

# 低温等离子体对材料的表面改性

张 波

冷等离子体对材料的表面改性,通过放电等离子体来优化材料的表面结构,是一种非常先进的材料表面改性方法。冷等离子体的特殊性能可以对金属、半导体、高分子等材料进行表面改性,该技术已广泛应用于电子、机械、纺织等工程领域。

等离子体是“物质的第四态”,它是由许多可流动的带电粒子组成的体系。等离子体的状态主要取决于它的化学成分、粒子密度和粒子温度等物理化学参量,其中粒子的密度和温度是等离子体的两个最基本参量。实验室中采用气体放电方式产生的等离子体主要由电子、离子、中性粒子或粒子团组成。描述等离子体的密度参数和温度参数主要有:电子温度  $T_e$ 、电子密度  $n_e$ 、离子温度  $T_i$ 、离子密度  $n_i$ 、中性粒子温度  $T_g$ 、中性粒子密度  $n_g$ 。在一般情况下,等离子体呈现宏观电中性,当等离子体处在平衡状态时,  $n_e = n_i = n_g$ 。可以用物理参量电离度  $\alpha = n_e / (n_e + n_g)$  来描述等离子体的电离程度,低气压放电产生的等离子体是弱电离的等离子体 ( $\alpha \ll 1$ ),  $\alpha = 1$  时,为完全电离等离子体。

等离子体按照其组成粒子的能量大小及热力学性质,可分为高温等离子体和低温等离子体。高温等离子体中带电粒子的温度可达到绝对温度几千万度到上亿度,如太阳上的核聚变及地球上的热核聚变反应等。低温等离子体又分为热等离子体(热力学平衡)和冷等离子体(非热力学平衡),其中热等离子体中粒子的能量特别高,通常用于需要高温作业 的领域,如磁流体发电,等离子体焊接、切割,等离子体冶炼,等离子体喷涂,等离子体制备超细粉等。实验室中采用低气压放电产生的等离子体,电子温度  $T_e$  约为  $1 \sim 10\text{eV}$  ( $1\text{eV} = 11600\text{K}$ ),而离子温度  $T_i$  只有数百开尔文,基本上等于中性粒子的温度,所以这种等离子体称为冷等离子体。正因为冷等离子体的宏观温度与室温相差无几,所以有着重要应用价值,如用于材料的表面改性以及光源等。

对于冷等离子体对高分子材料表面改性的作用机理,一般认为冷等离子体中含有大量电子、离子,激发态的分子和原子、自由基及紫外光等活性粒子,这些粒子的能量大多在  $0 \sim 20\text{eV}$  之间,而高分子材

料大多是由 C、H、O、N 四种元素组成,这些分子之间的键能也多在  $1 \sim 10\text{eV}$  之间,如 C-H ( $4.3\text{eV}$ )、C-N ( $2.9\text{eV}$ )、C-C ( $3.4\text{eV}$ )、C=C ( $6.1\text{eV}$ ) 等,恰恰在等离子体的能量作用范围之内,因而等离子体对高分子材料表面改性十分有效,可改变其表面的化学组分和化学结构。冷等离子体对高分子材料的表面改性可分为三类:第一种是非聚合性气体的等离子体表面处理,这是通过非聚合性气体(如  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等)在等离子体的气氛下使材料表面化学组分和结构发生变化;第二种是聚合性气体的等离子体聚合,这是用有机物、有机硅化合物或金属有机化合物等在材料表面生成聚合物薄膜;第三种是等离子体接枝,即在被等离子体激活的材料表面引进化学基团。总之,由于冷等离子体中含有大量电子、离子,激发态的原子、分子和自由基等活性粒子,这些活性粒子和材料相互作用使材料表面发生氧化、还原、裂解、交联和聚合等各种物理和化学反应,从而优化材料表面性能,增加材料表面的吸湿性(或疏水性)、可染性、粘接性、抗静电性及生物相容性等。

