이온주입에 의한 PET(polyethylene teraphthalate)의 표면결합상태 변화와 표면전기전도도 특성

論 文
53C-7-7

Electrical Properties of PET(polyethylene teraphthalate) by Ion Implantation

李 在 瀅* · 吉 載 根**
(Jae-Hyung Lee · Jae-Keun Kil)

Abstract - A study has been made of surface modification of organic materials by ion implantation to increase the surface electrical properties. The substrate used were PET(polyethylene teraphthalate). N^+, Ar^+ implantation was performed at energies of 40 keV and 50 keV with fluences from 5×10^{15}, 1×10^{16}, 7×10^{16}, 1×10^{17} ions/㎠. UV/Vis, FT-IR and XPS spectroscopy measured for surface structure changes. Surface resistance decrease of implanted polymers was affected by ion implantation energy, ion species and ion dose rate. Surface conductivity of PET increased 2×10^{9} ~2×10^{10}Ω/sq by ion implantation. Result of various spectroscopy analysis, the cause of increasing PET surface conductivity was expected to breaking C=O bonds. It was formation carbon network structure by promote cross-linking and create C-C, C=C bonds.

Key Words : Ion implantation, Polymers, Surface Resistance, PET, UV

1. 서 론

PET(polyethylene teraphthalate)는 naptha를 열분해하여 얻은 ethylene을 정제하여 중합하는 것으로 1939년 영국 ICI 사에서 처음 합성하였으며, 1943년 미국에서 생산하기 시작하였다. PET는 내충격, 내저온취화, 유연, 가공, 필름의 투명, 내화학, 내수, 전기절연성 등의 특징이 있으며, PET의 분자량, 분포 및 밀도에 의해 좌우된다[1]. 고분자는 선형으로 구성된 분자사슬 구조에 수십~수백 keV의 에너지로 가속된 이온이 충돌하여 에너지가 전이되고 고분자 표면의 결합상태가 변화하여 경도, 전기전도도가 증가하고, 광학적 특성이 변화하며, 전기 전도도는 10승배, 경도는 20~30배 향상되는 것으로 알려져 있다[2, 3]. 이러한 특성연구를 기본으로 다이오드, 온도센서와 같은 센서류, 대전방지를 위한 전자부품 포장재 및 운반재, 고주파 전기 부품, 미세 전자회로, 전자파 차폐 부품 등 전기전자산업에 응용이 가능하며 현재 일부 상용화 되어 있다[4,5]. 본 연구에서는 PET재료를 사용하여 이온주입 전과 후의 PET표면에서 발생하는 결합상태 변화와 그에 따른 물성변화를 연구하였다.

2. 실 험

PET 시료는 가로 및 세로의 길이가 300㎜, 두께 0.4㎜인 정사각형 sheet 형태이고, 이온의 종류는 N, Ar, 에너지는 40keV와 50keV로 조사하였다. dose 량은 5×10^{15}, 1×10^{16}, 7×10^{16}, 1×10^{17} ions/㎠, 이온빔 전류밀도는 3.7㎂/㎠이다. 실험시 RGA (residual gas analysis, Piffer Vacuum INC.)를 설치하여 이온조사전 상태와 조사중 상태 변화를 확인하였다. 표면전기전도도를 나타내는 지표로서 이온주입된 PET의 표면 저항을 측정하였다. 표면저항 측정기(TOA INC. Super Megaohmmeter SM-8220)를 사용하여 이온주입 전과 후의 PET 표면저항 값을 비교하였다. PET 표면저항값의 변화와 PET표면의 결합상태변화사이의 연관성을 조사하기 위하여 이온주입 전과 후의 PET 샘플들은 UV/Vis spectrometer (VARIAN INC. Cary 400)를 사용하여 200~800㎚ 범위 전자기파의 투과도를 측정하였고, FT-IR (Fourier Transform - Infrared Spectroscopy, JASCO INC. Model 400 Plus Series) 분석과, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, VGmicrotec INC. ESCA2000) 분석을 하였다.

