

분광타원해석기를 이용한 자외선 차단제의 평가방법 연구

김 준 우 · 이 종 수 · 이 지 혜 · 정 석 진[†]

경희대학교 화학공학과

(2011년 5월 17일 접수, 2011년 6월 2일 수정, 2011년 6월 7일 채택)

Study on the Sun Screen Test Method using Elipsometer

Joon woo Kim, Jong Soo Lee, Ji Hye Lee, and Suk Jin Choung[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Kyung Hee University, 1, Seochun-dong, Yongin-si, Gyeonggi-do 449-701, Korea
(Received May 17, 2011; Revised June 2, 2011; Accepted June 7, 2011)

요약: 자외선 차단제는 자외선의 흡수 기능을 갖는 유기 계열과 반사 기능을 갖는 무기계로 구분된다. 이들은 SPF 지수로 평가되는데 *in-vivo* 실험은 높은 비용과 시간이 오래 걸리는 단점이 있어 *in-vitro* 평가가 연구에 많이 이용된다. 하지만 *in-vitro* 평가로 사용되는 SPF 평가 장치는 재현성이 매우 낮아 값에 대한 신뢰가 매우 어렵다. 또한, UV-vis spectrometer를 이용한 분석은 재현성은 높지만 투과/흡수/반사의 구분된 결과를 구하기 어려운 단점이 있다. 본 연구에서 제시하는 elipsometer는 높은 재현성과 투과/흡수/반사의 구분된 결과, 다양한 각도에서의 평가의 장점이 있어 자외선 차단제 평가에 매우 유용하다. 이를 위해 상업용 자외선 차단제를 다양한 방법으로 평가하여 elipsometer를 이용한 방법의 타당성을 알아보았다.

Abstract: Sunscreen is divided into the organic agent of UV absorption and inorganic agent of reflection. These are evaluated by sun protection factor (SPF) *in-vivo* test requiring high cost and time, while *in-vitro* tests are adopted commonly because of short test time, easy result collection. Generally, test method of SPF use SPF 290a by UV-vis spectrometer. The evaluate by SPF 290 has low reproducibility. Although analysis using UV-vis spectrometer has high reproducibility, it is hard to separated results of transmission, adsorption, and reflection. In this study, suggested method of elipsometer has some merit such as high reproducibility, easy separation of transmission/adsorption/reflection, analysis using various incident angle. We tested the validity of elipsometer for SPF measurement, using commercially available sun-block (SPF 50).

Keywords: UV screening agent, elipsometer, sun protection factor

1. 서 론

최근, 레저 생활의 보편화로 인해 자외선 기능성 화장품인 자외선 차단제의 사용 빈도가 높아지고 소비자는 더욱 높은 성능을 요구함에 따라 sun protection factor (SPF) 지수 50과 PA 지수 PA+++의 고성능 자외선 차단제가 출시되고 있다[1-4]. 자외선 차단제의 성능을 표시하는 방법으로는 UV-B 영역인 280 ~ 320 nm를 평

가하는 SPF와 UV-A 영역인 320 ~ 400 nm를 평가하는 PA가 있다. 그 중 일반적으로 소비자가 인식하는 자외선 차단제 선택 시 고려사항은 SPF 지수이다[5,6]. SPF 지수를 평가하는 방법으로는 *in-vivo* 실험과 *in-vitro* 방법이 있다[7]. 이 중 *in vivo* 시험은 비용과 시간이 많이 소요되는 단점이 있어 제품 개발 초기단계에는 간단한 성능 평가를 위해 *in vitro* SPF 기기나 UV-vis spectrometer를 이용한 측정법이 주류를 이룬다. 하지만 이들의 측정법은 여러 가지 문제점이 있다.

SPF 측정법의 단점을 구체적으로 서술하면 다음과 같

[†] 주 저자 (e-mail: sjchoung@khu.ac.kr)

