大气压氩气微等离子体射流加工聚合物薄膜

陈雄¹ 王兴权^{1*} 张彬祥² 袁林森¹ 余洁¹ 王娜¹ 欧阳凯祥¹ (1. 赣南师范大学物理与电子信息学院低温等离子体技术研究所 赣州 341000; 2. 中国船舶集团有限公司第七二二研究所 武汉 430205)

Polymer Film Processing by Atmospheric Pressure Argon Micro-Plasma Jet

CHEN Xiong¹, WANG Xingquan^{1*}, ZHANG Binxiang², YUAN Linsen¹,

YU jie¹, WANG Na¹, OUYANG Kaixiang¹

(1. Institute of Low Temperature Plasma Technology, School of Physics and Electronic Information, Gannan University of Normal, Ganzhou 341000, China; 2. The 722 Research Institute of CSSC, Wuhan 430205, China)

Abstract In order to investigate the effect of substrate conductivity on the characteristics of atmospheric pressure micro-plasma jet, in the process of polymer film processing, we analyzed the plasma jet with three kinds of substrates, copper, silicon, and glass through experiments, generated by a ring-rod jet device. The characteristics of the discharge waveform under the three different substrate conditions were similar, but there were numerical differences in the root mean square value of current and the dissipated power, and the substrate with higher conductivity enhanced the discharge intensity of the plasma jet. The gas temperature and the electron temperature were calculated by optical emission spectra scanned in the range from 200 nm to 850 nm. Under three conditions, the gas temperature ranged from 310 to 365 K, and the electron temperature was 2118 K, 1958 K and 1380 K, separately. With copper substrate, the emission spectral intensity of the jet was the strongest and had the highest electron temperature, which could be considered to have more high-energy electrons and active species. The PET films were treated with the jets under three conditions for 15 s. The water contact angle decreased from the initial 78.1° to 22.2°, 26.3°, and 28.3°, respectively. It can be seen that the atmospheric pressure micro-plasma jet with the substrate of higher conductivity enhances processing efficiency. These results have important implications for the process of atmospheric pressure micro-plasma jet processing of polymer films.

Keywords Atmospheric pressure plasma, Ring-rod electrode jet, Substrate, Polymer film

摘要 为研究实验衬底电导率对于大气压微等离子体射流特性的影响,在处理聚合物薄膜表面的过程中,铜片、硅片、 石英玻璃片分别作为实验衬底,对针-环型射流装置产生的微等离子体射流特性进行了实验分析。电特性结果表明,三种条件 下的放电电流波形特点相同,仅存在数值上的差异,放电功率均随电压增大而增大,在相同条件下使用铜片时射流放电强度 最强。对等离子体射流发射光谱进行采集,并计算三者气体温度和电子温度,结果表明三种条件下的射流气体温度范围在 310~365 K,均接近室温,电子温度分别为 2118、1958 和 1380 K,使用铜片时射流电子温度最高,可认为其具有更多的高能电 子和活性物质。利用射流对聚合物薄膜的处理效率对结论进一步验证,三种条件下射流分别处理 PET 薄膜表面 15 s,表面静 态接触角从初始 78.1°分别降至 22.2°、26.3°、28.3°,可见使用高电导率的衬底有助于提高微等离子体射流的处理效率。这些 研究结果对大气压低温等离子体射流加工聚合物薄膜工艺具有重要意义。

关键词 大气压等离子体 针-环型射流 实验衬底 聚合物薄膜 中图分类号: O53 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202211024

近年来,大气压微等离子体射流(atmospheric pressure micro-plasma jet, APµPJ)在材料加工领域受

到人们的广泛关注,在材料表面改性^[1-2]、刻蚀^[3]和 薄膜沉积^[4]等工艺中发挥了重要作用。相较于传统

收稿日期:2022-11-29

基金项目:江西省自然科学基金项目(20181BAB201018);江西省学位与研究生教育教学改革研究项目(JXYJG-2022-180)

