

等离子体与化学氟化叠加处理对聚酰亚胺薄膜 表面绝缘性能影响

乌江^{1,2}, 何敏恒^{1,3}, 王廷玉^{1,2}, 王晓敏^{1,2}, 张博^{1,2}, 尚鹏辉⁴

(1. 西安工程大学电子信息学院, 西安 710600; 2. 西安市电气设备互联感知与智能诊断重点实验室, 西安 710600; 3. 中车永济电机有限公司, 西安 710016; 4. 电子科技大学长三角研究院(湖州), 湖州 313001)

摘要: 为了提升直流电压下聚酰亚胺薄膜的表面绝缘性能, 研究了等离子体和化学氟化两种单一处理以及二者叠加的表面处理方法对其直流沿面闪络特性的影响。首先, 对聚酰亚胺薄膜分别进行不同时间的等离子体刻蚀以及在高温条件下对薄膜进行不同时间的化学氟化处理。其次, 利用扫描电镜、傅里叶红外光谱和 X 射线光电子能谱对处理前后样品进行了观察, 并进行了等温表面电位衰减、表面电导率和直流沿面闪络电压测量分析。结果分析表明, 两种单一处理方法的影响机制不同: 等离子体处理主要通过改变表面微观形貌提升了闪络电压, 而氟化处理则主要通过改善陷阱分布特性显著提高了闪络电压。最后, 将等离子体和氟化按先后次序进行叠加使用, 两种叠加处理次序均显示出比单一处理方式更高的闪络电压提升效果。特别是先氟化后等离子体处理的方法, 不仅在物理作用上通过形成块状凸起和明显的粗糙形貌提升绝缘性能, 而且在化学作用上通过影响陷阱分布特性, 减少深陷阱密度, 从而综合两种方法的优点, 闪络电压显著提高。

关键词: 等离子体表面处理; 表面氟化; 聚酰亚胺; 闪络电压; 陷阱特性; 粗糙度

Synergistic Effect of Plasma and Chemical Fluorination Treatment on the Surface Insulation Properties of Polyimide Film

WU Jiang^{1,2}, HE Minheng^{1,3}, WANG Tingyu^{1,2}, WANG Xiaomin^{1,2}, ZHANG Bo^{1,2}, SHANG Penghui⁴

(1. School of Electronics and Information, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710600, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Interconnected Sensing and Intelligent Diagnosis for Electrical Equipment, Xi'an 710600, China; 3. CRRC Yongji Electric Co., Ltd., Xi'an 710016, China; 4. Yangtze Delta Region Institute of University of Electronic Science and Technology of China, Huzhou 313001, China)

Abstract: To enhance the surface insulation properties of polyimide films under direct current voltage conditions, this paper investigates the effects of plasma and chemical fluorination treatments, as well as their combined application, on the DC flashover characteristics of the films. Firstly, polyimide films were etched with plasma for different durations and chemically fluorinated under high-temperature conditions for varying lengths of time. Secondly, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were employed to observe the samples before and after treatment. Measurements and analyses were also conducted on their isothermal surface potential decay, surface conductivity, and DC flashover voltage. The results indicate that the two individual treatment methods have distinct mechanisms as follows: plasma treatment enhances the flashover voltage primarily by altering the surface micro-morphology, while fluorination treatment significantly improves the flashover voltage by improving trap distribution characteristics. Finally, the combination of plasma and fluorination treatments, in either order, demonstrates a higher flashover voltage enhancement compared to single treatments. In particular, the treatment sequence of fluorination followed by plasma not only physically improves insulation performance by forming bulk protrusions and a rough morphology but also chemically influences the trap distribution characteristics, reducing the density of deep traps. By combining the advantages of both methods, the flashover voltage is significantly increased.

Key words: plasma surface treatment; surface fluorination; polyimide; flashover voltage; trap characteristics; roughness

0 引言

聚酰亚胺(Polyimide, PI)具有优良的耐高低温、耐击穿性能,机械强度较高且密度较低,因此在航空航天^[1]、直流输变电设备^[2]、牵引电机绕组^[3]领域较多使用聚酰亚胺作为绝缘介质,有学者针对聚酰亚胺绝缘性能开展了大量实验与理论研究工作^[4],研究表明运行中复杂电场分布是困扰聚酰亚胺绝缘性能的重要因素。高压直流设备运行时,聚酰亚胺薄膜在相同间隙下,发生沿面闪络所需要的电压远低于体击穿,导致在不均匀电场环境下聚酰亚胺薄膜更易发生沿面放电现象^[3],从而造成绝缘的损坏和失效。因此,聚酰亚胺薄膜沿面闪络抑制方法对于高压直流设备的持续正常工作,具有重要的工程意义。

近年来,已有许多方法通过对聚酰亚胺薄膜处理来提高材料的绝缘性能,主要可分为材料表面处理以及材料内部改性两大类,如表面涂料^[5-7]、表面氟化^[8-10]、等离子体^[11-15]改性以及纳米掺杂等。其中,介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)因其发生设备简易、实现方便、环保经济等因素被广泛应用于材料的表面改性处理。现有研究表明,DBD等离子体处理对绝缘材料表面粗糙度^[16]、电导率^[11]、陷阱特性^[12]等表面物理化学特性有所影响,并在以上各种因素综合作用下提升表面绝缘性能。另外,氟化处理可通过调节聚合物材料表面电荷输运过程,抑制表面电荷积累,有效提升沿面闪络电压^[17]。相中华等研究直接氟化对GIS实际绝缘子直流闪络性能的提升作用^[18],闪络电压提高15.5%,同时明显地增强了其耐电弧能力。但直接氟化反应条件苛刻且有剧毒,绝缘材料的氟化方法中的间接氟化更易实现且反应过程较为温和可控。杨娜等开发了一种通用、低毒性、廉价的氟后掺杂方法^[19],适用于多种有机无机材料,不仅成功进行氟功能化改性,还赋予其特殊的表面性能。以上等离子体和氟化的研究,主要针对绝缘材料单一处理条件改性后表面电学性能参数的变化研究,而两者对PI薄膜的内在影响机理研究仍不清楚。

根据等离子体处理及氟化处理对提升闪络电压的有效性,有学者采用了两种表面处理的混合运用的方式。Chunbo Liu等采用等离子体氟化技术,成功在纳米SiC表面引入氟化功能基团,改善了界面特性^[20],促进了电荷转移,实验数据显示,氟化

纳米SiC/环氧纳米复合材料展示了更高的体积电导率,这得益于CF₃功能基团对电荷在界面区域转移的促进作用;Hao-Ou Ruan等通过介质阻挡放电等离子体和化学方法对TiO₂填料进行氟化修饰,旨在解决其掺杂对电荷传输的不良影响^[21]。研究结果表明,两种氟化方法均能有效引入氟元素,降低材料的介电常数和体积电阻率,进而提升复合材料的表面绝缘性能;杨国清等采用CF₄/N₂等离子体协同偶联剂改性纳米SiO₂填料^[22],研究结果表明等离子体氟化可有效在颗粒表面接枝氟元素,阻碍材料内部载流子迁移,改善复合材料电气性能;Zhang Cheng等采用介质阻挡放电刻蚀与沉积、直接氟化3种方法对Al₂O₃填充环氧树脂(Al₂O₃-ER)绝缘子进行表面改性^[23],以改善其表面电荷耗散性能,研究比较了3种处理后Al₂O₃-ER样品的表面电荷耗散性能、表面形貌、化学成分及表面电导率。另外还对比较研究了不同处理方法的老化效应,功能基团对抗老化性能的影响;谢庆等对石墨烯纳米片使用等离子体氟化、化学氟化与等离子体-化学协同氟化3种氟化方式^[10],其中化学氟化采用偶联剂氟化,3种氟化石墨烯纳米片均对环氧树脂复合材料沿面闪络电压有提升效果。综上所述,现有研究通常是等离子体处理和氟化的混合运用,Zhang Cheng^[23]仅涉及到3种处理方法的比较,谢庆虽有等离子体氟化与直接氟化方法的叠加使用^[10],但研究重点并不涉及叠加处理的深层机理与次序影响的研究。另外,现有研究对象是纳米填料或者复合绝缘材料,缺少针对聚酰亚胺薄膜的叠加改性研究,且分析与解释的方面未能从电荷传输与闪络发展过程深入探讨其作用机制。

