

도공층 구조 분석을 위한 FE-SEM 관찰용 시료 제작

김채훈, 이학래, 윤혜정

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

Cross-directional coated paper sample preparation for coating structure characterization by FE-SEM observation

Chae Hoon Kim, Hak Lae Lee and Hye Jung Youn

Department. of Forest Science, College of Agriculture and Life Sciences,
Seoul National University

1. 서론

도공층 내부의 공극 구조는 도공지에서 중요한 광학적 성질과 인쇄적성에 밀접한 관계가 있다. 도공층은 안료와 바인더, 첨가제의 조성, 바인더의 함량과 특성, 건조 조건, 캘린더 조건 등의 영향을 받아 구조가 결정된다. 이러한 도공층의 구조는 광 산란, 광택, 인쇄성과 같은 도공지 품질에 지대한 영향을 미치게 된다.

이러한 도공층의 구조를 평가하기 위한 방법으로 FE-SEM 관찰 및 이미지 분석을 통한 도공층 구조 분석이 보고되고 있다. 이는 기존 도공층의 실제 수은압입법(Mercury intrusion)이나 질소흡착법(Nitrogen adsorption) 등 도공층 내 공극의 정량적 분석 방법에 비해 공극의 aspect ratio, 배향각 등과 같은 공극의 형태적 분석이 가능할 뿐만 아니라 전체 도공층 중 특정 부분을 선택적으로 구조 분석이 가능하다는 장점을 가진다.

본 연구에서는 도공지의 구조를 평가하기에 앞서 판상 안료인 클레이와 S/B 라텍스만으로 조성된 도공액을 PET 필름 상에 코팅하고, 이러한 모델 도공층의 FE-SEM 이미지 분석을 통해 도공층의 구조를 평가하여 도공지의 도공층 구조 분석 방법을 구축하고자 하였다. 또한 이렇게 산출된 결과를 수은압입법을 통한 공극 분포 측정 결과와 비교함으로써 실험법의 타당성을 검증하고자 하였다.

도공층 내부의 미세 구조 관찰을 위해서는 도공층 횡단면의 관찰이 필요하지만, 일반적인 마이크로톰이나 면도날을 통한 기계적인 전달 방법으로는 도공층의 손상은 불가피하다. 이에 대한 대안으로써 본 연구에서는 도공 PET 필름을 에폭시 레진에 함침, 경화시킨 후 연마(grinding & polishing)하여 도공지의 횡단면 관찰 시료를 제작하였으며 이를 통해 도공층의 구조가 온전히 보존된 횡단면의 획득이 가능하였다.

한편, 위와 같은 방법으로 횡단면 시료를 제작 시 에폭시 레진은 도공층 내부로 침투하여 공극을 채워 FE-SEM의 SEI(secondary electron image) mode에서는 공극 구조가 관찰되지 않는다. 도공 PET 필름 시료를 사산화오스뮴(OsO₄)으로 염색하고, FE-SEM의 BEI(backscattered electron image) mode로 관찰하여 도공층 구조 관찰이 가능하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

모델 도공층 제작에 사용된 안료는 판상의 안료인 클레이(astraplate)를 사용하였으며 바인더로 S/B 라텍스를 사용하였다.

도공 PET 필름의 경화에 사용한 에폭시 레진은 덴마크 Strures 社의 Epofix 제품을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. PET 필름 코팅

도공액은 안료로 클레이를 100 pph 사용하고, S/B 라텍스의 함량을 8, 12, 16 pph로 달리하여 총 고형분 함량이 55%가 되도록 제조하였으며 이때 pH는 9로 조절하였다. 이를 실험용 rod 코터를 이용하여 PET 필름 상에 도부 후 120°C의 열풍건조기에서 건조하여 도공층을 형성하였으며 이때의 도공량은 25.1±0.5 g/m²로 일정하게 조절하였다.

2.2.2. 사산화오스뮴(OsO₄) 염색 및 에폭시 레진 함침

에폭시 레진으로 도공층을 함침시킬 경우 도공층 내 공극 내부로 레진이 침투해 들어간 후 경화되어 FE-SEM의 SEI mode에서는 도공 구조의 관찰이 어렵기 때문에 BEI mode를 사용하였다.

