

이온주입에 의한 폴리카보네이트의 표면특성 조사

이재형, 양대정, 길재근, 김보영

한국원자력연구소 양성자기반공학기술개발사업단

Surface properties on ion beam irradiated polycarbonate

Jae-Hyung Lee, Dae-Jeong Yang, Jae-Kyun Kil, Bo-Young Kim

KAERI

Abstract

폴리카보네이트는 내열성과 투명성이 우수한데 비해 내후성이 좋지 않아 황변 및 물성이 저하되고, 내찰상성이 약하여 긁히기 쉬운데다 이물질에 의해 오염되기 쉬워 투명성이 저하되는 문제점이 있다. 이러한 단점을 극복하고, 사용하는 용도에 따라 요구되는 다양한 기능성을 부여하기 위하여 폴리카보네이트 표면에 기능성층을 형성시킴으로써 그 목적을 달성하고자 한다. 본 논문에서는 이온 주입기술을 이용하여, 폴리카보네이트 표면의 전기전도도 특성을 향상시키고, 피부암 및 백내장 등을 유발하는 유해한 자외선(UV-A, UV-B)을 차단하려 한다. 표면전기전도도의 향상은 이물질로부터 오염되는 정도를 낮추며, 정전기를 방지할 수 있다. PC(Polycarbonate) 표면에 N^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+ 이온을 에너지 20keV에서 50keV을 사용하여, 주입량 $5 \times 10^{15} \sim 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 로 조사하였다. 이온 주입된 PC의 표면을 두 점접 방법의 표면 저항 측정으로 표면전기전도도 특성을 알아보고, 자외선차단 특성은 UV-Vis 로 분석하였다. 이들 전기적·광학적 특성간의 상관관계를 관찰하고, 이러한 특성을 나타내는 화학적 기능그룹들의 변화를 보기 위해 FTIR 분석법으로 관찰하였다. 이온조사량의 증가에 따라 표면저항은 $10^7 \Omega/\text{sq}$ 까지 감소하여 표면전기특성을 증가시키며, 자외선 차단 특성은 UV-A를 95%까지 차단하여 인체에 유해한 자외선 차단에 유용함을 확인하였다. 이러한 특성은 PC 표면에 카본 네트워크 형성과 π 전자들의 운동량을 증가시키는 구조로 고분자 사슬들의 결합구조 변형에 의한 것으로 생각된다.

Key Words : Polycarbonate, Ion implantation, 표면저항, Ultra-violet

1. 서론

폴리카보네이트는 뛰어난 내충격성 및 내열성 등의 특성에 의해 많은 용도로 사용되고 있고, 각종 플라스틱 중에서 수요의 신장이 특히 현저하다. 또한 강화유리의 약 150배 이상의 충격도를 가지고 있는 폴리카보네이트 시트는 유연성 및 가공성이 우수하여, 잘 깨지고 변형되기 쉬운 아크릴의 대체재이자 일반 판유리의 보완재로 사용되는 등 건축 신소재로 활용되고 있다. 이는 폴리카보네이트의 내충격성과 투명성을 살린 용도로 범용 엔지니어링 플라스틱 중에서는, 건재, 산업·농업자재 등의 독자 용도를 형성하고 있다. 하지만 폴리카보네이

트 시트는 아크릴판에 비하여 내후성이 좋지 않아 옥외 사용에 있어서 황변 및 물성이 저하되고, 내찰상성이 약하여 긁히기 쉬운데다 이 부분에 이물질이 끼어 투명성을 저하하는 문제가 발생되기 쉽다. 또한 내약품성(내용제성, 내용매성)과 내오염성 또한 개선되어야 할 부분이다.

폴리카보네이트가 지닌 단점을 극복하고, 사용되는 용도에 따라 요구되는 다양한 기능성을 부여하기 위하여 폴리카보네이트 표면에 기능성층을 형성시킴으로써 그 목적을 달성할 수 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[1-2].

본 논문에서는 PC(Polycarbonate)에 이온 주입량(Dose)과 조사이온 및 조사 에너지를 변화시키면서 표면 전기 전도도 특성과 자외선 차단특성을 알아보았고, 전기적 특성과 광학적 특성 간의 상관관계가 있음을 확인하였다. 이러한 특성과 관련하여 고분자 표면의 화학적 기능 그룹들의 변화를 FT-IR 분석을 통해 관찰한다.