다. 첫째, SPF 290의 낮은 재현성으로 인한 신뢰도 확보의 어려움이 있다. 이 측정법의 특징은 일정시료를 실험 수행자가 수작업에 의해 측정테이프에 도포하므로 일정량이 도포되기 어렵고, 고르게 퍼 바르더라도 측정위치에 따라 값의 오차가 매우 높다. 반복측정을 하더라도 재현성이 매우 낮으며 실제 SPF 지수와 매우 상이하다[8-10]. 둘째, 자외선이 피부에 미치는 영향은 투과에 의한 피부의 노화와 자외선 차단제의 흡수 후 반응에 의한 2차적 영향인 산화와 실제 자외선 차단제의 기능인 반사로 나뉜다[11,12]. 이에 따라 시료에 대한 투과/흡수/반사율에 대한 각각의 값을 얻어야 한다. 하지만 종래의 방법인 UV-vis spectrometer를 이용한 평가는 반사값이 분리되어 측정되지 않으며 이에 따른 흡광도와 투과도의 얻기 위해 다수의 측정이 필요하다. 셋째, 자외선이 실제 태양으로부터 얼굴에 비추는 빛은 피부에 정면으로 입사되지 않는다. 태양은 지구의 자전으로 인해 태양위치의 변화에 따라 자외선을 포함한 태양에너지는 피부에 0 ~ 80°까지의 다양한 각도로 피부에 입사한다. 이에 따라 실제 입사각도가 적용된 SPF 측정값이 필요하다.

이러한 단점을 보완하기 위해 본 연구는 eipsometer를 자외선 차단제의 SPF 지수 측정에 응용하고자 한다. Eipsometer는 다양한 방식으로 빛의 편광 특성 변화를 확인하여 빛의 파장에 따른 물질의 복소 굴절률을 측정하는 방법을 말하며, 빛이 시료에서 반사되면 물질의 광학적 성질과 층의 두께 등에 의해 반사광의 편광상태가 달라진다는 원리에 의해 물질의 기본적인 물리량인 복소 굴절률이나 유전함수 텐서를 측정하여 물질의 형태, 결정상태, 화학적 구조, 전기 전도도 및 파장 및 입사각도에 따른 빛의 투과/흡수/반사율을 측정할 수 있다[13,14].

2. 재료 및 실험

2.1. 실험재료

실험에 사용된 상용 자외선 차단제는 니베아사의 SPF 지수 20, 30, 35, 50을 사용하였다. SPF 290의 실험은 원 재료를 사용하였고, UV-vis spectrometer와 eipsometer의 측정을 위한 시료는 20 × 20 mm 크기의 석영판(IP290, Inpuquartz Co. Ltd, China)에 상용 자외선 차단제를 0.1 ± 0.01 μM의 두께로 각각 코팅하였다. 이때, 자외선 차단체를 기재의 표면에 용이하게 코팅하기 위해 Cyclomethicone (Decamethylcyclopentasiloxane, MERCK, Korea)에 자외선 차단제를 15 wt% 혼합한 후 4,500 rpm에서 약 30 s간 스핀코팅한 뒤 60 °C에서 24 h 동안 건조

하였다.

2.2. 자외선 차단 평가

상용 자외선 차단제에 대한 SPF 평가는 자외선차단화장품의 품질관리를 위한 *in vitro* 시험법(식품의약품안전청고시 제2001-44호)에 준하여 평가하였다. *In-vitro* SPF 값은 각각의 시료를 2 mg/cm²의 양으로 측정용 테이프(Transpore™, 3M) 표면에 고르게 도포한 후 15 min간 방치하여 건조시킨 후 SPF analyzer (SPF290S analyzer, The Optometric Group, USA)를 이용하여 측정하였다.

자외선 차단 평가법으로 elipsometer (V-VASE, Woolam, Inc., USA), UV-vis spectrometer (CARY 300 Bio, Verian, USA)를 이용하여 200 ~ 400 nm 파장의 자외선 영역에서 시료의 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 자외선 차단제 평가방법에 따른 비교

자외선 차단제를 평가하는 방법 중 대표적인 UV-vis spectrometer와 SPF 290 analyzer를 본 연구에서 제시하는 elipsometer와 상용 자외선차단제를 이용하여 타당성을 비교하였다. Figure 1은 다양한 SPF 지수(20, 30, 35, 50)에 따른 각 분석기기의 결과이다. 사용된 사용제품은 유·무기 복합 자외선 차단제로 성분, 입자 제형, 분산도 및 농도 등이 상이하지만 거시적인 관점에서 소비자는 SPF 지수의 결과 값으로 제품의 성능을 판단하므로 본 연구에선 특별한 구분 없이 사용되었다. 또한, 사용된 세 가지 분석법 모두 시료의 농도에 의해 결과 값이 가장 많이 영향을 미치므로, 본 연구에선 동일 양을 사용하여 오차를 최소화 하였다. Figure 1(a)는 다양한 SPF 지수(20, 30, 35, 50)에 따른 SPF 290의 MPF 값의 스펙트럼이다. SPF 290의 경우 SPF 지수 증가와 monochromatic protection factor (MPF) 값은 상관이 없음을 알 수 있다. 현재 *in-vitro* SPF 측정의 대표 분석 방법이지만 매우 재현성이 낮아, 제품 개발 시 신뢰성 확보가 어렵다. Figure 1(b)는 다양한 SPF 지수(20, 30, 35, 50)에 따른 UV-vis spectrometer의 흡수 스펙트럼이다. 그래프에서 보는 바와 같이 UV-B 영역에서 결과의 구분은 어렵다. 또한, PA지수를 결정하는 UV-A 영역에서도 시료의 자외선 차단능력과 결과의 상관성은 거의 없다. 뿐만 아니라, 농도의 영향에 민감하므로 시료 준비 시 일정한 농도를 유지하는 것이 중요하고, 측정 시 투과, 흡수, 반사를

