

이온보조반응에 의한 금속과 불소계 고분자의 접착력 증진

한 성*** · 조준식*** · 최성창* · 윤기현** · 고석근*

*한국과학기술연구원 박막기술연구센터, **연세대학교 세라믹공학과
(1999년 9월 10일 접수)

Adhesion improvement between metals and fluoropolymers by ion assisted reaction

Sung Han,*** Jun-Sik Cho,***, Sung-Chang Choi,* Ki Hyun Yoon,** and Seok-Keun Koh*

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

**Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Sudaemoon-Gu, Shingheon-Dong, Seoul 120-749, Korea
(Received September 10, 1999)

요 약 - 반응성 산소 분위기에서 불소계 고분자에 1 keV 아르곤 이온을 조사하였다. 이온 조사에 의하여 발생한 free radical과 산소 기체와의 화학 반응에 의하여 표면에 $-(C-O)-$, $-(C=O)-$, $-(C=O)-O-$ 등의 친수성 작용기가 생성되었으며 PVDF에 대한 물의 접촉각은 75°에서 31°로 감소하였다. 그러나 이온 조사량이 큰 경우 고분자 표면에 탄화 상이 형성됨으로써 접촉각은 다시 65°로 증가하였다. PTFE에 대한 접촉각은 초기에 감소하였다가 표면 거칠기가 급격히 증가함에 따라 접촉각은 더욱 크게 나타났다. 이온 조사에 의하여 표면에 형성된 극성 작용기에 의해 PVDF와 Pt의 접착력은 급격히 증가하였으며 이는 산-염기 상호작용 때문이다. PTFE와 Cu의 경우, 극성 작용기와 금속간의 화학적 결합에 의하여 접착력이 크게 증가하였다.

Abstract - Polyvinylidene fluoride and Polytetrafluoroethylene have been irradiated by 1 keV Ar⁺ ion beam in an O₂ environment. Hydrophilic functional groups (such as $-(C-O)-$, $-(C=O)-$, $-(C=O)-O-$ and so on) were formed on fluoropolymers. Contact angles of water to PVDF were reduced from 75° to 31°. Re-increase of contact angle was originated from carbonization phase in case of high dose irradiation above 1×10^{16} Ar⁺/cm². Contact angles to PTFE decreased at low dose irradiation and were exaggerated to about 140° due to cone type surface at high dose irradiation. Hydrophilic functional groups have played an important role on adhesion between metal and fluoropolymers by acid-base interaction and chemical bond formation. Adhesion of Pt/PVDF was enhanced by acid-base interaction because Pt is inert metal. Chemical bond formation between Cu and PTFE could enlarge the adhesion strength of Cu/PTFE.

1. 서 론

불소계 고분자는 우수한 내화학적 특성과 전기적 성질 그리고 내열성 때문에 주목을 받아왔으며 많은 연구가 진행되어 왔다 [1-8]. Polytetrafluoroethylene (PTFE)와 Polyvinylidene fluoride (PVDF)의 표면 에너지는 각각 22.6, 36.5 dyne/cm의 낮은 값을 가지고 있으므로 척수적인 표면 성질과 접착이 어려운 특성을 나타낸다 [9]. PTFE의 경우, 고주파 영역에서의 우수한 절연성에도 불구하고 Cu 또는 Al 등의 반응성 금속마저도

접착이 되지 않기 때문에 sodium naphthalene으로 표면을 화학적으로 부식하여 극성 작용기를 형성시키거나 [10] 기계적으로 interlocking을 증가시키기 위해 표면을 기계적으로 연마하여 왔다 [11]. 또한, PVDF위의 Al이나 Cu와 같은 반응성 금속은 전극으로 사용하기에 적합한 접착력을 나타내지만 Pt 또는 Au와 같은 불활성 금속은 접착이 되지 않고 박막이 고분자에서 박리되기 때문에 전극으로서 활용되지 못하였다.

