

N^+ 离子注入聚四氟乙烯表面改性研究*

满宝元[†] 张运海 吕国华 刘爱华 张庆刚

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

L. Guzman M. Adami A. Miotello

(Department of Physics, University of Trento, 38050, Trento, Italy)

(2004 年 4 月 27 日收到, 2004 年 6 月 2 日收到修改稿)

在剂量为 $1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{17}$ ions/cm² 的范围内, 在不同的温度条件下, 用能量为 160keV 氮离子对 PTFE 表面进行注入处理. 处理后的样品用可见 (514.5nm) 和傅里叶红外 (1064nm) 拉曼 (Raman) 光谱以及扫描电镜和 x 射线能谱仪进行检测. 实验结果表明低剂量注入可以增强 PTFE 晶体结构的取向和有序性; 中等剂量时溅射损失效应明显, 表面粗糙度加大. 高剂量注入时微观结构强烈地变化并生成 C=C 双键, 导致表面碳化. 另外温度对表面改性效果有很大的影响. 刻蚀率和表面的微观结构的变化随着温度的升高而增强. 离子注入前, 用喷射技术使样品覆盖一层 150nm 的金膜, 薄膜的黏结性和硬度用划痕和透明胶带测试配合扫描电镜进行分析. 分析结果表明, 黏结性在注入剂量为 10^{14} ions/cm² 时明显增强, 这个结果与表面亲水性测量结果是一致的, 但表面硬度只在温度为 180℃ 时才得到了增强.

关键词: 离子注入, 聚四氟乙烯, 表面改性

PACC: 6180J, 8160J

1. 引 言

聚四氟乙烯 (PTFE) 具有良好的物理化学性质, 如好的化学惰性、高的热稳定性以及低摩擦系数等. 但它与其他材料之间的粘结性以及硬度和耐磨性差的缺点限制了它的应用. 近年来, 人们对通过表面改性来改进 PTFE 的性质越来越感兴趣. 所用的技术有化学处理、电处理、等离子体处理和粒子束辐射 (电子、离子和质子) 技术^[1-4]. 用于装饰和功能性目的的聚合物金属化技术正逐步成熟, 其中一种常用的方法是化学腐蚀后电镀. 表面等离子体刻蚀可以替代有害的化学制剂, 从而确保预处理安全、迅速. 对于微电子或光学领域, 被刻蚀聚合物表面的高粗糙度是非常不利的. 可见, 当前的主要问题是寻求最佳参数既可改进表面的特性, 又能避免聚合物表面的过度损伤.

包括离子注入和离子混合在内的离子束技术备受人们关注. 和传统技术相比, 它的机动性、有效性, 以及不污染环境都适合在低温范围完成表面改性,

从而避免了基底热损伤. 由离子辐射引起的聚合物化学结构和性质的改变已被广泛地研究^[5,6]. 离子辐射技术正被广泛的应用, 因为我们可以通过改变离子的剂量和能量来控制聚合物化学结构和相关性质的改变. 离子注入技术已经成功地应用于一些聚合物的改性, 如聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚苯乙烯和聚四氟乙烯^[7,8]. 在以前的工作中我们发现^[9], 在铬淀积到聚碳酸酯之前进行离子注入处理可以在硬的镀膜和软的聚合物基底之间形成一层力学性质较好的层. 离子束注入技术对 PTFE 和其他一些聚合物的处理效果并不十分理想, PTFE 内部虽然有明显变化, 但人们对过程中发生的物理、化学和结构变化并不了解.

本文采用氮离子束注入技术, 对 PTFE 的表面形貌、机械和化学性质的改变进行了研究. 我们在 3 个不同的基底温度下, 在 3 个量级剂量范围内进行了多次离子束注入实验. 处理后的样品用可见和傅里叶红外拉曼光谱以及扫描电镜和 x 射线能谱仪进行检测. 实验结果表明离子注入后 PTFE 的表面性质和微观结构都发生了变化. 处理后的表面性质用

* 国家自然科学基金 (批准号: 10474059, 10474060), 山东省自然科学基金 (批准号: Y2003A01, Y2003A02) 和教育部留学回国人员科研启动基金 (2004 资助) 的课题.

