

〈研究論文(學術)〉

저온 플라즈마 처리에 의한 전자파 차폐성 금속화 합성섬유의 계면 밀착성 개선

천태일

동의대학교 생활과학대학 의류학과
(1998년 1월 26일 접수)

Improvement of Interfacial Adhesion of Metal Plated Synthetic Fabrics for Electromagnetic Wave Shielding by Using Cold Plasma

Tae il Chun

Dept. of Textile and Clothings, Donggeui University, Pusan 614-714, Korea
(Received January 26, 1998)

Abstract – In this study we have examined electroless chemical plating on the plasma grafted poly[ethylene terephthalate](PET) fabric in order to improve the interfacial adhesion between metal and fiber. The vapour phase of acrylic acid introduced on the PET surface and the graft polymerization was carried out by using cold plasma, resulting in the grafting yield of 0.8–1.3 wt%. The carboxyl group of the plasma grafted was identified by FT-IR-ATR spectra. The interfacial adhesion was related to the carboxyl group. After electroless chemical plating of nickel, it showed that the more the carboxyl, the better the interfacial adhesion. Comparing to the untreated, the plasma grafted fabric showed fairly good interfacial adhesion(5B grade, ASTM D3359). The shielding effect of electromagnetic wave showed 95dB. The shielding effect depends on the fabric structure, the surface structure, and the cross sectional shape of fibers. The dense fabric structure, the etched surface like a microcrater, and the trigonal cross sectional shape were preferred.

1. 서 론

최근 전자파에 의한 장애, EMI(Electromagnetic Interference)는 큰 사회 문제로 알려지고 있다. 종래에는 라디오 전파의 잡음, TV의 화상 난조등이 알려져 있었으나 최근에는 무선, 통신, 의료기기, 은행의 온라인 시스템 등의 피해가 보고되고 있다.

한편 이와 같은 전자파가 인체에 미치는 영향도 심각한 문제로 대두되고 있다. 그러나 이러한 유해 전자파가 인체에 직접 조사되는 경우 어떤 영향을 미치게 되는가는 아직까지 명확하게 밝혀지지 않은 상태이며, 더욱이 장기간 동안 누적되어 전자파에 노출되는 경우 일어나게 되는 인체의 유해 여부는 의학 및 산업안전등 사회 각 분야에서 관심을 가지고

대처해야 할 과제이다. 따라서 전자파 발생 작업장 및 장시간 유해 전자파에 노출되어 있는 경우에는 필히 전자파 차폐용 소재를 개발 장착하고 있으며, 수출제품에 대해서는 미연방통신위원회(FCC), 독일전기기술자협회(VDE)등에서는 법적 규제¹⁻³⁾가 있으며, 각 분야에서 각종 전자파 차폐용 재료가 개발되고 있다^{4,5)}. 전자부품 및 전자기기의 전자파 차폐용 재료로서 사용되고 있는 것은 금속박에 플라스틱 필름을 적층하여 접합시킨 소재가 있으나, 이와 같은 접합(laminate)재로는 일반 의류로서 착용할 수 없는 가공성 및 가격등의 여러가지 문제점을 가지고 있는 실정이다. 최근에는 무전해 도금법을 응용하여 일반 합성 섬유직물 표면에 고순도의 각종 금속 박막층을 형성시켜, 고부가가치 의류제품 및 산업안전 및 인체 보호복으로서 기능성을 가진 첨단 의류소재가 개발되어 일부제품으로 판매되고 있다. 이와 같은 의류소재는 일반 합성직물의 표면을 금속화함으로써 직물소재로서의 특성을 유지하면서 전자파 차폐용 소재로서의 기능성을 가지게 된다. 그러나 전자파에 대한 차폐성을 가지는 금속화 섬유를 제조하기 위해서 흔히 이용되는 무전해 도금 공정중에서 탈지, 용제처리, 예칭등의 습식공정은 현재까지 흔히 통용되는 일반적인 제조 방법으로서 폐기물의 공해 문제, 열 에너지 소비등의 문제점이 있다. 또 다른 큰 문제점으로서 고순도 금속층과 섬유간의 계면 밀착력이다. 통상 고분자 및 플라스틱 필름 재료위에 무전해 도금법에 의해 형성되는 금속층은 수 μm 에서 수십 μm 두께의 박막으로 이들 계면간의 밀착력이 부족하여 가공성 및 내구성에 큰 문제점으로 남아있는 상태이다⁶⁻⁸⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고분자 재료를 플라즈마표면처리하여 접착성을 개선한 연구가 다수 보고¹³⁻²⁶⁾ 되었으나, 아직까지 습식 도금공정에 응용한 연구는 잘 알려져 있지 않으며 상대적으로 처리 방법과 변수 조정이 까다로운 기상 graft 중합방법은 장치상의 난점으로 아직까지 많은 연구가 진행되어야 할 부분이다²⁹⁻³³⁾ 따라서 본 연구에서는 플라즈마 표면처리와 플라즈마 기상 그래프트중합법을 응용하여 습식 도금공정의 일부를 생략 대체하고 합성섬유와 금속 계면간의 밀착력을 최대한으로 유지할 수 있는 방법을 검토하였다. 플라즈마 표면처리 및 플라즈마 기상 그래

