

## 가스이온 주입에 의한 MPPO의 전기적 특성조사

## An investigation of electrical characteristics of MPPO( Modified-Polyphenylene Oxide) by gas ion implantation

이준호\*, 이재상\*, 임석진\*, 조용섭\*, 주포국\*, 최병호\*, 이재형\*  
 ( Jun-Ho Lee\*, Jae-Sang Lee\*, Suk-Jin Lim\*,  
 Yong-Sub Cho\*, Po-Kook Joo\*, Byung-Ho Choi\*, Jae-Hyung Lee\* )

## Abstract

MPPO(Modified-Polyphenylene Oxide) was irradiated with helium, nitrogen, and argon ions at the ion energy of 50 keV and 70 keV from the dose region of  $5 \times 10^{15}$  to  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. The resistance of the irradiated MPPO surface could be decreased about  $10^{10}$  to  $10^7 \Omega/\text{sq}$  with increasing the total ion dose and ion energy. Chemical characteristics of the irradiated surface were analyzed by XPS(X-ray photoelectron spectroscopy).

**Key words(중요용어)** : MPPO, Unsaturated bond, Chain scission, Cross-link

## 1. 서론

이온주입기술은 원자 또는 분자를 이온화한 후 수십~수백 keV의 에너지로 가속, 소재에 주입하여 재료 표면의 조성, 결합상태, 결정구조 등을 변화시킴으로써 화학적, 기계적, 전기적, 광학적 물성을 변화시키는 표면개질 기술이다. 이 기술은 70년대 후반부터 금속, 세라믹, 폴리머 등의 소재의 경도, 조도, 내마모, 내부식, 내피로성을 향상시키는 표면개질 공정에 응용되기 시작하였다.<sup>[1]</sup>

최근 고분자에 대한 유용성이 날로 증가함에 따라 고분자의 이온주입에 관한 연구가 국내·외 여러 곳에서 이루어지고 있으며, 이에 따른 많은 연구 보고서들이 발표되고 있다.<sup>[2,3,4]</sup> 이온 주입한 고분자의 특성으로는 선형으로 구성된 분자사슬이 고에너지로 주입된 이온들과의 충돌로 에너지를 전이 받음으로서 고분자 표면의 물성이 변화하여 경도가 증가함과 동시에 전기 전도도가 증가하게 된다.<sup>[5,6]</sup>

주입 이온의 에너지와 주입량과 종류에 따라 고분자 표면의 전기 전도도와 경도의 변화가 일어나는데, 고분자의 종류에 따라 다소 차이가 있지만 일

반적으로 이온 주입한 고분자의 경우 전기 전도도는 10승배, 경도는 20~30배 향상됨을 여러 문헌을 통해 알 수 있다.<sup>[7,8]</sup>

본 연구에 사용된 MPPO(modified-polyphenylene oxide)는 비중이 낮고, 성형 수축률이 적으며 사출 성형시 수치안정성이 있고, 내열성이 우수한 특징을 가지고 있어 IC 수송용기인 Tray의 재질로 사용되고 있다.

본 연구에서는 이온주입장치를 사용하여 MPPO 표면에 이온주입시 나타나는 물리적·화학적 성질을 표면 저항측정과 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로 분석하였다. 전기 전도도는 주입이온의 에너지, 조사량 그리고 이온의 종류를 변화시키며 측정하였다.

## 2. 실험 방법

MPPO 표면에 본 연구실에서 제작한 이온주입장치를 사용하여 이온을 주입하였다. 이온주입장치의 원리는 필라멘트에서 방출되는 열전자가 가스를 이온화하여 플라즈마 상태를 만든 후 양이온만을 인출한 후 원하는 에너지만큼 가속시키는 것이며, 그

림 1은 이온주입장치의 개략도이고, 구성은 이온원부, 빔 수송부, 표적부로 되어있다.<sup>19)</sup>

이온의 종류는 질소, 아르곤, 헬륨이며 이온의 에너지는 50keV 와 70keV로 하였고, 주입량은  $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{16}$ (ions/cm<sup>2</sup>)으로 단계별로 증가시켰다. 그리고 전류밀도는 9.26( $\mu$ A/cm<sup>2</sup>), 작업진공도는  $2.5 \times 10^{-5}$ (Torr)로 유지하였다.