[†] E-mail: byman@sdu.edu.cn

划痕和透明胶带测试、亲水性测量等技术进行分析. 结果表明即使在剂量为 10^{14} ions/cm² 量级时, 离子注入处理后的表面粘结性也有明显的改进.

2. 实 验

把密度为 2.2g/cm^3 厚度为 3mm 的 PTFE 样品切割成 $20\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的片, 除了几个用于预先溅射损失测量的样品被抛光外, 其余样品不做抛光而直接使用. 将样品放在异丙醇中用超声洁净, 并在 333K 的恒温炉中烘烤 1h 进行除气. 在半遮蔽的样品表面上注入剂量范围为 1×10^{14} — 1×10^{17} ions/cm² 能量为 160keV 的氮离子. 为了避免样品的热损伤, 注入过程中始终保持低的离子流密度. 通过附在样品后的热金属板对样品进行加热研究样品温度对改性的影响, 离子注入过程中, 始终保持恒定的温度.

注入层的化学结构用可见(514.5nm)和傅里叶红外(1064nm)拉曼光谱以及扫描电镜进行检测. 采用等间隔遮蔽的方法得到周期性的表面刻蚀形貌, 用表面轮廓仪对不同离子剂量和不同温度下的刻蚀率进行测量. 亲水性通过接触角测量来估计, 不同样品的接触角用 322 型 Cahn 微量天平测得^[10]. 离子注

入前, 用喷射技术使样品覆盖一层 150nm 的金膜, 用低负载 (< 8N) 的刻痕测试和传统的透明胶带测试确定 PTFE 与金膜的粘结性. 处理后的表面硬度用划痕测试配合扫描电镜进行分析.

3. 结果与讨论

3.1. 表面形貌观察

扫描电镜分析表明, 未经处理的样品尽管没有抛光表面也比较光滑(如图 1(a)左上角所示). 在注入剂量小于 1×10^5 ions/cm² 时, 表面形貌与原始样品相比没有明显的变化. 但当注入剂量超过 1×10^6 ions/cm² 时表面开始出现微观粗糙现象, 并出现大量的小洞. 随着剂量的增加, 注入样品表面粗糙度加大, 洞的数量增多. 继续增加剂量, 表面被严重地刻蚀. 图 1(a)和(b)分别给出了注入剂量为 4×10^{16} 和 1×10^{17} ions/cm² 的样品表面形貌. 在图 1(a)中, 离子注入区被刻蚀掉几个微米后变得非常粗糙, 表面出现了细的网状结构. 当剂量很大时, 表面的网状结构反而变得不明显, 并出现了锥形结构(如图 1(b)), 这是由于溅射材料的喷射-再沉积造成的^[11].

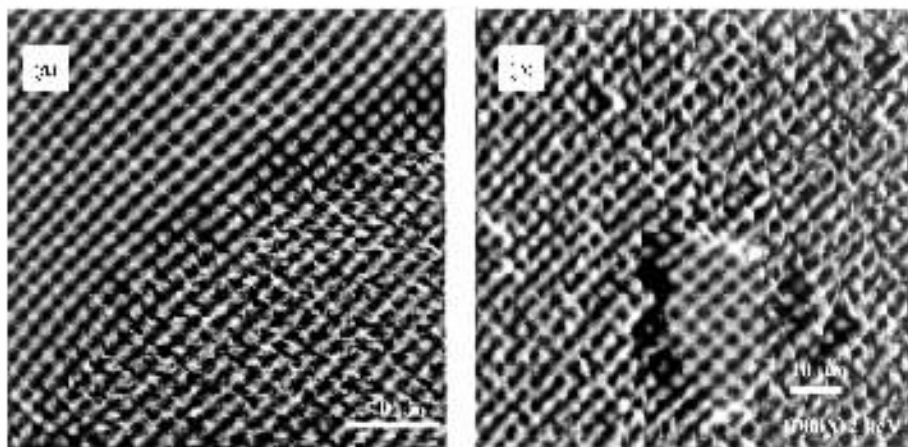


图 1 显示 PTFE 表面微结构的扫描电镜图(a)和(b)分别为剂量 4×10^{16} 和 1×10^{17} ions/cm² 的氮离子注入后的样品

3.2. 溅射损耗

图 2 表示在不同的温度(室温, 100℃, 180℃)下刻蚀深度随离子剂量的变化关系. 从图中可见, 在我们所使用的温度和离子剂量范围内, 刻蚀深度随着离子剂量和温度的增加均增加, 特别在温度为 180℃ 时, 刻蚀率增加了很多. 由于该温度超过了 PTFE 的玻璃转化温度, 分子的自由流动性增大了,

