

논문 16-11-16

이온주입에 의한 진공성형 포장재의 전기전도 특성

Electrical Conductivity Properties of the Vacuum Forming Packing Materials by Ion Implantation

이재형*, 이찬영, 길재근
(Jae Hyung Lee*, Chan Young Lee, and Jae Keun Kil)

Abstract

A study has been made of surface modification of various organic materials by ion implantation to increase the surface electrical properties. The substrate used were PP(polypropylene), PET(polyethylene terephthalate), ECOP(ethylene copolyester), PS(polystyrene). N₂, Ar ion implantation was performed at energies of 40 and 50keV with fluences from 5×10^{15} to 7×10^{16} ions/cm² with and without H₂O gas environment. Surface resistance decrease of implanted polymers was affected by ion implantation energy, ion species, atmosphere of chamber and kind of polymer. In result, surface conductivity of polymers irradiated with atmosphere gas H₂O was 10 times more higher than normal vacuum atmosphere, but after 90 hours, surface conductivity returned to the without H₂O gas atmosphere condition caused by aging effect. After vacuum forming, surface resistance value was changed to over $10^{16} \Omega/\square$, because creation of surface cracks.

Key Words : Ion implantation, Polymers, Surface Resistance

1. 서론

고분자 재료는 성형과 가공이 쉽고 생산비용이 저렴한 장점이 있으나 금속에 비해 경도, 조도, 내마모성 등 기계적 성질이 약하고 전기적으로 전도성이 거의 없는 절연체의 성질을 가지고 있어 그 응용분야가 한정되어 있다. 고분자의 우수한 특성을 유지하면서도 금속과 같이 강하며, 전기전도성을 띠는 성질로 변화시키려는 표면처리법에 관한 연구가 여러 분야에서 진행되고 있다[1]. 이러한 분야 중 다른 표면처리방법에 비해 저온공정이 가능하고 표면처리 후 소재의 변형이나 치수 공차가 전혀 발생하지 않으며, 표면층의 박리현상이 일어

나지 않고, 고분자재료 전체의 특성을 그대로 유지하며 표면특성만 개질하는 이온주입법에 관한 연구가 활발히 연구되어 왔다[2]. 이온을 주입한 고분자의 특성으로는 선형으로 구성된 분자사슬에 수십~수백 keV의 고에너지로 주입된 이온들의 충돌로 에너지 전이를 받음으로서 고분자 표면의 물성이 변화하여 경도가 증가함과 동시에 전기 전도도가 증가하게 된다. 주입 이온의 에너지와 주입량과 종류에 따라 고분자 표면의 전기 전도도와 경도의 변화가 일어나는데, 고분자의 종류에 따라 다소 차이가 있지만 일반적으로 이온 주입한 고분자의 경우 전기 전도도는 10승배, 경도는 20~30배 향상됨을 여러 문헌을 통해 알 수 있다[3,4]. 이러한 특성연구를 기본으로 다이오드와 온도센서와 같은 센서류, 대전방지를 위한 전자부품 포장재 및 운반재, 고주파 전기 부품, 미세 전자회로, 전자과차폐부품 등 전기전자산업에 응용이 가능하며 현재 일부 상용화되어 있다[5,6].

* : 한국원자력연구소 양성자기반공학기술개발사업단
(대전시 유성구 덕진동 150번지,
FAX : 042-868-8131,

Corresponding Author : jhlee3@kaeri.re.kr)

2003년 7월 24일 접수, 2003년 9월 3일 1차 심사완료,
2003년 9월 15일 최종 심사완료

본 연구에서는 PP(polypropylene), PET(polyethylene terephthalate), ECOP(ethylene copolyester), PS(polystyrene)의 4가지 고분자 재료를 사용하여 이온주입 조건에 따른 표면전기 전도도 향상특성을 조사하였다. 표면전기 전도도는 주입이온의 에너지, 조사량 그리고 이온의 종류 및 이온조사시의 환경을 변화시키며 측정하였다.

