

# 等离子体射流源处理材料表面研究

周荃, 徐金洲, 张菁, 夏磊

(东华大学应用物理系, 上海, 200051)

**摘要:** 利用介质阻挡放电设计并制作等离子体射流源, 通入气体放电产生均匀等离子体, 调整气体流速与流量将等离子体吹出放电装置外, 装置外等离子体处于通常的大气压下, 即可得到大气压下的低温等离子体, 将有机物材料置于放电装置喷嘴口附近, 通过等离子体中的高能粒子改变材料表面化学键, 等离子体氧化反应引进了大量的含氧极性基团——羟基、羧基等, 使得纤维材料表面的吸水性有明显的提高。并指出低温等离子体技术应用的前景和目前存在的问题。

**关键词:** 等离子体射流源; 低温等离子体; 介质阻挡放电; 含氧极性基团; 亲水性

## 一、引言

低温等离子体的特殊性能可以对金属、半导体、高分子材料等进行表面改性。材料表面改性的等离子体改性技术已广泛应用于电子、机械、纺织、生物医学工程等领域。目前, 低温等离子体与材料相互作用的研究已经发展成为国际上活跃的领域。研究其相互作用的物理化学过程机理, 是发展微电子学、固体表面改性、功能材料等材料领域里的重要课题。低温等离子体高的活性, 在室温下可以引起多种化学反应或物理掺杂, 而基质材料的本体性能不受影响。等离子体化学气相沉积 (CVD) 物理气相沉积 (PVD) 方法已广泛用于制备功能材料, 显示出低温等离子体对材料表面改性有着较大的优势。通过低温等离子体表面处理, 材料表面发生多种的物理, 化学变化, 或产生刻蚀而粗糙, 或形成致密的交联层, 或引入含氧极性基团, 使材料的亲水性、粘结性、可染色性、生物相容性及电性能分别得到改善。

低温等离子体技术在有机材料上的应用有很大的优势, 它的优点如下①属于干式工艺, 省能源, 无公害, 满足节能和环保的需要; ②时间短, 效率高; ③对所处理的材料无严格要求, 具有普遍适应性; ④可处理形状复杂的材料, 材料表面处理的均匀性好; ⑤反应环境温度低; ⑥对材料表面的作用仅涉及几到几百纳米, 材料表面性能改善的同时, 基体性能不受影响。

## 二、实验研究

### 2.1 等离子体射流源的设计

大多数等离子体放电在小于几百帕的低压下发生以对纺织材料进行处理。然而, 如果要在工业上对纺织材料表面连续进行处理, 这样的系统需要复杂的抽真空设备而且成本很高。从经济角度考虑, 就需要发展大气压下产生等离子体的技术。使用常压等离子体放电系统可以降低装置成本、简化操作条件。因此, 能产生常压等离子体的介质阻挡放电系统为纺织材料表面改性的产业化提供了广阔前景。介质阻挡放电中介质与电极的典型位置关系如图 2-2:

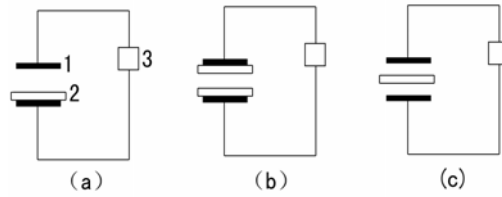


图 2-2 介质阻挡放电中介质与电极的典型位置关系

1 电极；2 介质；3 高频高压电源

图 2-2(a)是很实用的放电结构，常用于制造臭氧发生器，特点是结构简单，而且可以通过金属电极把放电产生的热量散发掉。图 2-2(b)的特点是放电发生在两介质层之间，可以防止放电等离子体之间与金属电极接触，对于具有腐蚀性气体或要产生高纯度等离子体，这种构形具有独特的优点。图 2-2(c)可以在介质两边同时生成两种成分不同的等离子体。

本实验中使用改进的图 2-2(b)介质阻挡放电形式，放电装置有两个石英套管及内外两个电极构成，内电极与射频功率源耦合，外电极接地。在实验操作中有进一步的改进，为获得均匀的等离子体并有冷却效果最终决定在内套管中以水做正电极，外套管包以铜片接地。放电装置如图 2-3 (a,b) 所示：

