

이온 보조 반응법을 이용한 금속과 고분자의 접착력 향상

최성창* · 김현주** · 고석근

서울 성북구 하월곡동 139 한국과학기술 연구원 박막기술 연구센터
*충북 충주시 이류면 김단리 123, 충주산업대학교 교양학부
(1998년 5월 21일 접수)

Improvement of Adhesion Between metal and Polymer by Ion Assisted Reaction (IAR)

Sung Chang Choi*, Hyunjoo Kim Lee** and Seok-Keun Koh

**Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, 130-650, Korea*

***Division of General Education, Chung Ju National University, Chung Ju City, Chung-Buk 380-702, Korea
(Received May 21, 1998)*

요 약 - 금속과 고분자 사이에 접착력을 향상시키기 위하여 이온 보조 반응법을 이용하여 고분자의 표면을 친수성으로 처리하였다. 이온 보조 반응법은 기존의 이온빔을 이용한 고분자 개질 방법과는 달리 이온 조사시 시료 표면에 반응성 가스를 흘려줌으로써 반응성 가스와 고분자 표면에 반응이 일어나게 하여 새로운 기능성 그룹을 형성하는 방법이다. 이온보조 반응법에서는 이온의 양은 5×10^{14} 에서 1×10^{17} ions/cm²까지 변화시켰고 반응성 가스의 양은 0에서 8 sccm 까지 변화시켰으며 이온의 에너지는 0.3 keV에서 1.2 keV 까지 변화시켰다. 이온 보조 반응법을 이용하여 처리한 고분자의 경우 접촉각은 단순히 Ar⁺ 이온만을 이용하여 처리한 경우 40° 근처의 값을 나타내었다. 그러나, 반응성 가스인 산소를 표면에 주입하여 주었을 경우 접촉각은 20도 미만의 값을 나타내었다. 그리고 이때의 표면에너지는 ~70 dyne/cm²까지 증가하였다. 그러나 테프론(polytetrafluoroethylene: PTFE)의 경우 이온의 양이 증가하면 원래의 접촉각 보다도 큰 값을 나타내었다. 이렇게 처리된 고분자 위에 금속을 증착 시켰을 때 금속과 고분자사이에 접착력을 조사하여 본 결과 처리하지 않은 시료의 경우 증착한 박막이 벗겨져 나가는데 반하여 이온 보조 반응법에 의하여 처리된 고분자 표면에 증착된 금속막은 떨어져 나가지 않음을 관찰 할 수 있었다.

Abstract - Enhancement of adhesion between polymer films and metal films are obtained by forming the hydrophilic functional groups on the polymer surfaces by ion assisted reaction which uses ion beam in reactive gas environments. In ion assisted reaction, ion dose, blown gas flow rate and ion energy were changed from 5×10^{14} to 1×10^{17} ions/cm², from 0 to 8 sccm, and 0.3 to 1.2 keV, respectively. Wetting angle of water on polymer films modified by Ar⁺ ion without blowing oxygen decreases to ~40°. Contact angle of water on polymer films modified by Ar⁺ ion with blowing oxygen decreases to ~20°, and the surface free energy increases to ~70 dyne/cm². However, contact angle of water on polytetrafluoroethylene (PTFE) modified by ion assisted reaction increases with ion dose. The adhesion strength of metal film deposited on the polymer surface was investigated. In the case of the metal film deposited on the untreated polymers, the metal films are detached from the polymer surface. While, In the case of the metal film deposited on the polymers treated by ion assisted reaction, the metal films are strongly adhere to the polymer surfaces.

1. 서 론

고분자는 금속이나 세라믹과는 다른 독특한 특성을 가지고 있어서 우주산업에서 일상용품에 이르기까지 다양하게 이용되고 있다. 그 중에서도 폴리비닐리덴 플로라이드(polyvinylidene fluoride: PVDF), 폴리테트라 플로로에틸렌(polytetrafluoroethylene: PTFE), 폴리이미드(polyimide: PI), 폴리카보네이트(polycarbonate: PC)와 같은 고분자는 독특한 전기적 특성을 가지고 있다. 예를 들어 PVDF의 경우 압전 특성을 가지고 있으며 PTFE의 경우 저유전체 물질로 각광을 받고있으며, PC의 경우 LCD 패널로 이용되고 있다. 그러나 이러한 고분자를 실제로 전기적 소자나 제품에 응용하기 위해서는 고분자와 금속간의 접착은 필수적이다. 그러나 고분자의 경우 금속과의 접착이 좋지 않기 때문에 실제로 고분자에 직접 금속을 접착시킬 경우 쉽게 떨어지게 되어 소자의 불량률의 직접적인 원인이 된다. 이러한 고분자와 금속간의 접합력을 향상시키기 위하여 이온선 혼합(ion beam mixing), 접착력이 좋은 중간층 삽입, 열처리와 같은 방법 등이 연구되어 왔다[1-3]. 열처리 방법은 접착력을 향상시키기는 하나 금속이 고분자 막 사이로 확산되어 고분자 원래의 성질을 저하시킨다. 또한 중간층 접착층 삽입 방법의 경우 일반적으로 Cr이 이용되는데 Cr은 중금속 물질로 환경 오염을 유발한다. 또한 이온선 혼합의 경우 고분자와 금속이 계면에서 섞여 버리는 분체가 생기고 또한 높은 에너지를 사용함으로써 장치의 비용 또한 비싸다. 반면, 저에너지 이온빔을 이용한 표면 개질 방법의 경우 일반적으로 상온에서 처리함으로써 상기된 문제들을 야기시키지 않으면서 금속과 고분자의 접착력을 향상시킬 수 있다. 고분자와 금속의 접착의 경우 고분자를 친수성으로 처리할 경우 금속과의 접착력이 향상됨의 많이 보고되어 있다[4,5]. 고분자에 친수성 기를 형성시킬 수 있는 방법으로 플라즈마 처리, 이온빔 조사, 이온 보조 반응법 등이 있는데 이중에서도 이온 보조 반응법을 고분자 표면에 친수성 기를 형성할 수 있는 적당한 방법이다[6-10].

