

자외선 조사에 의해 표면 개질된 PVA 편광필름의 광학특성

구광희 · 장진호*

금오공과대학교 신소재시스템공학부 섬유패션공학과

Optical Properties of PVA Polarizing Films Surface-modified by UV Irradiation

Gwang Hoe Koo and Jinho Jang*

Dept. of Textile and Fashion Engineering, School of Advanced Materials and System Engineering,
Kumoh National Institute of Technology

(Received September 24, 2006/Accepted December 1, 2006)

Abstract — Surface treatment using UV irradiation was carried out to improve optical properties of polarizing films. The effects of UV energy of the UV-treated PVA films were investigated by measuring reflectance, surface roughness, contact angles, ESCA, and ATR. Reflectance decreased at wavelength of 450 nm or less and surface roughness increased with increasing UV energy. Water contact angle increased in the irradiated PVA films and surface energy decreased with increase in UV energy. ATR analysis showed that the OH groups were broken and some new groups were introduced such as C=C and C=O bonds together with increased O_{1s}/C_{1s}, resulting in the observed surface modification effect. Surface modified PVA polarizing films showed improvement in light transmittance of polarizing films at high wavelength region without deteriorating polarization efficiency, which was not affected by UV irradiation sequence during manufacturing processes such as coloring and drawing.

Keywords: PVA, polarizing film, UV irradiation, surface modification, roughness, transmittance

1. 서 론

차세대 핵심 부품소재인 디스플레이용 부품소재는 국가 산업 경쟁력을 강화시킬 수 있는 고부가가치 산업분야이다. 현재 디스플레이에서 LCD, PDP 및 OLED가 3대 분야로 알려져 있고, 그 중 LCD는 우리나라가 세계시장의 40% 이상을 차지하고 있을 정도로 가장 중요한 디스플레이 분야이다. 원리적으로 LCD는 빛을 투과, 차단, 변조하는 스위칭을 각 화소가 실시하여 표시하는 디스플레이로서, 램프나 LED 등의 광원을 편광시켜야 한다. 편광을 얻으려면 이색성, 굴절, 반사 등의 수법이 있지만, 일반적으로 LCD에서는 요오드나 염료 등 색소를 이용한 흡수 이색성 필름을 사용하고 있다. 편광필름은 필름에 이색성 색소를 도입하여 연신축 방향으로 배향시킴으로써 빛의 진동면을 평면 편광으로

바꾸는 필름으로 두 장의 편광필름을 수직으로 교차하게 함으로써 액정의 배향변화를 수반하지 않으면 빛이 통과하지 않게 한다. 따라서 이론적으로 가시광 투과도 및 편광효율의 최대치는 각각 50%, 100%이다. 편광필름에 사용되는 이색성 색소의 요구 조건은 광범한 파장 영역에서 강한 흡수와 큰 이색성을 가져야 하고, 분자 내에 큰 전기 쌍극자를 가지는 구조이어야 하고, 장축에 평행한 가늘고 긴 흡수축을 가져야 한다. 이러한 이색성 색소로는 요오드와 염료로 분류되고 내구성을 요하는 차량, 항공기, 옥외 계측기 등에는 고가의 염료계를 사용한다. 편광필름은 입사되는 빛을 최대로 투과시켜야 하는데, 이러한 기본 재질로 수용성 고분자인 Polyvinylalcohol(PVA) 필름을 사용한다

PVA을 이용한 요오드계 편광필름¹⁾은 요오드가 PVA 필름 내에서 PVA-올리고 요오드 이온의 착체를 형성하였을 때 연신방향으로 배향된 올리고 요오드 이온이 수직 광을 흡수하여 편광효과를 나타

*Corresponding author. Tel.: +82-54-478-7715; Fax : +82-54-478-7710; e-mail: jh.jang@kumoh.ac.kr

내는 것으로, 이러한 착체는 주쇄 내의 1,2- 글리콜 함량, 입체규칙성, 비누화 정도, 그리고 포르말린 처리와 같은 화학적 개질에 의하여 영향을 받는다²⁾.

