[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 16, No. 6 (2006)

질소와 암모니아 존재하에서 1 keV 에너지의 알곤과 수소 이온 조사에 의한 PTFE(polytetrafluoroethylene)의 표면형상 변화연구

유대환† · 김기환 · 강동엽 · 김중수 · 고석근 · 김현주*
R&D center, ㈜피앤아이, 서울시 중랑구 상봉동 485번지 신내테코노타운 405호
*충주대학교 교양과정부 충북 충주시 이류면 검단리 123

Surface Modification of Polytetrafluoroethylene by 1 keV Argon and Hydrogen Irradiated in Nitrogen and Ammonia Gas Environment

Dae Hwan Yeu†, Ki Hwan Kim, Dong yeob Kang, joongsoo Kim, Seok Keun Koh and Hyunjoo Kim*
P&I Corp, Shinnae Technotown #405, 485, Sangbong-Dong, Jungrang-Gu, Seoul, 131-221, Korea
*School of Liberal Arts, Chungju National University, 123 Geomdan-ri, Iryu-myeon, Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea

(2006년 5월 15일 받음, 2006년 6월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Polytetrafluoroethylene (PTFE) surface was modified for improving hydrophilicity by ion irradiation in environmental gas of N_2 and NH_3, respectively. The water contact angle onto the PTFE surface increased from 104° to over 140° by Ar ion irradiation in N_2 gas. In the case of NH_3 as environmental gas, there were a slight increase of contact angle from ion dose of 1×10^{15} to 5×10^{15} ions/cm^2, and its dramatic decrease to the value of 35° at the conditions of ion dose higher than 1×10^{16} ions/cm^2. It was found from SEM results that the surface morphology of PTFE was changed into one with filament structure after Ar ion irradiation in N_2 gas environments. On the contrary, Ar ion irradiation in NH_3 gas condition induced the PTFE surface with network structure. Hydrogen ion irradiation resulted in a little change of PTFE surface morphology, comparing with the case of Ar ion irradiation. The water contact angle of hydrogen ion irradiated PTFE surface in reactive gas decreased with increment of ion dose. Hydrogen ion irradiation could improve hydrophilicity with little change of surface morphology. It might be considered from FT-IR results that the improvement in wettability of PTFE surface by ion irradiation in N_2 and NH_3 gases could be due to the hydrophilic groups of NHx bonds.

Key words PTFE, Ion beam modification, hydrophilicity, NH_3.

1. 서 론

PTFE(polytetraethylene)는 화학약품에 대한 높은 안정성, 높은 열적 안정성, 낮은 마찰계수, 낮은 유전율을[1] 가지고 있어 새로운 기판 소재로 주목받고 있다. 그러나 다른 물질과의 낮은 접착력으로 인하여 기판소재로 활용하는데 많은 제약을 받고 있다. PTFE 표면의 특성을 변화시켜 다른 물질과의 접착력을 향상시키기 위한 다양한 방법들이 연구되고 있다. 이러한 연구들로는 반응성 기체 존재하에서 이온빔을 이용한 표면 처리 방법, UV 레이저를 조사하는 방법, 전자 조사 방법, 플라즈마를 통한 진공UV(VUV) 처리 방법, 화학적 표면 처리 방법 등이 진행되어 왔다.[2-7] 이러한 방법들은 표면 거칠기의 증가가 수반되는데 거칠기의 증가는 물과의 접촉각을 증가시키며 표면에 증착되는 금속층과의 결합면적을 증가시켜 접착력을 향상시킨다.[8] 이러한 표면 거칠기의 증가를 수반하는 표면 처리방법들은 점차 요구되고 있는 미세패턴이 필요한 기판재료를 만드는데 제한을 주므로 표면 거칠기의 증가를 억제하고 접착력을 향상시키는 표면 처리 방법이 요구된다.

