

离子注入技术改性聚酰亚胺薄膜的研究进展

赵海 张教强* 季铁正 杨满红 寇开昌

(西北工业大学理学院,西安 710129)

摘要 综述了近年来国内外采用离子注入技术改性聚酰亚胺薄膜的研究与应用进展,主要包括改性其力学性能、电学性能以及在太空环境中抗原子氧侵蚀的能力等方面的研究情况,并展望了未来研究方向。

关键词 离子注入 聚酰亚胺薄膜 表面改性 耐磨性 表面电阻 原子氧

离子注入技术,即在离子注入机中将离子(如 He^+ 、 N^+ 、 Si^+ 、 Fe^+ 等各种金属或非金属离子)加速到几万、几十万甚至更高电子伏特,然后注入固体材料表面层的技术。材料经离子注入后,表面层的成分和结构都会改变,进而导致其物理、化学、力学性能发生极大变化。

相对于其它表面改性技术,离子注入技术的优越性在于:(1)离子注入是借助于电场力将离子注入基体材料中,原则上可将任何元素引入到固体中,而不受固溶度和热平衡的限制;(2)注入离子在基体中与基体原子混合而无明显界面,故不会像镀层或涂层那样轻易发生脱落^[1-2];(3)可控性和重复性好,不仅可在较大面积上均匀注入,也可在很小范围内进行局部改性;(4)离子注入一般在常温(或低温)、真空条件下进行,整个过程清洁而无环境污染,被注入的材料或零件不会产生变形,能保持其原有的尺寸精度^[2]。

聚酰亚胺(PI)是主链中含有酰亚胺环单元的一类芳香高分子化合物,因其优异的热稳定性、力学性能、耐化学药品性以及高介电性能等,在很多领域都有广泛的应用^[3],尤其是在核电站、军用飞机和太空飞船上。近年来,用离子注入技术改性PI薄膜表面性能的研究引起了人们极大的热情,如通过离子注入来提高其力学性能、电性能,以及抗原子氧侵蚀的能力等,笔者现将这方面的研究作一介绍。

1 离子注入对PI薄膜力学性能的影响

PI薄膜经离子注入后,其表面层变得极其坚韧,硬度有很大提高,而且摩擦因数大大降低^[4-5];但主体材料中的PI却不受离子注入的影响,故其可起到冲击吸收层的作用,从而可防止机械噪声。离子注入后PI表面强韧层的形成,可以阻止磨损或腐蚀导致的损伤,故起到提高PI作为表面保护材料的应用性^[4]。

T. Kobayashi等^[4]用高剂量的W离子对PI(Kapton)薄膜进行离子注入,发现在PI薄膜中形成了无定形碳结构,随着注入剂量增加,PI与铝球对滑后的磨痕宽度相应减小;注入剂量为 5×10^{17} ions/cm²的试样表面最硬,注入剂量为 1×10^{17} ions/cm²试样的摩擦因数和磨痕宽度最小,注入剂量为 0.1×10^{15} 、 1×10^{16} 、 1×10^{17} 、 5×10^{17} ions/cm²时摩擦因数平均值分别为0.35、0.33、0.25、0.22、0.30;扫描电子显微镜(SEM)观测表明,在磨痕中有微小碎片生成,当注入剂量为 5×10^{17} ions/cm²时尤为明显,此时材料表面变脆进而发生了

磨粒磨损。

T. Kobayashi等^[6]研究表明,PI薄膜经 5×10^{17} ions/cm²的W离子注入后,在PI薄膜表面层中形成了W—C和W—O键,在薄膜表面上有溅射的W原子;剂量为 $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17}$ ions/cm²的W离子注入可在PI薄膜上生成低摩擦和耐磨损的表面,试样横截面的透射电子显微镜(TEM)分析结果表明,在注入层中不存在金属颗粒及WC复合物,W—C键可能抑制了钨原子的迁移;当注入剂量为 1×10^{16} ions/cm²时,摩擦因数最低(0.14),此时,磨损体积也最小。

V. N. Popok等^[7]采用40 keV的Fe和Co离子对PI薄膜进行离子注入发现,高束流密度、高剂量的金属离子注入能在注入层中有效地形成聚合物/金属纳米复合物。但是,T. Kobayashi等^[8]用Ag、Cu和Pd离子对PI薄膜进行注入后,发现薄膜中生成了纳米尺寸的金属纳米颗粒;而用Fe、W和K离子对PI薄膜注入却没有发现相应的金属纳米颗粒生成。

