

冷等离子体表面改性设备的研制*

胡建芳 郭淑静 李和利 马岩 钱露茜

(中央民族学院物理系,北京 100081)

本文介绍了一个新的冷等离子体表面改性设备,它集辉光放电和电晕放电于一体,可根据研究工作需要,采用不同的放电形式和工作气体,可满足材料表面改性的机理性研究和大批量产品开发的需要,实验结果表明,该设备结构合理,性能可靠。

近一二十年来,冷等离子体材料表面改性的研究蓬勃发展,并在金属材料、半导体材料或高分子材料等方面都取得令人满意的结果。按冷等离子体产生的机制来说,等离子体表面改性设备可分为辉光放电和电晕放电两种,它们对材料表面改性的效果不同,改性的机理也不尽相同。为了拓宽等离子体改性设备的使用范围,弥补两类设备的不足之处,减少设备的经费开支,我们研制出一种集辉光放电和电晕放电于一体的等离子体改性设备,它既可采用辉光放电,也可采用电晕放电来进行材料表面的改性。它可用于聚合物表面的处理,有机单体的等离子体聚合,有机膜或无机膜的沉积等。本文将给出设备的工作原理、结构和改性的实验结果。

一、设计思想和仪器的结构

冷等离子体是通过气体放电(辉光放电或电晕放电)而产生的导电气体,其中含有大量的电子、离子、激发态原子、分子和各类自由基等活性粒子。它们和材料表面相互作用,引起材料表面复杂的物理和化学变化,如解吸、裂解、溅射、刻蚀、聚合、交联等,从而改变了材料表面的化学组分和化学结构,或引进一些极性基团,使材料表面的性能获得优化。

辉光放电和电晕放电均属于自持放电,辉光放电是低气压气体放电(几 Pa 至几 kPa),具有显著的阴极位降所表征的电位分布。其能量馈给方式为电容耦合或电感耦合。本设备采用电容耦合式能量馈给。它既可进行无极辉光放电(只用外电极),也可进行有极放电,即只要将

电晕放电的电极改换一下就成为辉光放电的内电极,也可根据工作需要,同时用外电极和内电极。电晕放电是在约一个大气压和较高的电压(5—20kV)下进行的,放电电场极不均匀,即其中至少有一个放电电极的曲率半径和极间距离相比较非常小。通常电晕放电都是在大气中进行的,因而难以确定对某种材料究竟是大气中哪一种成分起主要作用,尤其是当希望研究 NH_3 , Ar , H_2 等类气体的改性效果时就根本不可能了。为此,本设备对此作了有益的改进,可在本底真空达到 4Pa 之后充以不同的工作气体,从而可以满意地进行工作气体的作用机理和作用效果的研究。

反应室的设计是整个设备的核心,除了需要保持一定的真空度之外,还需要考虑和外加电源匹配。对于辉光放电而言,电源可以是直流、中频、射频或微波。反应室尺寸的设计和工作气体、工作气压、电源频率、极间电场强度等因素有关。考虑反应室尺寸的基本出发点是:

(1) 等离子体中的活性粒子在电场作用下尽可能获得更多的能量,即这些活性粒子有尽可能大的活动空间,除相互之间必要的能量交换(弹性碰撞和非弹碰撞)之外,还要尽可能少地与反应室器壁碰撞,以免损失能量。

(2) 反应室在真空状态下要有承受外界大气压的机械强度。

假定我们采用的工作气体是 O_2 , Ar , N_2 等,工作气压在 10—50Pa 之间,电源频率为

1) 国家自然科学基金资助项目。

13.56MHz, 若考虑无极辉光放电, 外电极间平均电场强度为 30V/cm, 那么根据下列计算可推导出满足上述条件的反应室的最佳尺寸。

带电粒子在电场作用下的定向运动速率 U 和带电粒子本身的迁移率 K 及所加电场 E 有关:

$$U = KE. \quad (1)$$

当电场 E 和工作气压的比值 $E/P < 4.5(V \cdot cm^{-1} \cdot Pa)$ 时, 即可看成是在弱电场的放电条件下, 离子的运动速率 U_i 和外加电场 E 成线性关系, 即在一定的 E/P 范围内离子的迁移率 K 对特定的离子来说是一个常数。Ar⁺, N₂⁺, O₂⁺, O₂⁻, H⁺ 等几种离子在本身气体中的迁移率可查表^[1]。为此我们可以计算出上述几种离子在 $E = 30V/cm$ 电场中的运动速率, 以及在改变电场方向的半周期内的运动距离, 如表 1 所示。

