

〈研究論文(學術)〉

Sputter etching에 의한 PET직물의 심색성 향상

심유봉 · 이문철

구미전문대학 섬유과, 부산대학교 공과대학 섬유공학과*

(1997년 1월 15일 접수)

Increase in Color Depth of Black Dyed PET Fabrics Treated by Sputter Etching

Yu Bong Shim and Mun Cheul Lee*

Dept. of Textile, Kumi College, Kumi, Korea

*Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea**

(Received January 15, 1997)

Abstract—The alkali treated and black dyed PET fabrics were sputter etched under Ar gas atmosphere. The color depth of PET fabrics were increased with sputter etching time only under some limits of discharge power. And above that limits of discharge power the color depth of PET fabrics was decreased by increasing discharge power and treatment time. Minute cracks were made by sputter etching in the whole surface of fabrics to the direction of perpendicular to the longitudinal side of yarns. The fineness and density of minute crack were increased with lowering discharge power. And the size of crack was far smaller than that of microcrater which was obtained by alkali treatment. It is considered that the increase of color depth is related to the minute crack. The water permeation time of sputter etched fabrics was increased with increasing discharge power and treating time. The increase of color depth attained by sputter etching was fully kept through repeated laundering.

1. 서 론

Polyethylene terephthalate(PET)섬유는 의류용 섬유소재로서 여러 가지 장점을 지니고 있어 국내외에서 가장 많이 생산, 판매되고 있는 합성섬유중의 하나로서 근래에 그 사용량이 계속 증가하는 추세에 있다. 그리고 최근 신타섬개발의 열기와 함께 다양한 형태의 소재개발이 이루어져 PET섬유는 기능성과 더불어 fashion성을 강조하는 고급 차별화소재로서

· 위치를 잡아가고 있다.

그러나 PET섬유는 촉감이나 흡수성 또는 대전 방지성과 발색성 등에서 다른 섬유에 비해 다소 뒤 떨어지는 결점이 있다. 그 중에서도 오늘날 의류소재의 감성표현에 있어서 가장 중요한 요소의 하나인 색상표현에 있어서의 한계성, 즉 농색화가 어렵다는 단점이 오래 전부터 지적되어왔으며 이를 보완하기 위한 많은 연구가 계속 진행되어 오고 있다.

PET섬유의 농색화가 어려운 이유는 섬유구조가

치밀하여 염색이 어려울 뿐만 아니라 염색에 사용되는 분산염료의 흡광성이 다른 염료에 비해 낮고 섬유자체의 광학적인 특성으로 인해 표면에서의 빛의 반사가 많다는 사실 등이 알려져 있다¹¹⁾. 따라서 PET섬유의 발색성을 개량하기 위한 방법으로는 섬유의 결정구조를 느슨하게 하여 염료가 쉽게 침투할 수 있게 하거나, 섬유를 개질하여 흡광성이 우수한 케치온염료 등으로 염색을 하는 방법 또는 섬유표면에 요철구조를 만들거나, 저굴절율의 수지피막을 형성시켜 빛의 표면반사를 줄여주는 방법 등이 가능한 것으로 소개되어 있다¹²⁻¹³⁾.

위의 방법들을 실행하기 위한 구체적인 수단으로는 섬유고분자의 중합, 제사공정기술과 사가공, 전처리 및 알칼리감량가공, 수지가공기술 등의 다양한 기술들이 개발되어 있으며 이러한 기술들은 단독으로 혹은 복합적으로 실제공정에 적용되고 있다. 그러나 아직도 흑색계통의 농색표현에 있어서는 PET섬유는 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있으며 근래에는 플라즈마를 이용하여 염색성 또는 심색성을 보다 효과적으로 향상시키는 방법들이 연구되고 있다.

플라즈마기술은 섬유재료 표면에 친수성이나 발수성부여, 접착성개선 및 염색성 또는 심색성향상, 양모섬유의 방축가공 등의 여러 방면으로 응용이 가능하며¹⁴⁻¹⁶⁾ 처리시간이 짧고, 물을 사용하지 않는 건식방법으로 처리가 간단하다는 등의 특징이 있어 많은 연구자들의 관심을 받고 있다⁷⁾.