프트중합한 PET시료의 표면특성을 접촉각 측정기로 측정하여 친수화정도를 평가하고, PET표면에 형성된 중합체를 FT-IR-ATR spectra로 확인하였다. 무전해 니켈금속 도금후의 니켈금속과 섬유 간의 밀착강도를 측정하였으며, 이렇게 제조된 금속화 섬유의 도전성 및 전자파 차폐성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

PET장섬유 직물 및 필름을 시료로 사용하였다. 시료는 (주)코오롱에서 제공받은 제품을 정련 및 세정후 사용하였다. PET 장섬유직물(75denier/24 filament, 평직, 180올/inch, 원형단면사)와 PET 장섬유직물(75denier/36filament, 평직, 210올/inch 삼각단면 microcater사), PET 망사직물 150mesh, PET 필름(두께 100 μm)를 사용하였다. 플라즈마 gas로 사용된 argon gas는 순도 99.999%, 단량체인 시약 acrylic acid(시약 1급)는 온도60 $^{\circ}\text{C}$, 압력 50 mmHg에서 감압 증류한 후 사용하였으며, 기타 무전해 도금용 시약은 특급을 사용하였다.

2.2 플라즈마 표면처리 및 표면그래프트중합

플라즈마처리장치는 무전극 유도코일형으로 13.56 MHz 고주파발생장치를 사용하였다. 플라즈마 처리 및 기상 그래프트 중합은 진보²⁹⁻³³⁾에 준하였다.

2.3 무전해도금을 이용한 섬유직물 표면의 금속화

무전해도금의 전처리공정은 도금하고자 하는 재료에 따라 다르지만 일반적으로 탈지, 용제처리, 예칭, 촉매화 공정으로 처리된다. 본 실험에서는 위와 같은 탈지, 용제처리, 예칭공정을 생략하고 직접 플라즈마 표면처리한 시료를 감용화 처리욕과 활성화 처리욕에서 촉매화 처리한 후 아래와 같은 공정으로 무전해도금을 하고 이들 시료를 비교 분석하였다.

2.3.1 촉매화처리

비전도체인 PET표면에서 화학반응을 개시시키기 위하여 필요한 환원제의 음극산화촉매 팔라듐(Pd)를 플라즈마처리 전후의 PET 섬유재료 표면에 석출

시키기 위해, 1) 염화제2주석(SnCl_2)용액에 담귀 Sn^{+2} 을 흡착시키는 감응화 공정 처리 후, 2) 염화 팔라듐(PdCl_2)용액에 담귀 다음과 같이 Pd를 석출 시키는 활성화 공정의 2공정법으로 아래와 같은 조성욕에서 상온에서 각 1분간씩 연속 처리하였다.

감응화 처리욕 : $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20g/l, conc HCl
10ml

활성화 처리욕 : $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.2g/l, conc HCl
2ml

2.3.2 니켈도금

실용적인 도금욕으로서 산성욕, 중성욕, 수산화알칼리욕, 암모니아 알칼리욕등이 사용되고 있다. 고순도의 니켈막을 얻기 위해서는 산성욕에서는 아인산나트륨을 또는 알칼리성욕에서는 수소화붕소나트륨을 환원제로 사용하는 것이 실용화 되어있다⁶⁻⁸⁾. 본 실험에서 사용된 대표적인 무전해 니켈 도금욕 조성은 다음과 같다.

알칼리성욕(Ni-B) : $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20g/l, 주석산나트륨칼륨($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 40g/l, 수소화붕소나트륨(NaBH_4) 3g/l, NaOH 적량 pH 12.5, 50°C에서 5분 간격으로 30분까지 처리하였다.

무전해 도금후 형성된 금속층의 두께는 PET 필름의 경우를 기준으로 두께 측정기로 측정하였으며, 섬유류의 경우 도금후 중량 증가분을 측정한 후 순니켈금속의 밀도($d_{25^\circ\text{C}}$ 8.845)로부터 산술 계산한 값을 상대 비교값으로 하였다.

2.4 접촉각 측정

플라즈마 처리 전후 PET 필름 시료의 친수화 정도를 평가하기 위해 접촉각 측정기(Elma contact angle meter, Goniometer type, Model G.I.Japan)을 사용하여 실온에서 측정하였다. 각 시료의 접촉각은 6개소의 평균치로 결정하고 측정 액체로는 증류수를 사용하였으며 PET 필름을 측정 시료로 사용하였다.

2.5 적외선 전반사 분광 분석(FT-IR ATR spectrum)

플라즈마중합된 시료 표면층에 형성된 작용기의 구조를 확인하기 위해 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, Digilab FTS 20/20, Digital Equipment Corporation, Watertown, MA)를

이용하여 KRS-5 prism을 통한 전반사 적외선 스펙트럼으로부터 투과율을 구하였다.

2.6 체적고유저항치 측정

PET 섬유의 체적고유저항치는 다음의 식에 의해 계산하였다¹⁰⁾

$$\rho = R \times D / (9 \times 10^5) \times \ell \times d$$

여기서 ρ 는 체적고유저항($\Omega \cdot \text{cm}$), R 은 전기저항(Ω), D 는 섬도(Denier), ℓ 은 측정시료 섬유장, d 는 시료의 밀도(g/cm^3)을 나타낸다.

