

이온주입에 의한 고분자(Polyphenylene Sulfide)표면 특성 변화와 선에너지전달(Pinear Energy Transfer)과의 관계

The Relation Among the Linear Energy Transfer and Changes of Polyphenylene Sulfide Surface by Ion Implantation

이재상¹, 김보영^{1,a}, 이재형¹
(Jae S. Lee¹, Bo Young Kim^{1,a}, and Jae Hyung Lee¹)

Abstract

Ion implantation provides a unique way to modify the mechanical, optical and electrical properties of polymer by depositing the energy of ions in the material on the atomic scale. Implantation of ions into the polymers generally leads to a radiation damage, which, in many cases, modifies the properties of the surface and bulk of the material. These modifications result from the changes of the chemical structure caused in their turn by changing the chemical bonding when the incident ions cut the polymer chains, breaks covalent bonds, promotes cross-linking, and liberates certain volatile species. We studied the relation among the linear energy transfer (LET) and changes of surface microstructure and surface resistivity on PPS material using the high current ion implantation technology. The surface resistivity of nitrogen implanted PPS decreased to $10^7 \Omega/\text{cm}^2$ due to the chain scission, cross linking, π electron creation and mobility increase. In this case, the surface conductivity depend on the 1-dimensional hopping mechanism.

Key Words : Ion implantation, Polymer, Surface conductivity, PPS, Hopping mechanism

1. 서론

고분자 재료는 성형과 가공이 쉽고 생산비용이 저렴한 장점이 있으므로 산업 및 생활의 여러 분야에 이용되고 있다. 그러나 금속에 비해 경도, 조도, 내마모성 등 기계적 성질이 약하고 전기적으로 전도성이 거의 없는 절연체 성질을 가지고 있어 그 응용분야가 한정되어 있다. 고분자의 우수한 특성을 유지하면서도 금속과 같이 강하며, 전기전도성을 띠는 성질로 변화시키려는 표면처리법에 관한 연구가 80년대 이후로 활발히 진행되고 있다

[1]. 그리고 최근 고분자에 대한 유용성이 날로 증가함에 따라 표면에 이온을 도핑하거나 PVD방법을 이용하여 고분자 재료 표면에 기능성박막을 입히는 방법에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있다 [2]. 이러한 표면처리 방법 중 다른 표면처리방법에 비해 저온공정이 가능하고 표면처리 후 소재의 변형이나 치수공차가 전혀 발생하지 않고, 표면층의 박리현상이 일어나지 않으며, 고분자재료 전체의 특성을 그대로 유지하며 표면특성만 개질 하는 이온주입법에 관한 연구가 활발히 연구되어왔다 [3,4].

이온 주입한 고분자의 표면특성변화는 선형으로 구성된 분자사슬이 고에너지로 주입된 이온들과의 충돌로 에너지를 전이 받아 끊어지면서(scission) 서로 결합하여 그물모양의 분자사슬구조(crosslink)와 불포화결합(unsaturated bond) 등을 형성하게 된다. 이와 같은 이유로 고분자 표면의 미세구조변

1. 한국원자력연구소 양성자기반공학기술개발사업단
(대전시 유성구 덕진동 150)

a. Corresponding Author : bykim@kaeri.re.kr

접수일자 : 2005. 2. 2

1차 심사 : 2005. 3. 29

심사완료 : 2005. 4. 12

화로 인하여 경도가 증가하게 되고, 고분자 표면의 구속전자들이 비국지화(delocalization)되며, 탄화(graphitization)되어 전기전도도가 증가하게 된다 [5-8].

본 연구에서는 PPS에 고에너지의 N, Ar, Xe 이온주입량을 변화시키면서 주입하였고 컴퓨터 시뮬레이션을 이용하여 이온주입시 주입이온의 깊이 분포를 예측하였으며, 잔류가스분석기(RGA, Residual Gas Analyser)를 사용하여 이온주입시 방출되는 가스의 거동을 관찰하였으며, 2차이온질량분석법(SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry)을 사용하여 이온주입된 폴리머의 표면 깊이분포와 결합구조를 관찰하였으며, X선회절분석법(XRD, X-ray Diffraction)을 사용하여 이온주입에 따른 탄소의 비정질화를 관찰하였다. 또한 적외선분광법(FT-IR, Fourier Transform-infrared Spectrometry), X선광전자분광법(XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 사용하여 고분자표면의 분자사슬구조의 변화를 관찰하였다. 이온주입에 따른 전기적 특성변화는 고분자표면의 표면저항을 측정하였다. 최종적으로 총에너지 전이량에 따른 이온주입된 PPS의 전기적, 기계적 특성변화와 교차결합, 사슬분리, 이중결합, 이송자 국지화, 유리기, 가스 방출과 같은 이온주입에 의해 발생하는 표면 미세구조 변화와의 상관관계를 연구하여 이온 주입 시 일어나는 주된 전기전도기구를 밝혀내고자 한다.