저온플라즈마를 이용하여 섬유의 염색성이나 심색성을 개선하는 방법에는 플라즈마처리를 하여 섬유표면의 화학적 특성을 변화시켜 염착성을 증진시키거나⁸⁻¹⁰⁾, 특정 가스 하에서 처리하여 섬유표면에 얇은 수지피막을 중합시키는 방법 또는 플라즈마의 강한 에칭작용을 이용하여 섬유표면에 미세한 요철을 만들어주는 방법 등이 소개되어 있다⁷⁾.

섬유표면을 에칭시키는 방법에는 저온플라즈마처리법과 sputter etching법이 있다. 저온플라즈마처리에는 O₂와 같은 반응성기체 분위기하에서 처리하여 주로 화학적인 에칭작용을 이용하며, sputter etching법은 Ar과 같은 비반응성기체 분위기하에서 처리하여 이온입자의 강한 충돌력에 의해 표면을 침식시키는 물리적인 에칭작용을 주로 이용한다¹¹⁾.

O₂저온플라즈마를 양모, 견에 적용하였을 경우는 섬유표면에 미세한 요철이 형성될 뿐만 아니라 심색성향상효과도 우수하였으나¹²⁾ PET섬유에 적용했을 경우는 양모에 비해 표면에칭효과 및 심색성향상효과가 미약한 것으로 보고되어 있다¹³⁾.

Sputtering기술은 불활성기체의 양이온을 음극표면의 금속 target에 충돌시켜 금속원자를 비산시켜서 기판물질에 얇은 금속막을 형성시키는 기술로서, 금속이나 세라믹의 가공에 주로 사용되어 왔으나 근래에는 target에 섬유고분자를 위치시켜 에칭을 시키는 수단으로서도 연구되고 있다.

그 동안 sputter etching처리를 이용하여 양모, 견 및 나일론, 아라미드 등의 섬유에 젖음성, 접착성 또는 심색성을 향상시킨 연구결과가 다수 발표되어 있으며¹⁴⁻¹⁷⁾ 심색성 개선효과에 있어서는 sputter etching처리가 저온플라즈마처리에 비해 훨씬 우수한 것으로 나타나 있다. 그리고 PET film에 sputter etching처리를 하여 젖음성, 접착력향상, 표면변화 등의 결과를 보고한 연구발표가 있으나¹⁸⁾ sputter etching처리를 통한 PET직물의 심색성향상에 관한 연구는 아직까지 보고되어 있지 않다.

따라서 타섬유에 비해 상대적으로 심색화가 어려운 PET섬유에 기존의 저온플라즈마처리 대신에 보다 강력한 에칭수단인 sputter etching처리를 적용하면 훨씬 우수한 심색성향상효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

이 연구에서는 PET직물의 심색성향상을 위한 수단으로서 sputter etching처리의 활용가능성을 조사하기 위해 흑색분산염료로 염색된 PET직물에 몇 가지 조건으로 sputter etching처리를 하여 색상변화를 조사하였고, 아울러 표면구조 및 흡습성의 변화를 조사하였으며 sputter etching처리된 시료를 세탁 처리하여 획득된 심색성의 내구성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 염색시료

시료는 PET 심색사(深色絲) 직물을 사용하였다. 심색사는 알칼리 감량공정에서 원사표면에 미세한

요철을 최대한으로 형성시켜 일반원사에 비해 향상된 심색성을 부여하기 위한 원사로서, 중합공정에서 다량의 SiO₂입자를 혼입시켜 제조한 차별화 신타합섬 원사이다. 이 원사는 75denier/36filament의 규격으로 제조되었으며, 경위사 모두 심색사를 사용하여 평직으로 제직하였다. 제직된 원단은 통상적인 PET원단의 가공공정과 같이 정련, 축소 및 열고정 그리고 감량을 거친 후 염색은 시판되는 분산염료인 Kayalon Polyester Black EXN-SF 300 (日本化薬製)을 염료농도 8.0% (owf)로 하여 130°C에서 60분간 염색하였다. 염색후 80°C에서 20분간 환원세정을 거친 후 170°C에서 30초간 열고정처리를 하였다.

2.2 Sputter etching 처리

Sputter etching 처리장치는 ULVAC RFS-200을 사용하였다. Sputter etching 처리장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 전극의 직경은 80mm이고 전극간 거리는 45mm의 평행원판 전극으로 구성되어 있다. 그리고 처리조건은 아르곤가스압력을 0.1torr로 하여 출력을 15W에서 100W까지, 처리시간을 3초에서 450초까지 조절하였다.