한편 SB 라텍스와 에폭시 레진은 탄소 원자로 구성되어 있어 BEI mode의 이미지 상에서 서로 구별이 되지 않는다. 따라서 도공 PET 필름의 에폭시 레진 함침에 앞서 사산화오스뎀(OsO_4) 염색을 실시하였다. 사산화오스뎀은 SB 라텍스내에 존재하는 C=C 이중 결합 부위와 반응하여 cross-linked complex를 형성하고, SB 라텍스 필름은 오스뎀 원자에 의해 FE-SEM의 BEI mode 이미지 상에서 밝게 나타나 에폭시 레진과 구별되게 된다. 데시케이터 내부에 1g의 사산화오스뎀과 도공 PET 필름을 넣고 밀봉한 후, 48시간 동안 염색시켰다. 염색 후에는 다시 48시간 동안 흡 후드 내에 방치시켜 degassing을 실시하였다.

2.2.3. 레진 블록의 연마 및 횡단면 제작

사산화오스뎀으로 염색한 도공 PET 필름과 염색 처리를 하지 않은 도공 PET 필름을 105°C 오븐에서 1시간 동안 건조시킨 후, 에폭시 레진에 함침시켰다. 에폭시 레진 함침시 발생하는 기포를 제거하고 도공층 내부로 에폭시 레진을 주입시키기 위해 진공주입 장치를 사용하였다. 레진 블록은 상온에서 12시간 동안 경화시켰다.

경화된 레진 블록은 Struers 社의 LaboPol-5 및 LaboForce-3 장치를 이용하여 연마 가공을 실시하였다. 800, 1200, 2400, 4000 grit의 연마지로 레진 블록을 연마 한 후, 입경 3, $1\ \mu\text{m}$ 의 다이아몬드 연마제와 $0.04\ \mu\text{m}$ 의 실리카 연마제로 연마하였다.

Fig. 1. (A)와 같이, 레진 블록 시료의 연마 가공을 통해 스크래치와 같은 표면의 흠집이 거의 존재하지 않는 평탄면을 획득할 수 있었으며 Fig. 1. (B)와 같이 광학현미경으로 관찰시에도 표면 손상이 거의 존재하지 않는 온전한 횡단면이 관찰되었다.

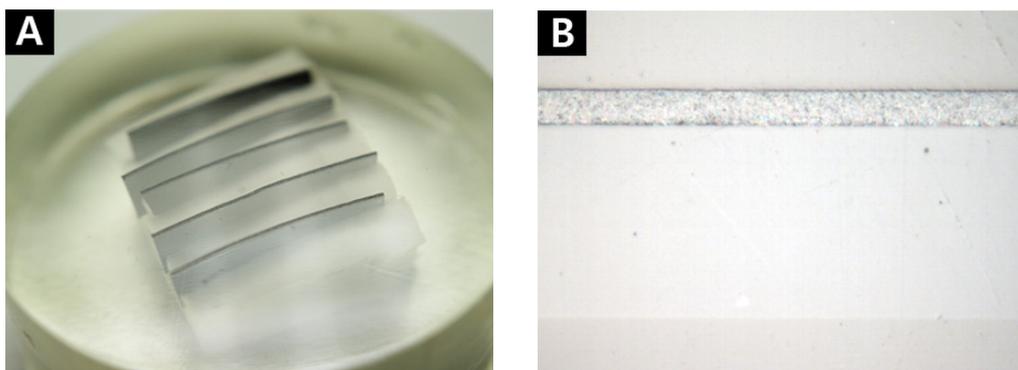


Fig. 1. Surface of resin block after grinding and polishing (A) and optical microscope image of resin block (B).

가공이 끝난 레진 블록은 FE-SEM으로 관찰하기 위해 표면을 백금으로 코팅하였다.

