

УДК 539.12.17;620.179.155.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ПОЛИИМИДА ОТ ФЛЮЕНСА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ АЗОТА

В.Н. Бондаренко, А.В. Гончаров, В.В. Кузьменко, В.И. Сухоставец

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

ул. Академическая 1, г. Харьков 61108, Украина

E-mail: goncharov@kipt.kharkov.ua

Поступила в редакцию 30 сентября 2010 г.

Измерены зависимости поверхностного электросопротивления полиимида от флюенса при облучении ионами азота (энергии 0,75 и 1,5 МэВ) в области флюенсов $5 \cdot 10^{13}$ - $2 \cdot 10^{15}$ ион/см². Обработка этих зависимостей показывает, что они хорошо описываются степенной функцией, характерной для начальных стадий облучения. С ростом энергии ионов электропроводность облученного слоя увеличивается, что согласуется с экспериментальными данными других авторов и теорией.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полиимид, электропроводность, облучение, флюенс, ионы N⁺.

STUDY OF POLYIMIDE ELECTRICAL RESISTANCE VS ION BEAM FLUENCE AT IRRADIATION BY IONS OF NITROGEN

V.N. Bondarenko, A.V. Goncharov, V.V. Kuz'menko, V.I. Sukhostavets

National Scientific Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

1, Akademicheskaya st., Kharkov 61108, Ukraine

Dependences of the irradiated polyimide electrical resistance on nitrogen ion fluence (energies of 0.75 and 1.5 MeV) have been measured at fluences of $5 \cdot 10^{13}$ - $2 \cdot 10^{15}$ ion/cm². Treatment of these dependences shows that they describe well by power law, which is typical for initial irradiation stage. The conductivity of irradiated layers grows with the nitrogen ion energy enhancement that agrees with previously published experimental data and theory.

KEY WORDS: polyimide, electrical conductivity, irradiation, fluence, N⁺ ions.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ЕЛЕКТРООПОРУ ПОЛІІМІДУ ВІД ФЛЮЕНСА ПРИ ОПРОМІНЮВАННІ ІОНАМИ АЗОТУ

В.М. Бондаренко, А.В. Гончаров, В.В. Кузьменко, В.І. Сухоставець

Національний Науковий Центр "Харківський фізико-технічний інститут"

вул. Академічна 1, м. Харків 61108, Україна

Виміряні залежності поверхневого електроопору полііміду від флюенса при опромінюванні іонами азоту (енергії 0,75 і 1,5 Мев) в області флюенсів $5 \cdot 10^{13}$ - $2 \cdot 10^{15}$ іон/см². Обробка цих залежностей показує, що вони добре описуються степенною функцією, характерною для початкових стадій опромінювання. Із зростом енергії іонів азоту електропровідність опроміненого шару зростає, що узгоджується з експериментальними даними інших авторів та теорією.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: поліімід, електропровідність, опромінювання, флюенс, іони N⁺.

Ионное облучение широко применяется при модификации свойств полимеров, в том числе его электрических характеристик [1-7].

Для начальной стадии облучения характерно появление в структуре полимера зародышей проводящей фазы. Они представляет собой микроскопические островки, отделенные друг от друга диэлектрическими прослойками из вещества, близкого к исходному составу полимера. В соответствии с теорией, на этой стадии электропроводность полимера объясняется так называемым прыжковым механизмом, который описывает прохождение носителей заряда сквозь диэлектрические прослойки от одного островка к другому [2,8].

При больших флюенсах облучения, когда в веществе полимера содержание таких элементов, как водород, кислород, азот, существенно уменьшается, электропроводность полимера становится сравнимой по порядку величины с электропроводностью графита, хотя и несколько превышает последнюю [3].

Как в исследованиях, так и в промышленном применении для облучения полимеров в основном используются тяжелые ионы инертных газов, поскольку при одном и том же флюенсе они обеспечивают большую скорость модификации полимеров по сравнению с легкими ионами.