## 冷等离子体发生装置与

### 真空紫外光对材料改性的影响

冷等离子体装置,在密封容器中设置特定的电极形成电场,用真空泵实现一定的真空度,随着气体愈来愈稀薄,分子间距及分子或离子的自由运动距离也愈来愈长,它们在电场作用下发生碰撞而形成等离子体;因这时会发出辉光,故称为辉光放电。辉光放电时的气压大小对材料处理效果有很大影响,其他影响因素还有放电功率、气体成分、材料类型等。电源作为等离子体发生装置的主要部件,功率范围一般在  $50 \sim 500\text{W}$  之间,根据电源频率的不同可分为直流、低频 ( $50\text{Hz} \sim 50\text{kHz}$ )、射频(指定频率  $13.56\text{MHz}$ )、微波(常用  $2450\text{MHz}$ )。图 1 ~ 图 3 分别是各种辉光放电装置示意图。

冷等离子体对材料表面改性的原理研究,过去一般停留在等离子体(电子、离子等)对材料表面的作用,这里介绍表面改性机制的新进展——真空紫外光(VUV)对材料的表面改性。一般认为,材料表面改性的机制,主要是自由基化学反应,但自由基扩

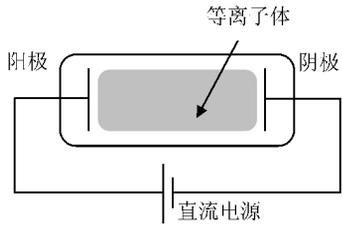


图1 直流辉光放电装置

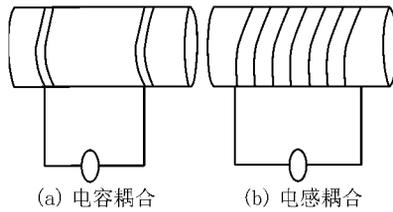


图2 外电极式射频辉光放电装置

子具有较高能量,可以断裂材料表面分子的化学键,提高其他粒子的化学反应活性,而中性粒子的温度接近于室温,这些优点为高分子聚合物表面改性提供了适宜条件,而且改性只涉及材料表面,不影响基体的性能。等离子体对材料表面的改性作用主要表现为四种效应——表面清洁、烧蚀或刻蚀、近表面分子的交联或支化、表面化学结构的修饰。这四种效应可能协同作用,也可能以某一效应为主。

冷等离子体技术具有工艺简单、操作方便、加工速度快、处理效果好、环境污染小、节能等优点,在表面改性中得到了广泛应用。目前,冷等离子体材料表面改性方面的物化反应及其应用主要集中于等离子体表面激发、等离子体表面刻蚀、等离子体聚合和等离子体表面接枝几个方面。

**等离子体表面激发** 材料表面通过冷等离子体处理,会发生多种物理、化学变化,或形成致密的交联层、或引入含氧极性基团,使亲水性、粘结性、可染色性、生物相容性及电性能分别得到改善。用几种常用的等离子体对硅橡胶进行表面处理,结果表明 $N_2$ 、Ar、 $O_2$ 、 $CH_4 - O_2$ 及Ar -  $CH_4 - O_2$ 等离子体均能改善硅橡胶的亲水性,且 $CH_4 - O_2$ 和Ar -  $CH_4 - O_2$ 的效果更佳、不随时间发生退化。

部分文献表明,用冷等离子体在适宜的工艺条件下处理PE、PP、LDPE等材料,材料的表面形态发生显著变化,引入了多种含氧基团,使表面由非极性、难粘性转为有一定极性、易粘性和亲水性,有利于粘结、涂覆和印刷。采用不同等离子体改性PI、PET、PP薄膜后,发现经处理薄膜的介电损耗和介电常数也发生了变化,表面电阻降低了2~4个数量级。将该技术用于微电子技术领域,可使电子元件的连接线路体积大为缩小,运行可靠性明显提高。

**等离子体表面刻蚀** 冷等离子体对材料的相互作用不仅能引入新的自由基,而且还会产生刻蚀作用。刻蚀作用的机制有两种:等离子体中的电子、离子等荷能粒子撞击材料表面引起的溅射刻蚀,等离子体中的自由基与材料表面的某些基团反应生成挥发性物质而引起的化学刻蚀。材料表面被刻蚀时,由于材料不同部分的刻蚀速度不同,在材料表面会形成凹凸,增大其粗糙度、减小光的表面反射率。

