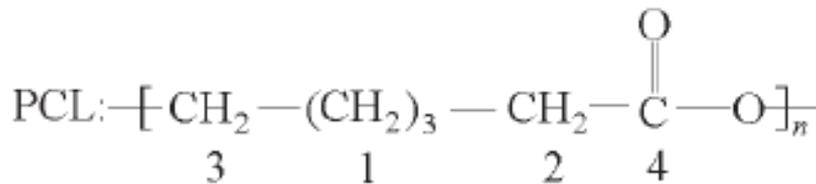


图1 PCL/PVC膜的O 1s XPS谱



## PCL在膜表面富集

用不同碳原子百分比进行计算，**PCL与PVC**的表面质量比约为**15.4:1**

用代表**PCL**和**PVC**特征的氧与氯的相对含量来确定共混膜表面**PCL**与**PVC**的相对含量约为**14.5:1**

> 原料中的**9:1**

说明**PCL**在**PCL / PVC**膜表面的相对含量比体相中大，即**PCL**在膜表面富集

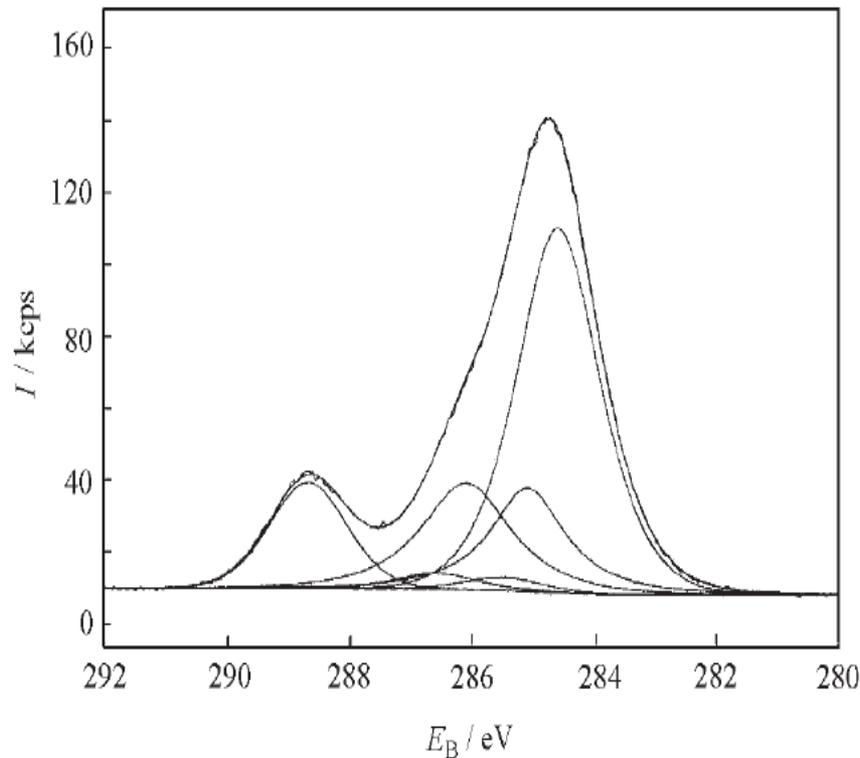


图2 PCL/PVC膜的C 1s XPS谱

Table 1 C 1s binding energy and atomic ratio for C atoms with different chemical environment in PCL/PVC film

Carbon No.	1	2	3	4	5	6
$E_B/eV$	284.6	285.1	286.1	288.7	285.5	286.6
Atomic ratio (%)	51.0	14.8	17.2	13.2	1.6	2.2