현재 상용화되어 있는 요오드계 편광필름은 제조 당시에 뛰어난 투과도와 편광특성을 가지고 있지만 고온다습조건에서 요오드가 확산되고 수분에 쉽게 치환됨으로써 내구성이 급격하게 저하하는 문제점을 갖는다. 염료계 편광필름은 염료의 이색성에 편광능이 의존되고 요오드계 편광필름에 비해 내열성, 내습성이 우수하지만 편광 성능은 떨어진다. 편광필름의 기능성을 개선하기 위한 연구로는 아조 염료를 이용한 고분자량의 atactic PVA 필름³⁾, 상대적으로 강한 분자간 수소 결합력을 가진 syndiotactic PVA 사용²⁾, cellulose triacetate(CTA) 보호필름 사용⁴⁾, 플라즈마를 통한 CTA 나 PVA 필름의 접착성 개선^{5,6)}, 요오드 대신 이색성 염료 사용^{7,9)} 등에 대한 연구가 보고되어 있다.

자외선 조사는 고분자의 표면처리를 하는데 있어서 진공 조건을 요구하지 않을 뿐 아니라 삼차원적인 입체형상도 처리할 수 있다. 1980년대 초부터 시작된 자외선/오존에 의한 표면처리는 자외선과 자외선 조사에 의해 발생한 오존에 의해 고분자의 주쇄를 절단시키고 표면 산화층을 형성시킨다. 자외선 조사를 이용하여 PE, PP, PET, 폴리스티렌 등 소수성 표면에 산화층을 형성함으로써 친수화하거나 표면의 주쇄를 절단시켜 요철을 생성함으로써 접착력을 향상시키는 등 다양한 고분자를 표면 처리하는 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁰⁻¹⁵⁾. 최근 자외선 발생장치의 출력 향상, 에너지 절감, 경화장치의 소형화, 장비의 저렴성, 환경친화성 등의 장점 때문에 실용적인 표면처리법으로 도입되고 있다.

본 연구는 자외선 램프를 사용하여 PVA 필름 및 제조한 편광필름에 UV 에너지를 조절하여 표면처리하고, 이들 시료에 대해서 접촉각을 측정함으로써 표면에너지의 변화를 분석하여 그 처리효과를 평가하였다. 또한 편광필름의 투과도를 측정하고 편광효율을 계산하여 자외선 조사가 광학특성에 어떤 영향을 주는지 살펴보았으며, 자외선 조사에 의한 표면개질을 편광필름 제조단계 중에 실시함으로써 공정순서에 따른 표면개질 효과의 차이를 분석하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

본 연구에서 사용한 PVA 필름은 일본 Nihon Gosei사 제품으로 김화도는 약 95%이고, atactic구조이다. 사용된 I₂, KI, H₃BO₃는 Daejung Chemicals & Metals Co. Ltd에서 구입하여 정제 없이 사용하였고 이색성 염료는 CIBA specialty chemicals Inc.에서 구입한 Solophenyl Black FR(C.I. Direct Black 22)를 선택하였다.

2.2 PVA 필름의 자외선 조사 처리

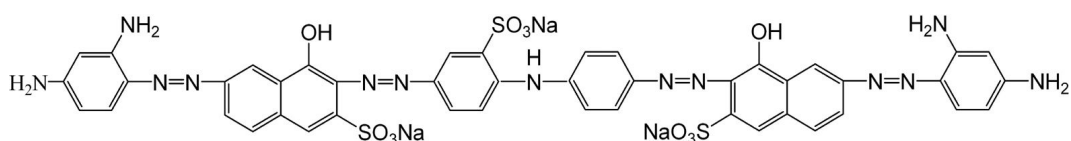
자외선 조사 표면처리는 17.2mW/cm²의 출력을 갖는 조사기(UVO-cleaner, Jelight)를 사용하였고 조사시간을 조절하여 조사에너지를 5.3, 10.6, 21.2, 42.4J/cm²로 변화시켰다.

2.3 자외선 처리에 따른 PVA 필름의 표면 분석

반사율분광광도계(Gretag Macbeth, Coloreye 3100)를 사용하여 필름의 반사율 변화를 살펴보고, 자외선 처리된 필름의 표면 요철도를 측정하기 위해 주사탐침전자현미경(SPM Auto Probe M5)을 사용하였으며, 적외선 분광분석기(FT-IR 300E, JASCO)를 사용하여 자외선 처리에 따른 필름 표면의 작용기 변화를 조사하였다. 또한 X선 광전자 분광분석기(MT 500/1, VG Microtech)를 사용하여 자외선 처리된 필름 표면의 원소조성비 변화를 관찰하였다.