从而使刻蚀率增加了. 根据在注入剂量范围为 $(1-4) \times 10^{15}$ ions/cm² 的氮离子束的实验可以估计溅射率大约为 $Y \approx 500(\text{CF}_2)_{\text{groups/ion}}$. 即使我们认为这个非常高的溅射率对低剂量也适用, 在剂量为 10^{14} ions/cm² 的范围内, 溅射损失被界限在 20—40nm 范围, 这个深度要比理论预计的 $R_p \approx 380\text{nm}$ 要小. 在 10^{15} ions/cm² 剂量范围内, 溅射损失扩大到 200—400nm, 这个很容易测到, 但导致自损伤处理. 图 3 所

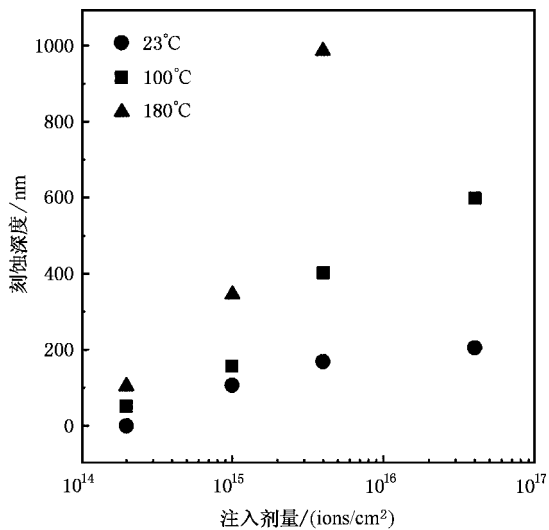


图 2 在不同的温度下刻蚀深度随离子注入剂量的变化关系

示的能量分布 x 射线分析谱(EDX)可以看到离子刻蚀引起的脱氟现象.随着剂量的增加,表面[F]/[C]比从 2.9(原始样品)降到 1.4(在 4 × 10¹⁶ ions/cm²时).另外我们可以看到,注入离子后的表面化学性质非常活泼,在大气环境下非常容易与氧发生反应.在整个过程中氮信号很弱,因为即使不考虑溅射损失,它所占的比例平均不超过百分几(原子比).然而高剂量时,可能由于基底表面形态的严重改变和表面碳化,溅射损耗迅速地减小到小于 50[CF₂]_{group}/ion.

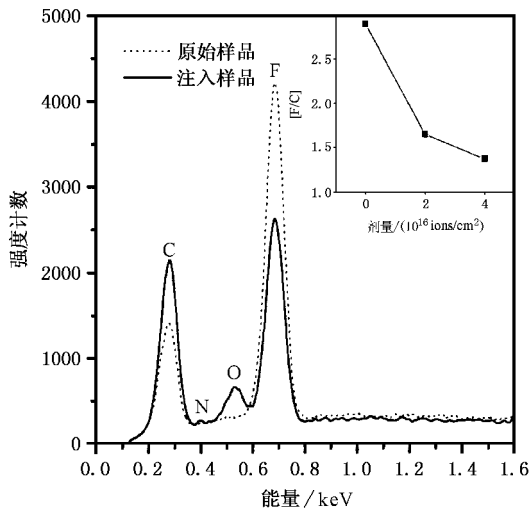


图 3 PTFE 表面的 EDX 谱(虚线表示原始样品;实线表示剂量为 2 × 10¹⁶ ions/cm² 的氮离子注入后的样品,表现出脱氟和氧化现象)