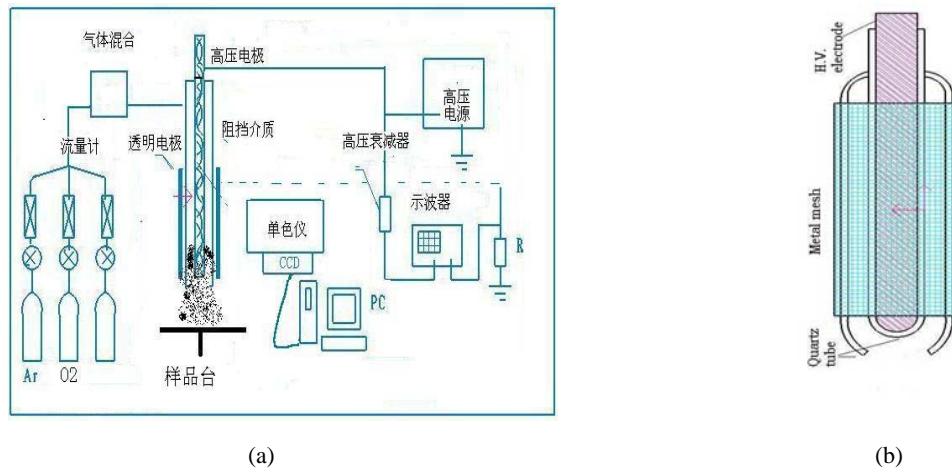


图 2-3 等离子体放电装置图及原理图

放电电源为等离子体高压脉冲电源，气体由 D08-1A/ZM 型流量控制器控制；实验检测仪器包括数字荧光示波器(Tektronix TDS3015 500MHz)、OOIBase32 型光谱仪、JC200A 静滴接触角/界面张力测量仪。本实验中选取两组工作气体，一组为氩气，另一组为氩气和氧气的混合气体，氧气为反应性气体，而氩气为非反应性气体。

## 2.2 实验过程

将氩气和其他反应气体混合物馈入两个套管之间的环形空间，使用石英作为介质绝缘层产生介质阻挡放电，宏观上在两个电极之间产生柔和的辉光且均匀无明显起弧。将气体以流速 11slpm 馈入两个套管之间的环形空间，等离子体由喷嘴喷出装置，在装置外，气体处于通常的大气压下。高分子材料聚丙烯（晴纶）置于放电装置喷嘴附近，用前得到的大气压下的低温等离子体对其进行处理，采用不同的实验条件分别处理，观察其亲水性的处理效果。聚丙烯材料的亲水性即接触角的大小与放电等离子体所用的气体种类、处理时间、气体压力、样品温度、放电功率、气体流速等多种因素有关<sup>[1]</sup>。在本文中控制其他因素，仅改变气体

种类、气体含量比例以及放电时间三个变量，观察处理效果。具体实验条件见下表。

表 2-1 实验条件

实验编号	氩气流速	氧气百分比	放电处理时间
01	11slpm	0	10min
02	11slpm	0.1%	10min
03	11slpm	0.1%	5min
04	11slpm	0.1%	2min
05	11slpm	0.2%	2min
06	11slpm	0.2%	5min

### 三、结果与分析

以氩气作为工作气体，得到稳定的放电，放电装置中的等离子体呈均匀的乳白色，加大气体流速可将等离子体吹出石英管约 1cm 左右,如图 3-1 所示。



图 3-1 射频等离子体放电效果图

#### 3.1 射频等离子体放电光谱分析

仅以氩气作为工作气体，等离子体的光谱如图 3-2，

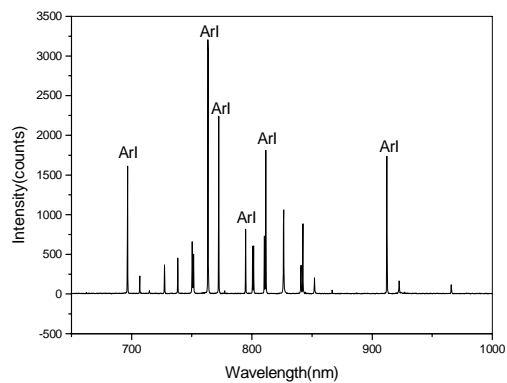


图 3-2 氩气放电光谱图

在电压 4000V 的条件下对氩气和 0.1%的氧气放电进行光谱扫描，如下图 3-3 (a) 在相同条件下对氩气和 0.2%的氧气放电进行光谱扫描，如下图 3-3(b)