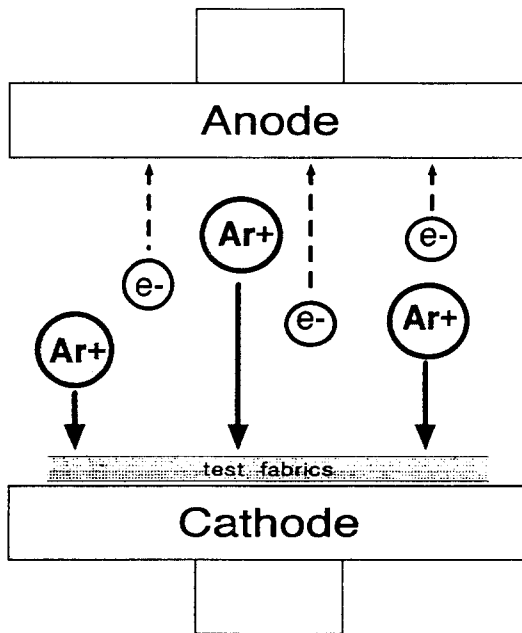


Fig. 1 Apparatus for sputter etching.

2.3 측색

Sputter etching 처리시료의 시료색상은 Spectralash 600(Datacolor Co., Ltd. USA)을 사용하여 D₆₅ 광원 하에서 10°시야에서 측색하였다. 얻어진 3차극값 X,Y,Z로부터 CIELAB 표색계의 L*, a*, b* 및 ΔE*_{ab}를 계산하였다.

2.4 물방울 침투시간의 측정

Sputter etching 처리시료의 흡수성을 조사하기 위하여 직물표면에 약 40μℓ의 증류수를 살며시 떨어뜨린 후 완전히 흡수될 때까지의 시간을 측정하였다. 각 시료에 대하여 5회씩 측정한 후 그 평균값을 계산하였다.

2.5 세탁내구성시험

Sputter etching 처리시료의 내구성을 평가하기 위해 가정용세탁기에서 일반세제를 사용하여 표준세탁조건으로 연속 3회 세탁을 실시한 다음 심색성 변화를 평가하였다.

2.6 SEM 사진촬영

Sputter etching 처리시료의 표면상태는 전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 전자현미경시료는 Au로 진공증착시킨 다음 주사전자현미경 JEOL JSM T330A(日本電子社製)을 사용하여 시료표면을 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시료색상변화

Sputter etching 처리조건에서 방전출력과 방전시간의 조건변화에 따른 시료색상 변화를 Table 1에 나타내었다. 방전출력 15W와 30W에서는 sputter etching처리시간이 길어질수록 시료의 심색성이 향상되었으나, 방전출력 50W와 100W에서는 처리시간이 경과함에 따라 오히려 시료의 심색성이 감소하였다. 이처럼 sputter etching 처리시료의 심색성은 처리시간에 의해서도 영향을 받지만 방전출력에 보

다 크게 의존함을 알 수 있었다.

방전출력 15W와 30W에서는 처리시간이 길어질수록 시료의 L'값이 계속적으로 감소하며, 이때 시료의 전체적인 색상변화를 보면 a'와 b' 값이 약간씩 증가하여 적색과 황색 쪽으로의 색상변화가 있었으나 변화정도가 미약하였고 주로 L'값의 변화가 크게 나타나서 sputter etching 처리에 의해 시료의 색상에는 별다른 변화 없이 심색성이 크게 향상됨을 알 수 있었다.

Table 1. Changes in color depth of black-dyed PET fabrics treated by sputter etching

