

이온주입 Polycarbonate의 접촉각 변화에 의한 친수특성

이찬영*, 이재형*, 임기조**

한국원자력연구소 양성자기반공학기술개발사업단*, 충북대학교 전기공학과**

Hydrophilic property by contact angle change of ion implanted polycarbonate

Chan-Young Lee*, Jae-Hyung*, and Kee-Joe Lim**

KAERI*, ChungBuk Uni.**

Abstract

It has been shown that ion implantation produces remarkable improvements in surface-sensitive physical and chemical properties as well as other mechanical properties, in polymers. In this study, ion implantation was performed onto polymer, PC(polycarbonate), in order to investigate surface hydrophilic property through contact angle measurement using distilled water. PC was irradiated with N, Ar, Xe ions at the irradiation energy of 20 ~ 50keV and the dose range of 5×10^{15} , 1×10^{16} , 7×10^{16} ions/cm². The contact angle of water has been reduced with increasing fluence and ion mass but increased with increasing implanted energy. The changes of chemical and structural property are discussed in view of infrared spectroscopy and FT-IR, XPS, which shows increasing C-O bonding and C-C bonding. The root mean square of surface roughness examined by means of AFM changed smoothly from 0.387nm to 0.207nm and the change of wettability was discussed with respect to elastic and inelastic collisions obtained as results of TRIM simulation.

It was found that wettability of the modified PC surface was affected on change of functional group and nuclear stopping or linear energy transfer(LET, energy deposited per unit track length per ion) that causes chain scission by displacing atom from polymer chains, but was not greatly dependant on surface morphology.

Key Words : Ion implantation, Polycarbonate, Wettability, TRIM simulation

1. 서론

고분자의 활발한 산업적 응용이 요구되는 현재, 재료의 기계적 성질보다는 기능성이 중요해지면서 재료 자체(bulk)의 기계적, 전기적, 광학적 성질보다는 재료의 표면 성질의 중요성이 증가하고 있기 때문에, 고분자의 표면개질을 위한 플라즈마 처리가 널리 이루어지고 있다. 하지만, 이런 경우에는 이온뿐만 아니라, 방전에 의해서 생기는 전자나 이차적으로 생성된 중성 활성종이 반응에 영향을 미치기 때문에 복잡한 처리가 되며, 이 처리 과정에 있어서 기초적인 모든 인자의 영향을 분석하는 것

은 상당히 힘들다고 할 수 있다[1]. 그에 반해 이온주입(Ion implantation) 방법은 가속된 이온이 질량 분리되어 원하고자 하는 이온만 고체 표면과 상호 작용을 하여 표면 원자들을 여기 시키거나 분자 결합구조에 변형을 일으키게 함으로써 기계적, 화학적, 전기적, 광학적 특성을 변화시키므로, 모든 반응을 해석함에 있어서 유리하게 작용한다[2].

친수(hydrophilic)도 소수(hydrophobic)도 아닌 중간 정도의 성질을 지니는 일반적인 고분자 재료는 기능성 소재로서의 산업적 응용이 요구되기 때문에 이온주입을 이용한 표면의 친·소수 혹은 접

착(adhesion)을 개선시켜 인쇄(printing), 생체적합(biocompatibility), 김서림 방지(Anti-fog) 제품 등의 목적으로 다양한 연구가 이루어지고 있다[3].

PC(polycarbonate)는 내충격, 내열, 내후, 자기 소화, 투명성 등의 특징이 있으며 유연함과 가공이 쉬워 전기전자, 자동차, 포장용품, 보호장비 및 광학 등의 산업 전반에 사용되고 있다. 본 연구는 PC 필름표면에 N, Ar, Xe 이온을 주입(Ion Implantation)하여, 이온조사량과 조사에너지에 따른 wettability의 변화를 통한 친수 특성을 XPS, FT-IR, AFM분석과 TRIM simulation으로 radiation effect 효과를 알아보았다.

2. 실험

PC(두께 0.3mm) 표면에 N, Ar, Xe 이온을 에너지 20keV~50keV, 이온조사량(Dose) 5×10^{15} , 1×10^{16} , 7×10^{16} ions/cm²의 조건으로 이온주입하였다. 이온 빔 전류밀도는 열 변형을 최소화하기 위해서 $3.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하로 유지하였고, Faraday cage를 이용하여 빔 전류밀도를 측정하였다.

