

아르곤 저온 플라즈마 처리에 의한 CTA 필름의 접착성 연구

¹구 강·박영미*

영남대학교 섬유패션학부
*영남대학교 공업기술연구소
(2004. 8. 6. 접수/2004. 10. 11. 채택)

A Study on Adhesive Properties of Cellulose Triacetate Film by Argon Low Temperature Plasma Treatment

¹Kang Koo and Young Mi Park *

School of Textiles and Fashion, Yeungnam Univ., Kyeongsan, Korea
*Institute of Industrial Technology, Yeungnam Univ., Kyeongsan, Korea
(Received August 6, 2004/Accepted October 11, 2004)

Abstract — The polarizing film application exploits the unique physicochemical properties between PVA(Poly vinyl alcohol) film and CTA(Cellulose triacetate) film. However, hardly any research was aimed at improving the adhesion characteristics of the CTA film by radio frequency(RF) plasma treatment at argon(Ar) gaseous state. In this report, we deal with surface treatment technology for protective CTA film developed specifically for high adhesion applications. After Ar plasma, surface of the films is analyzed by atomic force microscopy(AFM), roughness parameter and peel strength. Furthermore, the wetting properties of the CTA film were studied by contact angle analysis. Results obtained for CTA films treated with a glow discharge showed that this technique is sensitive to newly created physical functions. The roughness and peel strength value increased with an increase in treatment time for initial treatment, but showed decreasing trend for continuous treatment time. The result of contact angle measurement refer that the hydrophilicity of surface was increased. AFM studies indicated that no considerable change of surface morphology occurred up to 3 minutes of treatment time, but a considerable uneven of surface structure resulted from treating time after 5 minutes.

Keywords : cellulose triacetate(CTA), contact angle, argon plasmas, roughness, atomic force microscope

1. 서 론

편광필름은 액정표시 소자로서 휴대전화, 개인용 컴퓨터, 액정 텔레비전 및 자동차용 디스플레이 등에 널리 사용되고 있다. 편광필름은 Fig. 1에서 보는바와 같이 PVA 계 필름에 요오드나 편광기능을 가지는 이색성 색소를 흡착한 후, 배향-연신시킨 편광자(PVA)의 양쪽 면에 보호용(protective) 필름인 CTA 필름을 편광자의 양면에 부착시켜 만들어지고 있다^{1,2)}.

액정 디스플레이용 편광필름에 요구되어지는 성능 가운데는 편광자(polarizer)로 주로 사용되는 PVA 필름과 편광자의 양쪽 면에 부착되는 보호용 필름과의 접착성, 필름의 박막화, 광학이방성 및 간섭 불균일성의 최소화 및 필름의 기능성 부여가 공 등에 관해 초점이 모아지고 있다. 특히, 고온 고습 하에서 편광자와 보호필름과의 접착내구성은 현저히 감소하여 편광자에 접착 처리한 요오드가

현저히 감소하여 편광자에 접착 처리한 요오드가

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-810-2785; Fax.: +82-53-810-4686; e-mail: kkoo@yumail.ac.kr

승화하는 심각한 문제점이 발생하고 있다.

지금까지의 연구는 PVA 필름막과 접착성이 우수한 고효율의 편광판용 보호필름을 제조하기 위해 주로 PVA 필름을 알칼리 가수분해 시키거나 플라즈마 처리하는 방법이 있었다³⁾. 즉, 보호용 필름인 CTA에 관한 표면을 변화시켜 편광필름의 내구성을 향상시키기 위한 연구는 별로 없었다.

보호용 필름으로 사용되는 고분자 화합물로는 대체로 cellulose ester, polycarbonate, polypropylene, polyacrylate 등이 사용될 수 있으나, 이 연구에서는 셀룰로오스의 저급지방산 에스테르인 CTA를 보호 필름으로 사용하였으며, 안정한 glow방전을 일으키기 위해 아르곤을 반응성 가스로 선택하였다. 또한, 보호필름의 접착성을 향상시키기 위해 알칼리 가수분해와 같은 화학적 처리에 의해 친수기를 도입하여 접착성을 향상시키는 대신에 활성 또는 비활성의 가스를 단독 또는 혼합하여 플라즈마 처리하는 방법을 들 수 있다.

편광필름의 문제점에 대해서는 앞의 논문³⁾에서 제시한 바와 같이 PVA와 보호필름을 부착시켜 요오드의 승화성을 최소화 하는 것이라고 할 수 있다.