2.4 접촉각 측정 및 표면에너지 계산

필름의 접촉각은 CCD가 부착된 정적 접촉각 측정기(Phoenix300, Ahtech)를 이용하여 sessil drop method으로 측정하였다. 접촉각 측정은 증류수, diiodomethane 및 glycerin의 세 가지 액체를 이용하여 항온항습 조건(20°C, 65%RH)에서 각 시편에 대해 5회 이상 접촉각을 측정한 후 그 평균값을 구하였으며, 이를 이용하여 처리된 필름의 표면에너지를 구하였다. 표면에너지의 계산은 van Oss 등¹⁶⁾이 제안한 방법을 사용하였다.



Scheme 1. Molecular structure of Solophenyl Black FR

2.5 자외선 조사를 이용한 편광필름 제조

자외선 조사를 이용한 표면개질은 조사시간을 조절하여 조사에너지를 0.53, 1.06, 2.12, 5.3, 10.6 J/cm²로 변화시켰다. 편광필름의 제조에서 착색과정은 0.02M의 요오드 수용액 혹은 0.15%owb의 이색성 염료 수용액으로 50°C에서 2분 동안 하였고 연신과정은 착색된 필름을 찬물에 수세하여 고착되지 않은 색소를 제거하고 40°C의 2wt% 붕산 수용액에서 400% 연신한 후 40°C에서 24시간 건조하였다. 자외선 조사에 의해 표면 개질된 편광필름은 개질효과를 평가하기 위해 접촉각과 표면에너지를 측정하였고 편광효율 및 투과도 등 광학특성을 비교하였다. 착색 전 자외선 조사한 PVA 필름을 사용하여 편광필름으로 제조한 경우를 'S1', 착색 후 연신 전 공정에서 표면개질한 경우를 'S2', 편광필름을 제조한 후 표면개질한 경우를 'S3'라 명명하였다.

2.6 가시광 투과도 및 편광효율 측정

본 실험에서 제조한 요오드계, 염료계 편광필름의 편광효율 및 투과도는 UV/Visible 분광광도계 (Agilent 8453)로 측정된 것이며 가시광선 영역에서의 투과도는 편광필름 한 장에 대해서 측정된 것이고, 편광효율(Polarization efficiency, PE)은 다음의 식에 의하여 구하였다.

$$PE(\%) = \sqrt{\frac{T_{\parallel} - T_{\perp}}{T_{\parallel} + T_{\perp}}} \times 100$$

위 식에서 T_∥, T_⊥은 각각 두 장의 필름을 평행 또는 수직하게 놓았을 때의 투과도 값을 의미한다. 편광필름의 투과도는 LCD의 밝기를 결정하고 편광효율은 이색성 색소인 요오드나 염료가 고분자의 연신 방향으로 배열함에 따라 일정한 방향으로 진동하는 빛만을 선택적으로 흡수하는 정도를 평가하는 척도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자외선 조사에 따른 PVA 필름의 표면 분석

Fig. 1는 자외선 조사에너지 변화에 따른 PVA 필름의 반사율 변화를 나타낸 것이고, Fig. 2는 자외선 조사된 PVA 필름의 반사율에서 미처리 필름의 것을 차감한 것이다. 자외선 조사에너지가 증가함에 따라 450nm이하의 단파장 영역에서 반사율이

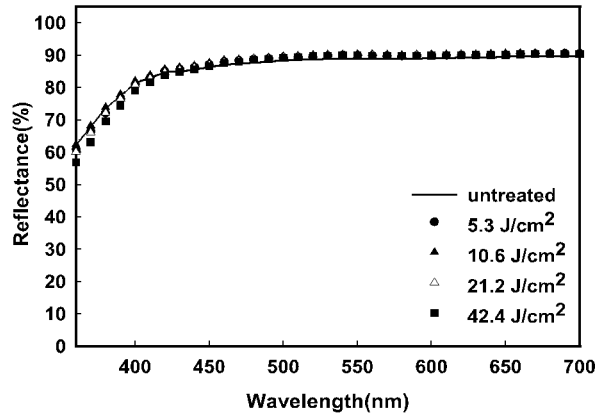


Fig. 1. Effects of UV energy on the reflectance of PVA films at visible spectrum region.