В работе [9] приведена компиляция данных из ранее опубликованных экспериментальных работ, в которых измерялась зависимость электропроводности полимеров от флюенса при облучении ионами аргона и азота. Результаты обработки этих зависимостей показали, что на начальной стадии облучения они хорошо описываются степенной функцией. При этом показатель степени изменялся в достаточно широких пределах от 4,4 до 9,8.

К наиболее стойким в термических и радиационных полях относится такой широко используемый полимер как полиимид [10].

Целью настоящей работы было исследование на начальной стадии облучения зависимости

электросопротивления полиимида от флюенса при облучении ионами азота с энергиями МэВ-ного диапазона.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Известно, что при облучении имеет место охрупчивание вещества полимера. Чтобы уменьшить вероятность повреждения облученных полимерных пленок при измерении поверхностного сопротивления (sheet resistivity), толщина пленок, как правило, выбирается несколько больше величины пробега ионов в веществе полимера. В этом случае часть материала полимера, в которую не прошли заряженные частицы, играет роль подложки, способствующей предохранению облученного слоя от механических повреждений при наложении электрических контактов.

В наших исследованиях использовались пленки полиимида ПМ с исходной стехиометрией $(C_{22}H_{10}N_2O_5)_n$ и толщиной $\delta_0=100$ мкм, что значительно превышало величины пробегов ионов, которые применялись при облучении. Удельное сопротивление вещества исходной пленки составляло $\rho_0=1 \cdot 10^{16}$ Ом·см (ТУ 6-19-121-85 производства предприятия ООО НПП «Полиплен», Россия).

Корректное измерение зависимости электропроводности полимера от флюенса облучения возможно только в случае, если облученные образцы имеют достаточно большие размеры, а флюенс равномерно распределен по площади образцов. Для получения образцов с такими характеристиками совершенно необходимым является сканирование пучка по поверхности мишени во время облучения.

В настоящей работе облучение образцов полиимида проводилось в вакууме на ускорителе «Сокол» ННЦ ХФТИ на выходном устройстве, описанном в работе [11]. В этой установке линейная развертка пучка осуществляется с помощью электростатической системы сканирования, состоящей из двух плоских конденсаторов, развернутых друг относительно друга на 90 градусов.

Облучаемая пленка ориентировалась таким образом, чтобы при напряжении на пластинах, равном нулю, пучок падал на нее вдоль нормали к поверхности.

Фотометрирование облученных областей пленки показало, что неравномерность облучения вдоль всей области не превышает 5 % [11].

Для измерения флюенса ионов пучка применялась следующая схема. В экспонируемой на пучке пленке перед облучением вырезалось контрольное сквозное отверстие диаметром $d=3,5$ мм. В камере облучения образец устанавливался таким образом, чтобы центр отверстия приблизительно совпадал с осью пучка в отсутствие сканирования. За этим отверстием располагался цилиндр Фарадея диаметром 7 мм и длиной 40 мм, который был подсоединен к интегратору тока [12]. Во избежание попадания в цилиндр электронов, которые выбиваются ионами пучка из краев щелей коллиматора и краев контрольного отверстия в экспонируемой пленке, на цилиндр подавалось отрицательное напряжение -300 В.

Флюенс облучения (число ионов, упавших на единицу площади пленки) определялся по формуле

$$\Phi = \frac{Q / Ze}{\pi d^2 / 4}, \quad (1)$$

где Q – интегральный заряд, прошедший сквозь контрольное отверстие во время экспозиции, Ze – заряд иона. Общая погрешность измерения флюенса составляла порядка 15 %.

Поскольку облучаемая площадь пленки была значительно больше площади контрольного отверстия, то количества облученного материала для измерения электропроводности было вполне достаточно для проведения измерения электросопротивления.

