# 이온주입에 의한 폴리머의 전기특성 조사

양대정, 김보영, 이재형
한국원자력연구소 양성자기반공학기술개발사업단

# Electrical properties of polymers by ion implantation

Dae Jeong Yang, Bo Young Kim, and Jae Hyung Lee
KAERI

**Abstract**

Ion implantation has been shown to significantly alter the surface properties of polymers. Polycarbonate(PC) and Polyimide(PI) were irradiated with 50keV $N^+$, $Xe^+$ ions to the fluences of $1\times10^{16}$ ~$3\times10^{17}$ $cm^{-2}$. The ion beam-induced modification of the electrical conductivity and the related structural features have been studied for polymers. The beam-induced chemical and structural modifications have been investigated by using X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) and Fourier Transform-Infrared Spectroscopy(FT-IR), while the modification of the electrical properties was followed by performing a complete set of sheet resistance measurements. Samples irradiated at higher fluence showed a good conductivity, with a saturation value of $10^7\Omega$/sq. The XPS data demonstrate that the modification of the electrical properties is due to the progressive formation with increasing ion fluence of a dense amorphous carbon network, while FT-IR data reveal that material degradations through bond breaking are the main effects.

**Key Words** : Ion implantation; Polymers; Electrical Properties; XPS; FTIR

## 1. 서 론

산업 및 생활전반에 걸쳐 고분자 재료는 성형과 가공이 쉽고 생산비용이 저렴하여 많이 이용되고 있으나 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 이후 활발히 진행되고 있다[1].

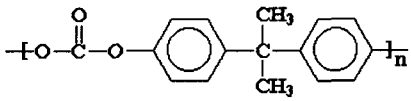
재료의 기계적 성질보다는 재료의 기능성이 중요해지면서 재료 자체(bulk)의 여러 가지 성질들(기계적, 전기적, 광학적, 화학적) 보다는 재료의 표면 성질들의 중요성이 점점 증가하고 있다. 이러한 표면개질 방법 중 하나가 이온주입기술이다. 이온주입기술은 원자 또는 분자를 이온화한 후 수십~수백 keV의 에너지로 가속한 후 소재에 주입하여 재료 표면의 조성, 결합상태, 결정구조 등을 변화시킴으로써 화학적, 기계적, 전기적, 광학적 물성을 변화시키는 표면개질 기술이다. 이온을 주입한 고분자의 특성으로는 선형으로 구성된 분자사슬에 수십~수백 keV의 고에너지로 주입된 이온들의 충돌로 에너지 전이를 받음으로서 고분자 표면의 물성이 변화하여 경도가 증가함과 동시에 전기 전도도가 증가하게 된다. 주입 이온의 에너지, 주입량, 종류에 따라 고분자 표면의 전기 전도도와 경도의 변화가 일어나는데, 고분자의 종류에 따라 다소 차이가 있지만 일반적으로 이온 주입한 고분자의 경우 전기 전도도는 8~9승배, 경도는 20~30배 향상됨을 여러 문헌을 통해 알 수 있다[2-3].

본 논문에서는 2가지 고분자 PC(Polycarbonate)와 PI(Polyimide)를 이용하여 이온 주입량(Dose)과 가스종류($N_2$, Xe)를 변화시키면서 표면 전기 전

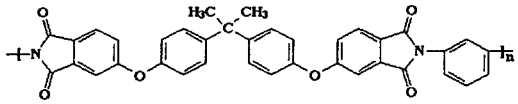
도도 특성을 알아보았다. 이러한 특성과 관련하여 고분자 표면의 화학조성과 기능 그룹 변화를 XPS와 FT-IR 분석을 통해 각각 관찰한다.