고분자와 금속간의 접착력을 증가시키기 위하여 plasma 처리법 [12], 고에너지 이온빔 조사법 [13], 화학

적 처리법 [10], UV-Ozone [14] 등을 이용한 방법이 연구되어 왔다. 그러나 이러한 방법들은 결합 파괴, 탄화 현상, 가교 형성 등의 문제점을 나타내었으며 표면에 결합을 최소화하는 새로운 방법이 요구되었다. 이전의 연구에서 [15] 저에너지 이온빔에 의한 free radical 형성과 반응성 기체의 결합을 이용하여 우수한 젖음성과 접착력이 크게 개선되는 방법을 연구하였고 Polycarbonate, Polymethylmethacrylate, Polystyrene, Polyethyleneterephthalate, polypropylene 등의 고분자에 대하여 우수한 결과를 창출하였다 [16-19]. 이온 보조 반응법의 장점으로서 우수한 젖음성, 크게 개선되는 접착력 외에도 재현성이 뛰어나고 처리 장치 가격이 낮으며 대면적의 처리가 가능한 것 등이 있다.

본 논문에서는 PTFE와 PVDF의 표면에 이온빔을 조사한 후, 형성된 free radical과 반응성 기체인 산소와의 반응에 의하여 생성된 친수성 작용기 종류와 양을 분석하고 표면 개질된 고분자 위에 금속을 증착하고 접착력을 평가하였다. 표면 거칠기와 표면의 화학적 상태가 접착력에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

실험 재료로서는 상용으로 사용되는 polyvinylidene-fluoride [PVDF; Pennwalt. Co. $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$] 그리고 polytetrafluoroethylene [PTFE; Hanwha Chem. Co. $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$]등을 선택하였고 각각의 시편을 $40\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.045, 0.5\text{ mm}$ 로 잘라내어 세척하였다. 세척 방법으로서 처음에 Dry N_2 기체를 이용하여 흡착된 큰 불순물을 제거하고 삼차 증류수, 에탄올 (Baker Co. 99%; GR), 삼차 증류수의 순서로 초음파 세척기에서 5분간씩 표면 세척을 수행하였다. 이후 Tetrachloroethylene(TCE; Baker Co. 98.5%; GR) 용액에서 10분간 표면의 비극성 불순물을 제거하고 삼차 증류수에서 10번 세척을 수행한 후 다시 Isopropanol (Baker Co. 99%; GR)에서 표면에 흡착된 산소를 제거하였다. 최종적으로 삼차증류수에서 세척하고 Dry N_2 기체를 이용하여 건조한 후 진공조에 위치시켰다.

본 실험에 사용된 이온원은 cold hollow cathode ion source로서 지름 5cm의 볼록 grid가 사용되었다. 형성된 고분자 표면에 이온빔을 조사하기 위하여 기본 진공을 5×10^{-6} Torr까지 만든 후 아르곤 기체 (99.99%)의 주입 속도를 분당 4 ml씩 이온원으로 공급

하고 초기 방전을 300 V, 50 mA에서 일으킨 후 분당 1.5 ml씩으로 감소시켰다. 방전 전압 V_D 와 방전 전류 I_D 를 각각 400 V, 300 mA에서 이온을 발생시켰으며 인출 전압 및 가속 전압(V_T)을 인가하여 이온빔을 발생시켰다. 이온의 에너지가 1 keV로 고정되도록 이온빔 전압 V_B 을 1 kV로 하였으며 실험 중에 최종 이온 전류 밀도의 미세 변화는 방전 전압과 방전 전류를 이용하여 제어하였다. 이온 전류 밀도는 Faraday cup을 이용하여 측정하였으며 이온 충돌에 의한 secondary electron이 개입되는 것을 막기위해 -24 V를 인가하였다. 이온 도달량을 1.0×10^{14} Ar^+/cm^2 에서부터 1.0×10^{17} Ar^+/cm^2 으로 변화시켜 가며 제어하였다. 질량 흐름 제어기 (Mass Flow Controller; MFC Sierra Co.)를 이용하여 산소 주입 속도가 0에서 8 ml/min이 되도록 제어하였다. 또한 이온빔의 편차가 5% 이하가 된 영역에 시편을 동시에 4개 이상 위치시켰다.