| Discharge power (W) | Treatment time (s) | L' | a' | b' | $\Delta E'_{ab}$ |
|---------------------|--------------------|-------|------|-------|------------------|
| untreated | | 16.43 | 1.18 | -0.77 | - |
| 15 | 60 | 14.57 | 1.29 | -0.41 | 1.90 |
| 15 | 180 | 13.70 | 1.38 | -1.28 | 2.78 |
| 15 | 300 | 13.26 | 1.41 | -0.23 | 3.22 |
| 15 | 450 | 12.75 | 1.48 | -0.02 | 3.77 |
| 30 | 30 | 16.06 | 1.03 | -1.04 | 0.48 |
| 30 | 60 | 15.26 | 1.09 | -1.27 | 1.28 |
| 30 | 120 | 14.59 | 1.18 | -1.32 | 1.92 |
| 30 | 180 | 13.09 | 1.38 | -0.69 | 3.35 |
| 50 | 30 | 17.12 | 0.80 | -1.83 | 1.32 |
| 50 | 60 | 17.10 | 1.02 | -1.87 | 1.30 |
| 50 | 120 | 17.41 | 1.04 | -2.02 | 1.59 |
| 50 | 180 | 17.58 | 0.97 | -2.45 | 2.05 |
| 100 | 3 | 16.70 | 0.92 | -0.78 | 0.37 |
| 100 | 10 | 19.99 | 0.96 | -0.57 | 3.57 |
| 100 | 30 | 27.22 | 0.02 | 0.01 | 10.88 |

그러나 방전출력 50W와 100W에서는 sputter etching 처리에 의해 시료의 L'값이 증가하여 심색성이 감소하였으며 a', b'값의 변화도 큰 폭으로 나타났다. 이러한 경향은 방전출력이 상대적으로 높은 100W 처리시료에서 더욱 현저하게 나타났으며, 특히 방전출력 100W 처리시료에서는 시료중의 염료가 심하게 탈락되어 황갈색으로 변색될 뿐만 아니라

시료가 부분적으로 변형되어 뒤틀리는 현상이 관찰되었다. 이처럼 방전출력 50W 이상에서 시료색상이 얼어지는 것은 방전출력이 높을 경우 시료에 충돌하는 Ar⁺ 이온입자의 에너지가 커지고 이로 인해 시료온도가 급격히 상승되어 시료중에 염색되어 있는 분산염료의 분해 또는 승화가 발생하는 것으로 추정된다.

Black disperse dye로 염색된 아라미드직물을 본 시험과 유사한 조건에서 실험한 S. Kobayashi 등의 연구결과¹⁶⁾에 의하면 방전출력을 100W로 하여 처리한 경우에도 별다른 문제없이 처리시료의 심색성이 크게 향상되었는데 이는 PET 원사와 아라미드 원사의 내열성의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.

이처럼 PET 심유의 sputter etching 처리에 있어서는 방전출력의 범위가 처리후 결과에 영향을 미치는 가장 큰 변수이나 적당한 범위 내에서 최적조건을 설정할 경우 시료의 색상변화는 거의 없이 심색성을 크게 향상시킬 수 있으며, 이는 sputter etching 처리가 수지가동법이나 저온플라즈마처리법과 함께 PET 심유의 심색성향상에 매우 유용한 수단으로 활용될 수 있음을 보여준다.

3.2 SEM 표면관찰

Sputter etching 처리시료의 표면을 SEM 사진을 통해 관찰한 결과 섬유표면에 미세한 들기개 형성됨을 알 수 있었다. Fig. 2에 sputter etching 출력에 따른 시료들의 SEM 표면사진을 나타내었다.

미처리시료에서 microcrater가 섬유축방향으로 다수 형성되어 있는데 이는 원사중에 함유된 SiO₂ 입자가 알칼리 감량공정에서 빠져나오면서 만들어진 것이다.

Sputter etching 처리시료에서는 미처리시료의 microcrater 구조 위에 훨씬 작은 크기의 미세한 crack이 원사표면 전체에 걸쳐 형성되어 있음을 알 수 있다. 방전출력 15W와 30W 시료에서는 원사표면에 미세한 crack이 아주 미세하게 형성되어 있는 것이 관찰된다. crack의 형태는 감량시에 형성된 microcrater에 비해 크기가 매우 작고 밀도가 높으며 crack의 방향은 섬유축방향에 대해 직각으로 배열되어 있다.