При облучении полимеров всегда возникает проблема предотвращения перегрева образца. В силу специфического свойства полимеров – высокой проницаемости для молекул газов и жидкостей, специальное водяное охлаждение тыльной стороны пленки применять в условиях облучения в вакууме затруднительно. Кроме того, теплопроводность полимеров является очень низкой.

В наших условиях фактор перегрева образца при облучении снижался в значительной степени за счет сканирования пучка по большой площади. Это позволяло отводить мощность, вводимую в образец с пучком, через такой канал, как тепловое излучение образца. Из условия динамического равновесия между вводимой и излучаемой мощностью, а также пренебрегая теплоотводом за счет теплопроводности, можно получить оценку температуры образца во время облучения.

В таблице 1, представленной ниже, приведены такие оценки. Знак неравенства перед числовыми значениями в последней колонке таблицы учитывает то обстоятельство, что небольшая часть мощности может уходить из облучаемого образца и за счет теплопроводности.

Оценки температуры образца, приведенные в таблице 1, согласуются с данными работы [13], в которой исследовалось влияние вводимой мощности на температуру полиимидной пленки в облучаемой области при бомбардировке протонами с энергией 1-1,6 МэВ. При этом сканирование пучка не применялось, а температура контролировалась дистанционно с помощью ИК-термометра. В этой работе было показано, что в диапазоне вводимых мощностей 1-1,6 Вт/см² температура образца изменялась в пределах 210-220⁰С.

Измерение поверхностного электросопротивления r_s облученной области проводилось при комнатной

температуре. На начальной стадии облучения величины r_s еще достаточно велики. Обычно при измерении сопротивлений большой величины двухзондовый метод дает более надежные результаты по сравнению с четырехзондовым методом (см., например, [2,4]). В настоящей работе мы также использовали двухзондовый метод.

Для проведения измерений из экспонированной под пучком пленки вырезалась полоска шириной $w \cong 18$ мм; на облученную сторону накладывались электрические контакты. Расстояние l между контактами измерялось каждый раз отдельно и составляло порядка 2,5 мм. Таким образом, расстояние между контактами было на три порядка больше величины пробега ионов в веществе мишени (несколько микрон), что обеспечивает корректность измерения сопротивления r_s тонкого облученного слоя на сравнительно толстой диэлектрической подложке из исходного материала полимера (100 мкм), т.е. на той части вещества мишени, в которую ионы не проникают.

Величина r_s определялась с помощью соотношения

$$r_s = rw/l, \quad (2)$$

где $r = U/I$ – величина сопротивления между контактами (здесь U – напряжение, приложенное между ними, I – измеряемый ток). Измерения проводились в омической области напряжений и токов. В зависимости от флюенса облучения, напряжения изменялись в пределах 100-600 В, а токи – в пределах 1-10 нА.

В таблице 1 представлены режимы облучения, применявшиеся в настоящей работе при облучении полиимидных пленок. При облучении использовались однозарядные атомарные ионы азота.

Таблица 1

Использовавшиеся режимы облучения.

Тип иона	Энергия, МэВ	Ток пучка, мкА	Площадь сканирования, мм ²	Мощность, вводимая с пучком, Вт/см ²	Оцениваемая температура образца во время облучения, °С
N^+	1,50	0,9	20x20	0,34	<200
N^+	0,75	1,2	20x20	0,23	<150

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Из соотношения (2) следует, что в частном случае, когда исследуемый материал однороден (в электрическом смысле) по толщине δ , имеет место

$$r_s = \rho/\delta, \quad (3)$$

где ρ – удельное сопротивление материала (объемное).

