

이온빔 조사에 의한 기능성 고분자 필름의 표면 특성

김영준[†] · 홍성민 · 노용오

(주)유아이피 기술연구소

(2012년 10월 30일 접수, 2013년 5월 7일 수정, 2013년 5월 8일 채택)

Surface Characteristics of Functional Polymer Film by Ion Beam Irradiation

Young Jun Kim[†], Seong Min Hong, and Yong Oh Noh

312, Hanshin S-MECA, 1359, Kwanpyung, Yuseong, Daejeon 305-509, Korea

(Received October 30, 2012; Revised May 7, 2013; Accepted May 8, 2013)

초록: 폴리카보네이트(PC) 필름에 이온 조사량과 에너지를 변화시켜 가면서 여러 종류의 이온을 조사하였다. 광 투과 특성과 화학적 조성은 각각 UV-VIS와 FTIR(ATR) spectroscopy를 이용해서 얻었다. 400 nm에서 이러한 UV-A 차단율은 에너지와 이온 조사량에 따라서 10에서 100%까지 자유롭게 조절할 수 있었다. 이온 조사된 PC 필름의 표면 전기 저항은 10^6 - $10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ 까지 전도도의 변화를 보인다. 이온 조사된 필름의 접촉각은 모재 필름의 접촉각보다 감소하였다. 폴리머 표면 형태는 atomic force microscopy(AFM)에 의해서 관찰되었다. 예상대로 더 무거운 Xe 이온 조사 후에 폴리머 필름의 파괴가 더 많았다. 그러나 Ar 이온 조사 후에 폴리머 필름의 표면 거칠기가 더 나타났다. 이것은 Xe 이온 조사의 경우 사용가능한 자유체적의 감소와 관련되어 폴리머 필름 표면층의 강력한 채움으로써 설명될 수 있다.

Abstract: Polycarbonate (PC) films have been irradiated with various kinds of ions according to energy and dose. Change of the optical transmittance and chemical characteristics were confirmed by UV-VIS and FTIR (ATR) spectroscopy respectively. These UV-A block in 400 nm was variable from 10 to 100% according to energy and doses. Surface electrical resistance of PC film irradiated by ion beam was 10^6 - $10^{13} \Omega/\text{cm}^2$, which reveal variation of conduction. Contact angle of film irradiated by ion beam was decreased than the pristine film. Polymer surface morphology was examined by means of atomic force microscopy (AFM). As expected, degradation of polymer film was higher after irradiation with heavier Xe ions but the roughness in the polymer surface morphology were more pronounced for Ar ions. This observed effect can be explained by stronger compaction of polymer surface layer in the case of Xe irradiation, connected with a reduction of free volume available.

Keywords: ion beam irradiation, surface electrical resistance, UV-A, dose, contact angle.

서 론

태양으로부터 발생된 자외선은 인체에 색소침착, 백내장, 피부노화와 같은 좋지 않은 영향을 주며, 특히 UV-A(315~400 nm)는 침투력이 좋아 50% 정도 유리창을 투과하여 광생물학적으로 인체에 영향을 미치고 피부에 광 손상을 일으키는 주요 원인이며, 피부의 핵산과 단백질 등의 합성을 억제시키고 화상을 입히며 새로운 색소를 만들어 색소 침착을 유발시키는가 하면, 비타민 D를 합성시키고 면역학적 기능을 저하시켜 세균 감염 및 암을 유발한다.^{1,2}

현재 시판되고 있는 자외선 차단용 필름의 경우, 폴리에틸

렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 혹은 폴리 카보네이트(polycarbonate, PC)를 모재로 하여 중간에 차단용 흡수제를 바르고 다시 그 위에 접착제를 바른 후 PET, PC, 금속 막을 적층하여 제조한다. 이 경우, 차단율이 고정되어 구매자가 원하는 사양에 맞추는 것은 매우 어려울 뿐 아니라, 공정이 복잡하여 경제성이 떨어지고 차단용 흡수제 압착 시 불균일성이 발생하여 눈 및 피부에 피로감을 주고 있다.^{3,8}

본 연구에서는 이온빔을 이용하여 자외선을 차단하는데 단일 모재를 사용함으로써 기존 기술이 갖고 있는 적층에 따른 두께 증가와 접착제의 온도에 따른 변화 등 단점을 개선할 수 있었으며, 또한 투명성이 높기 때문에 기존 필름에 비해 활용도를 높일 수 있다. 특히, 자외선(UV-A) 차단율을 10~100%까지 자유롭게 변화시킬 수 있었다.