本文利用DBD低温等离子体对聚酰亚胺薄膜表面进行改性,另外在高温条件下对薄膜进行不同时间的氟化处理,最后通过改变上述两种处理方法处理次序,实现对样品的两种叠加处理。通过扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱和X射线光电子能谱方法表征,研究未改性处理、DBD处理、氟化处理以及两种叠加处理改性后聚酰亚胺薄膜表面的物理化学变化;再采用表面电位衰减、表面电导率和直流沿面闪络电压等参数综合研究其电学性能变化,并结合沿面闪络模型分析产生闪络电压变化的内在机理。

1 表面处理及表征方法

研究中选择杜邦生产的Kapton型(Kapton HN

型)聚酰亚胺薄膜, 厚度为 25 μm, 工作温度范围为 -269~400 °C, 性能稳定。

1.1 低温等离子体处理

用于处理聚酰亚胺薄膜的介质阻挡放电实验平台如图 1 所示, 整个过程在常温下进行。采用 CTP-2000 K 低温等离子体实验电源, 输出电压: 0~30 kV; 中心频率选择范围: 1~100 kHz。DBD 电极夹具上电极接高压, 下电极通过罗氏线圈接地, 电极之间由两块正对的圆形石英玻璃片(直径 100 mm, 厚度 3 mm, Si₂O₃)作为阻挡介质, 缝隙选定为 2 mm^[24], 选择 2 mm 的间隙即可产生较为均匀的放电。

实验开始前将直径 30 mm 圆形聚酰亚胺薄膜放入去离子水中超声波清洗 5 min, 之后置于下电极表面。保持每次电源输出电压不变, 将改性时间分别设置为 15 s、30 s、60 s、120 s、300 s, 最后得到 5 组样品, 标记为 DBD15s、DBD30s、DBD60s、DBD120s、DBD300s。

1.2 表面氟化处理

氟化试剂为: 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三甲氧基硅烷(C₁₃H₁₃F₁₇O₃Si), 纯度(质量分数)98%。氟化试剂结构如图 2 中分子式所示。

氟化处理的流程如图 3 所示: 首先将直径 30 mm 的圆形聚酰亚胺薄膜样品放入去离子水中超声波清洗 5 min, 然后装进培养皿中, 向培养皿内滴入氟化试剂直至液面完全高于薄膜样品; 把培养皿放入反应釜内胆再将外层罐体封紧一同放入高温炉中加热至 270 °C 并保持 120 min, 取出反应釜自然冷却至室温, 再将样品取出真空封装保存。氟化时间分别设置为 1 h、2 h、4 h, 最后得到 3 组样品, 标记为 F1h、F2h、F4h。样品命名方式和对应的处理方法汇总如表 1 所示。

氟化处理可能的接枝过程用结构式表示如图 4 所示。

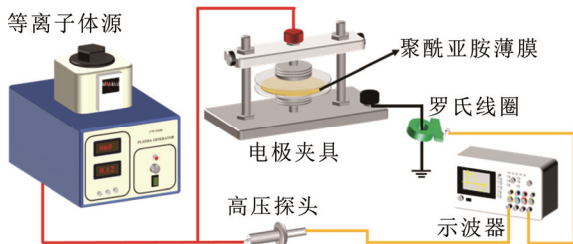


图 1 介质阻挡放电装置

Fig.1 Dielectric barrier discharge device

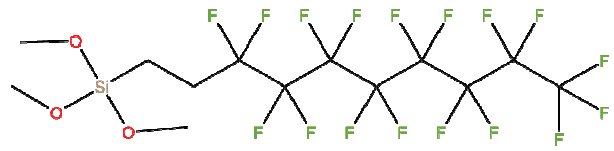


图 2 全氟癸基三甲氧基硅烷分子式

Fig.2 Perfluorodecyl trimethoxysilane molecular formula

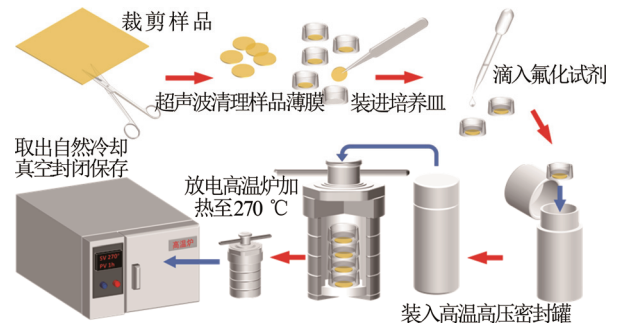


图 3 表面氟化处理流程

Fig.3 Surface fluorination process

表 1 样品命名及处理方式汇总

Table 1 Summary of sample naming and processing method

样品分类	样品命名	注释
未处理样品	Raw	未处理的原始 PI 薄膜
等离子体处理	DBD15s、DBD30s、DBD60s、DBD120s、DBD300s	经过 15 s、30 s、60 s、120 s、300 s 等离子体处理的 PI 薄膜
氟化处理	F1h、F2h、F4h	经过 1 h、2 h、4 h 氟化处理的 PI 薄膜

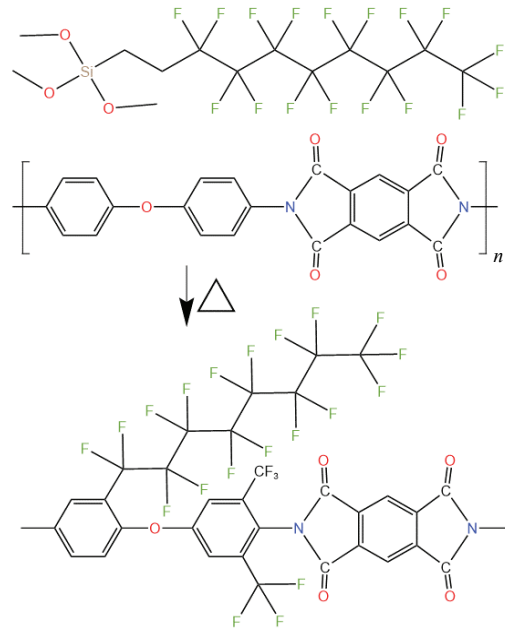


图 4 聚酰亚胺薄膜表面氟化处理的接枝过程

Fig.4 Grafting process of fluorination for polyimide film

在加热条件下,全氟烷基三甲氧基硅烷会分解,释放出三甲氧基硅烷和全氟烷基自由基($-(CF_2)_7CF_3$),进而与PI上的氢原子发生取代反应,进而接枝在聚合物表面;另外,也可能进一步分解产生更短的全氟烷基($-CF_3$)。为了验证是否氟化成功,选择用X射线光电子能谱(XPS)对氟化处理的聚酰亚胺薄膜表面元素成分变化进行测量分析,结果如图5所示。

从图5可以明显观察到F元素的谱线,说明氟化后的聚酰亚胺表面引入了大量氟元素。

1.3 理化表征

为了探究不同改性前后聚酰亚胺薄膜表面微观形貌特征变化情况,使用扫描电子显微镜(SEM,日立 FlexSEM 1000)观察样品薄膜的表面形貌。另外,利用傅立叶红外光谱分析(FTIR, Thermo Fisher Scientific Nicolet is50),扫描范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,对不同改性前后的聚酰亚胺薄膜表面官能团的变化进行测量分析。

1.4 等温表面电位衰减

为测试不同改性方法对聚酰亚胺薄膜表面陷阱特性的影响,采用等温表面电位衰减法^[25-27](isothermal surface potential decay, ISPD)获取材料表面的陷阱分布参数^[7],测试平台如图6所示。

图6中左侧是高压直流电源,可提供DC 0至 $\pm 30\text{ kV}/1\text{ mA}$,平台主体部分放置在密闭的有机玻璃腔室中以确保测试环境的温湿度可控。为了使电晕放电向聚酰亚胺薄膜表面充电更加均匀,在电晕充电部分采用多针电极加栅极板结合的方式,针电极、栅极以及样品间距均为50 mm。多针电极接在电源高压端,栅极板接在低压端,电压差设置为15 kV,样品背面电极接地。表面电位测量和采集系统选用Trek 347 B型电位计与Trek 6300-7静电探头,通过NI myDAQ数据采集卡连接到计算机,并使用LabView软件记录停止加压后表面电位衰减情况,探头距样品3 mm。实验测试中保证测试箱内温、湿度相对稳定,电晕充电时将试样放置于栅电极下方,加压2 min后迅速移去电极并移动静电探头于样品上方进行测量。

