

이온빔을 이용한 폴리카보네이트 필름의 자외선 차단 특성

최병훈 · 김영준[†]

엑셀코리아 부설연구소

(2005년 9월 7일 접수, 2005년 11월 2일 채택)

Characteristics of Polycarbonate Film by Ion Beam for UV Block

Byoung Hoon Choi and Young Jun Kim[†]

Accel Korea, 150 Deokjin, Yuseong, Daejeon 305-253, Korea

(Received September 7, 2005; accepted November 2, 2005)

초록 : 자외선을 차단할 목적으로, 단일 모재를 사용함으로써 기존 방법이 갖고 있는 차단제의 적층에 따른 두께 증가와 접착제의 반응 온도에 따른 변형 등의 단점을 개선하고자 하였다. 화장품 용기 및 옥외용으로 사용 가능한 고분자 필름(폴리카보네이트) 표면에 이온 조사를 통하여 고분자 표면을 개질하였다. 표면 개질된 필름의 280~400 nm 사이 자외선 차단 특성, 표면의 화학 및 형태 변화 특성, 자외선에 대한 저항성을 UV 분광기, FTIR(ATR)과 AFM, UV 촉진 내광성 시험기를 이용하여 측정하였다. 분석 결과, 개질된 고분자 필름은 자외선 전 영역을 차단할 수 있었고 이온의 주입량에 따라 차단율을 자유롭게 변화시킬 수 있었다. 이는 이온들의 주입으로 인한 고분자의 표면 화학 변화에 기인한다. 개질된 고분자 표면은 nm 수준으로, 별도의 차단제가 필요없는 하나의 모재로, 자외선 차단을 위해 활용할 수 있으리라 판단된다. 또한 자외선 조사에 따른 고분자의 색 변화 및 자외선 투과 특성 변화가 없음을 확인하여 일상 생활환경에서 지속적인 자외선 차단 방법으로 사용 가능하리라 기대할 수 있었다.

Abstract: For the purpose of obtaining polycarbonate film which blocks ultra-violet, ion beam was irradiated onto the surface of PC film. This method has gotten several advantages compared with the techniques, such as the protection of changes in film thickness and UV blocking material deposited onto a base film. In order to investigate UV blocking PC film, the optical and chemical characteristics, surface morphology and lightfastness were confirmed by UV/Vis, FTIR (ATR) spectroscopy, AFM, and Q-UV fastness analyses. As a result, it was shown that the modified PC film was able to block almost all of UV region and easily control the degree of UV block. The optical changes in the film were attributed to chemical changes in PC surface by ion beam irradiation. Moreover, we expect that the modified PC film can durably block UV due to no changes in colour and UV transmittance after UV fastness test.

Keywords: ion implantation, polycarbonate film, UV blocking film.

1. 서론

자외선은 인체뿐만 아니라 각종 생활환경에 사용되고 있는 고분자에 손상을 준다. 특히 320~400 nm의 UV-A 영역은 지표에 95% 정도가 입사하여 유해 자외선의 대부분을 차지한다. 자외선의 인체 노출이 많아지면 피부의 홍반, 피부를 검게 만드는 색소 침착 및 피부 암 등이 발생한다.^{1,2}

태양광 중의 200~400 nm 파장 영역의 자외선은 재료의 분자결합을 파손시킬 수 있는 충분한 에너지를 갖고 있다. 고분자 물질 표면에 자외선이 조사되면 광화학 반응이 일어나 자유 라디칼을 만들거나, 표면 분자를 여기 상태로 만들어 분자결합의 해리와 가교, 표면 산화를 일으키고 다른 고분자 물질을 결합시키기도 한다. 이러한 반응에 의해 고분자 재료가 변·퇴색이 되거나 표면 경화와 균열이 발생하며, 나아가 재료의 강도까지 저하된다.^{3,4}