또한 고분자 필름의 정전기 방지를 위해서는 일반적으로

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

계면활성제를 혼합하거나 필름 표면에 코팅하는 방법이 사용되고 있으나, 저 습도 하에서는 정전기 방지성을 발현하지 못하고 특히, IC, LSI 등의 전자재료의 포장이나 공업용도에는 적합하지 않기 때문에 카본이나 금속을 필름 표면에 코팅하거나 증착하는 방법이 사용되어 왔으나 투명성을 저해하거나 가격 상승의 문제가 있으며, 기존의 자외선 차단 고분자와 정전기 방지처리 고분자 재료의 경우 원자재비에 대해 30에서 100%까지 처리비용이 상승이 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 자외선 차단 및 정전기 방지를 위해 이온빔 조사를 통해 고분자 필름의 표면을 처리하여 기존 필름이 안고 있는 단점을 개선할 수 있었다.

이러한 연구는 종래의 기능성 고분자에 비해 친환경적이며 표면의 코팅이나 증착, 이온 조사기술 등 표면처리 기술의 고도화로 고기능화 대응이 보다 진전되고, 응용 전개의 영역도 한층 더 확대되어, 상품의 기능화, 부가가치화에 중요한 역할을 가질 것으로 전망된다. 또한 이온빔 이용 기술을 개발함으로써 고분자 및 전자 재료와 기능성 신소재, 건축용 신재료 개발 등의 파급 효과가 있으며, 특히 포장 재료와 같이 투명성이 요구되는 경우, 재료의 투명성을 유지하면서 자외선 및 적외선 투과율을 요구특성에 대해 자유롭게 조절할 수 있는 기술이 개발 완료될 경우, 산업 전반에 걸쳐 기술의 활용에 대한 연구 개발이 활성화될 것이다. 특히 본 기술로 개발된 소재와 다른 소재를 융합하여 다기능성을 갖게 하는 복합 신소재기술이 많이 개발될 것이다.

실 험

본 연구에 사용된 폴리머 필름은 분자량(M_n)이 100000~120000인 폴리카보네이트(PC) 필름이다. 폴리카보네이트 필름은 450~1400 nm의 파장영역에서 82~92%의 높은 빛 투과율을 보인다. 실험에 사용된 필름의 두께는 0.38 mm이었다. PC는 같은 분자량의 다른 물질에 비해 훨씬 우수한 내충격성과 내열성을 가지며 광학균일성과 투명도 측면에서 우수한 특성을 갖고 있어, 산업용 필름이나 구조용 재료, 전자제품 포장재에 응용할 수 있으며, 자동차유리 코팅용 필름, 화장품용기, 선텐용 필름, 레이저 스포츠용 필름, 진열장 코팅용 필름, 각종 건축물 유리 코팅용 필름 등에 적용이 가능하며, 이를 위해서는 자외선 차단 기능, 정전기 방지 기능, 기체투과 방지 기능 등 다기능성이 요구된다.

이온 주입용 가스로서 수소(H_2), 질소(N_2), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr), 제논(Xe)을 사용하였다. Figure 1과 같이 직접 제작한 이온 주입 장치를 이용하여 PC 필름 표면에 이온빔을 조사하였다. 진공도 3×10^{-5} torr, 이온 조사량(dose) $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{17}$ ions/cm²의 환경에서 표면을 개질하였다. 이때의 이온 조사 에너지는 10~50 keV로 변화하였다. 이 이온들은 직진성을 띠고 있기 때문에 각각의 이온들을 소재의 면적, 전류량 그리