^{*}联系人: E-mail: wangxingquan@gnnu.edu.cn

等离子体技术来说,大气压等离子体技术具有设备 简单、功耗低以及能在大气压下稳定工作的优点; 而 APμPJ 再次摆脱了平板型介质阻挡放电等离子 体放电间隙的限制,射流中的大量活性粒子如离子、 电子、自由基等能在开放空间中直接对材料表面进 行处理,并且对样品表面形状没有要求^[5]。因此,大 气压等离子体射流在聚合物薄膜加工领域具有较 好的应用前景。

聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene terephthalate, PET)薄膜具有优异的介电性能、耐腐蚀性和 机械性能,是电气电子、生物医学领域应用最广泛 的聚合物之一。然而 PET 薄膜的表面能较低,其亲 水性、粘附性和印刷性往往不能满足工业应用的要 求。为了满足需求,通常需要对 PET 薄膜进行表面 改性,在不改变其主要性能的前提下,增加其表面 的亲水官能团,从而提高其亲水性和粘附性^[6]。

在聚合物薄膜加工过程中, APμPJ 的特性会受 到诸多因素影响, 许多研究人员对此进行了深入讨 论。J. L. Walsh 等^[7] 的研究认为, 相较于电场与气 流呈垂直结构的射流源, 两者呈平行结构的射流源 产生的射流拥有更强的化学性和更多的高能电子。 侯世英等^[8] 人针对不同结构的 APPJ 特性的研究也 得出来了相似的结论。S.A. Norberg 等^[9] 通过电脑 计算仿真的方法, 讨论了大气压 He/O₂ 等离子体射 流接触介质和金属表面后电特性的变化。然而, 在 对聚合物薄膜表面处理过程中, 面对薄膜表面深度 变化远小于本身厚度的情况时,衬底电导率对于 APμPJ特性影响的对比研究相对较少,因此,比较衬 底电导率对 APμPJ的影响对于 APμPJ加工聚合物 薄膜工艺具有重要意义。

本文采用针-环型射流装置产生大气压 Ar 微等 离子体射流,通过电特性、光特性等来研究不同实 验衬底对射流特性的影响。此外,本文还利用静态 接触角的变化来比较射流对 PET 薄膜表面的处理 效率。通过比较不同实验衬底条件下射流的差异, 为 APµPJ 加工聚合物薄膜工艺探究更为合适的衬 底条件。

1 实验装置及检测方法

大气压 Ar 微等离子体射流用如图 1(a)所示的 装置产生,该实验装置被称为针-环型射流装置。装 置的放电电极包括内径为 0.24 mm、外径为 0.46 mm 的不锈钢毛细针管和厚度为 0.1 mm、宽为 5 mm 的铜环。将毛细针管从内径 0.5 mm、外径 1 mm 的石英玻璃管一端穿入作为高压电极,铜环 包裹于石英玻璃管管壁上作为接地电极。毛细针 管与石英玻璃管的另一端喷口距离为 18 mm,铜环 与其距离为 3 mm。三种基底条件下的射流照片如 图 1(b)-(d)所示,使用铜片和硅片时,用肉眼观察, 两种射流发光强度相近,射流与薄膜表面接触后水 平延伸形成直径约 2 mm 的射流圈,而使用玻璃时, 发光强度远弱于前两者,射流圈直径约为 0.5 mm。 图中"A"标注为射流发射光谱检测点。



图1 针-环型射流装置的 (a) 示意图和射流照片: (b) 铜片; (c) 硅片; (d) 石英玻璃片 Fig. 1 (a) Schematic diagram of APµPJ and optical discharge images of APµPJ with different substrates: (b) Cu, (c) Si, (d) glass