따라서 인체 보호를 위해 쓰이거나 일상생활에 널리 쓰이는 고분

자 재료에 대한 자외선의 영향을 차단해야 한다. 자외선을 차단하는 일반적인 기술로는 굴절률이 높은 무기안료를 이용하여 자외선을 산란시키거나, 유기성 자외선 흡수제를 이용하여 자외선을 흡수시켜 차단하는 방법을 이용하고 있다. 하지만 무기안료의 경우 사용량이 많아질수록 마찰계수 및 형태에 의한 영향으로 색이 회색지거나 거친 사용 감촉이 생긴다. 유기성 화합물의 경우는 고분자 재료를 기질로 한 응용에 있어서 재료 내 불균일한 혼입분포와 성형 중 증발소실, 그리고 사용 중 환경조건으로 인한 유출 등으로 자외선의 차폐 기능이 점차 저하되는 문제점을 갖고 있다.⁵⁻⁸

이러한 점들을 개선하기 위해 피부의 경우 UV 차단제를 에멀션 또는 마이크로 캡슐화시켜 사용하고 있으며 생활 고분자의 경우에는 고분자에 차단제를 코팅하여 사용하거나 도료 형태로 만들어 이용하고 있다. 그러나 아직도 차단제를 별도로 사용함에 따른 모재의 두께 변화나 차단제의 적용 제한 등의 문제점은 여전히 남아 있다.^{9,10}

본 연구에 사용된 방법은 이온 조사법으로 이것은 기체상태의 원소를 이온화시켜 상대적인 전기전위차를 이용하여 이온을 가속시키

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: yjkim@accelkorea.co.kr

고 시료 표면에 주입시키는 것이다. 이를 이용하여 고분자의 자외선 차단을 조절하고자 하였다.

이 기술은 단일 모재를 사용함으로써 기존 기술이 갖고 있는 적층에 따른 두께 증가와 접착제의 온도에 따른 변화 등 단점을 개선할 수 있는 기술이다. 또한 투명성이 높기 때문에 기존 필름에 비해 활용도가 높아진다. 특히 자외선 차단율을 10~100%까지 자유롭게 변화시킬 수 있는 방법으로 기대되고 자외선 차단용 고기능성 필름을 공급할 수 있을 것이라 예상된다.

이온빔은 고분자의 표면 특성을 개선시켜 화학적, 기계적 그리고 광학적 특성을 변화시킬 수 있다. 이런 변화는 각 물질마다의 조직, 구조적 변화에 기인하는 것으로 보고 있다. 특히 이온 주입의 충격으로 인해 고분자 표면의 전자들이 여기되고 주사슬의 사슬 절단, 사슬 응집, 이중결합 생성과 분자방사 등의 현상으로 나타난다. 그 결과 탄소원자간 단일 및 이중결합이 증가하여 탄소 망상구조가 표면에 형성된다.¹¹⁻¹³ 이때 가교 반응을 일으키는 탄소 라디칼은 다른 탄소와 공액(conjugated) 이중 결합을 이룸으로써 분자궤도함수의 혼성화가 일어나 π 결합이 증대되고 이에 참여한 전자와 자유전자 사이의 에너지대 차이가 작아져 전자의 운동성이 증가된다.¹⁴⁻¹⁶ 이에 따라 이온 주입된 고분자는 태양광선에 노출되면 자외선에 의해 생긴 손상에 적응하기 위해 σ 결합의 깨짐 없이 비편재화된 π 전자들 때문에, 고분자에 생긴 과잉에너지가 쉽게 흩어져서 자외선으로 인한 전자의 여기가 안정화되는 것으로 판단된다.¹⁷⁻²⁰

본 연구는 이런 원리를 이용하여 자외선 차단제의 사용 없이 하나의 모재에서 자외선을 차단시키고 그 특성을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에 사용된 폴리카보네이트(PC)는 (주)아이컴포넌트(Korea)에서 구입하였고 분자량($\overline{M}_n$)은 100000~120000, 형태는 필름이다. 실험에 사용된 필름의 두께는 0.38 mm이고 90%의 높은 빛 투과율을 보이며 280~310 nm 파장의 빛에 민감하다. PC는 같은 분자량의 다른 물질에 비해 훨씬 우수한 내충격성과 내열성을 가지며 투명 제품 성형이 쉽다. 저장용기나 건물의 채광판 및 지붕재, 고층 아파트의 창호 또는 안전유리 등으로 활용되고 있고 자외선 차단 기능이 더불어 필요한 재료이므로 이 재료를 선택하여 사용하였다.