2.2.4. FE-SEM 관찰 및 이미지 분석

FE-SEM으로 Carl Zeiss社의 SUPRA 55VP 장비를 사용하여 BEI mode로 관찰하였다. 가속전압은 10 kV, WD(working distance)는 6.0 mm로 하고 20,000배의 배율로 도공층 분석을 위한 z-direction 절단면 이미지를 얻었으며 이미지의 해상도는 1024×768 픽셀로 이는 1 픽셀 당 약 0.02 μ m의 해상도에 해당한다.

획득한 이미지는 Image-Pro Plus 4.5.1.22 소프트웨어를 이용하여 이미지 분석을 실시하였다. FE-SEM 이미지의 line profile을 통해 안료, SB 라텍스, 공극 부분을 효과적으로 분리 가능한 threshold 값을 도출하였으며 추출한 이미지를 이용하여 이미지분석이 이루어졌다.

획득한 FE-SEM 이미지는 가우시안 필터를 통해 FE-SEM 이미지의 노이즈를 제거한 후 threshold를 통해 전체 이미지에서 공극 부분만을 추출하였다. 전체 이미지의 면적 대비 공극으로 추출된 영역의 면적을 통해 도공층의 공극률을 계산하였다(Eq. 1). 공극 영역의 직경 분포를 통해 공극 크기 분포를 평가하였으며 측정된 전체 공극의 수 대비 해당 크기의 공극의 개수를 백분율로 표현하였다(Eq. 2).

$$Porosity, \% = \frac{Total\ pore\ area\ in\ image, \mu m^2}{Total\ image\ area, \mu m^2} \dots \dots \dots Eq. 1$$

$$Distribution\ of\ pore, \% = \frac{The\ number\ of\ pores}{Total\ number\ of\ pores} \times 100 \dots \dots \dots Eq. 2$$

2.2.5. 수은압입법을 통한 도공층 공극 분포 측정

PRO-TECH 社 의 Micromeritics Autopore IV9500 장치를 이용하여 도공 라이너지의 공극 구조를 측정하여 0.02~0.3 μ m의 범위에서 도공층 내 공극의 분포를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공극 분포 분석

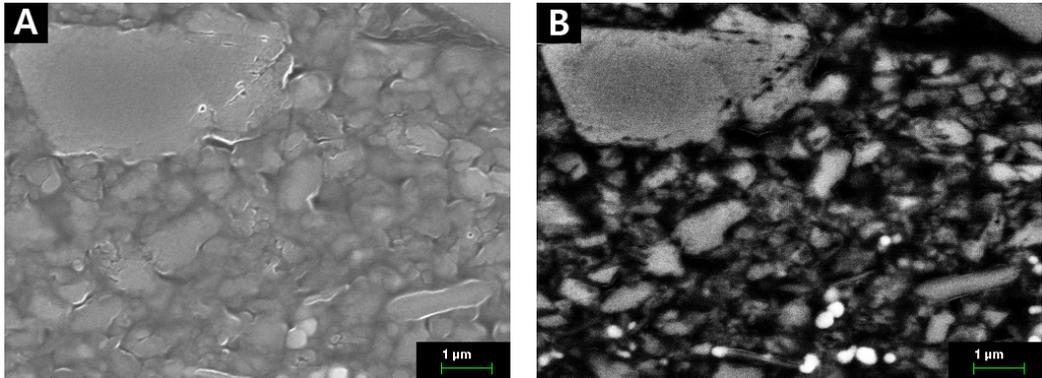


Fig. 2. FE-SEM image using SEI mode (A) and BEI mode image (B) of coating cross section.

에폭시 레진으로 경화한 도공층을 연마해 횡단면을 획득하여 변형이 유발되지 않은 온전한 절단면을 얻을 수 있었다. 그러나, 주입한 에폭시 레진이 도공층 공극 내부로 침투해 들어감에 따라 시료의 표면 형상이 관찰되는 SEI mode 상에서는 도공 안료와 공극을 분리해내기 어렵다는 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 BEI mode에서 FE-SEM 관찰을 실시하였다. BEI mode에서는 시료의 원자량에 따라 명암차이가 발생하며, 원자량이 증가할수록 밝게 나타난다. Fig. 2. (B) 에서와 같이, 칼슘과 탄소 원자를 포함하고 있는 탄산칼슘 입자나, 알루미늄, 실리콘 원자를 포함하고 있는 클레이 입자는 밝은 회색으로 나타나며 탄소로 구성된 에폭시 레진은 검은색으로 나타났다.