전기저항측정기는 저저항측정용으로 Mili-Ohm Meter(Good-Will Instrument Co., Taiwan)를 이용하여 전류 1A-1mA, 저항 20m Ω ~200 Ω 범위에서 측정하였다.

2.7 금속과 섬유간의 계면 밀착성

금속층과 섬유직물간의 계면밀착력은 ASTM D 3359법에 따라 측정하였다. 계면밀착력은 5등급(0B-5B)을 기준으로 상대 평가하였다.

2.8 전자파 차폐율 측정

전자파 차폐율은 ASTM D-4935-89법에 따라서 측정하였으며, 측정기기는 Tracking Generator(0.5-1500MHz, Hewlett Packard HP8444A-OPT 059), Spectrum Analyzer(Hewlett Packard HP8558B-OPT H98), Chamber(Electro-Metrics NFC 1000, FFC-1000)을 이용하였다.

3. 고찰

3.1 플라즈마 표면처리

플라즈마 표면 처리에 관한 연구를 살펴보면, Hall등¹⁷⁾은 polyethylene(PE), polytetrafluoroethylene(PTFE)등 여러 종류 고분자 재료 표면을 He, N₂, O₂ 플라즈마로 처리한 결과 접착성이 개선된다고 보고한 바 있으며, 角田 등¹⁸⁾은 PTFE의 경우 진공도 0.05Torr에서 공기 플라즈마로 30초간 처리하여 전단 접착강도가 개선된다고 보고한 바 있다. Saka등¹⁹⁾에 의하면 PE를 He기체를 이용한 플라즈마로 처

리하면 미처리한 것에 비하여 3배 이상의 강도를 나타낸다고 보고하였으며, 고결정성으로 접착강도가 불량한 PET의 경우도 여러종류의 기체를 이용한 플라즈마로 처리하면 고무와의 접착강도가 미처리 시료보다 수 배이상 향상되는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾ 플라즈마 처리조건에 따라 재료 표면의 물성이 변화하며, PE의 경우 플라즈마방전압력이 0.1 Torr 부근에서 액체에 대한 접촉각이 최소로 되고 매우 젖기 쉬운 표면으로 변화하며, 이 압력보다도 높거나 낮아도 처리효과는 감소하는 것으로 알려져 있다. 이때 플라즈마 처리된 PE는 젖음특성이 우수하며, 중크롬산칼륨 용액으로 2시간 동안 습식 산화 처리한 것 보다도 접착성이 우수한 것으로 보고되었다²¹⁾. PTFE등을 argon gas 플라즈마 및 질소 플라즈마로 처리한 표면은 양자 모두 산소를 함유한 관능기가 생성되며, 그 양은 질소 플라즈마로 처리한 것보다도 argon gas 플라즈마로 처리 한 것이 많은 것으로 조사되었다²²⁾. 이와 같이 국내외에서 저온 플라즈마를 이용한 고분자 재료의 표면 처리 방법이 다수 연구되었으나 아직까지 습식 도금공정에 저온플라즈마를 응용한 표면 처리기술은 아직까지 잘 알려져 있지 않은 부분이다. 본 실험에서는 금속과의 계면 밀착성을 개선하기 위하여 WBL(weak boundary layer)층의 제거와 anchoring 효과를 부여하기 위한 목적으로 플라즈마 표면처리를 하였다. 적정 조건 하에서 argon 플라즈마 처리한 시료의 접촉각 변화로 표면 변화상태의 정도를 측정하였다. Fig. 1에 처리 시간에 따른 접촉각 변화를 나타 내었다. Fig. 1에 나타난 것 처럼 Argon gas 플라즈마로 처리한 경우 장시간 처리가 유리한 것으로 보이나 2분이상 처리하는 것은 효과면에서 실효성이 없어 이후 모든 실험은 2분간 표면 처리한 시료를 기준으로 평가하였다. Fig. 2에 플라즈마 그래프트 중합포지의 경우의 접촉각 변화와 표면장력을 비교하여 나타내었다. 플라즈마 표면처리된 것에 비하여 플라즈마 중합된 표면층이 낮은 접촉각을 유지하였으며, 따라서 보다 극성인 표면층을 형성하고 있음을 나타내었다. argon gas 플라즈마로 표면처리한 경우에는 접촉각이 시간이 경과할수록 상승하는 경시변화가 일어나는 것으로 알려져 있고 이러한 퇴행현상은 표면에 도입된 극성기가 내부로 잠입하기 때문이라고 해석되고 있