이온 주입용 가스로서 질소(N_2)를 사용하였다. 직접 제작한 이온 주입 장치를 이용하여 PC 필름 표면에 이온을 주입하였다. 진공도 3×10^{-5} torr, 이온 주입량(Dose) $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{17}$ ions/cm²의 환경에서 표면을 개질하였다. 이때의 이온의 주입 에너지는 10~50 keV 였다. 이 이온들은 직진성을 띠고 있기 때문에 0.05 nm인 질소 이온을 소재의 면적, 전류량 그리고 시간의 관계로 확립하여 그 주입량을 계산하였다.

2.2 시편 제조

직접 제작한 이온 주입 장치에 돌 형태의 PC 필름을 장착시키고 앞에 언급한 환경에서 1~40분 동안 PC 필름의 한쪽 표면에 이온을 균일하게 주입시켰다. 이온원, 가속관, 타겟 표면으로 구성되어 있는 장치에 주입하고자 하는 물질, 질소를 기체 상태로 진공관에 도입하고 플라스마를 형성시킨 후 처리하고자 하는 PC 필름에 고전압의 바이어스를 인가함으로써 플라스마 중의 양이온들이 소재의 표면에 충돌, 주입되도록 하였다. 이때 소재 주위에는 플라스마 쉬

스(plasma sheath)가 형성되며 이온들은 소재의 모든 표면에 입사, 충돌을 일으켜 균일하게 소재의 표면에 주입된다.

2.3 자외선 차단 특성

표면 개질된 PC 필름의 자외선 차단 특성을 확인하기 위해 UV 분광기(S-3100, Scinco Co., Ltd., Korea)로 분석하였다.

2.4 화학적 변화 특성

개질된 표면의 화학적 성분을 알아보고자 적외선 분광법을 사용하여 분석하였다. 표면의 작용기 변화를 확인하기 위해 FTIR 분광기(ATR) (Avatar 330, Thermo Electron Corporation, USA)를 이용하였다. 해상도(resolution) 0.5 cm⁻¹, 측정범위(spectral range) 7800~350 cm⁻¹, 브롬화칼륨(KBr) 프리즘인 장비를 사용하였다.

2.5 표면 형태 관찰

이온 주입에 따른 표면의 형태 변화를 확인하고자 AFM(atomic force microscope)을 통해 표면을 확인하였다. 측정은 시료에 손상을 주지 않는 tapping mode로, Nanoscope IIIa(Digital Instruments, USA) 장비를 사용하였다.

2.6 내광성

내광성 실험을 통해 개질된 필름의 UV 광 내성을 분석하기 위해 UV축진 내광성 시험기(Q-PANEL, USA)로 확인하였다. ASTM D 4329 (또는 KS M 5982)에 따라 340 nm를 주파장으로 하는 Xe (제논) 광원을 사용하였고 50 °C의 환경에서 측정하였다.

KS K 0911에 명시된 변퇴색용 표준회색 색표(Grey scale for assessing change in colour)에 따라, UV를 조사한 필름의 색 변화를 확인하였다.

2.7 UV축진 실험 후 자외선 차단 특성

내후성 실험 후 다시 UV 분광기(S-3100, Scinco Co., Ltd., Korea)를 이용하여 자외선 차단 특성의 변화 여부를 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 자외선 차단 특성

본 연구에서 이온 주입된 고분자 필름을 UV 분광기로 측정한 후 결과를 Figure 1에 나타내었고 자외선 영역에서의 특성 변화를 자세히 도시하기 위해 확대하여 Figure 2에 나타내었다.

두 그래프에서 확인되듯 주입 이온의 양에 따라 광 투과도가 변화했으며 자외선 영역에서의 투과 정도가 확연히 다르게 나타났다. 기존 PC의 자외선 투과율은 UV-A 영역에서 78~89%까지 이른다. 반면 7×10^{16} ions/cm²로 이온을 주입시켜 표면이 개질된 PC는 0.07~2.6%까지 투과율이 떨어졌다. 이 결과는 고분자에 주입된 이온의

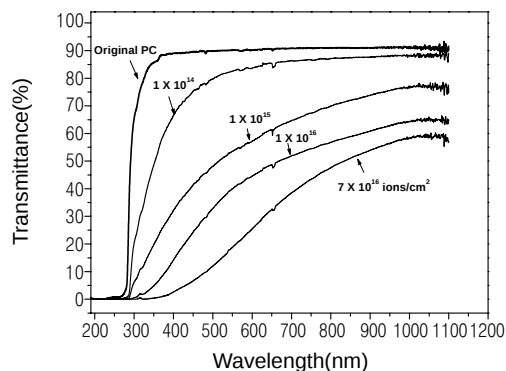


Figure 1. Transmittance control of PC by ion implantation.