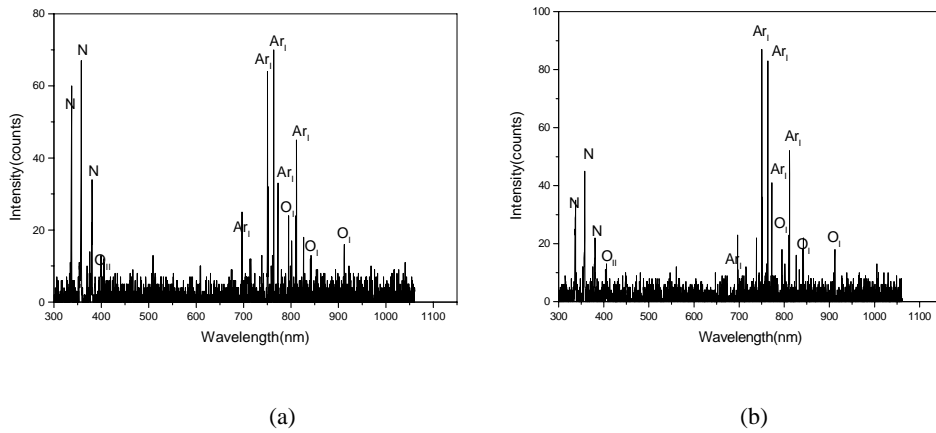
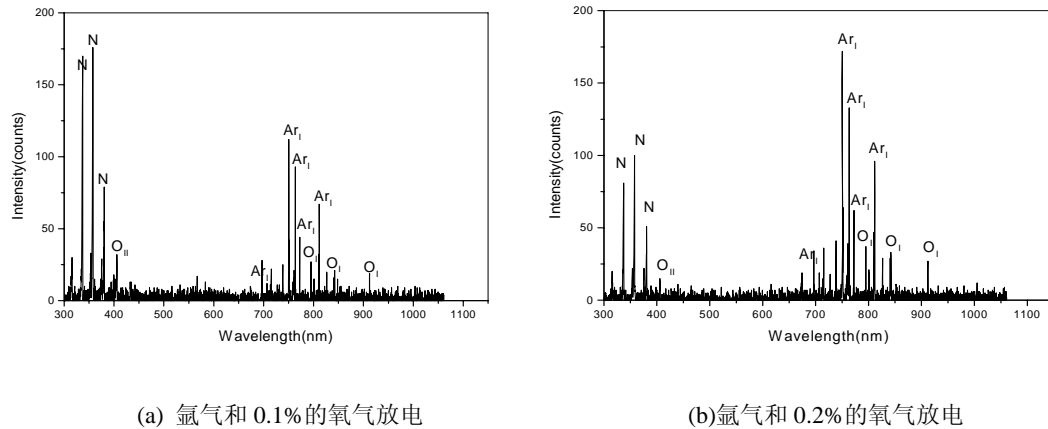


图 3-3 不同流量的氧气与氩气混合气体放电发射光谱图

由图中可以看出大部分谱线相同，图 3-3 (b) 中 Ar 的谱线强度较高，且 O(777)的谱线强度较高。

在电压 5360V 的条件下对氩气和 0.1%的氧气放电进行光谱扫描，如图 3-4 (a)，在相同条件下对氩气和 0.2%的氧气放电进行光谱扫描，如图 3-4 (b)