等离子体刻蚀作用的一个重要应用是在微电子

散到材料表面时会减少,有时不能很好地解释材料的表面改性效果。对此,研究的主要方向转向光化学反应,早期主要研究可见光区和近紫外光区,但该区域光子的能量不能引起充分的光化学反应。而对真空紫外区( $VUV < 180nm$ )的辐射, $VUV$ 光子有足够能量引发表面反应,对表面改性起到了主要作用。因此,对材料表面改性的等离子体反应机制,真空紫外光的光化学反应可提供更好的理论解释。

由真空紫外光化学可知,不同气体会不同发射光谱,而不同材料会有不同的最大吸收光谱,因此必须使气体的发射光谱与材料吸收光谱相匹配才能达到最佳的光化学效果。只有当材料有效吸收了 $VUV$ 光子时,才能使接触角下降,达到处理改性的目的。例如 $O_2$ 等离子体处理PTFE(聚四氟乙烯),因为氧在130.5nm的辐射不被PTFE吸收,不能引起光化学反应,而需要比 $O_2$ 等离子体具有更短波长的等离子体。如 $H_2$ 在121.5nm的辐射会被PTFE所吸收。研究表明,含 $H_2$ (辐射在121.5nm)和He(辐射在59.0nm)的混合等离子体气氛对PTFE改性是最有效的,水接触角明显下降。由此可见,几种气体的混合气瓶是改性设备所必须的,而且要能作混合气体的适当配比。

### 等离子体材料表面改性中的物化反应及其应用

处于非热力学平衡状态下的冷等离子体中,电

领域,常用于集成电路制备中硅片表面高分子涂层的刻蚀,增强高分子绝缘膜与线路板的粘接性能。用  $O_2$ 、Ar、 $CHF_3$ 混合气体等离子体可以刻蚀集成电路中残留的聚酯亚胺涂层;利用  $O_2$ 、 $CF_4$ 的混合气体等离子体处理高分子绝缘层可以提高它与线路板的粘接性能,而且这种刻蚀方法的加工精度比传统化学方法提高了一个数量级。

**等离子体聚合** 等离子体聚合是冷等离子体技术在高分子领域里的一项重要应用。它是利用气体放电把目的物的气态单体等离子体化,使其产生多种活性种,由这些活性种之间或活性种与单体之间发生聚合反应生成聚合物并沉积下来的一种方法,又叫等离子体气相沉积。大多数有机气体在冷等离子体作用下,聚合并沉积在固体表面形成连续、均匀、无针孔的薄膜,可用作材料的防护层、绝缘层、气体和液体分离膜等,用于光学、电子学、医学等领域。

目前对沉积过程还未形成较为一致的看法,大多数人认为,聚合与沉积同时发生,气相中的反应与材料表面的反应同时发生。在气相中形成的带有自由基的聚合物当其运动到材料表面与表面自由基发生反应时,就会键接到材料表面;当其能量不足,难以再次逃逸时也会沉积下来。由于反应机制特殊,等离子体聚合不要求单体有不饱和单元,或具有两个以上的特征官能团,某些在常规情况下不能聚合的单体在等离子体的激发下也能发生聚合反应。

**等离子体表面接枝** 冷等离子体表面接枝是将材料表面用非聚合单体等离子处理,在材料表面产生自由基,再引入具有某种特性的目的物单体与表面自由基反应,使表面获得相应特性的一种方法。等离子体聚合会生成沉积膜,而接枝一般不形成膜,只是在表面富集具有某种特性的功能团。

等离子体接枝改性具有以下优点:改性效果显著;对欲达到的效果具有可控性和选择性;所得到的表面性质不随时间衰减,时效很长。等离子体接枝主要有两种形式——气相接枝和液相接枝。白敏冬等用 Ar 等离子体处理尼龙绸表面,引入丙烯酸接枝,接枝聚合使尼龙绸抗静电性增强。涤纶纤维坚固耐穿,但结构紧密、吸水性差、难染色,王雪燕等用低温氮等离子体对涤纶织物进行了丙烯酰胺接枝改性,接枝后涤纶织物的上染百分率、染色深度及亲水性都有明显提高。曹伟民在聚氯乙烯(PVC)表面接枝  $CF_4$ ,增强了 PVC 的憎水性、降低了 DOP 的渗