2. 실험

본 연구에서는 Polycarbonate 표면에 기체 이온 주입기를 이용하여 이온 주입 실험을 하였다. 이 고분자의 화학구조식은 그림 1에 나타내었다. 이온 종류 N^+ , Ar^+ , Kr^+ , Xe^+ , 에너지 20keV ~ 50keV, 이온 조사량(Dose) $5 \times 10^{15} \sim 7 \times 10^{16}$ ions/cm² 로 조사하였으며, 이온빔 전류밀도는 9.26 μ A/cm² 로 고정하였고 작업 진공도는 $3 \sim 5 \times 10^{-5}$ Torr로 유지하였다.

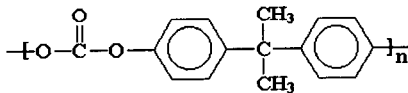


그림 1. PC(Polycarbonate) 화학구조식

표면 전기 전도도는 이온주입된 고분자의 표면 저항을 측정하였고, 표면저항 측정기는 TOA사의 Super Megaohmmeter SM-8220을 사용하였다. 자외선 차단특성은 VARIAN사의 Cary 400 UV-vis spectrometer를 사용하여 200~800nm 범위 전자파의 투과정도를 측정하였다.

이러한 특성과 더불어 폴리카보네이트 표면의 화학 구조적 기능그룹들의 변화를 보기 위해 FT-IR(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy)를 사용하였다. 시료는 이온 주입하지 않은 모재와 질소 이온을 주입량 7×10^{16} (ions/cm²)로 조사한 PC의 표면 내부 조성변화를 관찰하였다. FT-IR 분석은 DASCO사의 Model 460 Plus Series를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면전기전도도 특성

그림2와 같이 표면저항 특성에 따라 정전기 방지 분야 및 전자파 차폐 분야에 이용할 수 있다. 본 연구에 사용한 PC의 모재 저항은 $10^{15}\Omega$ /sq이상의 표면 저항을 가지고 있지만, 이온주입기술을 이용하여 표면저항을 $10^9 \sim 10^7\Omega$ /sq 로 감소시켜서 정전기 방지가 요구하는 분야로 응용할 수 있다.

로그 표면 저항 Ohm/sq

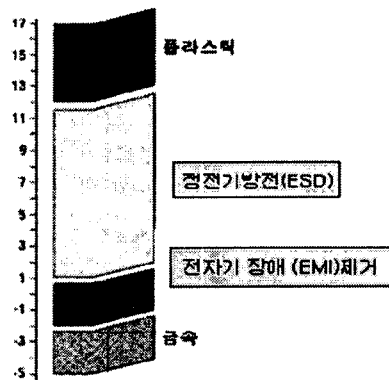
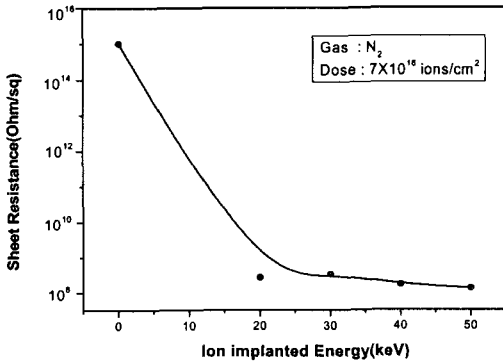


그림 2. 표면저항값에 따른 이용분야

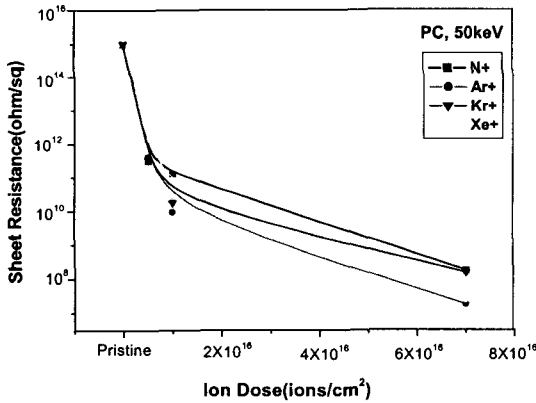
실험한 PC의 표면 저항을 측정하여 그 변화를 그림 3에 나타내었다. (a)는 질소를 주입하는 조건 내에서 에너지별 표면 저항을 보았고, (b)는 조사이온별 및 이온주입량에 따른 표면저항값들을 비교하였다. 고분자 표면 저항 값은 고분자의 종류에 따라 다소 차이를 보이지만 주입되는 이온의 에너지, 종류 그리고 조사량에 의해 영향을 받는데 이것은 고분자 내부의 에너지 전이가 이 요소들(에너지, 이온종류, 이온조사량)에 종속되기 때문이다.