(a) 氩气和 0.1%的氧气放电

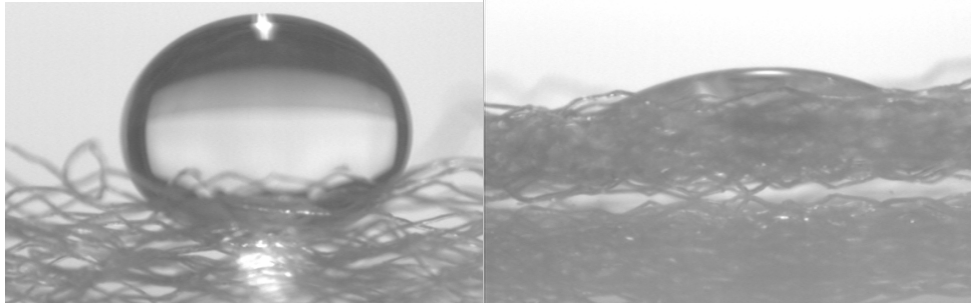
(b) 氩气和 0.2%的氧气放电

图 3-4 不同流量的氧气与氩气混合气体放电发射光谱图

由图中可以看出大部分谱线相同，图 3-4 (b) 中 Ar 的谱线强度较高，且 O(777)的谱线强度较高。比较图 3-3 和图 3-4，我们可以得出当提高放电强度，所有谱线强度均增强。

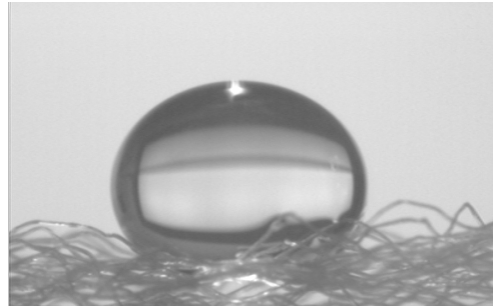
### 3.2 纤维表面吸湿改性效果分析

对于编号 01 仅以氩气作为工作气体时，用等离子体进行处理后可观察到表面明显的吸湿性改变，为处理时水滴在晴纶表面成圆球形，接触角很大，表现出不亲水性，而经过处理后水滴可以完全浸润晴纶表面。过一段时间后再对处理过的晴纶材料再进行测试，发现退化效应很明显，材料的表面体现出亲水性。