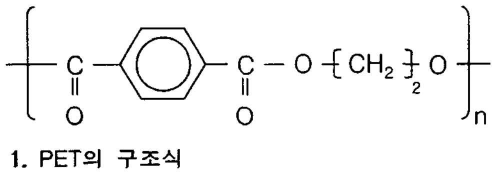


그림 1. PET의 구조식
Fig. 1. Scheme of PET repeat unit

그림 1은 PET의 구조식을 나타낸 그림이다. 기본적인 C와 H의 결합에 산소가 첨가되어 O와 벤젠고리 CH_2 결합을 이루며, 이것을 기본단위로 중합이 이루어진다.

* 正 會 員 : 한국원자력연구소 양성자기반공학기술개발사업단 실용화팀 책임연구원
** 正 會 員 : 한국원자력연구소 양성자기반공학기술개발사업단
接受日字 : 2004年 2月 19日
最終完了 : 2004年 6月 21日

3. 결과 및 고찰

그림 2는 50keV, N 이온을 PET에 주입하기 전과 과정중의 RGA 분석결과를 나타낸 그래프이다. 연속적인 N^+ 공급으로 타겟에 도달하는 N^+, N_2^+ 이온량이 증가한 것을 알 수 있으며, PET내부 분자결합에 결속되어 있던 수소가 이온빔 조사에 의해 결합상태가 변화하며 PET외부로 배출되어 수소량이 증가하는 것을 보여준다. 이것은 이온조사에 의해 PET내부의 결합이 깨어지고 변하게 된다는 간접적인 증거가 된다.

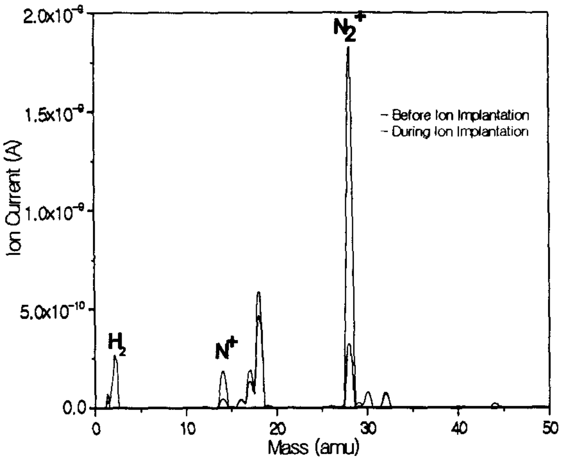
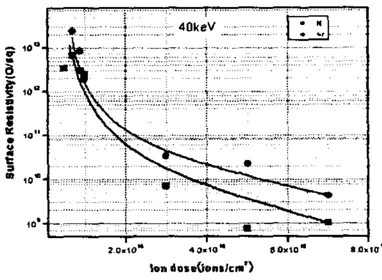


그림 2. 50keV, N기체 조사전과 조사중 RGA결과

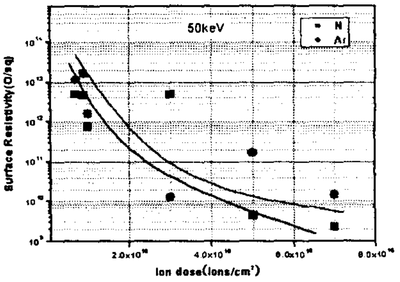
Fig. 2. Spectroscopy of RGA at before and during 50keV, N gas irradiation

그림 3은 PET에 40keV와 50keV 에너지로 dose 량을 변화시키며 이온주입한 후 주입이온종류에 따른 표면전기저항값을 측정하여 나타낸 그래프이다. dose 량이 5×10^{15} ions/㎠ 일 때 표면전기저항이 10^{13}Ω/sq였으며, 7×10^{16} ions/㎠ 일 때 10^{9}Ω /sq까지 작아졌다. Ar^+ 보다 N^+ 일 때 더 작은 표면전기저항값을 나타내었다. PET 표면저항 값은 주입이온의 에너지, 종류 그리고 조사량에 의해 영향을 받는데 이것은 이온에 의한 PET 내부에서의 에너지 전이가 이 조건들에 종속되기 때문이다. PET모재의 표면저항값은 10^{16}Ω/sq이상이며, 이온주입에 의하여 표면저항값은 10^{8}Ω/sq까지 작아지게 되어 표면전기전도도는 커지게 된다.

