

〈研究論文(學術)〉

Sputter Etching한 Poly(ethylene terephthalate)와 Nylon 6 Film의 표면특성

구 강* · 脇田 登美司* · 조인술 · 조 환

영남대학교 공과대학 섬유공학과
*일본경도공예섬유대학 공학부 물질공학과
(1991. 5. 16. 접수)

Surface Characteristics of Sputter Etched Poly(ethylene terephthalate) and Nylon 6 Films

Koo Kang*, T. Wakida*, Cho In Sul, and Cho Hwan

Dept. of Textile Eng., College of Eng., Yeungnam Univ., Gyongsan, Korea
*Dept. of Chemistry and Materials Tech., Faculty of Eng. and Design, Kyoto
Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, Japan
(Received May 16, 1991)

Abstract—Poly(ethylene terephthalate)(PET) and nylon 6 films stretched uniaxially and biaxially were sputter etched in the presence of argon gas. The surface of the etched films was investigated using a scanning electron microscope(SEM). While cracks perpendicular to the stretched direction were observed in the uniaxial stretched films sputter etched for 30 min., many protrusions were formed in the biaxial stretched films at the height of 0.3-0.4 μm for PET and 0.1-0.2 μm for nylon 6. The tops of two or three protrusions merged etching time increased to 60 min. The contact angle to water of the sputter etched PET and nylon 6 films decreased steeply when etched for one to 3 min. In order to investigate chemical changes on the surface ESCA analysis was carried out. In both films sputter etched C_{1s} intensity decreased and O_{1s} intensity increased compared with the unetched ones.

1. 서 론

섬유 · 고분자재료의 표면처리기술로서 저온 plasma와 sputtering 등의 glow 방전처리가 최근 많은 연구인들의 관심의 표적이 되고 있다. 그 중에서 sputtering은 glow 방전에 의해 생성된 Argon plasma 분위기 중의 argon + ion을 음극표면에 충돌시켜서, 음극표면의 target로부터 원자나 분자를 꺼내서 기판측에 박막을 형성시키는 방법이다.¹⁾ 이와 같은 sputtering은 주로 금속이나 ceramics의 박막 형성에 이용되어 왔다. 이 경우 음극의 target측에 시료를 두면 시료표면이 argon + ion의 충격을 받아서 etching되어, 젖음성이나 접착성이 향상된다.²⁾ 본 연구에서는, 1축 및 동시 2축연신된 PET 및

nylon 6 film을 argon 가스로서 sputter etching시킨 경우의 표면 특성을, 주사전자현미경과 각종 유기 액체와의 접촉각 측정 및 표면장력 등의 젖음특성, 또는 ESCA 측정에 의한 표면의 화학조성의 변화를 주로 검토했다.

2. 실험방법

2.1 시료

시료는, 두께 120 μm 의 미연신 PET film을, 岩本製作所제 2축연신장치를 이용해서, 90°C, 연신속도 300%/min.으로 1축 및 동시 2축 3배 연신시킨 후, 110°C에서 10분간 annealing 시켰다. 다시 180°C에서 10분간 긴장건열처리한 것을 시료로 사용하였다.

nylon 6 film에 대해서도, 두께 160 μm 의 미연신 film을, 1축 및 동시 2축 2배 연신한 후, PET와 동일한 처리를 행하였다.

그 다음, sputter etching에 의한 표면젓음 특성을 조사하기 위해서 정련, 세정된 PET 및 nylon 6 taf-fda에 대해서도, 동일한 sputter etching 처리를 행하여, 물방울침투시간을 측정했다.

2.2 sputter etching 처리

sputter etching은, Fig. 1에 나타낸 것과 같은 小林理化器械社의 초소형 이온sputtering장치 VPS-020형을 이용했다. 직경 80 mm, 전극간거리 45 mm의 고정평판관극, 주파수는 13.56 MHz의 고주파발생기의 출력을 500 W로 고정시키고, 공급하는 전류를 조절해서 방전조건을 결정했다. 방전가스로서 argon을 사용하고, 전류 10 mA, 진공도 0.1 Torr에서 0.5-60분간 처리했다.