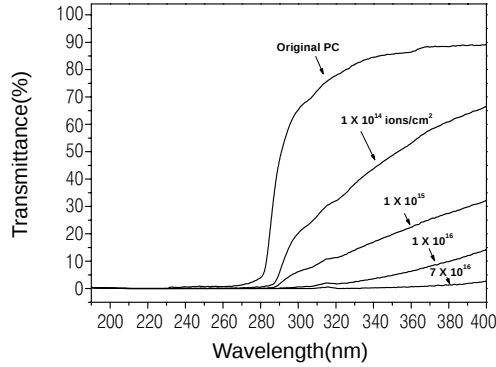


Figure 2. Transmittance in the UV region.

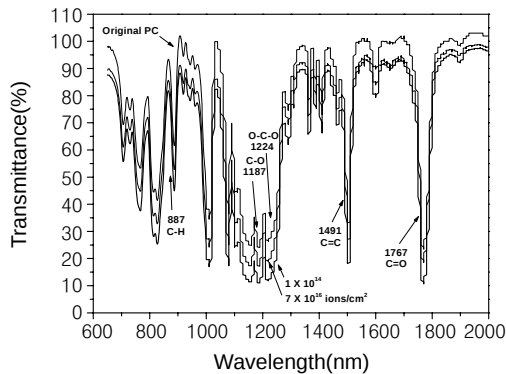


Figure 3. FT-IR(ATR) spectra of original and modified PC.

양을 조절함으로써 인체에 유해한 생활 자외선(UV-A)을 자유롭게 제어할 수 있음을 의미한다. 또한 기존의 차단제가 가지고 있는 단점들을 보완할 수 있는 새로운 방법이라 예상된다. 이 방법으로 표면 개질된 PC의 자외선 차단범위가 10~100%까지 가능하다는 것을 확인할 수 있었고 광 특성이 변화되는 이유는 PC 표면에 주입된 이온들의 영향이라고 판단할 수 있었다.

3.2 화학적 변화 특성

본 연구에서 표면 개질된 PC 필름의 화학 조성을 FTIR(ATR)로 확인, 그 결과를 Figure 3에 도시하였다.

처리하지 않은 PC 필름과 이온이 1×10^{14} , 7×10^{16} ions/cm²의 양으로 주입된 샘플을 선택하여 표면 구조를 확인하였다. 원재료와 개질된 재료의 각각의 흡수기는 다음과 같이 나타났다. C-H 결합은 887 cm⁻¹, C-O 결합은 1187 cm⁻¹, O-C-O 결합은 1224 cm⁻¹, C=C 결합은 1491 cm⁻¹ 그리고 C=O 결합은 1767 cm⁻¹에서 확인할 수 있었다.

이온 주입으로 표면이 개질된 PC의 특별한 구조 변화는 관찰되지 않았으나 이온 주입 상황에서 이온들의 충돌로 인한 에너지 전이로 각 기능기들의 투과도가 변화하는 결과가 나타났다. 이미 보고된 바에 의하면 C-C 결합이 이온 주입에 의해 C=C 이중결합이나 방향족 C-C 결합으로 바뀌면 굴절률의 증가가 일어나 투과도 변화가 생긴다. PC와 같은 방향족 화합물의 경우 이온 주입에 의한 굴절률 변화는 적다고 알려져 있다.^{20,21}

또한 그래프에서 C-O 단일과 C=O 이중결합 그리고 C-H 결합 피크에 대한 약간의 흡수 변화로 이온 충돌로 인한 에너지 전이가 발생하여 사슬절단이 일어났음을 예측할 수 있었다. 이온 주입 과