그러나 SB 라텍스 역시 탄소로 구성되어 있어 도공층 내의 SB 라텍스 필름이 나타나지 못하고 에폭시 레진과 같이 검은색으로 나타나게 된다. 따라서 본 연구에서는 도공 PET 필름의 에폭시 레진 함침에 앞서 사산화오스뮴(OsO_4) 염색을 실시하였다. 사산화오스뮴은 SB 라텍스내에 존재하는 $\text{C}=\text{C}$ 이중 결합 부위와 반응하여 cross-linked complex를 형성하고, Fig. 3. (A)와 같이 SB 라텍스 필름은 오스뮴 원자에 의해 FE-SEM의 BEI mode 이미지 상에서 밝게 나타나 에폭시 레진과 구별되어 도공층의 공극 부분이 이미지에서 검은색 영역으로 나타난다.

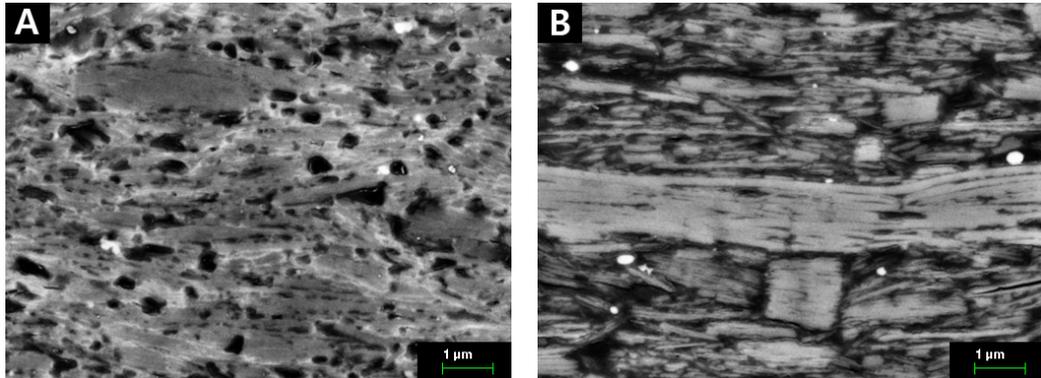


Fig. 3. Cross-section image of coated PET films. (A): Stained with Osmium tetroxide before embedding in epoxy resin. (B): Unstained sample for comparison.

본 연구에서 사용한 도공안료로 클레이를 100 pph 사용하고, 바인더로 SB 라텍스를 각각 8, 12, 16 pph 로 달리한 3종의 도공층 횡단면 FE-SEM 관찰이미지가 Fig. 4와 같다. BEI mode 하의 FE-SEM 이미지 상에서 클레이 안료는 회색 내지는 어두운 회색으로 나타나며, 사산화오스뮴으로 염색된 SB 라텍스는 밝은 회색으로 나타났다. 에폭시 레진으로 채워진 공극영역은 어두운 회색에서 검정색으로 나타났다. SB 라텍스는 클레이 입자 주위를 둘러싸 필름 형태로 존재하고 있으며 Fig. 4 (A)에서와 같이 SB 라텍스의 함량이 8 pph로 작은 경우에는 클레이 입자간 거리가 좁고 서로 맞닿은 부분에 집중적으로 분포하고 있다. 또한 SB 라텍스의 함량이 12, 16 pph로 증가함에 따라 클레이 안료 사이의 공극을 SB 라텍스 필름이 채워나가 공극의 크기와 분포가 점차 감소하였다(Fig. 4 (B), (C)). 또한 도공층 내부에서 SB 라텍스는 균일하게 분포하지 않고 있으며 이러한 도공 구조의 비균일성은 잉크 수리성 등의 비균일성을 야기하여 모틀과 같은 인쇄 품질에 영향을 줄 수 있을 것으로 생각된다.