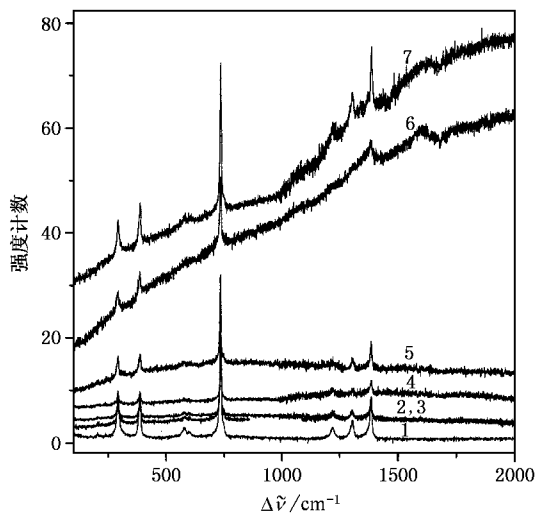


图 4 原始样品(样品 1)和剂量分别为 1 × 10¹⁵, 2 × 10¹⁵, 4 × 10¹⁵, 8 × 10¹⁵, 2 × 10¹⁶ 和 4 × 10¹⁶ ions/cm² 的氮离子注入后样品(样品 2—7)的可见拉曼光谱.

3.3. 拉曼光谱

图 4 给出了在七种不同剂量下离子注入后样品的可见拉曼光谱,七种剂量分别为 0, 1 × 10¹⁵, 2 × 10¹⁵, 4 × 10¹⁵, 8 × 10¹⁵, 2 × 10¹⁶ 和 4 × 10¹⁶ ions/cm².原始样品在 291, 384, 729 和 1380cm⁻¹处的四条强线属于 A₁ 对称的四种伸缩模.而在 1218 和 1229cm⁻¹处的两条弱线分别对应 E₁ 和 E₂ 对称模.在 579 和 597 cm⁻¹处的两条拉曼移动源于 PTFE 的结构缺陷^[12].对于样品 2—5,与原始样品相比,除了荧光强度外没有明显区别.但随着剂量的增加,在样品 6 和 7 中荧光变得越来越明显.其中最重要的特点是在大约 1600cm⁻¹处出现了宽带结构,这个宽带可以归于 C=C 双键,此现象对于离子束处理聚合物过程被常常提到.这些双键化合物主要是具有不同链长和化学式的含氟多烯.与我们在 1600cm⁻¹发现的拉曼移动相似,在其他注入高剂量离子的聚合物中也发现了相同的现象,表明有石墨碳存在^[13],这一点也可通过注入区域呈黑褐色得到证实.

为了消除荧光辐射,FTIR 拉曼谱(这里没给出)也用来对上述七种样品进行了测量.只有在样品 7 中,除了图 3 观察到的谱带和在 198 cm⁻¹处观察到的属于 PTFE 的 E₁ 模的弱线外,在 340 和 630 cm⁻¹处还可以看到另两个弱的宽谱带,它们属于 C₂F₆.可以发现在较低剂量时观察不到这种化合物的迹象,因为这种分子具有强挥发性,大部分退级产物从

PTFE 表面的离子处理厚度范围扩散到真空室,但有些却在辐射损伤导致的表面形态改变时留在高剂量注入区(见 3.1 节).

图 5 给出的是注入剂量分别为 1×10^{14} , 2×10^{14} 和 $4 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 的 *a*, *b*, *c* 三种样品的可见拉曼光谱. 样品 *a*, *b* 的拉曼谱与原始样品十分相似, 对样品 *c*, 在 308cm^{-1} 和 678cm^{-1} 处均有一弱的信号, 这两个拉曼信号可能分别对应 CF_2 的平面摇摆和非平面摆动 E_2 模. Koenig 和 Boerio^[10]在非室温的 223K 温度下观察到 308 和 678cm^{-1} 处的拉曼信号, 所以注入离子后样品的结晶度随离子剂量的升高表现出增加的趋势. 这个结果表明离子注入可以改变 PTFE 的碳骨架结构, 并增强取向和结构的有序性. 如果剂量再继续增加, 离子辐射会溅射掉已改性区域的表面材料(如 3.2 节所述), 所以我们就看不到 308 和 678cm^{-1} 处的拉曼信号.