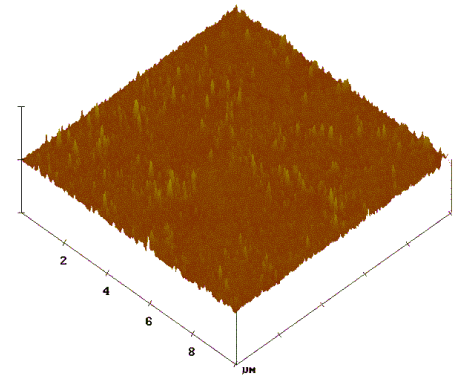
정에서 발생하는 잔여 기체와 각 결합 피크의 투과율 변화를 비교하여 그 결합 변화를 확인할 수 있었으며 이를 통해 이온 주입으로 인한 화학 변화를 예측할 수 있었다.²²

이 결과로 PC 표면의 결합 구조는 이온 주입에 의해 변화가 일어났음을 확인할 수 있었다.

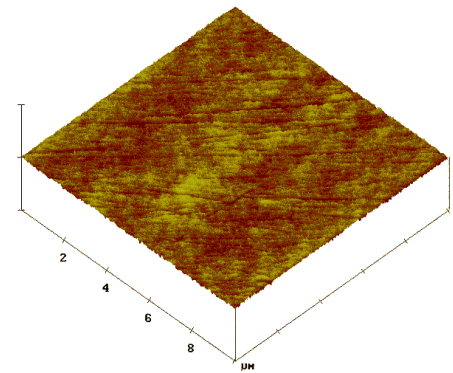
3.3 표면 형태 관찰

본 연구에서 이온 주입으로 인한 이온과 고분자 표면과의 충격 작용으로 고분자 표면의 물리적인 변화가 생겼을 것이라고 예상하여 AFM으로 관찰, Figure 4에 도시하였다.

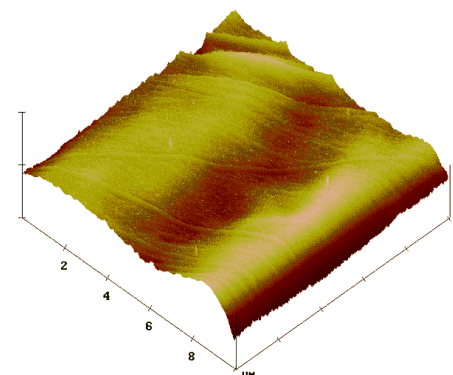
처리하지 않은 원래의 PC 필름과 1×10^{14} , 7×10^{16} ions/cm²로 이온이 주입되어 표면이 개질된 PC를 선택하였다. 이온이 주입된 깊이



Original PC



1×10^{14} ions/cm²



7×10^{16} ions/cm²

Figure 4. Surface morphology of original and modified PC by AFM.

는 이온의 주입 에너지에 따라 달라지므로 본 연구에 사용된 에너지 10~50 keV의 크기로 판단하여 수~수십 nm 수준이라 예측하였으며 그림의 어둡고 밝은 부분의 차가 10~30 nm 정도로 나타나 모재의 표면에만 국한되어 극히 낮은 표면 변형만이 일어나고 균일하게 이온이 주입되었다고 판단하였다.¹⁵

표면의 형태 변화는 10×10 μm의 이미지로 스캔된 Figure 4에서 알 수 있듯이 미세하게 손상되어 있는 PC 표면의 밀집된 피크들이 이온 주입 과정에서 고분자 표면과 이온들의 상호작용으로 이온의 주입량이 증가할수록 감소되는 것으로 확인되었다.

3.4 내광성

본 연구에서 이온 주입으로 개질된 PC 필름의 UV광에 대한 내성을 확인하고 Table 1에 나타내었다.

자외선 투과율이 매우 낮은 1×10¹⁶과 7×10¹⁶ ions/cm²로 이온 주입된 필름을 선택하여 20, 50, 100시간의 가혹한 자외선 환경에 노출시켰다.

그 결과, 측정된 시간 내에서는 색과 형태의 변화는 생기지 않았다. 더 많은 광 노출 실험 기간을 통해 증명되어야 하겠지만 1차적으로 확인한 결과, 이온 주입 방법으로 개질된 PC는 자외선을 차단하며 동시에 강한 광 노출에도 변형되지 않음을 확인하였다.