В работе [9] были проанализированы существующие в литературе экспериментальные данные по зависимостям $r_s(\Phi)$ для различных полимеров, подвергавшихся ионному облучению. Найдена эмпирическая закономерность, согласно которой на начальной стадии облучения в сравнительно широком диапазоне флюенсов ($3 \cdot 10^{13} \dots 1 \cdot 10^{16}$ ион/см²) зависимость поверхностной проводимости r_s^{-1} облученной пленки от флюенса описывается степенным законом:

$$\frac{1}{r_s} = \frac{\delta_0}{\rho_0} + A\Phi^b, \quad (4)$$

где δ_0 и ρ_0 – соответственно, исходные значения толщины пленки и удельного сопротивления полимера; A и b – некоторые подгоночные параметры. Первый член в правой части данного выражения введен в соответствии с соотношением (3) и описывает поверхностную проводимость необлученной пленки. Обычно уже при небольших значениях Φ этот член становится пренебрежимо малым.

Параметр b фактически определяет крутизну зависимости $r_s(\Phi)$, обычно представляемой в два раза логарифмическом масштабе.

В многочисленных экспериментах было показано, что при очень больших значениях флюенса начинают сказываться эффекты насыщения, что проявляется в отклонении поверхностной проводимости от тренда (4). Фактически, это означает, что с увеличением флюенса показатель степени b постепенно уменьшается.

В настоящей работе для определения крутизны характеристик $r_s(\Phi)$ обработка проводилась на основе выражения (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Поскольку целью нашей работы было исследование влияния облучения ионами азота на электросопротивление полиимида на начальной стадии облучения, то максимальные величины флюенсов облучения в измерениях не превышали $2 \cdot 10^{15}$ ион/см².

Полученные экспериментальные зависимости $r_s(\Phi)$ представлены на рис.1 в дважды логарифмическом масштабе. Видно, что в таком масштабе эти зависимости имеют достаточно протяженный прямолинейный наклонный участок, что свидетельствует об их степенном характере. Из наклона этих участков по методу наименьших квадратов были определены показатели степени b для каждой кривой (см. таблицу 2). На рисунке приведены также соответствующие кривые подгонки на основе выражения (4).

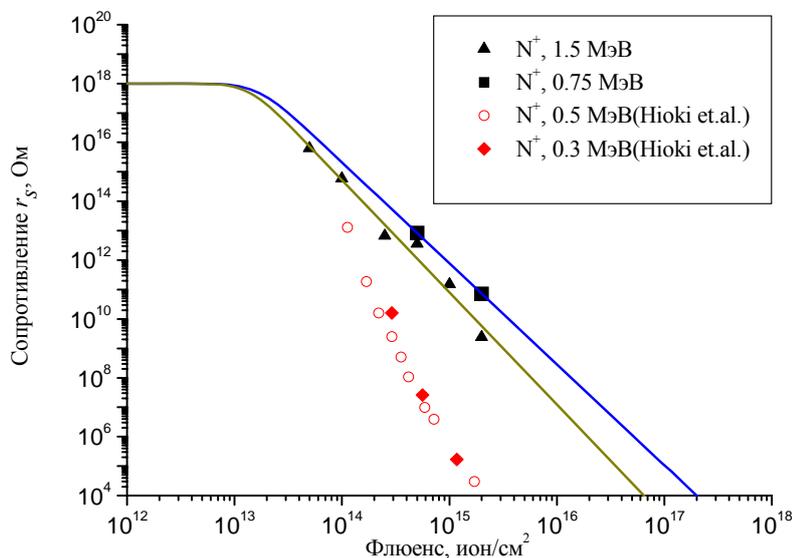


Рис.1. Зависимость поверхностного сопротивления полиимидной пленки от флюенса при облучении ионами азота.

данными энергии ионов из работы [4] были пересчитаны на энергии атомарных ионов. Значения параметров b для зависимостей $r_s(\Phi)$ из работы [4] (см. таблицу 2) были взяты из компиляции [9].

Ионы азота при облучении полиимида использовались также в работе Алешина и др. [6]. Энергия ионов составляла 90 кэВ. Однако измеренные точки в данной работе относятся к диапазону больших значений флюенсов 10^{15} - 10^{17} ион/см², характерных уже не для начальной стадии облучения, а для области, в которой электросопротивление облученного слоя уже сравнительно слабо зависит от флюенса, что, собственно, и демонстрирует экспериментальная зависимость, представленная в работе этих авторов. Поэтому мы не проводим сопоставления наших данных с результатами работы [6].