## 2. 실 험

본 연구에서는 고분자 PC와 PI 표면에 DuoPIGatron 이온원[4]이 부착된 이온주입기를 이용하여 이온 주입 실험을 하였다. 이 고분자들의 화학구조식은 그림 1에 나타내었다. 이온 종류 $N^+$, $Xe^+$, 에너지 50keV, 이온 조사량(Dose) $1\times10^{16}$ ~ $3\times10^{17}$ ions/㎠ 로 조사하였으며, 이온빔 전류밀도는 1.276㎂/㎠ 로 고정하였고 작업 진공도는 3~5 $\times10^{-5}$ Torr로 유지하였다.



(a) Polycarbonate(PC)



(b) Polyimide(PI)

**그림 1.** PC와 PI의 화학구조식.
**Fig. 1.** Chemical Structures of PC and PI.

전기 전도도를 나타내는 지표로서 이온주입된 고분자의 표면 저항을 측정하였다. 표면저항 측정기는 TOA사의 Super Megaohmmeter SM-8220을 사용하였으며 표면 저항을 측정함으로써 이온주입 전의 절연체인 모재의 표면저항과 이온 주입후 고분자의 표면저항을 비교하여 이온주입에 의한 전기전도도 향상성을 조사하였다.

이 전기전도도 특성과 더불어 고분자 표면의 화학조성 변화를 보기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를, 화학 구조적 기능그룹의 변화를 보기 위해 FT-IR(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy)를 사용하였다. XPS 분석은 VG Microtech사의 ESCA2000 장비를 이용하여 1253.6eV의 Mg $K_\alpha$ X-ray Source를 사용하였으며 분석장비의 기본 진공도는 $2.4\times10^{-9}$ Torr로 유지하였다. 시료는 이온 주입하지 않은 모재와 질소, 제논 이온을 주입량 $1\times10^{17}$(ions/$cm^2$)로 조사한 시편(PI, PC)으로 표면 내부 조성변화를 관찰하였다. FT-IR 분석은 Bruker IFS 66/S를 사용하였으며 불투명한 고분자 재료의 표면 결합구조분석을 위해 ATR 모드, 입사각 30° , Resolution 2, Scan 100회, 파장영역 400~5000$cm^{-1}$ 의 조건으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

표면 저항을 측정하여 표면의 전기전도도 특성 변화를 그림 2에 나타냈다. 이온이 표적에 입사되면서 원자핵과 충돌하고 전자를 여기 시켜 에너지 전이를 일으키면서 분자쇄절단(Chain scission)이 일어나고 불포화 결합(Unsaturated bond)이 생성된다[5-7]. 이 때 에너지 전이로 분리된 분자사슬들이 서로 다시 교차결합(Cross-linking)을 형성하여 3차원 망상구조를 갖는다. LET(Linear Energy Transfer)효과에 의한 전자의 운동량(mobility) 증가와 불포화 결합에 의해 구속되지 않은 $\pi$ 전자의 증가가 전기전도도 향상을 초래한다.

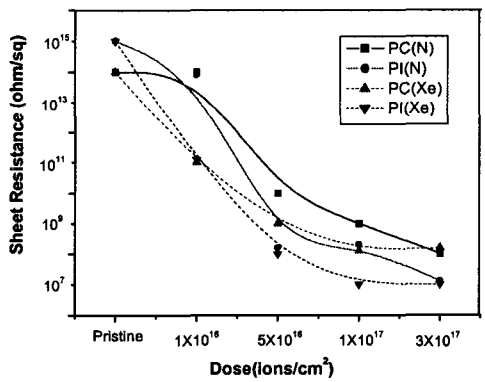
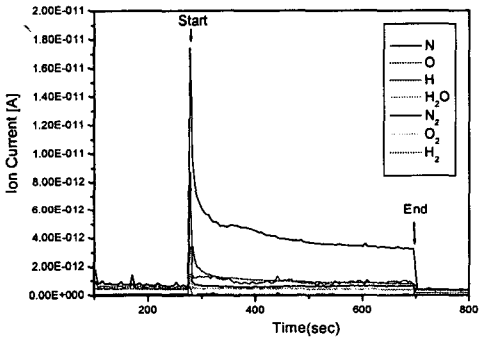



**그림 2.** 이온주입량에 따른 $N^+$, $Xe^+$이온이 주입된 PC, PI의 표면저항값($\Omega$/sq)의 변화.
**Fig. 2.** Sheet Resistances in relation to dose of ion($N^+$, $Xe^+$) implanted Polymers(PC, PI).