IAR 처리가 된 고분자 표면의 에너지와 젖음성 (wettability)을 연구하기 위하여 접촉각 측정기(Tantec Co.; Cam-micro)를 사용하여 각각의 접촉각 (θ)을 측정하였다. 이온 조사에 고분자 표면의 화학적 변화와 친수성기를 연구하기 위하여 표면의 결합상태를 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS; Perkin Elmer PHI5700ESCA)로 분석하였다. PTFE는 $\text{Al}_{K\alpha}$ line ($h\nu = 1456.6\text{ eV}$)을 조사하였으며 PVDF는 $\text{Mg}_{K\alpha}$ line ($h\nu = 1253.6\text{ eV}$)을 조사하였다. 에너지 분석기의 통과 에너지(pass energy)는 survey scan과 narrow scan의 경우, 각각 187.85와 23.50 eV이었다. XPS 진공조의 기본 진공은 1.0×10^{-10} Torr이었고 XPS spectra를 얻을 때의 진공은 2.0×10^{-9} Torr이었다. 각각의 고분자는 부도체이고, 특히 PVDF는 강유전체 고분자이므로 표면의 전하 축적에 의하여 심각하게 peak shift가 일어난다. 그러므로 위치 보정을 위해 Au dot를 이온빔 sputtering으로 100 Å 증착하였다. X-ray를 Au dot에 일부 걸치게 하여 함께 측정함으로써 고분자에 축적된 전하 상태를 정확히 나타내는 Au $4f_{7/2}$ 와 $4f_{5/2}$ 를 이용하여 정확하게 위치 보정을 할 수 있었다. Narrow scan은 Au 4f, C 1s, O 1s, 그리고 F 1s에 대하여 수행하였다. Scan 횟수는 Au는 2회였으며 고분자 구성 원소는 모두 5회씩이었다.

금속 박막 Cu와 Pt는 ion beam sputter를 이용하여 증착하였으며, 이온빔 전압 V_B 은 1.2 kV였으며 증착 속도는 각각 1.0과 1.5 Å/s로 고정시켜 1200 Å과 1000 Å의 두께로 증착하였다. 접착력은 3 M scotch

tape test와 boiling test를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

고분자 표면에 도달한 이온량을 1×10^{15} Ar^+/cm^2 에서 1×10^{17} Ar^+/cm^2 로 조절하여 반응성 산소 기체 분위기에서 개질한 PVDF와 PTFE의 C 1s core level spectra를 그림 1에 나타내었다. 그림 1(a)에서 보는 바와 같이 처리하지 않은 PVDF는 전형적인 $-\text{CF}_2-$ (290.8 eV)와 $-\text{CH}_2-$ (286.2 eV) peak가 나타나고 있다. 개질 전의 PVDF 표면과 비교하여 1×10^{15} Ar^+/cm^2 의 이온으로 조사한 표면의 복잡한 spectrum은 $-\text{CF}_2-$ 의 peak가 감소하고 산소와 관련된 peak, 즉 286 eV와 290 eV 사이에 $-(\text{C}-\text{O})-$, $-(\text{C}=\text{O})-$ 그리고 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 등이 형성되었기 때문임을 알 수 있다. 특징적인 불소 결합의 감소는 아르곤 플라즈마에 의해서 개질된 PVDF 표면 [12]이나 고에너지 이온이 조사된 표면에서 발생함이 보고되었다 [13]. 불소 원자가 한 개 결합된 탄소의 경우와 카르복실기의 탄소의 결합에너지 위치가 비슷하고 또한 산소와 단일 결합을 하는 탄소 원자와 불소가 결합된 탄소에 이웃한 탄소의 결합에너지 위치가 비슷하므로 peak를 분리할 수는 없었으며 또한 개질된 고분자 표면의 molecular potential 변화를 정확히 알 수 없으므로 peak fitting을 수행하지

않았다. 1×10^{16} Ar^+/cm^2 의 이온으로 조사한 PVDF 표면은 심각하게 불소 원자가 감소함을 알 수 있었고 이에 따라 표면의 조성에 산소가 증가하였음을 나타내었다. 이와 같은 XPS 결과는 간접적으로 이온에 의하여 불소 원자가 선택적으로 sputtering되었음을 나타내고 또한 이온에 의하여 형성된 free radical들이 분위기 산소와 반응하여 새로운 극성 작용기를 생성시켰음을 나타내었다. 이러한 불소 원자의 감소와 산소 결합의 증가는 표면에너지 중에서 polar force를 증가시키는 역할을 한다. 그리고 1×10^{17} Ar^+/cm^2 의 이온으로 조사한 표면의 C 1s core level spectrum은 점점 폭이 감소하는데 이러한 결과는 1×10^{15} 또는 1×10^{16} Ar^+/cm^2 에 비하여 산소 결합이 감소하는 것과 관련지어 생각할 수 있다. 초기에 free radical들과 반응하여 생성된 극성 작용기들이 계속되는 이온의 조사에 의하여 결합이 파괴되며 탄화 현상이 일어난다고 생각된다. 이러한 고분자 표면의 열화는 많은 고에너지 이온의 조사와 무거운 이온의 조사를 통하여 충분히 증명되었다 [13]. 이러한 열화는 저에너지 이온의 조사시에 free radical을 형성시키며 반응성 기체와 새로운 작용기를 형성하는데 있어서 적정 범위가 있음을 의미한다.

