

<연구논문(학술)>

Sputter etching에 의한 양모, 견직물의 농색효과

조 환 · 구 강

영남대학교 공과대학 섬유공학과
(1994년 7월 20일 접수)

Effects of Color Depth on Wool and Silk Fabrics Treated Sputter Etching

Hwan Cho and Kang Koo

Department of Textile Engineering, College of Engineering Yeungnam University
Kyeongsan 712-749, Korea
(Received July 20, 1994)

Abstract—Wool and silk fabrics dyed with C.I. Acid Black 155 were subjected to sputter etching and exposed to a low temperature argon plasma. Color depth of shade of the fabrics increased considerably, but sputter etching was more effectively than argon low temperature plasma treatment. And measured for any significant chemical modification by ESCA (XPS). Sputter etching and argon low temperature plasma treatments incorporated oxygen atoms into the surface.

1. 서 론

금속재료를 위시해서 섬유, 고분자 등의 유기재료나 세라믹 등의 무기재료의 고체표면을 극히 일부분만 개질시킴으로서 마모강도, 부식, 젖음, 접착, 인쇄 빛의 반사 등의 성질이 현저하게 변화하고, 단체 또는 복합재료로서 이용하는 경우에는 기능성을 현저하게 향상시키는 것은 주지의 사실이다. 여러가지 방법에 의한 고체표면의 개질은 공업적으로도 폭넓게, 이미 이용되고 있으며, 계면의 기술적인 역할은 한층 더 중요해지고 있다. 섬유고분자재료에 있어서도 표면이나 표면에 관계하는 계면의 특성을 목적에 맞게 개질하는 기술을 확립하는 것은 옷감용 뿐만이 아니고, 산업재료로서 섬유고분자 재료의 용도에 매우 중요한 과제로 남아있다. 습식공정에서 섬유의 표면개질이 많이 연구되고, 최근에는 저온플라즈마, 스퍼트링과

같은 전기방전을 이용하는 연구가 행해지고 있다⁽¹⁻¹¹⁾.

폴리에스테르 섬유는 다른 섬유에 비해서 굴절율이 크고, 빛의 반사율이 증가하기 때문에 염색물의 색이 옅게 보이는 경향이 있고, 특히, 깊이 있는 선명한 검정색을 내기 어렵다. 이러한 결점을 개선하기 위해서 섬유표면에 저굴절율 화합물을 처리하는 방법이나, 섬유표면에 micro crater를 형성시키는 물리적인 방법이 행해져 왔다. 최근에는 저온플라즈마기술을 이용하여 동일한 가공효과를 얻는 방법도 주목받고 있다⁽¹²⁻¹⁴⁾.

Sputtering이란 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 glow 방전에 의해서 생성한 argon plasma 중의 양이온을 직류고전계속에서 가속시키고, 음극(target)표면에 충돌시켜, 음극으로부터 분자를 튀어나오게 하여, 양극측의 기관에 목적하는 박막을 형성시키는 방법이다. 이 연구에 사용한 sputter

etching은 가속된 양이온이 음극위에 놓여있는 시료표면에 충돌하여 시료표면을 etching 시키는 방법이다. 그러므로 음극 위에 처리하고자 하는 목적물을 두면, 재료표면이 양이온, 일반적으로 argon 양이온에 의해서 etching 당하는 것이다⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.

이 연구에서는, 산성염료로서 염색한 양모와 견직물에 argon sputter etching 및 저온플라즈마처리했을 경우의 농색효소와 그 위에 다시 수지가공했을 때의 농색효과를 색채학적으로 비교, 검토하고, 또 ESCA를 사용하여 표면의 개질효과에 대해서도 고찰했다.