그림 4는 PET에 N이온과 Ar이온을 dose 량을 변화시키며 이온주입한 후 에너지에 따른 표면저항값을 측정하여 비교한 그래프이다. 에너지가 50keV 일 때보다 40keV 에서 더 작은 표면전기저항값을 나타내었으며, 이것은 낮은 에너지 일 때 입사 이온이 PET표면의 결합구조에 에너지를 전이하는 효과가 더 크고 PET 결합상태를 더 많이 변화시킬 수 있다고 생각된다.[6]



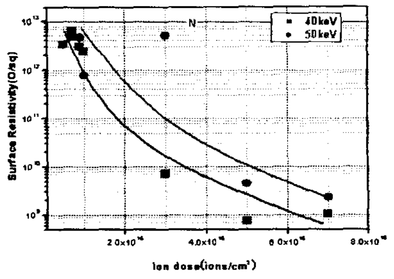
(a) 40keV



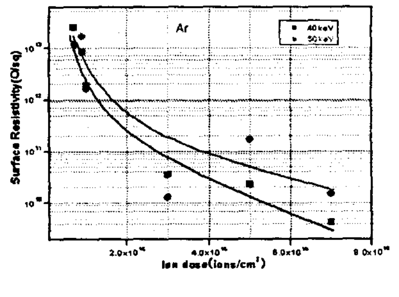
(b) 50keV

그림 3. 40keV 및 50keV에서 N과 Ar이온의 주입량에 따른 PET의 표면저항값(Ω/sq)의 변화

Fig. 3. Surface Resistances in relation to dose of N, Ar ion implanted PET in 40keV and 50keV



(a) N implanted



(b) Ar implanted

그림 4. N 및 Ar의 이온주입량에 따른 40keV, 50keV에너지별 PET의 표면저항값(Ω/sq) 변화

Fig. 4. Surface Resistances in relation to dose of 40, 50keV ion implanted PET in N, Ar

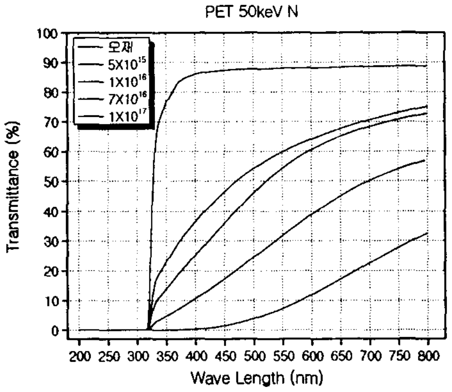
그림 5는 PET에 50keV N이온을 각각 5×10^{15}, 1×10^{16}, 7×10^{16} , 1×10^{17} ions/㎠ 의 dose로 주입한후 200~800㎚범위의 전자기파투과정도를 조사한 그림이다. PET 모재의 경우 UV-B (290~320㎚) 및 UV-C(200~290㎚)범위의 자외선은 100% 차단되었으나 UV-A (320~400㎚)범위의 자외선은 10% 정도만 차단되는 특성을 보였다. 400㎚ 기준으로 50keV N이온 5×10^{15}ion/㎠ 주입 후 70% 차단, 1×10^{16}ion/㎠ 주입 후 80% 차단, 7×10^{16}ion/㎠ 주입 후 거의 98%가 차단되는 것을 보여준다. 자외선 범위의 전자기파 차단 정도는 주입된 dose 량에 따라 비례하여 증가하다 가 1×10^{17}ion/㎠ 이상의 dose에서 다시 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 원하는 범위의 전자기파 차폐에 적절한 dose 량이 존재한다는 의미이다.