에너지와 이온주입량은 증가할수록 표면의 전기 전도도 특성을 향상시키며, 이온의 종류에 따라서는 Ar^+ 과 Xe^+ 이 N^+ 나 Kr^+ 주입시 보다 10배 정도 더 좋은 표면전도도 특성을 나타내었다. 이온이 고분자에 입사하면서 원자핵과 충돌하고 전자를 여기시켜 에너지 전이를 일으키면서 고분자 사슬들이 분리(Chain scission)되고, 또한 불포화 결합(Unsaturated Bond) 및 교차결합(Cross-linking)들

이 형성된다[3-6]. LET(Linear Energy Transfer) 효과에 의한 전자의 운동량(mobility) 증가와 불포화 결합에 의해 구속되지 않은 π 전자의 증가가 전기전도도 향상을 초래하는 것으로 생각된다.



(a) 에너지에 따른 표면저항값



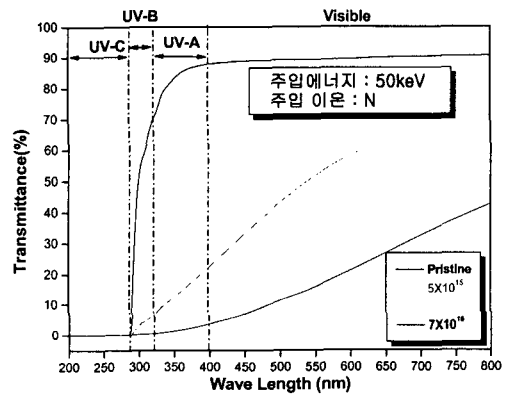
(b) 이온주입량 및 이온 종류에 따른 표면저항값

그림 3. 이온주입에 의한 PC의 표면저항값(Ω /sq)의 변화

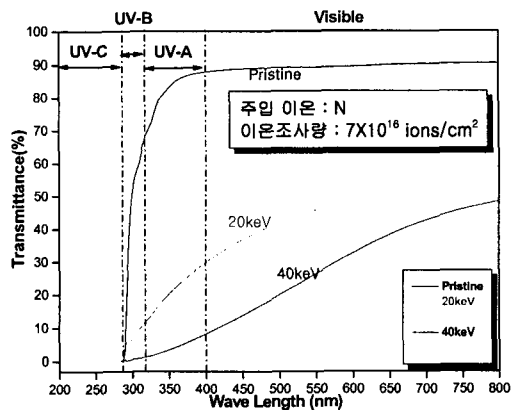
3.2 자외선 차단 특성

자외선은 파장이 200~400nm로 인간의 피부에 광생물학적 반응을 유발하는 중요한 광선으로, 이를 세분하면 오존층에 의해 제거되는 제일 짧은 파장인 UV-C(200~280nm), 유리창에 의해 제거되는 중간파장인 UV-B(290~320nm)와 가장 긴 자

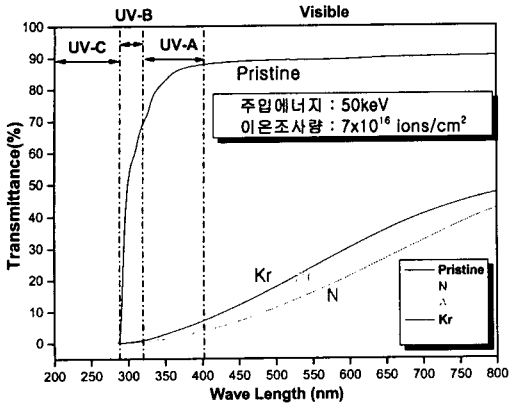
외선인 UV-A(320~400nm)로 나누어진다. 그 중 UV-A와 UV-B가 지상에 도달되며 우리의 피부와 밀접한 관계가 있다. UV-A는 생활 자외선으로 계절에 상관없이 일정하며 야외나 창문을 통해 비취지는 햇빛 등으로 UV-B에 비해 그 양이 10~100배가 더 많고 그 결과 잔주름, 기미, 주근깨, 피부이완, 색소침착 등이 생긴다. UV-B는 일광화상을 일으키는 빛으로 파장이 짧아 유리창을 뚫지는 못하며 피부의 표피층까지만 도달하며, 지연성 색소침착을 야기하며 강력한 피부세포 파괴능력이 있다.