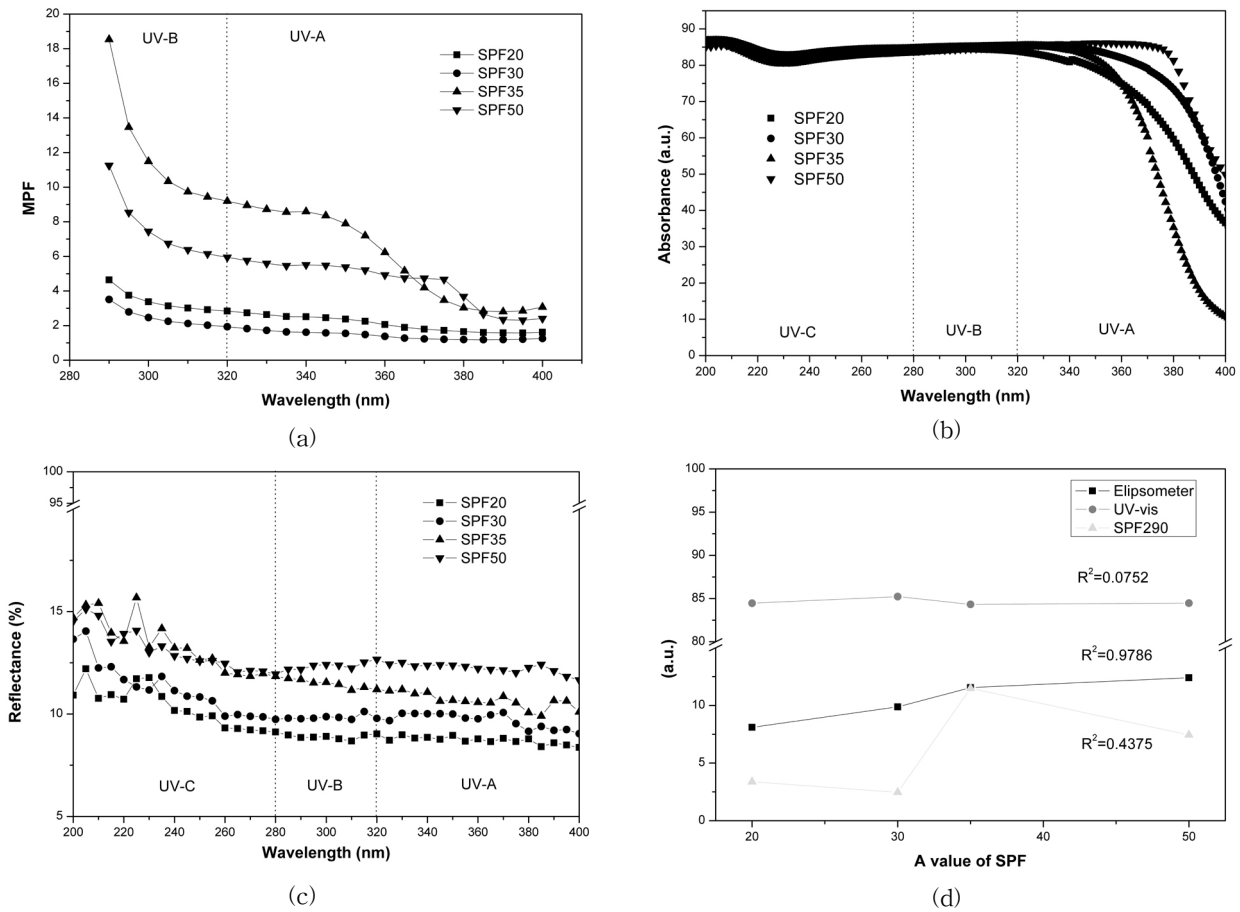


Figure 1. Comparison of various test method for sun screen. (a) SPF290, (b) UV-vis spectrometer, (c) ellipsometer, (d) linear fit.