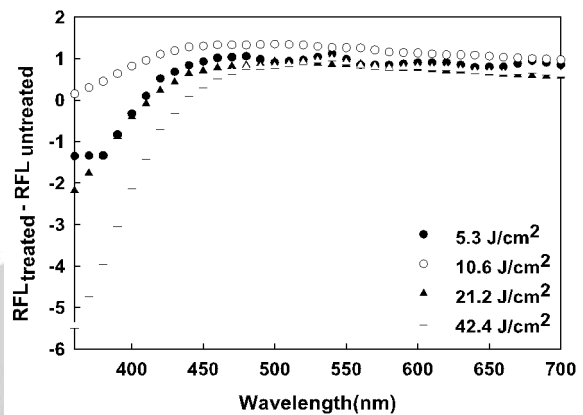


Fig. 2. Subtracted reflectance of UV-irradiated PVA films.

감소하는 것을 알 수 있다. 하지만 본 실험에서 사용한 높은 조사에너지에서도 반사율 변화가 크지 않은 것으로 보아 타 고분자에 비해 PVA 필름은 자외선에 비교적 내구한 것을 알 수 있다. 자외선 조사 처리에 의한 표면 요철 생성을 확인하기 위해 AFM 분석한 결과를 Fig. 3과 Table 1에 나타내었고 미처리와 비교하였다. 자외선 조사에 의해 필름 표면의 요철 크기가 증가하였고 10.6J/cm²에서는 약간 감소하였다. 이는 자외선에 의해 비결정 영역의 고분자 사슬이 절단되면서 요철도가 증가하지만 조사에너지가 더 증가하면 요철 부위에 심한 자외선 노출로 인해 편평화하여 미처리보다는 크지만 요철도가 감소한 것으로 보인다. 요철의 생성은 빛의 상쇄간섭을 일으켜 필름 표면의 반사를 줄여주므로 반사율이 감소한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 자외선 조사에너지 변화에 따른 PVA 필름의 ATR 스펙트럼이고 Fig. 5는 자외선 처리된 필름의 흡광도에서 미처리 필름의 흡광도를 차감한 ATR 스펙트럼이다. 미처리 PVA 필름의 경우 3500~3000cm⁻¹에서 측쇄의 히드록시기 신축진동 밴드가

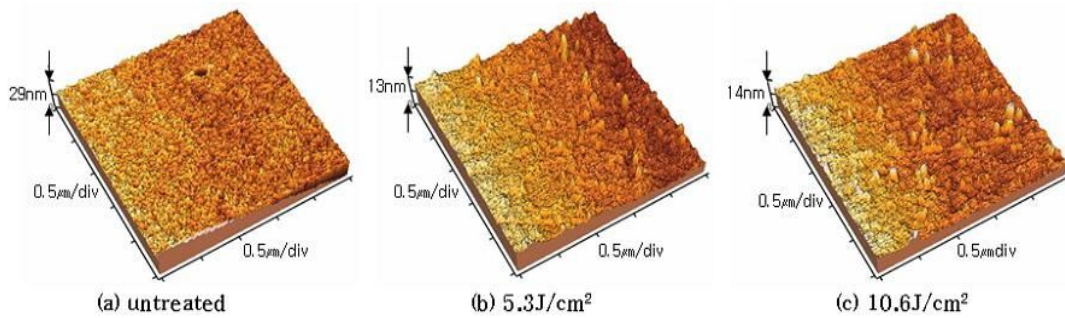


Fig. 3. AFM images of UV-irradiated PVA films.

Table 1. Roughness parameters of untreated and treated PVA films

Roughness	Mean (R _a)	RMS (R _q)	Peak-to-valley (R _{pv})
UV energy			
untreated	2.1	2.6	11.0
5.3 J/cm ²	3.4	4.1	18.6
10.6 J/cm ²	2.9	3.4	13.2

Table 2. ESCA analysis of UV-irradiated PVA films on UV energy

UV energy(J/cm ²)	C _{1s} (%)	O _{1s} (%)	O _{1s} /C _{1s} (%)
untreated	68.3	31.7	46.4
5.3	66.5	33.5	50.4
10.6	64.3	35.7	55.5

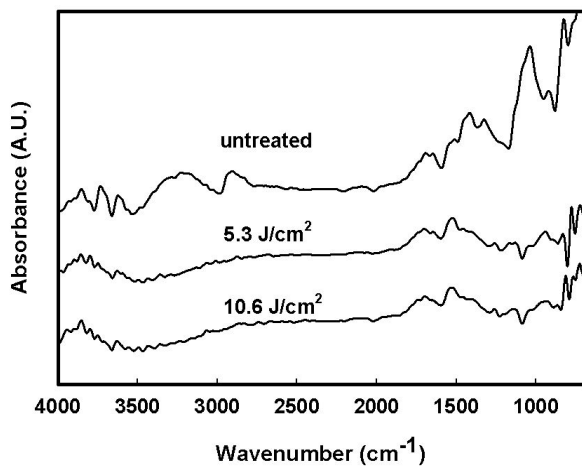


Fig. 4. ATR spectra of untreated and UV-irradiated PVA films.