2. 실험

2.1 이온주입공정

본 실험에서는 DuoPIGatron 이온원[9,10]이 부착된 가스이온주입기를 이용하였다. 본 장치는 질량분석기가 없어 질소이온의 경우 N^+ 와 N_2^+ 가 6:4의 비율로 조사된다. 이온주입은 건조시킨 시편을 기본진공도 2×10^6 torr, 작업진공도 2.4×10^{-5} torr에서 가속전압 30~70 keV, $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{18}$ ions/cm²의 조사량으로 질소 및 아르곤 제논 이온주입을 실시하였다. 이온빔의 조사를 균일하게 하기 위하여 표적판을 회전시켰으며 빔의 조사각도는 표적판에 대해 수직으로 하였다. 질소 및 아르곤 이온의 전류밀도는 $4.6 \mu A/cm^2$ 으로, 제논빔의 전류밀도는 $2.8 \mu A/cm^2$ 으로 최대한 작게 하여 표면에 균일한 밀도의 빔을 조사하였고, 공정시 온도에 대한 효과를 줄였다.

2.2 Residual gas analyzer (RGA)분석

질소, 제논이온을 50 keV의 에너지로 고분자재료 표면에 수직으로 입사하였을 경우 고분자에서 방출되는 가스의 변화를 관찰하고자 이온주입공정시 작업용기에 Piffer Vacuum사의 QMS200 RGA 장치를 사용하여 이온조사시 표면에서의 방출가스 변화를 관찰하였다.

2.3 XRD (X-ray diffraction) 분석

이온주입조건에 따른 고분자재료의 비정질화를 분석하기 위하여 thin film attacher를 부착한 Siemens사의 D-5005 X선 장비를 이용하였으며 이온주입된 고분자재료에 대해 최대출력 3 kW로 CuK α 타겟(target)을 이용하여 glancing angle($\theta = 3^\circ$)로 $0^\circ \sim 30^\circ$ 까지 scanning하여 XRD결과를 얻었다.

2.4 SIMS(Secondary ion mass spectrometry) 분석

SIMS분석장치는 PHI사 $\Phi 7200$ TOF-SISM/SALI 모델을 사용하였으며 깊이에 대한 이온의 분포는 빔전류 약 30 nA, 에너지 7.9 keV의 세슘 이온빔 연마를 통해 주입된 이온의 깊이에 따른 분포와 원소의 거동을 살펴보았다. 이때 Sputtering 속도는 20-22 Å/min이다. SIMS분석에 의해 이온주입조건에 따른 조사이온의 깊이별 농도분포와 표면 산화에 의한 산소의 농도분포를 조사하였으며, 질소이온주입의 경우 화합물 형성여부를 관찰하였다.

2.5 FT-IR (Fourier transform-infrared spectrometry) 분석

FT-IR분석은 Bomem사의 MB-100을 사용하였으며 KBr Source를 사용하여 고분자재료의 표면 결합구조분석을 위해 반사모드인 ATR장치를 장착하여 파장영역 $500 \sim 4000$ cm⁻¹, Scan 횟수 32의 조건으로 이온조사조건에 따른 고분자재료에서의 결합구조변화와 비정질화 등을 관찰하였다.

2.6 XPS (X-ray photo electron spectroscopy) 분석

XPS분석은 VG microtech사의 ESCA2000을 사용하였으며 분석시 시료의 손상을 피하기 위하여 15 kV, 150 W의 MgK α X-ray Source를 사용하였다. 분석장치의 기본진공도는 5×10^{-10} Torr이며 고분자 표면의 대전효과를 줄이기 위해 neutralizer를 사용하였다. XPS분석을 통해 이온조사조건에 따른

고분자내의 화합물 형성거동 및 가스의 방출을 관찰하였다.