1.5 闪络试验

直流沿面闪络电压测量平台示意图如图7所示,实验中选择指形电极,电极的曲率半径为10 mm。将样品通过其下方环氧树脂螺旋柱,使指形电极压紧在试样表面。测量时通过1 000:1的高

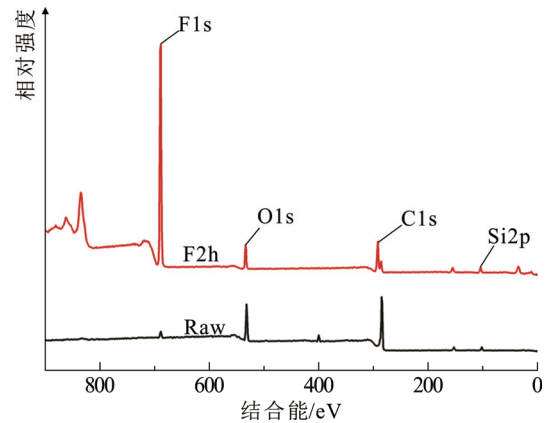


图5 未处理对比氟化处理的聚酰亚胺薄膜 XPS 全谱图
Fig.5 Full XPS spectrum of untreated compared fluorinated polyimide films

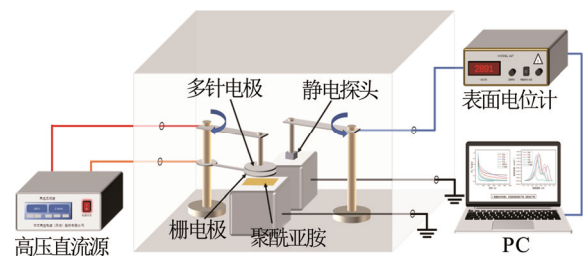


图6 等温表面电位衰减测试平台

Fig.6 Isothermal surface potential decay test platform

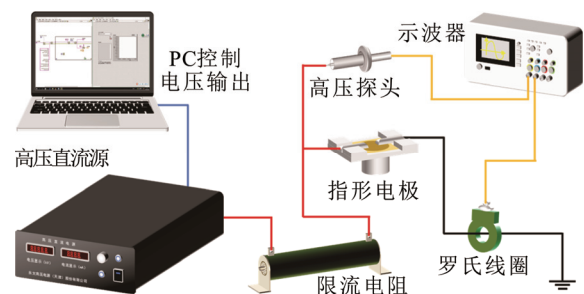


图7 直流沿面闪络测试平台

Fig.7 DC surface flashover test platform

压探头获取闪络的电压信号,同时用罗氏线圈采集电极接地侧电流信号。直流高压电源与电脑通讯,设置最高输出电压20 kV,从0 kV开始以0.5 kV/s匀速升压的方式加压。每次闪络后暂停2 min再进行下一次加压,每组样品测试记录15次达到稳定闪络电压值。

2 单一处理条件下PI薄膜表面性能

2.1 直流沿面闪络特性

Weibull分布是工程中用来分析系统可靠性和

寿命的理论方法, 也是被 IEEE 所推荐的处理电气绝缘数据的常用统计方法。本文的闪络实验得到的闪络电压数据统计选用双参数 Weibull 分布进行处理。其中 Weibull 分布的累积概率函数如下所示:

$$F(U) = 1 - e^{-\left(\frac{U}{\alpha}\right)^\beta} \quad (1)$$

式中: $F(U)$ 为累计概率, 表示闪络发生概率; U 为闪络电压值; α 为尺度参数, 表示概率为 0.632 时的闪络电压; β 为形状参数, 代表拟合曲线的斜率, 表示闪络发生概率随闪络电压变化的敏感度。

为了更加直观且清晰观察等离子体和氟化两种处理方法对样品薄膜沿面闪络电压的影响, 将实验结果数据分为等离子体处理组和氟化处理组, 分别绘制 Weibull 分布图, 如图 8 所示。

尺度参数作为其闪络电压, 在不同处理方法及处理条件下的变化规律如图 9。

图 9 表明, 直流沿面闪络电压随等离子体处理时间增长略微上升, 60 s 处理时间下提升最明显, 较未处理样品增加 400 V, 增加 7.6%; 闪络电压随氟化处理时间增长提升明显, 4 h 氟化后提升最明显, 较未处理样品提升 1 407 V, 增加 26.7%。

2.2 表面电子陷阱特性分析及其表面电导率

直接测得的衰减数据符合双指数函数, 故选用双指数函数进行拟合, 拟合公式如下:

$$V_s(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (2)$$

式中: $V_s(t)$ 为表面电位; A_1 、 A_2 、 τ_1 、 τ_2 为拟合参数。图 10 分别为等离子体改性 15 s、30 s、60 s、120 s、300 s 和氟化改性 1 h、2 h、4 h 聚酰亚胺薄膜样品在负压条件下表面电位衰减拟合曲线, 为更易观察比较, 再对拟合曲线进行归一化处理。

对比不同等离子体处理时间下的表面电位随时间的变化过程, 可以看出随着处理时间的增加, 表面电位衰减过程逐渐加快, 其中 300 s 下 PI 试样的衰减速率最快; 对比不同氟化处理时间下的表面电位随时间的变化过程, 可以看出随着处理时间的增加, 表面电位衰减过程总体呈逐渐加快趋势, 其中氟化 2 h 下 PI 试样的衰减速率最快。

由图 10 可见, 不同等离子体处理时间和不同氟化处理时间下的 PI 试样随着时间的增加表面电位均出现先快速下降后缓慢下降的阶段。

根据 Simmons 等人提出的等温表面电位衰减理论对表面电位衰减实验数据进行分析计算可得到相应的陷阱分布特性曲线, 其中使用的计算陷阱能

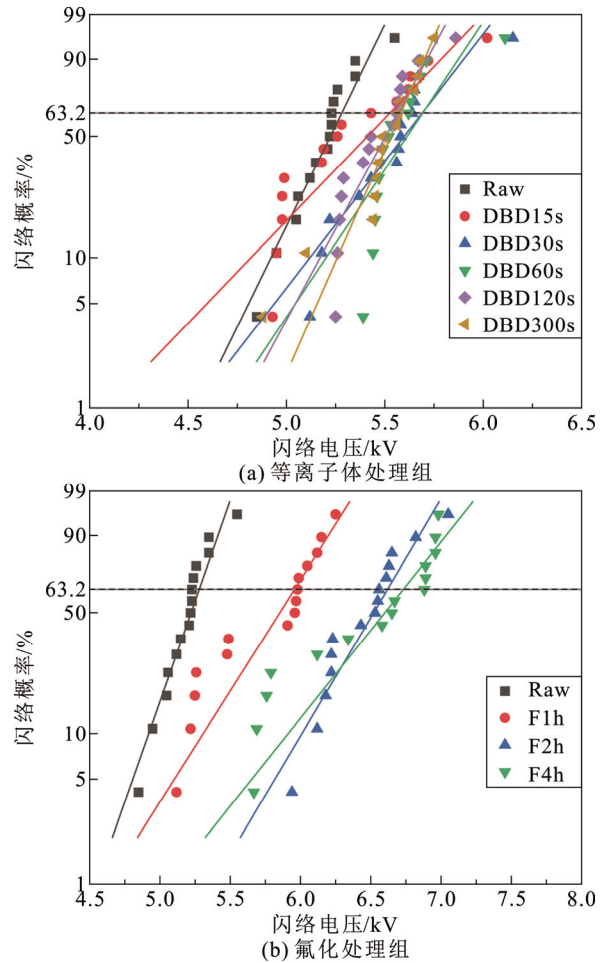


图 8 闪络电压 Weibull 分布图

Fig.8 Weibull profile of flashover voltage

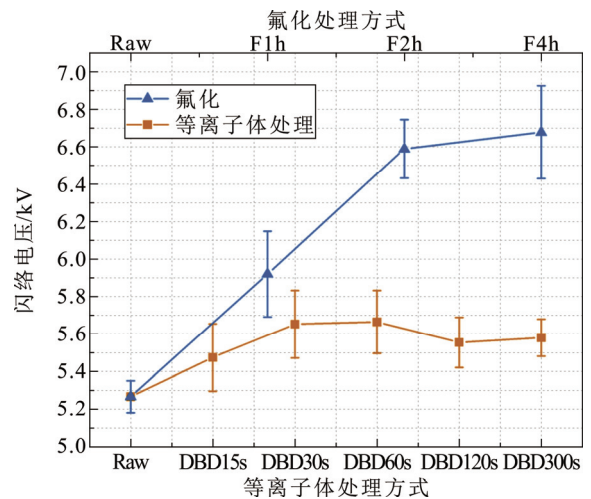


图 9 不同处理方式下闪络电压变化汇总

Fig.9 Summary of flashover voltage variation under different treatment methods

级和陷阱密度的关键公式^[28]如下:

$$E_t = E_m - E_v = k_B T \ln(\gamma t) \quad (3)$$

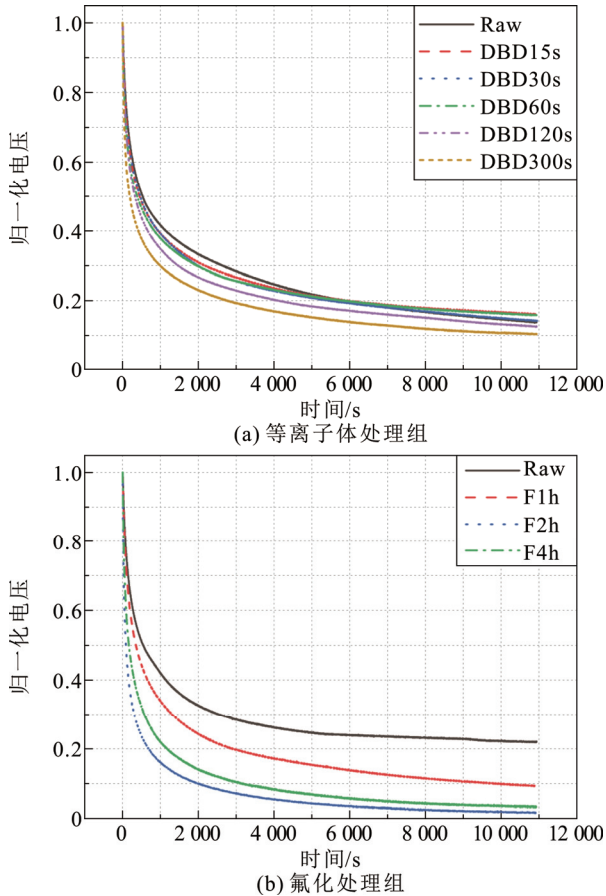


图 10 不同处理方式下的表面电位衰减特性

Fig.10 Attenuation characteristics of surface potential under different treatment methods

$$N(E_i) = \frac{4\epsilon_0\epsilon_r}{qL^2k_B T} \left| t \frac{dV_s(t)}{dt} \right| \quad (4)$$

式中： E_i 为陷阱能级； T 为绝对温度； k_B 为玻耳兹曼常数； t 为电位衰减时间； $N(E_i)$ 为陷阱密度； $V_s(t)$ 为试样的实时表面电位； L 为样品厚度； γ 为入陷电荷的逃逸频率。

将两组数据代入计算得到电子陷阱能级和陷阱密度的分布图如图 11 所示。

由图 11 可以看出，PI 试样的陷阱分布呈现“双峰”分布，分别代表电子浅陷阱中心和电子深陷阱中心。其中，表面电位衰减的快速下降过程主要是浅陷阱中的电荷脱陷以及衰减初期表面电位与电极感应出较大电场引发的，而缓慢下降过程主要是深陷阱中的电荷脱陷所引发。

为了便于观察比较陷阱分布变化趋势，将图 11 中所示深浅陷阱中心参数绘制折线图如图 12 所示。图中： E_a 、 E_b 分别为浅、深陷阱能级， N_a 、 N_b 分别为浅、深陷阱密度。其中 25 °C 的 PI 浅陷阱中心的

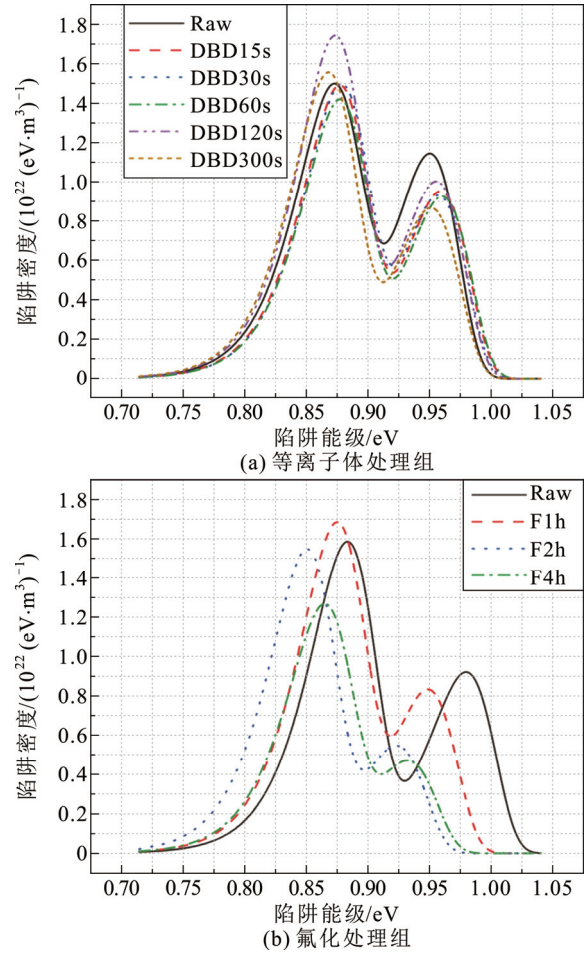


图 11 不同处理方式表面电子陷阱分布情况

Fig.11 Distribution of electron traps on surfaces with different treatment methods

能级为 0.85~0.88 eV，深陷阱中心能级为 0.92~0.96 eV，浅陷阱密度明显大于深陷阱密度。

不同处理方式陷阱分布变化情况显示，随着等离子体处理时间增加，浅陷阱没有发生明显变化，而深陷阱能级无明显变化，而密度呈略微下降趋势，可以看出等离子体处理对其陷阱分布影响较弱；随着氟化时间增长，深浅陷阱能级都有下降趋势，特别是深陷阱发生更加明显下降，因此氟化主要影响了其深陷阱特性。进一步分析不同处理条件下表面电导率变化如图 13 所示。

表面电导率测量选择 Keithley Model 6487 皮安表与三电极系统。测试时所加电压为-500 V，测试时间为 60 s，测试环境为室温。为保证实验准确性，测量 5 组数据并将最大和最小数据删除，其余 3 组数据取平均值作为试样的表面电导率。