본 실험실에서는 PTFE 표면의 특성을 변화시키기 위하여 이온보조반응법을 사용하고 있다. 이온보조반응법을 이용하여 PTFE를 표면 처리하여 PTFE의 표면 구조, 물에 대한 접촉각, 표면 특성에 대한 연구결과를 발표하였으며,[9] 이온빔 기술을 통하여 PTFE의 기계적, 물리적, 화학적 특성과 이온빔이 유발하는 표면형상변화에 대한 연구를 계속하고 있다. 본 연구에서는 이온빔의 이온 조사량과 알곤과 수소 이온빔, 반응성 기체인 질소와 암모니아에 의한 PTFE의 표면 구조, 접촉각, 표면 특성을 확인하고 반응성 기체로 암모니아를 사용하였을 때 나타나

†E-Mail : f5tpph@plasma-ion.com

는 특징적인 net-structure가 생성되는데 미치는 인자들에 대해서 알아보고자 한다.

2. 실험 방법

두께 2 mm인 시판용 PTFE(한미산업)를 30×30 mm 크기로 잘라 실험에 사용하였다. 시료는 알코올로 씻은 후 아세톤에서 초음파 세척하였으며 모든 시료는 100°C 오븐에서 잔류 용매를 제거하여 사용하였다. 5 cm 직경의 grid type cold hollow cathode ion gun을 사용하여 알곤과 수소 이온빔으로 표면을 처리하였다. 상온에서 시료 표면에 반응성 기체로 질소와 암모니아 가스를 불어 넣어주며 1 keV의 이온빔 전압으로 알곤과 수소 이온빔을 사용하여 PTFE 시료표면에 조사하였다. 이온조사량은 이온빔 전류와 조사 시간으로 조절하였으며, 이온빔 전류는 Faraday cup을 이용하여 측정하였다. 이온 조사량은 1×10^{15}, 5×10^{15}, 1×10^{16}, 5×10^{16}, 1×10^{17} ions/cm^{2}로 변화시켜 실험하였다.

PTFE 표면의 친수성변화를 측정하기 위하여 Contact Anglemeter(Cam Micro, Tantec)를 사용하여 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 각 처리 조건에서 이온빔 조사 후 PTFE 표면형상변화를 확인하기 위해서는 SEM(scanning electron microscopy, Hidachi s420)을 사용하였다. 시료 표면에 형성된 화학 결합과 친수성 작용기들을 확인하기 위하여 FT-IR(Infinity IR 60AR spectrometer, Thermo Mattson) 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 친수성

Fig. 1은 1 keV에서 질소와 암모니아 반응성 기체를 공급하면서 알곤 이온빔을 사용하여 PTFE를 표면처리 하였을 때의 접촉각의 변화이다. 알곤 이온빔을 사용하여 PTFE표면을 조사하였을 때 질소 존재하에서는 이온 조사량의 증가에 따라 접촉각이 104°에서 140°로 증가하였다. 암모니아 존재하에서는 이온 조사량이 5×10^{15} ions/cm^2 일때는 접촉각이 약간 증가하나 1×10^{16} ions/cm^{2}에서부터 감소하기 시작하여 1×10^{17} ions/cm^{2}에서는 35°까지 감소하였다. 질소를 사용하였을 경우는 이미 보고된 바와 같이 기체를 사용하지 않거나 산소 존재하에서 알곤 이온빔을 사용하여 PTFE 표면을 조사한 경우처럼 이온 조사량의 증가에 따라 접촉각 또한 증가하였다.[9] 그러나, 암모니아를 사용하였을 경우는 알곤 이온빔의 이온 조사량 증가에 따라 접촉각의 감소가 나타났다. 일반적으로 표면의 접촉각에 영향을 미치는 두가지 인자는 표면의 형상과 표면의 화학적 상태이다. 동일한 화학적 상태를 지닌 표면에서, 표면의 거친 정도에 따라 친수성은 증대되거나 감소될 수 있다. 표면 거칠기가 접촉각의 증가로 나타나는 현상은 이전 보고된 연구결과인 산소 존재하에서 알곤 이온빔 조사의 경우에서 보여지는 Lotus effect와 같은 현상이다. 화학적 상태의 영향을 살펴보면, 표면에 친수성 작용기가 많이 형성될수록 친수성이 증대되며, 친수성 작용기가 존재하지 않는 표면의 경우, 발수특성을 나타내며, 이로 인해 타 물질과의 접착성이 좋지 못한 특성을 갖는다. 본 연구결과에서 접촉각 변화를 통하여 다음과 같은 사실을 유추해 볼 수 있다. 이온조사량의 증가에 따라 접촉각이 증가한 질소와 알곤 이온빔을 사용한 경우는 이전 연구 결과와 동일한 거칠기가 부여됨으로써 Lotus effect가 나타난 것으로 판단된다. 동일한 알곤 이온빔을 사용하면서, 반응성 기체를 질소에서 암모니아로 변경한 경우는 거칠기에 의한 접촉각 증대 효과보다 표면의 친수성 작용기에 의한 접촉각 감소효과가 보