2.3 주사전자현미경에 의한 표면관찰

sputter etching한 film 표면의 관찰에는, 日立製作所제 S-1000형 電界放射型 주사전자현미경을 사용했다. 전자현미경을 시료는, 두께 400-500Å의 금을 증착시켜, 가속전압 15 KV, 배율 40,000 배로 해서, 시료표면을 전자선에 대해서 45° 경사시켜서 표면 상태를 관찰하였다. 또한, 전자현미경사진을 기초로 해서, film 표면의 돌기의 높이 및 단위면적당의 돌기의 수를 헤아려서 밀도를 구했다.

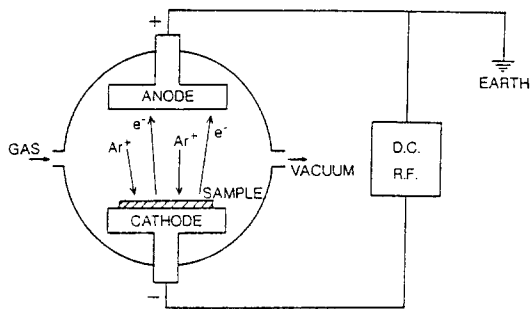


Fig. 1. Sputter etching equipment for polymer processing.

2.4 물방울침투시간의 측정

sputter etching된, PET 및 nylon 6 taf-fda의 젓음성을 조사하기 위해서, 직물상에 약 1.5 ml의 증류수를 떨어뜨려, 물방울이 완전히 침투할 때까지의 시간을 측정했다.

2.5 접촉각 및 임계표면장력의 측정

표면장력 성분이 알려져 있는 4계열의 액체군에 대해서³⁾, 脇和界面科學接觸角計 CA-A형을 사용해서, 25C, RH 60%에서 접촉각을 측정했다. 측정된 접촉각 data로부터, Zisman plot에 의해 임계표면장력(γ_c)을 구했다.

2.6 ESCA분석

島津製作所제 ESCA-850을 사용해서, Mg K α 선 (1253.5 eV)에 의해서 측정되었다. 중심전자선의 폭은 2.8 eV에 고정해서, 표면분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주사형전자현미경 사진의 관찰

1축 및 동시 2축 3배 연신한 PET film을 180°C에서 10분간 전열처리 했을 때는, 미열처리 film과 비교해 볼 때 표면상태의 차이는 확인되지 않았다.

이 경우는 모두 film 표면에 미세한 립상(粒狀) 구조가 관찰되었다. Thorton은 이 미립자들을 미결정입자(微結晶粒子)라고 추정하고 있다.⁴⁾

1축 및 2축연신 PET film의 저온 plasma 처리에 의해서, 표면에 crack이나 針狀돌기들이 형성된다는 사실은 보고된 바 있다.⁵⁾

sputter etching된 1축 및 2축 PET film의 전자현미경사진을 Fig. 2에 나타내었다. 먼저, 1축 연신 film의 sputter etching 시료를 1분간 처리한 표면은 형상적인 변화가 거의 보이지 않았으나, 5분간 처리한 시료는, 미처리 film 표면의 입자를 핵으로해서 표면에 무수히 적은 crack의 형성이 확인되었고, 30분간 처리한 경우는, 연신방향에 대해서 수직으로 아주 많은 crack을 형성하였다.^{6,7)}

또한, 60분간 처리된 경우는, 폭 0.1-0.3 μm 정도의 큰 crack을 형성하고 있다. 이것은 sputter etching에 의한 분자쇄의 절단과 분해에 의해서 생성된 것이