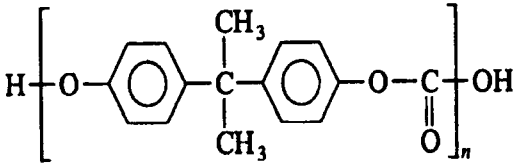


그림 1. PC의 화학 구조식

그림 1은 분자 주사술 속에 탄산에스테르 결합(-O-R-O-CO-)을 되풀이하는 PC의 화학구조식이다. 표면에 대한 물의 접촉각 측정(SEO, Phoenix 300)은 sessile drop 방법을 이용하였으며, 특히, 시간이 지남에 따라 원래의 성질로 돌아가려는 aging effect를 최소화하기 위해 실험이 끝난 다음 6개월 후에 측정을 하였고, 객관적인 값을 가지기 위해서 동일조건 실험시편의 산술 평균값을 구하였다. 이온주입 전·후 PC 표면의 화학적·구조적 결합변화와 기능그룹(Functional group)의 변화를 보기 위해서 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, Mg K_α(1253.6eV) X-ray source)분석과 FT-IR(ATR mode, Fourier Transform Infrared, FT-IR 460 Plus, JASCO)분석법을 사용하였다. 그리고 조사량의 변화에 따른 미세표면형상(macro surface morphology)의 변화를 500×500nm의 측정면적에서 AFM(Atomic Force

Microscopy)으로 분석하여 표면의 거칠기를 관측하였다. 또한 이온 빔 조사는 이온과 고체표면과의 충돌 문제이기 때문에 computer simulation인 TRIM code로 이온조사에 따른 에너지 손실(energy loss) 깊이 분포를 확인함으로써, 표면으로의 에너지 전이와 표면 친수와의 상관관계를 살펴 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Wettability

젖음성(Wettability)의 측정은 친수특성을 살펴보기 위한 아주 중요한 인자중의 하나이며, 일반적으로 접촉각(contact angle)의 측정으로 그 상태를 알 수 있다. 대부분 폴리머 재료는 75~85° 사이의 접촉각을 가지며, PC의 경우 평균적으로 82°의 값을 지닌다.

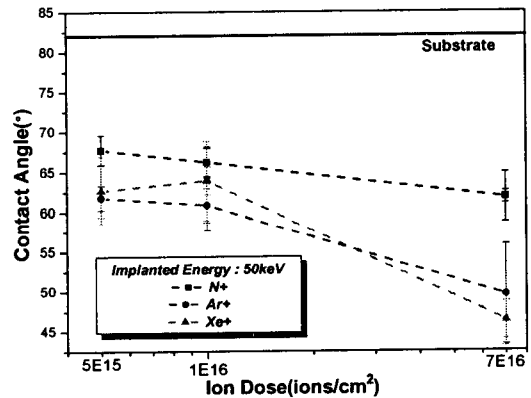


그림 2. 조사이온의 종류에 따른 접촉각의 변화

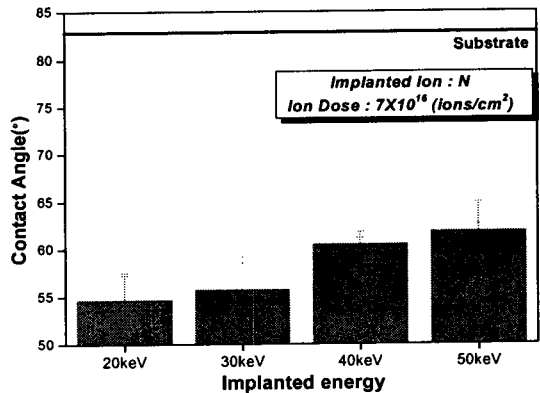


그림 3. 조사 에너지 변화에 따른 접촉각의 변화

조사이온의 종류와 조사에너지에 따른 접촉각의 변화를 그림 2와 3에 나타내었다. 그림 2에서, 이온질량이 작은 질소 이온주입의 경우(7×10^{16} ions/cm²)는 65°, 아르곤과 제논의 경우 50°와 47°를 보임으로써, 조사량과 조사이온 질량의 증가에 따라 전체적으로 접촉각의 감소가 나타난다. 또한, 질소 이온주입시 조사 에너지 변화에 따른 접촉각의 변화를 나타낸 그림 3에서는 에너지가 증가할수록 점차적으로 접촉각이 증가함을 보이고 있다.