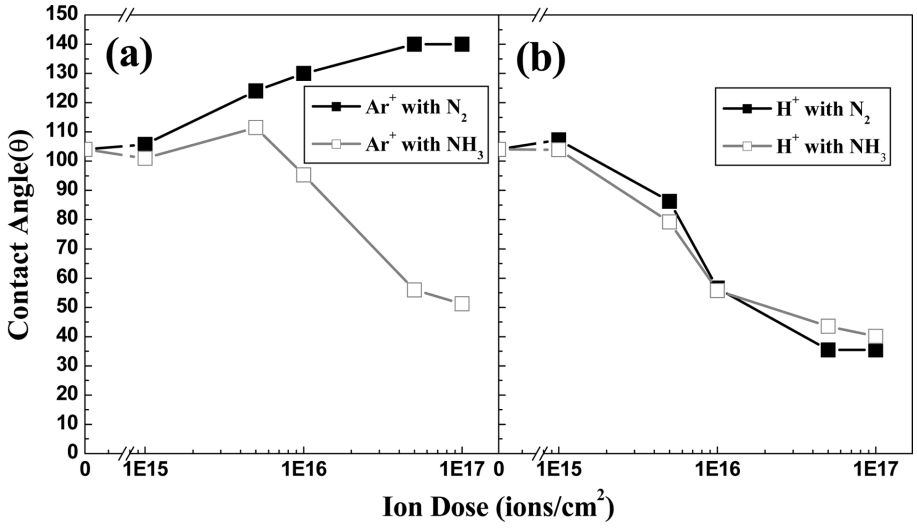

Fig. 1. Contact angle changes as a function of Ar and H ion doses at 1keV acceleration with blowing reactive gas (N_2, NH_3)