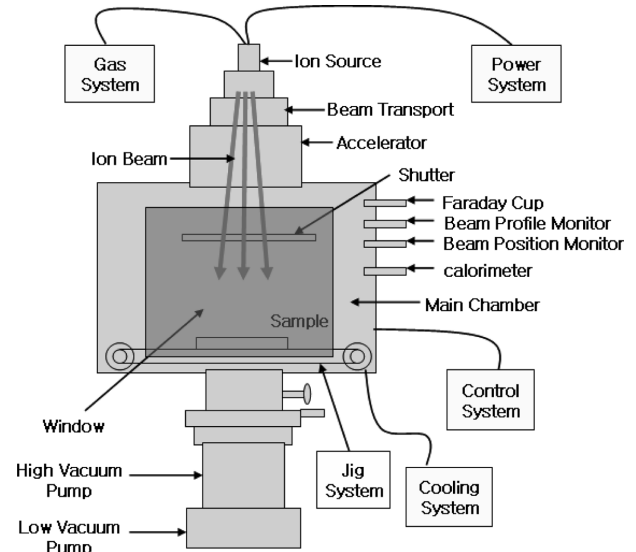


Figure 1. Ion implanter.

고 시간의 관계로 확립하여 그 조사량을 계산하였다.

직접 제작한 이온 조사 장치에 롤 형태의 PC 필름을 장착시키고 앞에 언급한 환경에서 1~60분 동안 PC 필름의 한 쪽 표면에 이온을 균일하게 조사시켰다. 이온원, 가속관, 타겟 표면으로 구성되어 있는 장치에 조사하고자 하는 각각의 가스를 기체 상태로 진공관에 도입하고 플라즈마를 형성시킨 후 플라즈마 중의 양이온들을 고전압을 인가하여 가속시킴으로써 소재의 표면에 충돌, 주입되도록 하였다.

표면 개질된 PC 필름의 자외선 차단 특성을 확인하기 위해 UV 분광기(S-3100, Scinco Co., Ltd., Korea)로 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) $7800 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$, 브롬화칼륨(KBr) 프리즘인 장비를 사용하였다. 이온 조사 후에 표면전기저항 값의 변화를 보기 위해 DC Voltage Source(Fluke 5720A)와 Picoammeter(Keithley 6485)를 사용하였다. 시험방법은 ASTM D 257, KS M 3015 규격으로 하였다. 이온 조사에 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.

결과 및 토론

본 연구에서 이온 조사된 고분자 필름을 UV 분광기로 측정하여 자외선/가시광선 투과율 특성변화를 파장대 별로 분석하였다. Figure 2는 PC에 빔 에너지 50 keV, 빔 dose 1×10^{14} , 7×10^{14} , 5×10^{15} , 1×10^{16} , 3×10^{16} , 7×10^{16} ions/cm²의 N_2^+ 이온빔을 조사한 후 200~800 nm 범위의 자외선/가시광

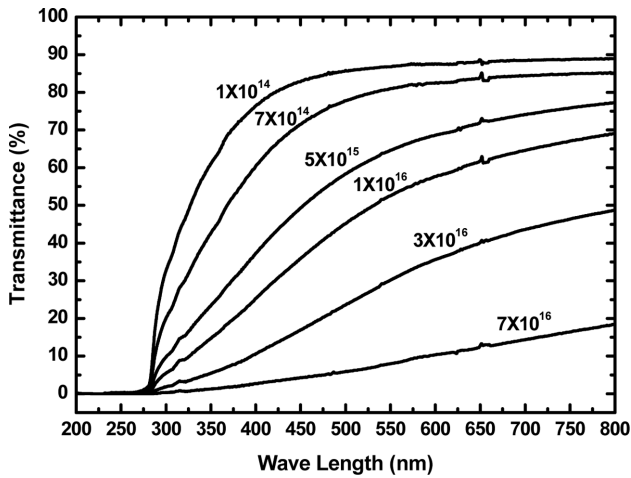


Figure 2. Transmittance of PC film according to ion irradiation.

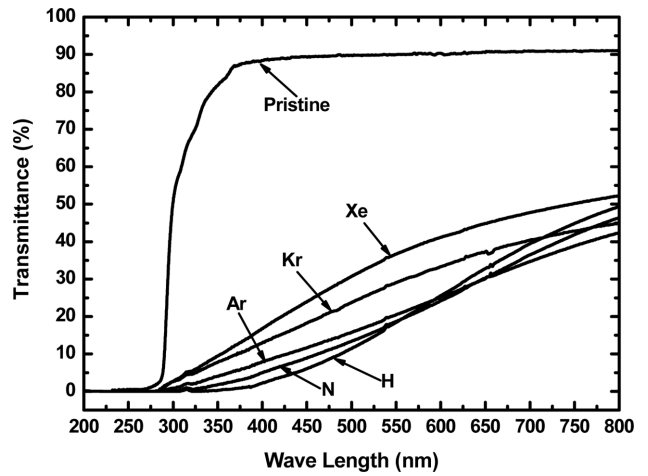


Figure 4. Transmittance of PC film according to ions.