表 1 几种离子在电场中的运动速率 U_i 和距离 X_i

离子	$U_i(cm/s)$	$X_i(cm)$
Ar ⁺	3.6×10^4	1.33×10^{-3}
N ₂ ⁺	6.0×10^4	2.22×10^{-3}
O ₂ ⁺	3.0×10^4	1.11×10^{-3}
O ₂ ⁻	4.2×10^4	1.55×10^{-3}
H ⁺	33.6×10^4	12.43×10^{-3}
H ₂ ⁺	30.0×10^4	11.10×10^{-3}

由此可见在电源频率为 13.56MHz 工作条件下, 在电场改变方向的时间间隔内, 离子在电场方向移动的距离非常小, 可以认为它们是静止不动。但电子的情况就大不相同了, 只有在很弱的弱电场条件下, 电子迁移率 K_e 才是常数, 一般情况下 K_e 是 E 的函数, 电子的迁移率 K_e 表达式为

$$K_e = \left(\frac{f}{2}\right)^{1/4} \left(\frac{e\lambda_e}{m_e E}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

其中 f 是电子与中性粒子碰撞一次时的能量损失率, 它是 E/P 的函数, λ_e 是电子的平均自由程, e 是电子所带电荷, m_e 是电子质量, 电子的运动速率 U_e 和电场 E 是非线性关系。根据计算可知, 在现有电场和工作气压条件下, 电子在 Ar, O₂ 和 N₂ 等气体中的运动速率一般在 $(1-3) \times 10^8 cm/s$, 因此电子在电场改变方向半周期内的运动距离 $X_e \sim 5-10cm$, 所以在

物理

考虑反应室的尺寸时, 可把离子作为静止的背景, 仅考虑电子的运动。如果反应室的尺寸不小于 X_e , 则电子在反应室中将发生振荡, 从而可从电场中获得较大的能量。而当反应室尺寸小于 X_e 时, 电子就会频繁地碰壁而损失能量。当然, 电场大小和反应室尺寸也有关系: 对同一电源, 反应室尺寸减小, 则 E 势必增加, X_e 也相应增加。由此可见, 反应室尺寸宜大一些为好, 但同时也要考虑到反应室承受大气压的机械性强度。如果反应室直径为 $\phi 230mm$, 则要承受约 450kg 的大气压力。反应室承受这么大的大气压力, 除要求玻璃反应室本身有一定的机械强度外, 还要采取措施减少对反应室本身的压力。我们采用四根不锈钢支柱来分担对反应室的大气压力, 如图 1 所示。

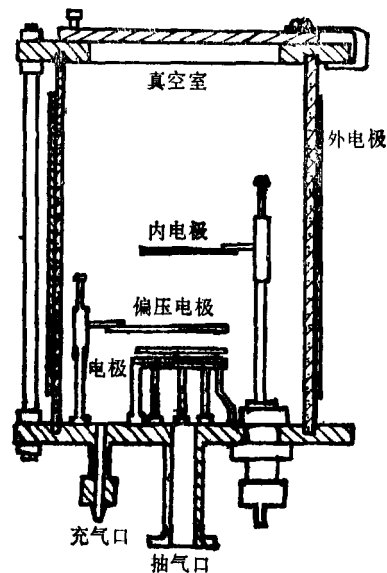


图 1 等离子体处理仪结构

集电晕放电和辉光放电于一台设备上, 必须认真考虑高压绝缘和操作安全问题, 因为电晕放电是在高电压下进行的。为此, 我们采用具有优良绝缘性能的聚四氟乙烯进行高压绝缘, 并附有防爬电槽。根据我们的实验结果, 电晕放电电源频率以中频较为合适, 因为击穿场强不仅和气压有关, 还和频率有关, 采用中频电源和直流或低频电源相比较, 在相同功率情况下, 放电电压可适当降低。我们的设备配用