그림 6의 (a)는 PET에 50keV, 7×10^{16} ion/㎠ dose로 주입된이온의 종류에 따른 전자기파 투과정도를 나타낸 것이며, (b)는 PET에 N 이온, 7×10^{16} ions/㎠ dose 량으로 20, 30, 40, 50keV에너지의 전자기파 투과율 변화를 나타낸 것이다. 조사이온의 종류는 N, Ar, Kr, Xe 이온으로 Kr 과 Xe 이온을 추가하여 투과율을 비교하였다.

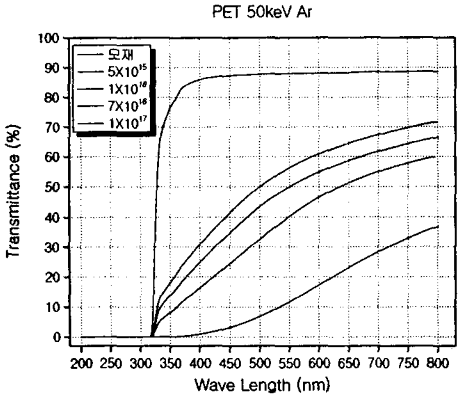
이온종류 에서는 N이온일 때 가장 좋은 전자기파차폐를 보였으며, 에너지 에서는 50keV일 때 가장 좋은 전자기파차폐를 보였다. 이온주입에 의한 전자기파

차폐효과는 입사이온의 dose 량과 에너지에 의해 이온주입전 PET 표면의 분자결합이 변화하여 자외선과 가시광선 영역의 전자기파를 흡수할 수 있는 분자결합으로 재구성되었다는 간접적인 증거가 된다.

그림 7은 PET 표면의 결합구조 변화를 알아보기 위하여 모재와 50keV, 7×1016 ions/㎠, N이온을 주입한 FT-IR spectroscopy 이다. 영역 650~4000[cm^{-1}]에서 나타나는 전체적인 스펙트럼은 거의 일치하고 있으나 세기의 차이를 보이는 영역이 나타났다. 1270[cm^{-1}] (ether C-O-C), 1520[cm^{-1}] (phenyl ring C=C), 1790[cm^{-1}] (carbonyl C=O)의 흡수 피크를 관찰할 수 있다. 1270, 1520, 1790 피크 모두 모재에 비해 흡수도가 약간 증가하는 현상을 보이는데, 이러한 현상은 이온조사과정에서 PET의 페닐기(phenyl ring, C=C), 카르보닐기(carbonyl, C=O), 에테르(ether, C-O-C)등의 기능그룹들이 표면에서 생성되었음을 간접적으로 알려준다[6].



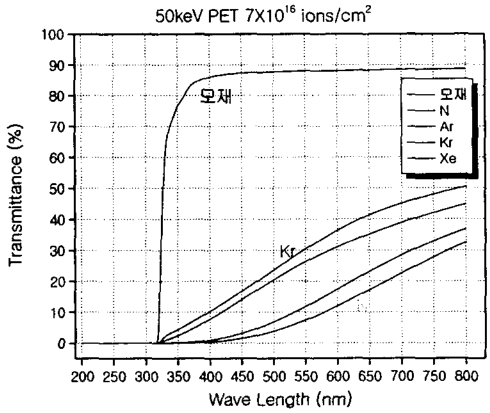
(a) 50keV N implanted



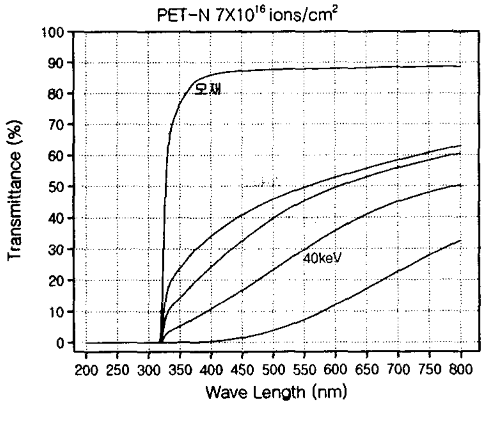
(b) 50keV Ar implanted

그림 5. 50keV N 및 Ar 을 이온주입한 PET 표면전자파 투과도의 변화 (a) N이온 (b) Ar 이온

Fig. 5. Surface optical transmittance changing of implanted PET. (a) N ions at 50keV (b) Ar ions at 50keV