3.2. FT-IR-ATR analysis

그림 4는 PC 표면에서의 기능그룹의 결합구조 변화 정도를 조사하기 위해 아르곤 이온을 7×10^{16} ions/cm²으로 조사한 후 FT-IR (ATR)을 750 ~ 1800 cm⁻¹의 파장영역에서 투과도로 분석한 그래프이다. Methyl, ether, ester, phenyl ring, carbonyl과 같은 기능그룹을 포함하고 있는 PC는 각각 829cm⁻¹(C-H), 1018cm⁻¹(C-O-C), 1079cm⁻¹(C-O), 1602cm⁻¹(C=C), 1770cm⁻¹(C=O)의 피크가 관찰되었으며, 생성되거나 소멸된 피크는 거의 없다.

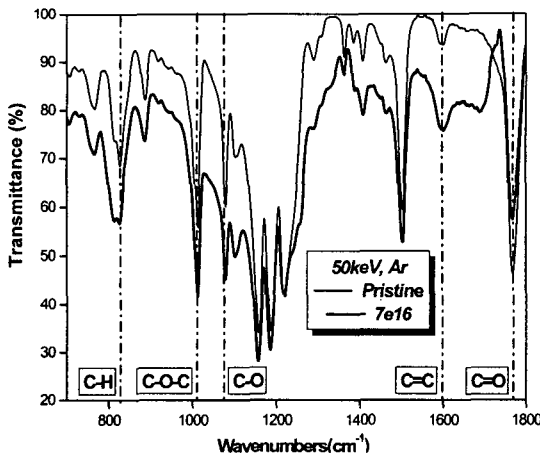


그림 4. PC의 FT-IR 분석결과 (50keV, 7×10^{16} ions/cm², Ar⁺)

표 1은 50keV의 에너지로 Ar 이온을 조사량의 변화에 따라 조사한 후 각 투과피크의 변화량을 정량적으로 나타낸 것이다. 조사량에 따라 각 기능그룹들의 투과도가 증가 또는 감소하는 스펙트럼을 나타내고 있고 있는데, 이와 같은 변화는 에너지 전이에 의한 것이다.

표 1. 각 기능그룹의 투과피크 변화

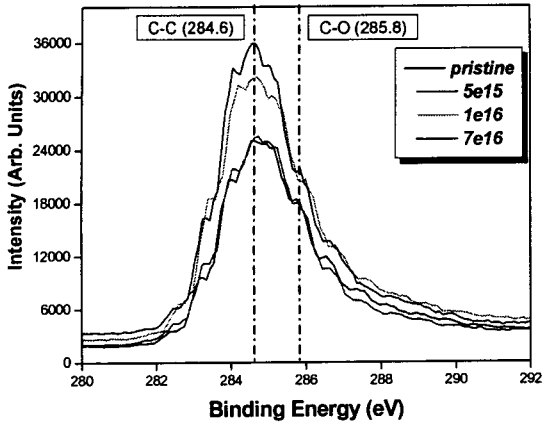
	Pristine	Influence (ions/cm ²)		
		5×10^{16}	1×10^{16}	7×10^{16}
829cm ⁻¹ (C-H)	68.609	58.657	56.263	57.571
1018cm ⁻¹ (C-O-C)	71.698	48.873	49.760	53.747
1079cm ⁻¹ (C-O)	60.079	41.882	41.499	45.175
1602cm ⁻¹ (C=C)	93.604	83.005	79.717	75.720
1770cm ⁻¹ (C=O)	46.555	49.895	49.988	57.811

이온 조사시 결합에너지가 약한 CH₃ 분자로부터 방출된 수소로 인해 C-H(829cm⁻¹) 결합이 조사량과 함께 증가함을 보이며, 이러한 에너지 전이에 따른 수소 방출은 RGA 분석에서 확인이 된다[4]. 수소방출로 인한, dangling bond의 증가로 인하여 인접한 탄소원자와의 교차결합 또는 이중결합을 가짐으로써 C=C결합의 증대를 야기시켜 표면에서의 카본화(carbonization)를 형성한다[5]. 또한 조사량의 증가에 따른 C=O 결합의 파괴로 인하여, C-O 결합의 증가를 확인함으로써 표면에서의 산화(oxidation)가 일어나고 있음을 알 수 있다. 이러한 에너지 전이의 결과로 나타나는 기능그룹의 변화가 표면의 친수 특성에 영향을 줄 것으로 보인다.