图 13 可见，表面电导率随等离子体处理时间增长而略微增加；随着氟化时间增长，表面电导率

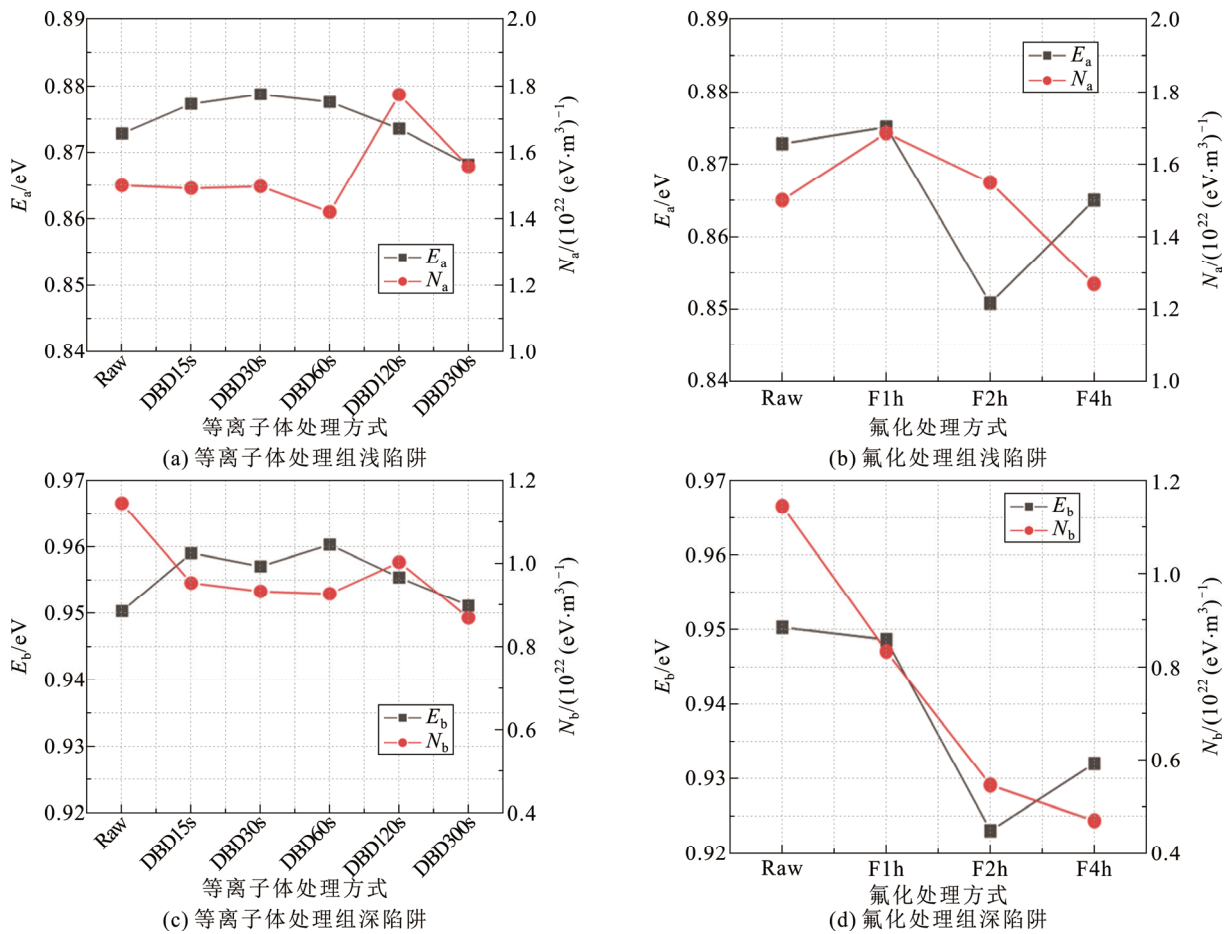


图 12 不同处理方式薄膜深、浅陷阱峰值参数变化

Fig.12 Variation of peak parameters of deep and shallow trap in different treatment methods

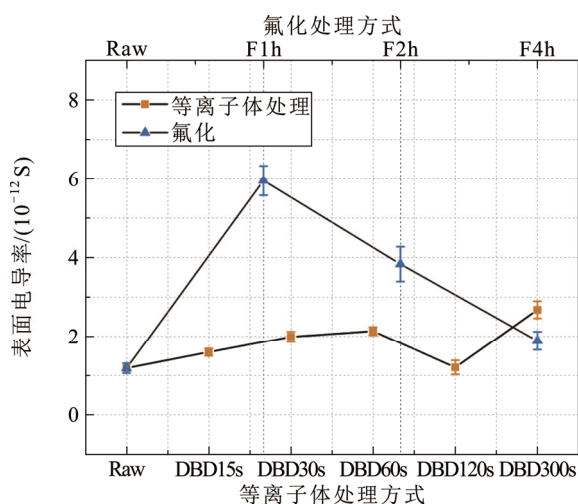


图 13 不同处理方法下聚酰亚胺表面电导率变化

Fig.13 Changes of surface conductivity of polyimide under different treatment methods

先增加后减小, 最大差值仅 $4.77 \times 10^{-12} \text{ S}$ 。但是, 无论是 DBD 还是氟化, 表面电导率均没有发生显著的变化。

2.3 影响闪络发展的物理因素

进一步分析不同处理条件下表面改性聚酰亚胺薄膜表面闪络电压变化的内在机制。参考二次电子发射雪崩(SEEA)模型, 闪络在产生和发展的过程中受到材料表面形貌的影响。根据二次电子发射雪崩模型^[29], 初始电子在三结合点处由于电场畸变严重而被激发, 在电场的作用下会朝阳极方向运动, 再次与绝缘材料表面发生碰撞后, 若初始电子能量足够, 入射角度和表面形貌良好就可能产生二次电子发射。新产生的二次电子再入射就作为新的初始电子重复上述过程, 并持续向阳极发展, 此过程伴随着二次电子的倍增, 最终形成贯穿两极的闪络, 其过程如图 14 所示。

为探究不同处理方式对聚酰亚胺表面形貌的影响, 使用 SEM 观测未处理、等离子体处理以及氟化处理聚酰亚胺薄膜表面形貌, 结果如图 15 和 16 所示。图 15 中显示的是放大 5 000 倍后的表面形貌, 未经处理的原始聚酰亚胺薄膜表面较为平整, 而处理 15 s、30 s 和 60 s 后观察到表面突起物逐渐

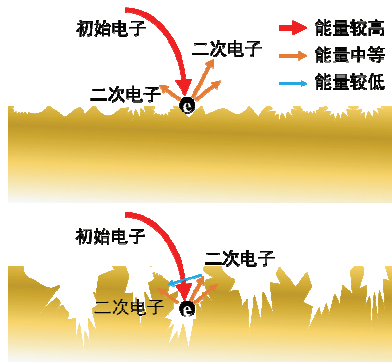


图 14 粗糙度变化影响沿面闪络发展过程

Fig.14 Variation of roughness affects the development of flashover along the surface

增多并且粗糙度逐渐提高；图 15(e)为处理 120 s 的图像表面突起物细小化。当处理时长超过 120 s 时，薄膜表面的突起物逐渐消逝，仅留下一些非常细小的凹陷，缩小后不明显，使得整体相较于 60 s 表面更加平整。

图 16 中显示的是放大 9 000 倍后的表面形貌，当处理 1 h、2 h 和 4 h 后的图像，观察到表面突起物减少，表面平整度提高，但当 4 h 氟化处理后可以观察到表面细小的裂纹。

在沿面闪络发展阶段，较大的表面粗糙度会阻碍二次电子的逸出^[30]，从而抑制二次电子倍增过程，可以提高闪络电压。因此，对比等离子体处理与氟化处理条件下闪络电压变化，分析认为等离子体处理后闪络电压提高，主要是表面粗糙度占到主导作用，当处理时长较短时其粗糙度上升使闪络电压提高，而当处理时长超过 60 s 后其粗糙度下降导致闪络电压也有一定程度的降低。

与此同时，氟化作用并未造成表面形貌产生明显变化，但其闪络电压也发生明显上升，因此还要进一步分析其化学影响因素。

2.4 影响闪络发展的化学因素

采用 FTIR 测量不同时长等离子体处理对聚酰亚胺表面官能团影响通过 FTIR 表征，得到结果如图 17 红外光谱图所示。

如图 17 中所示，1 775、1 711、720 cm^{-1} 处的吸收峰与 PI 分子上的酰亚胺环有关，1 596、1 496、1 165、1 084、1 013、880、816 cm^{-1} 处的吸收峰与苯环有关，1 112、1 367 cm^{-1} 处则是酰亚胺环上的 C—N—C 键的横向拉伸和轴向拉伸，1 230 cm^{-1} 处的吸收峰与 PI 分子链上的醚键 C—O—C 有关。

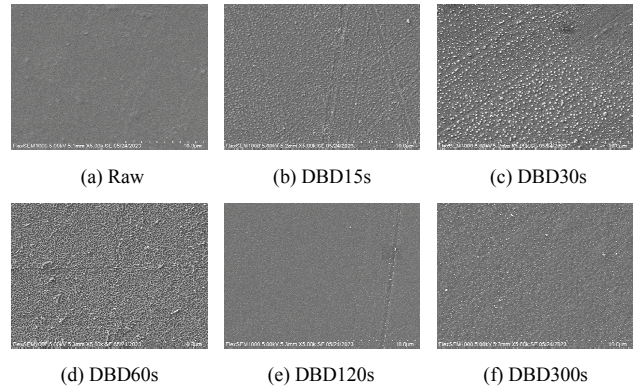


图 15 等离子体处理聚酰亚胺表面形貌

Fig.15 Plasma-treated polyimide surface morphology

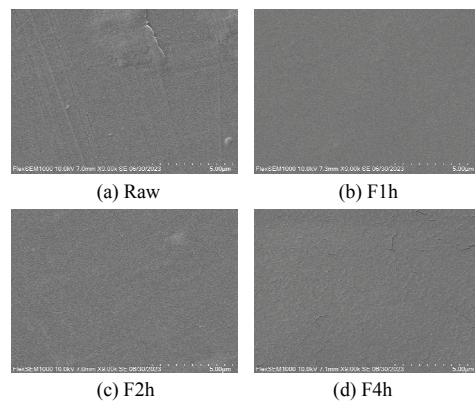


图 16 不同时间氟化处理聚酰亚胺表面形貌

Fig.16 Surface morphology of polyimide treated by fluorination at different times