본 논문에서는 이온 보조 반응법을 이용하여 고분자 표면을 친수성을 형성시켰으며 이러한 표면의 친수성 기를 확인하기 위하여 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)을 이용하여 표면의 특성을 조사하였고 고분자와 금속사이에 접착력을 측정하기 위하여 스카치 테이프 테스트(scotch tape test) 또는 끓임

테스트(boiling test)를 통하여 접착력 향상을 조사하였다.

2. 실험방법

PC, PVDF 그리고 PTFE를 이온 보조 반응법을 이용하여 처리하였다. 처리시 시료 표면에 흘려주는 산소의 양은 mass flow controller를 이용하여 0에서 8 sccm 까지 변화시켰다. 입사되는 이온은 hollow cathode type ion gun을 이용하여 발생시켰으며 이때 이온의 에너지는 0.3에서 1.2 keV로 조절하였다. 시료 표면에 도달하는 이온빔의 전류의 양은 Faraday cup을 이용하여 측정하였으며 도달한 전체 이온의 양은 5×10^{14} 에서 1×10^{17} ions/cm² 까지 변화시켰다. 이온 보조 반응법에 관한 자세한 사항은 다른 곳에 상세하게 기술되어있다[10]. 이온 보조 반응법에 의하여 처리된 고분자의 표면과 물과의 접착각은 contact anglomcter를 이용하여 측정하였는데, 표면에너지를 구하기 위해서 물과 폼아마이드(formamide) 용액을 이용하여 고분자 표면에 0.04 ml를 떨어트린 후 접착각을 측정하였다. 이온 보조 반응법에 의하여 처리된 고분자의 표면의 화학적 반응은 XPS를 이용하여 측정하였다. XPS 측정시 표면에 흡착된 원자를 제거하기 위한 스퍼터링 과정은 스퍼터링으로 인한 표면의 화학적 변화를 막기 위하여 수행하지 않았다. XPS 측정시 X-ray 원으로는 Al K- α line (1486.8 eV) 단색광을 사용하였으며 시료와 분석기와의 각도는 45°로 고정시켰으며 이때 진공도는 2×10^{-10} Torr 였다. 고분자와 금속간의 접착력을 실험하기 위하여 1000-Å 두께의 금속 막을 이온빔 스퍼터 방법을 이용하여 증착하였다. 접착력 실험은 금속과 PC 또는 PTFE의 경우 스카치 테이프(3M Magic Tape™)을 이용한 peel 테스트를 수행하였다. PVDF와 금속의 경우 스카치 테이프 방법으로는 그 차이가 관찰되지 않았다. 따라서 PVDF의 경우 끓임 방법을 이용하여 측정하였다. 끓임 방법의 경우, Pt/PVDF 시료를 끓는 물에 2시간 동안 담가두었다가 꺼내어 그 표면을 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 이온 보조 반응법으로 처리한 고분자의 이온량의 변화에 따른 접착각의 변화를 나타낸 그림이다. 여기 나타난 PC, PVDF, PTFE는 각각 다른 물리적, 화학적 성질을 가지고 있다. PC의 경우 1 keV Ar⁺ 이온만을

이용하여 처리한 경우 접촉각은 78°에서 50° 근처의 값을 나타내었으나 산소를 주입하면서 Ar⁺ 이온을 조사할 경우 접촉각은 20° 미만으로 측정되었다. PVDF의 경우 접촉각은 이온의 양과 이온의 에너지에 의존함을 보여주었다. Fig. 1(b)에서 나타난 바와 같이, PVDF의 접촉각은 많은 양의 이온을 조사할 경우보다는 적은 양의 이온으로 조사하였을 경우가 훨씬 좋은 접촉각을 나타내었다. 산소의 주입없이 처리하였을 경우 접촉각은 50° 근처에서 측정되었다. PVDF의 경우도 PC와 마찬가지로 산소의 주입 양에 의존하였는데 PVDF의 경우 이온의 에너지에 강하게 의존함을 볼 수 있다. 기존의 이온 보조 반응법의 경우 폴리에틸렌 테라프탈레이트 (polyethylene terephthalate: PET), 폴리메틸메타아크릴레이트 (polymethyl methacrylate: PMMA), 그리고 폴리에틸렌 (polyethylene: PE) 같은 고분자의 경우 최적의 가속 에너지는 1 keV 였다[7-10]. PVDF의 경우 최적의 가속 에너지는 1.2 keV였고, 이때 이온 조사량은 1×10¹⁵, 그리고 산소 주입량은 8 sccm 이었다. 이 사실은 이온 보조 반응법의 경우 고분자에 따라서 최적조건이 달라짐을 의미한다. PTFE의 경우 접촉각의 변화는 다른 고분자와는 다른 양상을 나타내었다. 이온 보조 반응법을