2.7 표면 저항 측정

표면저항을 측정하기 위하여 조사된 고분자 시편에 2단자(two point) 측정법을 사용하였으며, 사용된 표면저항측정기 모델은 TOA사에서 제작된 Super Magohmmeter SM-8215를 사용하였다. 각각의 이온 주입조건에 따른 표면저항을 측정하여 미세구조변화와 상관하여 전도기구를 규명코자 한다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 이온에너지 50 keV에서 질소와 제논 이온 주입시 주입전후의 working chamber에서의 잔류가스의 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다. 고분자재료에 이온조사시 이온주입 전에 비해 질소이온범의 경우 수소, 질소 등의 잔류가스가 발생함을 알 수 있다. 이것으로 보아 이온주입에 의해 C-H 결합이 파괴되어 수소가 방출된다는 것을 의미한다. 이러한 결과로 표면에서의 결합구조변화를 예측할 수 있다. 제논 이온 주입시 질소이온주입에 비해 수소, 질소의 잔류가스가 미미하게 방출됨을 알 수 있다. 이는 C-H결합의 파괴가 Displacement LET보다 Ionization LET에 지배받으며 상대적으로 Ionization LET가 작으므로 C-H결합파괴에 의한 수소방출이 감소함을 나타낸다.

50 keV, 1×10^{16} ions/cm²의 이온주입 조건하에서 조사이온에 따른 주입된 이온 및 모재 원자의 깊이 분포를 그림 3에 나타내었다.

질소이온이 주입된 경우에는 C-N결합이 표면에서 2000 Å사이에서 분포하고 Rp값은 700 Å정도이다. TRIM code를 이용하여 유추한 값과 비교해볼 때 약 250~500 Å정도 감소한 것을 알 수 있다(그림 2). 이는 표면의 스퍼터링에 의한 깊이 감소로 예측된다. 이러한 표면에서의 C-N결합의 형성은 전기전도도 향상에 영향을 줄 것이라 예측된다. 또한 질소이온(N⁺)과 질소분자이온(N₂⁺)이 각각 침투깊이가 질량에 따라 달라지므로 질소이온의 분포가 두 개의 Gaussian 분포가 혼합된 형태를 나타내고 있다. 질소이온(N⁺)과 질소분자이온(N₂⁺)의 Rp값에 대해 두 개의 Gaussian 분포로 fitting 하게 되면 질소이온(N⁺)과 질소분자이온(N₂⁺)의 비가 6:4라는 것을 알 수 있다(그림 3(a)). 또한 200

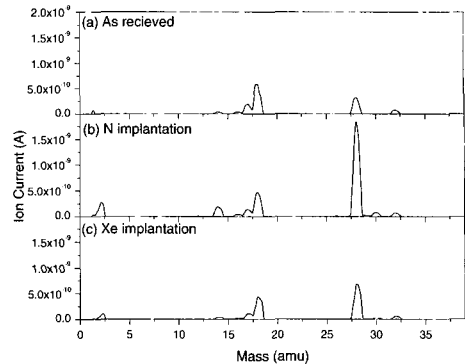


그림 1. 50 keV에서 질소와 제논이온 주입시 이온주입 전 후의 잔류기체분석결과 (a) 모재 (b) 질소이온주입 (c) 제논이온주입.

Fig. 1. The RGA spectra of PPS before and after ion implantations: (a) as received (b) nitrogen ion implantation (c) xenon ion implantation.

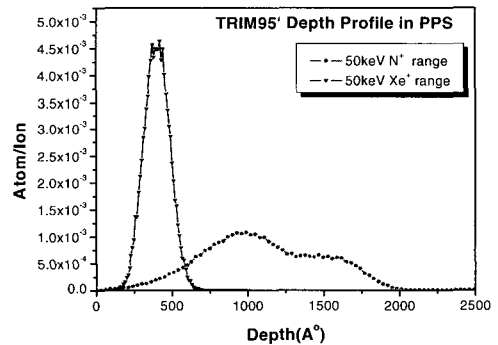
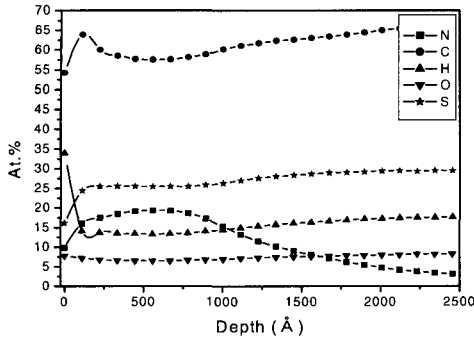