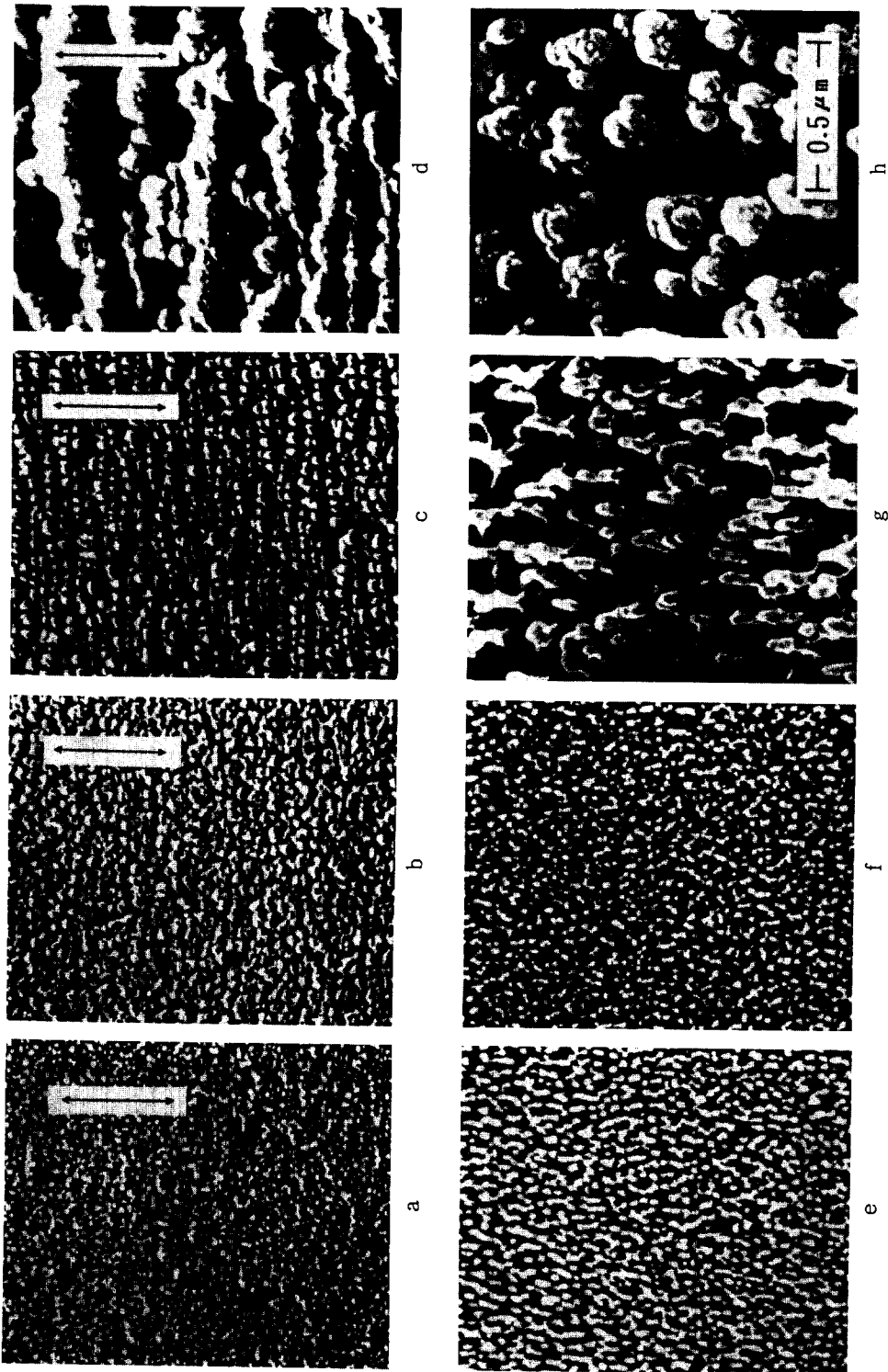


Fig. 2. SEM photographs of sputter etched PET film ($\times 40000$).

Stretching was done uniaxially(a, b, c, d) and biaxially(e, f, g, h). Sputter etching was carried out at a ion current of 10 mA and a gas pressure of 0.1 Torr. Time of sputter etching was as follows: (a) no sputter treatment; (b) 5 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 5 min; (f) 10 min; (g) 30 min; (h) 60 min. Arrows show the direction of stretching.

든가, 혹은 연신, 열처리에 의해서 배향, 긴장되어 있던 분자쇄가 sputter etching에 의해서 절단되어, 그 근방의 分子束이 개열되어 crack를 생성시킨 것 인가는 명백하지 않다. 그러나 crack를 형성하는 벽의 상부에 이끼상의 부착물이 확인되었다. 이것은 뒤에 설명하는 바와 같이 film 표면의 etching과 동시에, etching에 의한 분해가스가 다시 plasma 중합된 것이라고 생각된다.