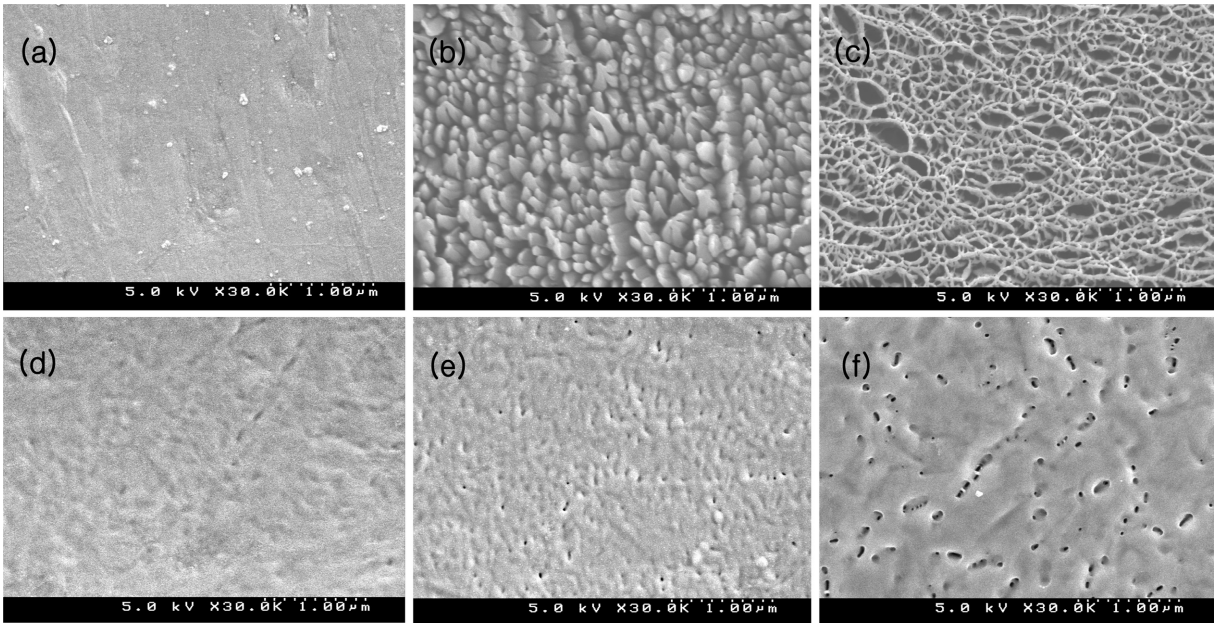

Fig. 2. SEM photographs of unmodified PTFE and modified PTFE Ar and H ion irradiated with 1×10^{17} ions/cm^2 dose in reactive gas (N_2, NH_3) environment. (a) unmodified PTFE (b) Ar ion modification in N_2 (c) Ar ion modification in NH_3 (d) H ion modification (e) H ion modification in N_2 (f) H ion modification in NH_3

다 우세하게 나타난 것으로 사료된다. 이와 같은 표면 거칠기에 따른 접촉각의 증대 효과를 확인하기 위하여 표면 거칠기 변화를 적게 만들기 위하여 mass가 적은 수소 이온빔을 사용하여 질소와 암모니아 존재하에서 PTFE를 처리하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응성 기체와 상관 없이 이온 조사량이 5×10^{15} ions/cm^{2}일 때는 접촉각이 약간 증가(질소: 107^o, 암모니아: 104^o) 하였으나 1×10^{16} ions/cm^{2}에서부터 감소하기 시작하여 1×10^{17} ions/cm^{2}에서는 35.5^o(질소), 40^o(암모니아)로 감소하였다. 이를 통하여 표면 거칠기 변화가 적을 경우에는 표면의 친수성 작용기에 의한 접촉각 감소효과가 나타나는 것을 확인하였다.