따라서 본 논문에서는 우수한 광학특성이 요구되는 PVA 필름을 플라즈마 처리하는 대신에 PVA 필름의 양면에 부착되는 보호필름인 CTA 필름을 저온 플라즈마 처리한 후, 접착각을 측정하여 부착능을 알아보았으며, 플라즈마 처리 후 고분자 표면의 물리적인 변화를 주사 탐침 전자현미경(AFM)으로 관찰하였다. 또한 부착강도를 대신할 수 있는 박리강도를 측정하여 플라즈마 처리에 의한 접착효과를 검토하였으며, roughness parameter에 의해 표면의 거칠기를 나타내는 조도와 AFM과의 상관성과 접착성을 검토하고 CTA 필름에의 저온 플라즈마 처리가 요오드 승화성을 억제하는 것이 가능한가를 검토하였다.

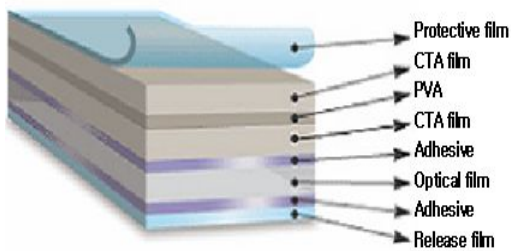


Fig. 1. Composition of polarizing film.

2. 실험

2.1 재료

CTA 필름은 시판하는 것으로 중합도는 1,700이며, 비누화도는 99.9%의 atactic 시료로서 두께는 80 μ m이다. 플라즈마 처리에 사용된 아르곤가스는 순도 99.99% 이상의 초고순도 공업용 가스를 별도의 정제를 하지 않고 그대로 사용하였다. 에탄올(Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)은 1급 시약을 사용하였다.

2.2 CTA 필름의 플라즈마 처리

플라즈마 처리를 하기 전에 CTA 필름을 먼저 에탄올로 수회 세척하여 표면의 불순물을 제거하고 실온에서 충분히 건조한 후 사용하였다. 처리 방법은 3 \times 15 cm의 시료를 플라즈마 내의 전극위에 놓고 진공도 0.5torr, 방전 출력 100W와 150W, 처리시간 1, 3, 5, 7, 9, 11분, 상부전극과 하부전극간 거리는 5cm에서 실시하였다.

2.3 플라즈마 장치

저온 플라즈마 장치는 자체 제작한 것으로 13.56MHz의 고주파 발생기를 사용하였다. Fig. 2는 플라즈마 처리에 사용한 반응기의 모식도이며 사양은 다음과 같다.

Reactor capacity : 0.3 m³ (130 l)

Electrode mode : parallel-plate internal electrode

Reactor type : Cylindrical chamber

Electrode size : 175mm \times 550mm \times 3mm

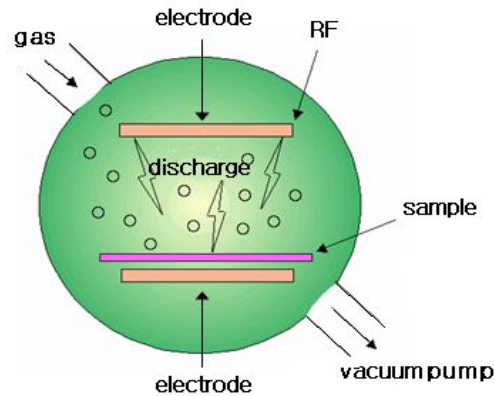


Fig. 2. Schematic diagram of low temperature plasma apparatus.

2.4 AFM(atomic force microscope) 분석

CTA 표면의 미세부위를 고배율인 AFM(Nano ScopeIII a, Digital instruments, USA)을 사용하여 플라즈마 처리시간에 따라 다음과 같은 조건에서 측정하여 시료 표면의 거칠기와 높이를 관찰하였다.

