

УДК 537.312

И.В. Пухова

Влияние ионной имплантации на поверхностное сопротивление полимерных диэлектриков

Ионная имплантация является одним из наиболее эффективных и перспективных методов модифицирования поверхностных свойств материалов, в частности, удельного поверхностного сопротивления. В настоящей работе изучено влияние имплантации ионов серебра и углерода дозами $1 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² на изменение поверхностного сопротивления политетрафторэтилена (ПТФЭ) и полилактида (ПЛ). Установлено, что имплантация ионов серебра с энергией 40 кэВ и углерода с энергией 20 кэВ приводит к снижению удельного поверхностного сопротивления полилактида на 3–5 порядков и политетрафторэтилена на 1 порядок величины.

Ключевые слова: ионная имплантация полимеров, удельное поверхностное сопротивление, политетрафторэтилен, полилактид.

Имплантация ионов металлов в поверхности органических полимеров применяется для увеличения их поверхностной проводимости [1], повышения износостойкости [2], придания поверхности бактерицидных свойств [3]. Изменение функциональных свойств полимерных материалов методом ионной имплантации является перспективным с точки зрения их применения в различных отраслях промышленности [4, 5]. В частности, политетрафторэтилен (иначе – тефлон или фторопласт) благодаря жаропрочности, антифрикционным свойствам и химической стойкости широко применяется в химической, электротехнической, пищевой промышленности и в медицине. Применение ионной имплантации позволит значительно улучшить физико-химические и биологические свойства материала с целью эффективного практического его применения. Актуальным является изучение процесса облучения ионами серебра образцов ПТФЭ для модифицирования его поверхностных физико-химических свойств. Полилактид относится к классу биоразлагаемых полимеров, которые широко применяются в современной медицине для производства саморассасывающихся хирургических нитей, иммунотолерантных имплантатов и штифтов. Особый интерес представляет изучение влияния имплантации разных ионов на изменение поверхностных свойств ПЛ. Целью настоящего исследования было изучение удельного поверхностного сопротивления политетрафторэтилена и полилактида после имплантации ионами серебра и углерода с дозами облучения $1 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ ион/см².

Материалы и методы исследования. Экспериментальные образцы ПТФЭ ($[\text{C}_2\text{F}_4]_n$) были изготовлены из листа фторопласта размером 1×1 см. Образцы полилактида (ПЛ) ($[-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-]_n$) получали из 5% раствора ПЛ в хлороформе, после испарения растворителя при комнатной температуре полученные пластины разрезали до необходимых размеров (1×1 см). Имплантацию ионов Ag и углерода проводили на универсальном экспериментальном стенде, оснащенном источником ионов на основе вакуумного дугового разряда MEVVA-5.Ru [6]. Ток вакуумной дуги составлял 200 А при длительности импульса 250 мкс и частоте следования импульсов 1 Гц. Имплантацию ионами осуществляли до достижения экспозиционных доз $1 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при ускоряющем напряжении 20 кВ. Измерение зарядовых состояний ионов проводили при помощи времяпролетного масс-зарядного спектрометра [7]. С учётом средней зарядности ионов Ag в плазме вакуумного дугового разряда, равной $\langle Q \rangle_{\text{Ag}} = 2$, средняя энергия ионов Ag в пучке составляла 40 кэВ [8]. В случае применения углерода в качестве материала катода вакуумного дугового разряда, средняя зарядность углеродных ионов составляет $\langle Q \rangle_{\text{C}} = 1$. Таким образом, средняя энергия ионов углерода соответствовала значению 20 кэВ [8]. Измерение тока пучка производилось при помощи подвижного цилиндра Фарадея. Скорость набора экспозиционной дозы и средняя плотность мощности регулировали током ионного пучка и частотой следования разрядных импульсов. Величины скорости набора дозы и средней плотности мощности составляли $1 \cdot 10^{11}$ ион/(см²·с) и 0,5 мВт/см² соответственно. В процессе обработки ионными пучками образцы фиксировались на поверхности водоохлаждаемого коллектора. Их температура не превышала 20 °С. Рабочее давление поддерживалось криогенным насосом на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ Торр.