달리 측정해야 하는 번거로움이 있다. Figure 1(c)은 elipsometer의 자외선/가시광선 파장에 따른 상용 자외선 차단제의 반사율을 보여준다. Elipsometer의 경우 1회 측정으로 투과/흡수/반사율이 구분되어 분석되는 장점이 있다. 본 연구에선 무기계 자외선 차단제의 특징인 반사율로 성능을 표현하였고, 흡수나 투과율을 이용한 자외선 차단제의 성능평가는 반사율의 값을 따르므로 생략하였다. 반사율은 200 nm에서 가장 높은 반사를 하고 파장이 길어질수록 낮아진다. SPF 지수 평가 영역인 280 ~ 320 nm에서 반사율은 SPF 지수가 20에서 50으로 증가할수록 반사율은 8에서 14까지 선형적으로 증가한다. Figure 1(d)는 각 결과에 대하여 SPF 지수 값을 결정짓는 범위의 파장 중 300 nm를 선택하여 SPF 지수 값의 증가에 따른 분석법에 따른 결과 값을 비례그래프로 나타낸 결과이다. 그래프에서 알 수 있듯이 elipsometer가 가장 선형에 가까운 결과를 보이며 결정 계수 (R^2)이 가

장 높은 0.9786으로 나타났다. 종합적으로, elipsometer는 자외선 차단제의 SPF 지수를 측정하는 방법으로 응용하면 높은 신뢰성을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

3.2. Elipsometer의 자외선 차단성능 평가의 재현성

Figure 2는 SPF 지수 50을 갖는 상용 자외선 차단제를 이용한 elipsometer의 재현성을 평가한 결과이다. 사용된 시료를 3회 반복 측정하여 평균에 대한 표준편차를 error bar를 이용하여 나타내었다. 그래프에서 알 수 있듯이 UV-B 영역에서 투과/흡수/반사율이 측정횟수가 증가하여도 오차 값이 매우 낮음을 알 수 있다. 이는 높은 재현성을 의미하며 *in-vitro* 방식을 이용하여도 신뢰성 있는 SPF 지수를 얻을 수 있음을 시사한다.

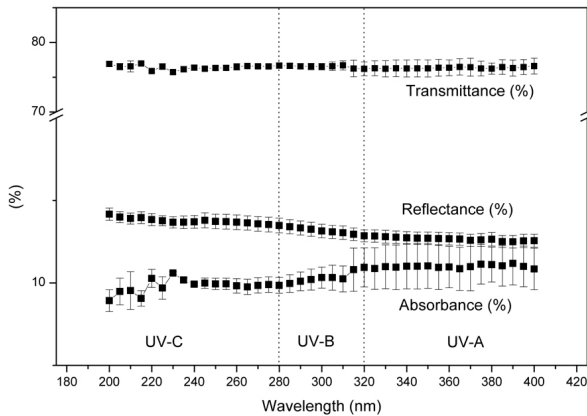


Figure 2. Reproducibility test of ellipsometer.

3.3. Ellipsometer를 이용한 입사각에 따른 자외선 차단 평가

Figure 3은 상용 자외선 차단제(SPF 50)의 자외선 차단능을 평가하기 위해 ellipsometer를 이용하여 입사각에 따른 반사율을 보여준다. 전술한 바와 같이 무기 자외선 차단제는 산란이 주 기능을 담당한다. 그러므로 다양한 입사각에 따른 자외선 영역의 반사 정도를 그래프로 표시하였다. 자외선의 입사가 20, 40, 60, 80°로 입사각이 증가할수록 반사율은 증가함을 알 수 있다. 입사각이 20, 40°일 때는 10 % 미만으로 반사를 하지만 60°에선 15 %로 증가하고 80°에선 40 %의 반사율을 갖는다. 이는 자외선 영역 전체에 걸쳐 비슷한 값을 갖는다. 실험에 수행된 시료의 SPF 지수가 50임을 감안하면 낮은 입사각에선 매우 낮은 반사율을 나타내므로 타 시료와의 비교는 무리가 있다. 하지만 입사각이 80°일 때는 각 값의 편차가 크므로 무기 자외선 차단제를 평가하기에 적합하다.