색의 변화는 KS K 0911에 명시된 변색용 표준 회색 색표 Table 2에 따라 판단하였다. 아무런 변화가 없는 상태를 5, 거의 변화가 없는 상태를 4~5로 나타낸다.

3.5 UV측진 실험 후 자외선 차단 특성

본 연구에서는 이온 주입으로 개질된 PC가 UV광에 노출되면 변형을 일으켜 차단율의 변화가 생길 것으로 예상하여 내광성 실험을 실시한 후 이 실험을 거친 1×10¹⁶과 7×10¹⁶ ions/cm²로 이온 주입된 PC 필름을 다시 UV 분광기로 측정하여 자외선 차단율의 변화 유무를 확인, 결과를 Figure 5에 도시하였다.

1×10¹⁶과 7×10¹⁶ ions/cm²로 이온 주입된 PC의 내광성 실험 전, 후의 자외선 투과율 변화는 UV-A 영역에서 자외선에 노출된 시간에 따라 Table 3과 같이 나타났다. 1×10¹⁶ ions/cm² 이온 주입 필름의 최초 투과율은 1.0~8.8%, 100시간 노출 필름은 2.8~9.0%였고 7×

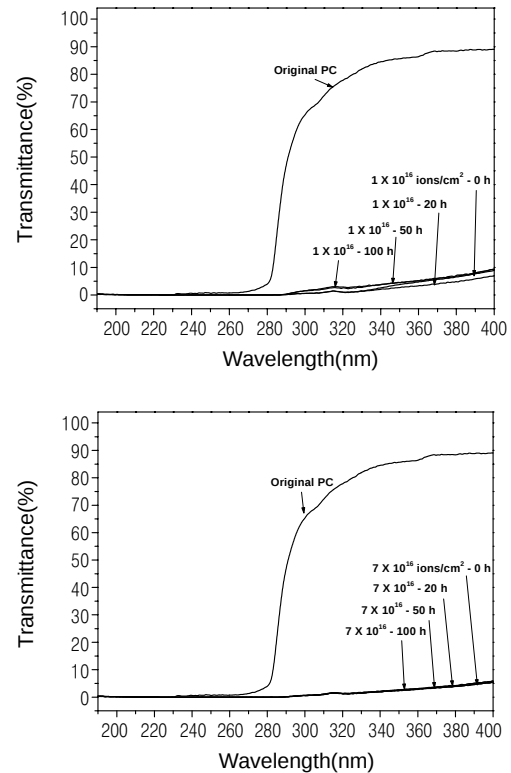


Figure 5. Transmittance of the modified PC film after UV fastness test.

Table 3. Transmittance Change of the Modified PC Film After UV Fastness Test

Time(hours)	Samples	
	1×10 ¹⁶ ions/cm ²	7×10 ¹⁶ ions/cm ²
Transmittance(%)		
0	1.0~8.8	0.4~2.7
20	0.9~6.8	1.2~5.5
50	2.0~9.3	1.3~5.3
100	2.8~9.0	1.0~5.2

10¹⁶ ions/cm² 이온 주입 필름의 최초 투과율은 0.4~2.7%, 100시간 노출 필름은 1.0~5.2%로 나타났다. 모두 내광성 실험 전 필름의 투과율과 거의 차이를 보이지 않은 것으로 확인되었다.

따라서 광 노출 후의 표면 색과 형태의 변화가 없는 것처럼 자외선의 투과율에서도 전혀 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 이온을 PC 필름 표면에 조사하는 방법을 통하여 표면 개질된 PC가 자외선을 지속적으로 차단할 수 있음을 확인하였다.

이 방법은 PC의 자외선 투과율을 표면에 주입한 이온의 양에 따라 자유롭게 제어할 수 있었다.