이용하여 처리한 PTFE에 대한 물의 접촉각은 다른 고분자 만큼 줄어들지 않았으며 또한 이온의 조사량이 증가 할 경우 원래의 접촉각보다도 더 높은 값을 나타내어 1×10¹⁶ ions/cm² 이상의 이온이 조사된 경우 PTFE의 표면은 소수성으로 변화되었다. 일반적으로 표면의 거칠기의 증가는 접촉각을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 초기 접촉각이 90°를 넘는 경우 표면 거칠기의 증가는 접촉각을 감소시키기보다는 접촉각을 증가시킨다는 이론적 결과와 실험 결과를 G. Yamauchi가 보고하였다[11]. 이들이 사용한 물질은 입자의 크기가 수 μm인 PTFE grain을 PVDF와 섞은 고분자를 표면에 도포하여 실험하였는데, PTFE grain은 표면의 거칠기를 증가시키는 역할을 하며 이러한 실험을 통하여 접촉각이 150° 이상이 되는 결과를 얻었다. 비록 이온빔에 의하여 형성된 표면의 모양은 PTFE의 grain에 의하여 형성된 모양과는 다르지만 PTFE의 초기 접촉각이 100° 인 점을 고려하면 G. Yamauchi의 결과와 일치함을 알 수 있다. 비록 이온 보조 반응법으로 처리된 고분자에 대한 접촉각은 고분자의 종류에 따라서 다른 값을 나타내었으나 산소 분위기에서 처리된 경우가 단순히 Ar⁺ 이온만을 이용하여 처리한 경우보다는 접촉각이 낮게

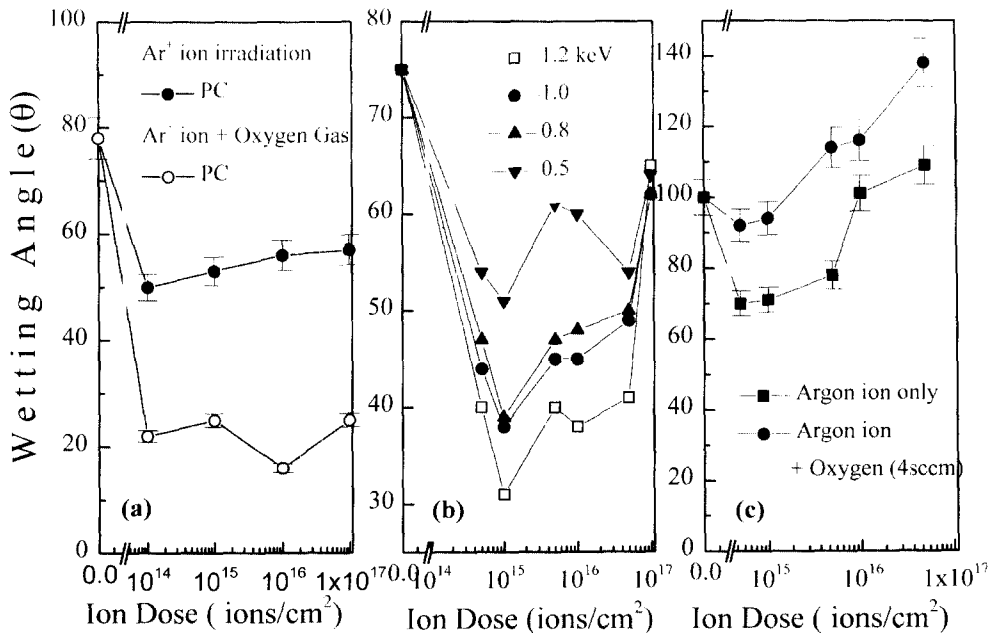


Fig. 1. 이온조사량의 변화에 따른 접촉각의 변화 (a) 1 kV의 Ar⁺ 이온만을 이용하여 처리한 경우와 산소분위기 (8 sccm)에서 처리한 PC의 접촉각 변화, (b) 산소를 8 sccm 흘려 주면서 이온 에너지와 이온량의 변화에 따른 PVDF 위에서 물의 접촉각의 변화 (c) 1 kV의 Ar⁺ 이온만을 이용하여 처리한 경우와 산소분위기 (4 sccm)에서 처리한 PTFE의 접촉각 변화.

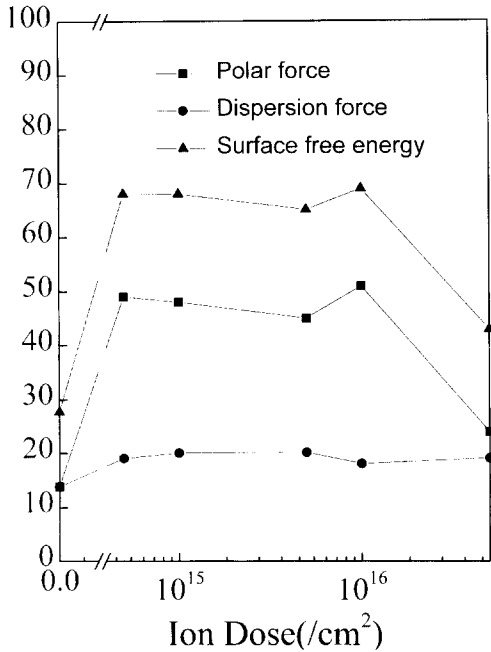


Fig. 2. Ar⁺ 이온을 이용하여 산소분위기 (8 sccm)에서 처리한 PC의 이온조사량의 변화에 따른 표면에너지의 변화.