3.2 표면 형태

Fig. 2는 반응성 기체인 질소, 암모니아 존재하에서 알곤과 수소 이온빔을 사용하여 PTFE를 이온 조사량 1×10^{17} ions/cm^{2}으로 표면처리한 시편들의 표면형상 변화 결과를 SEM을 사용하여 촬영한 이미지이다. Fig. 2(a)는 미처리 PTFE의 표면이 평탄함을 보여준다. Fig. 2(b)는 질소 존재하에서 알곤 이온빔을 조사한 경우로 표면이 필라맨트 형태로 변화되었음을 보여준다. 이와 같은 표면 형상이 변화된 것을 이전 논문에서 설명한 바와 같이, PTFE의 비결정질 부분이 결정질 부분에 비해 알곤 이온에 의해 선택적 식각(Preferential etching)되어 생긴 것으로 생각된다.[9] Fig. 2(c)는 암모니아 존재하에서 알곤 이온을 사용하여 조사한 경우로 표면이 그물 모양으로 변화되었음을 보여준다. 이는 물리적 식각 및 화학적 반응 등의 여러 원인이 복합적으로 작용하여 표면 형상변화에 영향을 미쳤으리라 생각된다. Fig. 2(d)는 반응성 기체 없이 수소 이온빔으로만 PTFE 표면을 처리한 경우로 Fig. 2(b)와 (c)와 같이 큰 표면변화는 보여주지 않으며 얕은 crater 들이 보이고 있다. Fig. 2(e)는 질소 존재하에서 수소 이온빔을 조사한 것으로 기본적으로 Fig. 2(d)와 같은 표면형상의 바탕에 보다 많은 crater들이 보인다. Fig. 2(f)는 암모니아 존재하에서 수소 이온빔을 사용하여 조사한 것으로 Fig. 2(d)에서 관찰된 것 보다 깊이 패인 crater들이 보인다. 표면에 형성된 이와 같은 crater형상들은 PTFE표면과 암모니아와의 화학반응에 의해 화학적 식각효과에 의해 나타난 것으로 생각된다.

복합적인 원인에 의해 표면 형상 변화가 일어난 것으로 생각되는 조건인 암모니아 존재하에서 알곤 이온빔을 PTFE 표면에 조사한 경우에 이온 조사량에 따른 표면 형상 변화에 대한 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 이온 조사량이 1×10^{15} ions/cm^{2}에서는 미처리 PTFE 표면 SEM 사진인 Fig. 2(a)과 비교할 때, Fig. 3(a)는 눈에 띌 만한 표면 형상 변화가 관측되지 않으며, Fig. 3(b)에서는 이온 조사량이 1×10^{16} ions/cm^{2}에서부터 표면에 얇은 벽과 같은 형상들이 생성되는 것이 관측된다. Fig. 2(b)에서 볼수 있듯이 질소를 사용했을 때는 PTFE의 비결정질 부분이 에너지를 지닌 입자의 스퍼터링 현상으로 인한 선택적 식각(preferential etching)이 일어나게 되어 나타나는 표면형상 변화가 크게 두드러져 보인 반면, 암

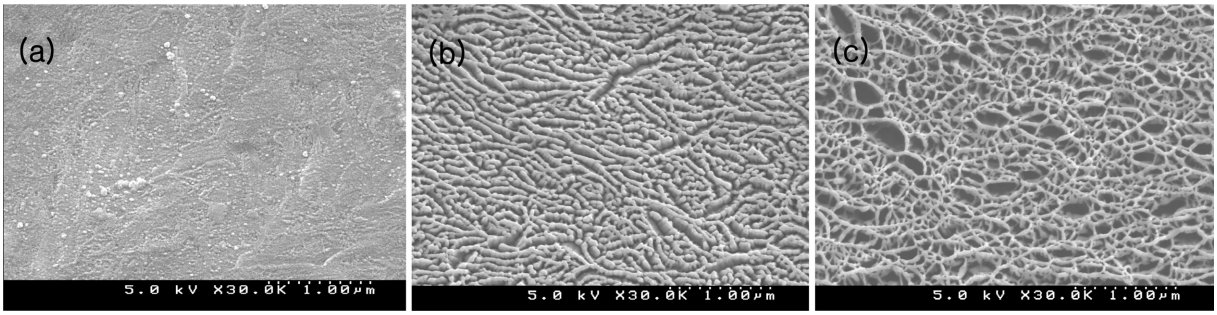

Fig. 3. SEM photographs of modified PTFE Ar ion irradiated with changing ion dose in ammonia gas environment. (a) 1×10^{15} ions/cm^2 (b) 1×10^{16} ions/cm^2 (c) 1×10^{17} ions/cm^2

모니아 존재하에서는 Fig. 3(c)에서 보이는 것과 같이 그물망(Network structure)를 보임을 알 수 있다. 이와 같은 그물망 구조의 형성은 다음과 같은 현상이 복합적으로 일어남으로써 형성되는 것으로 생각된다. 1) PTFE 비결정질 부분의 선택적 식각 현상, 2) 암모니아로 인한 화학적 반응을 통한 화학적 식각 현상, 3) PTFE와 암모니아가 반응한 물질이 다시 증착되는 현상(re-deposition)이 함께 공존하여 그물망과 같은 표면 형상변화가 일어나는 것으로 유추된다.