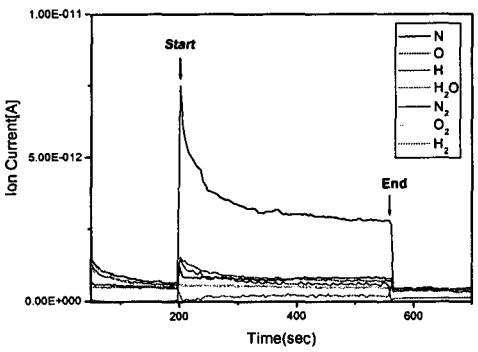
고분자 표면 저항 값은 고분자의 종류에 따라 다소 차이를 보이지만 주입되는 이온의 에너지, 종류 그리고 조사량에 의해 영향을 받는데 이것은 고분자 내부의 에너지 전이가 이 요소들(에너지, 이온종류, 이온조사량)에 종속되기 때문이다. 모재의 경우 표면 저항은 $10^{15}\Omega$/sq이고 이온 주입된 고분자의 경우 표면 저항 값은 $10^7\Omega$/sq까지 저항 값이

감소하여 표면의 전기전도성을 증가시킨다.

그림 3은 PC와 PI 에 50keV 질소이온을 주입할 때 잔류기체 분석기(residual gas analyzer)를 통해 실험시의 잔류기체 성분의 변화를 나타낸 그래프이다. 질소 이온주입 시간에 따른 각 이온의 질량의 변화를 이온 전류(Ion Current)값으로 읽어들여 고분자에 이온주입 중 발생하는 기체를 알 수 있다. 그림 3을 보면 이온주입에 의해 고분자 표면으로부터 화학 구조적 C-O, C=O, C-H 결합 등이 파괴되어 수소 및 산소가 방출됨을 알 수 있다. 이것은 FT-IR 분석의 기능 그룹들의 면적 비와 XPS의 기능 그룹들의 크기 변화를 통해서도 확인할 수 있다.




(a) PC




(b) PI

**그림 3.** 50keV $N^+$ 주입시 RGA(잔류기체분석)결과 (a) PC, (b) PI.

***Fig. 3.*** *RGA spectra of 50keV, $N^+$ implanted Polymers (a) PC, (b) PI.*

표 1은 PC와 PI 모재와 $1\times10^{17}$ ions/$cm^2$ 의 조사량으로 이온($N^+$, $Xe^+$) 주입된 고분자의 XPS 분석 결과이고 $C_{1s}$, $O_{1s}$, $N_{1s}$ XPS curve fitting 한 결과가 그림 4이다.

**표 1.** XPS 분석 결과.

**Table 1.** XPS spectra of PC and PI.

| Sample | Atom | Pristine | $N_2$ implanted | Xe implanted |
|---|---|---|---|---|
| PC | $C_{1s}$(%) | 87.963 | 91.318 | 92.244 |
| | $O_{1s}$(%) | 12.037 | 8.682 | 7.756 |
| | $N_{1s}$(%) | - | - | - |
| PI | $C_{1s}$(%) | 75.186 | 81.015 | 85.535 |
| | $O_{1s}$(%) | 19.564 | 15.078 | 11.084 |
| | $N_{1s}$(%) | 5.25 | 3.907 | 3.38 |

표 1에서 보다시피 탄소의 양은 PC의 경우 87%에서 91%($N^+$ 주입), 92%($Xe^+$ 주입)로 증가하고, PI는 75%에서 81%($N^+$ 주입), 85.5%($Xe^+$ 주입)로 증가한다. 반면 산소는 PC의 경우 12%에서 8.6%($N^+$ 주입), 7.8%($Xe^+$ 주입)로 감소하며, PI의 경우도 19.5%에서 15%($N^+$ 주입), 10%($Xe^+$ 주입)로 감소한다. 즉, 분자쇄절단에 의해 탄소 원자들이 다른 원자들에 비해 이온 주입 후 고분자 내에 농축(enrichment)되어 있음을 알 수 있다.