在本文中使用三种电导率不同的材料铜片、n 型硅片、石英玻璃片作为实验衬底。三者尺寸均为 3 cm×3 cm,铜片和 n 型硅片电导率分别为 5.7*10⁷、 5*10³ S/m,石英玻璃片在 20℃时电导率为 10⁻¹⁷- 10⁻¹⁶ S/m。本文使用的聚合物薄膜为商用 PET 薄膜, 厚度为 50 μm。工作气体为纯度 99.99% 的氩气,可 调流量范围为 0~2 L/min。高频等离子体电源(CTP-2000 K)为实验装置提供频率为 9 kHz 的正弦交流 电。在本文中,实验是在大气压环境下进行的,均 以石英玻璃管喷口与聚合物薄膜距离为3mm、输 入电压频率为9kHz、输入电压峰峰值为9kV、Ar 流量大小为500mL/min作为统一实验条件。

本文采用 1:1000 高压探头(Tektronix P6015A) 和电流探头(Tektronix P6021)分别测量放电电压和 电流。通过示波器(Tektronix TDS2024C)来对放电 电压、电流信号进行显示和存储。由于使用电流探 头直接对射流放电电流进行测量会导致射流特性 发生变化,在本文中放电电流是由电流探头对接地 电极通过的电流进行测量所获得的。采用 Lissajous 图法来测量放电功率,测量使用的电容其大小为10 nF,为了减小测量的误差,放电平均功率为三次实 验结果的平均值。放电照片由配备1倍放大微距镜 头(Sony SEL30M35)的数码相机(Sony NEX-7)拍摄, 曝光时间为 1/13 秒。采用 OTO 系列微型光纤光谱 仪(SE2030-010-FUV)对放电发射光谱进行检测,光 谱波长范围为 180~850 nm, 通过电脑对光谱数据进 行存储。采用 JY-PHb 型接触角测定仪对聚合物薄 膜表面进行静态接触角检测,并利用设备相关软件 对检测结果进行静态接触角分析。

2 结果与讨论

2.1 APµPJ 的电特性

在使用 APμPJ 处理聚合物薄膜的过程中, 对铜 片、硅片、石英玻璃片分别作为实验衬底时的射流 进行电特性的研究。

图 2(a)-(c) 展示了铜片、硅片、石英玻璃片分别 作为实验衬底时射流的电流-电压特性。 图 2(a) 中 为使用铜片时射流的放电电流波形,根据测量结果, 可得到放电电流的均方根值约为45.5 mA, 电流波 形在正半个周期内有单个较大的尖峰值,最大值为 1.84 A, 而在负半个周期内存在多个电流尖峰, 并且 其数值大小均远小于正半个周期内的尖峰值。这 是由于针-环型射流装置的高压电极附近不存在介 质层,与放电空间直接接触,而接地电极铜环与放 电空间之间存在介质层,当外部输入电压为正时, 高压电极尖端附近的电场强度远高于接地电极,促 进了放电空间内部正向电场的形成,能为放电提供 大量高能电子,因此电流波形在正半个周期内的尖 峰值,通常会大于负半个周期内的尖峰值。并且, 由于接地电极(铜环)附近的电场分布不均匀^[8],因 此,与其接触的石英管内壁上积累的电荷也是不均



图2 大气压微等离子体射流的电流电压波形和放电功率: (a) 铜片; (b) 硅片; (c) 石英玻璃片; (d) 李萨如图形 Fig. 2 Discharge waveforms and dissipated power of APµPJ: (a) Cu, (b) Si, (c) glass, (d) Lissajous figure

匀的,当外部输入电压为负时,管内各处放电存在 先后顺序,在电流波形负半个周期内便会形成多个 数值较小的电流尖峰。图 2(b)和(c)分别展示使用 硅片和石英玻璃片时的放电电流波形,两者的电流 波形尖峰特点与前者相同。放电电流均方根值分 别为 35.3 mA 和 31.6 mA,尖峰最大值分别为 1.34 A 和 1.08 A。

放电功率是研究大气压微等离子体射流的电 特性差异的重要指标。根据 Lissajous 图形法计算 APμPJ 的放电功率,具体方程如下所示^[10]:

$$P = f * \left[V(t)C(t) \right]$$
(1)