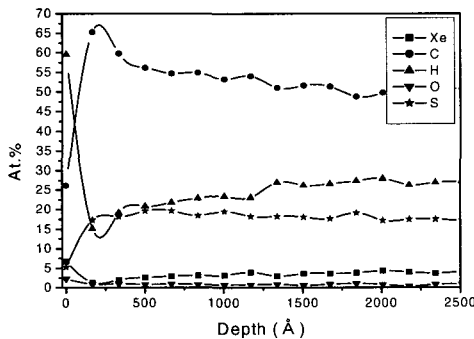
그림 2. 50 keV TRIM code를 이용한 이온 종류에 따른 PPS에서의 주입 이온 분포.

Fig. 2. The TRIM code spectra of PPS.

Å에서 표면까지의 영역에서 급격한 수소의 증가를 관찰할 수 있는데(그림 3(a), (b)) 이는 표면에서의 Displacement LET에 의한 공공의 형성과 침투깊이 500~200 Å의 영역에서의 ionization LET에 의한 C-H결합의 파괴에 따른 수소방출에 의해 수소가 나타나게 되는 현상이라 할 수 있다. 따라서 500~200 Å의 영역에서는 ionization LET에 의한 cross-linking이 일어나 carbon network 구조를 형성하여 상대적으로 C-C결합이 증가하는 것



(a)



(b)

그림 3. 50 keV, 1×10^{16} ions/cm, N^+ and Xe^{+2} 이온주입된 PPS의 SIMS 분석결과 (a) N^+ 이온주입 (b) Xe^+ 이온주입.

Fig. 3. SIMS analysis in N^+ and Xe^+ ions bombarded PPS at 50 keV, 1×10^{16} ions/cm²: (a) N^+ implantation (b) Xe^+ implantation.

을 관찰할 수 있었으며(그림 3 (a)), 이는 Sheng에 의해 주장된 3차원 hopping mechanism에 의해 전기전도도 향상에 영향을 줄 것이라 예측된다[11]. 그림 3에서 제논이온주입 경우 표면에서의 제논은 관찰되지 않았으나, 수소의 증가를 관찰할 수 있었다. 이는 제논이온에 의한 표면의 스퍼터링 깊이(1500 Å)가 표면에서의 제논의 침투깊이(700 Å)보다 크므로 제논이온은 표면에 존재하지 않으며, ion mass가 무거운 이온의 주입시 Displacement LET에 의해 C-O, C=O, C-S 같은 무거운 분자결합의 분리에 기여함으로써 표면에서의 C-H결합이 상대적으로 증가하여 표면의 극성화를 가져와

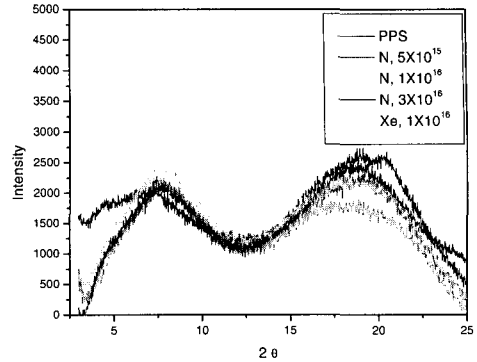


그림 4. 50 KeV 이온주입 전후의 이온선량에 따른 XRD 분석결과.

Fig. 4. The XRD spectra of PPS before and after ion implantation (50 KeV) to different doses.