$C_{1s}$ 분석(그림 4)에 의하면 모재와 비교해서 이온주입된 폴리머에서는 C-C, C=C결합(285.0±0.2eV)은 뚜렷이 증가하고 C-O, C-N 결합(286.2±0.2eV), 카르보닐기 그룹(C=O) 결합(288.4±0.2eV)은 미미하게 증가, 감소한다[8-9]. $O_{1s}$을 보면 C=O 결합(531.4±0.2eV)은 거의 변화가 없으나 C-O결합(533.0±0.3eV)은 두 폴리머 모두 감소현상을 보인다. 이는 고분자 사슬이 깨지면서 산소의 양이 줄어들고, C-C, C=C 결합의 증가로부터 고분자 사슬들 간의 교차결합(Cross-link)이 일어남을 의미한다. 이 결과를 미루어 보아 절연체인 고분자가 전도성 고분자로 되는데 있어 탄소원자가 공액이중결합을 이루는 것으로 추측된다[10]. 공액이중결합 고분자에서 $\pi$결합에 참여한 전자의 결합 띠와 전도 띠 간의 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[11].

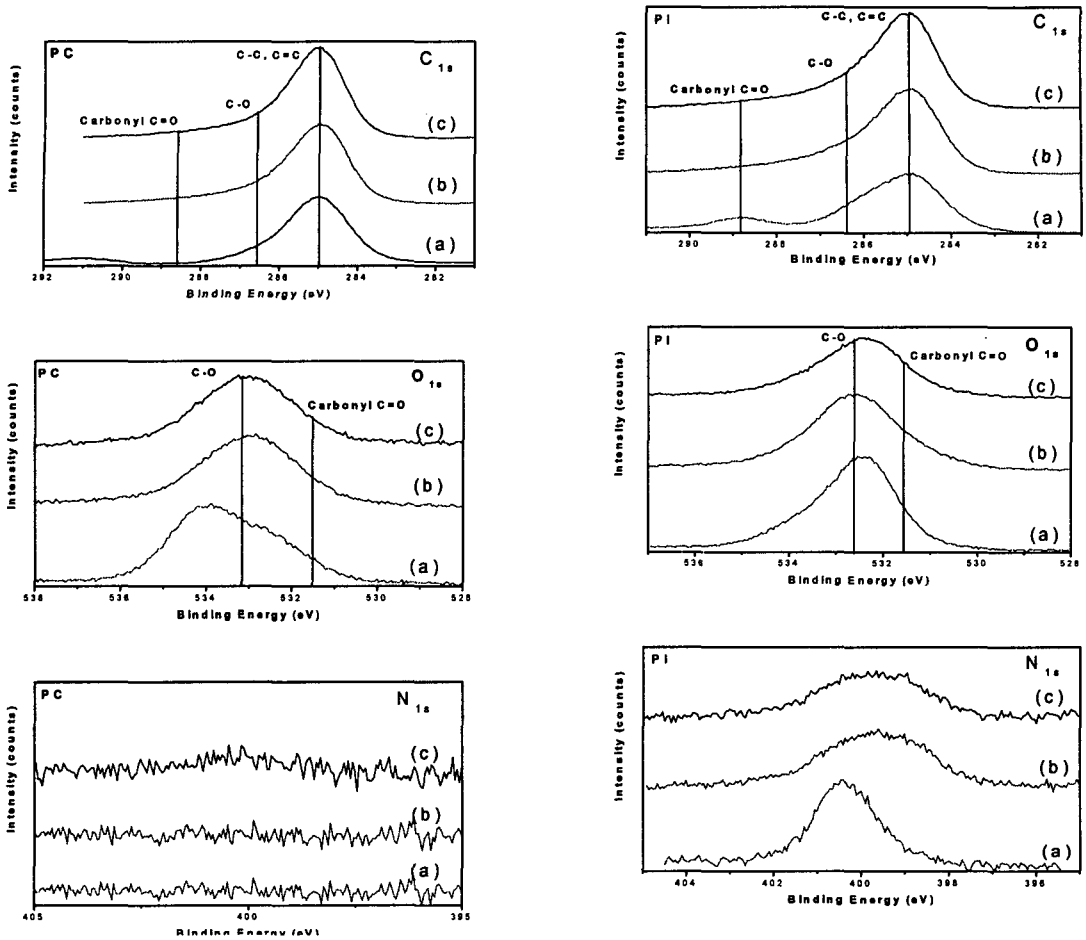



**그림 4.** PC(왼쪽), PI(오른쪽)의 XPS 분석($C_{1s}$, $O_{1s}$, $N_{1s}$) 결과. (a) Pristine, (b) $N^+$, 50keV, 조사량 $1\times10^{17}$ions/cm$^2$ , (c) $Xe^+$, 50keV, 조사량 $1\times10^{17}$ions/cm$^2$

**Fig. 4.** XPS($C_{1s}$, $O_{1s}$, $N_{1s}$) spectra of pristine(a) and modified polymers[ (b) 50keV, $10^{17}$ $N^+$ions/cm$^2$ , (c) 50keV, $10^{17}$ $Xe^+$ions/cm$^2$ ]

Left : PC, Right : PI