(a) 이온주입량에 따른 자외선차단 특성



(b) 이온 조사 에너지에 따른 자외선 차단특성



(c) 이온종류에 따른 자외선 차단 특성

그림4. UV/Vis 분석결과

그림4는 PC의 이온주입에 의한 자외선 차단 특성을 알아보기 위해 (a)이온조사량, (b)조사에너지, (c)이온종류에 따른 자외선 차단 특성을 UV/Vis 분석법을 이용하여 그래프로 나타내었다. 이온주입 전과 후의 투과도는 현격한 차이를 보이며, 특히 인체에 유해한 자외선인 320~400nm (UV-A) 파장에서 PC소재의 투과도는 88%였고, 50keV, N이온, 7×10^{16} ions/cm² 으로 조사한 PC의 투과도는 2%까지 감소하였다. 이로 인해 PC표면에 자외선 차단 특성을 지니는 기능성층의 형성을 확인할 수 있다. 표면전기전도도 특성과 마찬가지로 이온주입량과 에너지를 증가시킬수록 차단특성은 매우 좋아지고 있다.

반면에 이온종류에 따른 자외선 차단 특성은 원자량에 따라 달라지며 가벼운 이온일수록 더 좋은 특성을 보이고 있다. 즉, 자외선 차단 특성은 고분자 표면으로부터 이온 침투 깊이(penetration depth)에 따라 달라지는 것으로 추측된다. 에너지가 높을수록, 이온주입량이 클수록, 이온의 원자량이 작을수록 이온의 침투 깊이는 깊어진다.

3.3 전기적 특성과 광학적 특성간의 관계

이온 주입 후 시편의 표면전기전도도 특성과 광학적 흡수율이 증가했음을 앞의 실험을 통해 확인하였다. 그러면 이 두 특성간의 수학적 관계식에 대해 알아보자.

광학적 에너지 갭(E_g)과 흡수계수(α)간의 관계식은 Tauc [7]의 실험에 의해 정립되었고, Mott & David[8]에 의해 좀 더 일반화되었다.

$$(ahv)^{1/2} = B(E - E_g) \quad (1)$$

여기서 B는 상수를 나타낸다. 이 관계식은 에너지 갭과 흡수계수간의 반비례 특성을 나타내며, 광학적으로 흡수율이 커지면 에너지 밴드 갭은 작아져 전자들이 가전도대(valance band)에서 전도대(conduction band)로의 hopping이 훨씬 수월해져 전기전도도 특성이 향상되게 된다. 즉, 광학적 흡수율과 전기전도도 특성은 비례 관계에 있다.

3.4 FTIR 분석결과

이온 주입 후 PC 표면에서 고분자의 기능그룹들의 변화를 알아보기 위해 모재와 N⁺이온을 7×10^{16} ions/cm² 으로 조사한 후 FT-IR (ATR)을 600 ~ 2000 cm⁻¹의 파장영역에서 분석한 그래프

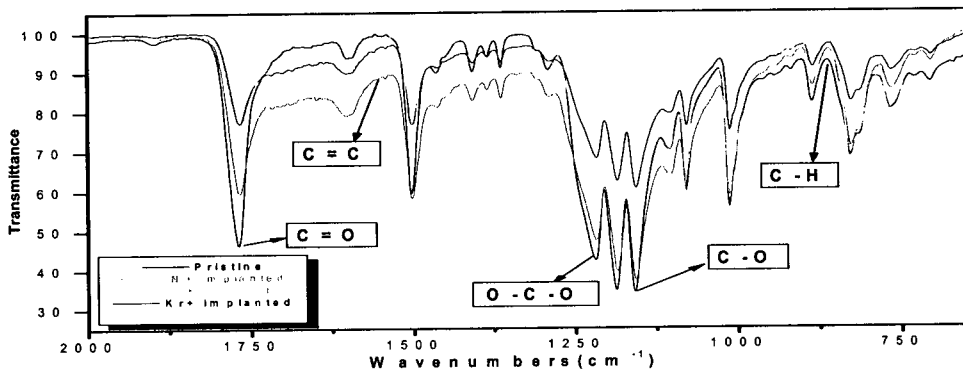


그림 5. FTIR 분석 결과

가 그림5이다.

