

<研究論文(學術)>

## Sputter etching 처리에 의한 PET직물의 표면개질

구본식 · 김용해 · 조연정\* · 박기호 · 원은희 · 구강 · 손태원

섬유기능대학교, \*영남대학교 공과대학 섬유학부

(1997년 4월 8일 접수)

### Surface Modification of PET Fabrics Treated with Sputter Etching

Bon Sik Koo, Yong Hae Kim, Yeun Chung Cho\*, Ki Ho Park,  
Eun Hee Won, Kang Koo, Tae Won Son

*Textile Polytechnic College, Taegu, Korea*

*\*School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, 712-749 Korea*

(Received April 8, 1997)

**Abstract**— Poly(ethylene terephthalate)(PET) has been etched by sputtering in the presence of argon gas and the resulting surface modifications investigated via weight loss, time of water permeation, half value period, scanning electron microscope(SEM) and color difference measurements. According to increasing sputter etching time, weight loss increased, the time of water permeation and half value period of the sputter etched PET fabrics decreased. Color depth of fabrics increased by increasing sputter etching time. We investigated the fabric surface modification by SEM. Many microcraters on the fabric surface formed by the sputter etching resulted in increase of surface area of the fabric and wettability.

### 1. 서 론

기능성 및 감각적 특성을 부여하기 위한 섬유소재의 표면처리, 기질의 bulk 특성에는 거의 영향을 미치지 않으면서 섬유고분자의 젖음성, 접착성, 발수성, 대전방지성 등의 기능성 부여가 가능하고, 특히 방전에 의한 표면처리는 기존의 습식처리에서 문제시되고 있는 환경문제를 극복할 수 있는 건식처리 공정으로 주목받고 있는 기술이다.

방전에 의한 표면개질의 대표적인 방법으로 저온 플라즈마 처리, 코로나 처리와 sputter etching 처리를 들 수 있다. 저온 플라즈마 처리는 기질표면과 플라즈마 상태내의 활성종이 반응해서 etching, 표

면개질, 작용기 도입, 플라즈마 중합 등이 복합적으로 일어나 표면의 화학적, 물리적 성질을 개질시키는 것으로, 염색직물의 농색화<sup>1-4)</sup>, 친수 및 발수성을 부여하는 직물가공<sup>5-7)</sup> 등에서 이미 많은 연구가 진행되고 있다. 또 대기압의 공기중에서 이온화시킨 상태로 시료표면을 개질하는 코로나 방전의 경우, 대기압하에서의 처리로 저온 플라즈마 처리와 같은 효과<sup>8,9)</sup>가 나타나므로 진공계를 필요로 하지 않는 특징이 있다. Sputter etching은  $10^{-1} \sim 10^{-3}$  Torr 정도의 진공에서 방전에 의해 전리된 아르곤 이온에 의해 음극에 위치한 기질 표면이 물리적으로 etching되는 것으로, 표면에 요철을 형성함으로써 양모, 나일론 등의 농색효과<sup>10-11)</sup>가 있음은 이미 확인

되어 졌다. 그러나 저온 플라즈마 처리와 코로나 처리에 의한 기능성 부여는 주로 화학적 개질이며, 산소의 부가에 의한 친수화의 경우 친수부분이 경시적으로 벌크로 이행하여 다시 소수화되는 문제<sup>12)</sup>가 지적되고 있으며, 이에 비해 물리적 개질 방법인 sputter etching을 이용한 연구는 그다지 많이 이루어지지 않았다.

