

논문 16-12-6

이온주입에 의한 PC(Polycarbonate) 필름의 자외선 영역 광 투과 특성

Optical Transmittance Property of Polycarbonate Film at UV Range by Ion Implantation

이재형*, 이찬영, 길재근
(Jae Hyung Lee*, Chan Young Lee, and Jae Keun Kil)

Abstract

Ion implantation in polymeric materials can induce dramatic chemical modifications, such as bond breaking, cross linking, formation of new chemical products, which have strong influences on the macroscopic properties of the materials. In this study ion implantation was performed onto polymer, PC(polycarbonate), in order to investigate change of the optical transmittance property focusing ultraviolet ray range(200~400nm). PC was irradiated with N, Ar, Kr, Xe ions at the ion energy of 50keV and the dose range of 5×10^{15} , 1×10^{16} , 7×10^{16} ions/cm². FT-IR, XPS, UV/Vis transmittance spectroscopy measurement technologies were employed to obtain chemical, structural properties and optical transmittance of irradiated polymer. The original PC(unimplanted) is quite transparent that it has more than 88% transmittance in the range UV A(320~400nm), but after ion implantation, surface colors were changed to the dark brown and the transmittance of UV ray decreased for all implantation condition, and the absorption edge was shift to visible range with increasing mass of implanted ion species and dose.

Key Words : Ion implantation, Ultra-violet, Polycarbonate

1. 서론

고분자 재료는 낮은 생산비용, 쉬운 성형가공 및 경량성과 같은 특징으로 사용량은 계속 증가하고 있으나, 전기 전도성과 광학적 특성의 관점에서는 넓은 Energy band gap으로 인해 응용범위가 한정되고 있다[1].

높은 에너지로 가속된 이온은 고분자 표면에 충

돌하여 에너지를 잃게되고 표면 원자들을 여기 시키거나 분자 결합구조에 변형을 일으켜 기계적, 화학적, 전기적, 광학적 특성변화가 일어나게 된다. 이런 특성변화에 의한 고분자 표면개질은 재료의 고유한 성질을 유지하면서 경도, 내마모, 마찰계수, 전기 전도도와 광 투과도 특성을 향상시키는 기능성 소재 개발에 응용된다[2].

최근 정보화와 산업기술의 발달에 따라 지구의 온난화와 오존층파괴로 자외선 환경문제가 주요 관심사로 대두되고 있다. 지표에 도달하는 자외선을 파장별로 구분하면 A영역 자외선(UV-A : 320~400nm)과 B영역 자외선(UV-B : 280~320 nm)의 두가지 영역으로 나눌 수 있다. UV-A는 피부를 타게 하거나 기미가 생기게 하는 원인이 되고

* : 한국원자력연구소 양성자기반공학기술개발사업단
(대전시 유성구 덕진동 150번지,
FAX : 042-868 8131,
Corresponding Author : jhlee3@kaeri.re.kr)
2003년 9월 18일 접수, 2003년 10월 2일 1차 심사완료,
2003년 10월 8일 최종 심사완료

UV-B는 물질의 원인이 된다. 최근엔 UV-A가 피부 깊은곳(진피)까지 도달하여 노화촉진, 피부암의 원인이 되는 것으로 밝혀졌다[3].

PC(polycarbonate)는 내충격, 내열, 내후, 자기소화, 투명성 등의 특징이 있으며 유연함과 가공이 쉬워 전기전자, 자동차, 포장용품, 보호장비 및 광학 등의 산업 전반에 사용되고 있다. 본 연구는 PC 필름표면에 N, Ar, Kr, Xe 이온을 주입(Ion Implantation)하여, 이온조사량과 조사에너지에 따른 자외선 차단정도를 측정하고, 필름 표면의 화학적, 구조적 변화를 분석하였다.

2. 실험

PC(두께 0.3 mm) 표면에 N, Ar, Kr, Xe 이온을 에너지 50keV, 이온조사량(Dose) 5×10^{15} , 1×10^{16} , 7×10^{16} ions/cm²의 조건으로 이온주입하였다. 이온빔 전류밀도는 열 변형을 최소화하기 위해서 3.7μA/cm² 이하로 유지하였고, Faraday cage를 이용하여 빔 전류밀도를 측정하였다.