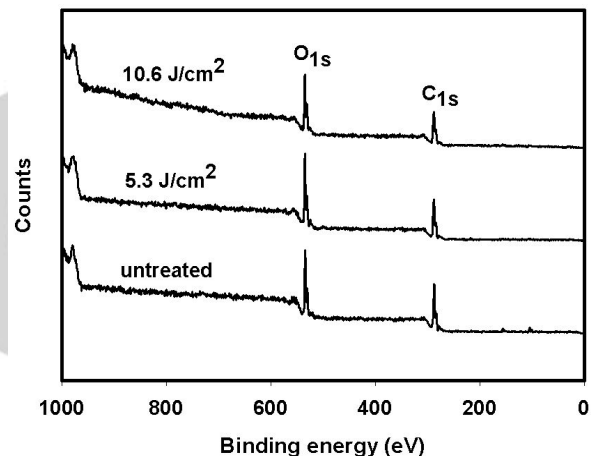


Fig. 6. ESCA spectra of UV-irradiated PVA films.

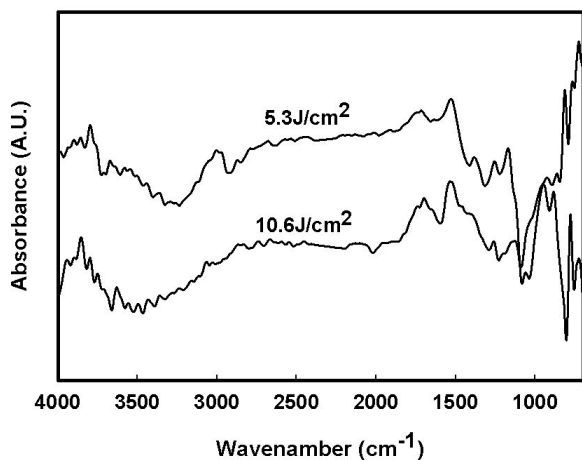


Fig. 5. Subtracted ATR spectra of UV-irradiated PVA films.

나타나지만 자외선 조사에 의해 히드록시기의 신축 진동이 사라지고 1698cm⁻¹와 1520cm⁻¹에서 각각 C=O의 신축진동 피크가 증가하고 소수성의 C=C가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 표면에 존재하는 친수성의 히드록시기가 자외선에 의해 절단되고 광산화가 일어남을 알 수 있다.

Fig. 6와 Table 2는 자외선 처리에 따른 필름 표면의 원소 조성비를 나타낸 것이다. 자외선 처리함에 따라 표면에 존재하는 탄소의 함량이 감소하고 산소함량이 증가하여 탄소에 대한 산소의 비율이 증가하는 것을 알 수 있다. ATR 분석을 통해 친수성의 히드록시기가 감소로 인해 산소의 비율이 감소되리라 예상되었지만 광산화에 의해 나노 깊이의 표면에는 카르보닐기 등 산화물질이 생성되었기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 7은 자외선 조사에너지에 따른 PVA 필름의 접촉각 변화를 나타낸 것이고, 측정된 접촉각을 이용해 계산된 표면에너지 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 자외선 조사에너지가 증가함에 따라 증류수에 대한 접촉각이 증가하고 총 표면에너지가 감소하였다. 접촉각의 증가는 친수성의 PVA 필름이 자외선 조사에 의해 표면이 소수화됨을 알 수 있다. 이 결과는 CF₄ 플라즈마에 의해 PVA 필름을 표면처리한 연구에서도 보고한 바와 같이 물 접촉각이 증가하고 표면에너지가 감소한 결과와 유사하다¹⁷⁾. 총 표면에너지 감소는 Lewis 산 염기 성분의 감소에 기인한다는 것을 알 수 있고 전자 수용성 표면장력인자(γ^+)와 전자 공여성 표면장력인자(γ^-)의 상대적 기여도에서 γ^+ 의 감소량보다 γ^- 의 감소량이 크다는 것을 알 수 있다. 이는 필름 표면의 히드록시기의 감소가 주원인으로 사료된다.