이온 주입 시 고분자 재료에서의 결합구조 변화를 알아보기 위하여 PC와 PI 모재와 $N^+$, $Xe^+$ 이온을 조사량 $1\times10^{17}$ions/cm$^2$ 으로 조사한 고분자를 FT-IR(ATR) 분석하였다. 파장영역 5000 ~ 400 cm$^{-1}$에서 나타나는 전체적인 스펙트럼은 비슷하나 그 세기의 차이를 보인다. 이 중 파장 영역 2000 ~ 1000 cm$^{-1}$, PC의 경우, 1520cm$^{-1}$(Phenyl ring C=C), 1790cm$^{-1}$(carbonyl C=O), 1270cm$^{-1}$(ether C-O-C)의 투과 피크를 관찰할 수 있다. 1270, 1520, 1790 모두 모재에 비해 투과도가 약간 증가 현상을 보이는데, 이러한 현상은 이온 주입과정에서 PC의 페닐기(phenyl ring, C=C), 카르보닐기(carbonyl, C=O), 에테르(ether, C-O-C) 기능그룹들의 깨짐(breaking) 현상을 나타낸다[12]. PI의 경우는 1750cm$^{-1}$(carbonyl C=O), 1520cm$^{-1}$(aromatic C=C), 1260cm$^{-1}$(aromatic ether C-O-C), 1390cm$^{-1}$(cyclic imide =C-N-)의 투과 피크가 관찰된다[13]. PC와 마찬가지로 이온 주입 과정에서 카르보닐, 에테르, 이미드 결합들이 깨지면서 1750, 1520, 1260, 1390에서 투과율의 감소현상을 보인다. 다른 결합에 비해 C=C의 결합이 고분자 내에 더 많이 존재함을 그림 5를 통해 알 수 있다.

