

· 研究简报 ·

高能离子注入聚合物薄膜耐磨机理研究*

朱 明

(清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

唐国翌 李昱峰 陈锡花

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

摘 要 聚酰亚胺(Kapton)薄膜在经过1MeV、1.5MeV、2MeV的 He^+ 离子注入后,表面硬度和耐磨性能发生了很大的变化,测试结果表明随着注入 He^+ 离子能量的提高,薄膜的表面硬度随之增大,且均大于未注入的样品;样品最佳耐磨性能并不出现在最高注入能量下,而是在一中等能量下获得.通过X-射线光电子能谱(XPS)实验得出注入 He^+ 离子后的薄膜表面层中O、N原子含量降低,形成以苯环为主的三维立体网状结构.

关键词 硬度, 耐磨性能, XPS, 离子注入, 聚酰亚胺

聚酰亚胺(Polyimide)是一种性能优异的工程材料,由于其同时具有较好的机械、电学、化学和耐热性能,因而被广泛应用于其它聚合物工程材料所不能使用的场合.作为商品的聚酰亚胺(Kapton)的使用温度范围很宽,从 -269°C 到 400°C ,它所具有的绝缘、防辐射、耐高温等特性使其成为了导线与电缆绝缘套,电器元件封装,核电站专用合成导管、军用战机、火箭等构件中的一种理想材料^[1].然而由于Kapton硬度较低,不耐磨,因而限制了它的使用范围.为此,开展了利用高能离子束对这种聚合物进行表面改性,期望制备出一种表面超硬、耐磨的聚合物材料.

近些年,利用高能离子注入聚合物在改善导电性能和表面硬度方面有很大进展^[2,3].选择适当的离子种类和剂量对聚酰亚胺Kapton薄膜进行注入后发现Kapton薄膜的导电性能提高了近20个数量级^[4].在用2MeV的 B^+ 和 O^+ 离子对聚碳酸酯薄膜进行注入后,用尼龙球和滚珠钢球对其进行摩擦磨损实验后发现,注入后的聚碳酸酯(PC)薄膜耐磨性大大提高^[5].在用 He^+ 和 Ar^+ 对聚醚醚酮(PEEK)或聚苯乙烯(PS)进行注入后发现,注入后薄膜硬度和耐磨性能有很大的提高^[6].

在本项研究中,用 He^+ 对Kapton薄膜进行了三种能量的注入,结果表明,在不同能量的注入条件下,Kapton薄膜的硬度及耐磨性提高程度不一样,而耐磨性的最佳值并非出现在最高能量的离子注入下.

1 实验方法

实验选用的样品为聚酰亚胺(Kapton)薄膜,化学式为 $(\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2)_n$,结构式如图1所示.其密度为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$,厚度为 $150\mu\text{m}$,试样尺寸为 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$.

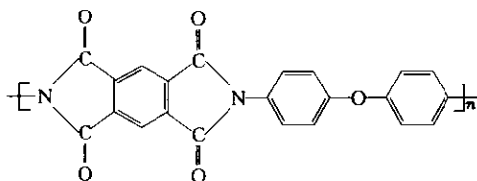


Fig. 1 The structure of polyimide

注入离子种类: He^+ ;注入剂量: $3\times 10^{19}\text{ions}/\text{m}^2$;注入能量分别为:1MeV, 1.5MeV, 2MeV;实验仪器采用5SDH-2型串列静电加速器.

摩擦磨损实验用德国产的SRV球盘式摩擦磨损试验机.实验用载荷为1N.摩擦副采用 $\phi 10.36\text{mm}$ 的滚珠钢球,盘为 $\phi 24\text{mm}$ 频率10Hz,冲程3mm,时间为10min,如图2.

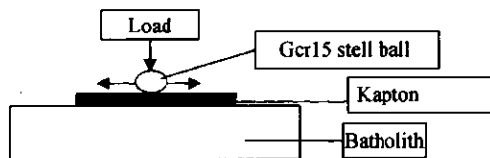


Fig. 2 Sliding-reciprocating tribometer

表面硬度测试采用NHT纳米显微硬度计(Nanometer hardness tester).实验中采用的最大

载荷为 5mN, 纳米显微硬度的计算采用 Oliver & Pharr 方法^[7].

用 VG ESCALAB 5 型 X-射线光电子能谱 (XPS) 进行表面结构的分析, 用 JSM-6301F 场发射扫描电镜分析摩擦磨损的磨屑.

2 实验结果及分析

Kapton 薄膜在经过离子注入后, 颜色随离子注入剂量的增加而变深, 逐渐由黄色变为桔色、棕色、最后呈黑色. 离子注入薄膜的深度用 Monte-carol 计算机模拟程序 (Trim95) 计算, 在 1MeV, 1.5MeV, 2MeV He^+ 注入下, 计算机模拟的注入深度分别为 $3.60\mu\text{m}$, $5.29\mu\text{m}$ 和 $7.28\mu\text{m}$.