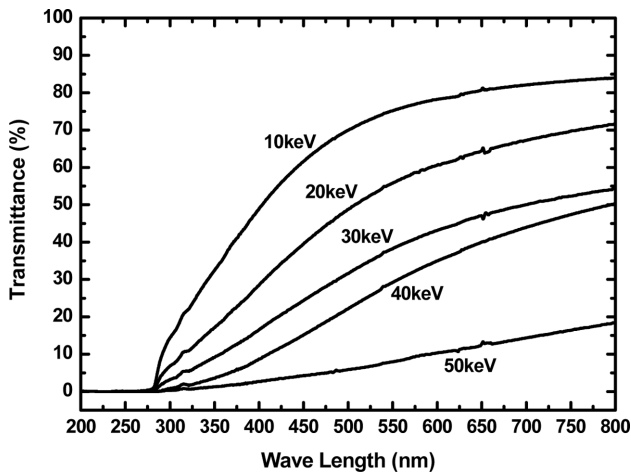


Figure 3. Transmittance of PC film according to energy.

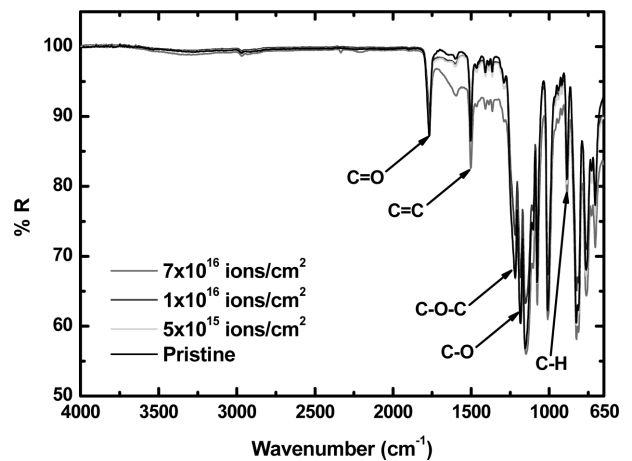


Figure 5. FTIR spectra of pristine and modified PC (50 keV, 7×10^{16} , N_2^+ ions/cm²).

선 투과 정도를 조사한 것이다. PC 소재의 경우 UV-B 및 UV-C 범위의 자외선은 100% 차단성을 가지고 있으나 UV-A 범위의 자외선은 88% 정도 통과시키는 특성을 보인다. 자외선 투과율은 5×10^{15} ion/cm² 이온조사 후에는 37%, 1×10^{16} ion/cm² 이온 조사 후에는 25%, 7×10^{16} ion/cm² 이온조사 후에는 거의 0%까지 감소되었다.

자외선 차단 정도는 이온 조사된 dose에 따라 비례하여 증가함을 알 수 있으며, 이온 조사 dose를 조절하여 원하는 자외선 투과정도를 얻을 수 있음을 나타내고 있다. Figure 3은 PC에 7×10^{16} ions/cm² 이온 조사량으로 에너지를 변화시키며 N_2^+ 이온빔을 조사한 후의 자외선/가시광선 투과율 변화를 나타낸 것이다. PC 소재의 경우 자외선 투과율은 90%이나, 에너지가 증가함에 따라 UV-A 자외선 투과율은 20 keV에서 28%, 30 keV에서 17%, 40 keV에서 9%, 50 keV에서 거의 0%까지 감소함을 알 수 있다.

Figure 4는 H₂, N₂, Ar, Kr, Xe 기체를 PC에 50 keV의 에

너지를 가해서 7×10^{16} ions/cm² 이온을 조사한 후 200~800 nm 범위의 자외선/가시광선 투과 정도를 조사한 것이다.

원자번호가 작은 기체일수록 자외선 투과율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이온이 필름 표면 내부로 조사될 때 기체 종류에 따라 PC 표면에서의 기능그룹의 결합구조변화 정도를 조사하기 위해 FTIR(ATR) 분석을 수행하였다.