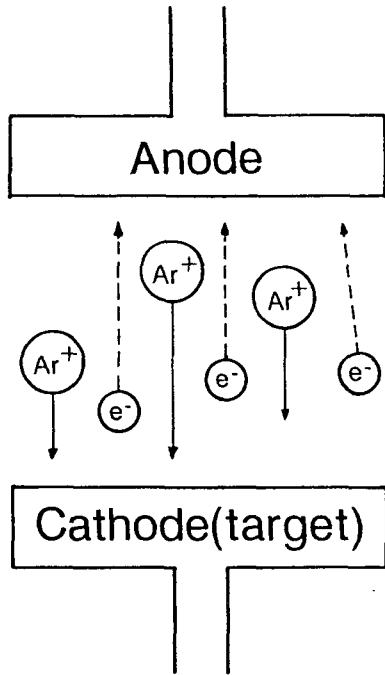


Fig. 1. Schematic diagram of sputtering.

2. 실험 방법

2.1 시료

양모 muslin과 견 habutae를 발호, 정련한 후, 산성염료 Kayakalan Black 2RL (C.I. Acid Black 155)로 10% o.w.f, 욕비 1 : 50, pH 5, 90°C/60min으로 염색한 후, soaping 했다.

2.2 Argon sputter etching 및 저온 플라즈마 처리

염색한 직물의 sputter etching 처리에는, Fig. 2에서 나타낸 바와 같은 Shinkukiko 製 RFS-200을 개량하여 사용했다. 전극의 직경은 80mm, 전극간 거리 45mm의 평형평판전극이고, 방전가스로서는 argon을 사용했다. 처리조건은 출력 20W, 진공도 0.1 Torr에서 10-300초간 처리했다. 저온 플라즈마 처리는 Yamato Kagaku 製 PR501A를 사용해서 sputter etching 처리조건과 동일하게 처리했다.

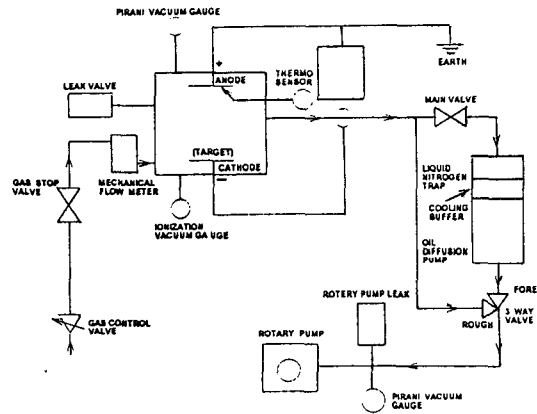


Fig. 2. Diagram of sputter etching equipment RFS-200.

2.3 수지처리

silicone 수지처리는 Shinetsu 화학製 Polon MR의 3% 수용액에 Padding 한 후, 100°C에서 5분간 건조시켰으며, 160°C에서 2분간 건조처리 했다.

2.4 측 색

방전처리 및 silicone 수지 처리한 직물의 색농도의 변화를 Macbeth Color Eye MS2020을 사용하고, D₆₅광원, 10° 시야에서 측색하고, Munsell 표색계 및 CIELAB 표색계의 L*, ΔE*ab를 계산했다. L*, a*, b* 및 ΔE*ab는 다음 식에 따라 계산했다.

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}$$

$$b^* = 200(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}$$

여기에서 X/X_n , Y/Y_n , Z/Z_n 는 전부 0.008856보다 크고, $Y_n=100$ 으로 한다.

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

2.5 ESCA 측정

Shimadzu 제작소製 ESCA-850을 사용해서 MgK_{α} 線(1253.5eV)으로 측정했다. 중심전자선의 폭을 2.8eV로 고정해서 표면분석을 행하고, 그 결과로 부터 상대원소비를 구했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 농색효과

폴리에스테르 직물에 있어서의 검정색의 농색염색은, 다른 섬유에 비해서 반사율이 높아 염색이 있어서도 매우 중요한 기술로 알려져 있으며, 현재까지도 폴리에스테르 직물의 농색가공이 여러가지 연구되고 있다. 그 중의 한 방법으로서 직물표면에 저굴절율의 silicone, fluoro계의 수지를 coating하는 방법도 시도되고 있다. 또 다른 방법으로서, 방사공정에서 섬유표면에 micro crater를 생성시키는 방법도 시도되고 있다. 최근에는 저온플라즈마를 이용해서 전술한 방법들과 동일한 효과를 얻을 수 있다고 하는 연구보고도 있다^{14,18,19}.