(a) Ion species



(b) Energy

그림 6. 이온주입한 PET 표면전자기파 투과도의 변화 (a) 이온종류별 (b) 에너지별

Fig. 6. Surface optical transmittance changing of ion implanted PET. (a)Ion species (b) Energy

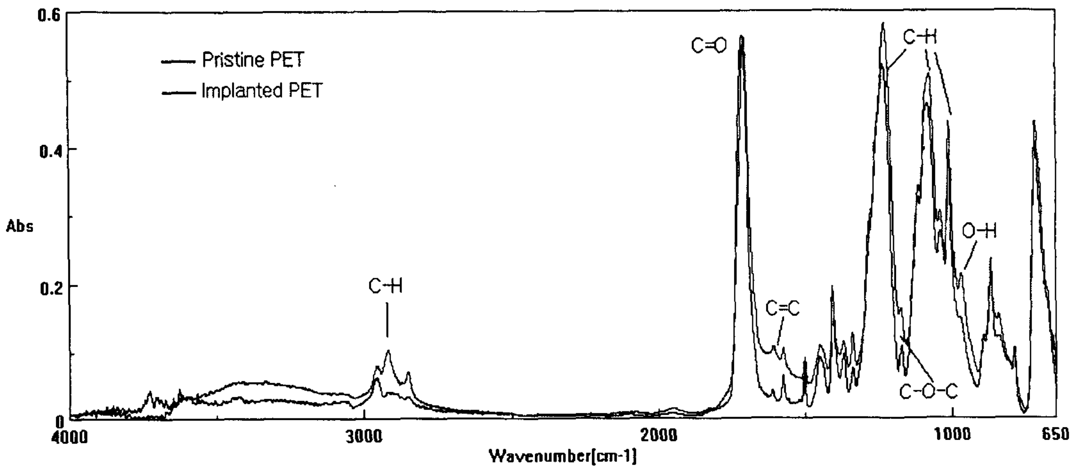


그림 7. 50keV, N을 7×10^{16} ions/㎠ 이온주입한 PET 표면의 FT-IR 분석결과
Fig. 7. FT-IR spectroscopy of N, 50keV, 7×10^{16} ions/㎠ implanted PET.

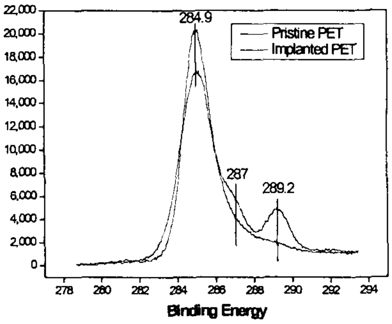
C-H 결합에 의한 피크의 경우 2775~2800[cm^{-1}]과 1392~1388[cm^{-1}]영역에서 두드러진 증가를 보였으며, C=C의 경우 1652[cm^{-1}] 영역에서 많은 증가를 보였다. 그밖에 C-O-C와 O-H 피크 또한 증가를 보였다. FT-IR분석에서 보듯이 모재의 분자결합에서 C와 관련된 결합이 증가하게 되고, 이러한 증가는 표면전기저항값의 감소와 전자기파 차폐에 영향을 주는 것으로 예상된다. 즉, 이온이 고분자에 입사되면서 원자와 충돌하고 전자를 여기 시켜 에너지 전이를 일으켜 분자사슬 절단(chain scission)이 일어나며 불포화 결합(unsaturated bond)이 생성되고, 이 때 에너지 전이로 분리된 분자사슬들이 서로 다시 교차결합(cross-linking)을 형성하여 3차원 망상구조를 가지게 되어 C관련 결합의 증가와 에너지 전이에 의한 전자의 운동량(mobility)증가, 불포화 결합에 의한 자유전자의 증가로 표면전기전도도의 증가를 가져오는 것으로 생각된다.[8, 9, 10, 11]