透,从而降低了医用 PVC 的凝血作用。

### 聚四氟乙烯、PE 电池薄膜、硅橡胶和聚酯的表面改性

具有化学稳定性、介电性能和阻燃等特点的聚四氟乙烯(PTFE)、可用作电池隔膜的聚乙烯薄膜(PE膜)、具有生物相容性的硅橡胶及作为新型热塑性工程塑料的聚酯,具有广泛用途。但由于这些高分子材料的表面具有浸润性差等缺陷,限制了其在医疗、卫生等一些特殊工业技术领域的应用。在等离子体对材料表面改性的研究中,我们分别对这些材料进行了等离子体表面改性,考察了时效性以及等离子体工作条件对表面润湿性的影响。

由于常规表面改性的等离子体存在缺点,如直流、低频和微波放电弱,分布不均匀及高功率消耗等,所以我们采用射频辉光放电(设备控制台指定频率 13.56MHz)的等离子体处理仪。射频电源为 SY 型 500W 晶控射频功率源,频率为 13.56MHz。输出功率连续可调,射频电源与 SP-2 射频匹配器配合,通过阻抗匹配网络调节射频进入等离子体的入射功率和反射功率,使发生器与等离子体阻抗相匹配(阻抗 50  $\Omega$ )。等离子体处理仪采用电容式耦合辉光放电,外电极放电形式。图 4 是等离子体处理仪放电效果图,可见放电区呈现明亮均匀的放电状态。

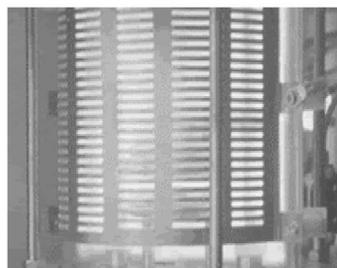


图 4 射频辉光放电效果图

**PTFE膜** 利用  $Ar + H_2$  等离子体(考虑经济性,未用 He 气取代 Ar 气),在 25Pa(工作压强)、200W(射频功率)、3 分钟(处理时间)的条件下,PTFE 的接触角由  $108^\circ$  下降到  $70^\circ$  左右。气相接枝丙烯等离子体处理的样品 1 个月后的接触角只增长 26.4%,具有较长的时效。用 X 射线光电子能谱(XPS)定量分析 PTFE 表面经等离子体处理前后元素的变化情况后,我们发现 F 元素含量有所下降,而 C、O 元素含量有所上升,材料表面产生了多种亲水性基团,实现了 PTFE 材料表面的化学改性。

**PE 电池隔膜** 利用  $N_2$  等离子体,在 25 Pa (工

## 欢迎投稿,欢迎订阅

《现代物理知识》杂志隶属于中国物理学会,由中国科学院高能物理研究所主办,是我国物理学领域的中、高级科普性期刊。

为进一步提高《现代物理知识》刊物的学术水平,欢迎物理学界的各位专家、学者、教授以及研究生为本刊撰写更多优秀的科普文章。投稿时请将稿件的 Word 文档发送至本刊电子信箱 mp@mail.ihep.ac.cn。稿件正文用五号宋体字、单倍行距、不分栏,文内小标题最多一级,纸张类型 A4,页边距上下 2.5cm、左右 3cm;文中公式请用公式编辑器输入;文稿务必附上英文题目;插图须在文稿中的相应位置标上编号,插图及图表中的外文务必译成中文;外国人名和地名请尽可能译成中文,有必要保留外文名称时,则在文中首次出现处,将外文用括号标注在中译名后面;请注意语言规范,例如“其它”一律改为“其他”、“公里”改为“千米”、“公斤”改为“千克”、句号用圈“。”,数字和百分数尽量采用阿拉伯数字,书刊和一般文章的题目用书名号;投稿请将联系人姓名、详细地址、邮政编码,以及电话、电子信箱等联系