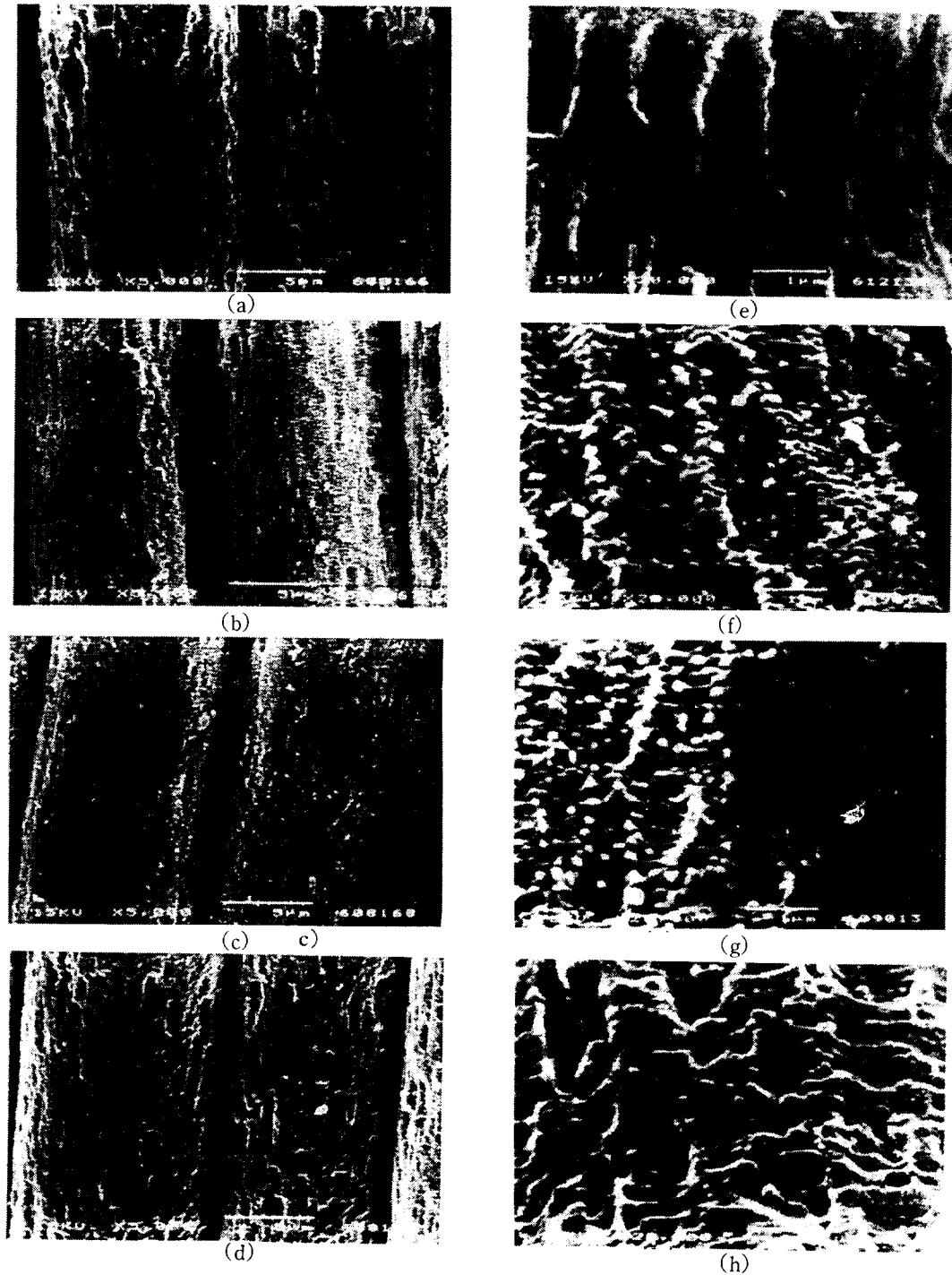


Fig. 2 SEM photographs of sputter etched PET fabrics.

(a) Untreated, (b) 15W, (c) 30W, (d) 50W : ($\times 5,000$)

(e) Untreated, (f) 15W, (g) 30W, (h) 50W : ($\times 20,000$)

PET film을 sputter etching 처리한 구강 등의 연구보고¹⁸⁾를 보면 1축연신 film에서는 연신방향에 직각으로 crack이 형성되며, 2축연신 film에서는 미세돌기를 형성하였고 crack과 돌기의 간격은 0.1~0.3 μm 인 것으로 발표되어있다. 본 연구에서의 원사는 길이방향으로의 1축연신에 해당하기 때문에 1축연신 film과 유사한 형태의 crack이 형성된 것으로 보인다.

방전출력 50W에서도 crack이 형성되나 crack의 밀도가 낮을 뿐만 아니라 crack의 끝이 넓고 깊이가 낮아 15W, 30W처리시료에서 처럼 예리한 모양의 crack이 형성되지 못하고 두리몽실한 형태의 crack이 형성되었다.