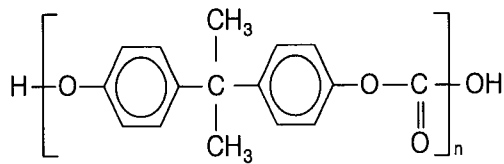


그림 1. PC의 화학 구조식.

Fig. 1. The chemical structure of PC.

그림 1은 분자 주사술 속에 탄산에스테르 결합(-O-R-O-CO-)을 되풀이하는 PC의 화학구조식이다. 이온조사중 working chamber내의 잔류기체 성분을 관측하기 위해 RGA (Residual Gas Analyzer)를 사용하였으며, 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)와 FT-IR-ATR(Fourier Transform Infrared, FT-IR 460 Plus, JASCO)분석을 하였다. 또한 광 투과도를 측정하기 위해 UV/Vis transmittance spectrometer(Varian CARY 5G, 200~800nm)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

높은 에너지로 가속된 이온은 PC표면의 원자와 충돌하여 전자를 여기(excitation)시키고 에너지 전이(energy transfer)를 일으킨다. 이 에너지 전이는 고분자 표면의 사슬분리(chain scission)와 불포화 결합(unsaturation bond)을 발생시키고 교차결합(cross-linking)을 형성하게 한다[4]. 또한 전자들의 비국지화(unlocalization)가 일어나며, PC표면은 비정질상(amorphous phase)으로 탄화(carbonization)되어 전자의 이동이 용이해지고, 불순물과 radiation damage의 증가로 인해 줄어든 energy band gap이 표면전기전도성에 영향을 주게 된다[5]. 동시에 PC 표면의 광학적 특성도 변하게 되는데 표면이 불투명한 재질의 경우 빛의 반사율(optical reflectance)이 감소하며 투명한 재질의 경우 투과율(optical transmittance)이 감소하여 결과적으로 광학밀도가 증가하게 되어 특정 파장대에 존재하는 빛을 흡수하게 된다.

3.1 RGA 분석

그림 2는 PC에 50keV, N이온을 조사할 때 chamber내부의 잔류기체 스펙트럼을 나타낸 것이다.

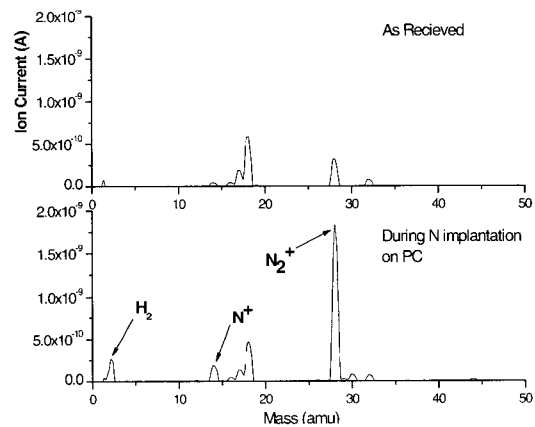


그림 2. 50keV N이온 주입시 RGA 분석결과.

Fig. 2. RGA spectra of 50keV, N implanted PC.

chamber 내부의 수소 및 질소량이 조사하는 동안 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 증가는 질소량의 경우 질소이온의 연속적인 공급에 기인한 것이며, 수소량의 경우 이온조사시 PC 필름 내에 존재하는 C-H 결합이 가속된 질소이온에 의해 파괴

(breaking)되어 수소가스가 방출되기 때문이다[6].

3.2 XPS 분석

그림 3은 PC에 에너지 50keV, 조사량 7×10^{16} ions/cm²로 N, Xe이온을 주입한 PC를 XPS로 분석한 결과이다.