한편, 2축 연신 film의 경우도 1분간 처리시료에서는 거의 표면형상의 변화가 보이지 않았으나, 5분간 처리시료에서는 표면의 미립자를 핵으로 한, 극히 무질서한 요철의 前驅구조가 생겼음을 볼 수 있다. sputter 처리시간이 10분 이상이 되면, film에 매우 적은 돌기를 형성한다. 30분 처리한 시료에서는, 매우 큰 침상돌기를 볼 수 있다. 또한 60분간 처리한 경우는, 2-4개의 돌기 끝부분이 접합되어 있는 것을 볼 수 있다. sputter etching 시간이 길어짐에 따라서, 돌기의 뿌리부분은 가늘어지게 되지만, 끝부분은 점차 크게 되고 있는 것이 관찰된다. 이것은 1축연신 film에 있어서도 서술한 바와 같이, sputter etching에 의해서 film표면의 분자쇄가 절단, 분해되어 돌기를 형성하고, 다시 그 분해가스가 끝부분에서 plasma 중합을 일으켜서, 돌기의 성장을 촉진시키면서, 접합되는 것이라고 생각된다.

다음에 sputter 처리에 의해서 생성된, 침상돌기의 크기와 밀도를, 전자현미경사진에 기초를 두고 측정계산한 결과를 Fig.3에 나타내었다. 1분간의 처리에서는 미처리와 거의 차이가 확인되지 않았으나,

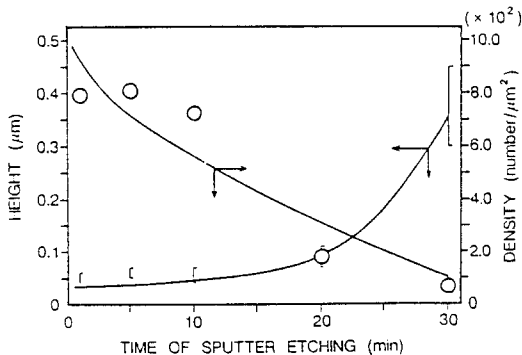


Fig. 3. Changes in size of the protrusions on the PET films treated with sputter etching. Sputter etching was carried out under the same conditions as mentioned in Fig.2.

5분 처리에서는 돌기의 높이가 약 0.05-0.07 μm, 밀도는 약 8.1×10²개/μm² 정도이다. 다시 30분 처리한 시료의 경우는, 높이가 약 0.3-0.45 μm, 밀도는 약 0.6×10²개/μm²로 되었다. sputter etching 시간이 길어짐에 따라서, 돌기는 서서히 크게 되나, 단위면적당의 밀도는 감소함을 알 수 있다. 요컨대, 처리시간의 증가와 더불어, film 표면의 형상이 현저하게 변화하고 있음을 확인할 수 있다.

sputter etching한 nylon 6 film의, 전자현미경사진을 Fig.4에 나타내었다. 1축연신 film을 30분간 처리한 경우는, PET film과 마찬가지로 연신 축방향에 대하여 직각으로 crack가 생겼음을 확인할 수 있다. 그것에 비해서, 2축 연신 film을 30분 및 60분간 처리한 경우는, 수많은 침상돌기를 형성한다. 그 돌기의 높이 및 단위면적당 밀도의 변화를 Fig.5에 나타내었다. 30분 처리한 경우의 돌기의 높이는 약 0.1-0.2 μm이고, PET에 비해서 상대적으로 적다. 이 경우도 sputter etching 시간이 길어짐에 따라 돌기의 높이가 크게 되고, 단위면적당의 돌기의 수는 적음을 알 수 있다. 이 경향은 PET film의 경우와 거의 같다.

3.2 젖음특성 및 표면장력

3.2.1 물방울침투시간

sputter etching한 PET 및 nylon 6 taffda의, 물방울침투시간을 Table 1에 나타내었다. 모든 시료들이 모두 sputter etching에 의해서, 물방울의 침투시간이 현저히 짧게 되고, 약 0.5-1분간의 매우 짧은 처리시간에서도 젖음성이 현저하게 증대하고 있다.