다^{24,25)}. 井水等²⁶⁾은 PE를 argon gas 플라즈마 처리후 acrylamide를 액상으로 그래프트 중합한 경우에는 이러한 경시변화에 따른 퇴행현상이 일어나지 않으며 따라서 표면층에 형성된 극성기의 크기와 공유 결합이 퇴행현상을 억제하는 중요한 요인이 된다는 것을 보고하였다. 본 실험에서 플라즈마 표면처리한 것과 플라즈마 그래프트중합된 표면을 비교하여 보면 평균 30°대의 유사한 접촉각을 나타내는 경우에도 플라즈마 표면처리된 것보다 플라즈마 그래프트중합된 표면층이 경시 변화가 없으며 안정된 값을 나타내었다. Table 2에 보여지는 것처럼 플라즈마 표면처리한 시료는 무전해도금후 니켈 금속과 PET 표면 간의 계면밀착력은 3B수준을 유지하였으나, 아크릴산이 플라즈마 그래프트 된 PET 시료(5B)에 비하여 계면밀착력이 부족한 결과를 나타내었다. 단순히 argon gas 플라즈마로 표면 처리한 후 무전해도금 공정에 적용한 경우에는 문헌상에 보고 되어 지는 것과 같은 우수한 효과를 나타내지 못했다. 이와 같은 이유로서는 문헌상에 보고된 경우는 주로 고분자 접착제와 섬유재료간의 계면접착력에 관한 연구결과이기 때문이며, 본 실험의 경우에서 처럼 금속과 고분자재료간의 계면밀착력은 PET 표면층에 형성된 카르복시기와 금속간의 착체형성 여부가 중요한 요인으로 작용하기 때문으로 생각된다.

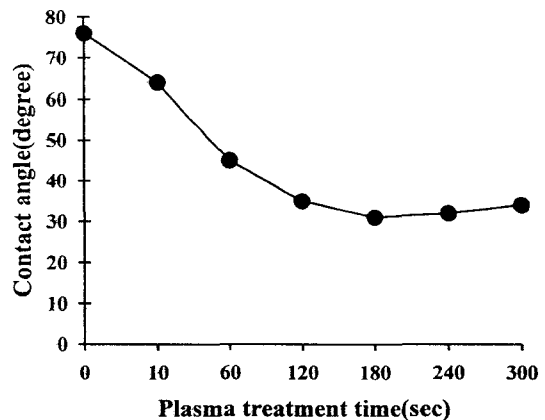


Fig. 1 Contact angle vs plasma treatment time. The selected samples are PET films. Plasma surface treatment conditions ; Ar pressure 0.2torr, Ar gas flow 50sccm, plasma power 300W.

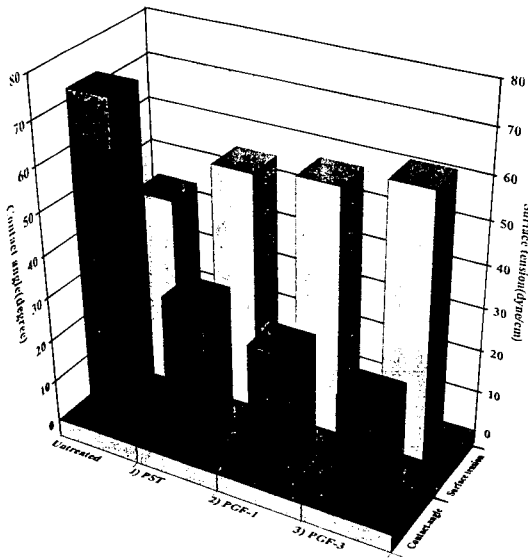


Fig. 2 Contact angle and surface tension of plasma treated PET film sample.

1) PST ; plasma surface treatment conditions, Ar gas pressure 0.2torr, Ar gas flow 50sccm, plasma power 300W, treated time 120sec. 2) PGF-1 ; plasma grafting conditions ; Ar gas pressure 0.2torr, Argon gas flow 50sccm, plasma power 300W, treated time 20sec, monomer treated time 120sec, monomer pressure 0.8torr. 3) PGF-3 ; Plasma grafting conditions : Ar gas pressure 0.2torr, Ar gas flow 50sccm, plasma power 300W, treated time 20sec, monomer treated time 120sec, monomer pressure 0.8torr.

3.2 FT-IR-ATR에 의한 그래프트 중합체의 구조 분석

플라즈마 그래프트 공중합시료는 전보²⁹⁻³³)에 준하여 처리한 시료를 사용하였다.

Fig. 3 및 4에 아크릴산이 증합된 PET 표면의 FT-IR-ATR 스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼상의 관능기의 특성 피크강도는 관능기의 농도에 비례한다고 가정하고, 스펙트럼상 각각의 최대 피크 강도를 PET 방향족 분자쇄의 면의 변각진동에 기인하는 720 cm⁻¹의 피크강도와의 비로 계산하여 Table 1에 나타내었다. PET분자쇄중 방향족 부분이 플라즈마에 대한 반응성이 비교적 안정하다고 알려져 있기 때문이다²³). 스펙트럼에 나타난 각 피크 값의 확인은 PET를 자외광 및 카본 아크등으로 장시간 처리하고 이때의 광분해 반응을 ATR법으로 해석한 Day²⁷)의 연구내용과 폴리에틸렌 필름을 질소등의 비활성 기체 플라즈마로 단순 처리시 그 구조변화를 해석한 Nguyen 등²⁸)의 연구등을 참조하여 비교 분석하였다.