式中, P 为放电功率, f 为电压频率, V 为放电电压, C 为电极中电荷量。图 2(d)展示了使用铜片时射 流的 Lissajous 图 形。图 3 展示了不同电压下 APµPJ 放电功率的变化。在输入电压峰峰值为 9 kV 时, 三者放电功率分别为 0.976、0.794、0.724 W。 结果表明, 在相同条件下, 使用铜片时放电功率最 大, 而使用硅片时要高于石英玻璃片, 三者放电功 率均随电压升高而升高。由此可见, 对比三者的放 电电流-电压特性和放电平均功率, 仅存在数值上的 差异。

在使用 APμPJ 处理聚合物薄膜的过程中,使用 电导率不同的材料作为实验衬底,不会改变射流的 放电模式,只会影响射流放电电流和放电功率的大 小,即射流放电强度的强弱。并且,在使用铜片等 电导率高的材料作为实验衬底时,射流的放电强度 会高于使用低电导率衬底时射流的放电强度,而使 用石英玻璃片时的射流放电强度最低。较高的放 电强度预示着射流中存在更多的高能电子,有助于 提高 APμPJ 对聚合物薄膜表面的处理效率。





Fig. 3 Dissipated power of APµPJ with different applied voltage for three kinds of substrate

2.2 APµPJ 的发射光谱与气体温度

在 APμPJ 的检测中, 等离子体发射光谱诊断使 用的光纤装置对等离子体产生的电磁场不太敏感, 可用来研究等离子体射流中的各种物质种类、气体 温度以及电子激发温度等。



实验对 APµPJ 在触点处的气体温度进行研究。 在其他条件相同情况下,采集到三者射流在 325~ 410 nm 范围内的氮分子第二正带 N₂(C³Π-B³Π)发 射光谱,如图 5(a)所示,随着衬底的电导率升高,发 射光谱谱线强度增强,并且轮廓也有所变化。

气体温度对聚合物薄膜表面处理有重要的影响。利用图 5(a)中的数据来与 Specair 所模拟的光 谱进行拟合,能确定不同实验衬底条件下 APμPJ 的 转动温度 *T_r*。图 5(b)展示了使用硅片时的拟合结 果,在 Specair 中将转动温度 *T_r*设定为 340 K 时,模 拟光谱和实验测量得到的光谱拟合程度很高。利 用同样的方法,可得到在使用铜片和石英玻璃片时



340

360

wavelength/nm

330 340 350 360 370 380 390 400 410 wavelength/nm

图5 氮分子第二正带 N2(C3Π-B3Π) 的 (a) 发射谱线和 (b) 转动温度拟合曲线 Fig. 5 (a) Excited N2 (C3Π-B3Π) spectra and (b) fitting curve of rotational temperature of APµPJ

射流转动温度 T,,分别为 365 和 310 K。由外加电 场驱动产生的低温等离子体中,可认为等离子体的 气体温度与分子的转动温度基本相等^[11]。因此可得 知,射流的气体温度范围在 310~365 K,接近室温。 此结果表明,本实验中 APµPJ 属于低温等离子体, 能利用其非热性和较好的化学性来对热敏材料如 聚合物薄膜等进行表面处理。与此同时,使用铜片 时的射流与使用硅片或石英玻璃片时的射流相比, 具有更高的转动温度,根据电特性的实验结果可知, 在相同条件下,使用高电导率衬底能获得放电功率 更大的射流,气体的电离程度提高,因此射流的转 动温度也随之升高。

2.3 APµPJ 的电子温度

实验还对 APµPJ 的电子温度进行了研究。由 于 APµPJ 中粒子碰撞频繁,一般可认为其满足局部 热平衡,在此条件下,电子激发温度 T_{exc} 大致等于电 子温度 $T_{e}^{[13]}$ 。本实验利用 Boltzmann 图法对两种不 同类型 APµPJ 的电子激发温度 T_{exc} 进行估算,为保 证电子激发温度的计算精度,根据 OES 的结果,选 取其中五条 Ar 原子发射谱线(750.4, 772.4, 794.8, 811.5, 842.5 nm)。具体方程如下所示^[6]:

$$\ln\left(\frac{I_i\lambda_i}{g_iA_i}\right) = -\frac{E_i}{kT_{\rm exc}} + C \qquad (2)$$