- Data scale : 50 nm
- Scan size : 1 μm
- Scan rate : 0.4002Hz
- Mode : tapping AFM

2.5 표면조도(Roughness) 측정

플라즈마 처리한 CTA필름의 표면구조를 알아보기 위해 AFM에 의해 시료길이 1 μm내에서의 평균 거칠기 파라미터를 구하였다. 평균 거칠기는 수직 방향의 높이차 분포로부터 산술평균치 (roughness average ; Ra) 와 제곱평균제곱근 (root-mean-square ; Rq)을 다음의 식에 의해 계산하였다.

$$Rq = \sqrt{\frac{Z_1^2 + Z_2^2 + Z_3^2 + \dots + Z_n^2}{N}}, Ra = \frac{(Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n)}{N} \dots \dots \dots \text{식(1)}$$

; where, Z is the height of each peak

2.6 접착각 측정

플라즈마 처리한 필름의 접착각 측정을 위해 OCA 20 system(Data Physics Instruments Ltd., Japan)을 사용하였다. 25 °C, RH 60%의 조건에서 마이크로 피펫을 이용하여 탈이온수 1 μl를 채취한 후 CTA 필름의 표면에 떨어뜨려 sessile drop method에 의해 10회를 실시하고 오차범위 5내에서 평균값을 구하였다.

2.6 박리강도 측정

플라즈마 처리 조건을 달리하여 PVA 필름에 대한 CTA 필름의 접착성을 측정하기 위해 Universal testing machine Z-005(ZWICK Co., Ltd. Germany)를 사용하여 박리강도 실험을 실시하였다. 측정방법은 Fig. 3과 같이 CTA 필름과 insulating tape를 접착해 3.2×15cm로 자른 후, 유리판(두께 3 mm) 사이에 시료를 넣고 3kg의 하중을 가해 2시간 동안 방치한 후 실험하였다.

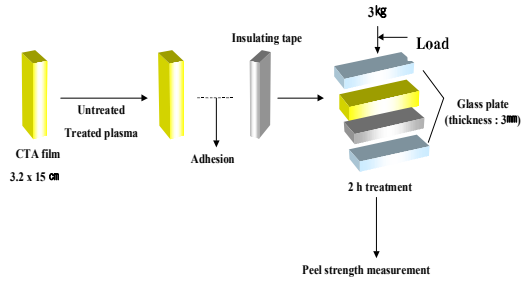


Fig. 3. The method of peel strength measurement.

3. 결과 및 고찰

3.1 AFM 분석

AFM은 탐침부와 시료간의 원자반발력 효과를 이용하여 원자 단위까지 표면형상화가 가능하여, 한정된 고분자 표면의 물리적 특성이나 표면형태 (surface topography)의 측정뿐 만 아니라 초미세 규모의 석판술이나 극미세 구조를 제작하는 도구로서 널리 이용되고 있다⁴⁾. 앞의 논문³⁾에서 편광자의 산소 저온 플라즈마 처리에 따른 AFM 분석 결과, 플라즈마 처리 시간이 길어질수록 필름의 표면변화가 처리압력에 비례하여 나타났다. 즉, 동일한 처리시간에 대해 처리압력이 클수록 표면굴곡이 크게 나타났으며, 일정시간이 지나면(7분) 완만해지는 경향이 있었다.

Fig. 4와 Fig. 5는 플라즈마 전압이 각각 100W일 때와 150W일 때의 주사 탐침 현미경을 사용하여 아르곤 저온 플라즈마 처리한 CTA 필름 표면의 변화를 관찰한 결과이다. 사진에서와 같이 미처리 시료의 표면은 특별한 요철(topology)이 없고 전체적으로 비교적 완만하며, 단지 CTA 필름을 보관하는 과정에서 부착된 이물질로 보이는 것만 확인되고 있다. Fig. 4에서 보듯이 처리시간 3분이 경과되면서 섬유축과 수직방향으로 많은 요철이 발생하는데, 이러한 요철은 시각적으로 보이는 것과 같이 전체적으로 3분만의 처리에도 균일하게 나타나고 있어 저온 플라즈마 처리가 시료의 표면 변화에 크게 관여하는 것을 확인할 수 있다. 더욱 시간이 경과하여 플라즈마 처리 후 5분이 되면 3분에서 발생한 미세한 요철이 더욱 커지고, 7분에서는 표면변화가 가장 심하게 일어나는데 peak의 높이도 아주 예리하며 요철의 숫자도 많아진 것을 알 수 있다. 그러나 처리 후 9분이 되면 표면의 굴

곡이 완만해지고 요철의 개수도 감소하는데 이러한 결과는 etching에 의해 깎여나간 물질이 다시 표면 위로 증착(deposition)되어⁵⁾ 요철이 서로 겹쳐지기 때문으로 생각된다. 더욱 시간이 경과하여 처리 후 11분이 되면 요철의 개수는 줄어들지만 지속적인 플라즈마로 인해 육안으로 보아 훨씬 요철이 커진다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 조사해 보지는 않았지만 고분자의 물리적인 내구성을 감소시킬 우려가 있는 것으로 예상된다.