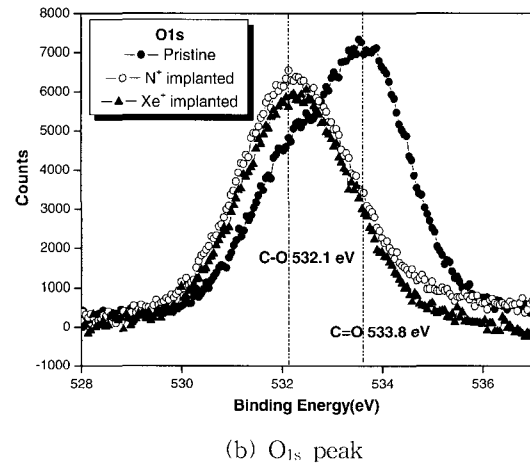
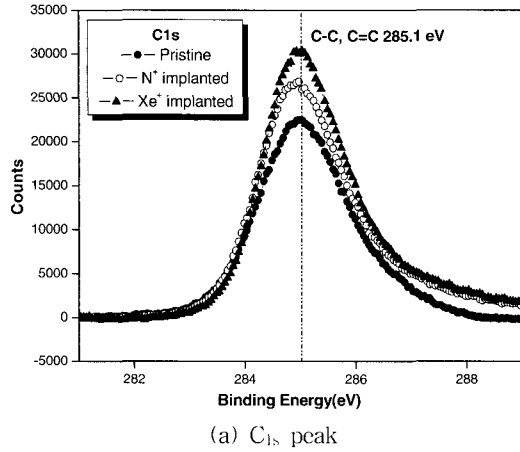


그림 3. XPS 분석 결과.

Fig. 3. XPS spectra of (a) C_{1s} and (b) O_{1s}.

그림 3(a)에서 이온 조사 후 C-C, C=C 결합의 증가가 보제에 비해 뚜렷한 증가를 보이는 것은 carbon network structure가 표면에 형성되었음을 나타내며, 그림 3(b)는 이온주입시 C=O (533.8 eV) 결합파괴에 이은 PC 표면에서의 재결합 (recombination)에 의해 C-O(532.1 eV)결합피크의 증가가 관찰된다. 이는 고분자 사슬이 깨지면서 산

소의 양이 줄어들고, C-C, C=C 결합의 증가로부터 고분자 사슬들 간의 교차결합(cross-link)이 일어남을 의미한다[7]. 이러한 현상은 조사이온과 PC 표면원자의 충돌에 의한 에너지 전이(Energy transfer)의 결과로 PC표면의 분자결합 파괴와 cross-linking현상이 발생했다는 것을 나타낸다.

표 1. XPS 분석에서 C_{1s} and O_{1s}의 상대적인 양. Table 1. Relative quantitative of C_{1s} and O_{1s}.

Sample Atom	Pristine	N ₂ implanted	Xe implanted
PC C _{1s} (%)	75.609	81.119	84.388
PC O _{1s} (%)	19.261	15.012	12.192

XPS spectrum으로부터의 상대적인 양을 나타낸 표 1에서 탄소의 양은 75%에서 81%(N⁺ 주입), 84%(Xe⁺ 주입)로 증가하고, 산소는 19%에서 15%(N⁺ 주입), 12%(Xe⁺ 주입)로 감소한다. 이러한 결과는, 분자쇄절단(chain scission)에 의해 탄소 원자들이 다른 원소들에 비해 이온 주입 후 고분자 표면에 농축(enrichment)되어 있음을 알 수 있다. 이 때 생성된 carbon network structure는 자외선 차단효과와 밀접한 관계가 있을 것으로 판단된다[8].