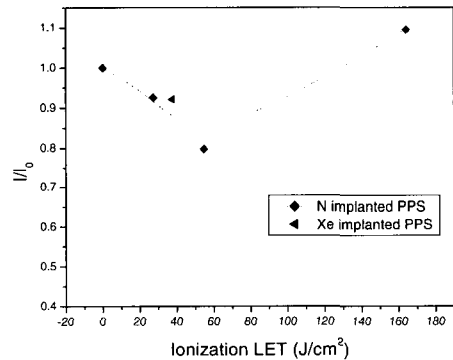
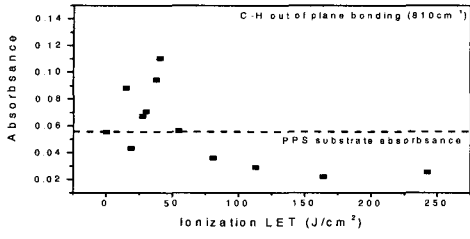


그림 5. Ionization LET에 대한 XRD 분석에서의 주요 피크 세기변화.

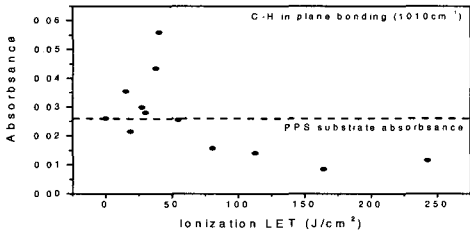
Fig. 5. The normalized scattering intensities of main peak on XRD spectra for the ion implanted PPS at various ionization LET.

표면의 친수소수성의 변화에 기여할 것으로 예측된다. 그러나 제논이온주입의 경우 200~500 Å의 깊이에서 C-C결합의 증가는 미미한 것으로 보아 질소이온주입에 비해 ionization LET가 감소하므로 cross-linking과 같은 미세구조변화 효과가 감소하는 것을 나타낸다.

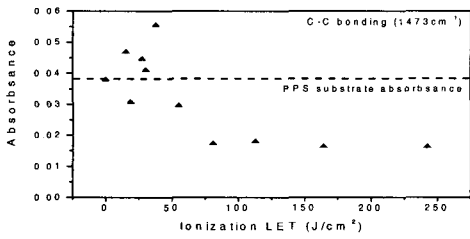
그림 4는 이온에너지 50 keV에서 이온조사조건에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다. main peak의 intensity의 변화를 관찰할 수 있다. 이러한



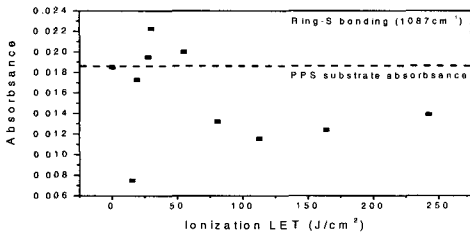
(a)



(b)



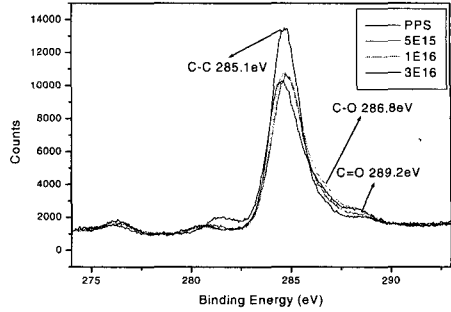
(c)



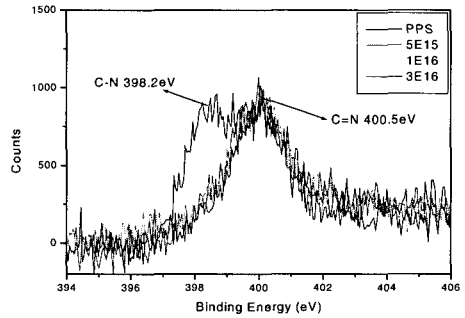
(d)

그림 6. Ionization LET에 따른 고분자결합의 적외선 흡수량 변화 (a) C-H bonding out of plane (b) C-H bonding in plane (c) C-C bonding at ring (d) Ring-S bonding.

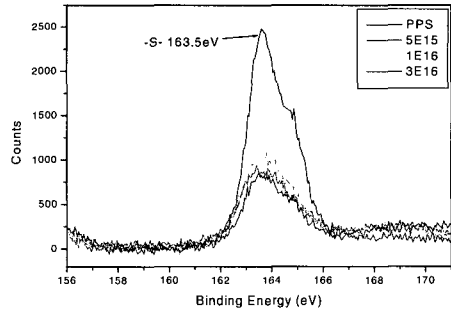
Fig. 6. Variation in the absorbance intensity of various functional groups of ion implanted PPS with the ionization LET: (a) C-H bonding out of plane (b) C-H bonding in plane (c) C-C bonding at ring (d) Ring-S bonding.