전기 전도도는 이온의 에너지별로 주입량을 변화시키며 조사한 후, 표면의 저항값을 측정하였고, 이온주입시 MPPO표면에서의 화학적인 성질을 알아보기 위한 XPS 분석은 시료의 손상을 피하기 위해 12 kV, 350 W의 monochromatic Al K $\alpha$  X-ray source(E=1486.6 eV)를 사용하였다. 분석된 시료는 이온주입하지 않은 것과 이온의 에너지가 50keV이고, 주입량이  $1.5 \times 10^{16}$ (ions/cm<sup>2</sup>)인 N<sup>+</sup>+N<sub>2</sub><sup>+</sup>와 Ar<sup>+</sup>가 주입된 MPPO이다.

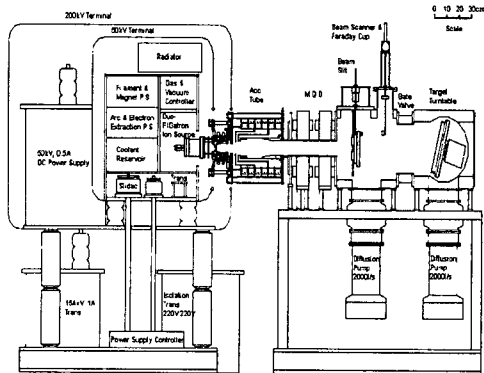


그림 1. 이온주입장치의 구성도  
Fig. 1. A schematic diagram of ion implantation system

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 재질이 MPPO인 IC tray에 이온을 주입시키기 전과 후의 모습인데 이온 주입 후 진한 밤색으로 변화였다.

이온 주입한 고분자는 주입된 표면 층의 전기 전도도가 증가하며, 경도증가와 내마모 특성이 향상된다. 이러한 현상을 나타내는 원인으로서는 고에너지로 주입된 이온이 고분자 내에서 에너

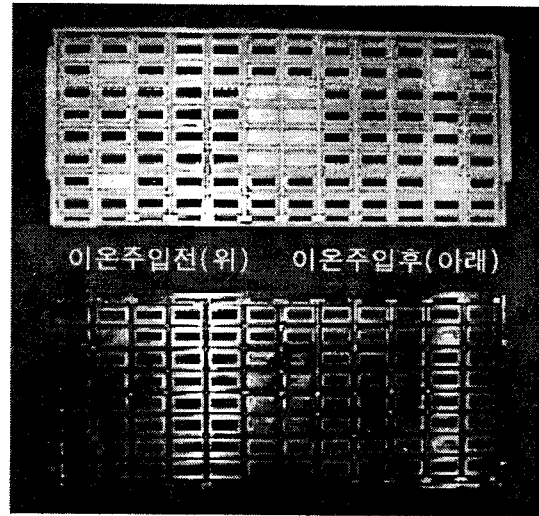
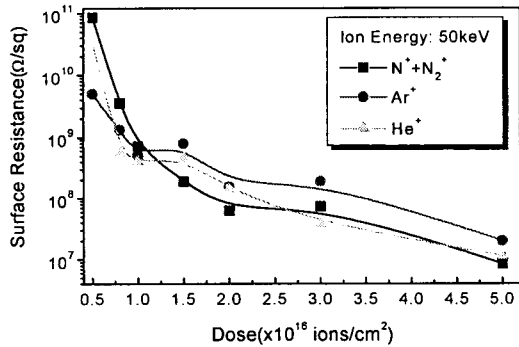


그림 2. IC tray에 이온주입전(위)과 이온주입후(아래)의 모습  
Fig. 2. Image of the IC tray for ion implantation before(above) and after(below)