나타났다. 즉 이온 보조 반응시 표면 근처에 흘러주는 산소 가스가 고분자 표면이 친수성을 가지게 하는 역할을 함을 알 수 있었다.

Fig. 2는 이온 보조 반응법으로 처리된 PC의 이온 조사량의 변화에 따른 표면에너지의 변화를 나타낸 그림이다. 표면 에너지는 일반적으로 dispersion force 와 polar force로 합으로 표시되는데, 그림에서 보듯이 대부분의 표면에너지의 증가는 polar force의 증가에 의한 것으로, 이 사실은 표면 에너지의 증가가 표면에 형성된 polar 그룹에 기인한다는 것을 의미한다. 이러한 극성 그룹으로는 대표적으로 C-O, C=O, (C=O)-O, 또는 C-N과 같은 그룹이 알려져 있다. 따라서 표면에 형성된 극성 그룹의 종류를 알기 위해서 XPS를 이용하여 고분자의 표면을 관찰하였다.

Fig. 3은 순수한 PC 와 이온 보조 반응법 이용하여 처리한 PC의 XPS C1s 스펙트럼이다. Fig. 3(a)는 순수한 PC 시료의 C1s 스펙트럼으로 284.6 eV에 C-C에 의한 피크와 286.1 eV에 C-O 에 의한 피크 그리고 287.61 eV에 C=O 피크가 관찰되는데 이 경우 각각의 피크의 면적 비는 84%, 13 % 그리고 3% 로 측정되었다. 이온 보조 반응법을 이용하여 처리한 경우[Fig. 3(b)], 탄소 원

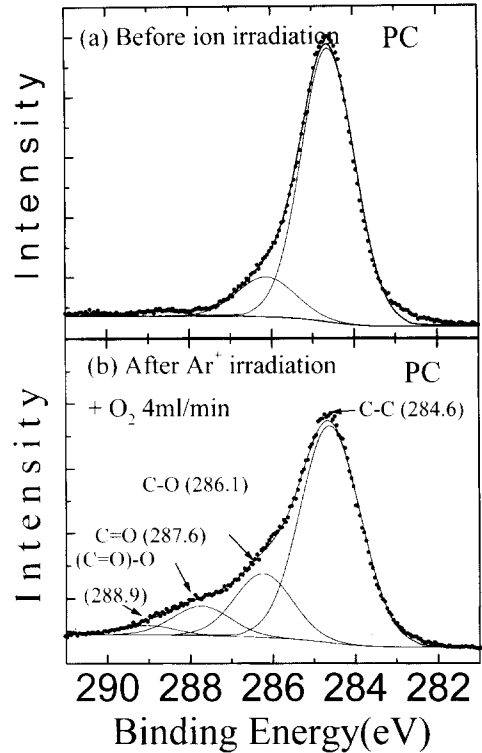


Fig. 3. 이온 보조 반응법 처리전,후의 PC의 C1s XPS 스펙트럼.

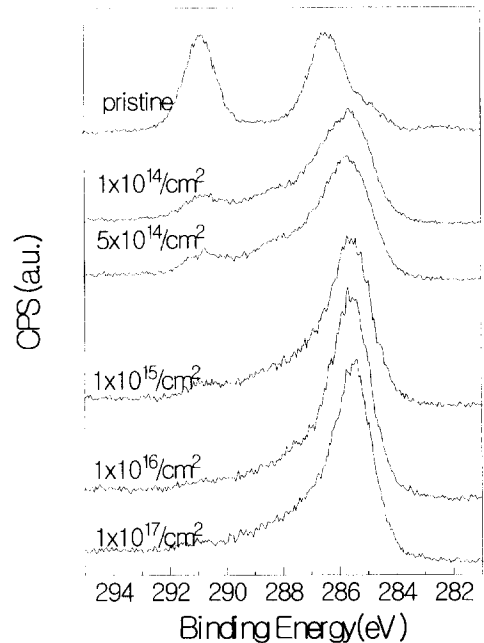


Fig. 4. 이온조사량의 변화에 따른 PVDF의 C1s XPS 스펙트럼.