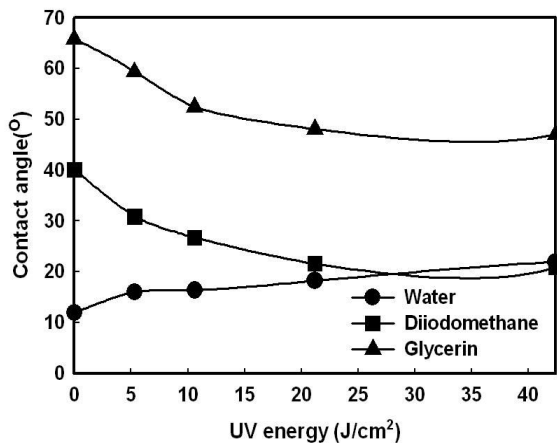


Fig. 7. Contact angles of UV-irradiated PVA films.

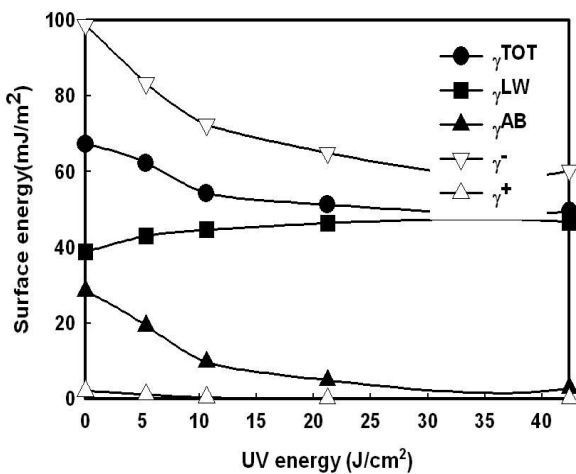


Fig. 8. Surface energies of UV-irradiated PVA films.

3.2 표면개질법에 따른 PVA 편광필름의 광학특성 변화

자외선 조사에너지가 증가함에 따라 PVA의 표면개질 효과가 증가하지만 PVA 편광필름의 광학특성은 표면개질 뿐 아니라 착색 및 연신 공정에 의해서도 영향을 주기 때문에 제조과정 중 표면 개질을 시행하고 표면개질 단계에 따른 영향을 비교하였다. 동일한 개질단계의 경우 편광필름의 광학특성 중 투과도는 특정 조사에너지에서 최대치를 보였다. 하지만 S2처리의 경우 3.0J/cm² 이상의 UV 에너지에서 필름에 haze가 발생하므로 S1 및 S3 처리와 동등한 조사에너지 조건에서 관찰하기 위해 UV에너지를 2.12J/cm²로 하여 편광필름의 광학특성을 비교하였다.

3.2.1 착색 전 자외선 조사(S1) 한 PVA 필름으로 제조한 편광필름

Table 3과 4는 자외선 조사를 통해 표면개질된 PVA 필름을 이용한 요오드 및 염료계 편광필름의 접촉각, 표면에너지 및 광학특성을 나타낸 것이다. 자외선 조사에 따라 물 접촉각이 증가하고 표면에너지가 감소하는 것을 통해 표면이 소수화되는 것을 확인할 수 있다. 두 색소로 착색된 경우 모두 단파장 영역에서는 일부 편광효율의 감소가 관찰되지만 장파장 영역에서는 높은 편광효율을 유지하면서 투과도는 증가한 것을 알 수 있다. 가시광 투과도의 증가는 PVA 표면이 분해되면서 필름 두께가 감소하고 이로 인해 표면에 존재하던 이색성 색소 양이 줄어들기 때문으로 편광효율은 투과도와 달리 감소하지 않고 원래 값과 유사하게 유지된 이유는 개질 후 필름 내에 잔류하는 이색성 색소의 양만으로도 높은 편광효율을 유지하는데 충분하기 때문으로 생각된다. 예를 들어 표면 처리된 PVA 필름을 이용한 요오드계 편광필름(S1)의 경우 600nm에서 99.8%의 높은 편광효율을 유지하면서 투과도가 21.6%에서 35.3%로 증가하였다. 그리고 염료계 편광필름(S1)의 경우에도 600nm에서 97.1%의 편광효율을 보이면서 22.8%에서 24.2%로 투과도가 증가하였다. 하지만 특이하게 요오드계 편광필름은 표면개질 후 단파장 영역(400nm)의 투과도가 감소하는데 이는 자외선에 의해 생성된 광산화층에 의한 광흡수 피크가 400nm에서 존재하기 때문으로 염료계의 경우 이러한 현상이 관찰되지 않았다. 이는 이전 연구¹⁸⁾에서 보고된 바와 같이 요오드가 착색 후