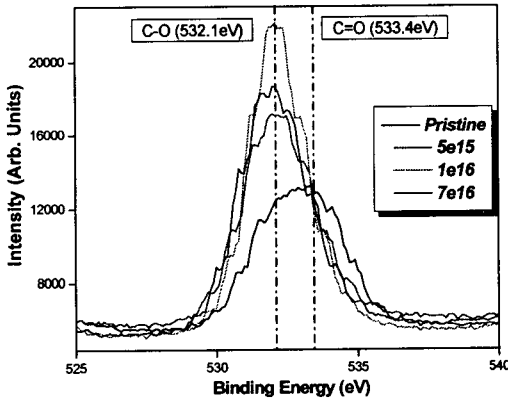
3.3. XPS analysis

표면에서의 이온조사량에 따른 화학적인 결합구조의 변화를 알아보기 위해 XPS 분석을 이용하였으며, 그림 5는 PC 모재와 아르곤 이온조사량에 따른 C_{1s}와 O_{1s}의 스펙트럼 결과이다. 그림 5(a)에서 이온 조사 후 C-C와 C-O 결합의 증가가 모재에 비해 뚜렷한 증가를 보이는 것은 carbon network structure가 표면에 형성되었음을 나타낸다[6]. 그리고 그림 5(b)에서 이온조사시 C=O (533.8 eV) 결합파괴로 인한 피크의 감소와 PC 표면에서의 재결합(recombination)에 의한 C-O (532.1 eV)결합 피크의 뚜렷한 증가가 관찰되는데, 이러한 현상은 FT-IR분석에서 C=C, C-O 결합의 증가와 C=O 결합의 감소와도 일치하는 현상이다. XPS spectrum 으로부터의 원소 구성비(elemental composition)를 나타낸 표 2에서 전체적으로 탄소의 양은 조사량의 변화에 따라 증가하고, 산소는 감소함을 보이고 있다. 이러한 결과는, 이온 조사시 결합파괴에 의해 표면에 비정질 카본(amorphous carbon)구조가

생성됨을 알 수 있다[7].



(a) C_{1s} peak



(b) O_{1s} peak

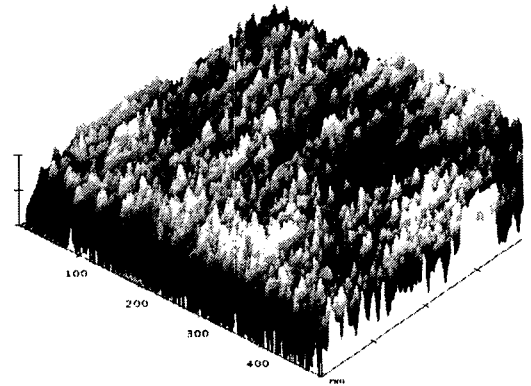
그림 5. XPS 분석 결과 (50keV, Ar⁺)

표 2. PC의 표면 원소 구성비

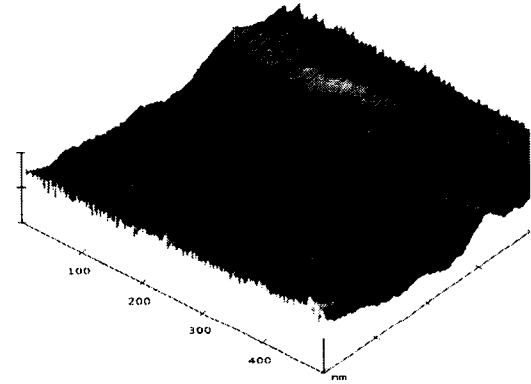
	Untreated	5×10 ¹⁵	1×10 ¹⁶	7×10 ¹⁶
C _{1s} (at. %)	77.835	77.305	80.722	83.504
O _{1s} (at,%)	22.165	23.695	19.278	16.496

3.4. AFM (Atomic Force Microscopy)

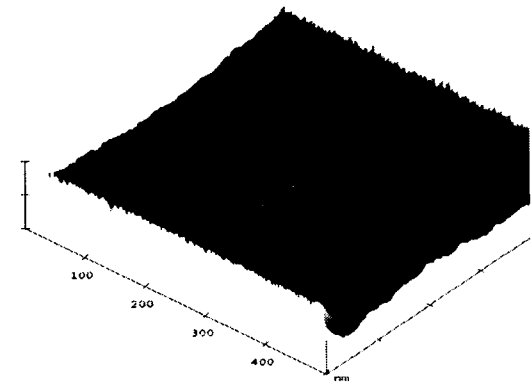
접촉각은 표면의 상태 특히 표면의 거칠기에 영향을 받기 때문에[8], 50keV, 질소 이온조사된 시편을 모재와 비교하기 위해서 측정면적을 500×500 nm로 하는 AFM 분석그림을 그림 6에 나타내었으며, 접촉각의 변화에 따른 표면의 거칠기(R_{rms} & R_{max})값의 변화를 표 3에 나타내었다.