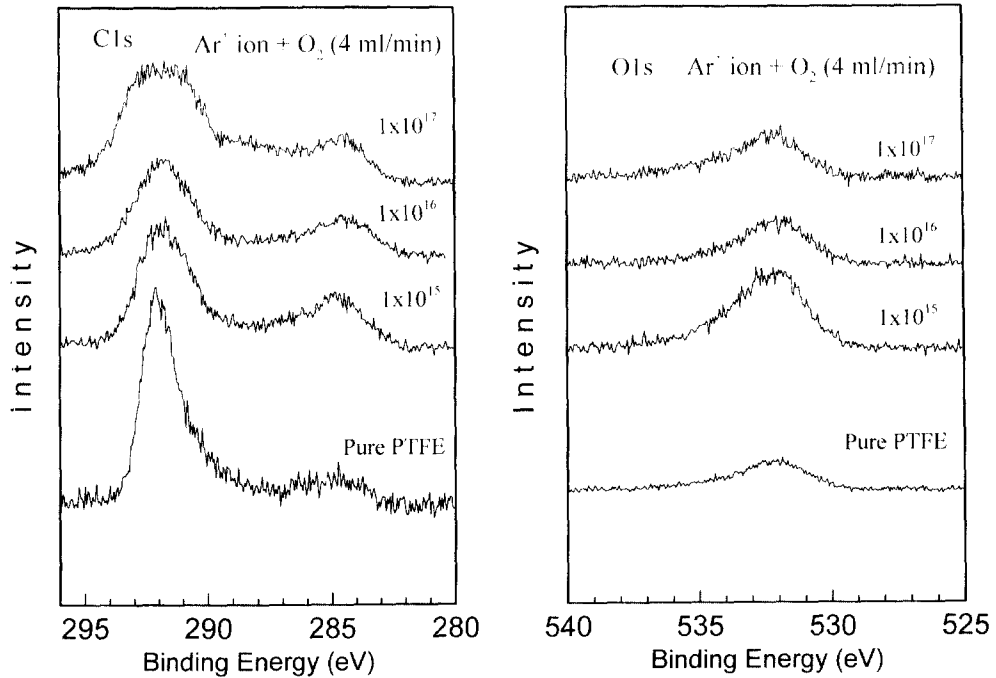


Fig. 5. Ar⁺ 이온을 이용하여 산소분위기 (4 sccm)에서 처리한 PTFE의 C1s와 O1s의 XPS 스펙트럼.

자의 결합 에너지는 높은 결합에너지 방향으로 이동하고 또한 이때 피크의 모양 또한 변하게 된다. 이온 보조 반응법 이용하여 처리한 시료의 경우 C=O 그룹에 의한 피크의 크기가 3% 에서 17%로 증가하였다. 이러한 결과는 이온 보조 반응법에서 Ar⁺ 이온에 의하여 발생된 불안정한 고분자 표면이 주위에 붙어 넣어주는 산소와 결합하여 C=O 결합을 형성하였기 때문이다.

Fig. 4는 이온 보조 반응법 이용하여 처리된 PVDF의 이온 조사량에 따른 C1s XPS 스펙트럼의 변화를 보여 준다. 이온 보조 반응시 이온 가속 에너지는 1 keV로 고정시켰다. PVDF는 PC와는 달리 F 원자가 포함되어 있어 C-F₂ 결합에 의한 C1s 피크가 292 eV 근처에서 관찰 되기 때문에 C-F₂ 결합에 의한 292 eV와 C-H₂ 결합에 의한 285 eV의 영역에서 두 개의 피크가 관찰된다. 이온 보조 반응법 이용하여 처리할 경우 나타나는 두드러진 특징은 C-F₂의 피크가 이온의 양이 증가할수록 급격히 감소하게 되어 1×10¹⁶ 이상 조사된 경우 C-F₂에 의한 피크는 완전히 없어지게 되고 292 eV와 285 eV 중간 부분의 peak의 강도가 증가함을 알 수 있다. PVDF의 경우 PC와는 다르게 복잡한 결합을 형성함으로써 각각의 피크를 XPS 만을 이용하여 분리하기는 어렵지만 그림에서 보듯이 C-O, C=O, (C=O)-O와 관련된 292 eV와

285 eV 중간 부분의 peak 강도가 증가함을 통하여 표면에 친수성기가 형성됨을 알 수 있었다.

Fig. 5는 1 keV Ar⁺ 이온을 이용하여 산소 분위기에서 처리한 PTFE의 이온 조사량에 따른 C1s와 O1s의

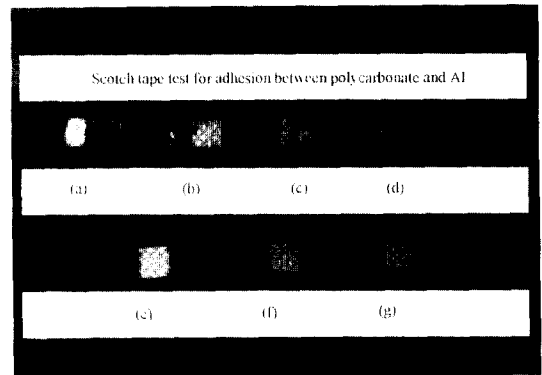


Fig. 6. 이온 보조 반응법을 이용하여 처리한 PC위에 Al을 증착시킨 후 스카치 테이프를 이용하여 접착력을 측정하는 사진. 사용된 PC 기판은 각각 (a) 개질전의 PC, (b) 1×10¹⁵/cm²개의 Ar⁺ 이온으로 조사한 PC, (c) 1×10¹⁶/cm²개의 Ar⁺ 이온으로 조사한 PC, (d) 1×10¹⁷/cm²개의 Ar⁺ 이온으로 조사한 PC, (e) 산소 분위기에서 1×10¹⁵/cm²개의 Ar⁺ 이온으로 조사한 PC, (f) 산소 분위기에서 1×10¹⁶/cm²개의 Ar⁺ 이온으로 조사한 PC, (g) 산소 분위기에서 1×10¹⁷/cm²개의 Ar⁺ 이온으로 조사한 PC였다.