PET는 우수한 물리적·화학적 특성을 바탕으로 의류에서부터 산업용소재에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있으나, 흡습성과 염색성 등의 결점을 가지고 있다. 이러한 결점을 개선하기 위하여 본 연구에서는 PET 직물을 sputter etching에 의해 물리적으로 개질함으로써, PET 직물의 젖음 특성과 농색성을 부여하고자 한다. Sputter etching한 PET 직물의 젖음 특성은 물방울 침투시간을 측정하여 조사하고, 이들 시료의 정전기 발생정도와 반감기를 측정하였으며, 농색정도는 computer color matching (CCM)으로 색차 및 겉보기 농도(K/S)를 조사함으로써 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

100% PET 직물 (호한통상, 경사 : PSY 130d/108 f, 위사 : DTY 300d/96f)을 상법에 따라 정련한 후 검정색으로 염색하여 사용했다.

### 2.2 염색

Sputter etching 처리에 사용된 시료의 염색은, Mathis Labomat Beaker Dyer type BFA-8/16(Werner Mathis AG Co., Ltd. Switzerland) 고온고압 염색기를 사용하였으며, 염료농도 3% o.w.f., 액비 1 : 30의 조건에서, Fig. 1과 같은 방법으로 염색, 환원세정, 수세, 건조하였다.

### 2.3 Sputter etching 처리

Sputter etching처리는, Fig. 2에서 나타낸 바와 같은 ULVAC VPS-020(Shinku-Kiko, Japan)을 이용했다. 직경 80mm, 전극간 거리 45mm의 고정평

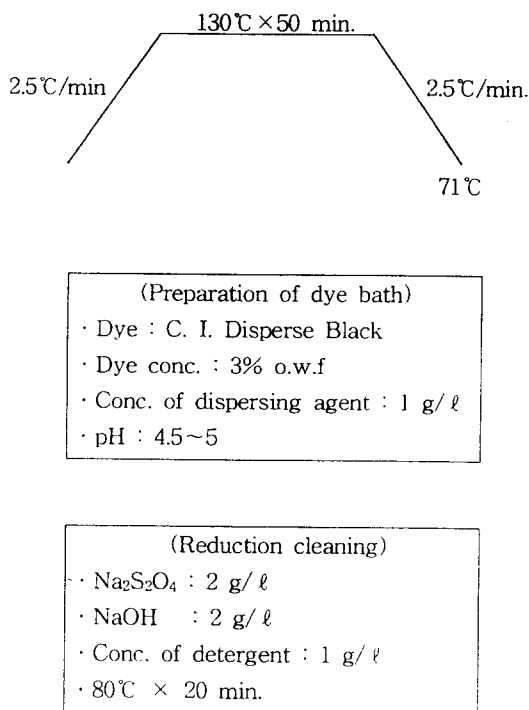


Fig. 1 Diagram of dyeing process.

판전극으로 이루어져 있으며, 방전가스로 Argon을 사용했다. 방전시 ion current, 진공도 및 처리시간을 조절하여 처리했다.

### 2.4 중량감소율

Sputter etching 처리전의 시료무게(W<sub>1</sub>)와 처리 후의 시료무게(W<sub>2</sub>)를 측정하여 아래의 식으로 계산했다.

$$Weight\ loss(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

### 2.5 물방울 침투시간

Sputter etching 처리한 PET 직물의 물 젖음성을 조사하기 위해, 직물 위에 5μℓ의 증류수를 떨어뜨려 물방울이 완전히 침투할 때까지의 시간을 측정했다.

### 2.6 주사형 전자현미경에 의한 표면관찰

Sputter etching 처리한 직물의 표면관찰에는, 전

계방사형 주사전자현미경 S-4100형(Hitachi, Japan)을 사용했다. 시료는 금을 증착시켜, 가속전압 10KV, 배율 5000배로 표면상태를 관찰하였다.

2.7 반감기 측정

시료의 표면전하의 반감시간은 STATIC HONES-TMETER (Shishido Electrostatic, Ltd., Japan)를 사용하여 표준상태하에서 인가전압 10kv로 측정했다.