2.1 表面显微硬度 用纳米显微硬度计测量在离子注入前后样品表面的硬度, 结果见表 1. 表中数据为所测量样品的三个不同位置的平均值.

Table 1 Hardness values for the polyimide showing improvements after He^+ irradiation treatment

He^+ energy (MeV)	Hardness values (MPa)
0	550.47
1.0	3573.09
1.5	4330.32
2.0	6666.64

由表中数据可以看出, 随着注入离子能量的提高, 薄膜表面硬度也随之提高, 硬度值从 550.47MPa 到 6666.64MPa, 提高了 10 倍以上.

2.2 摩擦磨损性能 对 1MeV, 1.5MeV, 2MeV He^+ 注入后的 Kapton 薄膜经过摩擦磨损实验, 测定的表面形貌情况如图 2.

在同样负载 1N 的情况下, 注入 1MeV He^+ 的

薄膜磨痕最大深度和平均深度值均小于未注入的 Kapton 薄膜 (见表 2), 而注入 1.5MeV 和 2MeV He^+ 的 Kapton 薄膜磨痕深度却大于未注入的样品. 扫描电镜观察发现经摩擦磨损实验后所得的磨屑中 (见图 3), 白色和灰色的磨屑为 Kapton 的磨屑, 而发亮的磨屑为 Fe 屑 (经能谱实验确定). 由 Kapton 磨屑可以看出在 1N 的载荷磨损条件, 未经离子注入试样的 Kapton 磨屑明显成卷曲状, 这说明未经离子注入的 Kapton 薄膜韧性较好; 而在这 3 个试样中相比较, 注入 1MeV 的 He^+ 离子的 Kapton 的磨屑中发现了 Fe 的磨屑, 并且 Fe 屑量较多, 而注入 2MeV 的试样中仅有极少量为 Fe 屑, 其余均为大块状 Kapton 磨屑, 在未注入的试样磨屑中未发现 Fe 屑. 此外还对钢球表面磨损情况进行了扫描电镜实验 (如图 3), 由钢球表面的磨损情况也可以看出, 经与 1MeV 的 He^+ 离子注入的 Kapton 薄膜对磨的滚珠钢球在低倍下 ($\times 100$) 即可看到有明显磨坑, 而与未注入、注入 2MeV 的 He^+ 离子的 Kapton 薄膜对磨的钢球未见到明显磨痕. 这也说明了注入 1MeV 的 He^+ 离子的 Kapton 薄膜 (在这几个样品中) 具有最好的耐磨性能.

Table 2 Friction data for the wear tests conducted on polyimide under 1N

He^+ energy (MeV)	The maximize depth (μm)	The average depth (μm)
0	5.3	3.2
1	4	2
1.5	18.8	8.7
2.0	17.1	7.3

