

直流辉光放电冷等离子体在分子材料表面改性上的应用*

林立中

(福州大学电子科学与应用物理系 福州 350002)

摘要 报道了利用直流辉光放电正柱区产生冷等离子体对分子材料进行表面改性的工作,阐述了它在纺织材料和非极性塑料制品表面改性上的应用,讨论了分子材料等离子体表面改性的机理和等离子体参数的选择.

关键词 直流辉光放电,正柱区,等离子体表面改性

DC GLOW DISCHARGE PRODUCED COLD PLASMA EMPLOYED IN THE SURFACE MODIFICATION OF MACROMOLECULAR MATERIALS

Lin Lizhong

(Department of Electronic Science and Applied Physics, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract The surface modification of macromolecular materials using cold plasma produced by a DC glow discharge positive column is described. The surface modification of textiles and non-polar plastics, the mechanism of plasma surface modification of macromolecular materials, and the choice of plasma parameters are discussed.

Key words DC glow discharge, positive column, plasma surface modification

1 前言

冷等离子体中含有大量具有一定能量的粒子,如电子、离子、亚稳态原子和分子、自由基、紫外光子等.如果分子材料置于这种等离子体中,这些粒子就会轰击材料表面.若粒子能量大于分子材料的分子键能,就能将材料表面分子键打断并引发等离子体化学反应,从而使分子材料表面性能得到改善,如提高吸湿性、抗静电性、染色性、粘接性、印刷性等,这就是所谓分子材料等离子体表面改性,而这些能与材料表面分子相互作用的粒子在材料表面改性中通常被称为活性粒子.近十几年来,国内外研究人员在分子材料等离子体表面改性方面做了大量研究工作^[1-21].目前,国内外一般用高频放电、电晕放电产生冷等离子体来对分子

材料进行表面改性.而利用直流辉光放电正柱区等离子体对分子材料进行表面改性尚未见有公开报道.我们经过深入的研究和大量的实验发现,利用直流辉光放电中较长的正柱区产生冷等离子体对分子材料进行表面改性效果很好,而且设备简单、造价低、无电磁辐射污染,可以在工业上推广应用.

2 直流辉光放电对分子材料进行表面改性的实验研究

直流辉光放电从阴极到阳极可以分为阴极区(包括阿斯顿暗区、阴极辉区、阴极暗区)、负辉区、法拉第暗区、正柱区、阳极辉区,如图1所示.

* 福建省自然科学基金资助项目

1998-09-01 收到初稿,1998-10-26 修回

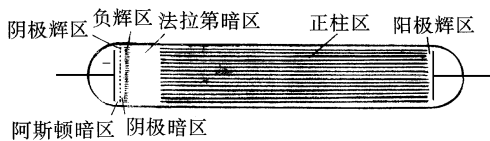


图1 直流辉光放电各区域示意图

对空气、氧气、氮气、氩气等气体的直流辉光放电,在气压为 10—300Pa、正柱区直径为 5—50cm 的情况下,根据我们的实验结果,阴极区很薄,一般小于 1mm,负辉区厚度一般也只有几毫米,法拉第暗区一般约几厘米至十几厘米长,正柱区的长度可以任意长,视真空室的长度而定,真空室越长,正柱区也越长(如 1—2m),阳极区也很薄,一般小于 1mm,因此在这些区域中只有法拉第暗区和正柱区体积较大,有可能用于表面改性工业生产.其他区域体积较小,在表面改性工业生产中难以利用.

(1)对于直流辉光放电法拉第暗区和正柱区的处理效果,我们做过专门的对比试验.我们在内径 5cm、长约 1m 的玻璃管中产生直流辉光放电,其气压为 60Pa,放电电流为 100mA.在硅片或小玻片上均匀地涂布一层光刻胶晾干后,如将硅片放在直流辉光放电的正柱区中(空气等离子体)约 8min,光刻胶即可被刻蚀干净(硅片与电场即电流方向平行放置).同样,如果将硅片放在法拉第暗区(同样与电场方向平行放置),则要 120min 才能刻蚀干净,效率相差 15 倍.