方式附在文章末尾。

《现代物理知识》设有物理知识、物理前沿、科技经纬、教学参考、中学园地、科学源流、科学随笔和科苑快讯等栏目。2007 年《现代物理知识》,每期定价 8 元,全年 6 期 48 元,欢迎新老读者订阅。

邮局订阅 邮发代号:2-824。

汇款到编辑部 地址:北京 918 信箱《现代物理知识》编辑部;邮编:100049。

需要过去杂志的读者,请按下列价格汇款到编辑部。1992 年合订本,18 元;1993 年合订本,18 元;1993 年增刊,8 元;1994 年合订本,22 元;1994 年增刊,8 元;1994 年附加增刊合订本,36 元;1995 年合订本,22 元;1996 年合订本,26 元;1996 年增刊,15 元;1997 年合订本,30 元;2000 年附加增刊合订本,38 元;2000 年增刊,10 元;2001 年合订本,48 元;2002 年合订本,48 元;2003 年合订本,48 元;2004 年合订本,48 元;2005 年合订本,50 元;2006 年每期 7 元,全年 42 元;2007 年每期 8 元,全年 48 元。

以上所列,均含邮资或免邮资。

作压强)、50W(射频功率)、3 分钟(处理时间)的条件下,未改性前 PE 电池隔膜的接触角接近 160°,改性后,可瞬间吸收水滴,接触角接近 0°,这从侧面说明等离子体表面改性取得了显著效果。改性后的相应指标(吸碱率,为自身重量的 3.5 倍;爬高率,初始 3 分钟近 100mm)也证实了表面改性的效果。

硅橡胶和聚酯 分别利用 Ar 和 O<sub>2</sub> 等离子体,在射频功率分别为 150W 和 100W、25Pa(工作压力)、3 分钟(处理时间)的条件下,硅橡胶的接触角

由 105° 下降到 30° 左右,聚酯的接触角由 98° 下降到 15° 左右。接触角可以较直观地反映各材料的润湿性,图 5 分别为 PTFE 表面和硅橡胶、聚酯表面接触角的瞬间液滴变化图(蒸馏水)。

通过射频放电技术,利用不同气氛的等离子体实现多种高分子材料表面化学改性的结果表明:高分子材料表面的润湿性得到明显改善。等离子体工作条件对改善高分子材料表面的亲水性具有显著影响,其中放电功率、处理时间、工作气体等条件是反应的主要影响因素,条件的优化对表面改性具有重要意义。相应的等离子体设备与技术在工业应用方面非常具有推广价值,目前国内的一些探索对动态连续化大生产具有重要的指导意义和现实意义。

(上海交通大学理学院 A0605021 班 200051)

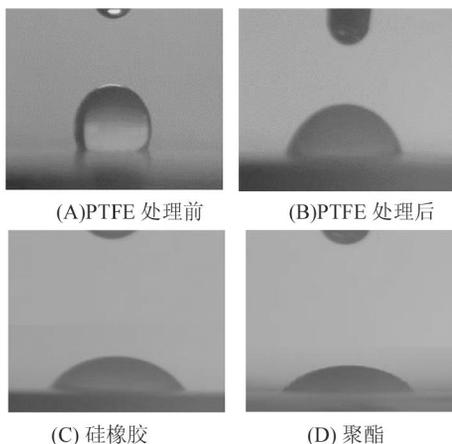


图 5 PTFE 处理前后、硅橡胶和聚酯表面接触角的瞬间液滴变化图

水接触角由接触角仪测得。接触角的大小是由气、液、固三相交界处,三种界面张力的相对大小所决定的。从接触角的数值可看出液体对固体润湿的程度。接触角仪是一个基于对液/流/固三相界面进行图像处理和数学分析的测量系统。

荷能粒子就是带有电荷和能量的粒子。溅射技术和蚀刻技术都是利用了荷能粒子与固体表面的相互作用。

自由基带有不饱和键,当两种自由基相结合时,不饱和键就会相互结合反应,而产生链接。