Table 3. Surface and optical properties of iodine-polarizing films depending treating methods

Properties		UV treatment method			
		untreated	S1	S2	S3
Contance angle on water(°)		13.8	14.9	15.2	14.9
Surface energy(mJ/m ²)		66.2	64.8	61.6	63.8
Transmittance(%)	400(nm)	34.1	28.4	33.0	33.2
	500(nm)	29.7	39.9	40.2	38.3
	600(nm)	21.6	35.3	35.2	32.7
	700(nm)	24.0	35.9	36.6	36.3
PE(%)	400(nm)	99.9	95.9	99.7	99.5
	500(nm)	99.9	99.8	99.7	99.9
	600(nm)	99.9	99.8	99.9	99.9
	700(nm)	99.9	99.8	99.9	99.9

Table 4. Surface and optical properties of dye-polarizing films depending treating methods

Properties		UV treatment method			
		untreated	S1	S2	S3
Contance angle on water(°)		14.3	15.4	15.9	15.1
Surface energy(mJ/m ²)		65.8	64.8	60.4	64.7
Transmittance(%)	400(nm)	35.8	38.3	39.2	40.6
	500(nm)	21.8	20.5	22.7	24.9
	600(nm)	22.8	24.2	26.6	29.3
	700(nm)	28.6	27.6	32.0	33.7
PE(%)	400(nm)	46.0	39.5	35.6	39.1
	500(nm)	72.8	79.0	79.6	76.8
	600(nm)	93.7	97.1	94.2	96.8
	700(nm)	78.2	91.8	88.0	90.0

PVA 필름 표면에 주로 존재하므로 PVA 내부에 크게 존재하는 염료에 비해 개질 효과가 광학특성에 미치는 영향이 커 투과도 감소가 두드러지는 것으로 보인다.

3.2.2 착색 후 연신 전 자외선 조사처리(S2) 한 PVA 필름으로 제조한 편광필름

착색 후 자외선 조사한 경우에도 물 접촉각이 자외선 조사에너지가 증가함에 따라 증가하고 표면에너지가 감소함을 확인하였고, 착색 전 표면처리에 비해 자외선 조사 표면처리를 통해 투과도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 표면개질된 PVA 필름을 착색한 편광필름의 경우와 유사한 결과로서 표면처리 효과는 착색 공정에 관계없이 유사하다는 것을 알 수 있다.

3.2.3 제조된 편광필름의 자외선 표면개질(S3)

착색 및 연신이 완료된 편광필름을 자외선 표면처리한 경우 착색 전 처리와 착색 후 연신 전 처리한 경우와 유사한 결과로 자외선 조사 표면처리에 의해 물 접촉각 증가, 표면에너지 감소 및 투과도 증가를 확인하였다. 따라서 자외선 조사에 의한 표면개질효

과는 착색 및 연신 공정 순서에 상관없이 편광필름의 투과도에 동등한 영향을 미침을 알 수 있다.

4. 결 론

자외선 조사를 이용하여 PVA 필름을 표면처리하고 반사율, 요철도, 접촉각, 표면에너지, 표면 화학조성 등 표면 특성을 분석하였고, PVA 편광필름 제조 공정 전 후에 자외선 조사하였을 때 편광필름의 광학특성 변화를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 편광필름으로 사용되는 PVA 필름은 자외선 조사에너지 증가에 의해 요철을 생성하여 450nm 이하의 영역에서 반사율이 감소하였다.
2. 또한 표면 처리된 PVA 필름은 물 접촉각이 증가하고 표면에너지가 감소하여 소수화되었는데, 이는 ATR 분석에서 확인한 바와 같이 히드록시기가 자외선의 의해 절단되고 상대적으로 높은 비극성을 갖는 광산화 표면을 형성하기 때문이다.
3. 자외선 조사된 PVA 필름의 ESCA 분석으로 표면 원소 성분 중 O_{1s}/C_{1s}가 증가함을 통해 표면에 광산화를 확인하였다.