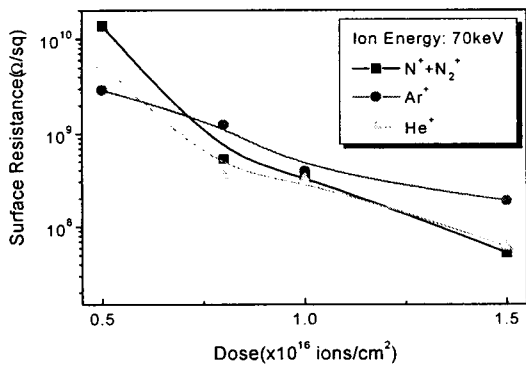
지를 잃고 각 원자들을 여기 시키거나 분자들의 결합을 분리시키면서 발생하는 현상 때문이다. 구체적으로는 이온주입에 의해 고분자 내부에 발생하는 결합으로는 입사된 이온이 표적에서 에너지를 잃고 일어나는 에너지 전이로 여기 되거나 불포화 결합을 형성하는 unsaturated bond와 분자사슬들이 주입된 이온과의 충돌로 영향을 받아 끊어지는 chain scission 그리고 선형으로 배열되어있던 분자사슬들이 이온과의 충돌로 에너지가 전이되어 끊어지면서 다시 서로 교차 결합하여 3차원적 망상조직을 갖는 cross-linking에 의해서 전기 전도도가 증가하는 것이다.<sup>[10,11,12,13]</sup>

그림 3의 (a)와 (b)는 이온의 에너지 50 keV과 70 keV에서 질소, 아르곤, 헬륨이온의 주입량 변화에 따른 MPPO 표면의 전기 저항의 측정결과이다. 이온의 주입량이 증가할수록 절연체의 저항값이 약  $10^{11} \sim 10^7$  ( $\Omega$ /sq)로 감소하여 전기 전도도가 증가하였다. 그리고 이온의 에너지가 50 keV일 때 보다 70 keV에서 더 큰 저항의 감소를 보였다. 이는 앞에서 언급한 것처럼 고분자의 표면에 이온 주입량이 증가함으로써 unsaturated bond들에 의해 비국지화된  $\pi$ -전자의 증가와 cross-linking에 의한 charge 운동량이 점점 증가하고, 또한 전자의 운동성을 증가시키는 역할을 하는 cross-linking과

unsaturated bond를 유도하는 ionization linear energy transfer가 시편원자의 이온화에 더 크게 기여하여 cross-linking과 unsaturated bond들이 더 많이 형성되어 전기 전도도가 증가한다.<sup>[14]</sup>



(a)



(b)

그림 3. 이온 조사량의 변화에 따른 표면 저항값의 변화

(a) 이온에너지:50keV (b) 이온에너지:70keV

Fig. 3. Surface resistance changes of the various ion dose levels (a) ion energy:50keV (b) ion energy:70keV

그림 4는 이온을 주입하지 않은 MPPO에 대한 XPS curve fitting 결과이며, 그림 5와 6은 질소와 아르곤 이온을 조사량이  $1.5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 주입시켰을 때의 XPS curve fitting 결과이다.