Figure 5는 PC에 N_2^+ 이온을 7×10^{16} ions/cm²으로 조사한 후 FTIR(ATR)을 분석한 그래프이다. PC는 methyl, ester, ether, phenyl ring, carbonyl와 같은 기능그룹을 포함하고 있으며, 각각 857 cm⁻¹ (C-H), 1187 cm⁻¹ (C-O), 1224 cm⁻¹ (O-C-O), 1491 cm⁻¹ (C=C), 1767 cm⁻¹ (C=O)의 피크가 관찰되었으며, 생성되거나 소멸된 피크는 거의 없었다.

Table 1은 N_2^+ 이온뿐만 아니라, Ar⁺, Kr⁺, Xe⁺ 이온을 조사한 후 각 피크의 변화량을 정량적으로 나타낸 것이다.

PC 표면에서 이온의 충돌에 의한 에너지 전이 때문에 각

Table 1. Changes of the Transmittance Spectra of the Functional Groups

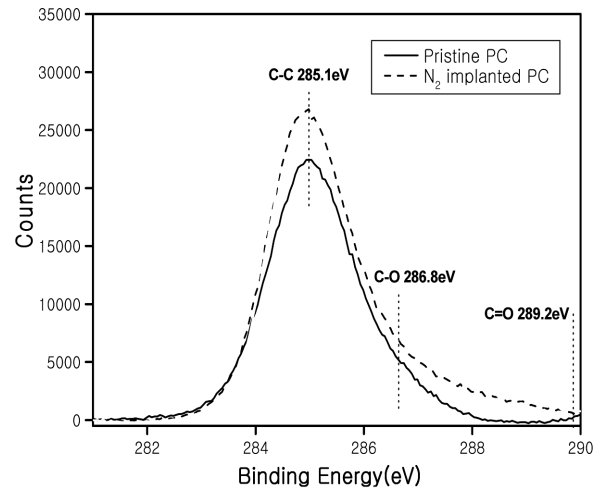
	Pristine	Implantation			
		N ₂ ⁺	Ar ⁺	Kr ⁺	Xe ⁺
857cm ⁻¹ (C-H)	91.345	94.826	97.041	96.617	95.548
1187cm ⁻¹ (C-O)	34.885	40.583	48.831	63.416	43.466
1224cm ⁻¹ (O-C-O)	44.531	50.259	59.417	70.328	54.981
1491cm ⁻¹ (C=C)	78.148	68.587	81.690	83.065	83.461
1767cm ⁻¹ (C=O)	46.798	59.447	74.705	77.136	69.204

기능그룹들의 투과도가 증가 또는 감소하는 결과를 나타내었다. 그리고 C=C 결합의 투과피크는 조사 이온이 N₂⁺-Ar⁺-Kr⁺-Xe⁺ 순으로 변화함에 따라 증가하는 현상을 보이는데, 이것은 이온 주입 시 cross-linking에 기인한 것이며, 이러한 C=C 결합의 증가는 electronic stopping power cross section이 큰 이온 주입 시 cross-linking이 활발하게 일어난다고 볼 수 있다.⁹ C-H, C-O, C=O 결합의 피크크기의 증가는 에너지 전이에 의하여 수소와 산소가 방출됨으로써 chain scission이 일어나고 있음을 확인할 수 있다. 이는 이온 주입에 의한 PC표면의 결합구조 변화가 활발하며, 고분자의 열화(polymer degradation)가 발생된다는 것을 알 수 있다.¹⁰

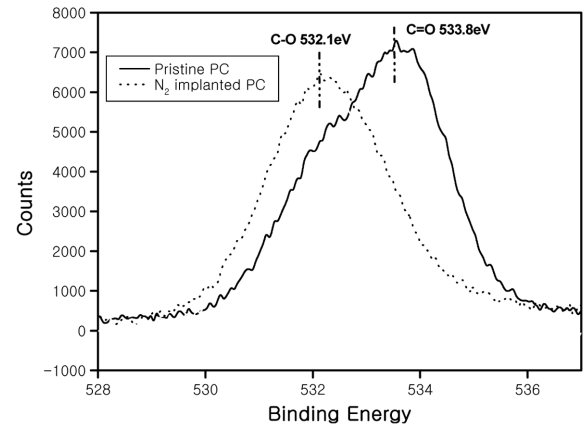
Figure 6은 PC에 N₂⁺ 이온을 7×10¹⁶ ions/cm²으로 조사한 것에 대한 XPS의 C_{1s} 분석과 O_{1s} 그래프를 나타낸 것이다.