3.2.2 水接觸角 및 임계표면장력

sputter etching한 PET 및 nylon 6 film의, 수접촉각을 Fig.6에 나타내었다. PET 및 nylon 6 film 모두 1-3분간의 처리에서, 수접촉각이 급격히 감소하고, 처리시간이 그 이상으로 길게 되어도 수접촉각은 거의 변화하지 않는다. 또한, Zisman plot에 의해 구한 임계표면장력을 Fig.7에 나타내었다. 미처리 PET 및 nylon 6 film의, 임계표면장력은 각각 약 43 dyn/cm, 45 dyn/cm이나, 1분간의 sputter etching 처리로서, 약 55 dyn/cm와 54 dyn/cm로 증대되었다. 즉, 극히 단시간의 sputter etching으로 표면장력이 현저하게 증대하는 사실이 확인되었다.

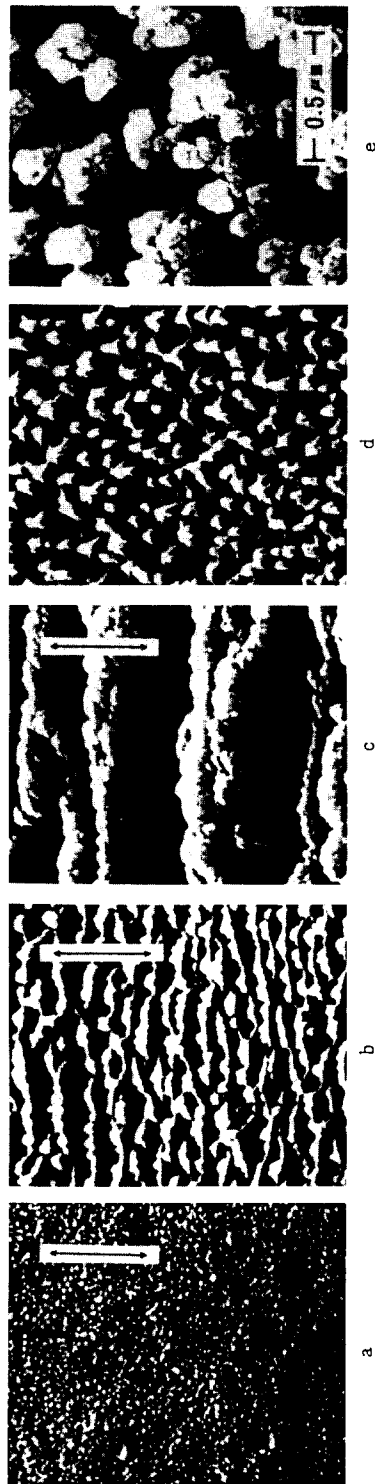


Fig. 4. SEM photographs of sputter etched nylon 6 film ($\times 40000$).

Stretching was done uniaxially(a, b, c) and biaxially(d, e). Sputter etching was carried out under the same conditions as mentioned in Fig. 2. Time of sputter etching was as follows: (a) no sputter treatment; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 30 min; (e) 60 min. Arrows show the direction of stretching.

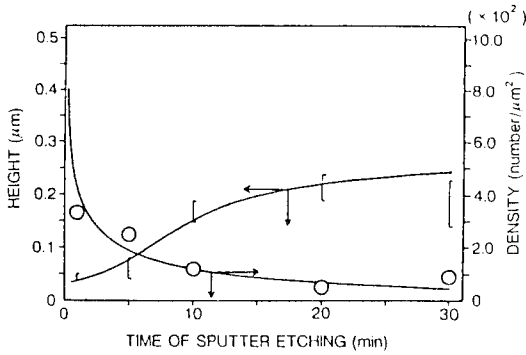


Fig. 5. Changes in size of the protrusions on the nylon 6 films treated with sputter etching. Sputter etching was carried out under the same conditions as mentioned in Fig. 2.

Table 1. Time of water permeation into PET and nylon 6 fabrics treated with sputter etching.