2.8 측색

Sputter etching 처리한 PET 직물의 색농도변화는 Macbeth Color Eye 3100을 사용하여 L\*와 ΔE\*<sub>ab</sub>를 구하였고, 겉보기농도(K/S)는 시료의 반사율을 측정 한 후, 아래의 Kubelka- Munk 식에 따라 산출했다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

K= Absorption coefficient of the dye at λ<sub>max</sub>.

S= Scattering coefficient at λ<sub>max</sub>.

R= Reflectance at λ<sub>max</sub>.

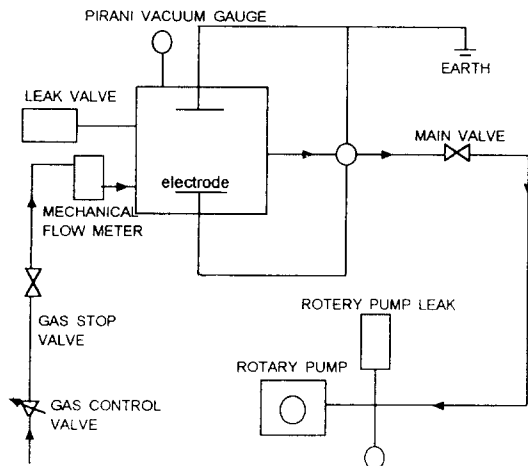


Fig. 2 Diagram of sputter etching equipment VPS-020.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sputter etching 처리조건에 따른 중량감소

Fig. 3은 진공도 0.05Torr에서 ion current를 변화시켰을 때, sputter etching 시간에 따른 중량감소율을 나타낸 것이다. 처리시간이 길어짐에 따라 중량감소율이 증가하는 경향을 나타내고 있으며, ion current가 5mA일 때보다 10mA 경우에 더 높은 중량감소율을 보이고 있다.

Ion current가 높다는 것은 반응기내 ion의 밀도가 크다는 것을 의미한다. 따라서 ion current가 5mA에서보다 10mA인 경우, etching 작용을 행하는 이온의 수가 증가하므로 표면 etching이 더 효과적으로 이루어지게 되어 중량감소가 커진 것이라 생각된다.

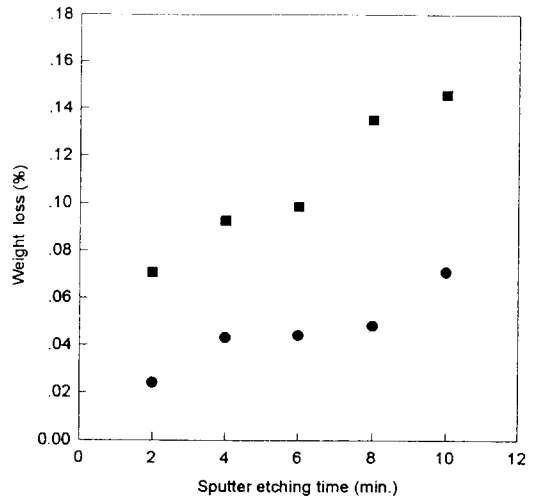


Fig. 3 Relationship between weight loss and sputter etching time in various ion current(● : 5mA, ■ : 10mA).

Fig. 4는 ion current를 10mA로 고정시키고 진공도를 0.05Torr와 0.1Torr로 변화시켰을 때, 처리 시간에 따른 중량감소율을 나타낸 것이다. 진공도에 관계없이 처리시간이 증가함에 따라 비슷한 중량감소 경향을 나타내며 증가하나, 0.05Torr에서의 중량감소가 0.1Torr에서보다 더 큰 것을 알 수 있다.

진공도가 낮은 경우는, etching을 행하는 이온과 다른 기체와의 충돌에 의하여 이온의 운동에너지가 감소함으로써 etching 효과가 떨어질 것으로 추측

되며, Fig. 4는 이러한 추측과 일치되는 결과를 보이고 있다.