(a) Unimplanted (R_{rms} : 0.387nm)



(b) 1×10¹⁶ (R_{rms} : 0.212nm)



(c) 7×10¹⁶ (R_{rms} : 0.207nm)

그림 6. AFM image of surface morphology

조사량의 증가와 함께 접촉각과 R_{rms} 와 R_{max} 가 감소함을 보인다. 만약, 표면의 거칠기 변화가 접촉각에 영향을 준다면, 조사된 PC 표면에 대한 접촉각의 감소가 R_{rms} 의 선형적인 증가로 나타나야 하지만, 측정된 표면의 형태는 이온조사 후 더욱 부드럽어(smooth)진다. 이것은 표면의 거칠기 변화가 접촉각의 변화를 설명할 수는 없다는 것을 보여주는 것이다[9].

표 3. 조사량에 따른 R_{rms} 와 R_{max} 비교
(Z-axis : 1nm/div.)

	Untreated	Fluence(ions/cm ²)	
		1×10 ¹⁶	7×10 ¹⁶
Contact Angle(°)	82	66.22	61.82
R_{rms} (nm)	0.387	0.212	0.207
R_{max} (nm)	3.622	1.805	1.684

3.5. Effect of Energy transfer

이온빔과 폴리머의 상호작용에 의하여, 높은 에너지를 가지는 이온은 고체 표면과의 충돌로써 에너지 전이가 일어나게 된다. 이것과 관련하여 고체 내 깊이(depth)에 따른 에너지 손실(energy loss)을 TRIM(Transport of Ions in Matter) simulation[10]을 통해 알아보았다.

그림 7는 질소 이온주입시 에너지를 변화시켰을 때, 핵 저지능과 전자 저지능의 관점에서 Energy loss를 비교한 것이다. 에너지손실 메커니즘의 중요한 부분을 차지하는 핵 저지능(nuclear stopping power)은 직접적으로 시편의 물리적 구조를 파괴시켜 원자격자를 옮기고, 전자 저지능(electronic stopping power)은 핵 주위에 있는 전자로의 에너지 전이로 인해 이온화를 발생시킨다[11]. LSS 이론에 의해 이온의 질량이 가벼운 것일수록 평균 비정거리는 길어지고, 무거운 이온일수록 보다 표면층에 분포한다[12].

표 4와 5는 표면에서의 에너지 전이를 고려할 때, 조사에너지와 조사이온에 따른 표면 근처에서 stopping powers의 값을 나타내고 있다. 표 4에서, 에너지가 감소함에 따라 전자 저지능(E_e)의 감소, 핵 저지능(E_n)의 증가, 핵 저지능에 대한 전자 저지능의 비율(E_e/E_n)의 감소를 보임으로써, 낮은 에너지일수록 핵 저지능이 지배적이라는 것을 알 수 있다. 결국 낮은 에너지로의 변화에 따른 접촉각 감소는 핵 저지능과 관계가 있음을 나타낸다.

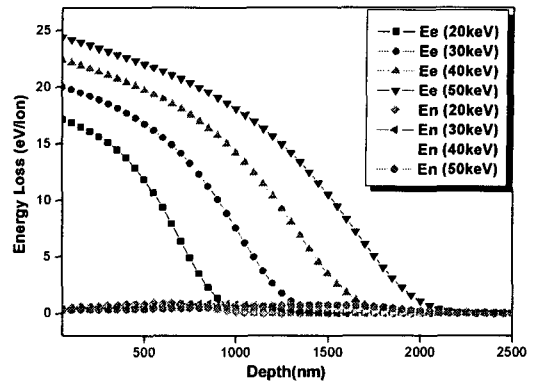


그림 7. 에너지 변화에 따른 전자 저지능(E_e)과 핵 저지능(E_n)에 대한 Energy loss profile.