4. 결 론

본 연구는 자외선 차단제의 분석법에 있어서, ellipsometer를 이용한 방법을 적용한 유기, 무기, 유/무기 혼합형의 자외선 차단제의 자외선 차단지수를 분석하는 방법을 제시한다. 기존의 평가방법인 UV-vis spectrometer나 *in-vitro* SPF 290를 이용한 분석 시 재현성이 없고, 분석의 번거로움이 있다. 이에 반해, ellipsometer를 이용한 자외선 차단제의 평가는 높은 재현성과 분석의 용이성을 분석결과를 통해 얻었다. 또한, 단일 입사각(직각 = 0°)의 단순한 형태의 입사각만으로 SPF 지수를 평가하는 기존의 분석법과는 달리, ellipsometer를 이용한

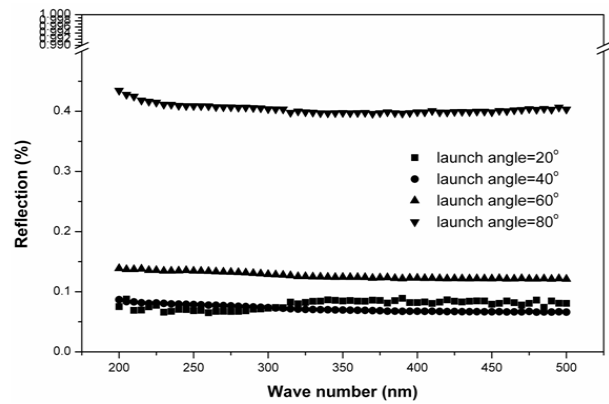


Figure 3. Comparison of reflection with various launch angle using ellipsometer.

방법은 조사되는 광선의 입사각도(0 ~ 90°)에 따른 자외선 차단제의 흡수 스펙트럼을 얻었고, SPF 50 시료의 입사각이 80°일 때 반사율이 가장 높게 나타났고 다른 각에선 낮은 반사율을 보였다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2010년도 산학연 공동기술개발사업(No.000424920110)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. K. H. Kaidbey MD, The photoprotective potential of the new superpotent sunscreens, *J. Am. Acad. Dermatol.*, **22**, 449 (1990).
2. A. Fourtainier, Mexoryl SX protects against solar-simulated UVR-induced photocarcinogenesis in mice, *J. Photochem. Photobio.*, **64**, 688 (1996).
3. T. K. Jung, Y. B. Kim, T. J. Yoon, and K. S. Yoon, Studies on the *in vitro* SPF assay and application of cosmetic formulation methoxycinnamidopropyl polysilsesquioxane with a new UV-screening agent, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **36**, 47 (2010).
4. K. J. Mun, S. U. Kim, J. H. Mun, S. J. Kim, A. Y. Kim, T. K. Moon, and N. S. Kim, Study on the sun protection factor (SPF) test method for sun product water resistance, *J. Soc. Cosmet. Scientists Korea*, **34**, 63 (2008).

5. S. El-Boury, C. Couteau, L. Boulande, E. Paparos, and L. J. M. Coiffard, Effect of the combination of organic and inorganic filters on the sun protection factor (SPF) determined by *in vitro* method, *Int. J. Pharm.*, **340**, 1 (2007).
6. J. Hojerova, A. Medovcikova, and M. Mikula, Photoprotective efficacy and photostability of fifteen sunscreen products having the same label SPF subjected to natural sunlight, *Int. J. Pharm.*, **408**, 27 (2011).
7. G. A. Groves, P. P. Agin, and R. M. Sayre, *In vitro* and *in vivo* methods to define sunscreen protection, *Aust. J. Dermatol.*, **20**, 112 (1979).
8. B. L. Diffey, A method for broad-spectrum classification of sunscreens, *Int. J. Cosmet. Sci.*, **16**, 47 (1994).
9. B. L. Diffey, P. R. Tanner, P. J. Matts, and J. F. Nash, *In vitro* assessment of the broad spectrum ultraviolet protection of sunscreen products, *J. Am. Acad. Dermatol.*, **43**, 1024 (2000).
10. B. L. Diffey, Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods*, **28**, 4 (2002).
11. N. Shaath and I. Walele, Inorganic particulate ultraviolet filter, 281, Taylor & Francis, New York (2005).
12. R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakibara, and T. Suzuki, Silsesquioxane, *Chem. Rev.*, **95**(5), 1409 (1995).
13. Ron Huang and Adrian H. Kitai, Temperature-dependence of the growth orientation of atomic layer growth MgO, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(12), 1450 (1992).
14. J. H. Cho, R. H. Kim, K. W. Lee, J. Y. Kim, H. J. Kim, and J. W. Park, Low-voltage characteristics of E-beam evaporated MgO-CaO films as a protective layer for AC PDPs, *J. Korean Vac. Soc.*, **8**(1), 70 (1999).