(a) 处理前

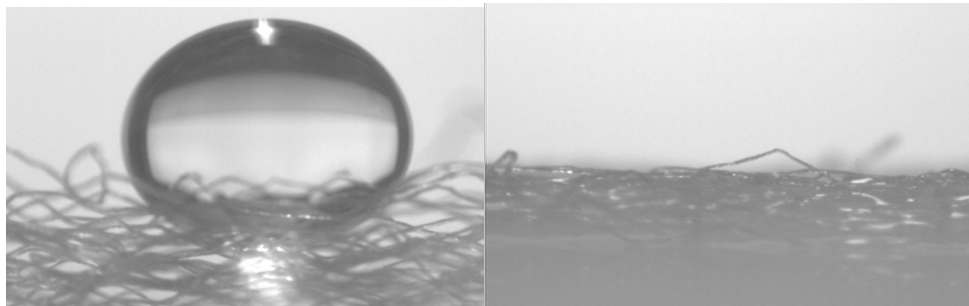
(b) 处理后



(c) 静置一段时间后

图 3-5 氩气放电处理效果

(2) 对于编号 02、03 及 04, 以氩气和氧气作为工作气体时, 当氧气体积浓度为 0.1% 则放电时间对于处理效果无明显影响, 都能使材料呈现亲水性,



(a) 处理前

(b) 处理后

图 3-6 以氩气和 0.1%的氧气放电处理效果

且将处理后的晴纶材料静置一段时间后, 至完成论文前再进行测试, 并没发现退化效应, 处理效果仍存在, 材料表面体现出亲水性。

(3) 对于编号 05, 以氩气和氧气作为工作气体, 氧气体积浓度为 0.2%, 放电时间为 2 分钟, 等离子体对材料表面能产生影响, 呈现对水的亲润性,

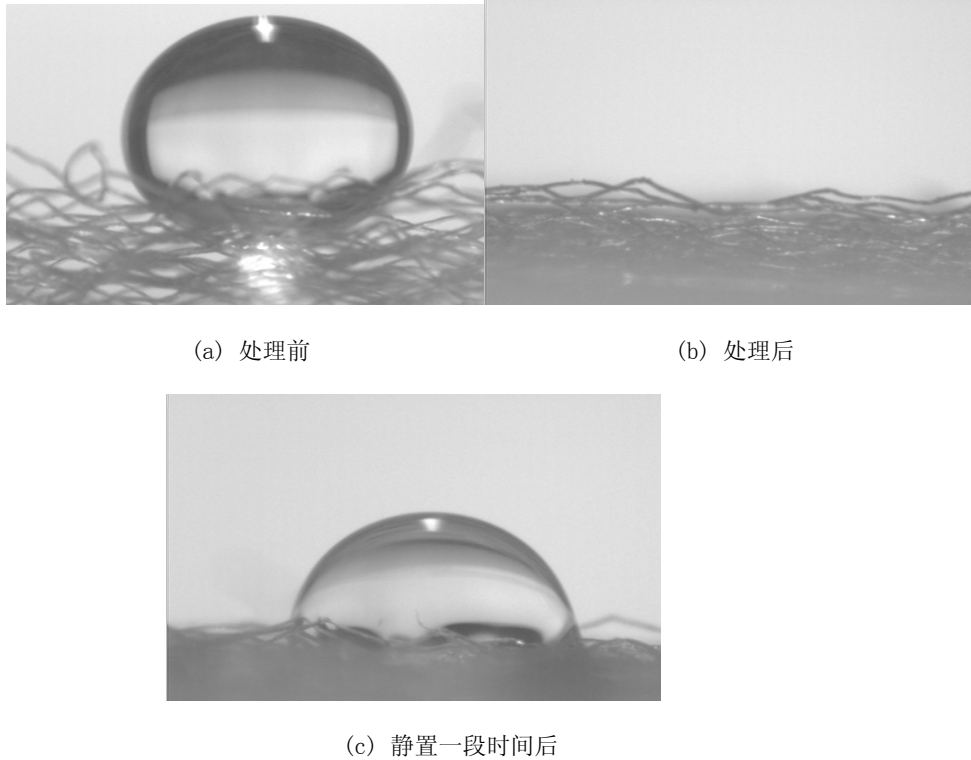


图 3-7 以氩气和 0.2%的氧气放电 2 分钟处理效果

经过一段时间后在对处理过的晴纶材料再进行测试，发现有退化效应，材料的表面的亲水性减弱，接触角有明显增大。

(4) 对于编号 06,以氩气和氧气作为工作气体，氧气体积浓度为 0.2%，放电时间为 5 分钟，等离子体对材料表面能产生影响，呈现对水的亲润性，

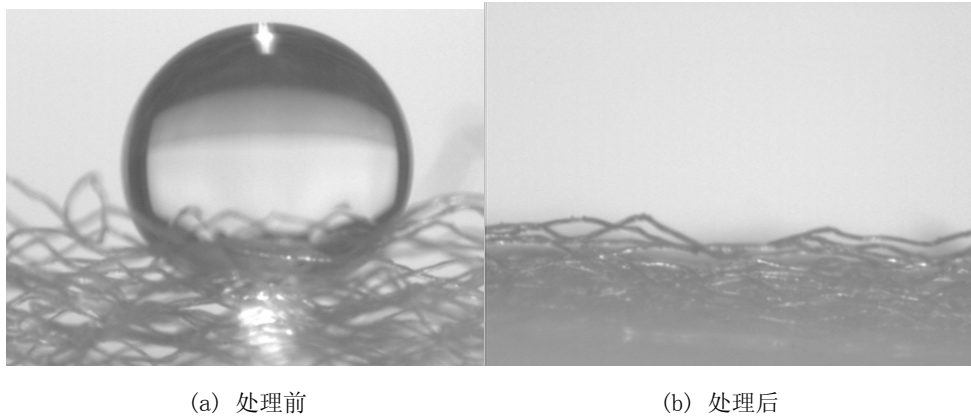


图 3-8 以氩气和 0.2%的氧气放电 5 分钟处理效果

且将处理后的晴纶材料静置一段时间后，至完成论文前再进行测试，并没发现退化效应，处理效果仍存在，材料表面体现出亲水性。

#### 四、 结论

以氩气作为工作气体我们可以得到稳定的放电的射频等离子体源，放电装置中的等离子体呈均匀的乳白色，加大气体流速可将等离子体吹出石英管约 1cm 左右。以氩气为工作气

体放电对材料进行处理时，等离子体对材料主要是刻蚀作用，材料经等离子体处理后表面产生了大量的自由基，从处理区域取出后与空气中的氧气等物质反应，产生含氧亲水基团。所以聚丙烯表面的亲水性有很大改变。但是空气中的氧以分子形式存在，材料表面的自由基由于其作用不够稳定容易产生退化，在静置一段时间后表面的亲水基团消失，聚丙烯仍呈现出对水的不浸润性。