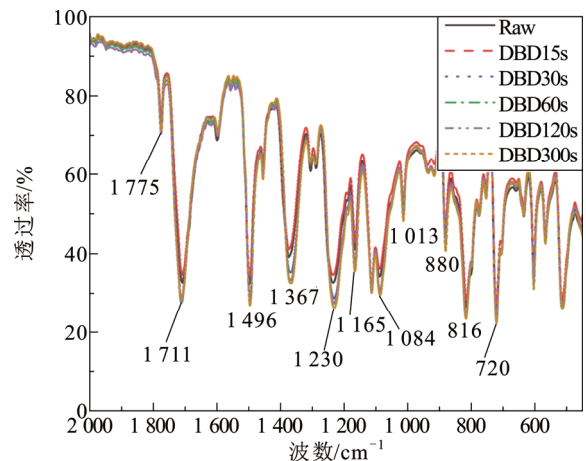


图 17 等离子体处理的红外光谱图

Fig.17 Infrared spectrogram of plasma processing

3 107~3 033 cm^{-1} 处对应—COOH，这是由于等离子体处理引入少量—OH 等极性官能团。综上所述，等离子体处理的 FTIR 结果无明显变化。

氟化处理与未处理的聚酰亚胺表面官能团的

对比通过 FTIR 表征, 结果如图 18 红外光谱图所示。

在 2 975~2 845 cm^{-1} 范围, 包括甲基、亚甲基和次甲基的对称与不对称伸缩振动, 这是由于砌块法氟化处理在 PI 表面接枝上含氟甲基、亚甲基和次甲基; 1 300~1 000 cm^{-1} 范围与 C—F 基团有关。

氟元素具有很强的反应性和氧化能力, 与聚合物材料作用时可以导致聚合物表层的 C—H、C—OH 等化学键的断裂与双键(共轭双键)的饱和, 最终形成 CF 以及少量的 CF_2 和 CF_3 基团, 并可能引起高分子链的交联。C—F 键能高, 需要更高的电场产生的初始电子激发促进二次电子^[31]。

结合 2.2 节陷阱分布特性, 随着氟化时间增长, 深浅陷阱能级都在下降, 密度也在下降。氟化改性改变了材料化学结构从而导致陷阱密度和陷阱深度下降, 聚集电荷在试样表面的消散速率加快。因此电场畸变和闪络发展过程被抑制, 提高了闪络电压, 其闪络电压提高主要由化学影响所主导。另一方面, 等离子体处理对聚酰亚胺分子结构影响并不明显, 因此其陷阱分布也没有产生较大的影响。

3 叠加处理条件下 PI 薄膜表面性能

3.1 叠加条件选择

考虑等离子体和氟化处理分别从物理因素与化学因素角度提升了聚酰亚胺闪络电压, 因此进一步采用二者叠加处理方法进一步提高聚酰亚胺闪络电压。

根据两种改性方法单独处理样品的表征效果, 选择对闪络电压提升较高的 DBD60s 和 F2h 时长作为代表进行叠加。先等离子体后氟化、先氟化后等离子体处理的 PI 薄膜分别标记为 DBD-F、F-DBD。综上所述, 样品命名方式和对应的处理方法汇总如表 2 所示。

3.2 闪络特性

将单一处理和不同叠加方式处理样品闪络电压实验结果数据代入计算, 绘制 Weibull 分布图, 如图 19(a)所示。尺度参数(概率为 0.632 时的闪络电压)作为其闪络电压, 其变化规律如图 19(b)所示。

从图 9(b)中可以直观观察到, 经等离子体处理闪络电压略微上升, 经氟化处理闪络电压提升明显; 叠加处理后闪络电压均提升明显, DBD-F 处理后闪络较仅氟化处理提升不大, 较未处理提升 1 431.4 V; F-DBD 处理, 闪络大幅上升, 较未处理提升 2 252.34 V, 幅度高达 42.75%。

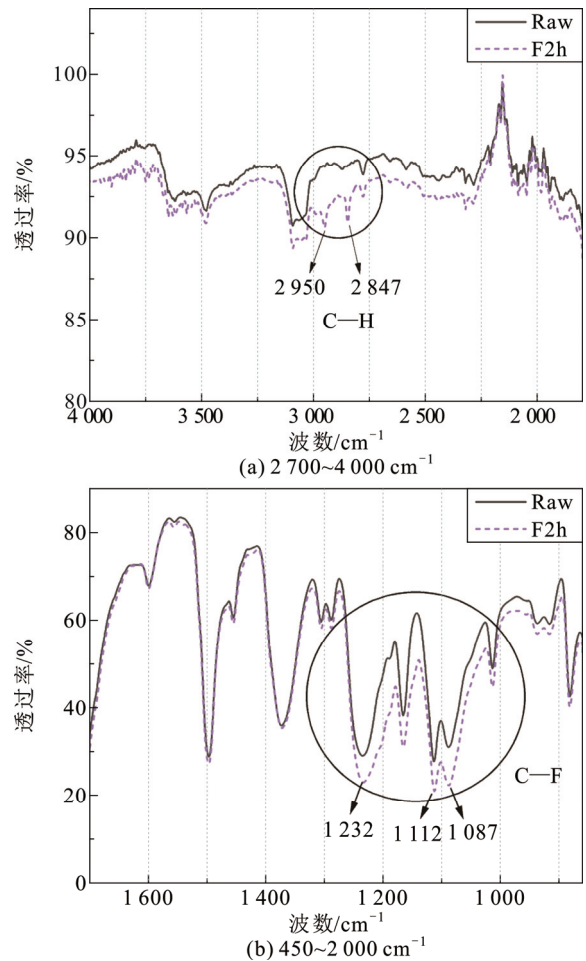


图 18 氟化处理的红外光谱图

Fig.18 Infrared spectrogram of fluorination

表 2 叠加处理样品命名及处理方式汇总

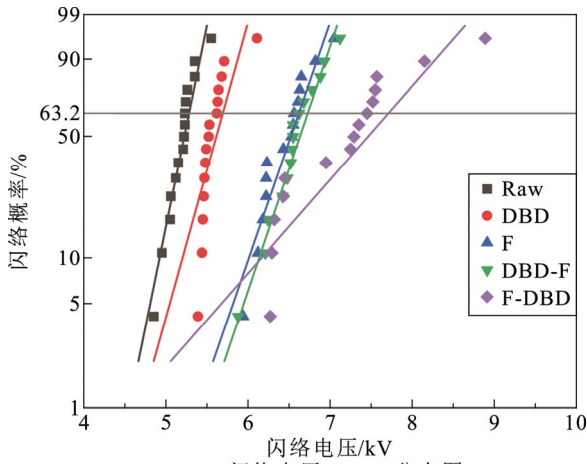
Table 2 Summary of sample naming and processing methods for superposition processing

样品分类	样品命名	注释
未处理	Raw	未处理的原始纯 PI 薄膜
等离子体	DBD	经过 60 s 等离子体处理的 PI 薄膜
氟化	F	经过 2 h 氟化处理的 PI 薄膜
叠加处理	DBD-F	先等离子体处理 60 s 后氟化 2 h 的 PI 薄膜
	F-DBD	先氟化 2 h 后等离子体处理 60 s 的 PI 薄膜

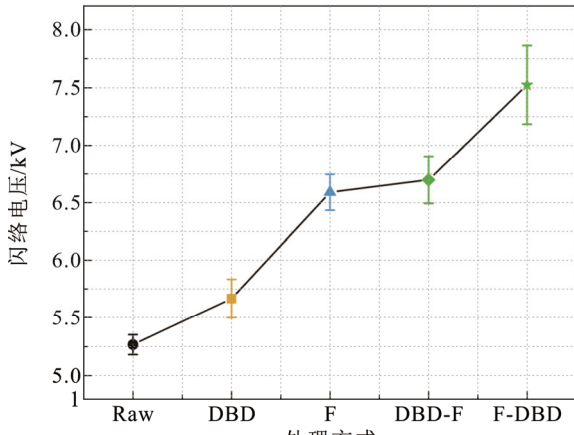
3.3 陷阱特性分析

单一条件及不同叠加处理条件下的陷阱能级和陷阱密度结果如图 20 所示, 其中深浅陷阱分布特性如图 20 所示。

图 21 表明, 无论采用什么处理方式 PI 浅陷阱中心的能级为 0.81~0.87 eV, 深陷阱中心能级为 0.90~0.96 eV。除了 DBD-F 叠加处理, 其余的浅陷阱密度明显大于深陷阱密度。