표 1은 PET 모재와 7×10^{16} ions/cm^2 의 조사량으로 N이 온 주입된 고분자의 XPS 분석 결과이고 C_{1s}, O_{1s} XPS curve fitting 한 결과는 그림 7에 나타내었다. 표1에서 탄소의 양은 71.4%에서 76.951%로 증가하고 산소의 양은 28.6%에서 21.488%로 감소하였다. 이는 분자가지절단에 의해 탄소 원자들이 다른 원자들에 비해 이온주입 후 고분자 내에 농축(enrichment) 되어 있음을 알려준다.

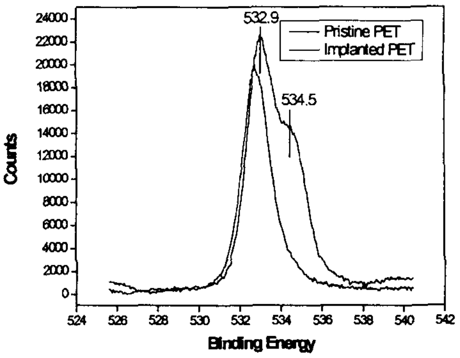
표 1. XPS 분석 결과
Table 1. XPS spectra of PET

Sample	Atom	Pristine	N implanted
PET	C_{1s}(%)	71.4	76.951
	O_{1s}(%)	28.6	21.488
	N_{1s}(%)	-	1.561

그림 8은 XPS의 C_{1s} 분석과 O_{1s} 그래프를 나타낸 것이다. C_{1s} 분석에 의하면 모재와 비교해서 이온주입된 폴리머에서는 C-C, C=C결합(284.9±0.2eV)은 뚜렷이 증가하고 $-CH_2-O-$ 결합(287.0±0.2eV),



(a) C_{1s}



(b) O_{1s}

그림 8. PET의 XPS 분석결과 (a)C_{1s} (b)O_{1s}
Fig. 8. XPS spectra of PET (a)C_{1s} (b)O_{1s}

카르보닐기 그룹(-CO-O-) 결합(289.2±0.2eV)은-CH_2-O-결합(534.5±0.3eV)은 감소현상을 보인다. 이는 고분자 사슬이 깨지면서 산소의 양이 줄어들고, C-C, C=C 결합의 증가로부터 고분자 사슬들 간의 교차결합(cross-link)이 일어남을 의미한다. 이것으로 보아 절연체인 PET가 표면전기전도성을 띄는것은 탄소원자가 공액 이중결합을 이루는 것으로 추측된다. 공액 이중결합 고분자에서 π결합에 참여한 전자의 결합띠와 전도 띠간의 에너지 벽은 3.5eV이하이며 반도체 영역에 속하게 된다. 이 고분자는 음이온이나 양이온으로 도핑을 하면 에너지 벽은 아주 작아져서 전자를 여기 시키며 결합 띠에서 전도 띠로 전자가 쉽게 이동하고 전자가 분자 내에서 비편재 현상을 일으켜 전도성을 띄게 된다[12].