PC는 854cm^{-1} (methyl,C-H), 1200cm^{-1} (phenyl ring,C-O), 1240cm^{-1} (ether,O-C-O), 1610cm^{-1} (phenyl ring,C=C), 1760cm^{-1} (carbonyl,C=O)의 기능그룹들의 투과피크가 관찰되었다. 그래프에서도 각 투과피크들의 변화량을 관찰할 수 있지만 표1과 같이 각 기능그룹들의 변화량을 표기하여 좀더 정확히 알 수 있다. 모재에 비해 이온 주입된 시편의 투과피크 감소량은 흡수피크의 증가량을 의미하기 때문에 시편에 해당하는 기능그룹들의 증가를 나타낸다. 이 FTIR 분석결과에 의하면 C=C 결합외의 다른 기능그룹들은 투과피크의 증가를 보이고, 1610cm^{-1} (phenyl ring,C=C)의 기능그룹만 투과피크의 감소로 PC 표면에 많이 존재함을 알 수 있다[9-11].

표1. PC의 FTIR 투과 피크의 변화량

	Pristine	Gas Implanted			
		N	Ar	Kr	Xe
854cm^{-1} (C-H)	89.805	93.661	95.686	95.931	93.894
1200cm^{-1} (C-O)	54.004	58.050	66.441	75.716	63.136
1240cm^{-1} (O-C-O)	56.110	59.980	69.174	77.122	65.994
1610cm^{-1} (C=C)	96.236	79.850	91.102	90.441	93.823
1760cm^{-1} (C=O)	58.574	63.360	77.671	79.214	74.137

4. 결론

폴리카보네이트 표면에 이온주입 후 표면전기전도도 특성과 자외선 차단 특성의 변화를 관찰하였다. 이 두 특성간의 상관관계가 Tauc 및 Mott & David에 의해 정립되어 광학적 흡수률의 증가(자외선 차단 특성 증가)는 가전대대에서 진도대로의 에너지 갭을 감소시켜 전기전도도 특성을 향상시킴을 실험 결과로 확인하였다. 이러한 결과들을 이용하여 절연체인 PC의 표면에 전기전도 특성 및 유해한 자외선 차단 특성을 부여하여 PC의 이용분야를 넓힐 수 있다.

이온 주입 후 폴리카보네이트 표면의 화학 기능그룹의 변화를 FTIR를 통해 본 결과 다른 원소들에 비해 탄소 라디칼들의 결합 및 농축 현상이 나

타났다. 이온 주입에 의한 Radiation damage의 증가는 고분자 내의 disorder를 초래하고 optical band gap을 감소시켜 전도도가 증가하며, 또한 사슬 고리내의 disorder로 인해 입사된 빛을 자외선 영역까지 흡수하게 된다. PC 표면층의 탄소화(carbonization) 및 불포화 결합과 이중 결합들의 증가는 표면전기전도도 향상 뿐 아니라 흡수 끝단(absorption edge)를 자외선 영역에서 가시광선 영역으로 이동시키는 역할[9-11]을 하여 유해한 자외선을 차단하는 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] P. Mazzoldi, G. W. Arnold, "Ion Beam Modification of Insulators", Elsevier, 1987.
- [2] C. Carter, J. S. Colligon, W. A. Grant, "Application of Ion Beam to Materials", 1975.
- [3] G. Marletta, S. Pignataro, C. Oliveri, Nucl. Instr. and Meth., B.39, p.773, 1989.
- [4] V. Svorcik, R. Endrst, V. Rybka, V. Hnakowicz, F. Cerny, J. Electrochem. Soc., 141, p.582, 1994.
- [5] T. Venkatesan, Nucl. Instr. and Meth., B.718, p.461, 1985.
- [6] I. H. Loh, R. W. Oliver and P. Sioshansi, Nucl. Instr. and Meth., B.34, p.337, 1988.
- [7] I. Tauc, "In Amorphous and Liquid Semiconductors", ed. J. Tauc, Plenum, London, p.175, 1974
- [8] E. A. David and N. F. Mott, Phil. Mag. 22, p.903, 1970.
- [9] J. Davenas, V. Massardier and T. V. Hoang, "Relation between optical and electrical properties of ion implanted PPV", Nucl. Instr. and Meth., B.83, p.189-195, 1993.
- [10] C. Gagnadre, J. L. Decossas, J. C. Vareille, "IR spectroscopy studies of polycarbonate irradiated by H⁺ and Li⁺ ions", Nucl. Instr. and Meth., B.73, p.48-52, 1993.
- [11] G. Boiteux, D. Sage, "Relation between structure and electronic properties of ion irradiated polymers", Nucl. Instr. and Meth., B.39, p.754-763, 1989.