(2)我们在内径为 8cm、长约 1m 的玻璃管中产生直流辉光放电,把兔毛、棉花、化纤织物、塑料制品等材料分别放在直流辉光放电的长正柱区内,利用空气或氧等离子体进行表面处理,气压为 40—60Pa,放电电流为 100—150mA,处理 2—3min,都取得了很好的处理效果.

(a)兔毛处理后纤维摩擦系数可以提高 50%—200%(不影响纤维的外观和强度),这效果比用电晕放电处理的效果好.文献[1]中报道用电晕放电处理兔毛,摩擦系数提高 30%—40%.用电晕放电处理,它是在大气压下的放电,气体密度高,电子平均自由程太短,电子在电场 E 中得到的能量 eE 太小.一般电晕放

电中电子的平均能量比高分子材料分子键能低得多.电晕放电只能靠电子能量麦克斯韦分布尾部少数快电子起一点作用.另外,由于电晕放电中气体密度太大,电离率很低,因此电子浓度很低.所以处理效果较差.

(b)棉花处理后润湿性显著提高,在水中的浸没时间小于 1s,而未处理的棉花会一直浮在水面上.这效果与文献[2]报道用高频方法处理的效果类似.

(c)纯涤纶布(纱线为 75D 涤纶丝,密度为 $90\text{g}/\text{m}^2$)处理后润湿性显著提高,布条一端浸入水中,4min 后水浸润的竖直高度为 12cm,而未处理的纯涤纶布润湿高度始终为 0.涤纶布处理后与 KC-102 鞋用胶的粘接力比未处理的增大 3.5 倍(用 180 剥离法测试).这效果与文献[3]、[4]报道用高频等离子体处理的效果类似.

(d)聚乙烯、聚丙烯塑料处理后与粘接剂(如聚乙烯醇)间的结合力比未处理时可提高 20—30 倍(用 180 剥离法测试).这效果与文献[5]报道用高频等离子体处理的效果类似.

实验结果表明,用直流辉光放电正柱区等离子体对高分子材料进行表面处理的效果比用电晕放电处理的效果好,与用高频等离子体处理的效果类似.但用高频等离子体设备复杂,造价高昂,耦合匹配和维修也比较麻烦,而且用高频会产生电磁辐射污染环境,严重损害周围人体的健康,特别是操作者.

文献[6]也报道用直流辉光放电对羊毛进行防缩处理,但电极距离很近(2cm),这样,样品实际上处于负辉区和法拉第暗区中,因此处理效果较差,要处理 45min 才有效果.

3 高分子材料等离子体表面改性的机理和等离子体参数的选择

低气压空气或氧气直流辉光放电正柱区是等离子体区,其中含有大量的活性粒子,如电子、离子、亚稳态分子和原子、自由基、光子等(光子在高分子材料表面改性中主要是紫外光

子起作用). 这些活性粒子轰击高分子材料表面时, 材料表面分子间的化学键被打开, 并与等离子体中的氧自由基、氮自由基结合, 在材料表面形成含氧、含氮的极性基团. 由于表面增加了大量的极性基团, 从而能显著地提高材料表面的粘接性、印刷性、吸湿性、染色性等^[3,4,7,8]. 如果材料表面分子链中某些碳原子的化学键均被打断, 而碳游离出来与等离子体中的氧自由基结合就形成 CO 或 CO₂, 这些气体在抽气过程中被抽走. 这样材料表面就会留下空缺位置, 使表面变得坑坑洼洼, 变得粗糙 (肉眼看不到, 电镜下才能看到), 此即等离子体刻蚀作用^[3,7,8]. 刻蚀作用可提高材料表面的摩擦系数, 如提高兔毛纤维的摩擦系数, 从而提高兔毛的可纺性. 刻蚀作用还能提高材料表面与表面覆盖物 (如粘接剂、油墨、油漆、镀膜层) 间机械嵌合作用^[7], 从而提高了材料表面的粘接性、印刷性.