4. 결 론

PET 표면에 이온주입 후 dose 량과 에너지에 따른 표면전기저항값의 변화를 관찰할 수 있었다. dose 량이 5×10^{15} ions/㎠ 일 때 표면전기저항이 10^{13}Ω/sq였으며, 7×10^{16} ions/㎠ 일 때 10^{9}Ω/sq였다. 표면 결합구조 변화를 알아보기 위한 UV/Vis spectroscopy에서는 400㎚ 기준으로 50keV N이온 5×10^{15}ion/㎠ 주입 후 70% 차단, 1×10^{16}ion/㎠ 주입 후 80% 차단, 7×10^{16}ion/㎠ 주입 후 98%가 차단되었다. FT-IR 분석결과 이온조사과정에서 PET의 페닐기(phenyl ring, C=C), 카르보닐기(carbonyl, C=O), 에테르(ether, C-O-C)등의 기능그룹들이 표면에서 생성되었음을 나타내었다. XPS 성분분석결과 탄소의 양은 71.4%에서 76.951%로 증가하고 산소의 양은 28.6%에서 21.488%로 감소하였다. 이는 분자가지절단에 의해 탄소 원자들이 다른 원자들에 비해 이온주입 후 고분자 내에 농축 (enrichment) 되어 있음을 알려준다. 이는 이온주입이 고분자 표면에 미치는 영향 (화학적 구성 요소 비 변화, 결합구조 기능 그룹들 변화)을 나타내는 것이다. 표면전기저항값의 감소 즉, 표면전기전도도의 향상은 PET표면의 C-O, C=O 결합이 파괴되고, C-C, C=C결합들이 증가하여 표면에서의 교차 결합에 의한 탄소 결합구조가 증가되는 경향에 의한 것으로 생각된다. 생성된 C-C, C=C결합의 양과 표면전기전도도의 양적인 관계는 더 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

[1] L. B. Bridwell, R. E. Gielss, Y. Q. Wang, S. S. Mohite and Tamera Jahnke, Nucl. Instr. and Meth., B 56/57 pp.656-659, 1991.

[2] E. H. Lee, Y. Lee, W. C. Oliver and L. K. Mansur, J. Master. Res., 8 pp. 377, 1993.

[3] J. Davenas, X. L. Xu, G. Boiteux and D. Sage, Nucl. Instr. and Meth., B39, pp. 754, 1989

[4] R. Dagani, Chem. Eng. News, American Chemical Society, January 9, pp. 24, 1995.

[5] R. L. Clough, Nucl. Instr. and Meth., B185 pp. 8-33, 2001.

[6] E.H. Lee, G.R. Rao, L.K. Mansur. Radi. Phy. and Chem. 55 pp. 293-305, 1999.

[7] I. H. Loh, R. W. Oliver and P. Sioshansi, "Conducting polymers by ion implantation", Nucl. Instr. and Meth., B34, p.337, 1988.

[8] C. Gagnadre, J. L. Decossas, J. C. Vareille, "IR spectroscopy studies of polycarbonate irradiated by H+ and Li+ ions", Nucl, Instru. and Meth. B73, p.48, 1993.

[9] I. H. Loh, R. W. Oliver and P. Sioshansi, "Conducting polymers by ion implantation", Nucl. Instr. and Meth., B34, p.337, 1988.

[10] Z. F. Ziegler, "Handbook of Ion Implantation Technology", North-Holland, 1992.

[11] G. Marletta and S. Pignataro, C. Oliveri, Nucl. Instr. and Meth., B39 (1989) 773.

[12] S. Youmei, Z. Zhiyong, L. Changlin, "Correlation between the structure modification and conductivity of 3MeV Si ion-irradiated polyimide", Instru. and Meth. B191, p.805, 2002.

저 자 소 개

이 재 형 (李 在 瀅)

1948년 8월 19일생. 1995년 충북대학교공과대학 전기재료학과 대학원졸업 (공박). 현재 한국원자력연구소 양성자기반공학기술개발 사업단 실용화팀 과제 책임연구원

Tel : 042-868-2911

Fax : 042-868-8131

E-mail : jhlee3@kaeri.re.kr

길 재 근 (吉 載 根)

1972년 8월 8일생. 2000년 경북대학교 자연과학대학 물리학과 졸업(석사). 현재 경북대학교 물리학과 박사과정중. 한국원자력연구소 양성자기반공학기술 개발 사업단 실용화팀 박사수료후 연수생 과정중

Tel : 042-868-8953

Fax : 042-868-8131

E-mail : ex-kjg@kaeri.re.kr