(a) 闪络电压Weibull分布图



(b) 闪络电压变化

图 19 叠加处理的闪络电压分析

Fig.19 Analysis of flashover voltage in superposition processing

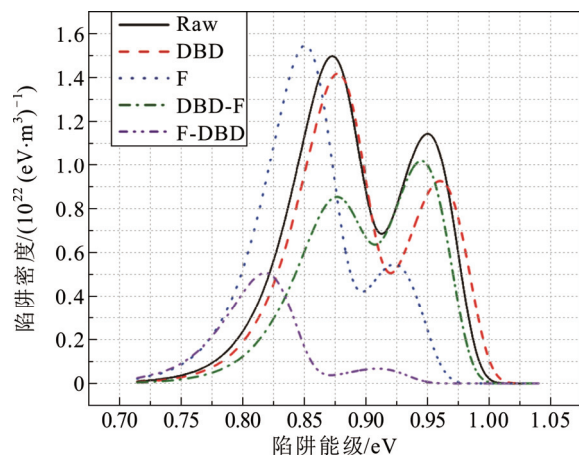
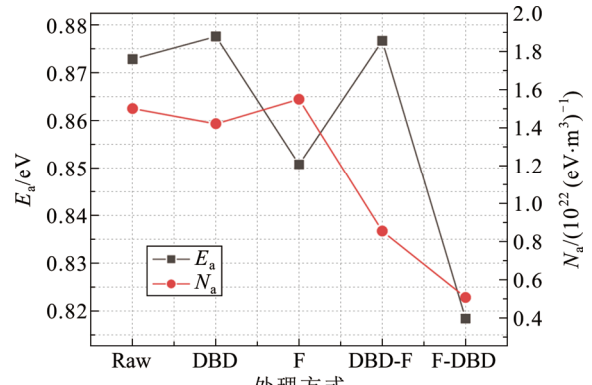


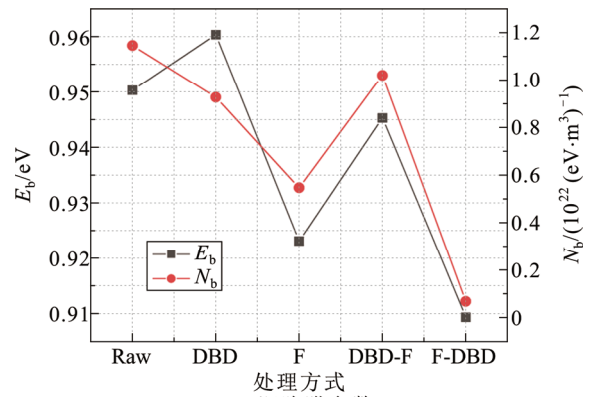
图 20 叠加处理方式表面陷阱分布情况

Fig.20 Surface trap distribution in superposition processing

DBD-F 处理浅陷阱能级变深密度变小, 深陷阱能级密度变化不大, 整体而言 DBD-F 处理方式对陷阱分布的影响有限。



(a) 浅陷阱参数



(b) 深陷阱参数

图 21 叠加处理方式薄膜深、浅陷阱峰值参数变化汇总

Fig.21 Summary of variation of peak parameters of film deep and shallow trap in superposition treatment

F-DBD 处理相较于所有处理方式, 深浅陷阱密度都大幅降低, 电荷在运动时入陷的概率降低, 并且其深浅陷阱能级都变浅, 陷阱中的电荷想要脱陷出来, 需要获得的能量也降低, 更容易脱陷。因此, F-DBD 处理方式对陷阱分布影响明显, 甚至超过单独氟化的效果。

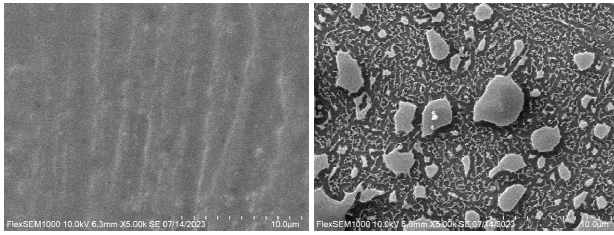
3.4 粗糙度以及对二次电子倍增的影响

进一步观察叠加处理条件下的样品表面形貌变化, 结果如图 22 所示。

图 22 中显示的是放大 5 000 倍后的表面形貌, 图 22(a)表明在 DBD-F 处理中, DBD 产生的表面形貌破坏作用在氟化处理后得到一定的修复, 粗糙度有所下降; 图 22(b)F-DBD 处理中, 等离子体处理的结果呈现块状凸起, 氟化表面仍然受到 DBD 的破坏作用, 产生了明显的粗糙形貌。

3.5 叠加处理主导影响因素分析

综合分析叠加处理结果发现, 从化学因素分析, DBD-F 的处理方式对聚酰亚胺陷阱分布影响有限, 而 F-DBD 的处理方式对陷阱分布影响非常明



(a) DBD-F(放大 5 000 倍) (b) F-DBD(放大 5 000 倍)

图 22 等离子体和氟化叠加处理聚酰亚胺表面形貌

Fig.22 Surface morphology of polyimide treated by plasma and fluorination superposition

显, 特别是其深陷阱密度几乎为零, 类似于氟化单因素下的化学作用, 其不易在表面形成电荷中心, 因此在一定程度上进一步提高了闪络电压。从物理因素角度进一步分析, DBD-F 处理后氟化修复了样品表面粗糙程度, 而 F-DBD 仍然保持着粗糙状态, 类似于 DBD 单因素下的物理作用, 是抑制闪络的重要因素。

因此, F-DBD 的处理方式, 不但从陷阱角度抑制了聚酰亚胺薄膜表面电荷中心的形成, 同时 DBD 后处理方式保持了表面的粗糙度, 对于表面电子倍增过程起到了抑制作用, 因此 F-DBD 方式综合了两种处理方式的物理作用和化学作用, 分别对表面电荷与内部电荷形成两种优势效果, 使其闪络电压达到最高值。

4 结论

1) 在低温等离子体单因素作用下, 表面粗糙度增大, 较大的表面粗糙度会阻碍二次电子的逸出, 从而抑制二次电子倍增过程。所以闪络电压的提高, 主要是表面粗糙度提高的影响占主导作用。

2) 氟化单因素下的化学作用产生陷阱分布变化, 聚集电荷在试样表面的消散速率加快, 因此电场畸变和闪络发展过程被抑制, 提高了闪络电压, 其闪络电压提高主要由化学影响所主导。

3) 在叠加处理条件下, 相比于先等离子体处理后氟化, 先氟化后等离子体的处理方式对陷阱分布影响更加明显, 且没有修复表面形貌仍然保持着较粗糙状态, 即先氟化后等离子体综合了物理因素和化学因素, 因此抑制闪络效果最好。

参考文献 References

[1] 王健, 肖若凡, 刘人鄂, 等. 空天电传输用聚酰亚胺改性及优化研究进展[J]. 航空学报, 2022, 43(12): 26102.

WANG Jian, XIAO Ruofan, LIU Renying, et al. Research progress in modification and optimization of polyimide for space electricity transmission[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2022, 43(12): 26102.

[2] 王健, 熊沛琪, 侯程志, 等. SiC 改性提升聚酰亚胺薄膜直流耐电晕性能的机理[J]. 高电压技术, 2024, 50(4): 1655-1663.

WANG Jian, XIONG Peiqi, HOU Chengzhi, et al. Mechanism of improving DC corona resistance of polyimide films by SiC modification[J]. High Voltage Engineering, 2024, 50(4): 1655-1663.

[3] 丁梓桢, 邢照亮, 黄旭炜, 等. 含硅氧结构聚酰亚胺薄膜的高频沿面放电特性[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(1): 211-221.

DING Zi'an, XING Zhaoliang, HUANG Xuwei, et al. High frequency surface discharge characteristics of polyimide films with silicon oxygen structure[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(1): 211-221.

[4] 张懿议, 李杭东, 郑明胜, 等. 聚酰亚胺复合电介质材料绝缘击穿特性研究进展[J]. 高电压技术, 2022, 48(11): 4264-4274.

ZHANG Yiyi, LI Hangdong, ZHENG Mingsheng, et al. Research progress in insulation breakdown characteristics of polyimide composite dielectrics[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(11): 4264-4274.