等离子体对材料表面的刻蚀作用和材料表面引进大量极性基团这两种作用是同时存在的^[3,7,8].

为了使等离子体与材料表面的作用更有效、迅速, 必须使等离子体中活性粒子的平均能量与高分子材料的键能范围大体一致. 高分子材料分子中化学键能大部分在 3—6eV, 如

C—H 为 4.3eV, C—C 为 3.4eV, C—N 为 2.9eV, C—F 为 4.4eV, C=C 为 6.1eV. 所以, 对于高分子材料表面改性, 等离子体中活性粒子平均能量的最佳值也是 3—6eV, 这样处理效果最好, 效率最高. 活性粒子能量的主要来源是靠电子传输能量^[22]. 电子在电场中被加速获得能量, 这些电子不断与周围分子碰撞, 使分子电离, 产生新的电子、离子, 或使分子变成亚稳态分子、原子, 或者变为激发态后很快 (约 10^{-8} s) 又跳回基态发出光子, 或使它们变为自由基. 因此在活性粒子中, 电子在能量传输方面起主导作用, 所以电子的平均能量即电子温度 T_e . 最佳值也要在 3—6eV (约 3—6 万度). 在直流辉光放电正柱区等离子体中, T_e 取决于气体种类和 PD 值^[23] (P 为气压, D 为正柱区直径). 对于一定的气体, 在正柱区直径 D 一定的

情况下, T_e 取决于气压 P , 所以可以通过调节气压 P , 使 T_e 控制在最佳范围内 (3—6eV). 这种等离子体是非平衡态等离子体, 电子温度很高, 有几万度, 但整体气体的温度却很低, 仅比室温高一些, 还是“冷”的. 所以这种冷等离子体一般不会破坏不耐高温的高分子材料.

高分子材料表面改性的效果还与电子浓度 n_e 以及处理时间 t 有关, n_e 越高, 处理速度越快. n_e 取决于放电电流密度 j 和气压 P , 还与气体种类有关. 因为气压 P 基本已由前面所述的电子温度 T_e 的要求所决定, 因此对某一工作气体而言, n_e 主要取决于 j . j 越大, n_e 也越大. 一般 j 大处理速度快, 但 j 不能太大, 太大会使处理区温度太高而损伤被处理材料. j 如取太小, 则 n_e 就会太小, 为达到一定的处理效果, 处理时间就要增加, 生产效率就会变低.

一般处理时间 t 越长, 效果越好, 但到了一定时间后处理效果会趋于饱和. 另外, 处理时间太长, 放电区周围的气温也逐渐升高, 会破坏被处理材料.

j 和 t 的选择一般根据具体的实际情况试验决定.

直流辉光放电的法拉第暗区因其电子温度、电子浓度均比正柱区低, 所以处理效果比正柱区差. 另外, 在法拉第暗区, 电子以定向运动为主, 无规运动速度小, 电子与被处理材料碰撞机会少, 而正柱区内电子无规运动速度比定向运动速度大几个数量级^[24], 电子很容易与被处理材料碰撞而引发等离子体化学反应. 因此正柱区内处理效果比法拉第暗区好得多.

4 直流辉光放电等离子体在材料表面改性上的工业应用

4.1 在纺织材料表面改性中的工业应用

我们利用以上原理研制了用于纺织材料表面处理的工业生产设备^[25]. 图 2 为表面处理设备真空室示意图.