Chen Tianxiang等^[5]用2.0 MeV的Si离子对PI薄膜进行离子注入,发现弹性模量和硬度都有很大增加,注入剂量为 1.25×10^{15} ions/cm²时,PI的弹性模量为16.35 GPa,几乎是未改性PI(3.37 GPa)的5倍,而且在此剂量下,其硬度比未改性PI的13倍还多;摩擦因数从原来的约0.7减小到0.18(注入剂量为 1×10^{15} ions/cm²);同时也发现,当注入剂量为 5×10^{14} ions/cm²时,粗糙度最小,但是当注入剂量超过 5×10^{14} ions/cm²时,表面却又变得粗糙了;而且傅里叶红外光谱(FTIR)和Raman光谱分析表明,在Si离子注入PI的过程中,酰亚胺和芳香基团部分破坏,生成了无定形碳和石墨结构,同时出现了Si=O键。这些改性效果都有助于提高改性表面的弹性模量和硬度,并且降低其摩擦因数、提高抗磨损能力。

M. Guenther等^[9-10]用不同能量(50、130、180 keV)、剂量($1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16}$ ions/cm²)的B离子注入PI,并对其改性效果进行了详细研究分析。他们认为经B离子注入后,大多共价键被破坏,而生成了新的芳香、烯烃、羰基和羟基基团;分析表明,PI中部分结构被破坏,而同时在PI改性层的

* 通讯作者

收稿日期:2011-04-02

表面区域中生成了富碳、类石墨和非晶结构。薄膜表面上非晶“碳岛”的形成使得聚合物层的硬度和弹性模量分别提高了10倍和6倍;薄膜表面性能的改变程度与离子注入的参数有很大的关系,硬度和弹性模量都随着注入B离子能量和剂量的增加而增加。

经He离子注入改性PI薄膜后,XPS和TEM分析结果表明,He离子的注入引起大量羰基氧失去,而氮几乎无损失,说明大分子链不仅断裂后产生交联反应,也发生链的转移,形成新的C—N、C=N、C≡N键;PI薄膜经一定能量He离子轰击后,表层分子间交联增强,发生了一定程度的碳化,在薄膜的表层中生成了类金刚石晶体和CN_x微晶^[11];当注入离子达到最佳剂量时,对磨钢球都被严重磨损,而经离子注入改性的聚合物材料却无明显磨损。陈锡花等^[11]认为,PI经一定能量He⁺轰击后其硬度、耐磨性以及抗环境能力的提高,不仅是分子间交联的增强和生成多相碳的作用,更主要是因为生成了CN_x微晶结构。

用质子注入PI薄膜也能提高其耐磨性^[12],但在不同载荷下,其摩擦磨损行为随着注入剂量的变化有所不同,未注入样品的磨痕内存在明显的粘着和划痕,而注入之后,粘着和划痕受到抑制,磨痕变得光滑;从其FTIR-ATR谱图可看出PI的特征吸收峰强度明显减弱,表明质子注入导致PI薄膜表面发生部分降解,大量气体分子逸出,在表面形成一层富碳结构,使其硬度和基体结构的刚度增加。而硬度和刚度的增加提高了PI的承载能力和抵抗对偶剪切及粘着的能力,故其耐磨性提高。

由上述分析可知,W、Si、Fe、Co、B、H和He等离子的注入均能大大地提高PI薄膜的力学性能,生成高效的改性表面。各种离子的注入都会导致PI薄膜注入层中发生部分降解,形成坚韧的富碳层以及类石墨状结构,而且有的注入离子还可与基体中的碳原子成键生成相应的纳米复合物。这些都有助于改善PI薄膜的力学性能,使得PI材料外硬内韧,摩擦因数大大降低,耐磨性能大大提高。离子注入技术是在PI表面形成高效减摩耐磨层的有力途径。

2 离子注入对PI薄膜电学性能的影响

PI具有很高的电阻率,但经离子注入后,其电阻率显著下降,电导率得到极大提高。这给微电子技术的应用开辟了新的广阔前景,如可用此法在PI薄膜上制得导电通道,提高大规模集成电路的集成度。