C_{1s} 분석에서 C-C (285.1±0.2 eV), C=O 결합은 증가하였고 C-O (287.0±0.2 eV) 결합은 감소하였다. 이것은 고분자 사슬이 파괴되고 재 생성되어 C-C 결합을 증가시킨 증거가 될 수 있다. PET와 달리 C=O도 증가한 것은 PC의 구조식이 PET와 다르기 때문인 것으로 추정된다. Table 2는 C의 양이 75.6%에서 81.12%로 증가함과 O의 양이 19.3%에서 15.01%로 감소한 것을 보여 준다. 자외선 차단과 표면전기전도도의 향상은 C-C 결합과 C=C 결합의 증가에 그 원인이 있는 것으로 예측되며, 이온 주입에 의해 radiation damage가 증가하여 분자결합 파괴와 cross-linking 현상이 활발히 일어나며 에너지 band gap에 의존하는 optical gap도 감소하여 광학밀도가 증가하는 현상을 보인다.¹¹

고분자 재료는 이온 조사 에너지와 이온 조사량에 따라 표면 전기 저항값이 변화하게 된다.^{12,13} Figure 7은 50 kV, 10 mA의 동일한 이온 주입 에너지와 전류밀도를 알 때 N₂⁺ 이온 조사량의 변화에 따라 표면 저항값의 변화를 나타낸 것이다. 이온 조사량은 1×10¹⁴, 7×10¹⁴, 5×10¹⁵, 1×10¹⁶, 3×10¹⁶, 7×10¹⁶ ions/cm²으로 조사량이 증가함에 따라 표면 전기 저항값은 감소하는 경향을 보인다. Figure 8은 10 mA, 7×10¹⁶ ions/cm²의



(a) C_{1s}



(b) O_{1s}

Figure 6. XPS spectra of PC (a) C_{1s}; (b) O_{1s}.

Table 2. Relative Amounts of C_{1s} and O_{1s}

Sample	Atom	Pristine	N ₂ implanted
		PC	C _{1s} (%)
	O _{1s} (%)	19.3	15.012

동일한 빔전류와 이온 주입량을 가질 때 이온 조사 에너지 변화에 대한 표면 전기저항값의 변화를 나타낸 것이다. N₂⁺ 이온 조사 에너지가 증가함에 따라 표면 전기 저항값은 감소하는 것으로 나타났다.

접촉각의 측정은 표면의 친수특성을 살펴보기 위한 중요한 인자 중의 하나이다.¹⁴ 대부분의 고분자 재료는 75~85° 사이의 물에 대한 접촉각을 가지며, PC의 경우 평균적으로 82°의 값을 지닌다. PC에 대한 N₂⁺ 이온 조사량과 조사 에너지에 따른 접촉각의 변화를 Figure 9에 나타내었다. 모재의 접촉각은 75°이었으며, 이온 주입 후 PC시편의 접촉각은 이온 조사량이나 이온 에너지 세기의 변화와는 거의 무관하게 모재보

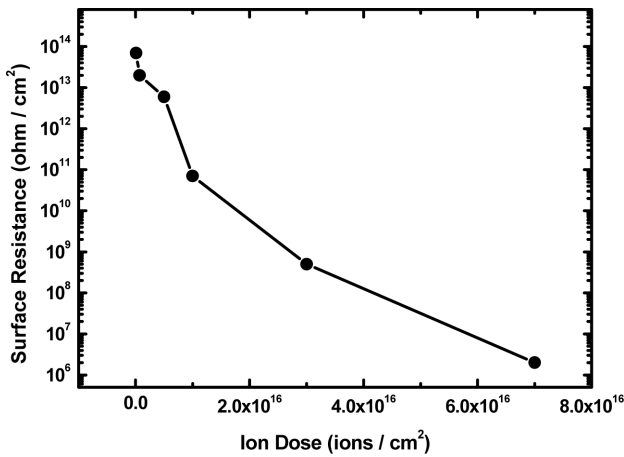


Figure 7. Surface resistance of PC film according to dose.