Sample	Time of sputter etching, min	Time of water permeation, sec
PET fabric	Untreated	600<
	0.5	14
	1	2
	5	1>
	10	1>
	20	1>
	30	1>
Nylon 6 fabric	Untreated	400<
	0.5	4
	1	3
	5	1>
	10	1>
	20	1>
	30	1>

Sputter etching was carried out under the same conditions as mentioned in Fig. 2.

1-3분간의 처리시간에서는 표면의 물리적인 형상변화는 거의 확인되지 않았으므로, 그 같은 수접촉각의 저하는 표면에서의 산소도입에 의한, 표면장력의 증대가 크게 기여하는 것으로 생각된다. 이것은 전술한 직물의 물방울침투시간 측정 결과와 잘 대응하고 있다.

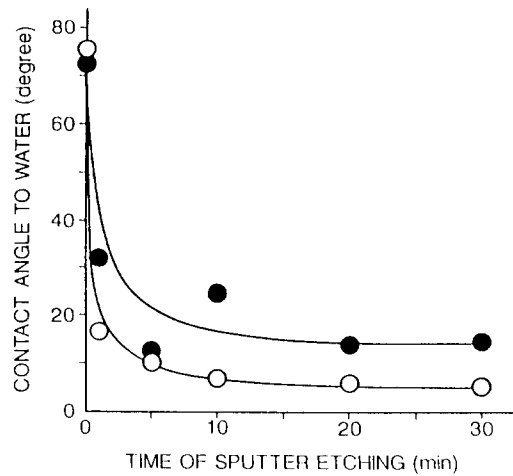


Fig. 6. Changes in contact angle to water of sputter etched PET and nylon 6 films. Sputter etching was carried out under the same conditions as mentioned in Fig. 2. (○ PET film, ● Nylon 6 film)

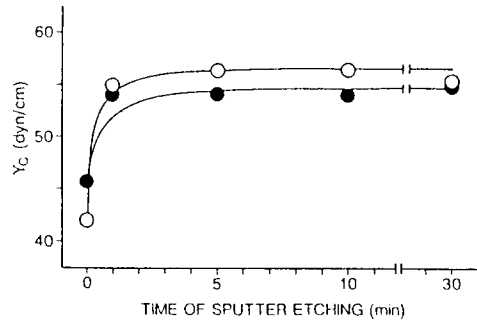


Fig. 7. Changes in critical surface tension of sputter etched PET and nylon 6 films. Sputter etching was carried out under the same conditions as mentioned in Fig. 2. (○ PET film, ● Nylon 6 film)

3.3 ESCA

sputter 처리한 PET 및 nylon 6 film 표면의 화학적조성변화를 관찰하기 위해서 ESCA분석을 행하여, C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} spectra의 상대강도를 Table 2에 나타내었다. sputter etching에 의해서 C_{1s}가 감소하고, O_{1s}는 증대한다. O_{1s}/C_{1s}비는 명백하게 증대하고 있다. PET 및 nylon 6 film의 산소, argon의 저온 plasma 처리에 의해서 기질표면에 산소가 도입되고, O_{1s} spectra 강도가 증대하고, 표면의 젖음특성이 향상하는 것은 이미 잘 알려져 있다.¹⁰⁾ 본 실험에서

sputter etching한 경우도, 마찬가지로 O_{1s}/C_{1s} 비가 증대하고, 표면에 산소가 도입됨에 기인한 친수화가 진행된다는 사실이 명백하다.

다음에, sputter etching한 PET film의 C_{1s} spectra에 대해서, 과형분리한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 미처리 PET film의 경우는 285.0 eV 근방에 -CH,

286.5 eV에 -CO-, 289.0 eV에 -CO-O-의 peak가 나타나나, 30분 처리한 경우는 287.0 eV 근방에 다른 하나의 peak가 더 나타난다. 이것은 sputter etching에 의해서 기질표면에 -C-OH 결합이 생성됨에 기인한 것이라고 추측된다. spectra의 상대면적으로도 명확한 바와 같이, 285.0 eV 근방의 면적이 감