图 2 中尺寸视生产规模大小而定. 对中小规模生产, 可如下配置: 真空室直径 1m、有效长

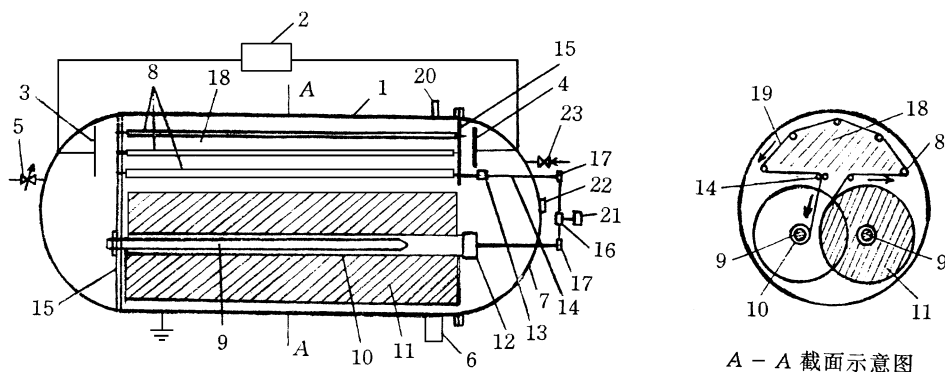


图2 纺织材料表面处理设备真空室示意图

1. 真空室外壳;2. 电源系统;3. 阴极;4. 阳极;5. 进气阀;6. 抽气口;7. 真空室门;8. 转轴;9. 支撑悬梁;10. 卷取辊;11. 待处理材料卷;12. 摩擦式离合器;13. 离合器;14. 主动传动轴;15. 支撑板;16. 减速机;17. 链轮;18. 放电区;19. 被处理材料;20. 真空计接口;21. 电机;22. 观察窗;23. 放气阀

度 1.5m、容积 1.2m³,真空系统主泵用 150L/s 罗兹泵,前级泵用 30L/s 旋片式机械泵.从大气压到开始放电约抽 15min.放电电源最大功率为 3kW.

它的主要应用为:

(1) 用于处理兔毛,提高兔毛纤维摩擦系数,解决兔毛可纺性差的问题.

待处理的兔毛经过烘干后由铺毛、卷捆装置卷成一定直径、一定长度的待处理兔毛卷.兔毛由上下两个输送网夹持着.输送网是用合适的棉纱线加工成约 4cm × 4cm 方形格的网.将待处理兔毛卷塞入真空室,端头预留的输送网按卷取路径排布好,并将端头部分预先卷在卷取辊上.关上真空室门抽真空,当气压降到 20—30Pa 时,即可触发放电.调节放电电流到合适的值,同时旋开进气阀适当进气(空气或氧气),使真空室气压控制在 50—150Pa.开动传动装置,让卷取轴转动,带动输送网使兔毛缓慢通过放电区.调节输送网行进速度,可调节兔毛在放电区中通过的时间(即兔毛处理的时间).处理结束后打开放气阀,当真空室恢复到大气压时,打开真空室门,取出已处理的兔毛卷,放到卸毛机上,将已处理的兔毛卸下.

兔毛经处理后纤维摩擦系数显著提高,纤维间抱合力增大,提高了兔毛的可纺性.另外,兔毛改性后吸湿性增加,比电阻降低(约降低 2 个数量级),减少了纺纱过程中的静电现象.毛

网均匀度明显改善,飞毛减少,断头率降低,生产效率提高,一次制成率提高.同时,兔毛纤维表面“蜡质”被刻蚀,并在表面引进了大量极性基团,使兔毛织物染色上色率增加.由于纤维摩擦系数增大,提高了单纱强力,也减小了兔毛织物的掉毛率和缩水率.

该设备和技术还可用于羊毛防缩处理和棉花脱脂处理.

(2) 用于处理化纤织物,如涤纶、尼龙等,提高它们的吸湿性、粘接性.这些织物处理后还可显著提高它们与镀膜间的结合力.

(3) 用于处理轮胎帘子布,提高它们与橡胶间的粘接力,生产高性能的轮胎.

(4) 用于棉织物退浆、煮练、漂白、丝光等工序的前处理.

4.2 在非极性塑料制品表面改性上的工业应用

我们利用同样原理还研制了用于处理非极性塑料制品的工业生产设备^[26].图 3 为该设备的示意图.

图 3 中尺寸视生产规模大小而定.一般真空室直径为 500—600mm,长 1.0—1.2m.抽气用旋片式真空泵即可,抽速为 8—15L/s.放电电源功率约 1kW.