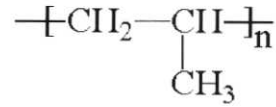
2. 실험

실험에서 PP, PET, PS, ECOP의 4가지 시료를 가로 및 세로의 길이가 300 mm, 두께 0.4 mm인 정사각형 sheet 형태로 사용하였다. 조사조건에 따른 표면전기전도도 변화를 연구하기 위해 주입이온은 N₂, Ar 기체로, 이온주입 에너지는 40과 50 keV로 조사하였다. 이온주입량은 5×10¹⁵, 7×10¹⁵, 9×10¹⁵, 1×10¹⁶, 3×10¹⁶, 5×10¹⁶, 7×10¹⁶ ions/cm²이었으며, 이온빔 전류밀도는 3.7 μA/cm²이었다. 이온주입량을 제어하는 방법으로 일정한 이온빔 전류를 유지하며, 빔 조사 시간을 변화시켜 제어하였다. 실험분위기에 따른 표면저항변화를 조사하기 위하여 일반 진공중에서 질소 이온을 주입한 PP와 H₂O 분위기에서 질소 이온을 주입한 PP의 표면전기저항값을 측정하여 비교해보았다. 챔버에 H₂O를 공급하기 위해 드라이아이스를 사용하여 -72 °C로 냉각된 H₂O를 담은 용기를 제작하여 metering 밸브를 통해 챔버와 연결하였으며, 용기는 (Φ)120 mm×(H)200 mm로 제작되었다. 초기진공값 1.5×10⁻⁵ torr 에서 metering 밸브를 열어 진공도가 3×10⁻⁵ torr 가 되도록 H₂O(분율 1.5) 압력을 유지시킨 후 50 keV, 질소이온을 조사한 PP시료의 표면저항 변화를 측정하였다.

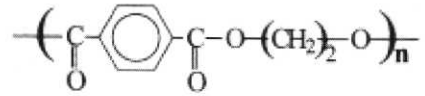
실험시 Piffer Vacuum사의 QMS200 RGA (Residual Gas Analysis)를 설치하여 실험전 진공상태와 실험중 진공상태의 변화와 분위기 기체의 분포를 확인할 수 있었다.

표면전기전도도를 나타내는 지표로서 이온주입된 고분자의 표면저항을 측정하였다. 표면저항 측정기는 TOA사의 Super Megaohmmeter SM-8220을 사용하였으며 표면저항을 측정함으로써 이온주입전의 절연체인 모재의 표면저항과 이온 주입후 고분자의 표면저항을 비교하여 이온주입에 의한 전기전도도 향상성을 조사하였다.

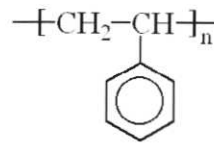
그림 1은 실험에 사용된 고분자 재료의 화학식을 나타낸 것이다.



(a) Polypropylene (PP)



(b) Polyethylene Terephthalate(PET)



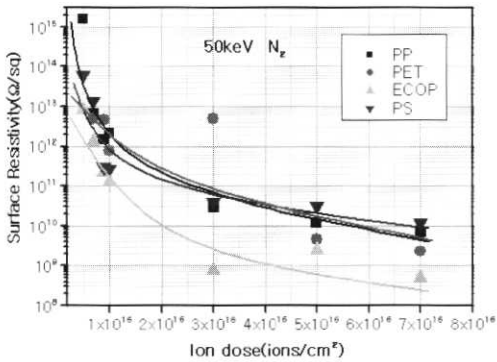
(c) Polystyrene(PS)

그림 1. PP, PET 와 PS의 화학구조식.