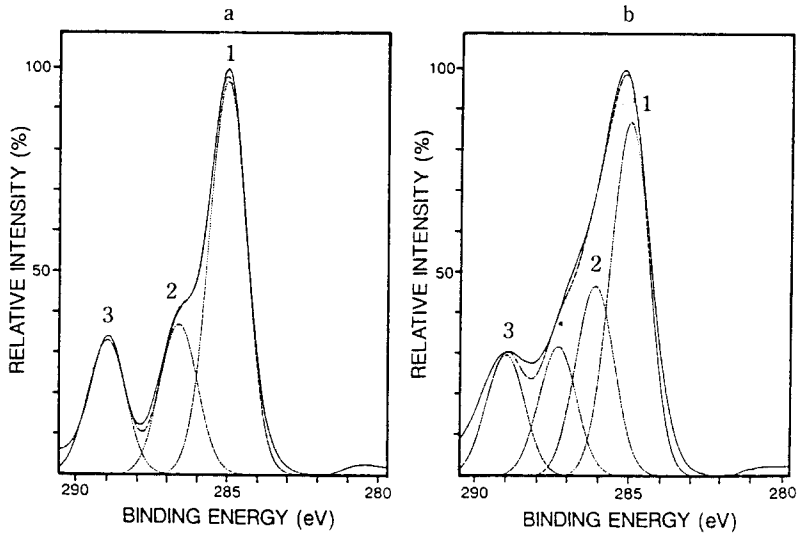


Fig. 8. C_{1s} spectrum of PET film treated with sputter etching.

Sputter etching was carried out under the same condition as mentioned in Fig. 2. Time of sputter etching was as follows: (a) no sputter treatment; (b) 30 min.

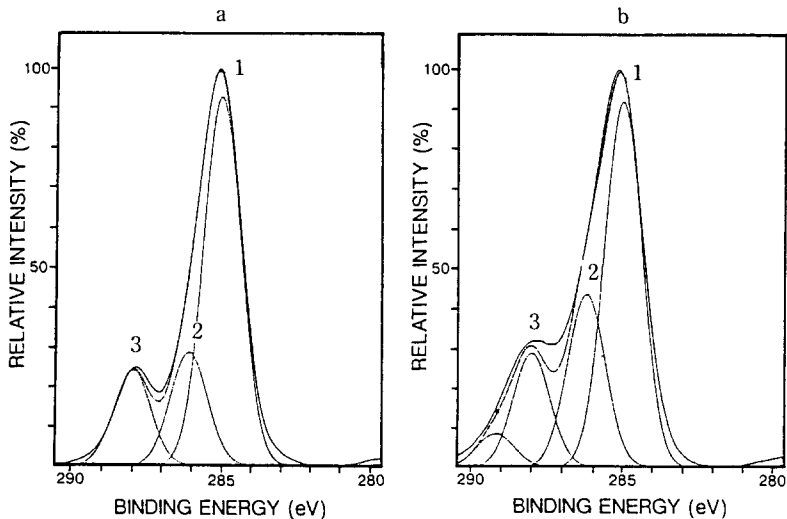


Fig. 9. C_{1s} spectrum of nylon 6 film treated with sputter etching.

Sputter etching was carried out under the same conditions as mentioned in Fig. 2. Time of sputter etching was as follows: (a) no sputter treatment; (b) 30 min.

Table 2. Relative peak areas of C_{1s}, O_{1s}, and N_{1s} spectra of PET and nylon 6 Films treated with sputter etching.

Sputter etching	Relative peak area, %			
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	O _{1s} /C _{1s}
PET film				
Untreated	71.3	28.7		40.2
30 min	68.3	28.9	2.8	42.4
Nylon 6 film				
Untreated	76.1	13.1	10.8	17.2
30 min	68.4	20.9	10.7	30.6

Sputter etching was carried out under the same conditions as mentioned in Fig. 2.

소하고, 286.5, 287.0, 289.0 eV 근방의 친수성에 관여하는 작용기가 증대되어 있는 것을 알 수 있다.