또한, 플라즈마 방전출력에 따라 etching에 의한 조면화가 가장 크게 발생하는 시간이 100W, 150W 일 때 각각 7분 정도임을 눈으로 확인할 수 있고 요철의 크기는 출력이 클수록 반응초기에 더 크고 선명하게 나타났다. 즉 플라즈마 처리에 의해 고분자의 표면은 분자내의 약한 결합이 끊어지거나 결합이 끊어진 부분끼리 재결합과 같은 표면적의 변화가 일어나고 있음을 시간에 따른 AFM의 관찰 결과에서 확인할 수 있다.

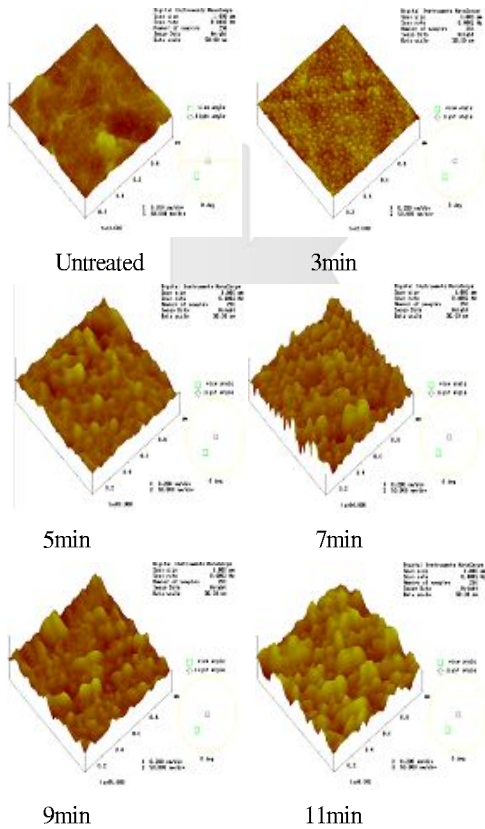


Fig. 4. AFM images on the CTA film treated with Ar low temperature plasma(at 100W).

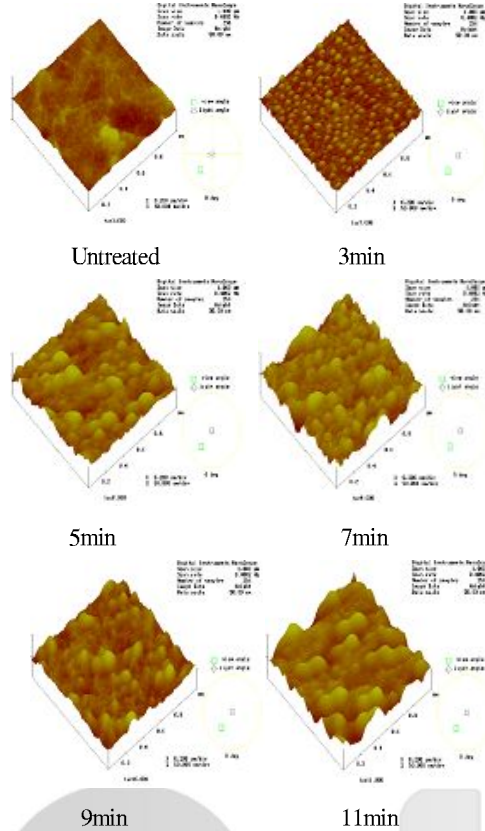


Fig. 5. AFM images on the CTA film treated with Ar low temperature plasma(at 150W).

따라서 이러한 고분자 표면의 조면화가 roughness와 같은 필름의 물리적인 성질에도 많은 영향을 미칠 것으로 생각된다.