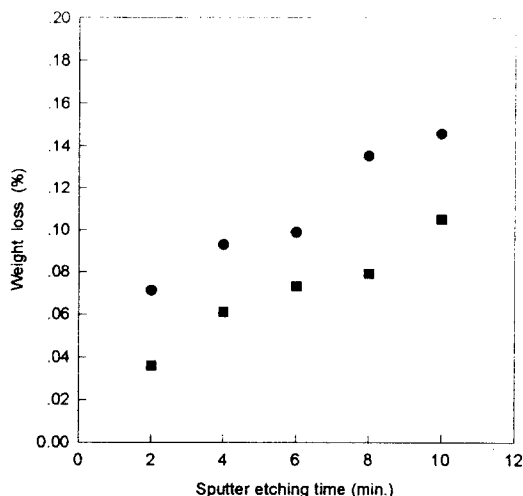


Fig. 4 Relationship between weight loss and sputter etching time in various pressure (● : 0.05Torr, ■ : 0.1Torr).

### 3.2 Sputter etching에 의한 젖음특성

Sputter etching 처리한 PET 직물의 물방울 침투시간을 Fig. 5에 나타내었다. Sputter etching 처리시간이 4분이하일 때 미처리보다 물방울 침투시간이 현저하게 증가하고, 6분이상 처리할 때 급격하게 감소하는 것을 나타내고 있다.

일반적으로 sputter etching 처리에 의해, 표면적과 마찰계수가 증가하고 표면장력이 증대하여 기질의 젖음특성이 증대한다고 알려져 있으나, ESCA에 의한 표면의 화학분석시에 sputter etching에 의해서 소수화된다는 보고<sup>1)</sup>가 있으며, 친수화된다고 하더라도 표면의 친수기 도입은 다른 섬유에 비해 미약하다는 보고<sup>11)</sup>도 있다. 즉, sputter etching에 의한 표면의 젖음특성 증대는 표면의 친수기도입에 의한 화학적 요인 외에 표면적의 증대에 따른 물리적 요인도 작용한다고 볼 수 있다.

Fig. 5의 결과는, 4분 이하의 처리에서는 etching에 의한 조면화보다 화학적 변화가 우선되어 표면이 소수화됨으로 물방울 침투시간이 증대하고, 6분 이상 처리하면 물리적 조면화에 의한 친수화로 물방울

처리시간이 감소한다고 여겨진다.

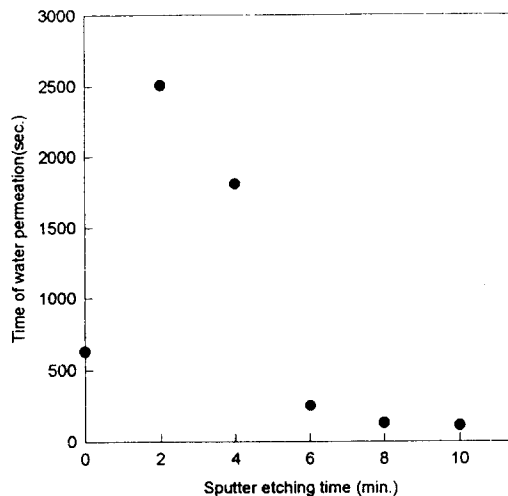


Fig. 5 Relationship between time of water permeation and time of sputter etching (gas pressure : 0.05Torr, ion current : 10mA).

### 3.3 Sputter etching에 의한 심색성

PET는 섬유구조가 치밀하고 표면이 평활하기 때문에 섬유표면에서의 백색광 반사가 강하며, 치밀한 섬유구조로 인하여 염료의 염착량이 적고, 또 분산염료로 염색되기 때문에 다른 섬유에 비해 염색물의 농색염색, 특히 검정색 직물의 선명성이 떨어진다.