Fig. 3 및 Table 1에 나타난 것 처럼 그래프트율이 증가할 수록 각 특성 피크에서의 흡수강도의 변화가 관찰되었다. 1550cm⁻¹와 2800cm⁻¹부근의 피크 강도가 미처리 시료에 비하여 2~3배로 증가하고 있으며 특히 2800cm⁻¹부근의 피크는 -CH₂-기에 기인하는 것으로 PET 방향족 부근의 피크에 비하여 크게 증가하고 있으며 동시에 3350cm⁻¹부근의 -OH피크 강도가 2배이상 증가하고 있는 것으로 보아 그래프트되어 있는 아크릴산의 카르보닐기와 카르복시기등의 극성기와 함께 시료 표면에

Table 1. Relative absorption intensities of FT-IR-ATR spectra

Wave Numbers λ(cm ⁻¹)	3350	3285	2984	2957	2918	2850	1755	1738	1725	1715	1710	1700	1695	1685	1660	1650	1600
Untreated	1.9	3.1	6.7	19.6	11.5	-	-	-	-	-	58.1	-	-	24.1	21.8	22.6	16.4
2) PGF-1	11.3	-	-	24.5	56.8	33.2	-	-	-	74.9	-	-	37.5	26.2	24.5	21.9	26.8
3) PGF-3	30.7	29.3	-	45.9	132.7	83.9	8.21	38.9	61.5	67.1	-	42.9	45.6	46.4	57.9	59.2	64.2

The relative absorption intensity = $\lambda / \lambda_{720-725cm^{-1}} \times 100$.

Apparent graft yield of the selected samples are 0.88wt%(PGF-1) and 1.37wt%(PGF-3).

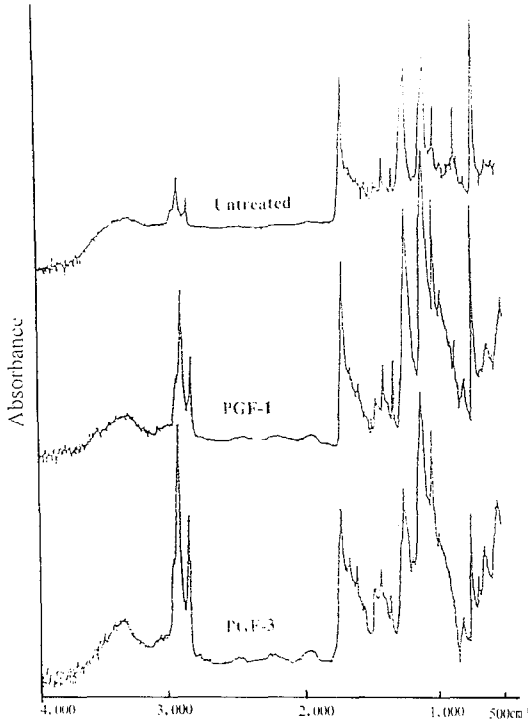


Fig. 3 FT-IR-ATR spectra of plasma grafted PET samples. Apparent graft yield of the selected samples are 0.88wt% (PGF-1) and 1.37wt%(PGF-3).

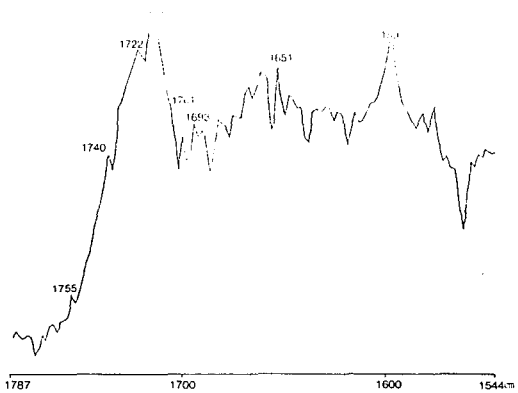
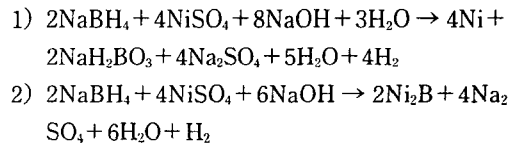


Fig. 4 FT-IR-ATR spectrum of plasma grafted PET samples. Apparent graft yield of the selected sample is 1.37 wt% (PGF-3).

흡착된 수분의 영향으로 보여진다. 3285cm^{-1} 부근에서 $-\text{COOH}$ 기에 기인하는 $-\text{OH}$ 피크가 나타난다. 특히, Fig. 4에 그래프트율 1.37wt% 시료의 스펙트럼을 확대하여 1544cm^{-1} 에서 1787cm^{-1} 범위의 특성 피크 위치를 확인하였다. 1760cm^{-1} 과 1755cm^{-1} 부근에 카르복시산의 과산화물구조($\text{R}-\text{CO}_3\text{-R}$, $\text{R}-\text{CO}_3\text{H}$)로 추정되는 피크가 나타나고 1720cm^{-1} 부근의 방향족 카르복시산 에스테르의 $-\text{C}=\text{O}$ 피크, 1700cm^{-1} 부근에서 지방족 카르복시산의 $-\text{C}=\text{O}$ 피크가 분리되어 나타난다.