Таблица 2

Результаты определения параметров b из подгонки экспериментальных зависимостей $r_s(\Phi)$ для полиимида, облученного ионами азота.

Тип ионов	Ссылка	Энергия атомарного иона, МэВ	Область значений флюенсов, 10^{15} ион/см ²	b
N^+	Настоящая работа	1,50	0,05 – 2,0	3,8
N^+	Настоящая работа	0,75	0,5 – 2,0	3,4
N_2^+	Hioki et al [4]	1,0/2	0,1 – 0,3	9,0
N_2^+	Hioki et al [4]	0,6/2	0,3 – 0,6	9,8

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из зависимостей $r_s(\Phi)$ для облучения полиимида ионами азота при разных энергиях (рис.1) видно, что с увеличением энергии ионов наблюдается рост электропроводности облученного слоя. Эта тенденция находится в полном соответствии с простой моделью, развитой в работе [9]. Согласно этой модели при фиксированном значении флюенса увеличение энергии пучка на небольшую величину ΔE_0 эквивалентно параллельному присоединению к проводящему слою дополнительного проводящего слоя толщиной $\Delta E_0 / S(E_0)$, где $S(E)$ – тормозная способность ионов как функция их энергии E . Такое присоединение и приводит к общему увеличению электропроводности облученного слоя.

Рост поверхностной электропроводности облучаемого полимерного материала с увеличением энергии ионов был отмечен также в экспериментальных работах [4,5].

Однако следует отметить заметное различие в зависимостях $r_s(\Phi)$ между данными работы [4] и данными, полученными в настоящей работе (см. таблицу 2). Различие проявляется, прежде всего, в величине показателя степени b , т.е. в крутизне измеренных характеристик. Если в нашем случае параметр b изменяется в пределах

3,4-3,8, то для зависимостей $r_s(\Phi)$ из работы [4] он составляет 9,0-9,8. И это при том, что энергия ионов в работе [4] была существенно меньше.

Нужно отметить, что по такому параметру как b данные работы [4] существенно отличаются и от данных других работ; в частности, от работ, в которых при облучении использовались ионы Ag^+ (см., компиляцию [9]).

Как нам представляется, основной причиной обсуждаемых расхождений является различие в температурах образцов во время облучения: не более $200^{\circ}C$ в нашей работе и $300-400^{\circ}C$ в работе [4]. В этом диапазоне температур находится и температура стеклования полиимида ($321^{\circ}C$ [14]), выше которой полимер изменяет свою структуру.

Влияние температуры облучения на свойства облученного полиимида отмечается и данными работы [6], в которой было показано, что при облучении полиимида ионами аргона электропроводность образца, облучавшегося в режиме, когда температура образца составляла $350^{\circ}C$, была на 2 порядка выше электропроводности образца, облучавшегося при $100^{\circ}C$. Существенное влияние больших плотностей ионного тока на характеристики облученного полимера было отмечено в работе [1]. В связи с вышеизложенным представляется, что для таких режимов облучения температурные эффекты должны играть весомую, а может быть и определяющую роль.

Однако с точки зрения исследования механизмов собственно радиационных эффектов проведение измерений при высоких температурах не очень желательно, так как в этом случае их относительный вклад в эволюцию структуры облучаемого материала снижается.

ВЫВОДЫ

Результаты измерений показывают, что при облучении образцов полиимида ионами азота в области энергий 0,75-1,5 МэВ и величин флуенсов до $2 \cdot 10^{15}$ ион/см² зависимость электросопротивления облученного слоя от флуенса подчиняется степенному закону (см. работу [9]).

С ростом энергии ионов наблюдается увеличение электропроводности облучаемого слоя, что находится в согласии с моделью, предложенной в [9].