Table 1은 sputter etching 처리에 의한 검정색 PET 직물의 L\*와 ΔE\*<sub>ab</sub>값을 나타낸 것이다. L\*는 CIELAB 표색계에서 명도지수이며, L\*의 감소는 심색을 의미한다. ΔE\*<sub>ab</sub>는 미처리에 대한 색차이다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이, Sputter etching 처리에 의해 L\*는 감소경향을, ΔE\*<sub>ab</sub>는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 미처리 직물에 비해 sputter etching 직물이 심색화된 것을 나타낸다.

Fig. 6은 sputter etching 처리직물의 겉보기농도(K/S)를 진공도별로 플롯한 것이다. 처리시간이 증가함에 따라 K/S값이 증가하며, 이는 Fig. 3의 중량 감소율과 같은 결과를 보이나 진공도에 따른 겉보기농도의 차이는 거의 볼 수 없다. Sputter etching

에 의해 농색효과가 나타나는 것은 sputter etching에 의해 표면에 요철이 생성되고, 생성된 요철에 의해 난반사가 일어나 표면반사율이 감소하기 때문이라고 생각된다.

현상은 연신에 의해 배향된 섬유내부구조가 sputter etching 처리시 고에너지에 의해서 분자쇄가 절단되어 형성된 것으로 생각된다.

Table 1.  $L^*$  and  $\Delta E^*_{ab}$  of black-dyed PET fabrics treated with sputter etching

Treatment		$L^*$	$\Delta E^*_{ab}$
Sputter etching	Untreated	20.65	—
	2 min	20.56	0.44
	6 min	19.71	0.99
	10 min	19.53	1.20

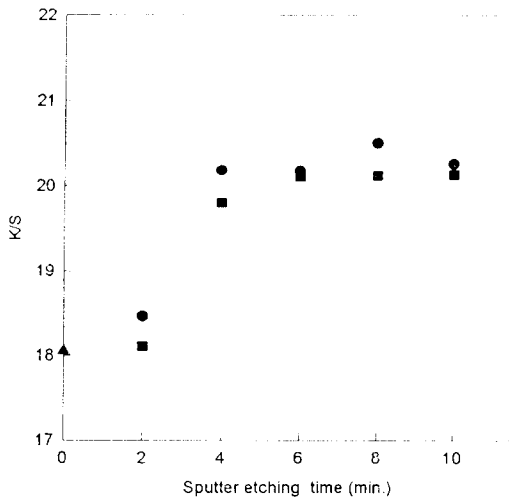
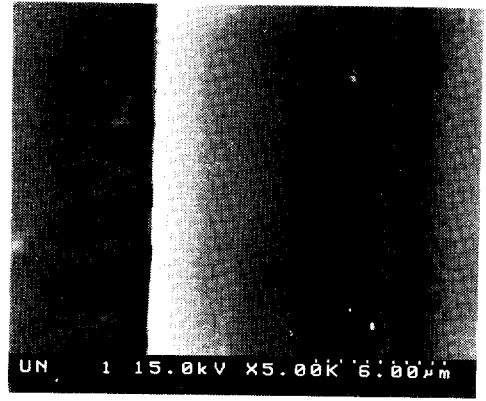


Fig. 6 Relationship between K/S and sputter etching time in various pressure(▲ : untreated, ● : 0.05Torr, ■ : 0.1Torr).

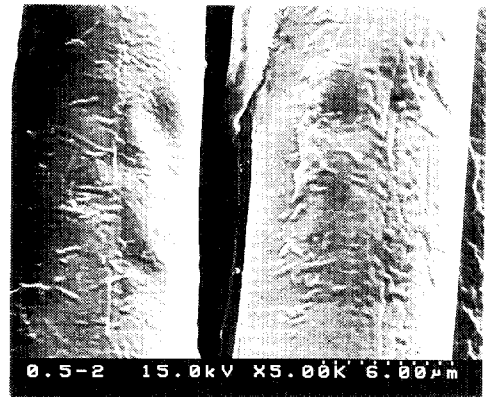
3.4 SEM에 의한 표면관찰

Fig. 7은 sputter etching 처리한 직물의 SEM 사진을 나타낸 것이다. SEM 사진에서 알 수 있듯이 sputter etching 처리에 의해 섬유표면이 조면화된 것을 알 수 있으며, 일반적으로 sputter etching 처리시간이 길어질수록 조면화가 더욱 더 진행된 것을 알 수 있고, 위에서 언급한 젖음특성과 농색화는 섬유표면이 조면화되어 표면적의 증가함에 따른 것으로 평가된다.