4. PVA 필름을 표면처리한 경우 외에도 편광 필름 제조 공정 중 자외선 조사처리를 수행하였을 때 착색 및 연신공정과 상관없이 편광필름이 소수화하여 높은 편광효율을 유지하면서도 편광필름의 투과도가 향상하였다. 이는 자외선에 의해 PVA 표면이 분해되면서 필름 두께가 감소함으로써 광경로 상 이색성 색소의 양이 감소하여 투과되는 빛의 양이 증가하였기 때문으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 지역혁신인력양성사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. AFM 분석을 통해 본 연구 수행에 도움을 주신 본 대학 홍성욱 교수님 연구실에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. P. Kim and D. H. Song, Manufacture of Highly Functional PVA Film and Its Application to Polarizing Film, *Polym. Sci. Technol.*, **15**(1), 31-37(2004).
2. W. S. Lyoo, J. H. Yeum, and J. H. Choi, Studies on the Syndiotactic Poly(Vinyl Alcohol) Polarizing Film, *Polymer*, **24**(5), 713-720(2000).
3. W. S. Lyoo, J. H. Yeum, J. M. Park, J. W. Kwak, J. H. Kim, S. S. Kim, B. C. Ji, and S. K. Noh, Role of Molecular Weight of Atactic Poly(Vinyl Alcohol) in the Polarizing Efficiency of PVA/Azo Dye Complex film with High Durability, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 967-974(2005).
4. H. Sata, M. Murayama, and S. Shimamoto, Properties and Applications of Cellulose Triacetate Film, *Macromol. Symp.*, **208**, 232-333(2004).
5. Y. M. Park, J. H. Hwang, and K. Koo, A Study on Adhesive Properties of Cellulose Triacetate Film by Argon Low Temperature Plasma Treatment, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **16**(5), 28-34(2004).
6. Y. M. Park, J. H. Hwang, and K. Koo, Functional Improvement of Poly(Vinyl Alcohol) Polarized Film by O₂ Low Temperature Plasma Treatment, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **16**(3), 14-21(2004).
7. S. S. Kim, H. L. Woo, and W. S. Lyoo, A Study on the Preparation of Poly(Vinyl Alcohol) Polarizing Film, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **16**(4), 19-25(2004).
8. S. Y. Oh and D. Y. Shin, Durability and Polarization Characteristics of PVA Polarizing Film Prepared with a Dichroic Azo Dye, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(4), 426-431(2000).
9. S. Y. Oh, J. H. Oh, and D. Y. Shin, Preparation and Polarization Characteristics of Polarizing Film Using a Dichroic Azo Dye with UV Absorbing Moiety, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **39**(4), 411-416(2001).
10. B. Gongjian, W. Yunxuan, and H. Xingzhou, Surface Modification of Polyolefine by UV Light/Ozone Treatment, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2397-2402(1996).
11. H. Y. Nie, M. J. Walzak, B. Berno, and N. S. McIntyre, Atomic Force Microscopy Study of Polypropylene Surfaces Treated by UV and Ozone Exposure: Modification of Morphology and Adhesion Force, *Appl. Surf. Sci.*, **144-145**, 627-632(1999).
12. C. Ton-That, D. O. H. Teare, P. A. Campbell, and R. H. Bradley, Surface Characterization of Ultraviolet-Ozone Treated PET Using Atomic Force Microscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Surf. Sci.*, **433-435**, 278-282(1999).
13. L. F. Macmanus, M. J. Walzak, and N. S. McIntyre, Study of Ultraviolet Light and Ozone Surface Modification of Polypropylene, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.*, **37**, 2489-2501(1999).
14. D. O. H. Teare, C. Ton-That, and R. H. Bradley, Surface Characterization and Ageing of Ultraviolet-Ozone-Treated Polymers Using Atomic Force Microscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Surf. Interface Anal.*, **29**, 276-283(2000).
15. D. O. H. Teare, N. Emmison, C. Ton-That, and R. H. Bradley, Effects of Serum on the Kinetics of CHO Attachment to Ultraviolet-Ozone Modified Polystyrene Surface, *J. Colloid Interface Sci.*, **234**, 84-89(2001).
16. C. J. van Oss and R. J. Good, Prediction of the Solubility of Polar Polymers by Means of Interfacial Tension Combining Rules, *Langmuir*, **8**, 2877-2879(1992).

17. J. H. Lee, Influence of CF_4 Plasma Treatment on the Surface Characteristics of Poly(vinyl alcohol) Film, *Textile Science & Engineering*, **42**(2), 136-141(2005).
18. J. H. Jang, G. H. Koo, S. H. Back, I. H. Park, and E. J. Choi, Effects of Coloration Method on the Optical Properties of a Polarizing Film, *Textile Science & Engineering*, **43**(3), 121-126(2006).

K C I