Полученные результаты дополняют массив уже имеющихся в литературе данных по зависимостям электросопротивления от флуенса для облучаемых полимеров.

Авторы выражают признательность А. В. Зацу за полезные дискуссии, а также персоналу ускорителя «Сокол» за помощь, оказанную при проведении облучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попок В.Н., Азарко И.И., Хайбуллин Р.И. Влияние высоких доз имплантации и плотности ионного тока на свойства пленок полиимида //ЖТФ.-2002.-Т.72.-Вып.4.-С.88-93.
2. Forrest S.R., Kaplan M.L., Schmidt P.H., Vencatesan T. and Lovinger A.J. Large conductivity changes in ion beam irradiated organic thin films //Appl.Phys.Lett.-1982.-Vol.41, №8.-P.708-710.
3. Vencatesan T., Forrest S.R., Kaplan M.L., Murray C.A., Schmidt P.H. and Wilkens B.J. Ion-beam-induced conductivity in polymer films //J.Appl.Phys.-1983.-Vol.54, №6.-P.3150-3153.
4. Hioki T., Noda S., Sugiura M., Kakeno M., Yamada K. and Kawamoto J. Electrical and optical properties of ion-irradiated organic polymer Kapton H //Appl.Phys.Lett.-1983.-Vol.43(1).-P.30-32.
5. Kaplan M.L., Forrest S.R., Schmidt P.H. and Vencatesan T. Optical and electrical properties of ion-beam-induced films of organic molecular solids and polymers //J.Appl.Phys.-1984.-Vol.55, №3.-P.732-742.
6. Алешин А.Н., Грибанов А.В., Добродумов А.В., Суворов А.В., Шлимак И.С. Электрофизические свойства пленок полиимида ПМ, подвергнутых ионной бомбардировке //ФТТ.-1989.-Т.31.-Вып.1.-С.12-18.
7. Hnatowich V., Perina V., Mackova A., Svorcik V., Rybka V., Fink D. and Heitz J. Degradation of polyimide by 100 keV He^+ , Ne^+ , Ar^+ and Kr^+ ions //Nucl. Instr. and Meth.-2001.-Vol.B175-177.-P.437-441.
8. Sheng P., Abeles B. and Arie Y. Hopping conductivity in granular metals //Phys.Rev.Lett.-1973.-Vol.31, №1-P.44-47.
9. Бондаренко В.Н. Двухпараметрическая модель для описания зависимости электропроводности полимеров от флуенса при ионном облучении //Вісник Харківського університету.- Сер. фізична «Ядра, частинки, поля».-2010.- №899.- Вип.2/46/-С.29-34.
10. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы.-СПб.: Профессия, 2006.-624 с.
11. Glazunov L.S., Goncharov A.V., Zats A.V., Kuz'menko V.V., Levenets V.V., Pistryak V.M, Sukhostavets V.I. Channel for ion irradiation of materials at the accelerator «Sokol» //Problems of Atomic Science and Technology. Series «Nuclear Physics Investigation».-Kharkov: NSC KIPT.-2006.-№2(46).-С.184-186.
12. Мищенко В.М., Попов А.И., Сторишко В.Е. Универсальный интегратор тока.-Харьков: Издательство ХФТИ, 1971.-препринт ХФТИ 71-7.-5 с.
13. Бондаренко В.Н., Гончаров А.В., Зац А.В. и др. Температурные режимы в полиимидной пленке при ионной имплантации. /Тезисы докладов международного совещания «Микро и нанотехнологии с использованием пучков ионов, ускоренных до малых и средних энергий» (16-18 октября 2007 г., Обнинск, Россия).-С.58-59.
14. Митрофанов А.В., Апель П.Ю., Блонская И.В., Орелович О.Л. Дифракционные фильтры на основе полиимидных и полиэтиленнафталатных трековых мембран //ЖТФ.-2006.-Т.76.-Вып.9.-С.121-126.