방전출력에 따른 crack의 형태를 비교하면 50W 처리시료에 비해 15W, 30W쪽이 훨씬 작고 섬세하며 15W쪽이 30W에 비해 약간 미세한 형태의 crack이 형성됨을 알 수 있다. 방전출력이 낮은 경우는 섬유표면의 약한 부분이 선택적으로 침식되어 미세하고 섬세한 형태의 crack이 형성되나, 방전출력이 높을 경우는 섬유표면 전체가 빠른 속도로 침식되어 crack의 형태가 뚜렷하지 않은 것으로 생각되어진다.

이렇게 만들어진 crack은 시료표면에서의 반사광을 줄여주어 시료의 심색성을 향상시키는 것으로 알려져 있다. Hirano¹⁹⁾에 따르면 가시광선의 파장 영역에 유사한 0.1~1.0 μm 크기의 미세요철이 심색성향상에 기여하며, 또한 Ryu 등^{12,15)}도 sputter etching 처리가 양모, 견, 나일론 6의 섬유표면에 0.1~0.3 μm 크기의 미세요철을 형성시켜 심색성을 향상시킨다고 보고하였다. 이 연구에서의 sputter etching에 의해 형성된 미세요철은 알칼리감량이나 저온플라즈마처리에 의해 생성된 것에 비해 크기가 훨씬 작고 밀도가 높아 심색성향상효과가 보다 강한 것으로 판단된다.

3.3 물방울 침투시간

Sputter etching 처리한 PET염색포지의 물방울 침투시간을 Table 3에 나타내었다. Sputter etching 처리한 모든 시료에서 물방울침투시간이 증가하여 sputter etching 처리에 의해 시료의 친수성이 감소함을 알 수 있었다. 처리시간이 길어질수록 물방울침투시간이 늘어났으며, 특히 방전출력이 높아짐

에 따라 짧은 처리시간에도 물방울침투시간이 현저히 증가하였다.

이러한 결과는 PET 필름이나 아라미드직물에 sputter etching처리를 하여 물방울 침투시간이 감소한 결과^{17,20)}나 PET직물에 저온플라즈마처리로 친수성이 증가하고 물방울침투시간이 감소하였다는 보고^{10,13)}와는 다르게 나타나고 있다.

이것은 이 연구에 이용된 PET시료가 원사내부 및 표면에 다량의 SiO₂ 입자를 함유하고 있으며, 이러한 SiO₂입자성분이 sputter etching과정에서 어떤 화학적인 반응에 관여하지 않았나 추정되지만 향후 여기에 대해 좀 더 자세한 연구가 필요한 것으로 생각된다.

Table 2. Water penetration times into PET fabrics treated by sputter etching

| Discharge power (W) | Treatment time (s) | Water penetration time (s) |
|---------------------|--------------------|----------------------------|
| untreated | | 7.8 |
| 15 | 60 | 8.3 |
| 15 | 180 | 8.9 |
| 15 | 450 | 11.6 |
| 30 | 30 | 39 |
| 30 | 60 | 91 |
| 30 | 180 | 64 |
| 50 | 30 | 43 |
| 50 | 60 | 183 |
| 50 | 180 | >300 |
| 100 | 3 | 180 |
| 100 | 10 | >300 |
| 100 | 30 | >300 |

3.4 세탁내구성

Sputter etching 처리에 의해 향상된 심색성의 내구성 평가를 위해 세탁처리한 다음 시료의 심색성변화를 측정하였다.

아래 Table 3에서 보면 방전출력 15W와 30W처리시료에서 세탁후 L값의 변화는 0.2~0.4로서 미처리시료의 세탁후 L값의 변화가 0.3임을 감안하면

처리시료와 미처리시료의 유의차가 거의 없음을 알 수 있다. 따라서 sputter etching 처리에 의해 획득된 심색성향상효과는 내구성이 상당히 우수하다고 평가할 수 있으며, 기존의 수지가공방식의 세탁내구성과 비교해도 양호한 수준이라고 평가된다.