当气体混合物中含有氧气这种反应气体时，产生氧等离子体，由于 O 的化学活性，直接与有机大分子链结合，产生大量含氧的亲水基团，让聚丙烯对水浸润。然而在氧等离子体中，反应气体氧的比例会对处理后亲水性的退化有很大影响。当氧气含量为 0.1% 时，聚丙烯处理过后基本不产生退化效应，然而当氧气含量为 0.2% 时，聚丙烯处理过后很快会产生退化效应，且放电时间也有影响，时间长者处理效果退化效应不明显。因此可以得出虽然由于氧的化学活性反应引进了大量的含氧极性基团——羟基、羧基等，对材料表面有刻蚀作用，使得纤维材料表面的吸水性有明显的提高，但并不是反应气体含量越高越好，对于不同材料的刻蚀条件是不同的。由于氧气对放电过程是起到抑制的作用，氧气含量越高放电效果越弱，所以当氧气含量为 0.2% 时处理有效果但退化非常明显，此时增加放电时间将有助于减小退化效应的影响。就本实验的结果，可以看出要使得聚丙烯亲水性得到改善，并退化效应最小，我们应使用 11slpm 氩流、0.1% 的氧气。

## 五、 目前等离子体处理材料表面的展望及仍存在的问题

非平衡等离子体中的电子成分和离子成分虽然都分别地达到能量的麦氏分布，但整个系统处于非热平衡状态即电子的温度比较高，粒子的温度很低（相当于工作气体的温度），将这种等离子体应用于材料表面改性，优点很多。等离子体的高能电子与中性原子碰撞能斩断化学键、激发和激活工作气体。传统表面改性所需的化学反应离不开高温，但非平衡等离子体的化学反应在接近室温的条件下就可以进行，这对于节约能源和简化装置，尤其是保护基体性质不变起着重要作用<sup>[2]</sup>，同时，等离子体的离子可被鞘层电场加速到几百以至几千电子伏的能量，这种高能粒子轰击基体表面进行刻蚀，从而极大的改变了表面的性能。

但在低温等离子体技术的研究及开发应用中，需要完成对低温等离子体产生机理、加工工艺过程、工艺结果评价、工艺控制技术和装置及工艺优化的研究，由于低温等离子体是一个有多种粒子组成的复杂系统，其内部及等离子体与固体表面存在多种物理、化学过程，而且易于受各种外场与自生场（电场、磁场、电磁场、光场）的影响，与加工工艺有关的因素多、参数范围大、过程复杂，因而大多数过程的机理图像还不够清晰、完整，难以确定用以在线反馈控制的内部参量，还不能解决一些非线性变化及不稳定性造成的重复性差的问题<sup>[3]</sup>。在反映初始条件与最后工艺结果的因果分析中，工艺结果的评价需要采用先进、可靠的再现检测及分析技术，这在一定程度上增加了研究经费的投入和技术难度。在装置和工艺的优化中，虽然以流体力学、动力学方法为基础的数值分析可以描述等离子体产生、输运过程，但目前多数数值分析模型不够完善，不能藉此进行计算机辅助设计（CAD），装置设计和工艺优化中的大部分工作仍然以实验探索为主，因而装置的开发周期长，耗资大<sup>[4]</sup>。在应用中，低温等离子体技术还存在工艺局限或技术极限，如在特征尺寸小于 0.1 μm 深亚微米集

成电路制造过程中，荷电粒子不仅在刻蚀过程和薄膜沉积中带来表面损伤，而且限制了刻蚀宽度<sup>[5]</sup>。高分子材料经过等粒子表面改性后，易发生退化效应。

### 参 考 文 献

- 1 梁素珍等.低温等离子体对有机物表面改性的实验研究.真空科学与技术15, (3) 212-214
- 2 马腾才.低温等离子体物理进展.力学进展.1990,20,(8);373-379
- 3 Tepermeister,T.et al.J.Vac.Sci. Tech.,1994;B12;2310
- 4 任兆杏,丁振峰.低温等离子体技术.自然杂志.Vol.18,No.4, 1996
- 5 Murakawa,S,Mcvitte.J.P,Jpn.J.Appl.Phys.1994,33;2184