3.2 박리강도

아르곤가스로 저온 플라즈마 처리한 CTA 필름의 접착성 향상 효과는 박리강도를 측정하여 검토하였다. Fig. 6은 전압이 100W일 때 박리강도를 측정한 결과로서 플라즈마 처리가 박리강도에 미치는 영향이 크게 나타났다. 미처리 시료의 접착성은 0.2kg/mm로 아주 낮은 것에 비해 플라즈마 처리한 시료는 처리시간이 지날수록 접착성이 점점 향상되었고, 특히 처리시간이 9분일 때는 0.5kg/mm로 증가하였다. 그러나 처리시간이 9분이 지나면 박리강도가 더 이상 증가하지 않고 오히려 감소하였는데, 박리강도가 시간에 비례하여 증가하지 않는 것은 앞에서 발표하였던 논문과도 같은 경향³⁾을 나타내는 것을 알 수 있으며, 결과를 제시하지는 않았지만 플라즈마 처리압력이 150W의 경우도

동일한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. CTA 필름과 PVA 필름을 부착하여 편광판을 만들 때 요구되는 여러 가지 요인(접착제, 박리정도, 보호제 등)이 있고, 또 부착강도가 가장 큰 조건에서 필름끼리 접착시킨 경우에도 편광판의 박막화나 편광자에 흡착된 요오드가 승화하기 어렵다고 결론지을 수는 없지만 박리강도의 증가가 접착성을 향상시킬 수 있는 물리적인 경향을 제시하는 요소로는 충분하다고 여겨진다. 그러나 앞에서 AFM 관찰 결과와는 다소 차이가 있는데 같은 방전출력 조건에서 7분일 때보다 9분일 때 더 박리강도가 큰 것으로 나타났다. 이러한 결과는 접착성의 향상은 저온 플라즈마 처리에 의해서 물리적, 화학적 변화가 일어나는 것으로 잘 알려져 있고, 물리적인 변화인 표면적의 변화만이 아니고 표면에서의 화학적인 변화도 동시에 일어나는 것으로 이미 보고되고³⁾ 있는 것과 무관하지 않은 것으로 생각된다.



Fig. 6. Peel strength values of plasma treated CTA film.

3.3 표면 거칠기(surface roughness)

고분자 중에서 -O-를 포함한 것은 비교적 쉽게 etching이 일어나고 -N-를 함유한 고분자는 etching이 일어나기 어렵다고 알려져 있다⁶⁾.

Table 1은 CTA 필름의 플라즈마 전압을 달리하였을 때 표면 거칠기 Ra와 Rq를 앞의 식(1)에 의해 구한 것이다. 그림에서와 같이 시간이 진행됨에 따라 roughness가 증가하다가 7분이나 9분이 지나면 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 전압이 100W일 때는 플라즈마 처리 후 7분이 경과하면

가장 그 값이 크고 150W일 때는 9분일 때 가장 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 사실은 플라즈마 처리 압력(power)에 따라 최적 처리 조건을 확인할 수 있으며, 이러한 roughness의 증가는 CTA 필름의 표면에서의 물리적인 변화에 기인할 것으로 생각된다. 또한 출력이 100W일 때 플라즈마 처리 시간이 7분이 지나면서 Ra 및 Rq roughness가 각각 1.022와 1.279에서 6.941과 8.871로 최대값이 되는데 이와 같은 결과는 CTA의 결정영역과 비결정영역 간의 플라즈마 처리에 따른 차이로 보이며 이것은 비교적 etching에 의한 영향이 CTA의 비결정영역에서 더 많이 일어난다고 예상할 수 있다.

그리고 100W와 150W에서 Ra 및 Rq의 최대값에 이르는 처리시간이 다른 것은 플라즈마 처리시간과 전압의 차이에 의한 것으로 보이는데, 즉 플라즈마 처리에서 출력이 상대적으로 약한 100W에서는 7분 이내에 표면의 비교적 작은 요철 형태의 pore가 나타나는 반면 150W의 조건에서는 형성된 요철과 굴곡이 다시 깎여나가는 과정이 일어나고 있는 것으로 생각된다. 이는 플라즈마 처리는 표면의 분해반응이고 표면에서 분해된 물질이 시료 표면에서 재흡착하는 과정이라고 생각할 수 있다. 또한 roughness 값이 최대가 된 후 다시 감소하는 것은 앞에서도 언급한 바와 같이 연속 플라즈마 장치 내에서 CTA 표면에 redeposition이 일어나기 때문으로 추측된다.

플라즈마 처리에 의한 고분자 필름의 화학적인 변화는 전보³⁾에서 이미 언급한 바와 같다.