이미지 분석에는 각각의 샘플에 따라 10장의 FE-SEM 이미지를 사용하였으며 이는 실제 도공층에서 약 $1,590\mu\text{m}^2$ 에 해당하는 영역이다. Fig. 5와 같이 앞서 기술한 이미지 분석 과정을 거쳐 FE-SEM 이미지에서 도공층의 공극영역을 분리해 낼 수 있었으며, 이를 통해 도공층의 공극의 크기 분포를 나타낸 것이 Fig. 6과 같다.

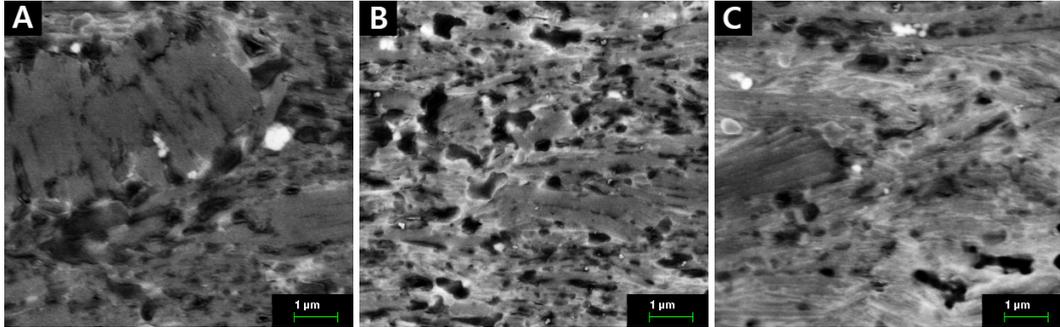


Fig. 4. Cross section image of coated PET films. Clay was used for pigment and addition level of SB Latex was varied; (A) 8 pph, (B) 12 pph, (C) 16 pph.

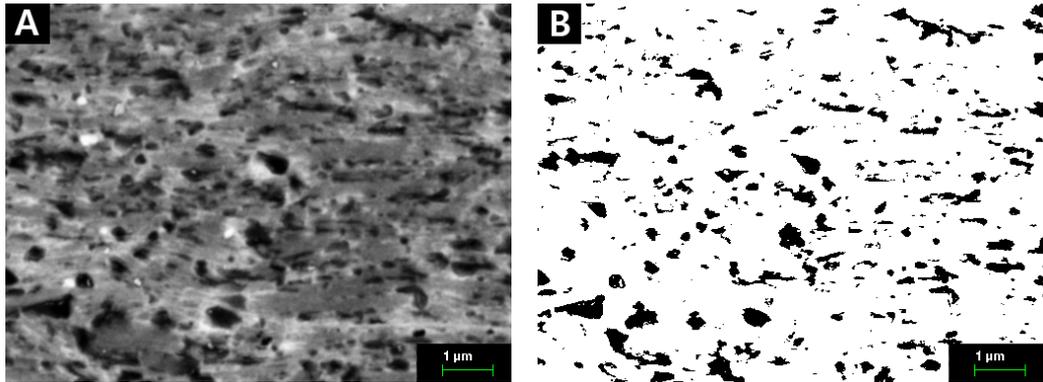


Fig. 5. Cross section image of coated PET film (A) and pore segmented image by threshold(B).

Fig. 6. (A)는 동일한 샘플을 수은압입법을 통해 공극의 분포를 평가한 결과이다. 수은압입법에서, 라텍스 바인더의 함량이 증가함에 따라 도공층의 공극률과 크기가 점차 감소하는 것으로 나타났다. FE-SEM 이미지를 통한 분석 결과(Fig. 7. (B)) 역시 라텍스 바인더의 함량의 증가에 따른 공극 크기의 감소 경향이 나타났으나, 공극의 사이즈는 수은압입법의 결과보다 더 크게 존재하는 것으로 나타났다. 이는 기존의 여러 연구 사례와 같이 수은압입법에서 bottle neck 효과에 의해 실제 공극에 비해 크기가 작게 평가되었기 때문으로 생각된다.