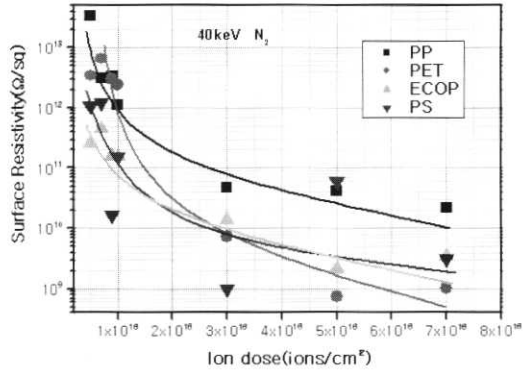
Fig. 1. Chemical structure of PP, PET and PS.

3. 결과 및 고찰

50 keV와 40 keV에서 N₂ 주입한 고분자들의 표면 저항을 측정하여 표면전기전도도 특성 변화를 그림 2에 나타내었다. 50 keV 에너지를 주입한 PET의 경우 이온주입량이 5×10¹⁵ ions/cm² 일 때 표면전기저항이 10¹³ Ω/□였으나 7×10¹⁶ ions/cm²에서는 10⁹ Ω/□까지 감소하였다. 이러한 표면전기 저항의 감소는 이온이 고분자에 입사되면서 원자핵과 충돌하고 전자를 여기 시켜 에너지 전이를 일으켜 분자사슬절단(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 에너지 전이에 의한 전자의 운동량(mobility) 증가와 불포화 결합에 의한 자유전자의 증가로 표면전기전도도의 증가를 일으키는 것으로 생각된다[7-10]. 고분자 표면 저항 값은 고분자의 종류에 따라 다소 차이를 보이지만 주입되는 이온의 에너지, 종류 그리고 조사량에 의해 영향을 받는데 이것은 고분자 내부의 에너지 전이가 이



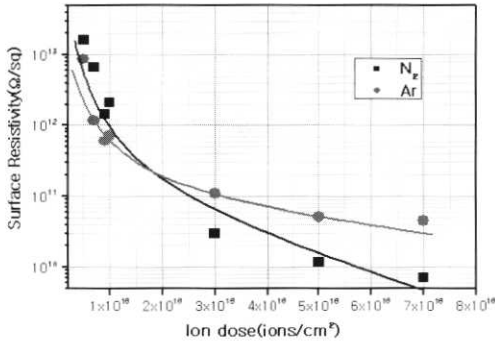
(a) 50keV



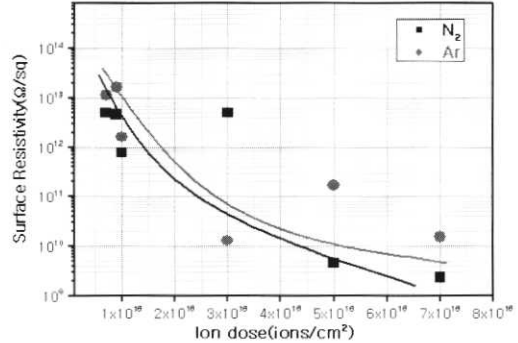
(b) 40keV

그림 2. 50 keV 및 40 keV에서 질소 이온주입량에 따른 고분자의 표면저항값(Ω/\square)의 변화.

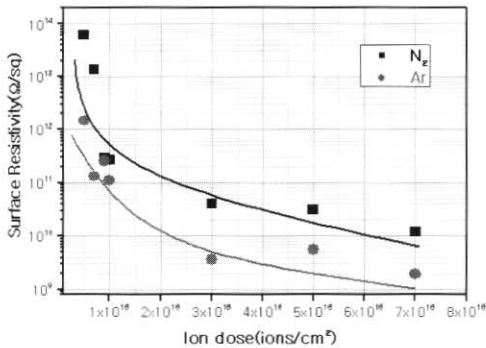
Fig. 2. Surface resistances in relation to dose of N ion implanted polymers in 50 keV and 40 keV.