또한 앞에서 접착성을 알아보기 위해 박리강도를 측정된 결과, 전압이 100W일 때 플라즈마 처리 후 9분에 최대값을 나타낸 반면 roughness 값은 같은

Table 1. Roughness values of the CTA film treated with Ar low temperature plasma as a function of the treatment time

Time(min.)	100W		150W	
	Ra	Rq	Ra	Rq
0	1.022	1.279	1.022	1.279
3	1.829	2.517	1.842	2.347
5	3.558	4.812	4.933	6.404
7	6.941	8.871	5.240	6.759
9	5.940	7.372	6.166	7.993
11	4.158	5.420	3.931	5.095

조건에서 7분일 때 가장 높은 값을 나타내고 있다.

이와 같은 결과는 아르곤 저온 플라즈마 처리에 의해 CTA 필름 표면에 요철이 생성되고, 결국 표면적 증가 효과를 일으키며 또 최대값에 도달 하는 시간이 서로 다른 이유는 표면 거칠기의 부착효과가 부착강도(박리강도)를 증가시키는 유일한 인자는 아니라는 것을 의미하고 있다.

3.4 접촉각

플라즈마 처리에 의한 표면에너지의 변화를 관찰하기 위해 물에 대한 표면의 젖음성을 접촉각을 측정하여 알아보았다. 접촉각의 측정은 고분자의 표면상태 변화를 간접적으로 확인할 수 있으며, 일반적으로 접촉각이 작을수록 고분자 표면의 젖음성은 우수한 것으로 알려져 있다⁷⁾. 플라즈마 처리 효과를 고려하여 플라즈마 처리 후 시간이 경과하지 않은 시료를 선택하여 플라즈마 처리시간에 따른 sessile drop의 퍼짐을 관찰하여 접촉각을 측정한 결과 Fig. 7과 같은 그래프를 얻었다.

접촉각이 감소한다는 것은 표면에너지가 증가한다는 것을 의미하고 있으며, 그림에서와 같이 시간에 따라 접촉각이 감소하여 젖음성이 증가하는데, 플라즈마 처리하지 않은 미처리 시료의 경우 물에 대한 접촉각이 60°를 넘지만 3분일 때 41°, 5분일 때 34°, 처리 후 7분에서는 27° 정도로 시간이 경과하면서 점점 감소하고 있다. 특히, 처리 후 3분만에 20° 정도의 접촉각의 감소효과는 100W의 처리에도 충분히 표면에너지를 활성화시킬 수 있는 결과라고 생각된다. 이와 같이 아르곤 플라즈마 처리에 의해 접촉각이 감소함으로써 CTA 고분자 표면이 친수화 되어 젖음성이 증가하였다. 즉 플라즈마 처리에 의해 시간이 지나면서 CTA 필름의 표면에 관능기들이 계속 생성되어 표면에너지의 물리적인 변화가 일어났음을 알 수 있다. 또한 이와 같은 결과는 앞에서 살펴본 roughness의 결과와도 잘 일치하여 표면의 조면화(roughening)가 가장 심한 7분까지 접촉각이 계속 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같은 효과는 플라즈마 etching 처리에 의해 표면에 라디칼이 생기고, 그 라디칼이 대기중에서 공기중의 산소, 질소 등과 반응하여 $-CO_2$, $-COO-$, $-O-$, $-OH-$, $-NH-$, $-NH_2$ 와 같은 친수기를 형성하면서 표면이 친수화되는 것으로도 알려져 있다³⁾. 다만 플라즈마 처리 후 7분이 지나면서 다시 접촉각이 커지는 것은 대기중에 시료를 방치하여 표면

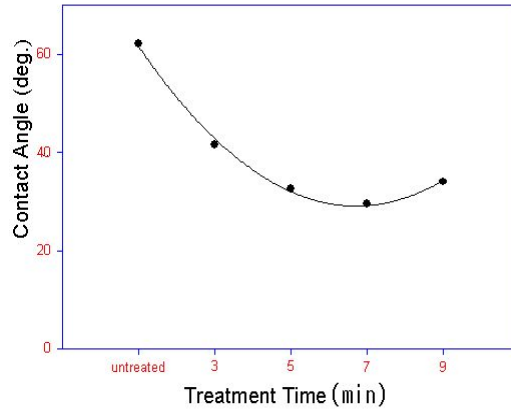


Fig. 7. Contact angle of CTA film with output power of 100W.