Table 1에는, 검정색으로 염색한 양모직물에 있어서의 sputter etching과 argon 저온 플라즈마 처리에 의한 농색효과를 나타냈다. 양모의 경우, CIELAB의 L^* 값이 미처리의 경우에 14.02인 것에 비해서, sputter etching 처리 시간이 길어지면 길어질수록 점점 감소해서 5분간 처리한 경우는 L^* 값이 5.25를 나타내고 있다. 그리고, argon 저온플라즈마 처리의 경우에는, 처리시간에 따른 L^* 값의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이것은, 두가지 방전처리의 조건이 같은 것으로 부터 볼 때, sputter etching 처리가 저온플라즈마 처리보다 양모표면에서 더 많은 돌기를 형성함으로써 얻어지는 빛의 난반사효과가 두드러진 것으로 해석된다. 그 결과, sputter etching 처리가 argon 저온플라즈마 처리보다 etching 효과가 우수한 것으로 평가된다. ΔE^*_{ab} 값도 sputter etching 처리시간이 길어질수록

점점 커지고, L^* 값과 같은 경향을 나타내고 있다. 그러나, sputter etching 처리의 경우, 3분간 처리한 경우보다 5분간 처리한 경우가 오히려 농색효과가 떨어지는 것은 sputter etching에 의해서 형성된 돌기가 빛의 파장과 관련하여 난반사에 오히려 악영향을 미치는 것으로 판단된다.

Table 2에는 양모직물에 일반적으로 농색가공의 효과가 있다고 알려져 있는 silicone계 수지와 fluorine계 수지를 sputter etching 대신으로 처리한 경우와, 각각의 수지처리를 한 다음에 sputter etching 시킨 후의 L^* 값과 ΔE^*_{ab} 값을 나타냈다. 우선 L^* 의 경우, 단지 수지처리만으로는 L^* 값이 12.87, 13.73으로 미처리에 비해서 많은 농색효과가 나타나지 않음을 알 수 있다. 그러나, 수지처리 한 다음에 각각 sputter etching 처리를 행했을 경우에는, 특히, fluorine 계 수지처리했을 때가 1-5분간의 비교적 장시간처리에 의해서 L^* 값과 ΔE^*_{ab} 치가 각각 4.16, 10.248로 방전처리에 버금가는 농색효과가 얻어짐을 보이고 있다. 이것은, silicone계 수지의 경우가 fluorine계 수지보다 기질표면에서 보다 강력한 피막을 형성하고, 상대적으로 fluorine계 수지처리막이 sputter etching에 의해서 깨어지고, 깨어진 기질표면에서 다시 sputter etching에 의한 돌기형성효과에 기인한다고 생각된다.

Table 3에는, 양모직물에 있어서 silicone 수지처리를 sputter etching 처리 전후에 각각 행하여, silicone 수지처리가 sputter etching의 전처리와 후처리로서 농색에 미치는 영향에 대하여 나타냈다. 수지처리를 sputter etching의 전처리로서 행한 경우에는, Table 2에서 설명한 바와 같이 L^* 값이나 ΔE^*_{ab} 값에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있고, 수지처리를 sputter etching 처리의 후처리로서 행한 경우에도 sputter etching 처리에 의한 농색효과는 우수하지 못한 결과를 나타내고 있다. 이것은 sputter etching에 의해서 표면에 생성되었던 돌기가 다시 silicone 수지에 의해서 covering된 것으로, 농색효과에는 silicone 수지의 저굴절율에 의한 농색효과만이 영향을 미친 것으로 생각된다.