그림 1(b)에 개질전과 이온량을 1×10^{15} Ar^+/cm^2 에서 1×10^{17} Ar^+/cm^2 로 조절하여 조사한 PTFE 표면의 C 1s core electron spectra를 나타내었다. 개질 전의

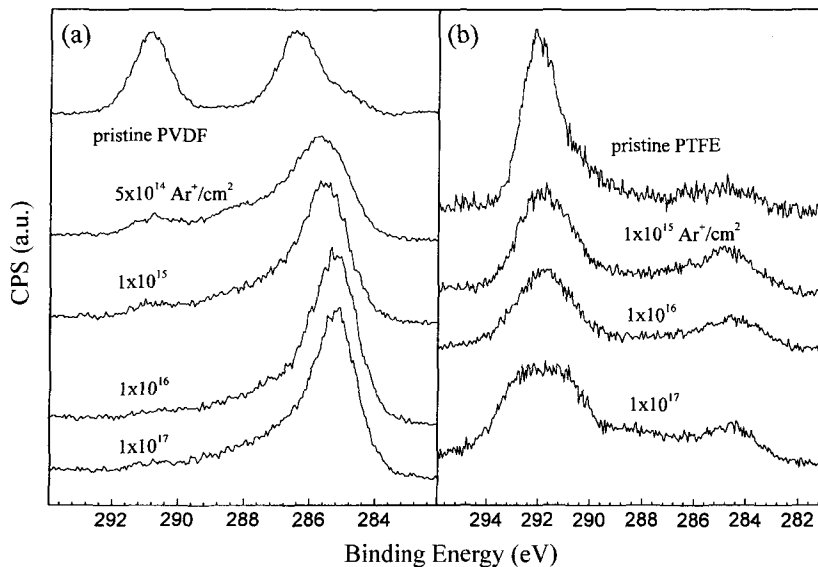


그림 1. 반응성 기체 분위기에서 개질한 PVDF (a)와 PTFE (b)의 이온 조사량에 따른 C1s core level spectra.

PTFE의 경우, 대부분의 탄소는 $-\text{CF}_2-$ 의 상태로 결합되어 있고 일부의 hydrocarbon이 있음을 나타낸다. 이온빔의 조사량을 증가시키에 따라서 불소와 관련된 peak는 점점 넓어지고 있음을 알 수 있다. 이 현상은 이온에 의하여 불소 원자 하나만이 결합된 $>\text{CF}-$ (289.3 eV) 작용기와 탄소간 결합이 끊긴 곳에 불소가 반응하여 만들어지는 $-\text{CF}_3$ 작용기(293.3 eV) 등에 의한 것으로 생각된다. 또한 조사된 이온량이 증가함에 따라 부분적으로 표면에 탄화 현상이 일어나 285 eV 영역에 있는 비정질 탄소의 peak가 증가함을 알 수 있다. 이러한 화학적 상태의 변화는 Ingemarsson [7] 등이 보고한 20 MeV Cl^{4+} 을 PTFE 표면에 조사한 표면 상태와 유사하나 산소 원자와의 반응에 의하여 더욱 복잡한 표면 상태임을 알 수 있다. 이온에 의한 PTFE위의 표면 상태 변화는 여러 연구자들에 의하여 이온이 조사되면 cone 형태의 표면이 형성되고 cross-linking등에 의하여 표면이 활성화 된다고 보고하였다 [6, 8, 20, 21]. PVDF와 PTFE의 XPS spectra를 비교하면 비슷한 구조의 불소계 고분자임에도 불구하고 PVDF는 탄소간의 결합 파괴 보다는 표면의 불소 원자가 심한 선택적 sputtering이 일어나고 PTFE는 탄소 간의 결합이 파괴되어 sputtering 되는 것을 알 수 있다.