에너지가 감소하였다고 하기보다는 앞에서 언급한 바와 같이 표면 요철의 감소에 따른 결과로 보는 것이 더 타당하다고 생각된다. 그러나 전반적으로 최소 접촉각의 크기가 20° 보다 커서 접촉각의 감소효과가 기대한 것처럼 작은 값을 얻을 수 없었던 것은 원래 CTA 필름이 친수성 고분자이기 때문에 아르곤 플라즈마에 의한 친수기 도입에 따른 변화가 크지 않은 것으로 생각된다.

4. 결 론

요오드에 침지 시킨 편광필름은 여러 논문에서도 언급되었듯이 시간이 지남에 따라 내구성이나 약화되는데, 특히 고온 고습 하에서는 요오드의 승화성이 큰 문제점으로 지적되고 있다. 따라서 편광자인 PVA 필름을 물리화학적으로 가공하여 사용되는 것이 일반적이었지만 편광자의 양면에 부착하는 보호용 필름인 CTA 필름에 관한 연구는 아직까지 부족한 편이라 본 연구에서는 편광자는 그대로 두고 보호용 필름인 CTA 필름에 대해 방전출력과 처리시간을 달리하여 아르곤 저온 플라즈마 처리를 한 후, AFM을 이용하여 표면형상과 roughness를 관찰하였고, 박리강도와 접촉각을 측정하여 접착성을 조사하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CTA 필름을 AFM 분석한 결과 플라즈마 처리 시간이 길어지면서 표면변화를 관찰할 수 있었는데 처리 후 3분만에도 표면의 요철이 확인되었다. 이는 플라즈마 처리가 CTA 필름의 비결정 영역과 비교적 쉽게 반응하였음을 의

미하며 연속처리로 인해 더 이상 요철이 증가하지 않는 것은 이미 생성된 요철이 계속되는 플라즈마 처리로 인해 서로 겹쳐져서 중첩되거나 재배치(redeposition) 됨에 따라 요철이 완만하게 된 것으로 보인다.

2. 박리강도는 출력이 100W일 때, 플라즈마 처리 후 9분일 때 가장 크게 나타났으며, 그 이후는 감소하는 경향을 보였다. 즉, 박리강도와 AFM의 결과가 잘 일치하고 있음을 알 수 있는데, 플라즈마 처리시간과 처리압력에 따른 적절한 조건은 100W의 압력일 때는 7분의 처리시간이 요구되며, 150W의 시간일 때는 보다 짧은 처리시간이 요구됨을 알 수 있었다.
3. Roughness parameter는 Ra 값과 Rq 값 모두 시간에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었다. 표면의 거칠기가 증가함에 따라 플라즈마 처리에 따른 CTA 필름의 부착강도도 증가하는 경향을 나타내었다.
4. 물에 대한 접촉각의 크기도 처리 시간에 따라 서서히 감소하여 젖음성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 플라즈마 처리 후 7분이 되었을 때(100W) 가장 많이 감소하였으며, 이러한 결과는 roughness가 시간에 따라 증가하여 7분일 때 가장 큰 값을 나타낸 경향과 잘 일치하여 접촉성이 증가하였음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. N. V. Bhat and D. S. Wavhal, Preparation of Cellulose Triacetate Pervaporation Membrane by Ammonia Plasma Treatment, *J. Applied Polym Sci.*, **76**, 258-265(2000).
2. H. Sata, M. Murayama, and S. Shimamoto, *Macromol. Symposia*, **208**, 323-334(2004).
3. Y. M. Park, J. H. Hwang, and K. Koo, Functional Improvement of Poly(Vinyl Alcohol) Polarization Film by O₂ Low Temperature Plasma Treatment, *J. Kor. Soc. of Dyers & Finishers*, **16**, 14-21(2004).
4. E. Finot, E. Lesniewska, J. P. Goudonnet, and J. C. Mutin, Mapping the Influence of Stress on the Surface Elasticity with an Atomic Force Microscope. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2938-2940 (1998).
5. K. Koo, T. Wakida, C. I. Sul, and C. Hwan, Surface Characteristics of Sputter Etched Poly(ethylene terephthalate) and Nylon 6 Films, *J. Kor. Soc. Dyers & Finishers*, **3**, 25-33 (1991).
6. 安田武, 奥野, 高分子論文集 **38**, 701(1981).
7. K. W. Lee and S. P. Kowalczyk, "Metallization of Polymers", ACS, D. C., p.79(1990).