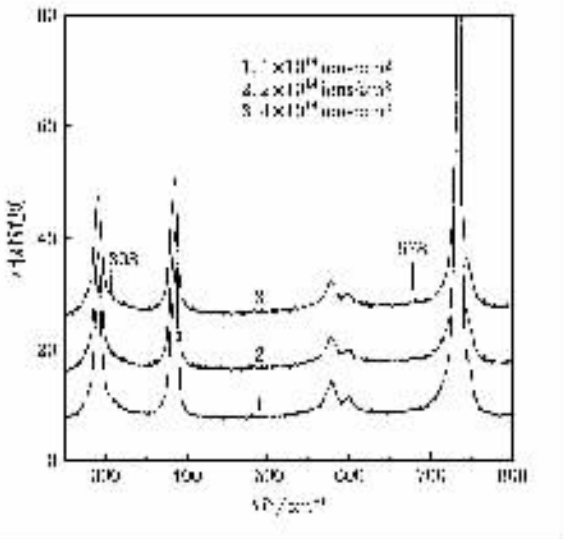


图 5 剂量分别为(a) 1×10^{14} (b) 2×10^{14} (c) 4×10^{14} ions/ cm^2 的氮离子注入后 PTFE 表面的可见拉曼光谱

图 6 还给出了在三种不同温度下, 离子剂量为 2×10^{14} ions/ cm^2 的氮离子注入后 PTFE 表面的可见拉曼光谱. 在室温和 100°C 时信号无明显变化, 但在 180°C 时, 尽管使用的剂量较低, 但在 1478 和 1600cm^{-1} 处仍然观察到了对应于 $\text{C}=\text{C}$ 双键的拉曼信号. 这个结果再次证明了温度对聚合物表面改性具有很大的影响.

3.4. 表面性能改变分析

我们用压痕测试对表面的硬度进行了估测, 当

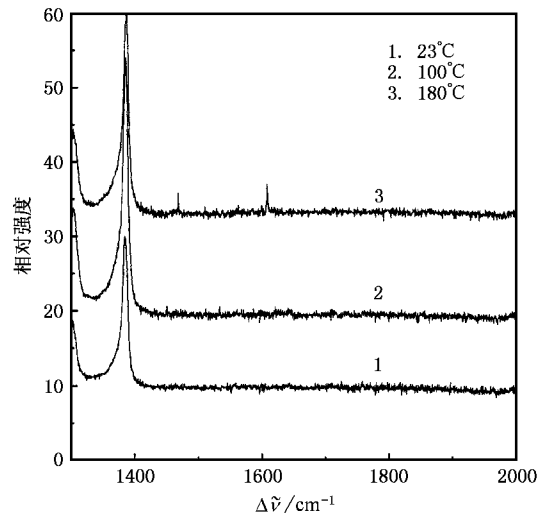


图 6 在三种不同温度下, 剂量为 2×10^{14} ions/ cm^2 的氮离子注入后 PTFE 表面的可见拉曼光谱

施加负载为 8N 时, 结果表明在室温下在离子剂量为 2×10^{14} ions/ cm^2 时, 与原始样品相比, 压痕深度没有大的变化, 但在温度为 180°C 时, 深度减小为原来的 $1/3$, 即硬度有了很大的增强.

我们在处理后的样品表面上镀上一层厚度约 150nm 的金膜, 然后用压痕测试和透明胶带测试技术对处理前后 PTFE 表面与金膜间的黏结性进行了定性研究. 压痕测试结果表明, 在离子剂量为 10^{14} ions/ cm^2 量级时, 在镀有金膜的 PTFE 表面上施加负载为 4N 时, 经离子注入处理的表面上的金膜完好无损, 但在原始样品上镀的金膜出现起皱和脱落现象, 表明处理后样品的黏结力明显增强. 透明胶带测试给出了同样的结果. 我们还对表面的亲水性进行了测量, 结果也表明在离子剂量 10^{14} ions/ cm^2 时, 亲水性明显增强. 综合上述实验结果发现, 在室温下低离子剂量注入处理使表面的黏结性得到了增强, 但没有引起硬度发生明显的变化, 据我们分析, 其原因可能在于离子注入过程中, 电子激发引起少量自由基的形成, 这些自由基在室温下自由流动性很差, 因此自由基之间无法产生交联或碳化等反应过程, 其硬度得不到增强. 当温度增加到 180°C 时, 尽管其流动性没有达到熔点时的程度, 但自由基在小的范围内具有一定的活动性, 从而可导致小范围内的交联或碳化, 增加了表面的硬度.