3.3 무전해 도금 및 전자현미경 관찰

무전해도금은 금속이외의 플라스틱, 세라믹 등의 비전도체의 표면을 촉매 활성화 처리한 후, 환원제 작용으로 금속 착이온이 금속으로서 환원 석출되어 비결정성의 금속 박막을 형성시키는 방법으로 반도체 부품제조 공정에서도 널리 이용되고 있으며 기술적으로 이미 널리 알려져 있다. 도금욕의 주성분은 금속염, 착화제 및 환원제이지만 이외에도 소량의 첨가제와 안정제를 함유하고 있다. 도금속도를 지배하는 주인자는 도금욕의 조성, 온도, pH 및 첨가제 등이지만 불순물에 의한 영향도 무시할 수 없는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 일반적인 무전해도금법에서 흔히 이용되는 환원제로 수소화붕소나 트립을 이용한 고순도의 니켈막을 형성하도록 하였다. NaBH_4 를 사용 하면 다음과 같은 반응으로 진행되는 것으로 알려져 있다^{6,7)}.



본 실험에서는 전술한 바와 같은 도금욕조에서 플라즈마처리 전후의 PET 시료상에 순니켈함량 97%, 붕소(B)함량 3%의 니켈박막을 평균 두께 $0.8 \sim 1.7\mu\text{m}$ 로 형성시켰다.

Fig. 5의 SEM 사진에 나타난 것처럼 삼각단면층에 형성된 두께 약 $1\mu\text{m}$ 내외의 니켈층이 관찰된다. Fig. 6에 니켈 금속이 microcrater 표면에 균일하게 도금된 형태를 보여준다. Fig. 7은 아크릴산이 그래프트 중합된 PET 원형단면사 표면에 도금된 니켈층에 발

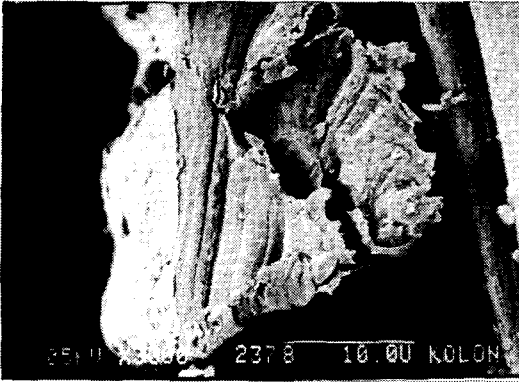


Fig. 5 SEM of cross sectional view of nickel plated on PET fiber. It shows that nickel plated layer of thickness of about 1 μ m has developed on the trigonal cross section.

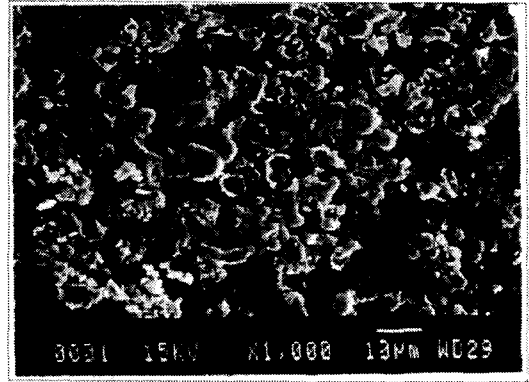


Fig. 8 SEM of nickel plated on the surface of PET film. SEM photographs show that a spherical nickel has developed on the plasma grafted surface.

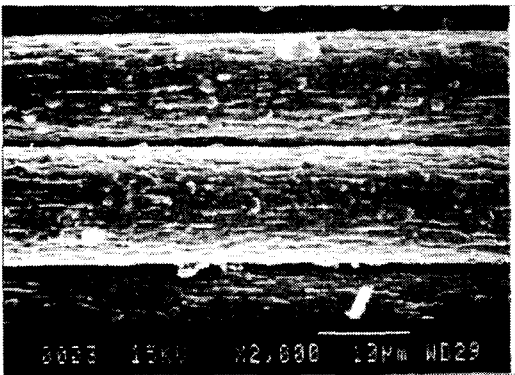


Fig. 6 SEM of nickel plated on the PET microcrater fiber.

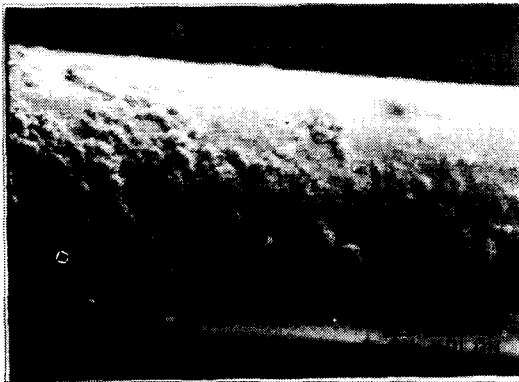


Fig. 7 SEM of nickel plated on the plasma grafted PET fiber.

달린 구상의 니켈이 관찰된다. Fig. 8에는 아크릴산이 그라프트 중합된 PET 필름 표면에 형성된 구상의 니켈이 보인다.