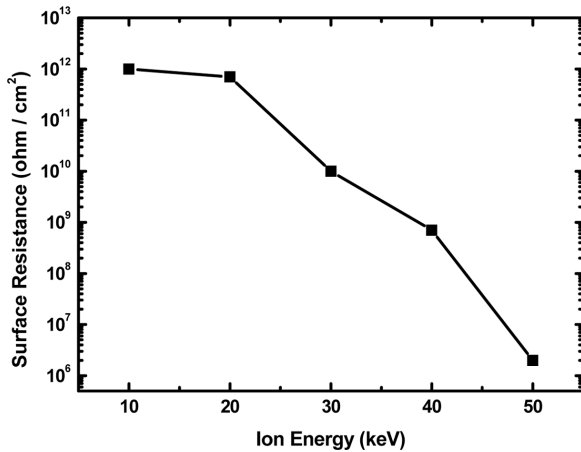


Figure 8. Surface resistance of PC film according to energy.

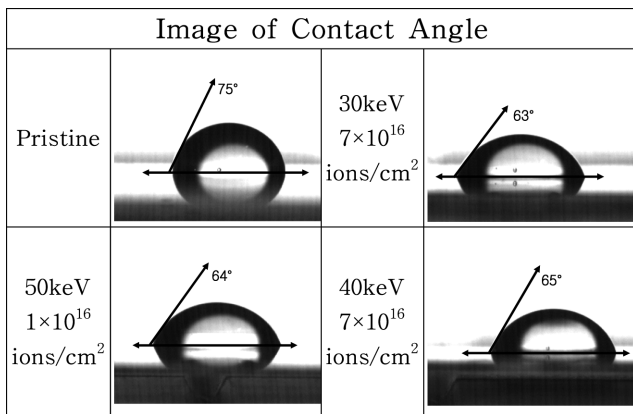
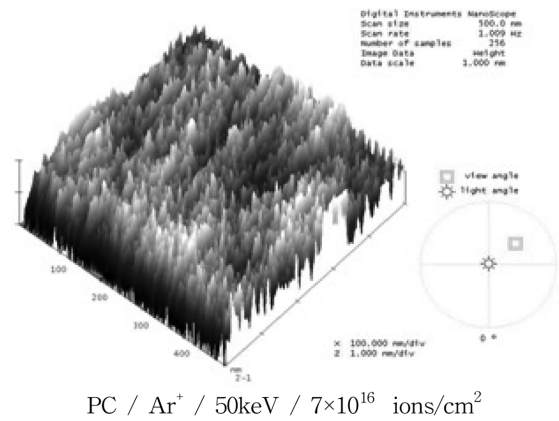


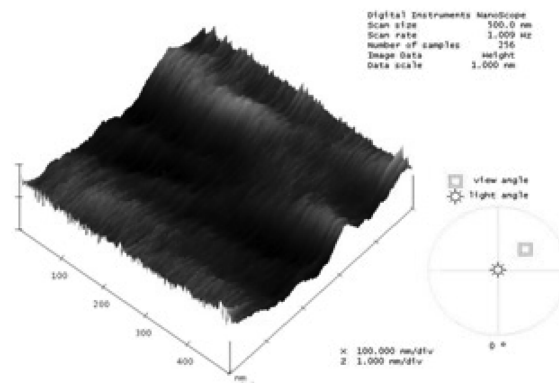
Figure 9. Contact angle of PC film according to dose and energy.

다 접촉각이 감소하였는데 이것은 이온 조사에 의해 PC 표면의 거칠기가 변화하기 때문인 것으로 보인다.

이온 조사로 인한 이온과 고분자 표면과의 충격 작용으로



PC / Ar⁺ / 50keV / 7×10¹⁶ ions/cm²



PC / Xe⁺ / 50keV / 7×10¹⁶ ions/cm²

Figure 10. Surface morphology of PC film by AFM and rms roughness.

Table 3. Seek Variety of R_{rms} and R_{max}

	PC/Ar ⁺ /50 keV/ 7×10 ¹⁶ ions/cm ²	PC/Xe ⁺ /50 keV/ 7×10 ¹⁶ ions/cm ²
$R_{rms}(nm)$	0.387	0.212
$R_{max}(nm)$	3.622	1.805

고분자 표면의 물리적인 변화를 알아보기 위해 PC 필름에 Ar⁺과 Xe⁺을 각각 7×10¹⁶ ions/cm²의 조사량과 50 keV의 에너지로 조사한 후 폴리머 표면 형태를 atomic force microscopy (AFM)에 의해서 관찰하였다.