10kHz 的中频电源,一般放电电压在 10kV 以下即可。

低温等离子体对材料表面的改性效果由多种因素决定,除一些宏观参量如工作气体、气体流量、处理时间、电源功率、频率等因素以外,还和等离子体微观参数(如电子温度、离子密度等)有关。为此我们的设备特别设置了两个探针插孔,以供 Langmuir 探针测量之用,并可粗略地进行电子温度等参数的径向和轴向的分布测量。此外,还备有加热或降温的水循环系统及气体温度的测量系统。

本仪器由反应室、真空系统、真空测量系统、充气系统、气体流量测量系统温度调节和温度测量系统组成,仪器结构如图 1 所示。

二、实验结果和讨论

我们利用此类设备做了大量的实验研究,主要有:(1)对高分子材料表面的改性研究,包括聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、涤纶(PET 磁带片基)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯乙烯(PS)等;(2)无机材料的沉积和改性,包括 Al_2O_3 的沉积、碳纤维和磁粉等的表面改性;(3)气体温度和电子温度的测量。

在此类设备上,我们分别用辉光放电和电晕放电对低密度聚乙烯(LDPE)表面进行改性^[2]。实验结果如图 2,3,4,5 所示。图 2 表明,LDPE 经辉光放电处理后,接触角随处理时间

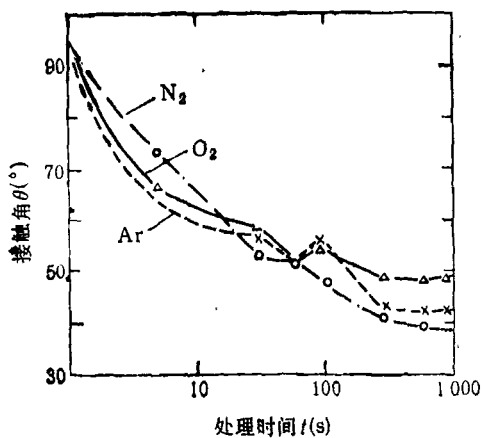


图 2 处理时间对 LDPE 接触角的影响

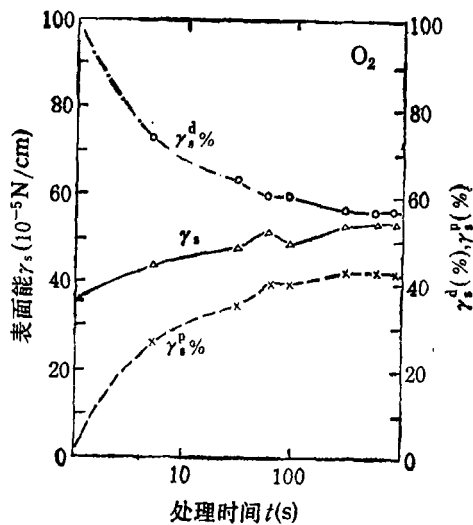


图 3 等离子体处理时间对 LDPE 表面能的影响

的增加而减少。图 3 表明,LDPE 在辉光放电氧等离子体中处理后,其总的表面能(γ_s)获得增加,从 $36.2 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$ (未处理)增加到 $54.0 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$ (氧等离子体处理 10min),而且图中还表明其总的表面能(γ_s)的增加是由于其中的极性分量(γ_s^p)的增加而引起的,表面能中极性分量(γ_s^p)在总的表面能中所占的百分数由 0.8% (未处理)增加到 43.5%。与其相反,表面能中色散分量 γ_s^d 在总的表面能中所占的百分数由原来的 99.2% (未处理)减少到 56.5% (氧等离子体处理 10min),可见经辉光放电氧等离子体改性之后,表面引进了极性基团。图 4 XPS 图谱表明,表面引进含氧极性基团后,在 288.2eV 处出现羰基 (>C=O)。聚乙烯表面 O/C 面积比自 0.11 (未处理)提高到 0.85 (Ar 等离子体处理), 0.72 (O_2 等离子体处理), 和 0.60 (N_2 等离子体处理)。经傅里叶变换红外光谱仪测量发现,在 2337cm^{-1} 处出现谱峰分裂,表面出现了烯醇分子。图 5 表明,LDPE 经电晕放电改性后,剥离强度随处理时间的变化^[3]。经氧气电晕放电改性后,表面只引入含氧极性基团;而经空气、氮气、氩气等电晕放电表面改性之后,表面引进了含氧及含氮基团,这些含氧极性基团为 $-\text{CHO}-$ (286.5eV),