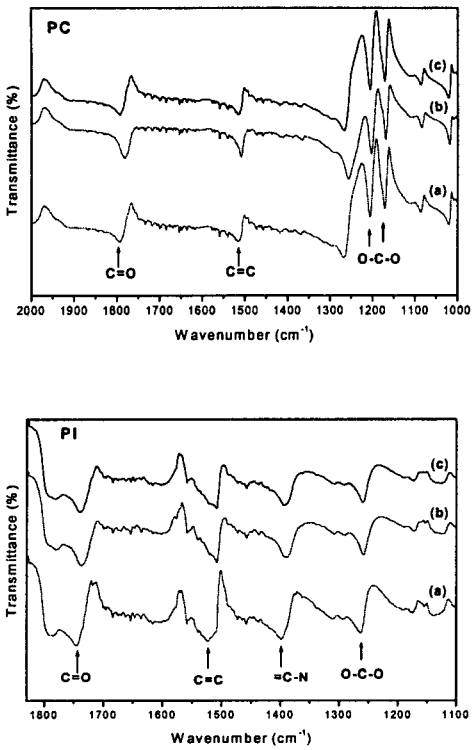



그림 5. PC, PI의 FT-IR(ATR) 분석결과.
(a) Pristine, (b) $N^+$, 조사량 $1\times10^{17}$ions/cm$^2$ , (c) $Xe^+$, 조사량 $1\times10^{17}$ions/cm$^2$

**Fig. 5.** FT-IR spectra of of pristine(a) and modified polymers[ (b) 50keV, $10^{17}N^+$ions/cm$^2$ , (c) 50keV, $10^{17}Xe^+$ions/cm$^2$ ]

위의 분석결과들을 통해 이온 주입 후 폴리머 내에 탄소 원자들의 농축현상이 나타나며, 고분자 사슬들이 절단되고, 교차 결합을 형성하여 전기 전도성을 높이는 구조로 변화함을 알 수 있다.

## 4. 결 론

고분자(PC, PI) 표면에 이온 주입 후 이온조사량의 증가에 따른 표면전기전도도 향상을 관찰할 수 있었고, 이온 주입이 고분자 표면에 미치는 영향(화학적 구성 요소 비 변화, 결합구조 기능 그룹들 변화)을 살펴보았다.

이온의 종류에 따른 표면 전기전도도의 변화는 $N^+$보다 $Xe^+$이 더 큰 값을 나타냈으며, 전도도의 향상 현상은 표면의 C-O, C=O 결합이 파괴되고, C-C, C=C결합들이 증가하여 표면에서의 교차 결합에 의한 탄소 네트워크 구조가 형성되는 경향에 의한 것으로 사료된다.

## 참고 문헌


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

[2] P. D. Townsend, J. C. Kelly, N. E. W, Hartley, " Ion Implantation, Sputtering and their Application"

[3] P. Mazzoldi, G. W. Arnold, " Ion Beam Modification of Insulators" , Elsevier, 1987.

[4] KAERI/RR-1951/98 "이온/양성자 빔 장비의 실용화 개발" , 과학기술부, 1998.

[5] T. Venkatesan, "High energy ion beam modification of polymer films", Nucl. Instr. and Meth., B7/8, p.461, 1985.

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

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

[8] M. Keil, C. S. Rastomjee, A. Rajagopal, H. Sotobayashi, A. M. Bradshaw, C. L. A. Lamont, D. Gador, C. Buchberger, R. Fink, E. Umbach, "Argon plasma-induced modifications at the surface of polycarbonate thin films", ASS, B.125, p.273-286, 1998.

[9] A. M. Ektessabi, S. Hakamata, "XPS study of ion beam modified polyimide films", TSF, B377, p.621-625, 2000.

[10] Youmei Sun, Changlin Li, Zhu Zhiyong, Weiming Liu, Shengrong Yang, "Surface modification of polyethylene terephthalate implanted by argon ions ", NIMB, B 135, p. 517-522, 1998.

[11] 김정엽, "고분자와 물리:공액이중결합형고분자", 물리학과 첨단기술의 세계, 제9권9호, 2000.

[12] 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.

[13] 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.