고분자의 표면 반응량 및 산소의 화학적 상태를 연구하기 위해 O 1s core level spectra를 그림 2에 나타내었다. PVDF의 경우, 이온 조사량 $1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 에서 표면에 산소가 가장 많음을 알 수 있으며 이상의 이온이 조사된 표면에서는 점차 산소가 감소함을 알 수

있다. 이는 그림 1(a)의 C 1s core level spectra에서의 변화와 일치하는 것으로서 이온조사량에 따라 탄화된 상의 증가에 의한 것임을 알 수 있다. 즉, 불소 결합이 우선적으로 파괴되면서 이웃한 수소가 함께 방출되는 현상에 따라 $-\text{C}^*\text{H}-\text{C}^*\text{F}-$ 결합이 형성되고 이후에 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 이 연속적으로 형성되고 [12] 이러한 이중 결합된 탄소사슬은 안정한상이므로 더 이상의 산화는 표면에서 발생하지 않고 오히려 이온조사량에 따른 탄화상의 증가에 의하여 산소 결합이 감소됨으로 생각된다. PTFE 표면에 형성된 산소 결합은 PVDF의 경우와 동일하게 이온 조사량 $1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 에서 최대를 나타내고 이상의 이온조사량에서 감소함을 알 수 있다. 그러나, PVDF가 안정한 탄소상의 형성에 의하여 산소 결합이 감소한 반면 PTFE는 이온에 의하여 탄소 사슬이 진공 중으로 직접 방출되는 현상에 의한 것으로 생각된다. 즉, PTFE의 탄소 사슬은 $-\text{CF}_2-$ 간의 stereochemical repulsion이 강하게 내부구조에 반영되어 높은 결정성을 나타낸다 [7]. 이러한 강한 반발력 때문에 일부 사슬이 entangled되어 있는 PVDF와는 달리 이온이 조사된 PTFE 표면이 원추 형상이 될 수 있도록 탄소 사슬 자체의 sputtering이 일어남을 알 수 있다. 그러므로 PTFE위에 이온조사량 $1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 에서 형성되었던 산소 결합들이 위치하는 탄소 사슬의 일부가 이온조사량의 증가에 따라 sputtering되어 짐을 알 수 있다.

고분자 표면에 도달한 이온양에 따라 개질한 PVDF와 PTFE의 접촉각을 그림 3에 나타내었다. 그림 3의

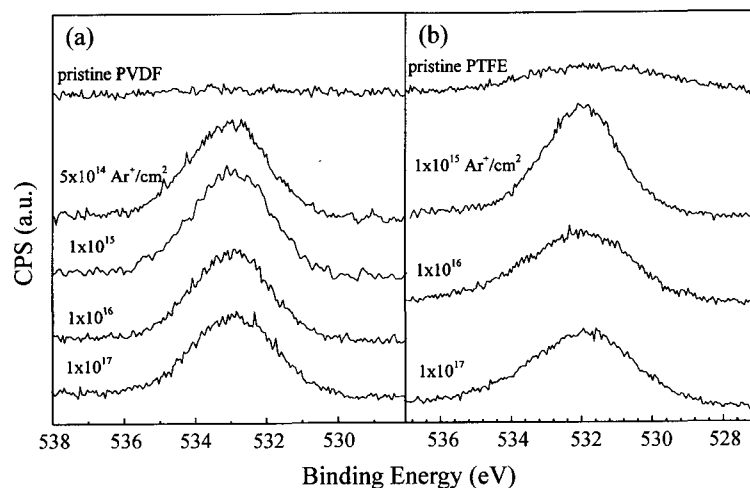


그림 2. 반응성 기체 분위기에서 개질한 PVDF (a)와 PTFE (b)의 이온 조사량에 따른 O1s core level spectra.