Table 1. Changes in color of black-dyed wool fabric treated with sputter etching

	Munsell color system			CIELAB color system	
	Hue	Value	Chroma	L*	ΔE^*_{ab}
Argon sputter treatment					
Untreated	6.46GY	1.34	0.27	14.02	—
Sputter, 10 sec	7.04BG	1.27	0.15	13.31	1.473
Sputter, 30 sec	6.44Y	1.12	0.21	11.83	2.379
Sputter, 60 sec	4.87Y	0.99	0.29	10.48	3.935
Sputter, 180 sec	1.33Y	0.50	0.17	4.91	9.316
Sputter, 300 sec	7.94Y	0.53	0.25	5.25	9.169
Argon sputter treatment					
Plasma, 10 sec	6.46GY	1.34	0.27	11.02	0.000
Plasma, 30 sec	6.59GY	1.33	0.27	13.96	0.060
Plasma, 60 sec	6.46GY	1.34	0.27	14.02	0.000
Plasma, 180 sec	6.07GY	1.36	0.27	14.19	0.179
Plasma, 300 sec	6.46GY	1.36	0.26	14.25	0.247

Sputter etching and low temperature plasma treatment were carried out at a power of 20W, a gas pressure of 0.1 Torr.

Table 2. Changes in color of black-dyed wool fabric treated with sputter etching

	Munsell color system			CIELAB color system	
	Hue	Value	Chroma	L*	ΔE^*_{ab}
Dyeing and pretreated silicone resin finishing					
Untreated	3.13GY	1.22	0.29	12.87	1.284
Sputter, 10 sec	3.86GY	1.16	0.31	12.29	1.845
Sputter, 30 sec	0.80GY	1.07	0.35	11.34	3.004
Sputter, 60 sec	1.22GY	1.06	0.34	11.20	3.079
Sputter, 180 sec	1.15GY	1.08	0.34	11.48	2.778
Sputter, 300 sec	1.71GY	1.06	0.31	11.28	2.926
Dyeing and pretreated fluoro resin finishing					
Untreated	3.24GY	1.31	0.25	13.73	0.429
Sputter, 30 sec	8.38Y	1.19	0.24	12.56	1.713
Sputter, 60 sec	5.15Y	0.94	0.31	10.02	4.438
Sputter, 180 sec	5.03Y	0.50	0.17	4.90	9.344
Sputter, 300 sec	2.35Y	0.45	0.21	4.16	10.248

Sputter etching was carried out at a power of 20W, a gas pressure of 0.1 Torr.

Table 3. Changes in color of black-dyed wool fabric treated with sputter etching

	Munsell color system			CIELAB color system	
	Hue	Value	Chroma	L*	ΔE^*ab
Dyeing and pretreated silicone resin finishing					
Untreated	3.13GY	1.22	0.29	12.87	1.284
Sputter, 10 sec	3.86GY	1.16	0.31	12.29	1.845
Sputter, 30 sec	0.80GY	1.07	0.35	11.34	3.004
Sputter, 60 sec	1.22GY	1.06	0.34	11.20	3.079
Sputter, 180 sec	1.15GY	1.08	0.34	11.48	2.778
Sputter, 300 sec	1.71GY	1.06	0.31	11.28	2.926
Dyeing and aftertreated silicone resin finishing					
Sputter, 10 sec	2.56GY	1.08	0.27	11.42	2.689
Sputter, 30 sec	5.99GY	0.93	0.27	9.94	4.135
Sputter, 60 sec	0.47G	0.92	0.24	9.79	4.258
Sputter, 180 sec	5.13Y	0.96	0.27	10.25	3.828
Sputter, 300 sec	3.02Y	0.96	0.20	10.18	3.868

Sputter etching was carried out at a power of 20W, a gas pressure of 0.1 Torr.