XPS 스펙트럼의 변화이다. PTFE의 경우 C와 F의 결합만이 존재하므로 처리하지 않은 시료의 경우 단일 피크로 구성되어있는 반면 이온 보조 반응법을 이용하여 처리한 시료의 경우 피크의 절대 크기는 감소하나 전체적으로 피크가 넓어지게 되는데 이는 O1s 피크에서 보듯이 이온 보조 반응법을 이용하여 처리할 경우 이온 조사량에 따라 산소의 크기가 증가함에 따른 C-F 결합 이외에 C-O, 또는 C=O의 결합이 형성되었기 때문이다. 이상의 XPS의 결과를 볼 때 이온 보조 반응법에 의하여 고분자 표면에 C-O, C=O, 그리고 (C=O)-O와 같은 극성 결합이 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 이온 보조 반응법을 이용하여 처리한 PC 위에 1000 Å 두께의 Al을 증착한 다음 스카치 테이프를 이용하여 peel 테스트를 한 결과이다. 그림에서 보듯이 처리하지 않은 시료의 경우 단순히 스카치 테이프 테스트에 의하여 대부분의 Al이 벗겨져 나감을 관찰 할 수 있다. 또한 단순히 Ar⁺ 이온만을 이용하여 처리한 경우에도 Al이 스카치 테이프 테스트에 의하여 벗겨져 나감이 관찰 되었다. 그러나 이온 보조 반응법 이용하여 산소 분위기에서 개질한 후 Al을 증착한 경우 스카치 테이프 테스트 후에도 Al 박막이 떨어져 나가지 않고 남아 있음을 볼 수 있다.

Fig. 7은 이온 보조 반응법을 이용하여 처리한 PVDF 위에 1000 Å 두께의 Pt를 이온 스퍼터 방법을 이용하여 처리한 시료를 끓임 방법에 의하여 테스트한 현미경 사진이다. Pt/PVDF 시료의 경우 접착 강도가 Al/PC 보다 강하기 때문에 단순히 스카치 테이프 테스트로는 그 차이를 구분할 수 없었다. 고분자와 금속의 접합체를 물속에 넣고 끓일 경우 고분자와 금속이 열팽창 계수 차이로 인하여 계면 부분으로부터 금속 막이 박리되어 나가는 현상이 관찰된다. Fig. 7에서 보듯이 처리하지 않은 시료나 낮은량의 이온이 조사된 경우 Pt 박막이 PVDF 표면으로부터 박리 되어 주름 무늬가 형성되었음을 관찰 할 수 있다. 그러나 이온 조사량이 5×10^{15} ions/cm² 이상 조사된 시료의 경우 주름 무늬는 관찰되지 않았으며 금속 막의 표면이 갈라지는 형태의 무늬를 관찰 할 수 있었다. 이러한 표면의 갈라짐은 열팽창 계수의 차이로 인해 계면에서 발생하는 스트레스를 크랙을 발생시킴으로 스트레스를 완화하기 때문으로 생각되어진다. J. L. Droulas *et al.* [12] 은 다양한 고분자와 금속간의 접합력을 조사하였는데 금속으로서는 Au과 Al을 사용하였고 고분자 재료로서는 폴리에틸렌 (polyethylene:

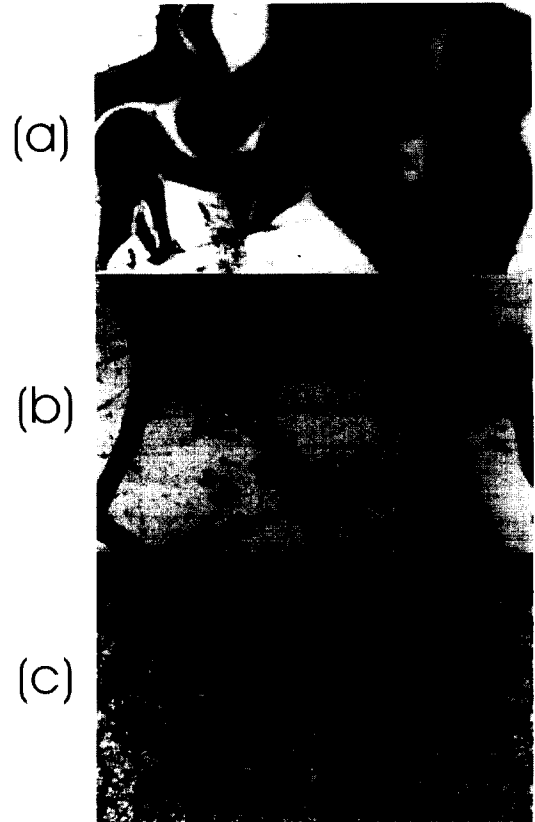


Fig. 7. 위로부터 (a) 처리하지 않은 PVDF, (b) 5×10^{14} ions/cm²으로 처리한 PVDF, (c) 5×10^{15} ions/cm²으로 처리한 PVDF 위에 증착한 Pt를 100°C의 끓는 물에서 2시간 동안 넣어 두었다가 꺼낸 후 표면을 관찰한 현미경 사진.