표 4. 에너지 변화에 따른 표면에서의 stopping power 값 비교

(E_e : electronic stopping, E_n : nuclear stopping)

	20keV	30keV	40keV	50keV
E_e (eV/ion)	17.117	20.019	22.371	24.387
E_n (eV/ion)	0.401	0.306	0.252	0.215
$E_e + E_n$	17.518	20.325	22.623	24.602
E_e / E_n	42.686	65.421	88.774	113.42

표 5. 이온종류에 따른 표면에서의 stopping power의 상대적인 값 비교

	N ⁺	Ar ⁺	Xe ⁺
E_e (eV/ion)	24.427	26.321	27.608
E_n (eV/ion)	0.177	0.858	2.590
$E_e + E_n$	24.604	27.179	30.198
E_e / E_n	138.006	11.975	4.975

그리고, 이온빔 조사 후 접촉각은 조사 이온의 질량수의 증가와 함께 감소를 나타내었으며, 이것과 관련하여 표면에서의 stopping power 관계를 표 5에 나타내었다. 질소와 아르곤 같이 가벼운 이온빔의 조사에서는 핵 저지능에 비해 전자 저지능이 지배적이며, 제논과 같은 질량이 큰 이온일 경우에는, 핵 저지능에 대한 전자 저지능의 비율이 증가함으로 인해 핵 저지능이 지배적이라는 것을 알 수 있다. 이는 곧 질량이 큰 이온일수록 핵 저지능이 접촉각의 감소와 관련이 있음을 보이는 것이다.

결과적으로 낮은 에너지에서 높은 질량을 가지는 이온으로 이온 조사할 경우 핵 저지능이 접촉각의 감소에 영향을 준다는 것을 알 수 있다[13].

4. 결론

이온주입 방법을 이용하여 폴리카보네이트 필름의 친수성을 향상시켰으며, 처리한 표면을 XPS, FT-IR, AFM 분석 및 TRIM simulation 결과, 다음과 같은 표면 친수특성을 얻을 수 있었다.

(1) 이온빔 조사 후 접촉각은 조사 이온의 질량중가 및 조사량의 증가와 함께 감소하며, 에너지가 감소할수록 낮은 접촉각을 나타낸다. 이러한 현상은 이온과 고체와의 충돌로 인한 에너지 전이 문제에서, 접촉각의 저하는 전자 저지능 보다 핵 저지능에 의한 효과라고 볼 수 있다.

(2) 이온조사에 따른 구조적·화학적 결합의 변화에 따른 친수특성을 살펴보기 위해서 XPS, FT-IR-ATR 분석을 이용하였으며, 이온조사 후 에너지 전이에 의한 수소방출과 C=O 결합의 파괴로 인한 C-C, C-O 결합의 증가를 확인함으로써 기능 그룹의 결합구조 변화가 친수 특성에 영향을 줄 것으로 예상된다.

(3) 표면의 거칠기 변화를 확인하기 위한 AFM 분석에서는, 이온조사 후 표면이 더 부드러워지는 결과를 보임으로써, 표면친수 특성에 표면의 거칠기가 크게 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다.

결과적으로, 이온 조사후 화학적 결합파괴로 인한 기능그룹의 변화와 낮은 에너지에서의 핵 충돌에 의한 에너지 전이(energy transfer)가 친수의 특성에 영향을 줄 것으로 예상되며, 표면의 거칠기는 접촉각의 변화와는 크게 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.

참고 문헌

[1] A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems: High Polymers(Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1962), Vol. 15.
 [2] J. F. Ziegler, "Hand book of Ion implantation

technology", (1992)

[3] V. Svorcik, R. Endrst, and V. Rybka, J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 2, February (1994) 582-584
 [4] A. Chapiro, Nucl. Inst. Meth, B32, (1988), 111
 [5] V. Svorcik, V Rybka, V Hnatowicz, L. Bacakova, V.Lisa, E. Kocourek, Surface properties and biocompatibility of ion implanted polymers, J. Mater. Chem. 5 (1995)
 [6] G. Compagnini, G. Foti, and R. Reitano, Appl. Phys. Lett. 57(24), 2548
 [7] D. M. Zhang, F. Z. Cui, Z. S. Luo, Y. B. Lin, and K. Zhao., Surface and Coating Technology 131. (2000) 350
 [8] D. J. Li, f. Z. Cui, Bull. Mater. Sci. 21 (1994) 588
 [9] J. S. Cho, W. K. Choi, H. J. Jung and S. K. Koh., J. Mater. Res., vol. 12, No. 1, Jan (1997)
 [10] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, "The stopping and range of ions in solids" (1985)
 [11] J. Lindhard, M. Schaff, and H. F. Schittott, Kgl. Danske videnskab, Ma. Fys. Med., 33, 14 (1963)
 [12] A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier and J. Davenas "Materials under Irradiation"
 [13] Guochun Xu, Yutaka Hibino, Yasuo Suzuki, Masaya Iwaki, and Makoto Kaibara, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 19(2000), 237