3.4 계면밀착강도, 도전성 및 전자파 차폐성

Table 2에 PET 장섬유직물(75denier/24filament, 평직, 180올/inch, 원형단면사)을 선택하여 플라즈마 처리 전후의 시료를 종류별로 그 특성을 정리하여 나타내었다. 플라즈마 그라프트 중합(플라즈마 표면처리포지)미처리포지의 순으로 계면밀착력, 도전성 및 전자파차폐율이 향상된 결과를 나타내었다. 중합정도가 증가할수록, 즉 섬유재료 표면에 형성된 카르복시기등의 극성기 함량이 증가할수록 계면 밀착력이 우수한 것으로 나타났다. 이는 PET 표면층에 존재하는 카르복시기등의 극성기와 니켈금속간의 착체를 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

Argon gas 플라즈마 표면처리후의 시료는 무전해 도금후 니켈 금속층과 합성섬유간의 계면밀착력 2B-3B, 측정 주파수 1MHz-1GHz 범위에서 평균 52dB의 전자파차폐성을 나타내었다. 따라서 플라즈마 표면처리로도 예칭, 용체처리등의 습식공정을 대체할 수 있는 효과를 나타내고 있음을 확인하였다. 가장 우수한 특성을 나타낸 플라즈마 그라프트 시료는 무전해 도금후 니켈금속층과 합성섬유간의 계면밀

Table 2. The properties for the nickel plated PET samples

Item Samples*	Grafting Yield (Wt %)	Thickness of Plated Nickel layer (μm)	Specific Electrical Resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Average Shielding Efficiency.** (dB)	Interfacial Adhesion (ASTM 3359)
1) PST	—	1.35	2×10^{-3}	52	2-3 B
2) PGF-1	0.78	1.64	6×10^{-4}	81	4-5 B
3) PGF-3	1.37	1.76	5×10^{-4}	95	5 B

*All of the selected PET samples are plain woven fabric(1/1, 75/24, 180/inch, round cross sectional shape). 1) Plasma surface treatment conditions : Ar gas pressure 0.2 torr, Argon gas flow 50sccm, plasma power 300W, treated time 120sec. 2) Plasma grafting conditions : Ar gas pressure 0.2 torr, Argon gas flow 50sccm, plasma power 300W, treated time 20sec, monomer treated time 120sec, monomer pressure 0.8torr. 3) Plasma grafting conditions : Ar gas pressure 0.2torr, Argon gas flow 50sccm, plasma power 300W, treated time 20sec, monomer treated time 120sec, monomer pressure 0.8torr.

**The average value of shielding efficiency is evaluated in the frequency range from 1MHz to 1GHz.

차력 5B, 측정 주파수 1MHz-1GHz 범위에서 평균 95dB의 전자파차폐성능을 나타내었으며, 전체적으로 무전해 니켈도금 PET 직물의 경우 1GHz 이하의 주파수범위에서 차폐효과가 유효한 것으로 나타났다.

Fig. 9에 나타난 것 처럼, 니켈 무전해 도금 PET 150mesh의 경우 PET 평직물 경우보다 차폐율이

낮은 것으로 나타났다. 전자파 차폐성은 직물의 조직, 원사단면 형태 및 표면상태등의 영향을 받는 것으로 나타났으며, 직물조직의 은폐율이 클수록 유리한 것으로 나타났다. 향후 직물조직에 따른 차폐효과와 영향을 보다 자세히 검토하여야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

플라즈마 표면처리 및 플라즈마 그래프트 중합으로 금속-섬유간의 계면밀착력을 향상시키기 위한 방법들을 연구하였다. 플라즈마 표면처리와 플라즈마를 이용하여 아크릴산을 기상 그래프트 중합한 PET 시료의 표면특성을 접촉각 측정기로 측정하여 친수화 정도를 평가하고, FT-IR-ATR로 PET 표면에 형성된 관능기를 분석하였다. 한편 전자파 차폐성능을 가지는 금속화 섬유를 제조하기 위하여 무전해 도금법을 응용하여 PET 섬유 표면에 고순도의 니켈 금속박막층을 형성시켰다. 무전해 도금후의 금속-섬유간의 밀착강도를 측정하고 이렇게 제조된 금속화 섬유의 도전성 및 전자파 차폐성능을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Argon gas 플라즈마로 표면 처리한 PET 필름의 경우 평균 접촉각 $35 \sim 40^\circ$, 표면 장력 $50 \sim 55 \text{ dyne/cm}$ 범위의 표면층을 형성하였으며, 플라즈마 중합표면의 경우 $25 \sim 30^\circ$, 범위의 $58 \sim 60 \text{ dyne/cm}$ 표면층을 형성하였다. 플라즈마 표

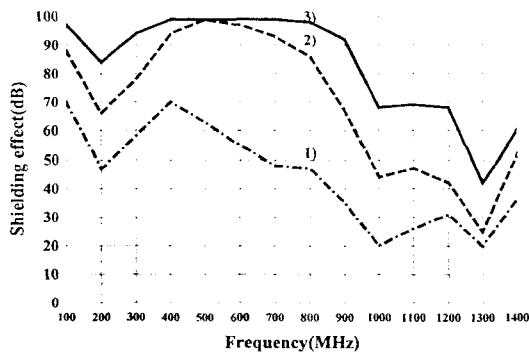


Fig. 9 Electromagnetic wave shielding effect of nickel plated PET fabric samples The fabric structure of PET samples are as follows ; 1) PET 150mesh, 2) 75denier/24filament, plain, 180/inch, round cross section, 3) 75denier/36filament, plain, 210/inch, trigonal cross section, microcrater surface.