PE), 폴리스타일렌(polystyrene: PS), 폴리에스터(polyethylene terephthalate: PET), 폴리에터에테르케톤(poly ether ether ketone: PEEK), 그리고 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol: PVA)을 이용하였다. PE는 단순히 C와 H로 구성되어있으며 페닐 그룹을 포함하고 있지 않다. 반면 PS는 C와 H로 구성되어 있는 반면 페닐 그룹을 포함하고 있다. PET와 PEEK, 그리고 PVA의 경우 극성 그룹을 포함하고 있는데 PET와 PEEK의 경우 카보닐(C=O) 그룹을 PVA의 경우 에터(C-O) 그룹을 포함하고 있다. 그들의 결과에 의하면 결합력은 PE < PP < PS < PET < PEEK < PVA 같은 순으로 극성 그룹을 가지고 있는 경우가 그렇지 않은 경우보다 결합력이 우수함을 보여준다. 이러한 결과는 이온 보조 반응법을 이용하여 처리한 시료가 처리하지 않은 시료에 비해 결합력이 우수함을 설명하여 준다. 앞에서 보듯이 이온 보조 반응

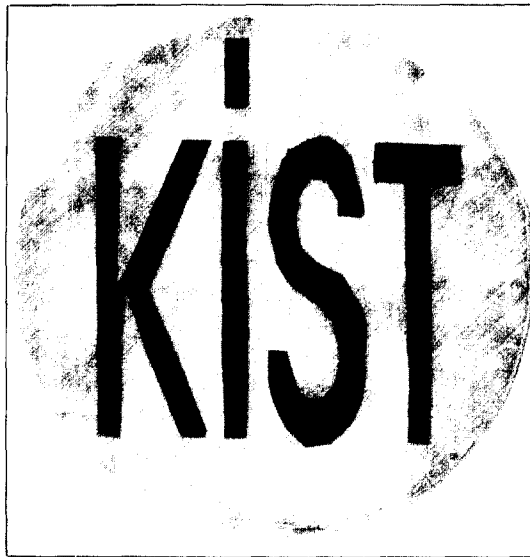


Fig. 8. 이온보조 반응법을 이용하여 처리한 PTFE위에 2000Å의 Cu를 증착한 후 스카치 테이프를 이용하여 접착력을 측정하 사진.

법에 의하여 처리한 시료의 경우 표면에 산소와 관련된 극성그룹의 양이 상당히 증가함을 보여준다. 따라서 고분자 표면에 이러한 산소와 연관된 극성 그룹의 증가는 접착력 향상에 결정적인 역할을 함을 알 수 있다.

Fig. 8은 PTFE의 표면에 KIST라는 모양의 마스크를 씌운 후 이온보조 반응법을 이용하여 처리한 후 전체면적에 1000 Å두께의 Cu 막을 증착 시킨 후 스카치 테이프를 이용하여 peel 테스트 한 결과이다. 그림에서 보듯

이 이온빔을 처리한 부분의 Cu는 떨어지지 않고 남아 있는 반면, 처리하지 않은 부분의 Cu는 전부 떨어져 나가 중앙부분에 KIST라는 글자가 남아 있음을 볼 수 있다. 이러한 접착력의 향상은 앞에서 언급한 산소와 관련된 극성 그룹의 증가로 설명할 수 있으나, PTFE의 경우는 다른 고분자와는 달리 단순히 극성그룹의 증가만으로 설명할 수는 없다. Fig. 9는 이온 보조 반응법 이용하여 처리한 PTFE의 표면의 전자 현미경 사진이다. 그림에서 보듯이 이온 보조 반응법 이용하여 처리한 경우 바늘 모양과 같은 형태의 표면이 관찰되는데, 이러한 형태의 표면을 가지게 될 경우 바늘모양의 기둥들이 그 위에 증착되는 막을 잡아주는 역할을(interlocking) 하게 되어 결합력을 증진 시킬 수 있게 된다. 이온 보조 반응법으로 처리된 PTFE를 에폭시 수지(epoxy resin)을 이용하여 접착하고 접착강도를 측정하였을 경우 접착강도는 산소 분위기에서 Ar^+ 이온을 이용하여 개질한 경우가 단순히 Ar^+ 이온만을 이용하여 개질한 경우보다 20% 이상 향상되었다[13]. 즉 산소분위기에서 이온빔 처리한 경우 접착력의 향상은 단순히 interlocking에 의해서만 증가한다고 설명하기 힘들다. 따라서 Cu/PTFE의 경우 접착력의 증가는 표면에 친수성기의 형성과 interlocking에 의한 증가로 설명 할 수 있다.