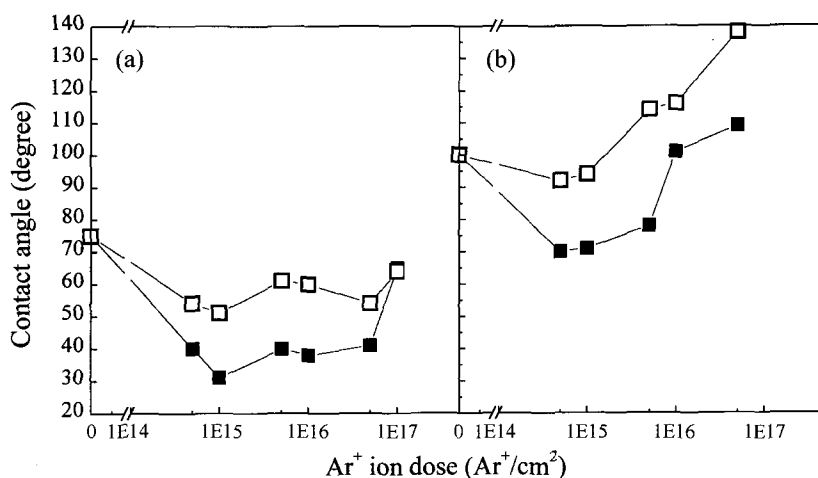


그림 3. 반응성 기체 분위기에서 개질한 PVDF (a)와 PTFE (b)의 물에 대한 접촉각 변화(open symbol; 산소 분위기 없이 이온 조사, solid symbol; 산소 분위기에서 이온 조사).

(a)에 보는 바와 같이 산소 분위기 없이 아르곤 이온만으로 개질한 PVDF의 물에 대한 접촉각이 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 표면의 오염 물질이 제거되거나 또는 남아있는 free radical이 공기중의 산소 등과 반응하여 일부의 극성 작용기 등을 만들었기 때문이다. 산소 분위기에서 개질한 PVDF는 1×10^{15} Ar⁺/cm²에서 접촉각이 급격히 감소하여 75°에서 31°까지 감소하였다. 이러한 접촉각의 감소는 그림 2의 XPS spectra에서 보는 바와 같이 이온빔에 의하여 형성된 $-(C-O)-$, $-(C=O)-$ 그리고 $-(C=O)-O-$ 등의 새롭게 형성된 극성 작용기에 의하여 표면에너지가 증가하였기 때문임을 알 수 있다. 1×10^{16} Ar⁺/cm² 이상의 이온이 조사된 PVDF의 물에 대한 접촉각은 증가하는데 이는 그림 2(a)에서 보는 바와 같이 탄화된 상의 증가와 표면에 형성되었던 극성 작용기가 파괴되었기 때문이다. 그림 3(b)에 나타난 PTFE의 물에 대한 접촉각은 1×10^{15} Ar⁺/cm²까지 감소하다가 이후에 증가하는데 이러한 현상은 앞에서 논의한 PTFE의 sputtering과 연관이 있는 것으로서 1×10^{15} Ar⁺/cm² 이하의 이온조사량에서는 극성 작용기의 형성으로 접촉각이 일부 감소하지만 조사된 이온량이 증가함에 따라 극성 작용기 형성과는 별도로 접촉각이 증가함을 알 수 있다. 척수성 표면은 표면 거칠기에 비례하여 더욱 척수성이 되므로 PTFE의 경우, 접촉각이 조사된 이온량에 따라 급속히 증가하는 것으로 생각된다. 그리고 $-CF_3$ 같은 척수성기가 일부 생성 되는 것도 영향을 주는 것으로 생각된다.

PVDF는 수소 또는 불소를 쉽게 산소가 치환함으로써 극성 작용기가 생성되지만 PTFE는 탄소간 결합이 파괴되고 sputtering이 심하게 일어나므로 극성 작용기의 형성은 조사된 이온량이 적은 경우에 한해서 일어난다고 할 수 있다.