Figure 10에서 보는 바와 같이 예상대로 더 무거운 Xe⁺ 이온 조사 후에 폴리머 필름의 파괴가 더 많았다. 그러나 Ar⁺ 이온 조사 후에 폴리머 필름의 표면 거칠기가 더 나타났다. 이것은 가벼운 Ar⁺ 이온보다 더 무거운 Xe⁺ 이온 조사의 경우 폴리머 필름 표면층의 강력한 채움으로써 사용가능한 자유체적(전체 체적에서 고분자 물질의 분자만으로 이루어진 occupied volume을 뺀 비어 있는 체적)의 감소로 표면 거칠기가 감소되는 것으로 보여진다.¹⁵ Table 3에 각각에 대한 rms roughness 값을 나타내었다.

결 론

본 연구에서는 이온 조사량과 에너지를 변화시켜가면서 여러 종류의 이온을 PC 필름 표면에 조사하여 표면 개질된 특성을 조사하였다.

개질된 고분자 필름의 자외선 UV-A 차단율을 이온 주입량과 에너지, 이온 종류에 따라 10~100%까지 자유롭게 변화시킬 수 있었다. 이는 이온들의 주입으로 인한 고분자의 표면 화학 변화에 기인한다. 이온 조사된 고분자 필름의 표면전기 저항은 이온 주입량에 따라 $10^6 \sim 10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ 까지 변화하였으며 표면 전기 전도도의 향상은 C-C 결합과 C=C 결합의 증가와 이온 주입에 의한 많은 결합의 파괴와 재결합이 발생하는 것으로 예측된다. 이온 조사량과 조사 에너지가 증가함에 따라 PC의 이온 주입 후 접촉각이 감소하였다. PC에 조사된 이온의 종류에 따라 표면 거칠기가 다르게 나타났으며 무거운 이온 조사의 경우 사용가능한 자유체적의 감소와 관련되어 풀리며 필름 표면층의 강력한 채움으로써 표면 거칠기가 감소하는 것으로 나타났다.

결과적으로 이온 조사를 통한 단일 모재를 사용함으로써 기존 방법이 갖고 있는 차단제의 적층에 따른 두께 증가와 접착제의 반응 온도에 따른 변형 등의 단점을 개선하여 자외선 차단, 정전기 방지, 기체투과 방지 등을 목적으로 한 고성능 고분자 필름을 개발할 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2012년 중소기업기술혁신개발사업 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

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. B. Y. Ahn, J. H. Kim, S. I. Seok, S. Y. Ko, and H. K. Chang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 672 (2002).
4. M. J. Moon, J. H. Park, G. D. Lee, C. S. Suh, and J. R. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **2**, 175 (1991).
5. M. K. Song and E. Y. Song, *J. Kor. Soc. Cloth. Text.*, **29**, 745 (2005).
6. S. J. Bae and T. I. Chun, *J. Kor. Tea Soc.*, **7**, 65 (2001).
7. K. S. Kim, Y. K. Lee, M. H. Kim, and S. H. Cho, *J. Chitin Chitosan*, **9**, 122 (2004).
8. J. T. Kim and D. C. Lee, *J. KIEEME*, **11**, 293 (1998).
9. E. H. Lee, G. R. Rao, M. B. Lewis, and L. K. Mansur, *J. Mater. Res.*, **9**, 1043 (1994).
10. C. Gagnadre, J. L. Decossas, and J. C. Vareille, *Nucl. Instr. Meth. B*, **73**, 48 (1993).
11. R. M. Papaleo, M. A. de Araujo, and R. P. Livi, *Nucl. Instr. Meth. B*, **65**, 442 (1992).
12. A. Nejm and G. Garter, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **61**, 502 (1991).
13. K. Dworecki, T. Hasegawa, K. Sudlitz, A. Slezak, and S. Wasik, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **185**, 61 (2001).
14. L. Guzman, B. Y. Man, A. Miotello, M. Adami, and P. M. Ossi, *Thin Solid Films*, **420**, 565 (2002).
15. V. Svorcik, E. Arenholz, V. Hnatowicz, V. Rybka, R. Ochsner, and H. Ryssel, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **142**, 349 (1998).