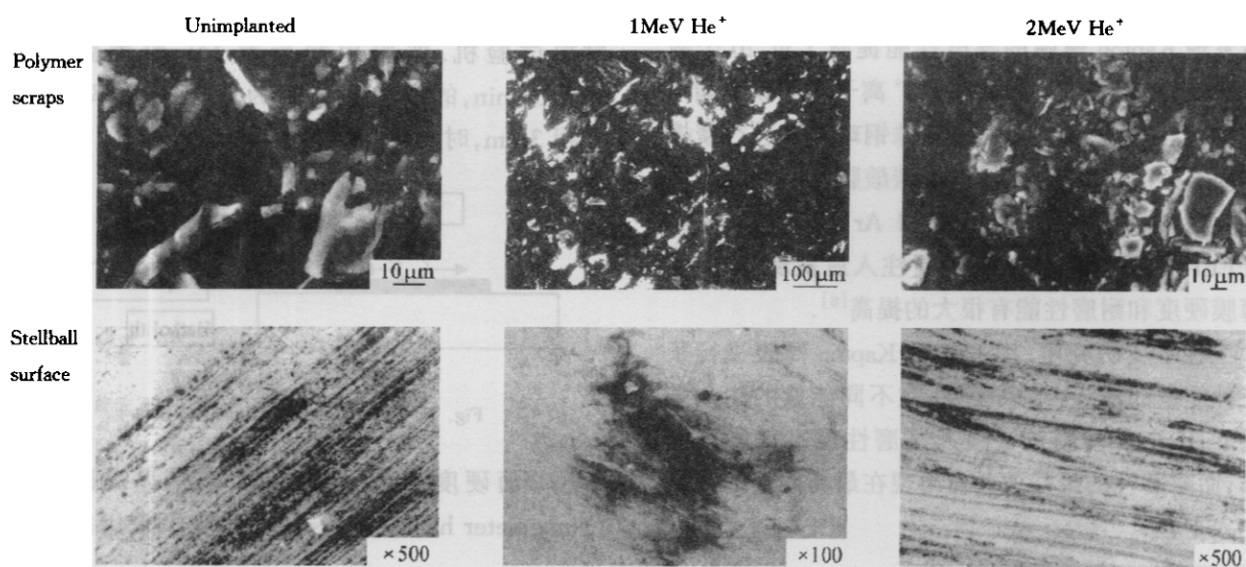


Fig. 3 Wear tests results for polyimide showing the polymer scraps as well as the corresponding stell ball surfaces

通过以上实验说明,用不同能量的 He^+ 离子对 Kapton 薄膜进行注入,Kapton 薄膜表面硬度和耐磨性能的改变是不一样的.表面硬度随着注入 He^+ 离子的能量提高呈上升趋势,用 Trim95 程序对三种能量的 He^+ 计算的电离能量损失表明,随着注入能量的增加(1MeV, 1.5MeV, 2MeV),电离能量损失也随之增加(99.19%, 99.43%, 99.56%),而位移能量损失随之降低(0.33%, 0.23%, 0.17%).很明显,硬度随电离能量损失成比例地增加,而位移能量损失成相反的关系.Kapton 薄膜耐磨性能在实验中随着注入 He^+ 离子能量的不同,出现不同的情况,在注入 1Mev 的 He^+ 离子后 Kapton 的耐磨性得到了很大的提高,而在 1.5Mev 和 2Mev 的能量下却表现不如未经注入的样品.这说明最佳的磨损性能并不在最大能量下获得.

2.3 XPS 分析 经过高能离子的注入,Kapton 薄膜的硬度得到了很大的提高,我们认为这是聚合物表面化学结构产生了变化,发生了化学键的断裂及重组,形成了以苯环为主的交联结构.在聚合物受到高能离子的注入后,聚合物中的大分子链发生了三个主要的变化,即链的断裂,不饱和键的形成以及链与链之间的相互交联.对这三种变化而言,链的断裂使得分子间作用力降低,引起聚合物老化,力学性能甚至电学性能将极大地降低;而不饱和键的形成和链与链之间的交联的形成才是其硬度增加的直接原因.

利用 XPSPEAK 程序分别对各个样品的 C 峰、O 峰进行分峰处理以对比各种化学状态的原子在经过离子注入后产生的相对含量(摩尔比)的变化.我们对每一个样品做如图 4 到图 5 的分峰

处理.各种化学价态的原子相对含量的变化可由相应峰的面积比看出.分析结果如表 3 所示.

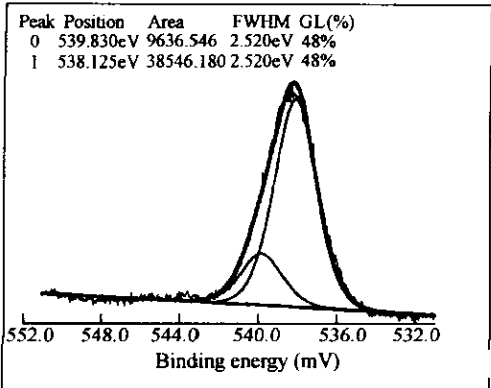


Fig. 5 O_{1s} peak of the unimplanted polyimide

Table 3 Analysis for the results of XPS experiment

He ⁺ energy (MeV)	Area ratio O/C	Area ratio N/C	O _{1s} peak area ratio (0 #: 1 #)	C _{1s} peak area ratio (0 #: 1 #: 2 #: 3 #: 4 #)
0	0.72	0.0730	0.25	1:1:2:5:2
1.0	0.44	0.0095	0.87	1:2.39:8.10:17.16:6.75
1.5	0.38	0.0316	0.89	1:1.46:6.26:15.17:5.46
2.0	0.36	0.0266	0.86	1:2.13:7.75:19.39:7.55