其中, I_i 为发射光谱相对谱线强度, g_i 和 A_i 分别为不同能级的统计权重和跃迁几率,k为玻尔兹曼常数, λ_i 为谱线对应的波长。用于计算的特征 Ar 原子发射谱线相关参数如表 1 所示^[6]。

当硅片作为衬底时,等离子体电子激发温度的 拟合曲线如图 6 所示。利用同样的方法,对多次测 量的实验结果进行计算分析,得到三者电子激发温 度的均值结果,三者电子激发温度 T_{ext}分别为 2118、 1958、1380 K。由此可见,与气体温度测量结果趋

表 1 氩原子谱线相关光谱参数

380

400

λ/nm	$A/10^{7}s^{-1}$	g	<i>E</i> /eV
763.5	2.45	5	13.17178
772.4	1.17	3	13.32786
794.8	1.86	3	13.28265
811.5	3.3	7	13.07572
842.5	2.15	5	13.09488

势相似, 在相同条件下, 使用铜片时 APμPJ 的电子 温度 T_e 最高, 高能电子的数目最多。





根据以上发射光谱和电子温度的结果可知,在 使用高电导率的衬底时,能获得更多的活性物质以 及高能电子,与电特性中的实验结果一致,进一步 证明高电导率的衬底能带来放电强度更强的 APμPJ。

2.4 PET 薄膜表面处理

在聚合物薄膜加工过程中,实验衬底电导率可 能会对 APμPJ 的放电强度和化学活性造成影响,为 了进一步验证这一发现,本文利用大气压 Ar 微等 离子体射流处理 50 μm 的 PET 薄膜,并对薄膜表面

(a)

处理前后静态接触角变化进行研究。

在相同条件下,铜片、硅片、石英玻璃片分别作 为实验衬底,利用 APμPJ 对 PET 薄膜表面进行处理, 然后对各自处理 0 s、5 s、10 s、15 s 后到样品表面 进行静态接触角检测。图 7(a)-(d) 展示了使用石英 玻璃片基底时,各处理时间 PET 薄膜表面静态接触 角照片,图 7(e)展示了 PET 薄膜表面静态接触角随时间的变化。结果表明,PET 薄膜表面静态接触角在最初 5 s 内急剧下降,三者的静态接触角的变化率分别为 62.5%、55.4%、45.9%;随着处理时间增加至 15 s,静态接触角从初始的 78.1°分别降低到 22.2°、26.3°、28.3°。



图7 石英玻璃衬底时 PET 薄膜表面静态接触角随时间的变化: (a) 0 s; (b) 5 s; (c) 10 s; (d) 15 s; 以及 (e) 不同导电衬底时静态接触角随处理时间的变化曲线

Fig. 7 Effect of treatment time on static contact angle of PET film Surface with quartz glass substrate at (a) 0 s, (b) 5 s, (c) 10 s, (d) 15 s and (e) curves of static contact angle versus treatment time with different conductivity substrates

由此可见,与硅片和石英玻璃片相比,使用铜 片时的射流提高了单位时间内的处理效率。结合 电特性与光特性的结果,使用高电导率的衬底提高 了 APμPJ 中高能电子与活性物质的数量。因此,进 一步证明了实验衬底电导率会影响 APμPJ 特性的 结论,并且电导率越高,产生的射流强度也会越强, 提高了对聚合物薄膜表面的处理效率。