3.3 FT-IR-ATR analysis

그림 4는 PC 표면에서의 기능그룹의 결합구조 변화 정도를 조사하기 위해 N 이온을 7×10^{16} ions/cm²으로 조사한 후 FT-IR (ATR)을 600 ~ 2000 cm⁻¹의 파장영역에서 투과도로 분석한 그래프이다. PC는 methyl, ester, ether, phenyl ring, carbonyl와 같은 기능그룹을 포함하고 있으며, 각각 857cm⁻¹ (C-H), 1187cm⁻¹ (C-O), 1224cm⁻¹(O-C-O), 1491cm⁻¹(C=C), 1767cm⁻¹ (C=O)의 피크가 관찰되었으며, 생성되거나 소멸된 피크는 거의 없었다. 표 2는 N 이온뿐만 아니라, Ar, Kr, Xe의 이온을 조사한 후 각 피크의 변화량을 정량적으로 나타낸 것이며, PC 표면에서 이온의 충돌에 의한 에너지 전이 때문에 각 기능그룹들의 투과도가 증가 또는 감소하는 결과를 나타내었다. 그리고 C=C 결합의 투과피크는 조사이온이 N Ar-Kr-Xe 순으로 변화함에 따라 증가하는 현상을 보이는데, 이것은 이온주입시 cross-linking에 기인한 것이며, 이러한 C=C 결합의 증가는

electronic stopping power cross section이 가장 큰 질소 이온 주입시 cross-linking이 활발하게 일어난다고 볼 수있다[9]. C-H, C-O, C=O 결합의 피크크기의 증가는 에너지 전이에 의하여 수소와 산소가 방출됨으로써 chain scission이 일어나고 있음을 확인할 수 있다. 이는 이온주입에 의한 PC 표면의 결합구조 변화가 활발하며, 고분자의 열화(polymer degradation)가 발생된다는 것을 알 수 있다[10].

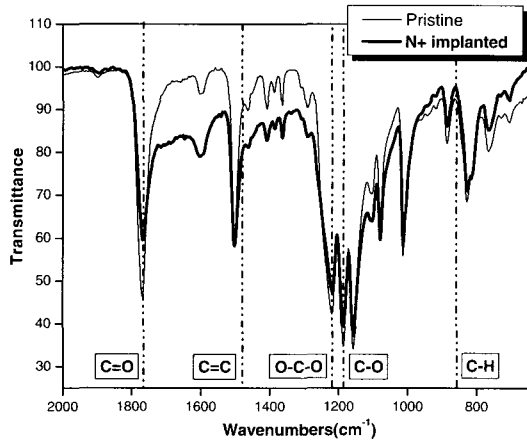


그림 4. PC의 FT-IR 분석결과(50keV, 7×10^{16} ions/cm², N⁺).

Fig. 4. FT-IR spectra of pristine and modified PC(50keV, 7×10^{16} , N⁺ions/cm²).

표 2. 각 기능그룹의 투과 피크의 변화.

Table 2. Changes of the transmittance spectra at the functional groups.

	Pristine	Implantation			
		N	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

위와 같은 결과들은 C-O, C=O, C-H 분자결합들이 파괴되어 새로운 탄소 라디칼이 생성되었다는 것을 보여준다[11]. 탄소 라디칼은 다시 이웃탄소와 공액 이중 결합(conjugated double bond)을 이룸으로써 sp³ 혼성화가 일어나 π결합이 증대되고, 이 π결합에 참여한 전자들의 결합띠와 전도대 사이의 band gap이 작아져 전자의 mobility가 증대된다. 이온조사량이 증가함에 따라 radiation damage도 증가하여 분자결합파괴와 cross-linking 현상이 활발히 일어나며, 에너지 band gap에 의존하는 optical gap도 감소하여 광학밀도가 증가하는 현상을 보인다[12].

3.3 UV/Vis 분석

그림 5는 실험조건에 따른 화학적 구조의 변화를 알아보기 위해 UV/Vis로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

그림 5(a)는 이온 조사량에 대한 투과도 변화 그래프, (b)는 조사에너지 변화에 대한 투과도 변화 그래프, (c)는 조사이온의 종류에 대한 투과도 변화 그래프이다. 이온조사 전과 후의 투과도는 현격한 차이를 보이며, 특히 인체에 유해한 자외선인 320~400nm (UV-A) 파장영역에서 PC 모재의 투과도는 88%임에 반해, 50keV, 7×10^{16} ions/cm²의 조건으로 조사한 경우 PC의 투과도는 2%까지 감소하였다. 그림 5(a)에서 이온 조사량의 증가에 따라 UV 영역에서 투과도가 감소하는 것은 cross-linking 현상에 의한 C=C결합의 증가에 따른 것이며[12], 그림 5(b)에서 조사에너지의 증가에 따라 UV 영역의 투과도가 감소하는 것은 조사 에너지가 증가할수록 cross-linking이 일어나는 에너지 전이깊이가 증가하기 때문이다[13]. 그림 5(c)에서 조사이온의 종류에 따른 투과도의 변화는 제논이온 보다 질소이온의 투과도가 더 낮게 나타났으며, 이는 조사이온의 질량이 cross-linking 현상을 유도하는 ionization LET (Linear Energy Transfer)에 반비례하기 때문이다[14].