3.3 작용기 (FT-IR)

Fig. 4는 미처리 PTFE와 질소 존재하에서 알곤 이온빔을 사용하여 1×10^{17} ions/cm^{2}으로 조사한 PTFE의 FT-IR 스펙트럼이다. 미처리한 PTFE 시편의 FT-IR 스펙트럼인 (a)는 전형적인 스펙트럼으로 2970-2830 cm^{-1}에서 aliphatic 탄소에 의한 피이크가 나타나며 1320-1080 cm^{-1}에서는 CF_2 백본에 의한 강한 피이크가, 1793 cm^{-1}에서 -CF=CF$_2$에 의한 특징적인 피이크가[10,11] 1025 cm^{-1}에서 CF_3가지에 의한 약한 band들이 나타난다. 질소 존재하에서 알곤 이온을 사용하여 처리한 시료의 스펙트럼 (b)는 친수성 작용기인 아민 그룹의 NH 신축진동 피이크가 3280-3100 cm^{-1}에서 나타나고 이온빔 조사에 의해서 생성되는[12-14] 특징적인 이중 결합인 -CF=CF-의 흡수 피이크가 1785 cm^{-1} 나타나며[15,16] 미처리 PTFE에서 나타났던 CF_3가지에 의한 약한 피이크는 927 cm^{-1}로 이동되어 나타난다.

Fig. 5은 미처리 PTFE와 암모니아 존재하에서 알곤 이온빔을 사용하여 1×10^{17} ions/cm^{2}으로 조사한 PTFE의 FT-IR 스펙트럼이다. 암모니아 분위기에서 알곤 이온으로 처리한 스펙트럼인 (b)에서 질소 존재하에서와 같이 친수성 작용기인 아민 그룹의 NH 신축 진동이 3280-3100 cm^{-1}에서 나타나고 질소 존재하에서 나타나지 않는 PTFE와 암모니아가 반응하여 생긴 ammonium fluoride salt(NH_4F)에서 기인한[17] 특징적인 흡수 피이크가 1637 cm^{-1}에서 나타난다. 이 피이크는 이온빔이 조사된 고분자의 재증착된 곳에서 나타난다.[18]

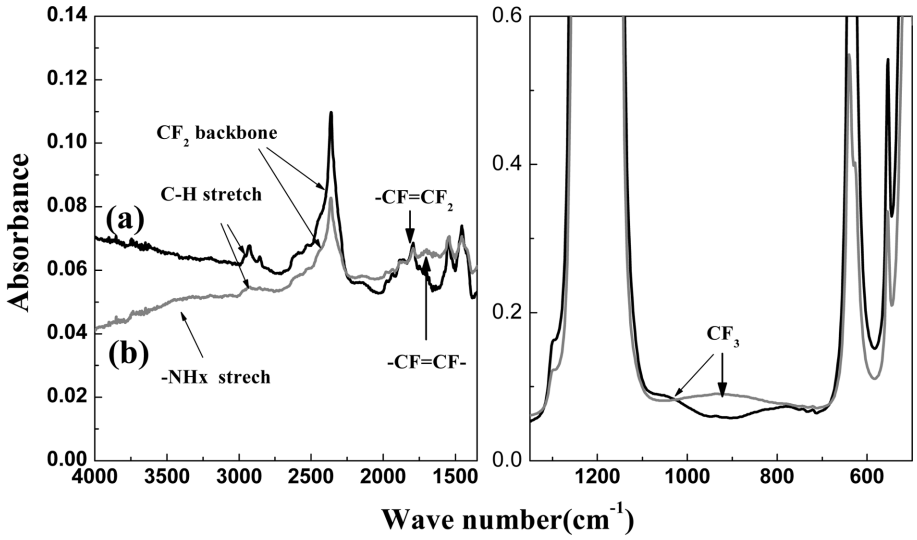

Fig 4. FT-IR spectra of PTFE irradiated in nitrogen gas (b) and unirradiated PTFE (a).