表 2 PET 表面改性的实验结果

放电类型	工作气体	气体流量 (ml/min)	辉光放电功率 (W)	处理时间 (s)	表面能 (10^{-2}J/cm^2)
原始辉光	Ar	20	100	10	45.1
				30	55.5
				60	53.1
				300	52.5
				10	59.8
				30	53.8
	O ₂	20	100	10	52.1
				30	49.4
				60	64.4
				300	42.4
				10	45.4
				30	48.4
	40	20	100	10	57.8
				30	53.2
				60	49.4
				300	50.9
				10	57.2
				30	

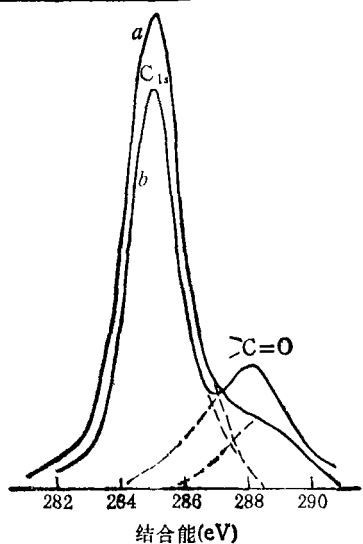


图 4 等离子体处理前后 XPS 谱图的变化
(a) 未处理; (b) 氧等离子体处理

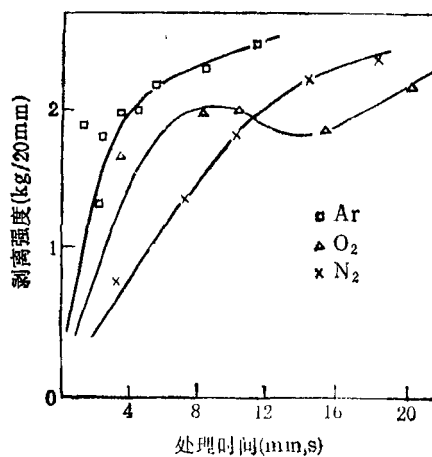
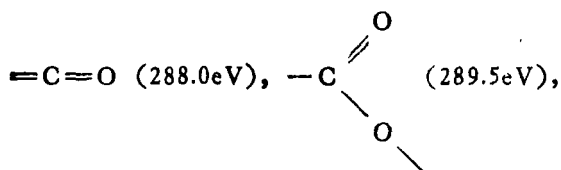


图 5 剥离强度随处理时间的变化
(对 Ar, 横坐标数字的单位为 min; 对 O₂ 和 N₂, 横坐标的单位为 s)

表 3 PP 表面改性的实验结果

放电类型	工作气体	气体流量 (ml/min)	辉光放电功率 (W)	处理时间 (s)	接触角 (°)	粘接强度 (kg/cm ²)
原始辉光	O ₂	20	80	5	98	15.2
				30	73	32.3
				60	64	41.4
				120	53	31.9
				60	48	46.7
电晕	N ₂	1 atm	(10Hz, 9kV)	120	67	34.7
				60	85	35.2



含氮极性基团为 $-NH$ ($400.0eV$) 和 $-NO$ ($401.0eV$)。涤纶和聚丙烯的改性结果分别如表 2 和表 3 所示。由此可见,无论是辉光放电或电晕放电产生的等离子体,在对高分子材料表面改性时,接触角减小,表面能增加,粘接强度提高,从而使表面性能获得优化。