3.2 표면개질효과

Table 4에는 양모직물에 있어서 sputter etching 처리를 행했을 때의 기질표면에서의 화학적인 변화를 ESCA 분석에 의한 상대적 원소비를 기초로 자료들을 간추려 나타냈다. sputter etching 및 argon 저온플라즈마 처리한 경우, 양쪽 다 미처리에 비해서 C_{1s} 가 감소하고, O_{1s} 가 증대함으로서 O_{1s}/C_{1s} 비가 증대하여 기질표면에 산소성분이 도입되어 표면이 친수화된 것을 알 수 있다. 그러므로 sput-

ter etching 및 argon 저온플라즈마 어느 쪽도 기질 표면을 화학적으로 개질시키는 효과가 있는 것으로 평가된다.

Table 5, 6, 7에는 견직물의 경우로, 양모와 같은 조건하에서의 sputter etching에 의한 농색효과를 나타냈다. 견직물의 경우에도 양모직물과 거의 동등한 결과가 얻어져 있음을 알 수 있다.

Table 4. Relative intensities in ESCA spectra of wool fabric treated with sputter etching and argon plasma

Chemical Component	Chemical composition of surface(%)		
	Untreated	Sputter etching	Argon plasma
C_{1s}	78.0	77.6	64.9
O_{1s}	11.9	14.4	23.1
N_{1s}	7.1	7.1	11.3
S_{2p}	3.0	0.9	0.7
O_{1s}/C_{1s}	15.3	18.6	35.6

Table 5. Changes in color of black-dyed silk fabric treated with sputter etching

	Munsell color system			CIELAB color system	
	Hue	Value	Chroma	L*	ΔE^*_{ab}
Argon sputter treatment					
Untreated	2.49GY	1.74	0.22	17.96	—
Sputter, 10 sec	9.10Y	1.63	0.22	16.83	1.143
Sputter, 30 sec	2.54Y	1.21	0.40	12.75	5.632
Sputter, 60 sec	8.12YR	0.85	0.32	9.07	9.135
Sputter, 180 sec	5.54R	0.63	0.18	6.58	11.416
Sputter, 300 sec	2.96R	0.59	0.12	5.83	12.135
Argon plasma treatment					
Plasma, 10 sec	0.42GY	1.76	0.21	18.14	0.224
Plasma, 30 sec	0.93GY	1.78	0.18	18.32	0.488
Plasma, 60 sec	8.17GY	1.76	0.17	18.15	0.403
Plasma, 180 sec	8.40GY	1.71	0.20	17.64	0.351
Plasma, 300 sec	0.88GY	1.66	0.24	17.22	0.774

Sputter etching and low temperature plasma treatment were carried out at a power of 20W, a gas pressure of 0.1 Torr.

Table 6. Changes in color of black-dyed wool fabric treated with sputter etching

	Munsell color system			CIELAB color system	
	Hue	Value	Chroma	L*	ΔE^*_{ab}
Dyeing and pretreated silicone resin finishing					
Untreated	5.08GY	1.69	0.22	17.50	0.582
Sputter, 10 sec	6.78GY	1.61	0.20	16.69	1.295
Sputter, 30 sec	4.34GY	1.69	0.16	17.46	0.721
Sputter, 60 sec	0.81GY	1.65	0.15	17.03	0.992
Sputter, 180 sec	6.69Y	1.59	0.25	16.49	1.550
Dyeing and pretreated fluoro resin finishing					
Untreated	7.94Y	1.72	0.21	17.78	0.250
Sputter, 10 sec	1.17GY	1.78	0.17	18.37	0.566
Sputter, 30 sec	3.67Y	1.47	0.32	15.31	2.918
Sputter, 60 sec	8.70YR	0.99	0.37	10.56	7.705
Sputter, 180 sec	6.57R	0.56	0.17	5.61	12.381
Sputter, 300 sec	4.31R	0.55	0.12	5.50	12.470

Sputter etching was carried out at a power of 20W, a gas pressure of 0.1 Torr.