고분자 필름에 조사된 이온들은 표면의 고분자 사슬과 충돌하여 에너지 전이에 의해 화학적, 물리적 표면 변화를 일으키는데, 개질된 PC 표면은 다른 작용기의 생성이 관찰되지 않고 단지 C-H 결합과 C=O 결합의 투과도 변화만 관찰되어 이들이 화학적 변화

Table 1. Classes of Colour Change of Samples Irradiated by UV

*(KS M 5982, K 0911)			
Samples		1×10 ¹⁶ ions/cm ²	7×10 ¹⁶ ions/cm ²
Time(hours)			
20		5	5
50		5	5
100		5	5

Table 2. Grey Scale for Assessing Change in Colour

Scale	Change in colour
5	0±0.2
4~5	0.8±0.2
4	1.7±0.3
3~4	2.5±0.35
3	3.4±0.4
2~3	4.8±0.5
2	6.8±0.6
1~2	9.6±0.7
1	13.6±1.0

의 요인이 되고 있음을 판단할 수 있었다. 또한 개질된 PC 필름의 표면 형태는, AFM 관찰을 통하여, 이온 주입량이 증가할수록 이온과 표면과의 충돌 에너지 증가로 인하여 표면의 미세한 손상들이 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다.

고분자의 자외선 노출은 고분자의 특성 변화를 야기시킨다. 따라서 본 연구에서 개질된 PC의 내광성 변화를 관찰하기 위해 가혹한 환경에서의 자외선 노출을 시도하였다. 이온 주입에 의해 표면이 개질된 PC는 이러한 노출 환경에서도 화학 변화나 자외선 차단율의 변화를 관찰할 수 없었다.

결과적으로 본 연구에서는 원하는 자외선 차단율을 가진 고분자를 만들 수 있었고 이온 주입으로 표면이 개질된 PC가 생활환경에서도 지속적으로 사용 가능하다는 것을 증명하였다.

참고문헌

1. D. G. Kim, S. Y. Park, and C. R. Park, *Polymer(Korea)*, **24**, 58 (2000).
2. T. Onaka, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **4**, 310 (2002).
3. M. K. Song and E. Y. Song, *J. Kor. Soc. Cloth. Text.*, **29**, 745 (2005).
4. H. S. Kim and S. H. Lee, *J. Kor. Fiber Soc.*, **35**, 155 (1998).
5. B. Y. Ahn, J. H. Kim, S. I. Seok, S. Y. Ko, and H. K. Chang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 672 (2002).
6. M. J. Moon, J. H. Park, G. D. Lee, C. S. Suh, and J. R. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **2**, 175 (1991).
7. M. K. Song and E. Y. Song, *J. Kor. Soc. Cloth. Text.*, **29**, 745 (2005).
8. S. J. Bae and T. I. Chun, *J. Kor. Tea. Soc.*, **7**, 65 (2001).
9. K. S. Kim, Y. K. Lee, M. H. Kim, and S. H. Cho, *J. Chitin Chitosan*, **9**, 122 (2004).
10. J. T. Kim and D. C. Lee, *J. Kor. Inst. Electric and Electronic Mater. Engineers*, **11**, 293 (1998).
11. L. Calcagno, G. Compagnini, and G. Goti, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. Sec. B*, **65**, 413 (1992).
12. A. Chapiro, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, **32**, 111 (1988).
13. R. M. Papaleo, M. A. De Araujo, and R. P. Livi, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. Sec. B*, **65**, 442 (1992).
14. T. Venkatesan, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. Sec. B*, **7/8**, 461 (1985).
15. E. H. Lee, M. B. Lewis, P. J. Blau, and L. K. Mansur, *J. Master. Res.*, **6**, 610 (1991).
16. A. Molton, B. Lucas, C. Moreau, R. H. Friend, and B. Francois, *Philosophical Magazine B*, **69**, 1155 (1994).
17. M. L. Kaplan, S. R. Forrest, P. H. Schmidt, and T. Venkatesan, *J. Appl. Phys.*, **55**, 732 (1984).
18. D. Fink, M. Muller, Lewis T. Chaddert- On, P. H. Cannington, R. G. Elliman, and D. C. McDONALD, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. Sec. B*, **32**, 125 (1988).
19. Y. Morimoto, M. Sasaki, H. Kimura, K. Sakamoto, T. Imai, and K. Okuno, *Fusion Eng. and Design*, **66-68**, 651 (2003).
20. J. Davenas, X. L. Xu, G. Boiteux, and D. Sage, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, **B(39)**, 754 (1989).
21. J. R. Kulish, H. Franke, A. Singh, R. A. Lessard, and E. J. Knystantas, *J. Appl. Phys.*, **63**, 2517 (1988).
22. L. B. Bridwell and Y. Q. Wang, *SPIE*, **1519**, 878 (1991).