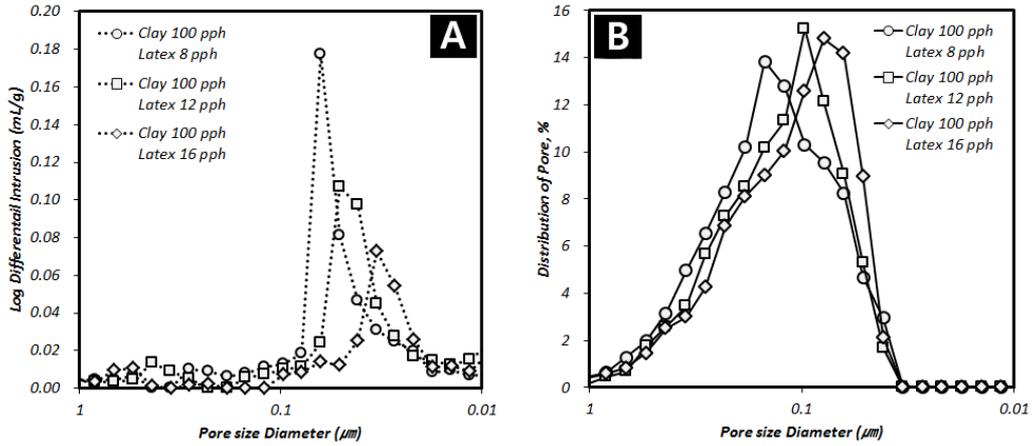


Fig. 6. Coating pore size distribution obtained by mercury porosimetry (A) and cross-section image analysis (B)

Fig. 7은 이미지분석을 통해 도공층의 공극률을 평가한 것으로, Fig 4에서 관찰되는 것과 같이 SB 라텍스의 함량 증가에 따라 도공층 공극률이 감소되었다.

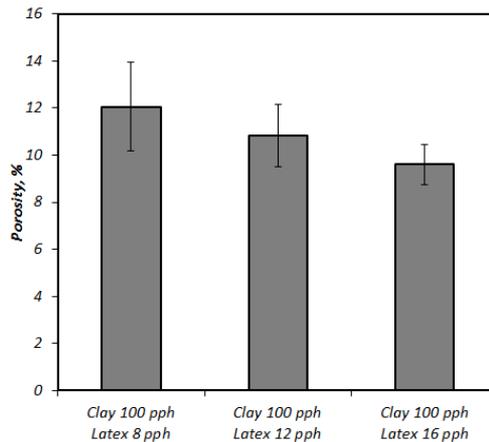


Fig. 8. Porosity of coating layer obtained by cross-section image analysis

4. 결 론

도공층을 에폭시레진으로 함침, 경화시켜 연마하여 제작된 도공층 횡단면 샘플을 FE-SEM으로 관찰하였으며 이미지분석을 통해 도공층의 구조를 평가하였다. 마이크로 톱과 같은 기계적 절단 방법에 비해 도공층의 손상이 유발되지 않은 온전한 횡단면을 획득할 수 있었으며 사산화오스뮴 염색을 통해 도공층 내의 라텍스 필름을 가시화할 수 있었다. 본 연구를 통해 구축된 공극구조 평가 방법을 도공액 조성이 다양한 실제 도공지 샘플에 적용하여 도공층 구조 평가 및 그에 따른 광학적 특성과 인쇄성 등 도공지 품질 분석에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부 중견연구자 지원 사업에 의해 수행되었습니다.

인용문헌

1. Gary C., Torbjørn H., Quantification of structure details of LWC paper coating layers, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 17(3) : 313-318 (2002)
2. Mikael L., David V., Gunnar E., Xuejun Z., Paper coating properties as affected by pigment blending and calendering, TAPPI JOURNAL, 6(8) : 16-22 (2007)
3. P. Samlinen, A. Yang, J. Kritzing, W. Bauer, J. Preston, The Influence of Application System on the Structure of Coating Layer, Tappi 2010 PaperCon conference proceeding