그림 4에 개질전과 개질후의 PVDF위에 Pt 박막을 1000 Å 증착한 후, 끓는 물에 4시간 동안 담근 후의

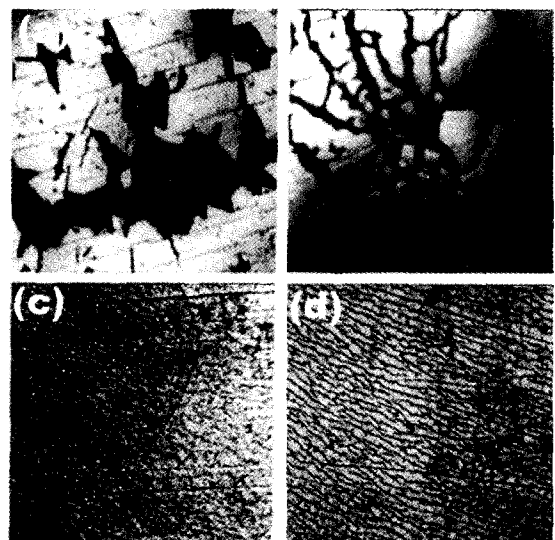


그림 4. 개질전과 개질후의 PVDF위에 Pt 박막을 1000 Å 증착한 후, 4시간 동안 boiling test를 한 Pt 박막의 사진들. (a) pristine PVDF, (b) 5×10^{14} , (c) 1×10^{15} , (d) 1×10^{17} Ar⁺/cm².

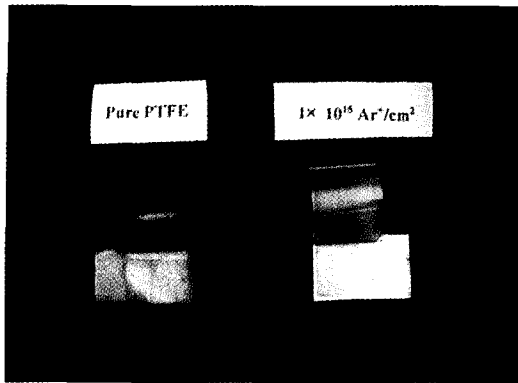


그림 5. 개질전과 $1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 의 이온 조사량으로 개질된 PTFE위에 증착한 Cu 박막의 3M Scotch tape test후의 사진.

표면 상태를 광학 현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다. boiling test는 용매가 계면에 파고들어 가는 것과 온도 변화에 대하여 열팽창 계수의 차이로 발생하는 막의 상태를 이용하는 분석법이다. 그림 4의 (a)에서 개질전의 PVDF위에 형성된 Pt 막은 박리 현상이 일어났음을 알 수 있다. 이러한 현상은 박막과 기판간의 접착력이 나쁜 경우에 발생하는데 이러한 전면적인 Pt 박막의 박리는 접착력이 좋지 않음을 의미한다. 그림 4(b)에서 $5 \times 10^{14} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 로 조사된 표면위의 Pt 박막은 박리된 면적이 감소하였으므로 접착력이 증가하였음을 알 수 있다. 이에 비하여 그림 4(c)에서 $1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 로 조사된 표면 위의 Pt 박막은 박리 현상 대신에 crack propagation으로 스트레스 이완 방식이 변화하였음을 알 수 있다. 박막과 기판간의 접착력이 물의 침투를 막을 수 있도록 충분히 크고 열팽창 계수의 차이가 박막에 crack이 형성되게 함으로써 이러한 현상이 발생한다 [22]. 이러한 접착력의 증가는 극성 작용기가 금속과 산-염기 작용을 하기 때문이다. $1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 이상으로 조사된 표면 위의 Pt 박막은 모두 crack이 진행된 상태를 보이므로 접착력이 향상되었음을 알 수 있다. 그리고, 조사된 이온량에 따라 crack 밀도와 진행 형태가 변화하나 이러한 현상은 더욱 체계적인 연구가 필요하다.

그림 5에 개질전과 개질후의 PTFE위에 증착한 Cu 박막의 3M Scotch tape test후의 사진을 나타낸 것이다. 개질전의 PTFE위에 증착된 Cu 박막은 전면적에 걸쳐서 tape에 의해 벗겨짐을 알 수 있다. 그러나 이온량 $1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 로 조사된 PTFE위에 증착된 Cu

박막은 tape에 의하여 일부도 벗겨지지 않았다. 이러한 이유는 앞에서 논의한 극성 작용기가 산-염기 작용과 더불어 강한 화학적 결합을 하기 때문이다. 또한 $1 \times 10^{17} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 의 이온이 조사된 PTFE 위의 Cu 박막은 이전의 논문에서 언급한 바와 같이 겹쳐 보였는데 [23] 이는 cone 또는 filament 형태의 표면이 만들어지기 때문에 빛이 난반사 되는 것이 이유이다. 이러한 심한 표면 거칠기는 interlocking 등에 의해 접착력을 증진시켰다. 그러나, 표면 형상이 크게 변화하지 않는 조건인 $1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 로 조사된 PTFE 표면도 이온에 의한 free radical과 분위기 산소의 반응에 의하여 생성된 극성 작용기들에 의하여 활성화되어 금속 막이 벗겨지지 않으므로 산업적 측면에서 더욱 가치가 있다.