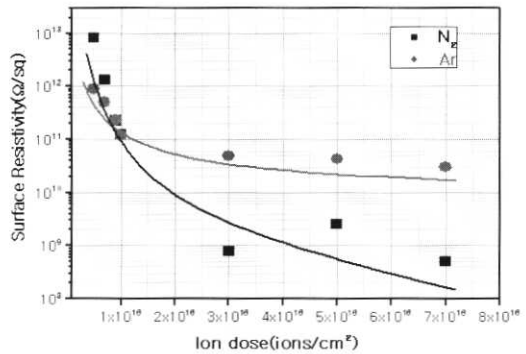
(a) PP



(b) PET



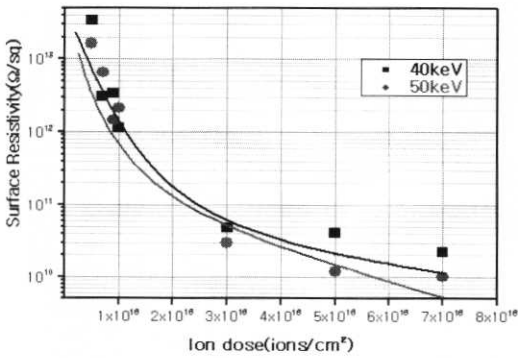
(c) PS



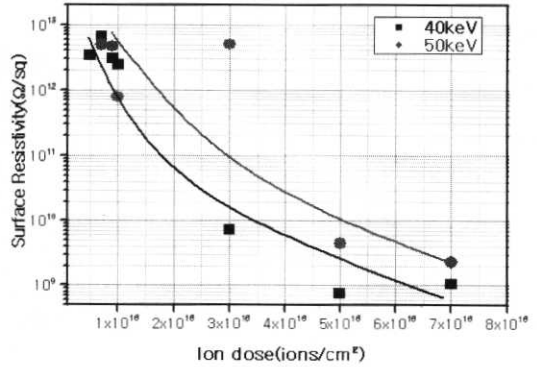
(d) ECOP

그림 3. 50 keV N₂, Ar을 이온주입한 PP, PET, PS, ECOP 의 표면전기저항값의 변화.

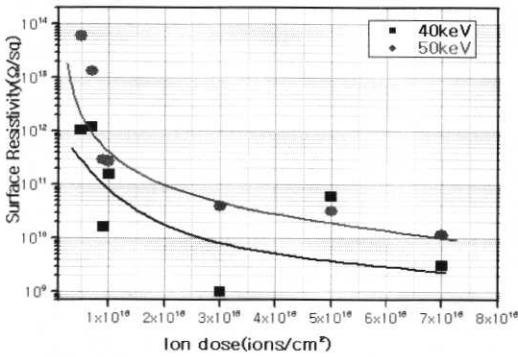
Fig. 3. Surface resistance changing of polymers irradiated with N₂, Ar ions at 50 keV.



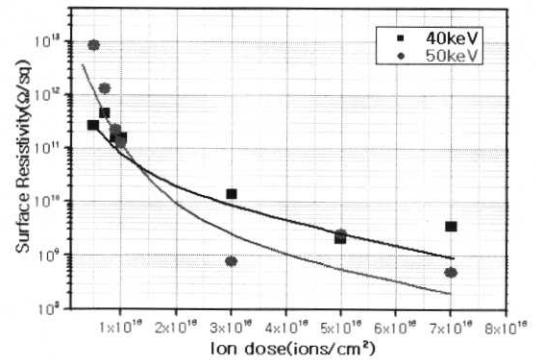
(a) PP



(b) PET



(c)PS



(d) ECOP

그림 4. 50 keV 및 40 keV N₂을 이온주입한 PP, PET, PS, ECOP 의 표면전기저항값의 변화.

Fig. 4. Surface resistance changing of polymers irradiated with N ions at 50 keV and 40 keV.