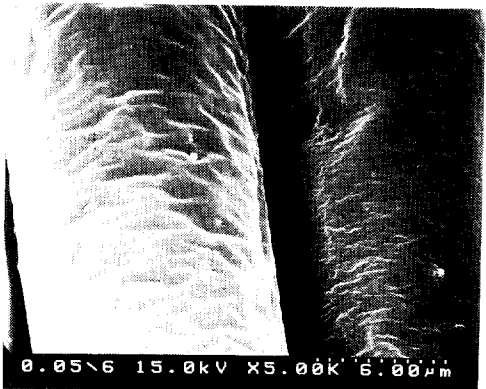
표면에 형성된 요철이 섬유축 방향에 대해서 수직으로 형성되어 있는 것을 알 수 있으며, 이러한



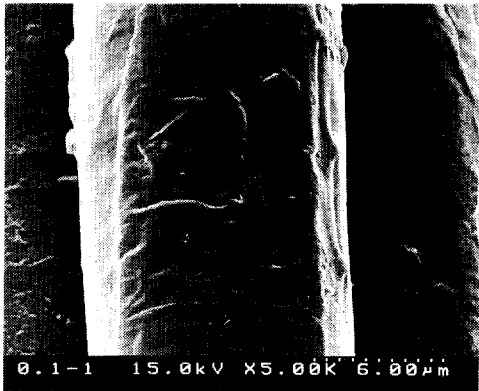
untreated



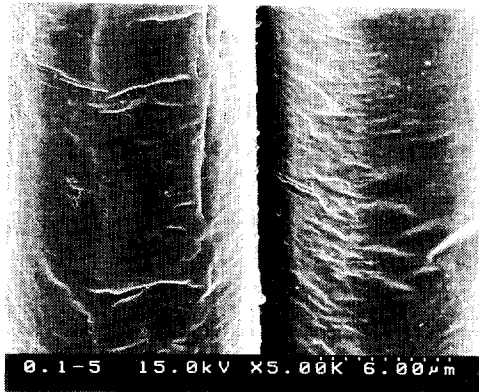
0.05 Torr, 2min.



0.05 Torr, 10min.



0.1 Torr, 2min.



0.1 Torr, 10min.

Fig. 7 SEM photographs of untreated and treated PET fabrics.

### 3.5 Sputter etching에 의한 제전성

Fig. 8은 sputter etching한 직물의 시간에 따른 정전기의 반감시간을 플롯한 것이다. 처리시간이 증가할수록 반감시간이 짧아지는 것을 알 수 있으며, 이는 sputter etching에 의해 대전방지가 가능함을 나타내주는 것이다.

일반적으로 식물섬유인 경우는 제전성이 섬유의 흡습성과 관계가 있으나, 합성섬유와 같이 저항이 높고 흡습성이 낮은 물체에 대해서는 섬유내 수분보다는 체적 및 표면형태의 영향을 받는다고 알려져 있다. Fig. 5와 Fig. 8의 비교에서, 섬유의 젖음성과 반감기 결과와는 일치하지 않는 것을 알 수 있다. 즉, 젖음성일 경우 미처리 직물에 비해 단시간 처리일

때 물방울 침투시간이 길어지는 반면, Fig. 8의 경우는 sputter etching 처리시간이 증가할수록 반감기가 계속 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이로부터 PET 직물의 제전 효과는 흡습성에 의한 것보다 sputter etching에 의한 중량감소로 직물의 체적이 변하게 되고, 체적의 변화에 의해서 전하감쇠와 전기저항의 감소를 일으켜서 제전효과를 나타낸다고 생각된다.