通过上述研究和实验结果表明,我们所研

制的冷等离子体表面改性设备有显著的特点,设计思想新颖,结构较为合理,操作也比较方便,在进行等离子体表面改性的机理性研究和大批量产品开发中是可靠的,取得令人满意的结果。

- [1] 高树香等,气体导电,南京工学院出版社,(1988),106.
 [2] 胡建芳等,材料科学进展,4-2(1990),183.
 [3] Zhang Kai et al., Proc. of the 2nd Japan-China Symposium on Plasma Chemistry, Tokyo, Japan, July 23-25, (1990), 241.

《物理学基础知识丛书》选读系列出版

1978年是粉碎“四人帮”不久的时期。当时的科学园地还是一片劫后逢生的荒芜景象,广大科技人员陆续回到各种教学、科研阵地,以期科学事业的繁荣昌盛大显身手。人们需要知识,需要学习,要了解世界,要跻身世界科学行列,要书……为了适应形势的需要,中国物理学会和科学出版社决定组织一套《物理学基础丛书》,作为广大物理学工作者的普及读物。在严济慈、陆学善、王竹溪、钱临照等老一辈物理学家的关心和扶植下,一个坚强出色的编委会诞生了,经过反复的论证,确定的丛书的宗旨是:以物理学基础知识为基础,深入浅出地介绍物理学的最新发展。

从编委会成立之日起,许多优秀物理学家就为丛书的出版开始了艰苦卓绝的工作。12年来,丛书的编委、作者、编辑的每一步无不是行进在那两串互为因果的困难环链之中。

其一:新华书店要量少,导致印数少,读者根本看不到,书也买不到;出版社赔了本,导致书价猛增,印数更少。

其二:丛书拥有一个阵容强大的编委会和一支高水平的作者队伍(其中包括学部委员四名,校长三名,新、老系主任八名,此外还有所长、室主任、学会理事长、刊物主编等方面的学术带头人),他们都是本单位或某个领域的骨干,身负教学、科研双肩挑的重任,使他们成为忙中最忙的人。相比之下,丛书工作显得不那么重要了。何况,著书立说是一回事,写科普、编科普就是另一回事了。编写科普书要具有高水平的科学素养和文字功夫,要通今博古、史料丰富,比起写专著要费劲得多,时间也花得多。更令人尴尬的是,“写科普不算科研成果”(那就意味着没有学问?)。而且,费了千辛万苦写出来的书,稿酬少得可怜;编委们的

工作还完全没有报酬……图什么呢?这的确是个困难环链。随着时间的推移,编著者的队伍似乎不太壮大了,但最优秀的成员留下来了。他们有着那份痴迷,那份执着,不遑地为丛书的出版呕心沥血。恰如许多国外科普名著《大众物理学》(朗道著)、《最初三分钟》(温伯格著)、《从一到无穷大》(伽莫夫著),作者中诺贝尔物理奖得主、优秀科学家不乏其人。经历了十二年的风风雨雨,《物理学基础知识丛书》虽说未能逃离那两条困难重重的环链,可也形成了自己熠熠发光的群体。丛书现已出版22册,成为我国独一无二的高级科普物理丛书,被列入国家“八五”重点图书选题出版计划之中。

书名和作者	定价
《嫡》(冯端、冯步云)	3.70元
《超导体》(章立源)	2.50元
《环境声学》(马大猷)	2.70元
《物态》(陈光旨)	3.00元
《晶体世界》(姚连增、俞文海)	4.00元
《相变和临界现象》(于渌、郝柏林)	4.40元
《从电子到夸克——粒子物理》(陆士炎、罗江复)	2.50元
《从法拉第到麦克斯韦》(徐在新、恽子宏)	2.60元
《从波动光学到信息光学》(宋菲君)	4.40元
《漫谈物理学和计算机》(郝柏林、张淑誉)	3.20元

值此中国物理学会成立60周年之际,编委会决定出版10本选读系列(见表1),献给广大物理界的朋友。

(科学出版社 姜淑华)