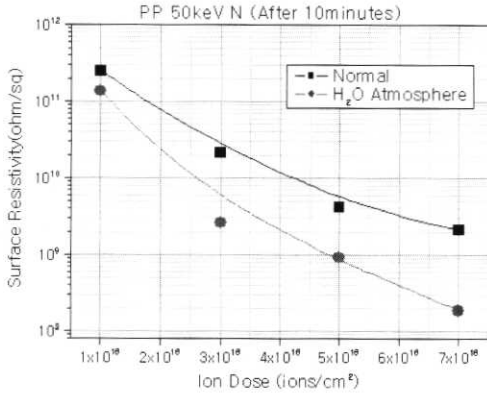
요소들(에너지, 이온종류, 이온조사량)에 종속되기 때문이다. 모재의 경우 표면 저항은 $10^{16} \Omega/\square$ 이상이며 이온 주입된 고분자의 경우 표면 저항 값은 $10^8 \Omega/\square$ 까지 저항 값이 감소하여 표면의 전기전도성을 증가시킨다. 그림 3은 각각의 고분자별로 50 keV, 질소와 아르곤이온을 주입한 후 이온주입 기체에 따른 표면저항을 측정하여 비교한 그래프이다.

같은 에너지와 같은 종류의 이온을 주입하였을 때 고분자의 종류에 따라 표면전기전도도의 증가 정도가 다르게 나타났다. 증가정도가 가장 좋은 것은 ECOP이고 증가 효과가 가장 낮은 것은 PP였다. ECOP는 일반PP에 호모폴리머, 임팩트 코폴리머에 talc나 난연제를 첨가하여 물성을 강화한 PP를 말하며, 충격강도와 내열성이 우수한 재료이다. PET와 PS의 경우는 질소이온에 의한 표면전기저

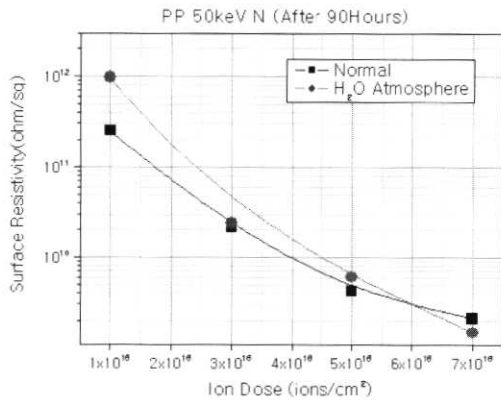
항감소가 더 크게 나타났으며 PP와 ECOP의 경우 낮은 이온주입량일 때는 아르곤이온이 좋았으나 이온주입량이 증가함에 따라 질소 이온이 더 좋은 표면전기저항 감소를 나타내었다. 이것은 고분자 재료가 가지는 고유의 분자 결합상태와 주입되는 이온과의 상호작용에 따라 결과에 차이가 있는 것으로 보인다. 아래 그림 4는 질소 이온주입한 고분자들의 에너지에 따른 표면저항을 측정하여 나타낸 그래프이다. PET와 PS에서는 에너지가 40 keV일 때 더 좋은 표면전기전도도 증가를 보였으나 PP와 ECOP의 경우 근소하게 에너지 50 keV일 때 더 증가하는 경향을 보였다.

그림 5는 (a)는 일반 진공상태와 H₂O분위기에서 50 keV 질소를 이온주입한 후 이온주입량에 따른 표면전기저항변화를 실험후 10분 이내에 측정된 것이고, (b)는 90시간이 경과한 후 표면전기저항 변

화를 나타낸 그래프이다. H₂O분위기에서 이온주입 실험한 시료를 꺼낸 직후(1시간 이내) 표면전기저항값을 측정했을 때 일반진공상태보다 10배정도



(a) Measurement of immediately ion irradiation



(b) Measurement of 90 hours later ion irradiation

그림 5. 일반진공상태와 H₂O분위기에서 50 keV 질소 이온주입한 PP의 표면전기저항의 변화 (a) 이온조사직후의 이온주입량에 따른 표면전기저항 측정값 (b) 이온조사 후 90시간후의 이온주입량에 따른 표면전기저항 측정값.