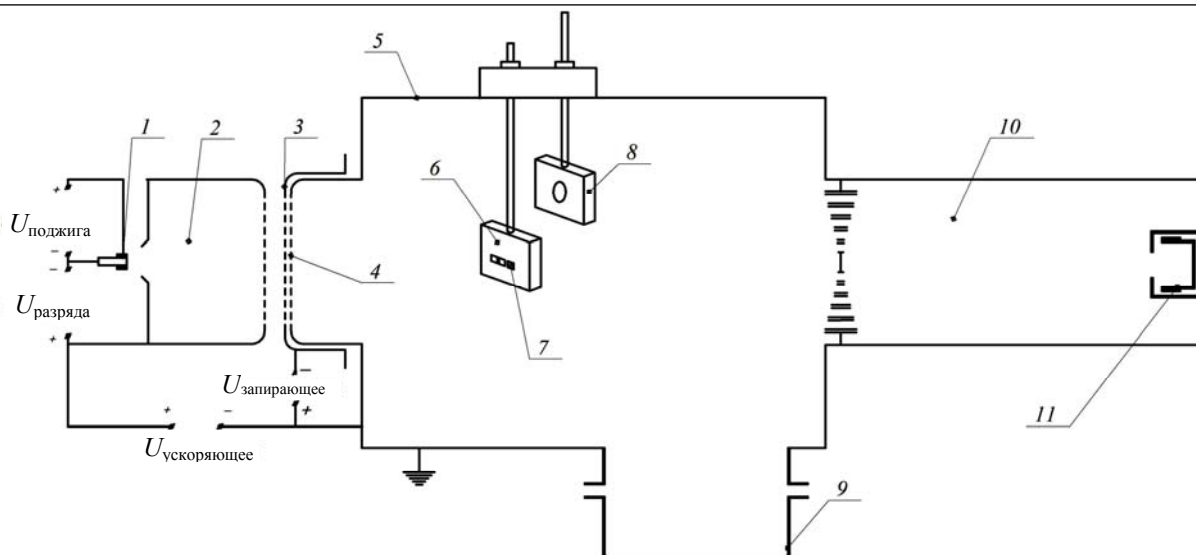


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – катод; 2 – полый анод; 3 – электрод отсечки вторичных электронов; 4 – извлекающий электрод; 5 – вакуумная камера; 6 – держатель образцов; 7 – образцы; 8 – коллектор; 9 – криогенный насос; 10 – времяпролетный масс-спектрометр; 11 – цилиндр Фарадея

Поверхностное сопротивление измерялось при помощи тераомметра Е6-13А в диапазоне от 10^6 до 10^{14} Ом с погрешностью измерений до $\pm 10\%$. Прибор позволяет проводить измерение сопротивления при относительно малом (не более 100 В) напряжении, прикладываемом к измерительным электродам. Таким образом минимизировалось влияние поляризации материала исследуемого образца, и, следовательно, абсорбционного тока, на процесс измерения сопротивления. Схема измерения поверхностного сопротивления представлена на рис. 2. В качестве контактов (электродов) использовался листовая вспененный графит в виде пластин, плотно прижатых к полимерному образцу. Значения удельного поверхностного сопротивления рассчитывались по формуле

$$\rho = R b/l, \quad (1)$$

где R – измеренное сопротивление; b – длина контактов; l – расстояние между контактами [9].

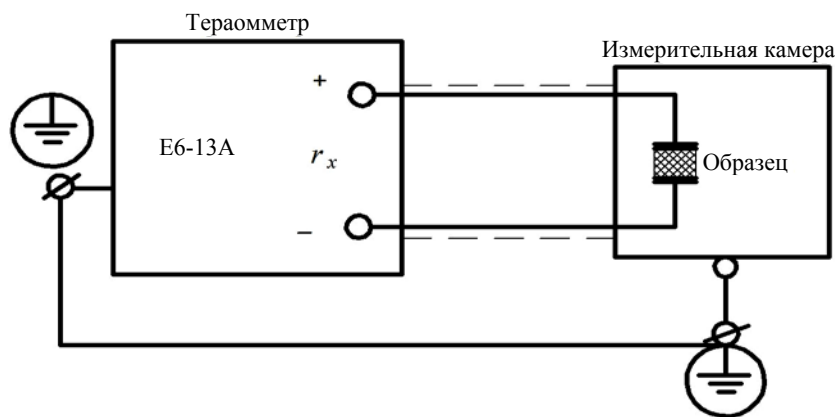


Рис. 2. Схема измерения поверхностного сопротивления с помощью тераомметра Е6-13А