## 成像XPS分析技术

### PCL / PVC膜的表面组成分布

光学像表明在球晶之间存在宽度为±几微米的球晶边界

PCL/PVC膜表面Cl<sub>2p</sub>的XPS像，亮处表示氯的存在，越亮表示氯浓度越高

与球晶边界对应的位置显然较亮，在球晶内部亮度较小且基本均匀。表明含氯的PVC在球晶边界富集。

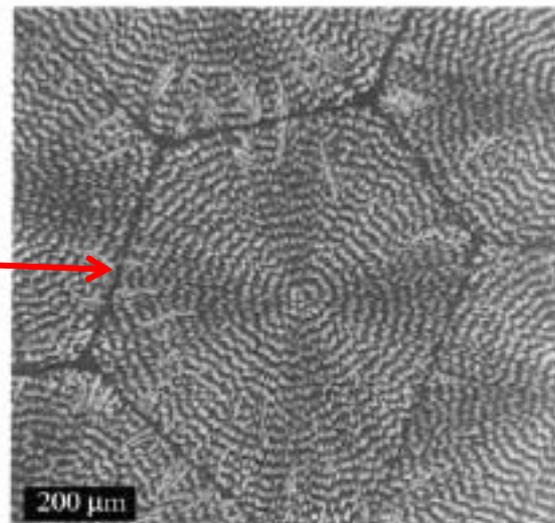


图 3a PCL/PVC 球晶的偏光显微镜图片

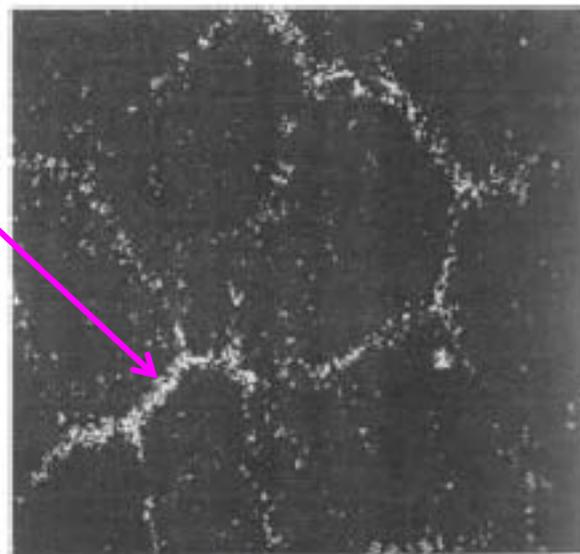


图 3b PCL/PVC 膜的 Cl<sub>2p</sub> XPS 像

## PVC在球晶边界富集

跨越球晶的Cl<sub>2</sub>p XPS像球晶边界线扫描图，可见在球晶边界处PVC平均浓度比球晶内部高约**10倍**，且估计球晶边界的宽度约为**15μm**。

由于XPS像空间分辨率为3μm，观察不到球晶内部PCL、PVC相分离的分布像，可用偏光显微镜和原子力显微镜观察

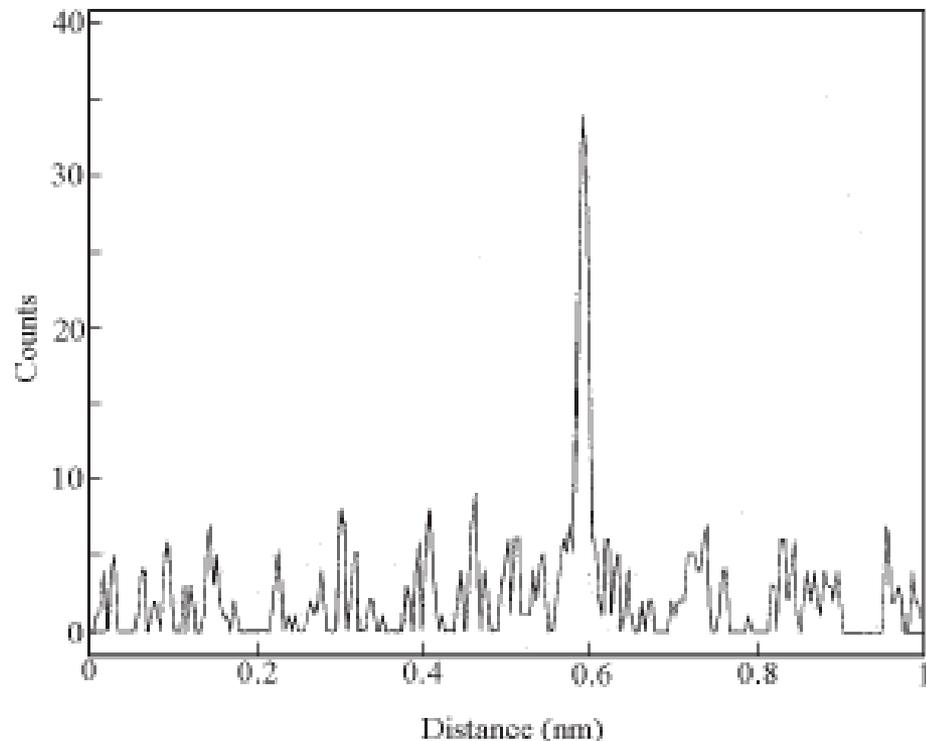


图 4 跨越球晶的 Cl<sub>2</sub>p XPS 的线性扫描图

## •小结

可以推测，在溶液滴在载玻片上后，PCL开始结晶，不结晶的PVC被排除在球晶的生长前沿，并在球晶边界处富集，而球晶内部直有浓度很低的PVC存在。



# 小结

## XPS

### 化学态成像

表面分析  
( $< 10 \text{ nm}$ )

深度分析

定性分析

定量分析

损伤深度分析

非损伤深度分析

元素组成分析

化学态分析

在聚合物中应用



# Thank You !