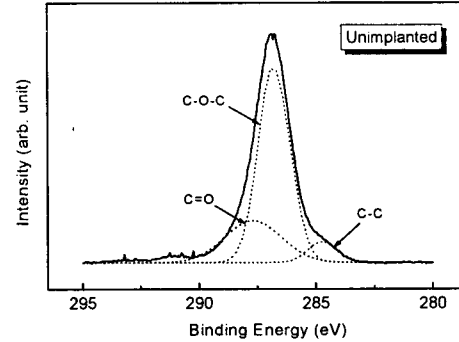


그림 4. 이온주입이 안된 MPPO 표면의 XPS 분석

Fig. 4. XPS analysis of unimplanted MPPO surface

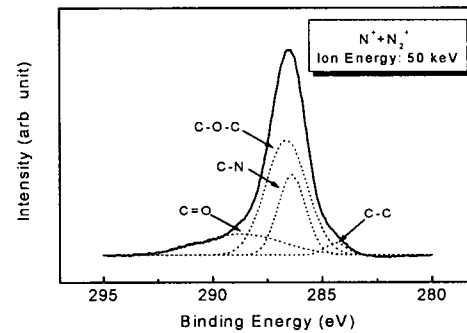


그림 5. 질소 이온주입에 대한 MPPO 표면의 XPS 분석

Fig. 5. XPS analysis of MPPO surface for nitrogen ion implantation

질소 이온과 아르곤 이온을 주입한 경우 이온 주입이 안된 MPPO보다 C=O 결합의 intensity가 감소하였고, C-C 결합의 intensity는 별 차이가 없다. 그리고 질소 이온을 주입한 경우에는 C-O-C 결합의 intensity가 감소하고, 아르곤 이온 주입시 C-O-C 결합의 intensity가 이온 주입이 안된 MPPO에서의 C-O-C 결합의 intensity와 비슷했다. 질소 이온 주입시 C-N 결합이 나타남을 볼 수 있고, 이것이 전기 전도도 증가에 기여하리라 사료되며 좀 더 보강 실험을 수행하여 규명하고자 한다.

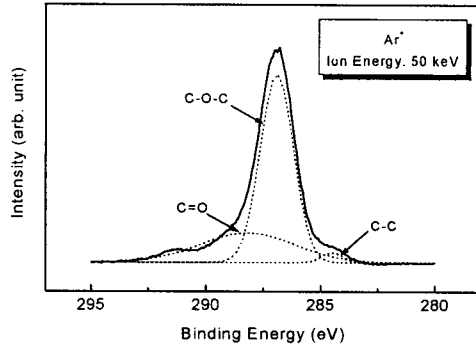


그림 6. 아르곤 이온주입에 대한 MPPO 표면의 XPS 분석

Fig. 6. XPS analysis of MPPO surface for argon ion implantation

#### 4. 결 론

이온주입에 의한 MPPO 표면의 전기 전도도 측정 결과 이온의 주입량이 증가할수록 절연체 표면 저항이 약  $10^{11} \sim 10^7$  ( $\Omega/\text{sq}$ )로 감소하여 전기 전도도가 증가하였다. 그리고 이온의 에너지가 50 keV일 때 보다 70 keV에서 다소 큰 저항의 감소를 보였다. 이온 주입시에 전기 전도도가 증가하는 이유는 cross-linking과 unsaturated bond들이 점점 증가하여 비국지화된  $\pi$ -전자의 증가와 ionization linear energy transfer에 의한 전자의 운동량의 증가로 사료된다.

본 연구는 고분자 표면에 이온을 주입하여 물리적 특성을 향상시키는 데 대한 기초적 실험으로서 앞으로 표면 개질에 대한 연구에 기초 자료로 사용될 수 있을 것으로 본다.

#### 5. 참고 문헌

1. P. H. Rose, Nucl. Instr. and Meth., B6 (1985).
2. P. Mazzoldi, G. W. Arnold, Ion Beam Modification of Insulators, Elsevier (1987).
3. H. Ryssel and I. Ruge, Ion Implantation, John Wiley & Sons (1986).
4. Z. F. Ziegler, Handbook of Ion Implantation Technology, North-Holland (1992).
5. L. Calcagno and G. Foit, Nucl. Instr. and Meth., B59/60 (1991).

6. G. Marletta, Nucl. Instr. and Meth., B46 (1990).
7. E. H. Lee, Y. Lee, W. C. Oliver, and L. K. Mansur, J. Mater. Tes., 8 (1993).
8. J. Davenas, X. L. Xu, G. Boiteux and D. Sage, Nucl. Instr. and Meth., B39 (1989).
9. KAERI, Development of Industrial Ion Implantation Technology (1994).
10. G. Marletta and S. Pignataro, C. Oliveri, Nucl. Instr. and Meth., B39 (1989).
11. V. Svorcik, R. Endrst, V. Rybka, V. Hnatowicz, F. Cerny, J. Electrochem. Soc., 141 (1994).
12. T. Venkatesan, Nucl. Instr. and Meth., B7/8 (1985).
13. I. H. Loh, T. W. Oliver and P. Sioshansi, Nucl. Instr. and Meth., B34 (1988).
14. J. Davenas, G. Boiteux and X. L. Xu, Nucl. Instr. and Meth., B32 (1988)