그 동안 저온플라즈마처리나 sputter etching 처리에 의한 일부 연구결과에서 효과는 우수하나 내구성이 약한 것이 단점으로 나타났으나, 앞에서의 결과는 효과나 내구성면에서 모두 우수하여 sputter etching 처리가 PET섬유의 심색성개선을 위한 매우 유용한 수단으로 활용될 수 있음을 보여주고 있다.

Table 3. Changes in color depth of sputter etched PET fabrics by washing

| Discharge power (W) | Treatment time (s) | Color depth (L') | |
|---------------------|--------------------|------------------|-------|
| | | before | after |
| untreated | | 16.43 | 16.10 |
| 15 | 60 | 14.57 | 14.78 |
| 15 | 180 | 13.70 | 14.07 |
| 15 | 300 | 13.26 | 13.57 |
| 15 | 450 | 12.75 | 13.14 |
| 30 | 30 | 16.06 | 15.87 |
| 30 | 60 | 15.26 | 15.38 |
| 30 | 120 | 14.59 | 14.75 |
| 30 | 180 | 13.09 | 13.37 |

4. 결 론

알칼리감량후 흑색분산염료로 염색된 PET직물의 심색성을 개선하기 위해 Ar가스하에서 sputter etching 처리하여 색상, 표면상태 및 흡습성의 변화를 측정하고 세탁에 대한 내구성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PET직물의 심색성은 sputter etching 처리시 방전출력이 일정값 이하일 경우에만 증가되었고 방전출력이 일정값 이상일 경우에는 오히려 심색성이 감소하였으며 시료에 염착된 염료의 탈락현상이 발생하였다.

2. 방전출력이 일정값 이하일 경우에는 실험조건 범위내에서 방전처리시간이 길어질수록 PET 직물의 심색성이 향상되었다.
3. Sputter etching 처리에 의해 시료표면에서 섬유 측에 직각방향으로 미세 crack이 형성되었으며, 미세 crack은 방전출력이 낮을수록 밀도가 높고 섬세한 형태를 나타내었다.
4. Sputter etching 처리후 모든 시료에서 물방울 침투속도가 감소하였다.
5. Sputter etching 처리에 얻어진 심색성 향상효과는 세탁에 대한 내구성이 우수하였다.

참고문헌

1. 菅野勝男, 染色工業(日本), **32**, 345(1984).
2. 橋詰忍, 加工技術(日本), **19**, 375(1984).
3. 赤木孝夫, 加工技術(日本), **22**, 761(1987).
4. 廣津敏博, 조환, 한국염색가공학회지, **3**, 180 (1991).
5. H. V. Boeing, "Advances in Low-Temperature Plasma Chemistry, Technology, Application", Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, P.7 (1984).
6. 槍垣寅雄編, "低溫 Plasma 應用技術", (株) CMC, P.267(1983).
7. 長田義仁等, "低溫 Plasma 材料化學", 産業圖書株式會社, P.207(1994).
8. A. M. Sarma and Y. A. Kwon, *Text. Chem. Color.*, **25**(12), 33(1993).
9. 柳章美, 河村晴夫, 脇田登美司, 李文澈, 織學誌(日本), **48**, 213(1992).
10. 조규민, 이종훈, 한국염색가공학회지, **7**, 1(1995).
11. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic press, P.194(1985).
12. J. Ryu, T. Wakida, and T. Takagishi, *Sen'i Gakkaishi*, **47**, 612(1991).
13. 조환, 장병을, 장두상, 허만우, 조인술, 이광우, 한국염색가공학회지, **4**, 1(1992).
14. 柳長美, 西池博, 脇田登美司, 佐藤幸弘, 織學誌

- (日本), **48**, 221(1992).
15. J. Ryu, J. Dai, K. Koo, and T. Wakida, *J. Soc. Dyers colour.*, **108**, 278(1992).
16. S. Kobayashi, T. Wakida, S. Niu, S. Hazama, and Y. Sasaki, *J. Soc. Dyers Colour.*, **111**, 72(1995).
17. 具剛, 脇田登美司, 佐藤幸弘, 朴炳基, 紀村建, 織學誌(日本), **49**, 137(1993).
18. 구강, 脇田登美司, 조인술, 조환, 한국염색가공학회지, **3**, 87(1991).
19. Y. Hirano, *J. Text. Machinery Soc. Japan*, **37**, 131(1984).
20. K. Koo, T. Wakida, *Sen'i Gakkaishi*, **48**, 15 (1992).