Fig. 5. Surface resistance of Polymer irradiated in the vacuum and in the H₂O gas environment. (a) Surface resistance after 10 minutes of ion irradiation (b) Surface resistance after 90 hours of ion irradiation.

더 증가한 표면전기전도도를 나타냈다. 그러나 H₂O 분위기에서 실험한 PP시료의 표면전기저항값은 시간이 지날수록 증가하여 90시간 후에는 일반진공상태에서 이온주입 했을 때의 표면저항값과 거의 같아지게 되었다. 이는 H₂O분위기에서 이온주입된 PP시료가 aging 현상을 나타내는 것으로 보이며, 시간이 지날수록 고분자 시료 표면의 H₂O성분이 증발하여 표면전기전도도가 다시 감소한 것으로 추측되며 앞으로 추가적인 분석이 필요하다.

그림 6은 그림5의 결과를 시간의 경과에 따른 변화로 나타낸 그래프이다. 각각의 이온주입량에 따른 표면전기저항 값이 90시간이 경과된후 1 order 정도 증가되는 것을 보여 주고 있다. 40시간이 경과한 후 표면전기저항 값은 포화됨을 나타내며 aging 현상이 거의 끝났음을 나타내고 있다.

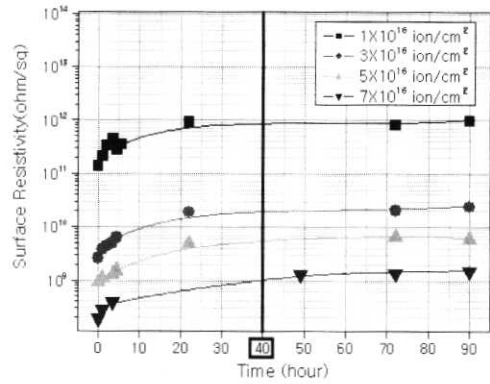
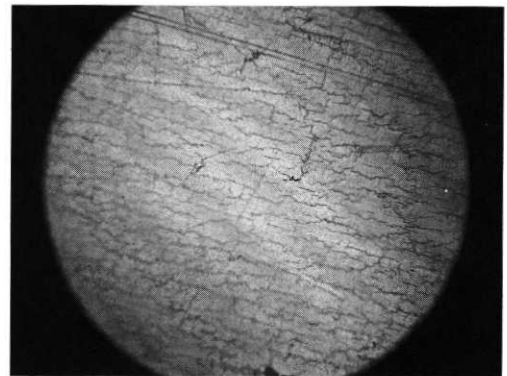
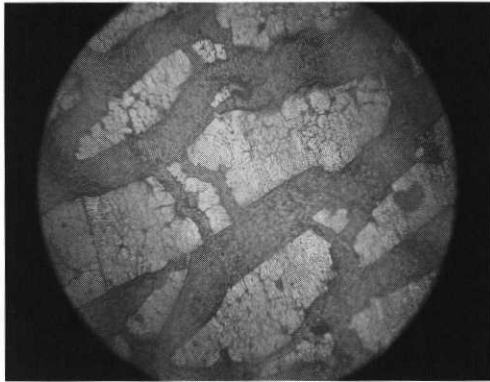


그림 6. 시간경과에 따른 표면전기저항 값의 증가.
Fig. 6. Increase of surface resistance by aging effect.



(a) PP surface picture of after ion implantation (×200)



(b) PP surface picture of after vacuum forming process at (a) ($\times 200$)

그림 7. 이온주입된 PP 표면의 광학현미경사진
(a) 이온주입한 PP의 표면 사진 (b) 이온주입한 PP를 진공성형한후의 표면사진.

Fig. 7. Surface picture of ion implanted PP before and after vacuum forming (a) Surface picture of PP after ion implantation ($\times 200$) (b) Surface picture of PP after vacuum forming ($\times 200$).