4. 결 론

접착력이 낮은 불소계 고분자에 반응성 기체 분위기에서 1 keV의 아르곤 이온으로 조사한 결과 금속 박막과의 접착력을 증진시킬 수 있었다. PVDF위의 Pt 박막의 경우, 표면에 형성된 극성 작용기의 산-염기 상호 작용 때문이다. PTFE의 경우, 많은 이온량이 조사된 것은 표면의 심한 거칠기 때문이며 거칠기 변화가 크지 않은 $1 \times 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ 이 조사된 PTFE위의 금속 박막은 화학적 결합과 산-염기 작용에 의하여 접착력이 증진되었다. PVDF의 경우, 차세대 sonar 등에 부식에 강한 불활성 금속을 사용할 수 있고 PTFE의 경우, 차세대 고주파 소자의 기판으로 사용 가능성을 보인다.

참고문헌

- [1] M. A. Goulb, T. Wydeven, and R. D. Cormia, *Polymer* **30**, 1571 (1989).
- [2] N. Betz, E. Petersohn, and A. L. Möel, *Nucl. Instrum. Meth.* **B116**, 207 (1996).
- [3] D. R. Wheeler and S. V. Pepper, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**(3), 442 (1982).
- [4] M. A. Goulb and R. D. Cormia, *Polymer* **30**, 1576 (1989).
- [5] L. Torrisi, C. Ciavola, G. Foti, and R. Percolla, *Nucl. Instrum. Meth.* **A382**, 361 (1996).
- [6] J. S. Sovey, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**(2), 813 (1979).
- [7] P. A. Ingemarsson, M. P. Keane, and U. Gelius, *J. Appl. Phys.* **66**(8), 3548 (1989).
- [8] R. Michael and D. Stulik, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4**(4)

- 1861 (1986).
- [9] S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, 1982
- [10] D. Dwight and W.M. Riggs, *J. Colloid Interface Sci.* **47**, 650 (1974).
- [11] M. Brenman and Ch. H. Lerchenthal, *Polym. Eng. Sci.* **16**(11), 747 (1976).
- [12] M. D. Duca, C. L. Ploscaunu, and T. Pop, *polymer Degradation and Stability* **61**, 65 (1998).
- [13] L. Torrisi and R. Percolla, *Nucl. Instrum. Meth. B***117**, 387 (1996).
- [14] B. M. Callen, M. L. Ridge, S. Lahooti, A. W. Neumann, and R.S.N. Sohdi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A13** 2023 (1995).
- [15] S.-K. Koh, W.-K. Choi, J.-S. Cho, S.-K. Song, and H.-J. Jung, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **354**, 345 (1995).
- [16] W.K. Choi, S.K. Koh, and H.J. Jung, *J. Vac. Sci. and Tech.* **A14**, 2366 (1996).
- [17] J. S. Cho, W. K. Choi, K. H. Yoon, H-J. Jung, and S. K. Koh, *J. Mater. Res.* **12**(1), 277 (1997).
- [18] S. K. Koh, S. K. Song, W. K. Choi, S. N. Han, and H. J. Jung, *J. Mater. Res.* **10**(9), 2390 (1995).
- [19] S. C. Choi, S. Han, W. K. Choi, H.-J. Jung, and S. K. Koh, *Nucl. Instrum. Meth. B***152**, 291 (1999).
- [20] C. A. Chang, J. E. E. Baglin, A. G. Schrott, and K. C. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **51**(2), 103 (1987).
- [21] M. J. Mirtich and J. S. Sovey, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**(2), 809 (1979).
- [22] S. Han, S.C. Choi, W.-K. Choi, H.-J. Jung, K. H. Yoon, and S. K. Koh, *J. Mater. Sci. Lett.* **18**, 509 (1999).
- [23] J. S. Cho, W.-K. Choi, S.-K. Koh, and K. H. Yoon, *J. Vac. Sci. Technol.* **B16**(3), 1110 (1998).