이러한 이온주입에 의한 PC 표면의 투과도의 감소는 chain scission과 cross-linking으로 인해 탄소 이중결합구조(C=C)가 생성된 것을 말하며, 이온의 침투 깊이와도 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 모재에서 투명했던 PC의 표면 색이 점점 짙어지는 것도 그 증거라 할 수있다. 또한 흡수 끝단(absorption edge)이 이온 조사량과 에너지 증가에 따라 UV영역에서 Visible 영역으로 이동(shift)하는 현상은 PC표면층의 카본화(carbonization)에 의한 것이다[15].

4. 결론

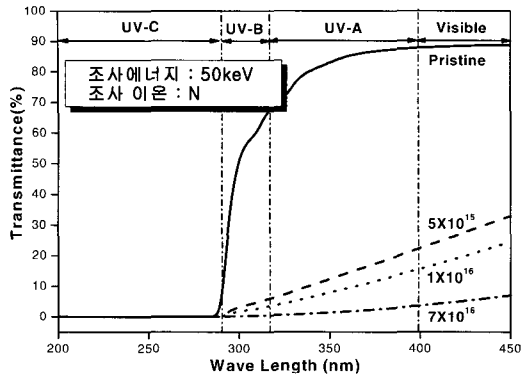
고분자 재료인 PC에 N, Ar, Kr, Xe 이온을 주입하였을 때 XPS, FT-IR-ATR, UV/Vis 분석을 이용하여 화학적 구조와 결합구조의 변화에 의한 광 투과 특성을 살펴보았으며 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 표면의 화학조성 변화와 기능그룹들의 변화를 보기 위한 XPS와 FT-IR 분석결과에서 C-H, C-O 결합의 파괴로 인한 C-C 결합의 증가를 확인함으로써 표면에 carbon network structure가 생성되고, 이러한 구조 변화는 자외선 차단용 광학적 특성에 영향을 주게 된다.

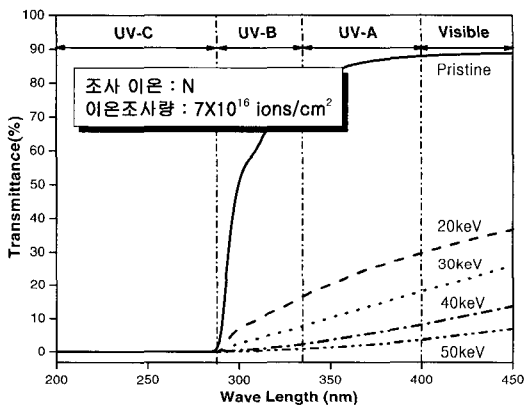
(2) UV-Vis 분광 분석에서는 이온 조사량, 조사 에너지, 조사 이온에 따라 뚜렷한 광 투과도의 변화를 보이는데, 이는 이온의 침투 깊이 및 에너지 전이량과 관련하여 C-C 결합의 정도가 광학적 특성에 영향을 주게 된다. 결국 이온조사에 의해 C-H, C=O 결합이 파괴되고, cross-linking 현상에 의한 C=C 결합의 증가로 표면에 carbon network structure가 형성되어 UV 영역과 Visible 영역에서의 광 투과도 감소가 일어난다.