将要处理的塑料制品如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)制品倒进装料筒.装料筒靠轴线的中间部分不放被处理材料,由栅栏状栏杆围成圆柱物理

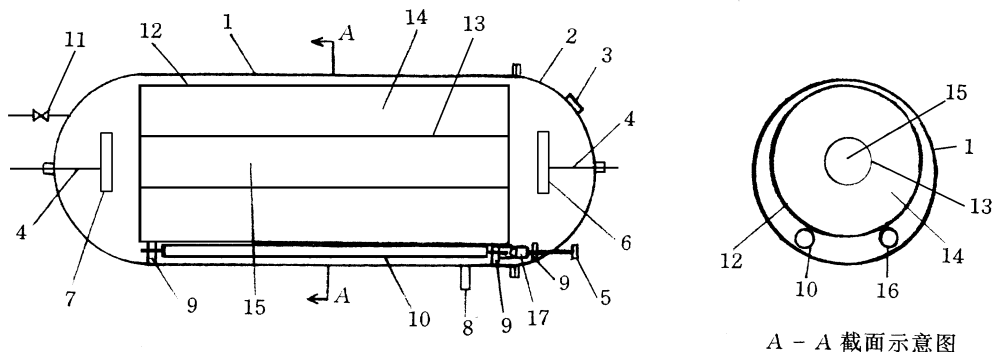


图3 塑料制品等离子体表面处理机示意图

1. 真空室;2. 真空室门;3. 观察窗;4. 电极引出杆;5. 皮带轮;6. 阳极;7. 阴极;8. 抽气口;9. 转轴支架;10. 主动传动轴;11. 进气阀兼放气阀;12. 装料筒外筒;13. 栅栏状栏杆;14. 放被处理材料区域;15. 放电区;16. 从动传动轴;17. 离合器

形的区域作为放电通道. 将装料筒塞入真空室中,关上真空室门抽气. 当气压降至 20—30Pa 时按触发按钮,开始放电. 适当旋开进气阀,让适量的空气进入真空室,气压控制在 30—200Pa. 放电区电流密度控制在合适的值. 同时开动传动装置让传动轴 10 转动,从而带动装料筒滚动,使装料筒中的塑料制品不断翻动,这样处理效果更均匀. 处理时间一般为 5—10min. 处理结束后旋开放气阀,让大气进入真空室,当真空室恢复到大气压时即可打开真空室门,拖出装料筒,将已处理的塑料制品倒出.

未处理的 PE、PP 制品表面的油墨、油漆、镀膜层极易脱落. 用透明胶带压粘这些部分后将透明胶带拖起,这些油墨、油漆、镀膜层均会被拖起. 处理过的 PE、PP 制品表面结合力显著提高,用透明胶带压粘这些部分后,迅速将胶带拖起,这些油墨、油漆、镀膜层也不会被拖出,达到了实用上的要求.

综上所述,利用直流辉光放电正柱区产生冷等离子体对高分子材料进行表面改性,具有处理效果好、设备简单、造价低、操作简便、无电磁污染、不影响被处理材料强度和外观、处理成本低、应用范围广等优点,可以在工业生产中推广应用.