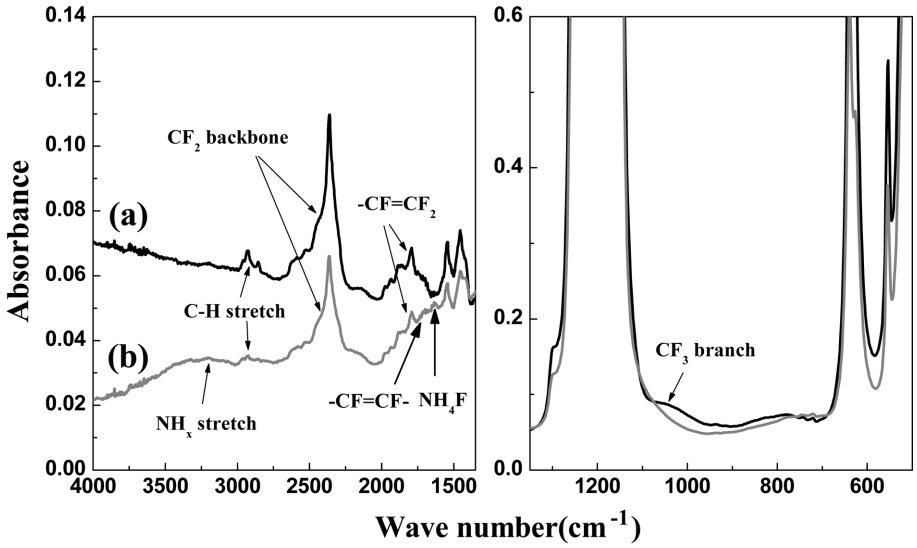

Fig 5. FT-IR spectra of PTFE irradiated in ammonia gas (b) and unirradiated PTFE (a).

4. 결 론

PTFE 표면에 친수성을 부여하기 위하여 반응성 기체인 질소와 암모니아 존재하에서 알곤 이온빔을 조사하여 PTFE의 표면형상과 물 접촉각을 측정하였다. 물 접촉각 측정 결과 질소 존재하에서는 이온 조사량의 증가에 따라 접촉각이 104°에서 140° 이상으로 증가하였으나 암모니아 존재하에서는 약간 증가하였다가 35°로 감소하였다. SEM을 사용하여 표면형상을 살펴본 결과 질소 기체를 사용하였을 경우는 PTFE 표면이 필라맨트 형태로, 암모니아 기체를 사용하였을 경우는 표면이 그물 형태로 변화되어 서로 다른 표면형상을 관측하였다. 이러한 표면형상 차이가 접촉각에 미치는 영향을 확인하기 위하여 mass가 작은 수소 이온빔을 사용하여 PTFE표면에 조사하면서 두 반응성 기체에 따른 표면형상 변화와 접촉각을 관측하였다. SEM 측정 결과 두 반응성 기체 모두 크기와 깊이에 차이가 있지만 비슷한 모습으로 표면에 crater를 형성시켰다. 이 시료의 접촉각 측정 결과 두 반응성 기체 모두 이온 조사량의 증가에 따라 접촉각이 감소하였다. 이것을 통해서 비슷한 표면 형상을 보일 때에는 표면의 화학적 상태에 의해서 접촉각이 결정됨을 유추할 수 있었다. 알곤 이온빔으로 PTFE표면 조사 시 질소와 암모니아 기체를 사용하였을 경우 표면의 화학적 상태를 FT-IR 측정한 결과 친수성 작용기인 아민 그룹의 NH 신축 진동에 기인한 피크가 관측되어 표면이 친수성임을 확인할 수 있었다. 특히 암모니아 기체의 경우 암모니아와 PTFE가 반응해서 생긴 ammonium fluoride salt(NH_4F)에 기인한 피이크가 나타났다