참고 문헌

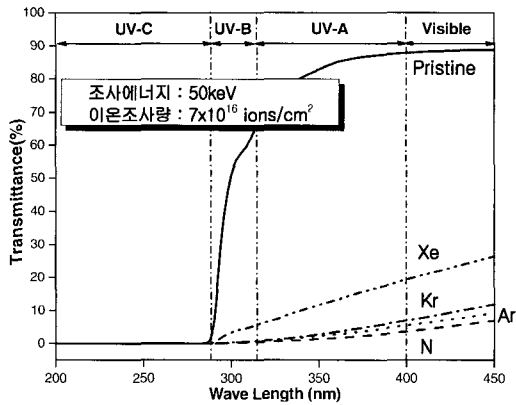
- [1] T. Venkatesan, "High energy ion beam modification of polymer films", Nucl. Instr. and Meth., B7/8, p. 461, 1985.
- [2] P. Mazzoldi, G., and W. Arnold, "Ion beam Modification of Insulators", Elsevier, p. 301, 1987.
- [3] 이국노, "최신플라스틱재료총람", 한국플라스틱공업협동조합, p. 68, 1997.
- [4] L. Calcagno, G. Compagnini, and G. Foti, "Structural modification of polymer films by ion irradiation", Nucl. Instr. and Meth., B65, p. 413, 1992.
- [5] J. Davenas and P. Thevenard, "Electronic structure characterization of ion beam modified polyimide by optical absorption and reflection", Nucl. Instr. and Meth., B59/60, p. 1249, 1993.
- [6] A. Chapiro, "Chemical modifications in irradiated polymers", Nucl. Instr. and Meth.,



(a) 이온 주입량에 따른 광 투과 특성



(b) 조사 에너지에 따른 광 투과 특성



(c) 조사 이온에 따른 광 투과 특성

그림 5. UV/Vis 분석결과.

Fig. 5. The transmittance spectra of UV/Vis measurement corresponding to (a) Ion fluence (b) Implanted Energy (c) Implanted ions.

B32, p. 111, 1988.

- [7] J. Davenas, "Ion beam modification of organic materials", *Solid State Phenomena*, Vol. 30/31, p. 317, 1993.
- [8] D. Fink, M. Muller, L. T. Chadderton, and P. H. Cannington, "Optically absorbing layers on ion beam modified polymers : A study of their evolution and properties", *Nucl. Instr. and Meth.*, B 32, p. 125, 1988.
- [9] E. H. Lee, G. R. Rao, M. B. Lewis, and L. K. Mansur, "Effects of electronic and recoil processes in polymers during ion implantation", *J. Mater. Res.*, Vol. 9, No.4, p. 1043, 1994.
- [10] C. Gagnadre, J. L. Decossas, and J. C. Vareille, "IR spectroscopy studies of polycarbonate irradiated by H⁺ and Li⁺ ions", *Nucl. Instr. and Meth.*, B 73, p. 48, 1993.
- [11] J. Davenas, X. L. Xu, G. Boiteux, and D. Sage, "Relation between structure and electronic properties of ion irradiated polymers", *Nucl. Instr. and Meth.*, B 39, p. 773, 1989.
- [12] R. M. Papaleo, M. A. de Araujo, and R. P. Livi, "Study of the ion beam induced amorphisation, bond breaking and optical gap change process in PET", *Nucl. Instr. and Meth.*, B 65, p. 442, 1992.
- [13] C. Liu, Z. Zhu, Y. Jin, Y. Sun, M. Hou, Z. Wang, Y. Wang, C. Zhang, X. Chen, J. Liu, and B. Li, "Study of effects in polyethylene terephthalate films induced by high energy Ar ion irradiation", *Nucl. Instr. and Meth.*, B169, p. 78, 2000.
- [14] Z. F. Ziegler, "Handbook of Ion Implantation Technology", North-Holland , 1992.
- [15] Y. Wang, Y. Jin, Z. Zhu, C. Liu, Y. Sun, Z. Wang, M. Hou, X. Chen, C. Zhang, J. Liu, and B. Li, "Chemical modification of polycarbonate induced by 1.4GeV Ar ions", *Nucl. Instr. and Meth.*, B164/165, p. 420, 2000.