(a) C_{1s} peak



(b) N_{1s} peak



(c) S_{2p} peak

그림 7. 이온주입 전후의 binding energy 변화.
Fig. 7. The binding energy of unimplanted and implanted PPS at various ion doses.

intensity의 변화는 고분자의 경우 결정화도(crystallinity)와 매우 밀접한 관련이 있다[12]. 이온주입시 고분자재료의 결정화도의 변화는 주로 cross linking 등의 현상에 의해 carbon network구조 발생이 일어나므로 이러한 구조변화를 일으키는 Ioni-

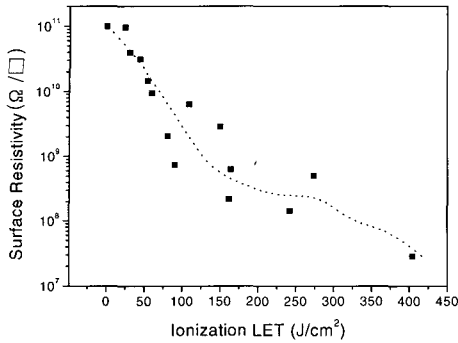


그림 8. Ionization LET에 따른 이온주입된 PPS의 표면저항변화.

Fig. 8. Change of surface resistance in ion implanted PPS with the Ionization LET.

zation LET와 상관관계를 규명할 필요가 있다.

따라서 각각의 이온조사조건에 따른 Ionization LET를 변수로 main peak의 intensity의 변화를 그림 5에 나타내었다. intensity의 변화는 미미하였으며 이는 PPS 고분자재료가 Ionization LET에 의해 cross-linking 등의 현상이 일어나지 않는다고 할 수 있다. 그러나 3×10^{16} ions/cm²의 이온조사량에서는 double peak이 형성된 것으로 보아 SNx나 CNx등의 화합물형성에 기인한 것으로 추측된다(그림 4).

이온주입시 결합구조 변화에 영향을 미치는 ionization LET에 따른 고분자결합의 적외선 흡수량 변화를 그림 6에 나타내었다. 각각의 결합 모두 50 J/cm²까지는 cross-linking이나 recombination 등의 현상에 의해 증가하였으나 그 이상의 에너지전 영역에서는 모든 결합이 분리되는 것을 나타낸다. 특히 Ring-S 결합의 분리는 각각의 단위체의 전자다리의 mobility의 증가를 야기하여 Mott에 의해 주장된 1차원적 hopping mechanism에 의해 전기전도도에 기여할 것으로 예측된다[13].

그림 7은 PPS 모재와 질소이온주입량에 따른 C1s, N1s, S2p XPS 스펙트럼 결과이다. 그림 7(a)에서 이온주입에 의해 C-C 결합이 감소하였으며 C=O와 C-O 결합들은 미미하게 증가하였다. 이는 이온조사시 C-C결합의 파괴가 일어나며 이에 따라 π 결합을 이루는 sp² 결합(C=N)이 일어나는 것을 그림 7(b)에서 관찰할 수 있다. 또한 그림 7(c)에서 보는 바와 같이 PPS는 주도적인 결합파괴가

-S- 결합의 파괴이며 이는 벤젠링 구조의 Mobility를 증가시키는 효과를 가져온다. 이러한 Mobility의 증가와 π 전자 결합에 의한 불포화결합의 형성은 1차원적인 hopping mechanism에 의해 전기전도도의 향상에 기여할 것으로 판단된다[14-16].

이온조사조건에 따른 표면저항의 변화를 에너지전이량을 변수로 그림 8에 나타내었다. 100 J/cm² 이상의 에너지 전이량에서도 계속적인 표면저항의 감소를 나타내는데 이는 1차원적 hopping mechanism에 근거하여 무거운 분자결합(Ring-S)의 분리에 의해 벤젠링 구조의 mobility의 증가에 의해 표면저항이 계속적으로 감소한다.