그림 7은 이온주입된 PP의 표면을 광학현미경으로 확대한 그림이다. 이온주입 후 증가한 표면전기전도도가 진공성형과정을 거치며 표면의 균열에 의해 다시 감소함을 보여 주고 있다. 고분자재료의 재질에 따라 정도의 차이가 있긴 하지만, 진공성형 과정에 의해 발생하는 균열정도를 감소시키는 연구는 산업적 응용 측면에서 필요하다.

4. 결 론

고분자(PP, PET, PS, ECOP) 표면에 이온 주입 후 이온조사량의 증가와 이온주입시의 환경에 따른 표면전기전도도 증가현상을 관찰할 수 있었다.

1. 이온주입량이 5×10^{15} ions/cm²에서 7×10^{16} ions/cm²로 증가함에 따라 표면전기저항값은 10^{15} Ω/□에서 10^9 Ω/□ 까지 감소하였다.
2. PP, PET, ECOP의 경우 이온주입기체가 아르곤일 때보다 질소일 때 더 감소된 표면전기저항값을 나타내었다. PS의 경우만 반대의 결과를 보였다.
3. 이온주입에너지의 차이에 따라서 표면전기저항값은 근소한 차이를 보였다. PP, ECOP의 경우 50

keV 에너지 일 때 낮은 값을 나타내었으며 PET, PS 일 때 40 keV 에너지에서 표면전기저항값이 더 낮은 값을 나타내었다.

4. 이온주입 분위기 기체로 H₂O를 사용했을 때 일 반진공 상태에서서보다 10배정도 더 증가한 표면전기전도도를 나타내었으나, 90시간이 경과하는 동안 aging 현상에 의해 다시 감소하였다. 40시간경과 후에 표면전기저항값은 거의 포화되었다.

5. 진공성형 과정에 의해 이온주입 후에 증가한 표면전기전도도가 진공성형 과정으로 인해 균열이 발생하여 표면전기전도도가 급격히 감소하게 되므로, 산업적 응용을 위해 앞으로의 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

- [1] L. B. Bridwell, R. E. Gielss, and Y. Q. Wang, "Ion implantation of polymers for electrical conductivity enhancement", Nucl. Instr. and Meth., B 56/57, p. 656, 1991.
- [2] G. Carter, J. S. Colligon, and W. A. Grant, "Application of ion beam to materials", 1975.
- [3] E. H. Lee, Y. Lee, W. C. Oliver, and L. K. Mansur, "Ion beam application for improved polymer surface properties", J. Master. Res., Vol. 74, p. 326, 1993
- [4] 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 39, p. 754, 1989.
- [5] R. Dagani, "Chemical engineering news", American chemical society january, Vol. 9, p. 24, 1995.
- [6] R. L. Clough, "High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications", Nucl. Instr. and Meth., B 185, p. 8, 2001.
- [7] T. Venkatesan, "High energy ion beam modification of polymer films", Nucl. Instr. and Meth., B 7/8, p. 461, 1985.
- [8] I. H. Loh, R. W. Oliver, and P. Sioshansi, "Conducting polymers by ion implantation", Nucl. Instr. and Meth., B 34, p. 337, 1988.

- [9] Z. F. Ziegler, "Handbook of ion implantation technology", North-Holland, 1992.
- [10] G. Marletta, S. Pignataro, and C. Oliveri, "Reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) of conductive polymers obtained by keV bombardment", Nucl. Instr. and Meth., B 39, p. 773, 1989.
- [11] 구함분, 사공건, 박정학, 정영언, 박원우, 김상현, "도전성고분자막의 합성과 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 4권, 2호, p. 105, 1991.
- [12] 광동주, "고성능 고분자 절연재료의 특성평가 - 상용 PET 필름의 임펄스 절연강도에 미치는 압축응력의 효과", 전기전자재료학회논문지, 6권, 1호, p. 22, 1993.
- [13] 조한구, 박용관, "고분자 절연재료의 트래킹열화에 미치는 오손액의 영향", 전기전자재료학회논문지, 10권, 8호, p. 770, 1997.