Результаты эксперимента и обсуждение. На рис. 3 представлены результаты измерений удельного поверхностного сопротивления имплантированных образцов ПЛ (а) и ПТФЭ (б). Удельное поверхностное сопротивление исходного, не подвергавшегося ионной обработке ПЛ составило $2,1 \cdot 10^{13}$ Ом/кв. Имплантация ионами Ag и углерода с экспозиционными дозами $1 \cdot 10^{14}$ и $1 \cdot 10^{15}$ ион/см² приводит к незначительному повышению поверхностного сопротивления образцов ПЛ в пределах одного порядка величины до $1,4 \cdot 10^{13}$ Ом/кв, что, скорее всего, обусловлено погрешностью измерений. Дальнейшее увеличение дозы экспозиции до $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² приводило к снижению поверхностного сопротивления образцов, имплантированных ионами углерода, на 3 порядка ($\rho = 4,5 \cdot 10^{10}$ Ом/кв) и к снижению на 5 порядков величины сопротивления образцов, имплантированных ионами Ag ($\rho = 2,3 \cdot 10^8$ Ом/кв).

Предполагаемый механизм формирования электропроводности приповерхностных слоев может быть основан на непосредственном переносе заряда между электропроводящими частицами, образованными внедренными атомами серебра или углерода, при приложении внешнего электрического поля [10]. С другой стороны, следует принимать во внимание присутствие в ионно-модифицированном приповерхностном слое ПЛ атомов «несвязанного» углерода, которые неизбежно образуются в результате деструкции макромолекул, под действием большой энергии, выделяемой при торможении ионов, сталкивающихся со структурными единицами экспериментальных образцов. Таким образом, изменения поверхностного сопротивления могут быть результатом совокупного влияния атомов внедренного металла и «несвязанного» углерода.

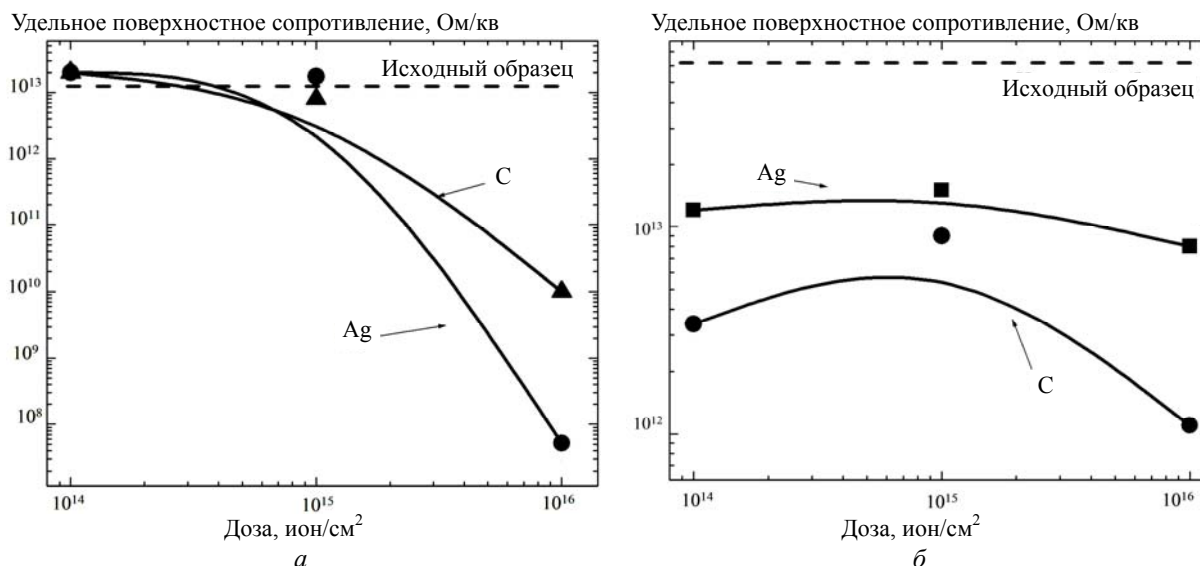


Рис. 3. Удельное поверхностное сопротивление полилактида (а) и политетрафторэтилена (б) в зависимости от дозы имплантации

Удельное поверхностное сопротивление исходного образца ПТФЭ составляет $5 \cdot 10^{13}$ Ом/кв. С другой стороны, удельное поверхностное сопротивление образцов из ПТФЭ, имплантированных ионами серебра и углерода, уменьшается незначительно, всего на один порядок величины. Указанное различие в поведении поверхностного сопротивления данных материалов после имплантации объясняется различием их состава и исходных свойств.