Sun Youmei等^[13]用3 MeV的Si离子对PI(Kapton)薄膜进行离子注入,发现PI的电导率得到很大提高,与其内部电阻相比,表面电阻下降了约10个数量级,表现出半导体特性。离子注入导致化学键发生破坏,进而改善聚合物物理和化学性能。经离子注入后,PI中生成类石墨相结构,而类石墨相的存在是薄膜电导率提高的主要原因。FTIR分析结果表明,表面层中PI的所有官能团都经历了降解破坏过程,Raman光谱分析表明,经离子注入后PI对应的特征峰C—H(3070 cm⁻¹)、C=O(1787 cm⁻¹)、C=N(1395 cm⁻¹)和

C=C(1610 cm⁻¹)的强度随剂量增加而逐渐减小;当Si离子的剂量超过 1×10^{14} ions/cm²时,这些特征峰完全消失;在此过程中,键发生断裂和重构,PI中的N、O、H原子形成的气体从材料中逸出;进而,碳的富集导致生成氢化无定形碳,单独的芳香环向类石墨结构转变,从而使材料具有半导体特性。

不同剂量、离子束流密度为12 nA/cm²的80 MeV的O⁺注入^[14]PI薄膜后,在20 kHz频率下,其电导率随剂量增加而急速增加,这可能是辐射过程中的聚合物链的断裂使得可迁移的自由基以及不饱和成分增加而出现的结果;足够高的频率引起了净极化,使交流电导率上升;介电常数和介电损耗也随注入剂量发生变化,未辐射和经辐射试样的损耗因子(tanδ)随频率对数的变化比较类似,tanδ随剂量增加而显著增加;而介电常数则在相当宽的频率范围内几乎保持不变,仅随剂量增加而增加。离子束辐射使聚合物变成了脱氢的碳网状结构,这使聚合物变硬并更具导电性。

V. Hnatowicz等^[15]用100 keV的He、Ne、Ar和Kr等离子注入PI薄膜中。结果表明在注入剂量少于 1×10^{14} ions/cm²时,注入任一种离子,试样表面电阻均保持不变;当剂量进一步增大时,其表面电阻迅速降低;当剂量达到 1×10^{16} ions/cm²时,与未注入的PI薄膜相比,表面电阻分别降低了2(He)、6(Ne)、8(Ar)和9(Kr)个数量级,重的离子对表面电阻产生的影响更为迅速也更为显著。高注入剂量时大量共轭双键的形成、PI薄膜表面层的逐渐碳化和石墨沉积物的形成导致了表面电阻的剧烈变化;用80 keV的Xe离子^[16]辐射注入PI薄膜时发现,经剂量为 5×10^{16} ions/cm²的辐射后,PI薄膜的表面电阻率从原来的 $1.2 \times 10^{14} \Omega$ 降低到 $3.15 \times 10^6 \Omega$;受辐射层中O的含量随剂量增加而降低,而N含量的变化几乎可忽略不计;同时也发现在PI薄膜的受辐射区域,发生了碳化并形成了类石墨富碳簇状物,这些簇状物随辐射剂量增加而生长,进而形成渗流通道,直至形成三维导电层,这就是PI薄膜表面的电性能经离子辐射后改善的原因。

文献[9-10]中,向PI薄膜中注入B离子后,薄膜表面上非晶“碳岛”的形成使得其电导率提高了几个数量级,由电绝缘性转变为具有半导体特性;并且,薄膜表面电性能的改变程度与离子注入的参数有很大的关系,电导率随着注入B离子的能量和剂量的增加而增加。用不同离子束流密度、不同剂量的Co离子注入也可极大改变PI薄膜表面的电性能^[17];注入Co离子后,发现在PI中有Co纳米粒子形成,纳米粒子的成核团聚以及PI受辐射而发生的碳化引起了电子的传递,并且其传递与离子束流密度有着密切的关系——采用4 μA/cm²的低离子束流密度时,经任一种剂量注入的试样中的电子传递机制都是变程跳跃机制;而随着离子束流密度增加,在PI薄膜中发生了热裂解诱发的Co纳米粒子的团聚,进而在注入层中形成了电荷载体的有效渗流通道,从而转变成了半金属导电机制。V. Hnatowicz等^[15]认为,电子弱

局域和电子-电子相互作用的量子效应都对传递机制有重要影响。

用 He、Ne、Ar、Kr、Xe、Co、B 和 Si 等离子对 PI 薄膜进行注入(或辐射)均可显著改变其表面电学性能。PI 薄膜受不同离子注入后,在其注入层中形成的类石墨富碳结构以及纳米粒子对电性能的影响尤为关键。