[5] ZHANG P H, ZHANG C, ZHANG C S, et al. Low-temperature plasma polymerized fluorocarbon coating promotes surface charge dissipation in polystyrene[J]. Nanotechnology, 2021, 32(12): 125703.

[6] DU B X, LIANG H C, LI J. Novel spacer coated with functionally graded ZnO film for HVDC gas insulated line[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(1): 231-239.

[7] WANG T Y, ZHANG G X, ZHANG B Y, et al. Oriented boron nitride nanosheet films for thermal management and electrical insulation in electrical and electronic equipment[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(4): 4153-4161.

[8] ZHOU R D, SUN G Y, SONG B P, et al. Mechanism of F₂/N₂ fluorination mitigating vacuum flashover of polymers[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2019, 52(37): 375304.

[9] AN Z L, SHEN Z H, GAO W J, et al. Enhancement of DC flashover of liquid silicone rubber by direct fluorination[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(6): 2023-2030.

[10] 谢庆, 张玉锦, 段祺君, 等. 氟化改性石墨烯纳米片对环氧树脂复合材料沿面耐压性能的影响[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(16): 6525-6534.

XIE Qing, ZHANG Yujin, DUAN Qijun, et al. Effect of fluorinated modified graphene nanoplatelets on surface voltage resistance properties of epoxy resin composites[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(16): 6525-6534.

[11] CHEN X R, GUAN H L, JIANG T, et al. Surface charge dissipation and DC flashover characteristic of DBD plasma treated epoxy resin/AlN nanocomposites[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(2): 504-511.

[12] GUAN H L, CHEN X R, DU H, et al. Surface potential decay and DC surface flashover characteristics of DBD plasma-treated silicone rubber[J]. Nanotechnology, 2020, 31(42): 424005.

[13] CHEN X Y, CHEN S L, ZHANG B, et al. Promotion of epoxy resin surface electrical insulation performance and its stability by atmospheric fluorocarbon dielectric barrier discharge[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2020, 27(6): 1973-1981.

[14] 张兴涛, 吴广宁, 杨雁, 等. 介电阻挡放电等离子体处理对聚酰亚胺表面放电的影响[J]. 高电压技术, 2018, 44(9): 3097-3104.

ZHANG Xingtao, WU Guangning, YANG Yan, et al. Influence of dielectric barrier discharge plasma treatment on the surface discharge of polyimide film[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(9): 3097-3104.

[15] 万方超, 许飞凡, 魏伟, 等. 交联聚苯乙烯表面 CF₄ 等离子体改

- 性及其真空沿面闪络性能[J]. 高电压技术, 2018, 44(12): 3857-3864.
- WAN Fangchao, XU Feifan, WEI Wei, et al. Surface modification of cross-linked polystyrene by CF_4 plasma and its vacuum surface flashover performance[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(12): 3857-3864.
- [16] 闫纪源, 梁贵书, 康玉婵, 等. 环氧树脂的等离子体表面梯度刻蚀及沿面闪络性能研究[J]. 强激光与粒子束, 2021, 33(6): 065016.
- YAN Jiyuan, LIANG Guishu, KANG Yuchan, et al. Effect of plasma surface gradient etching on surface flashover performance of epoxy resin[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2021, 33(6): 065016.
- [17] 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 C_4F_7N/CO_2 混合气体中电气性能研究[J]. 电工技术学报, 2020, 35(8): 1787-1798.
- ZHAN Zhenyu, RUAN Haou, LÜ Fangcheng, et al. Plasma fluorinated epoxy resin and its insulation properties in C_4F_7N/CO_2 mixed gas[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2020, 35(8): 1787-1798.
- [18] 相中华, 牛 勃, 马飞越, 等. GIS 绝缘子的直接氟化与直流闪络性能[J]. 高电压技术, 2022, 48(11): 4306-4315.
- XIANG Zhonghua, NIU Bo, MA Feiyue, et al. Direct fluorination and DC flashover performance of GIS spacers[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(11): 4306-4315.
- [19] 杨 娜. 一种安全的通用低成本表面氟化改性技术及其应用[D]. 西安: 西北大学, 2022.
- YANG Na. A safe and versatile un-expensive surface fluorination modification technology and its application[D]. Xi'an, China: Northwest University, 2022.
- [20] LIU C B, ZHAN Z Y, LÜ F C, et al. CF_4 plasma-fluorinated nano-SiC promotes the charge transfer in the interface of epoxy nanocomposites[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 585: 124029.
- [21] RUAN H O, XIE Q, LÜ F C, et al. Filler fluorination of nanoTiO₂/ER composites and their surface insulation properties: a comparison of dielectric barrier discharge and chemical solution fluorination[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(14): 145204.
- [22] 杨国清, 戚相成, 高青青, 等. 等离子体氟化协同偶联剂改性纳米 SiO₂/环氧树脂电气性能[J]. 高电压技术, 2022, 48(2): 689-697.
- YANG Guoqing, QI Xiangcheng, GAO Qingqing, et al. Electrical properties of Nanosilica/Epoxy resin modified by cooperation of plasma fluorination and coupling agent[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(2): 689-697.
- [23] ZHANG C, MA Y Y, KONG F, et al. Atmospheric pressure plasmas and direct fluorination treatment of Al₂O₃-filled epoxy resin: a comparison of surface charge dissipation[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 362: 1-11.
- [24] 张兴涛, 吴广宁, 吴旭辉, 等. 聚酰亚胺薄膜的等离子体改性及其机理探究[J]. 高压电器, 2019, 55(9): 208-214.
- ZHANG Xingtao, WU Guangning, WU Xuhui, et al. Plasma modification of polyimide film and its mechanism[J]. High Voltage Apparatus, 2019, 55(9): 208-214.
- [25] 周福文, 王梦丹, 屠幼萍, 等. 纳米 SiO₂/硅橡胶复合材料的陷阱特性[J]. 高电压技术, 2018, 44(8): 2687-2694.
- ZHOU Fuwen, WANG Mengdan, TU Youping, et al. Trap characteristics of nano SiO₂/silicone rubber composite[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(8): 2687-2694.
- [26] BATRA I P, KANAZAWA K K, SEKI H. Discharge characteristics of photoconducting insulators[J]. Journal of Applied Physics, 1970, 41(8): 3416-3422.
- [27] WINTLE H J. Surface-charge decay in insulators with nonconstant mobility and with deep trapping[J]. Journal of Applied Physics, 1972, 43(7): 2927-2930.
- [28] 杨 雄, 周润东, 杨 宁, 等. 聚酰亚胺表面纳米复合层构筑及其抑制强电磁场诱发真空沿面放电机理[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(12): 4840-4850.
- YANG Xiong, ZHOU Rundong, YANG Ning, et al. Construction of nanocomposite layer on polyimide surface and its mechanism of suppressing surface discharge in vacuum induced by strong electromagnetic field[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(12): 4840-4850.
- [29] ANDERSON R A, BRAINARD J P. Mechanism of pulsed surface flashover involving electron-stimulated desorption[J]. Journal of Applied Physics, 1980, 51(3): 1414-1421.
- [30] WU J, MIYAHARA A, KHAN A R, et al. Effects of ultraviolet irradiation and atomic oxygen erosion on total electron emission yield of polyimide[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2014, 42(1): 191-198.
- [31] 谢 庆, 段祺君, 邵 帅, 等. BTO 纳米纤维及其等离子体氟化对 EP 复合材料表面绝缘特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(12): 4051-4062.
- XIE Qing, DUAN Qijun, SHAO Shuai, et al. Effect of barium titanate nanofibers and plasma fluorination on surface insulation properties of epoxy resin composites[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(12): 4051-4062.



WU Jiang
Ph.D.

Associate professor

乌 江

1986—, 男, 博士, 副教授, 硕导

主要从事极端环境下聚合物介质充放电效应与放电抑制技术研究

E-mail: wujiang@xpu.edu.cn



HE Minheng

何敏恒

1996—, 男, 硕士生

主要从事固体电介质表面绝缘性能提升与特性测量研究

E-mail: Ryker_hmh@163.com



ZHANG Bo
Ph.D.

Corresponding author

张 博(通信作者)

1991—, 男, 博士, 讲师, 硕导

主要从事金属氧化物改性聚酰亚胺材料的表面充放电及电荷输运机理

E-mail: granthuilei@163.com

收稿日期 2024-05-31 修回日期 2024-11-04 编辑 曹昭君