또한, sputter etching한 nylon 6 film의 C_{1s} spectra의 과형분리의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 미처리 nylon 6 film은 285.0, 286.0, 288.0 eV에 peak가 나타나나, 이것은 -CH 결합 이외에 -CN=, -CON= 등의 결합에 대응하는 것이라고 생각된다. 30분간 처리한 경우는 289.0 eV 근방에 하나의 peak가 더 나타난다. 이 peak도 PET의 경우와 마찬가지로 sputter etching에 의해서, 친수성기로서 -COOH 결합이 도입됨에 기인하는 것이라고 추측된다.^{10,11} PET film의 경우와 같이 30분간의 sputter etching 처리로 -CH기의 상대강도가 저하하고, 산소의 도입에 의한 친수성기의 상대강도가 증대되고 있는 사실로부터, 최초의 1-3분간의 sputter etching에 의한 급격한 수집축각의 저하는 표면의 물리적인 형상 변화보다도, 화학적인 표면개질효과가 진행되어, 표면장력이 증대하기 때문이라고 생각된다. 그러나 이와 같은 표면의 물리적인 형태의 변화는 표면적이 증대되므로 집착성에 대해서도 크게 영향을 미치리라 생각되나, 이 점에 대해서는今后的 검토가 필요한 흥미있는 연구분야라고 생각한다.

4. 결 론

1축 및 2축연신된 PET와 nylon 6 film을 sputter etching하고, SEM, ESCA 및 표면장력성분이 상이한 액체군에 대해서 집착각을 측정하고, 표면의 물

리적 및 화학적 제성질을 조사해서 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 주사형전자현미경에 의한 표면의 물리적 형상은, 1축연신 PET 및 nylon 6 film에서는 연신축 방향에 수직으로 0.1-0.3 μm의 crack의 형상이 확인되었다. 2축 연신시료에서는 처리시간이 10분 이상이 되면 표면에 높이가 약 0.05-0.07 μm, 밀도 약 8.1×10² 개/μm의 돌기가 생성되고, sputter 처리시간이 길어짐에 따라서, 단위면적당의 돌기의 수가 감소하고, 높이가 크게 된다. 돌기의 뿌리부분이 etching에 의해서 가늘어지고, 분해가스가 끝부분에서 중합되어 돌기의 성장을 촉진시키고 있다고 생각된다.

(2) sputter etching에 의해서 PET 및 nylon 6 film의 수집축각이 저하하고, 임계표면장력이 증대한다. 포에 대해서도 수집부성이 현저히 빨라진다. 그러나 젖음성은 sputter etching 시간이 2분 이내에서 급격히 향상된다. 따라서 돌기의 생성은 젖음성에 그다지 관여하지 않는 것이라 생각된다.

(3) ESCA 분석의 결과, sputter etching 처리에 의해서 PET와 nylon 6 film은 모두 O_{1s} 강도가 증대하고, C_{1s} spectra의 과형분리로부터 -CO-, -COO-가 증대하고 있고, 이것이 젖음성의 증대에 기여하고 있다고 생각된다.

참고문헌

1. R.V. Stuart, "Vacuum Technology, Thin Films and Sputtering", Academic Press (1983). 毛利衛, 數坂昭夫 共訳, 「真空, 薄膜, スパッタリング」, 技報堂, p. 87 (1985).
2. 田畑晴夫, 森内孝彦, 日本接着協会誌, **20**, 316 (1984).
3. 日本化学会編, 「化学便覧」, 丸善, p. 498 (1974).
4. J.A. Thorton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 666 (1974).
5. 赤木孝夫, 第 5회 高分子表面研究会講演会 講演要旨集, p. 8 (1988).
6. 具 剛, 脇田登美司, *Chem. Express*, **5**, 85 (1990).
7. 具 剛, 脇田登美司, 纖維学会子稿集, F-62 (1989).
8. T. Wakida, H. Kawamura, J.C. Song, T. Goto and T. Takagishi, *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 384 (1987).

9. R.G. Nuzzo and G. Smolinsky, *Macromolecules*, **17**, 1013(1984).
10. M.M. Millard and A.E. Pavlath, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A10(3), p. 579 (1976).
11. H. Yasuda, "Plasma for modification of polymers", *Plasma Chemistry of Polymer*, Marcel Dekker, Inc., p. 15 New York (1976).