4. 结 论

在剂量为 1×10^{14} — 1×10^{17} ions/ cm^2 的范围内,

用能量为 160keV 氮离子对 PTFE 表面进行注入处理,处理后的样品用可见和傅里叶红外拉曼光谱以及扫描电镜进行检测。实验结果表明注入离子后的 PTFE 样品的表面组成、微观结构都与氮离子的剂量有密切关系。低剂量注入可改变 PTFE 的碳骨架结构,并增强取向和结构的有序性,表面的黏结性有所增强,中等剂量时溅射损失效应明显,表面粗糙度加大,有利于表面黏结性的提高;高剂量注入时微观结

构强烈地变化并生成 C=C 双键,导致表面碳化。另外温度对表面改性效果有很大的影响。当温度升高时增加了分子链的流动性,从而使刻蚀率明显增强,在温度为 180℃ 时,即使在低剂量注入条件下照样观察到了 C=C 双键结构,表面硬度有了明显增强。因此在实际应用中,根据需要选择不同的离子剂量和基底温度是至关重要的。

- [1] Dong H and Bell T 1999 *Surf. Coat. Technol.* **111** 29
 [2] Kubisarakki M 1990 *J. Appl. Polym. Sci.* **46** 473
 [3] Blancher T A, Peng Y L and Nablo S V 1998 *Tribol. Lett.* **4** 87
 [4] Wang X Q, Xie E Q, Qian B Z and He D Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1094 (in Chinese) 王晓强、谢二庆、钱秉中、贺德衍 2002 物理学报 **51** 1094]
 [5] Tombrello T A 1994 *Nucl. Instrum. Method B* **94** 424
 [6] Steckenreiter T *et al* 1997 *Nucl. Instrum. Methods B* **131** 159
 [7] Rao G R *et al* 1994 *Surf. Coat. Technol.* **64** 69
 [8] Guzman L *et al* 1998 *Surf. Coat. Technol.* **103** 376
 [9] Guzman L *et al* 2000 *Thin Solid Films* **377** - **378** 760
 [10] Good R J and Adhesion J 1992 *Sci. Technol.* **6** 1269
 [11] Michael R and Stulik D 1986 *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 1861
 [12] Koenig J L and Boerio F J 1969 *J. Chem. Phys.* **50** 2823
 [13] Wada T *et al* 1987 *Synth. Met.* **18** 585

Study on surface modification of polytetrafluoroethylene by N⁺ ion implantation *

Man Bao-Yuan Zhang Yun-Hai Lü Guo-Hua Liu Ai-Hua Zhang Qing-Gang

(College of Physics and Electronics , Shandong Normal University , Jinan 250014 , China)

L. Guzman M. Adami A. Miotello

(Department of Physics , University of Trento , 38050 , Trento , Italy)

(Received 27 April 2004 , revised manuscript received 2 June 2004)

Abstract

The polytetra-fluoroethylene (PTFE) substrates were implanted with 160 keV N ions to a dose range between 1×10^{14} and 1×10^{17} ions/cm² at different temperatures. The treated samples were examined by visible (514.5 nm) and Fourier transform infrared (1064 nm) Raman spectroscopy as well as by scanning electron microscopy. Ion implantation on PTFE in the low dose range leads to enhancement of crystallinity of PTFE. In the intermediate dose range , sputter loss effects are dominant and the roughness of the surface increases. At higher doses , the microstructure strongly evolves and double C=C bonds are created. In addition , the etching yield and the changing extent of the surface microstructure are enhanced by the temperature of PTFE substrate.

Keywords : ion implantation , polytetrafluoroethylene , surface modification

PACC : 6180J , 8160J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10474059 , 10474060) , the Natural Science Foundation of Shandong Province , China (Grant Nos. Y2003A01 and Y2003A02) , and the Scientific Research Foundation of the State Education Ministry for Returned Chinese Scholars , China.