이러한 결과들을 통하여 암모니아 존재하에서 알곤 이온빔으로 처리한 경우 나타나는 특징적인 표면 형상 변화는 다음과 같은 세가지 현상에 기인하는 것으로 정리할 수 있다. 첫 번째는 PTFE의 비결정질 부분이 알곤 이온에 의해 스퍼터 되어 표면 형상 변화가 일어나는 것과 두 번째는 알곤 이온빔에 의해 PTFE 표면에 생성된 활성화 자리에 암모니아가 결합하여 -NHx 그룹이 형성되는 것과 세 번째로 PTFE 표면에서 스퍼터된 PTFE들이 암모니아와 반응하여 형성된 -NHxF 그룹들이 PTFE 표면에 재증착 되는 것이다. 이와 같은 세가지 원인으로 인해 PTFE 표면이 그물 형태로 변화하는 것이라고 유추된다.

참 고 문 헌

1. J. Zhang, Q. Wu, X. Yu, P. Zha and H. Li, Material. Lett., **48**, 362 (2001).
2. S. K. Koh, W. K. Choi, J. S. Cho and S. K. Song, J. Mater. Res., **11**, 2993 (1996).
3. E. T. Kang, K. L. Tan, K. Kato, Y. Uyama and Y. Ikada, Macromolecules., **29**, 6872 (1996).
4. S. Y. Wu, E. T. Kang, K. G. Neoh, H. S. Han and K. L. Tan, Macromolecules., **32**, 186 (1999).
5. I. Mathieson, D. M. Brewis, I. Sutherland and R. A. Cayless, J. Adhes., **46**, 49 (1994).
6. G. C. S. Collis, G. M. Sessler, J. E. West and H. Schonhorn, J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1173 (1973).
7. K. Lunkwitz, U. Groβ and V. Glöckner, Acta Polymerica., **36**, 431 (1985).
8. M. J. Mirtich and J. S. Sovey, J. Vac. Sci. Technol., **16**(2), 809 (1971).
9. S. Han, S. K. Koh and K. H. Yoon, J. Electochemical Sci., **146**(11), 4327 (1999).
10. M. I. Bro and C. A. Sperati, J. Polym. Sci., **38**, 289 (1959).

11. M. D. Buckmaster, R. V. Foss and R. A. Morgan, EP-0222 945, 1985, to Du Pont
12. C. A. Chang, J. E. E. baglin, A. G. Schrott and K. C. Lin, Appl. Phys. Lett., **51**, 103 (1987).
13. C. Wintergill, Nucl. Instrum. Methods., **B1**, 595 (1984).
14. T. Venktesan, L. Calcagno, B. S. Ellman and G. Foti, Ion Beam Modification of Insulators, edited by P. Mazzoldi and G. W. Arnold. Elsevier, New York., 301 (1987).
15. K. Lunkwitz, A. Ferse, P. Dietrich, G. Engler, U. Groβ and D. Prescher, J. Schulze, Plaste und Kaustschuck., **26**, 318 (1979).
16. K. Lunkwitz, U. Groβ and V. Glöckner, Acta Polymerica., **36**, (1985) 431.
17. J. Heitz, H. Niino and A. Yabe, Apple. Phys. Lett., 68 (1996).
18. U. Lappan, U. Geiβler and K. Lunkwitz, Nucl. Instr. And Meth. Phys. Research. B., **151**, 222 (1999).