由表 3 中 O/C 一项的数据可以发现,经过离子注入以后,O/C 的数值下降了.因为在离子注入的过程中不可能有 C 的增加(若空气中 CO_2 进入 Kapton 薄膜则结果应该是 C 的相对减少),所以这项数据表明表面有 O 的损失.进而又由 O 的两峰面积比(桥氧 0 #: 羰基氧 1 #)这一项的数据可以发现,经过离子注入以后,这项数值上升了.这说明在氧的总损失中,羰基氧损失较多.同时通过 N/C 的数据分析,N 的含量在离子注入后也有降低,故在表面出现了 C 的相对富集.C 的五个峰由左至右依次是:0 # (苯环上接 N 的 C),1 # (接桥氧的 C),2 # (接羰基 C 的 C),3 # (苯环上 C),4 # (羰基 C).从 C 的五个峰面积比可以看出,经过离子注入后,0 # C 和 1 # C 相对量减少比较多,证明可能的变化是此处发生了 C—O 和 C—N 的断裂.而苯环上的 C(3 # C)的相对量有明显的提高,说明表面以苯环为主的结构所占的比例提高了.这样 Kapton 薄膜表面的化学结构就发生了很大的变化.未经注入的 Kapton 薄膜含有 O、N 原子的含量较高,而 O、N 原子在分子链中能够自由旋转,起到一定的柔化作用,在经过离子注入后,O、N 原子含量的减少一方面使得分子链段刚性

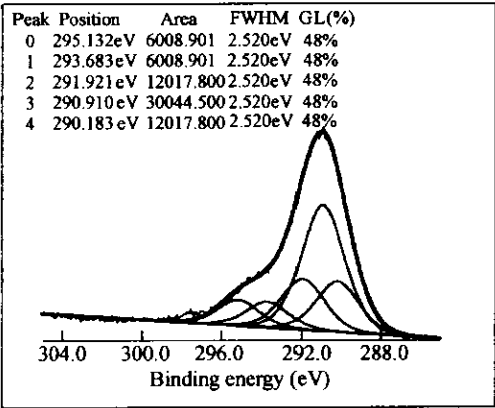


Fig. 4 C_{1s} peak of the unimplanted polyimide

提高;另一方面, C—N 和 C—O 键的断裂促使苯环与苯环之间新键的形成,特别是在高能离子的碰撞下,有可能发生以苯环为主的三维立体网状结构的形成(即类金刚石结构).这样聚合物在表面的硬度得到很大提高的同时,聚合物表面的脆性也增加,因而耐磨性能最佳值并非出现在最大注入能量下.从图 3 中磨屑的形貌就可明显看出这一点,未注入时磨屑明显呈卷曲状,在注入 1MeV 能量下,磨屑几乎没有,而在注入 2MeV 能

量下,磨屑呈大块状且明显变多.这是因为当高聚物部分交联时,交联区和未交联区产生裂缝,且增加了高聚物表面和磨擦副表面钢球的磨损.当高聚物高度交联时,表面变脆从而在摩擦磨损时开裂.

这种以苯环为主的三维立体网状结构使得整个形成一个共轭的大 π 键,也可以很好地解释其导电性能的大幅度提高^[4].

REFERENCES

- 1 Young P R, Siemp W S. Irradiation of polymeric materials. In: Acs Symposium Series. Washington, D C: American Chemical Society, 1993. 278~304
- 2 Ochsner R, Kluge A. Nucera Instruments and Methods in Physics Research, 1993, B80/81: 1050~1054
- 3 Lee E H, Lewis M B. J Mater Res, 1994, 9(4): 1043~1050
- 4 Marletta G, Oliver W C. Surface Interface Analysis, 1988, 12: 447~454
- 5 Rao G R, Lee E H. J Mater Res, 1995, 10(1): 190~201
- 6 Rao G R, Lee E H. J Mater Res, 1996, 11(10): 2661~2667
- 7 Oliver W C, Pharr G M. J Mater Res, 1992, 7(6): 1564~1580

MECHANISM OF WEAR RESISTANCE ON ENERGETIC ION IMPLANTED POLYMER FILMS

ZHU Ming

(Institute of Polymer Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

TANG Guoyi, LI Yufeng, CHEN Xihua

(Department of Material Science and Technology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Polyimide (Kapton) was implanted with He^+ ions at energies of 1MeV, 1.5MeV, 2MeV, respectively, and its surface hardness and wear resistance were characterized. Results of tests indicated that hardness values of all implanted specimens increased over those of the unirradiated material, particularly for specimens implanted at 2MeV. The hardness improved from 0.55GPa for unimplanted Kapton to 6.7GPa, corresponding to a factor of improvement of about 12. Reciprocating sliding wear tests using a steel ball counterface yielded significant improvements for the 1MeV energy implantation. A similar wear improvement was not obtained for the other two energy implantation. It showed that optimum wear properties did not exist at the highest implantation energy but rather at an intermediate energy. These improvements in properties are apparently related to the effectiveness of cross-linking. The results of X-ray photoemission spectroscopy (XPS) proved that after irradiation, the contents of O, N atoms decreased in the surface and a new three-dimensional covalent bonded structure, mainly constructed by phenyl, was formed.

Key words Surface hardness, Wear resistance, XPS, Ion implantation, Kapton