Заключение. Представленные результаты свидетельствуют об эффективном взаимодействии пучков ускоренных ионов с поверхностями полилактида и политетрафторэтилена. На данном этапе исследований было показано, что имплантация ионов серебра и углерода с экспозиционной дозой на уровне $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² приводит к уменьшению поверхностного сопротивления экспериментальных образцов полимеров. Практическая ценность полученных результатов заключается в демонстрации возможности модификации поверхностных свойств диэлектрических полимерных материалов как с низкой, так и с достаточно высокой температурной стойкостью. Показано, что после имплантации сопротивление образцов уменьшается, но на разные величины для каждого материала. Проводимость полилактида увеличивается на 3 порядка после имплантации ионов углерода и на 5 порядков при внедрении ионов серебра. Удельное поверхностное сопротивление политетрафторэтилена снижается на 1 порядок величины.

Литература

1. Conducting polymer formed by low energy gold ion implantation / M.C. Salvadori, M. Cattani, F.S. Teixeira, I.G. Brown // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93. – P. 073102/
2. Modification of the Textile Materials by Vacuum Arc Ion Source Implantation / A.G.Nikolaev, K.P. Savkin, G.Yu. Yushkov, E.M. Oks // Proceedings of 10th International Conference on Material Modification with Particle Beams and Plasma flows (Tomsk). – 2010. – P. 401–404.
3. Comparison of antibacterial properties of ion implanted and conventional nanoparticle treated medical textiles / E.E. Kocabas, O. Gube, E.M. Oks et al. // 16-th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams: Proceedings (Tokyo, Japan). – 2009. – P. 59.

4. Tao L. Surface modification of biomaterials using plasma immersion ion implantation and deposition / L. Tao, Q. Yuqin, L. Xuanyong // *Interface Focus*. – 2012. – Vol. 2. – P. 325–336.
5. Mansoa M. Cellular response to oxygen containing biomedical polymers modified by Ar and He implantation / M. Mansoa, N.C. Rodriguez, D. Gilliland, R.P. Garcia, F. Rossi // *Acta Biomaterialia*. – 2007. – Vol. 3. – P. 735–743.
6. Nikolaev A.G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation / A.G. Nikolaev, E.M. Oks, K.P. Savkin et al. // *Review of scientific instruments*. – 2012. – Vol. 83.
7. Gushenets V.I. Simple and inexpensive time-of-flight charge-to-mass analyzer for ion beam source characterization / V.I. Gushenets, A.G. Nikolaev, E.M. Oks, L.G. Vintzenko, G.Yu. Yushkov // *Review of scientific instruments*. – 2006. – Vol. 77. – P. 063301.
8. Anders A. Ion flux from vacuum arc cathode spots in the absence and presence of a magnetic field / A. Anders, G.Yu. Yushkov // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 91. – P. 4824.
9. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. – М.: Высшая школа, 1987. – 239 с.
10. Salvadori M.C. On the electrical conductivity of Ti-implanted alumina / M.C. Salvadori, F.S. Teixeira, M. Cattani et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Vol. 111. – P. 063714.

Пухова Ирина Владимировна

Аспирант лаборатории плазменных источников Института сильноточной электроники

Тел.: +7-952-809-49-12

Эл. почта: ivpuhova@mail.ru

Pukhova I.V.

Ion implantation effect on the polymer dielectrics surface resistance

Ion implantation is one of the most effective and promising methods for the material surface property modification, such as surface resistivity. In this study the silver and carbon ion implantation with doses of $1 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ ions/cm² effect on polytetrafluoroethylene (PTFE) and polylactide (PL) surface resistance alteration has been investigated. It was found that the implantation of silver ions with energy of 40 keV and carbon with energy of 20 keV reduces the surface resistivity of polylactide by 3–5 orders of magnitude and PTFE by 1 order of magnitude.

Keywords: ion implantation of polymers, surface resistivity, polytetrafluoroethylene, polylactide.