3 结论

本文在铜片、硅片、石英玻璃片分别作为实验 衬底的条件下,利用 APµPJ 处理聚合物薄膜,以三 者在处理过程中射流的差异作为研究对象,对比研 究了三种条件下射流特性和处理薄膜的效果。电 流-电压特性表明,针-环型射流装置产生的射流的 放电电流波形,在正半个周期内有单个较大的尖峰 值,在负半个周期内存在多个较小的尖峰值;根据 放电电流和平均功率结果可知,使用电导率不同的 衬底,不会改变射流的放电模式,只会影响放电的 强弱,电压越高放电功率越大,在使用铜片等电导 率高的材料衬底时能获得更强的 APµPJ。发射光谱 和气体温度的结果表明,针-环型射流装置产生的射 流气体温度接近室温,适合热敏材料如聚合物薄膜 等的表面处理;在铜片作为实验衬底时,射流的发 射光谱强度最强,并具有较高的气体温度和电子温 度。因此,在使用高电导率衬底时,射流具有更多 的高能电子和更丰富的活性物质,有助于提高对聚 合物薄膜表面的处理效率。此外,PET 薄膜表面静 态接触角的检测结果,为高电导率衬底能提高 APμPJ 对聚合物薄膜的处理效率也提供了佐证。

参考文献

- [1] C. Nishime T M, Wagner R, G. Kostov K. Study of modified area of polymer samples exposed to a He atmospheric pressure plasma jet using different treatment conditions[J]. Polymers, 2020, 12(5): 1028
- [2] Zhan Z Y, Ruan H O, LüF C, et al. Plasma fluorinated epoxy resin and its insulation properties C₄F₇/CO₂ mixed gas[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(8): 1787–1798 (詹振宇, 阮浩鸥, 律方成, 等. 等离子体氟化改性环氧树脂及其在C₄F₇N/CO₂混合气体中电气性能研究[J]. 电工技术学报, 2020, 35(8): 1787–1798(in chinese))
- [3] Wang T, Wang J, Wang S, et al. Influence of ring electrodes covered with dielectric layer on the characteristics of atmospheric pressure plasma jet and its interaction with polymer surface[J]. Applied Surface Science, 2022, 585:

152681

- [4] Banerjee S, Adhikari E, Sapkota P, et al. Atmospheric pressure plasma deposition of TiO₂: a review[J]. Materials, 2020, 13(13): 2931
- [5] Turkoglu Sasmazel H, Alazzawi M, Kadim Abid Alsahib
 N. Atmospheric pressure plasma surface treatment of polymers and influence on cell cultivation[J]. Molecules, 2021, 26(6): 1665
- [6] Fang Z, Shao T, Wang R, et al. Influences of oxygen content on characteristics of atmospheric pressure dielectric barrier discharge in argon/oxygen mixtures[J]. The European Physical Journal D, 2016, 70(4): 1–9
- [7] Walsh J L, Kong M G. Contrasting characteristics of linear-field and cross-field atmospheric plasma jets[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(11): 111501
- [8] Hou S Y, Luo S H, Sun T, et al. Characteristics of atmospheric pressure helium plasma jets[J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(4): 1207–1213 (侯世英, 罗书豪, 孙 韬,等. 大气压放电氦气等离子体射流特性[J]. 高电压 技术, 2014, 40(4): 1207–1213(in chinese))
- [9] Norberg S A, Johnsen E, Kushner M J. Helium atmospheric pressure plasma jets touching dielectric and metal

surfaces[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118(1): 013301

- [10] Tabaei P S E, Ghobeira R, Cools P, et al. Comparative study between in-plasma and post-plasma chemical processes occurring at the surface of UHMWPE subjected to medium pressure Ar and N2 plasma activation[J]. Polymer, 2020, 193: 122383
- [11] Yang J R, Fang Z, Qian C. Discharge characteristics of atmospheric pressure argon/oxygen plasma jet[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(5): 454–460 (杨静茹, 方志, 钱晨. 氩氧大气压等离子体射流放电特性的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(5): 454–460(in chinese))
- [12] Reuter S, Von Woedtke T, Weltmann K D. The kINPen a review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications[J]. Journal of Physics D:Applied Physics, 2018, 51(23): 233001
- [13] Li X, Lin X, Wu K, et al. Regularly-swelling plumes generated in atmospheric pressure argon plasma jet excited by a biased sinusoidal voltage[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2019, 28(5): 055006