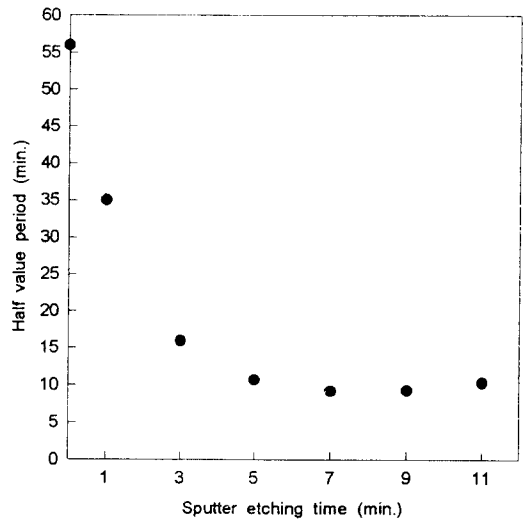


Fig. 8 Relationship between half value period and sputter etching time

## 4. 결 론

검정색으로 염색한 PET 직물에 진공도(0.05Torr, 0.1Torr) 및 ion current(5mA, 10mA)를 바꾸어 sputter etching 처리하여, 이들 직물의 중량감소율, 물방울 침투시간, 반감기, L\* 및 ΔE\*값을 측정하여 심색효과를 검토했다.

0.05Torr, 10mA에서 가장 높은 중량감소율을 보이므로, 0.05Torr, 10mA가 sputter etching시 ion current와 gas pressure의 적정조건이라고 볼 수 있다. 따라서 이 조건에서 etching 효과도 가장 크다고 생각되며, 감량에 의하여 제전효과도 나타남을 알 수 있다. 젖음특성의 평가에서는 sputter etching 처리시간에 따라 물방울 침투시간이 감소하는 경향을 나타내므로 흡습성이 향상된다고 볼 수 있다.

Sputter etching한 직물의 L\* 감소와  $\Delta E^*$ 의 증가로부터 농색효과가 있음을 알 수 있으며, 이는 SEM을 통한 관찰에 의해서 물리적 etching에 의한 조면화의 영향임을 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

이 연구는 한국과학재단과 영남대학교의 지원을 받아 이루어진 연구이며, 관계자 여러분들께 깊은 감사를 드립니다.

### 5. 참고문헌

1. P. K. Pak, M. C. Lee, and G. Y. Park, *J. Soc. Dyers Colour.*, **8**, 158(1996).
2. J. Ryu, J. Dai, K. Koo, and T. Wakida, *J. Soc. Dyers Colour.*, **108**, 278(1992).
3. H. Cho, B. R. Chang, D. S. Chang, M. W. Huh, I. S. Cho, and K. W. Lee, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, **4**, 1(1992).
4. S. Y. Bae and M. C. Lee, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, **4**, 76(1992).
5. T. Goto, T. Wakida, and I. Tanaka, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 192(1990).
6. T. Wakida, H. Kawamura, J. C. Song, T. Goto, and T. Takagishi, *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 79(1987).
7. I. Iriyama, T. Yasuda, D. L. Cho, and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 249(1990).
8. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, M. Lee, H. Uchiyama, and M. Kanebo, *Text. Res. J.*, **63**, 438(1993).
9. S. Tokino, T. Wakida, H. Uchiyama, and M. Lee, *J. Soc. Dyers Colour.*, **109**, 334(1993).
10. H. Cho and K. Koo, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, **6**, 44(1994).
11. K. Koo, T. Wakida, I. S. Cho, and H. Cho, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, **3**, 25(1991).
12. D. Briggs, D. G. Rance, C. R. Kecdall, and A. R. Blythe, *Polymer*, **21**, 859(1980).