4. 결 론

고분자를 이온 보조 반응법에 의하여 처리 할 경우 접착각이 낮아지고 표면에너지는 증가하였다. 표면에너지

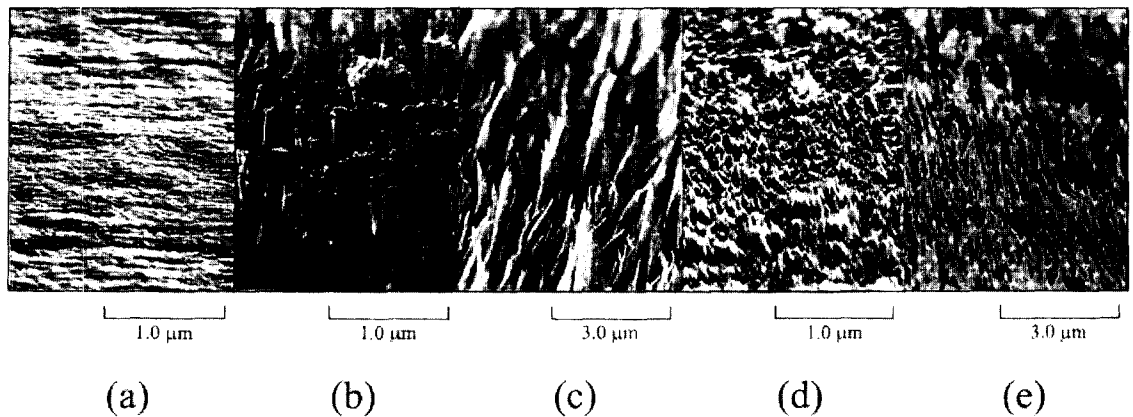


Fig. 9. 이온을 이용하여 개질한 PTFE의 표면 SEM 사진 (a) 처리하지 않은 PTFE의 표면 (b) Ar^+ 이온만을 이용하여 1×10^{16} ions/cm² 처리한 PTFE의 표면 (c) Ar^+ 이온만을 이용하여 1×10^{17} ions/cm² 처리한 PTFE의 표면 (d) 산소 분위기에서 Ar^+ 이온을 이용하여 1×10^{16} ions/cm² 처리한 PTFE의 표면 (e) 산소 분위기에서 Ar^+ 이온을 이용하여 1×10^{17} ions/cm² 처리한 PTFE의 표면.

지의 경우 dispersion force의 증가에 의해서가 아니라 polar force의 증가로 인해 증가하였으며 XPS를 이용하여 개질된 PC, PVDF, PTFE의 표면을 조사하여 본 결과 C-O, C=O 그리고 (C=O)-O 와 같은 극성 그룹들이 형성 되었음을 알 수 있었다. 그리고 전체적인 산소의 양도 증가 되었음을 알 수 있었다. 고분자 표면에 이러한 극성 그룹의 증가는 접촉각과 표면 에너지와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다. 금속과 고분자사이의 접착력을 조사하여 본 결과 접촉각도는 접촉각과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었고 이러한 접착력의 증가는 극성 그룹과 금속간의 상호작용에 의한 것으로 극성그룹이 증가할수록 접착력은 증가하게 된다. PTFE의 경우 기존의 고분자와는 다르게 이온을 조사할 경우 표면에 마이크로 정도의 크기를 갖는 바늘모양의 기둥이 형성되게 되며 이러한 표면의 형태 변화와 극성 그룹의 형성을 통하여 금속과의 접착력이 증가하게 된다.

참고문헌

1. J. L. Droulas, Y. Jugnet, and T. M. Due, *Metallized plastics 3* edited by K. L. Mittal and J. R. Susko, Plenum press, NewYork, (1989) pp. 303-318.
2. S. K. Koh, K. D. Pae, and R. Caracciolo, "Improving Adhesion between Thin Chromium Film and Polyimide Substrate by Ar⁺ irradiation", *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 558(1992).
3. A. Chenite, A. Selmani, and A. Yelon, "X-ray photoelectron spectroscopy investigation of interfacial interactions in the Cr/BPDA-PDA and Ti/BPDA-PDA systems", *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 513 (1994).
4. Lj. Atanasoska, S. G. Anderson, H. M Meyer III, Z. Lin and J. H. Weaver. "Aluminum/polyimide interface formation: An x-ray photoelectron spectroscopy study of selective chemical bonding", *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 3325 (1987).
5. S. R. Forest. M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, T. Venkatesan and A. E. Lovinger, "Large conductivity changes in ion beam irradiated organic thin films", *Appl. Phys. Lett.* **41**, 708 (1982).
6. J. S. Cho, W. K. Choi, K. H. Kim, H-J Jung, and S. K. Koh, "Change of Wettability and Surface Energy of Polymer by keV Ar⁺ ion irradiation", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **396**, 341 (1996).
7. J. S. Cho, W. K. Choi, K. H. Yoon, H-J. Jung and S. K. Koh, "Effect of oxygen gas on polycarbonate surface in keV energy Ar⁺ ion irradiation". *J. Mat. Res.* **12**, 277 (1996).
8. S. K. Koh, W. K. Choi, J. S. Cho, and H-J. Jung, "Improving wettability of polymethylmethacrylate by Ar⁺ ion irradiation in oxygen environment", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **354**, 345 (1996).
9. S. C. Park, H. J. Jung, and S. K. Koh, "Chemical reaction between polymer (PC, PMMA, AND PET) and oxygen gas during Ar⁺ irradiation" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **396**, 347 (1996).
10. W. K. Choi, S. K. Koh and H-J. Jung, "Surface chemical reaction between polycarbonate and kilo-electron-volt energy Ar⁺ ion in oxygen environment", *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 2366 (1996).
11. G. Yamauchi, J. D. Miller, H. Saito, K. Takai, H. Takazawa, and T. Ueda, "The Wetting Characteristics of PTFE Particulate Composites", *Materials Transactions, JIM* **37**, 721 (1996).
12. J. L. Droulas, Y. Jugnet, and T. M. Due, *Metallized plastics 3* edited by K. L. Mittal and J. R. Susko, Plenum press, NewYork, (1989) pp. 123-140.
13. S. K. Koh, J. W. Seok, S. C. Choi, W. K. Choi, and H-J. Jung, "Enhancing adhesion between metals or epoxy and polytetrafluoroethylene by ion assisted reaction", *J. Mat. Res.* **13**, 1363 (1998).