参 考 文 献

[1] 陈光溶,韩淑玲,张厚先等. 低温等离子体纤维表面改性连续处理装置. 中国实用新型专利,87209242

[2] 赵庶陶. 无碱无水棉花及其制品的脱脂加工方法,中国发明专利,86102453
 [3] 裴晋昌,孙大宽,周宝官. 科学通报,1980,25(10):960
 [4] 裴晋昌,周宝官. 纺织学报,1986,7(6):337—340
 [5] 胡建芳,夏美群,郭淑静等. 材料科学进展,1990,4(2):183—187
 [6] 黄淑珍,郑有为,赵力. 毛纺科技,1986,(5):11—14
 [7] 袁超廷,高尚林,牟其伍等. 材料科学进展,1992,6(5):427—434
 [8] 裴晋昌. 化学通报,1982,(10):557—581
 [9] Foerch R,Mcintyre N S,Hunter D H.J. Polymer Science A,1990,28(2):193—204
 [10] Wu Z,Shi Y,Xie H. Surface Engineering,1995,11(1):53—56
 [11] 胡建芳,钱露茜,郭淑静等. 材料研究学报,1994,8(1):82—87
 [12] 张其清,任磊,袁平等. 材料研究学报,1994,8(6):551—554
 [13] Inagaki N,Tasaka S,Kawai H.J. Polymer Science A,1995,33(12):2001—2011
 [14] Kuno O T. Text. Res.J.,1992,62(8):474—480
 [15] 张厚先,陈光溶. 物理,1989,18(6):353—354
 [16] 张以筠,周启澄. 中国纺织大学学报,1986,12(1):27—32
 [17] Li D J,Zhao J. Chinese Phys. Lett.,1992,9(2):79—82
 [18] 吴美萍,辛建中. 华东纺织工学院学报,1985,11(2):66—72
 [19] 洪明宛,胡建芳,韩淑珍等. 物理,1986,15(10):598—600
 [20] 胡建芳,郭淑静,李和利等. 物理,1992,21(10):614—618
 [21] 郑梅,李旭祥,茅素芳. 表面技术,1998,27(6):5—8
 [22] Boeing H V,Plasma Science and Technology,Ithaca and London: Cornell University,1982. 38

- [23] 陈宗柱,高树香. 气体导电(下册). 南京:南京工学院出版社,1988. 48
- [24] 胡志强,甄汉生,施迎雄. 气体电子学,北京:电子工业出版社,1985. 78

- [25] 林立中. 冷等离子体表面处理设备及其处理工艺,中国发明专利,ZL89107909. 2
- [26] 林立中. 滚筒式等离子体表面处理机,中国实用新型专利,98227420. 3

物理学对微电子高新技术的推动作用*

李秀琼

(中国科学院微电子中心 北京 100010)

摘要 描述了物理学对微电子高新技术的推动作用. 无论是从本世纪晶体管的发明到计算机的日新月异发展,或者从下个世纪的新结构半导体器件到计算机的全新变革,都充分说明了物理学的重要作用.

关键词 物理学,微电子

HIGH TECHNOLOGY FOR MICROELECTRONICS WAS DRIVEN BY PHYSICS

Li Xiuqiong

(Microelectronics Center, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100010)

Abstract From the history of microelectronics high technology, this paper shows how it was motivated by physics. Whether from the invention of the transistor to rapidly changing computer engineering of the 20th century, or from new semiconductor devices which will create a completely new structure of computers in the 21st century, it is evident that physics has been playing an extremely important role.

Key words physics, microelectronics

20世纪是物理学推动高新技术飞速发展的世纪,对微电子技术也毫不例外. 美国于1925年创建的贝耳实验室,如今已成为世界上规模最大、技术最先进的科学技术研究和发展的研究院之一. 自1947年以贝耳实验室的肖克莱为首的固体物理研究组发明了晶体管以来,世界微电子科学技术得到突飞猛进的发展. 领导贝耳实验室的7个总裁中,有4个是从美国的不同大学的物理系毕业的. 这些事实已足以看到物理学对推动贝耳实验室的发展起了多么重要的作用. 物理学也对20世纪世界高新技术发展起决定性推动作用.

本世界50—70年代,理科中最好的学生考

大学时第一志愿多是物理系或与物理相关的系科,他们现在都已成了各行各业的领导和重要骨干. 我国一星两弹的成功发射正是解放后从国外回国的老一代科学家和国内自己培养的大量从事物理(和化学)的科学家共同努力、拼搏和奋斗才创造出来的人间奇迹. 它令全世界人刮目相看,大大地增强了我国的国力,空前地提高了我国在国际上的地位.

在科学的不断发展、人类的不断进步的过程中,虽然许多学科是交叉地发展的,但无一门是不用到物理学的. 无数事实证明,学物理学的

* 1998-10-07收到