면처리와 플라즈마 중합 표면을 비교하여보면 평균 30°대의 유사한 접촉각을 나타내는 경우에도 플라즈마 표면처리된 것보다 플라즈마 중합된 표면층이 경시변화가 없으며 안정된 값을 나타내었다.

플라즈마 그래프트 중합 표면층에 형성된 카르보닐기 및 카르복시기등의 극성기의 존재를 FT-IR-ATR법으로 확인하였다.

2. Argon gas 플라즈마 표면처리후의 시료는 무전해 도금후 니켈 금속층과 합성섬유간의 계면밀착력 2B-3B, 측정 주파수 1MHz-1GHz 범위에서 평균 52dB의 전자파차폐성을 나타내었다. 따라서 플라즈마 표면처리로도 예칭, 용체처리등의 습식공정을 대체할 수 있는 효과를 나타내고 있음을 확인하였다. 플라즈마 그래프트 시료는 무전해 도금후 니켈금속층과 합성섬유간의 계면밀착력 5B, 평균 95dB의 전자파차폐성을 나타내었으며, 전체적으로 무전해 니켈도금 PET 직물의 경우 1GHz 이하의 주파수범위에서 차폐효과가 유효한 것으로 나타났다.
3. 니켈 무전해 도금 PET장섬유 150mesh의 경우 PET섬유 평직물 경우보다 차폐율이 낮은 것으로 나타났다. 단면형태에서는 삼각단면이, 표면은 microcrater사가 우수한 것으로 나타났다. 전자파 차폐성은 직물의 조직 영향을 받는 것으로 나타났으며, 전자파의 경우에도 직물 조직상 은폐율이 클수록 유리한 것으로 나타났다.

감사의 말씀

본 연구는 1996년 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 연구되었음. 이에 동재단에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. 中山綱一, 倉形健一, “電磁波遮蔽資料, 電氣電磁材料 핸드북”, 朝創書店(1987).
2. 株)シ-एमシ-編, “新導電性樹脂의實際技術”, 株)シ-एमシ-刊(1988).
3. 大林 明 編, “電磁波材料と實際應用事例”, 株)シ-एमシ-刊(1992).
4. 長谷川正, 工業材料(日), 34(3), 85(1986).
5. 松本純一, 纖維機械學會誌(日本), 38(9), 392(1985).
6. 金屬表面技術協會 編, “金屬技術講座 9券 無電解塗金”, 朝倉書店刊(1968).
7. 金屬表面技術協會 編, “金屬技術便覽”, 6章-7章, 日刊工業新聞刊(1976).
8. N. Hall(ed.), “Metal Finishing Guide Book and Directory-Metals and Plastics” Publication(42nd Annual ed.), p.532(1974).
9. 加工技術研究會(日)編, “機能性複合フィルム・シート”, 日本加工技術研究會刊(1989).
10. 日本 公開特許公報(A) 昭60-209085(1985).
11. 長田義人, “Plasma重合”, 東京化學同人刊(1986).
12. 長田義人, 膜, 10(4), 215(1985).
13. H. Yasuda, J. App. Polym. Sci., Applied Polymer Symposium No.18, “Plasma Polymerization and Plasma treatment”, John Wiley & Sons, Inc. (1984).
14. J.R. Hollahan and A.T. Bell, “Techniques and application of Plasma Chemistry”, John Weily & Sons, N.Y.(1974).
15. 日本 公開特許公報 昭58-60060, 58-87363(1983).
16. 日本 公開特許公報 昭59-16054, 59-16050(1984).
17. J. R. Hall et al., J. App. Polym. Sci., 13, 2085(1969).
18. 角田光雄 et al., 工業化學雜誌(日), 72(11), 2446(1969).
19. N. Saka et al., Soc. Plast. Eng., Tech. Pap., 23, 337(1979).
20. W. Pakowski et al., Melliand Textilber., 63, 307(1982).
21. N. J. Delollis, J. Adhes., 3, 57(1971).
22. H. Yasuda et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 991(1977).

23. 創田源右工門, 西川昭文, 岡部重治, *纖維加工(日)*, 38(5), 220(1986).
23. 創田源右工門, 西川昭文, 岡部重治, *纖維加工(日)*, 38(5), 220(1986).
24. 伐 義人, *工業材料(日)*, 31(7), 62(1983).
25. 伐 義人, *工業材料(日)*, 33(12), 83(1985).
26. 井水文雄, *纖維機械學會誌(日)*, 38(4), 173 (1985).
27. M. Day and D. M. Willes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 175(1972).
28. L.T.Nguyen et al, *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 18, 541(1980).
29. 牟相榮, 千泰一, *韓國纖維工學會誌*, 24(3), 80 (1987).
30. 千泰一, 崔錫哲, 牟相榮, *韓國染色加工學會誌*, 1 (1), 80(1989).
31. 千泰一, 崔錫哲, 牟相榮, *韓國纖維工學會誌*, 28 (8), 137(1991).
32. 牟相榮, 李容云, 金泰年, 千泰一, *韓國染色加工學會誌*, 5(4), 29(1993).
33. 牟相榮, 金基龍, 金泰年, 千泰一, *韓國染色加工學會誌*, 6(3), 29(1994).