3 离子注入对 PI 薄膜在太空环境中抗氧化和腐蚀能力的影响

用于近地轨道(200~700 km 高度)飞行的航天器上的材料常常暴露在原子氧环境当中,将会受到流量为 1×10^{15} atoms/(cm²·s)的氧原子的冲击,原子氧撞击航天器表面的能量约是 5 eV。聚合物材料及聚合物基复合材料,如 PI(Kapton)因其高强度质量比,在航空、航天应用中很受欢迎,已广泛用作太阳能电池阵列的柔性基层、多层热绝缘毯、电路系统的绝缘保护层等;但暴露在原子氧环境中时,Kapton 型 PI 的表面会很快发生反应和质量损失,其热学、光学和力学性能变差,会极大地影响航天器的正常运行;而且高能量的原子氧甚至会使飞行器上聚合物材料产生剥蚀,对航天器造成二次污染、损坏。针对 PI 材料在原子氧环境中的性能变化,有诸多科研工作者对其进行了研究探讨^[18-19]。为了延长航天器的使用寿命并提高效率,采用了诸多方案来缓解原子氧对聚合物及聚合物基复合材料的侵害,比如含有 SiO₂ 无机材料的涂层能有效地防止原子氧的侵蚀^[20-22],但是它们因热膨胀系数不同,缺乏柔顺性且存在界面问题而易开裂;透过裂缝,原子氧也可破坏其基底。而经离子注入的聚合物基材料综合了无机材料和有机聚合物的优势,这项技术消除了无机涂层薄弱的界面连接,却不会对基层材料产生影响,因而具有独特的优势^[23]。

PI 薄膜经 Si 离子注入^[24]后,暴露于原子氧环境中的初始阶段会有少量的质量改变,然后趋于稳定,与未经离子注入的 PI 薄膜相比,注入后的 PI 薄膜在原子氧环境中的侵蚀量为 5.0×10^{-26} cm³/atom,降低了约 2~3 个数量级;XPS 和 AES 分析结果表明,暴露在原子氧环境之后,在离子注入后的 PI 薄膜表面上形成了连续的、高品质的保护性氧化物基(SiO₂)表面层,该保护层具有很好的抗原子氧侵蚀能力;经离子注入的 PI 保留了其原来的颜色,其光学透明性、热性能和表面形貌没有发生变化;而且暴露在原子氧中后,碳化效果消失了,抗侵蚀能力得到显著提升。

用高剂量的金属或半导体离子对 PI 进行离子注入能极大地提高其在太空环境中的使用寿命。Z. A. Iskanderova 等^[25]在离子注入改性 PI 方面进行了大量的研究工作,用电脑模拟和分析计算确定了对 PI 进行注入金属或半导体离子的最优条件;PI 材料经 Al、Y、Si 和 B 离子注入后,暴露在过热的原子氧环境之后,注入后的表面区域产生了稳定的、保护性的氧化物基表面层;用 7×10^{16} ions/cm² 的 Si、Al 或 B 离子注入的 PI,在测试开始阶段表现出极大的降低质量损失的能力,之后质量趋于稳定;在相同条件下,经 Y 离子注

入的材料表现出完全的表面稳定化情形;用 XPS 进行表面化学计算证明,在注入层中存在注入离子的氧化物组成的表面层,暴露在过热的原子氧中后,由于碳和过热原子氧反应,故其含量大大降低,而氧含量迅速增加,材料保留了其原来的表面色泽。

I. H. Tan 等^[26]用真空电弧产生的 Al 等离子体对 Kapton 型 PI 以等离子体浸没法进行离子注入,发现在 PI 表面生成了一层极其抗原子氧侵蚀的保护层,且其附着力很好,薄膜的光学性能仅有轻微变化;同时发现,在有磁场存在的情况下进行离子注入可获得更高浓度的等离子体,进而可显著减少注入时间。采用上述离子注入方法,向 PI 中注入 Mg 离子也可生成有效的 MgO 保护层^[27];但是,与注入 Al 离子的试样相比,在抗氧化实验后用 SEM 观测到在注入层上有大量的裂纹、针孔状缺陷生成,这说明注入 Al 离子比注入 Mg 离子的试样更具抗氧化侵蚀的优势。目前很多已进行的聚合物表面改性研究工作表明,离子注入技术在保护聚合物基材料,以及在确保太空设备的长期使用中显示出极为优越的前景。