4. 결론

질소이온주입에 의한 PPS는 에너지전이량의 증가에 대해 표면저항값 10⁷ Ω/cm²영역까지 계속적으로 표면저항의 감소를 나타낸다. 이러한 현상은 에너지전이에 따라 무거운 원자인 -S-결합이 파괴되어 사슬 절단(chain scission)이 일어나며, 벤젠링 구조의 mobility의 증가와 이온조사시 C-C결합의 파괴로 인한 π 결합을 이루는 sp² 결합(C=N)이 일어나기 때문이며 이것으로 보아 PPS의 주된 전기전도기구는 1차원적 hopping mechanism에 의한 것이다. 또한 제논 이온주입의 경우 이온에너지전이에 의한 Carrier증가와 분자의 mobility증가에 의해 1차원적 hopping mechanism이 나타난다.

참고 문헌

- [1] L. B. Bridwell, R. E. Gielss, Y. Q. Geidd, T. Q. Wang, S. S. Mohite, and T. Jahnke, "Ion implantation of polymers for electrical conductivity enhancement", Nucl. Instr. and Meth. B., Vol. 56/57, pt. 1, p. 656, 1991.
- [2] V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg, M. C. Joseph, R. L. Boxman, B. Z. Weiss, A. Matthews, and S. Goldsmith, "Vacuum arc deposition of metal/ceramic coatings on polymer substrates", Surface and Coatings Technology, Vol. 108-109, No. 1/3, p. 160, 1998.
- [3] K. Dworecki, T. Hasegawa, K. Sudlitz, and S. Wacik, "Modification of electrical pro-

- erties of polymer membranes by ion implantation", Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 166-167, p. 646, 2000.
- [4] Y. Inoue, Y. Yoshimura, Y. Ikeda, and A. Kohno, "Ultra-hydrophobic fluorine polymer by Ar-ion bombardment", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 19, No. 3, p. 257, 2000.
- [5] G. Marletta and S. Pignataro, "Reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) of conductive polymers obtained by keV bombardment", C. Oliveri, Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 39, No. 1/4, p. 773, 1989.
- [6] V. Svorcik, R. Endrst, V. Rybka, V. Hnatowicz, and F. Cerny, "Modification of polyethyleneterephthalate by implantation of nitrogen ions", J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 2, p. 582, 1994.
- [7] T. Venkatesan, "High energy ion beam modification of polymer films", Nucl. Instr. and Meth., B, Vol. 7/8, pt. 2, p. 461, 1985.
- [8] I. H. Loh, R. W. Oliver, and P. Sioshansi, "Conducting polymers by ion implantation", Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 34, No. 3, p. 337, 1988.
- [9] H. Ryssel and I. Ruge, "Ion Implantation", John Wiley & Sons, 1986.
- [10] Y. Q. Wang, R. E. Giedd, and L. B. Bridwell, "Ion induced structures and electrical conduction in implanted polymer films", Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 79, No. 1/4, p. 659, 1993.
- [11] P. Sheng, B. Abeles, and Y. Arie, "Hopping conductivity in granular metals", Phys. Rev. Lett, Vol. 31, No. 1, p. 44, 1973.
- [12] C. Liu, Z. Zhu, Y. Jin, Y. Sun, M. Hou, Z. Wang, Y. Wang, C. Zhang, X. Chen, J. Liu, and B. Li, "Study of effects in polyethylene terephthalate films induced by high energy Ar ion irradiation", Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 169, No. 1/4, p. 78, 2000.
- [13] J. Davenas, X. L. Xu, G. Boiteux, and D. Sage, "Relation between structure and electronic properties of ion irradiated polymers", Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 39, No. 1/4, p. 754, 1989.
- [14] A. Das, S. Bera, S. Dhara, and A. Patnail, "Hysical and chemical implications of 100 keV H⁺ implantation of laser ablated PPS thin films", Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 134, No. 3/4, p. 377, 1998.
- [15] S. Souto, M. Pickholz, M. C. dos Santos, and F. Alvarez, "Electronic structure of nitrogen-carbon alloys (a-CN_x) determined by photoelectron spectroscopy", Physical Review B, Vol. 57, No. 4, p. 2536, 1998-II.
- [16] S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, T. Venkatesan, and A. J. Lovinger, "Large conductivity changes in ion beam irradiated organic thin films", Appl. Phys. Lett., Vol. 41, No. 8, p. 708, 1982.