Table 7. Changes in color of black-dyed silk fabric treated with sputter etching

	Munsell color system			CIELAB color system	
	Hue	Value	Chroma	L*	ΔE^*_{ab}
Dyeing and pretreated silicone resin finishing					
Untreated	5.08Y	1.69	0.22	17.50	0.582
Sputter, 10 sec	6.78Y	1.61	0.20	16.69	1.295
Sputter, 30 sec	4.34GY	1.69	0.16	17.46	0.721
Sputter, 60 sec	0.81GY	1.65	0.15	17.03	0.992
Sputter, 180 sec	6.69Y	1.59	0.25	16.49	1.550
Sputter, 300 sec	1.20GY	1.07	0.33	16.30	1.600
Dyeing and aftertreated silicone resin finishing					
Sputter, 10 sec	9.54GY	1.58	0.23	16.34	1.653
Sputter, 30 sec	9.15GY	1.45	0.19	15.14	2.825
Sputter, 60 sec	0.62G	1.37	0.16	14.37	3.671
Sputter, 180 sec	0.68GY	1.37	0.23	14.37	3.781
Sputter, 300 sec	3.53GY	1.40	0.23	14.59	3.618

Sputter etching was carried out at a power of 20W, a gas pressure of 0.1 Torr.

4. 결 론

이상의 연구로부터, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

먼저 양모나 견직물의 경우, sputter etching 처리로 지금까지 어떠한 염료로도 얻을 수 없는 농색효과를 얻을 수 있다. 특히, 일반적으로 농색효과가 우수한 것으로 알려져 있는 저온 플라즈마처리보다도 더 효과적이다. 다음으로, 수지처리를 sputter etching 처리 전후에 행하는 것은 농색효과에는 큰 영향을 미치지 않는다. 그리고, 전처리로서의 sputter etching에는 silicone계 수지보다 fluorine계 수지가 농색효과가 더욱 있다. Sputter etching에 의해서 표면에 산소가 도입되어, 화학적으로 표면 개질된다.

감사의 글

이 연구는 嶺南大學校 학술연구조성비에 의해 시행된 연구임을 밝히고, 협조해 주신 학교 당국에 감사를 표한다.

References

1. S. M. Rosnagal, J. J. Cuomo and W. D. Westwood, "Handbook of plasma processing technology", Noyes(1990)
2. H. K. Yasuda, "Plasma polymerization and plasma treatment of polymers", New York John Wiley(1987)
3. M. Shen, "Plasma Chemistry of Polymer", New York Marcel Dekker(1976).
4. F. Ide, "Surface Modification of Polymer" (in Japanese), Kindaihenshusha(1987).
5. R. R. Benerito et al., *Text. Research J.*, 51, 224 (1981).
6. J. Ryu, et al., *Sen-i Gakkaishi*, 43, 257(1987).
7. K. Koo and T. Wakida, *Chem. Express*, 5, 85 (1990)
8. K. Koo and T. Wakida, *Polymer Preprints*, Japan, 39, 2914(1990).
9. M. M. Millard and A. E. Pavlath, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A10(3), 579(1976).
10. T. Wakida, H. Kawamura, J. Song, T. Goto

- and T. Takagishi, *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 384 (1987).
11. H. Cho, K. Koo, *J. of Kor.Soc.of Dyers and Finishers*, **2**, 51~58(1990).
 12. J. Dai, J. Ryu, K. Koo and T. Wakida, *J.S.D.C.*, **108**, 278(1992).
 13. K. Koo and T. Wakida, *Sen-i Gakkaishi*, **48**, 15 (1992).
 14. T. Akaki et al., *Polymer Preprints*, Japan, **39**, 2905(1990).
 15. A. Kinbara, "Sputtering Gensho" (in Japanese), Tokyo Daigaku Shubbankai(1991).
 16. R. V. Stuart, "Vacuum technology, thin films and sputtering", New York Academic Press (1983).
 17. K. Wasa, S. Hayakawa, "Sputtering Technology" (in Japanese), Kyoritsy Shubban(1988).
 18. S. Hotta, T. Goto, I. Tanaka, *Dyeing Industry*, **32**, 322(1984).
 19. K. Koo, T. Wakasida, I. Cho, and H. Cho, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, **3**, 25(1991).