4 展望

对 PI 材料注入不同的离子后,注入层中发生了复杂的化学、物理变化,其微观结构发生了显著改变,进而导致注入表面的宏观性能发生极大变化。目前,对 PI 材料的离子注入研究主要集中在其薄膜材料上,故对不同类型的 PI 材料进一步进行离子注入研究是很有必要的。未来对 PI 材料进行离子注入的研究应包括以下方面:(1)进一步发掘出离子注入改性 PI 薄膜的应用能力,并降低其制备成本;(2)对不同种类的 PI 材料进行多种离子注入并研究其改性效果;(3)采用先进的检测技术,对经离子注入后材料中发生的微观化学、物理变化进行更深入的研究,这不但对离子注入技术的实际推广应用有重大的意义,而且也有利于充分挖掘出 PI 材料的应用潜力。

参考文献

- [1] 孙希泰,等. 材料表面强化技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:330-331.
- [2] 钱苗根,等. 现代表面技术[M]. 北京:机械工业出版社,2002:212-214.
- [3] 丁孟贤. 聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京:科学出版社,2006:5-6.
- [4] Kobayashi T, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,2003,206:1110-1114.
- [5] Chen Tianxiang, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,2008,266:3091-3094.
- [6] Kobayashi T, et al. Surface and Coatings Technology,2002,158-159:399-403.
- [7] Popok V N, et al. Surface Science,2003,532-535:1034-1039.
- [8] Kobayashi T, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,2001,175-177:548-553.

- [9] Guenther M, et al. Surface and Coatings Technology, 2002, 158 – 159: 108 – 113.
- [10] Sahre K, et al. Surface and Coatings Technology, 2001, 139: 257 – 164.
- [11] 陈锡花, 等. 合成树脂及塑料, 2002, 19(6): 37 – 40, 44.
- [12] 裴先强, 等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(6): 153 – 156.
- [13] Sun Youmei, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 191: 805 – 809.
- [14] Qureshi A, et al. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 8308 – 8311.
- [15] Hnatowicz V, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics B, 2001, 175 – 177: 437 – 441.
- [16] Chen Tianxiang, et al. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 3718 – 3721.
- [17] Popok V N, et al. Surface Science, 2004, 566 – 568: 327 – 331.
- [18] 多树旺, 等. 材料研究学报, 2005, 19(4): 337 – 342.
- [19] Milinchuk V K, et al. High Energy Chemistry, 2004, 38(1): 8 – 12.
- [20] Banks B A, et al. J Spacecr Rock, 2005, 41(3): 335 – 339.
- [21] 张蕾, 等. 高等学校化学学报, 2003, 24(6): 1080 – 1084.
- [22] 王静, 等. 复合材料学报, 2009, 26(4): 36 – 40.
- [23] Kleiman J L. MRS Bulletin, 2010, 35: 55 – 65.
- [24] Duo Shuwang, et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16: 664 – 664.
- [25] Iskanderova Z A, et al. Materials Chemistry and Physics, 1998, 54: 91 – 97.
- [26] Tan I H, et al. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(7A): 5211 – 5215.
- [27] Tan I H, et al. Plasma Processes and Polymers, 2007(4): 1081 – 1085.

RESEARCH PROGRESS OF POLYIMIDE FILM MODIFIED BY ION IMPLANTATION TECHNIQUE

Zhao Hai, Zhang Jiaoqiang, Ji Tiezheng, Yang Manhong, Kou Kaichang

(School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

ABSTRACT The development of study and application of polyimide film modified by ion implantation technique was reviewed. It primarily included the modification development of mechanical, electrical properties, and atomic oxygen erosion resistance in the space environment of PI materials by ion implantation technique. And the research direction was expected.

KEYWORDS ion implantation, polyimide film, surface modification, wear resistance, surface resistance, atomic oxygen

优惠销售 2000 ~ 2011 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~ 2011 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 12 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 300 元/套, 单册价格如下:

《2011 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 50 元/册;

《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 371 页, 45 元/册;

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 40 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 35 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 30 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 25 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 20 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 337 页, 20 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 200 元/盘。

本光盘除收录上述 12 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>