

정전 직접 도장법에 의한 유기 감광체의 박막 형성 및 표면 코우팅에 관한 연구

윤종태, 이상남, 구철희, 신종순*, 김애연, 이형관
(부산공업대학 인쇄공학과, *한국조폐공사연구소)

The Formation of CTL and Surface Coating for Photoconductor by Direct Electrostatic Coating.

Jong-Tae Youn, Sang-Nam Lee, Chel-Hoi Goo, Jong-Sun Sin
Ae-Yeon Kim, Hyoung-Kwan Lee
*Pusan National University of Technology,*Research Institute of KSPMC*

Abstract

Direct electrostatic coating method is simple, low cost and environmentally useful method. We was investigated on the coating of carrier transfer polymer layer on the carrier generate inorganic pigment layer using direct electrostatic coating method. The samples was obtained electrostatic deposite layer by fusing and calendering on the copper phthalocyanine. we could be found several polymer thin film shows good bond properties between film and pigment layer.

I. 서 론

현재 팩시밀리, 컴퓨터용 프린터, 칼라복사기 등은 컴퓨터와 더불어 정보 및 화상처리 장치로서 정보화 사회를 이끄는 가장 중요한 장치의 하나로 등장하였다. 이와 같은 기기들은 거의 광전도도를 가진 감광체의 electrophotography 성질을 이용하며, 현재 가장 관심의 대상이 되고 있는 감광체가 유기 감광체(organic photoconductor, OPC)이다.

OPC는 정보 및 화상처리 장치를 만들때 그 기구를 간단히 할 수 있으며, 해상력이 좋고 저렴하면서도 대량생산이 가능한 물질로 대상이 되고 있다. 또한 다양한 분자설계에 의해 여러종류의 기능을 가진 신재료의 합성이 가능하여, 현재 OPC는 감광체 생산량의 약80% 이상을 점유하고 있다. 그 중에서도 현재 가장 많이 사용되는 모델은 적층형 감광체로서 고분자물질 내부에서 carrier를 생성하지 않고, 외부에서 광의 도움을 받아 carrier를 주입하는 방법을 이용하기 때문에 기능 분리형 감광체라고도 불려진다. 적층형 감광체는 carrier(electron 또는 hole)를 발생시키는 CGL(carrier generation layer)과 carrier를 수송하는 CTL(carrier transport layer)층으로 구분되는 박막 적층형 재료를 만드는데, 박막의 제작 방법에 따라 그 electrophotography특성에 직접 영향을 받으며, 박막제작 기술은 양산시 경제적인 문제와 직결되는 부분이므로 OPC제작 공정 중에서 가장 고급 기술로 되어 있다. CGL은 CTL에 의해 보호된 구조에서만 기능이 발휘되고 마모, ozone산화등에 의한 약화도 피할 수가 있다. 적층형의 경우 CGL에 공간전하가 축적되기 쉬우므로, 그 대책으로서 0.1 μ m정도의 박막층이 이용되고 있으나, 광의 흡수 효율을 충분히 높일수 없게 된다. Figure 1은 적층형 감광체의 구조이다.

현재까지 알려진 박막제작 기술은 Table 1과 같이 대단히 많고, 각각의 장단점이 있다. 특히 많이 사용되는 CVD와 PVD법을 비롯하여 MBE, ion plating, Sputtering, Plasma법 등은 장치가 복잡하고 제작비가 많이 들며, 그 결과도 표면이 불균일하며 입자의 접착력이 낮은 단점들이 있고, spin, bar, dip coating등의 solvent 나 polymer binder를 사용하는 방법은 solvent나 binder에 의한 화학적인 영향외에도 back bone발생, 미소한 공동의 발생, 그리고 가장 문제가 되는 Photoconductor 효율감소 등의 단점이 있다. 또한 화학적 박막 제작법은 대체로

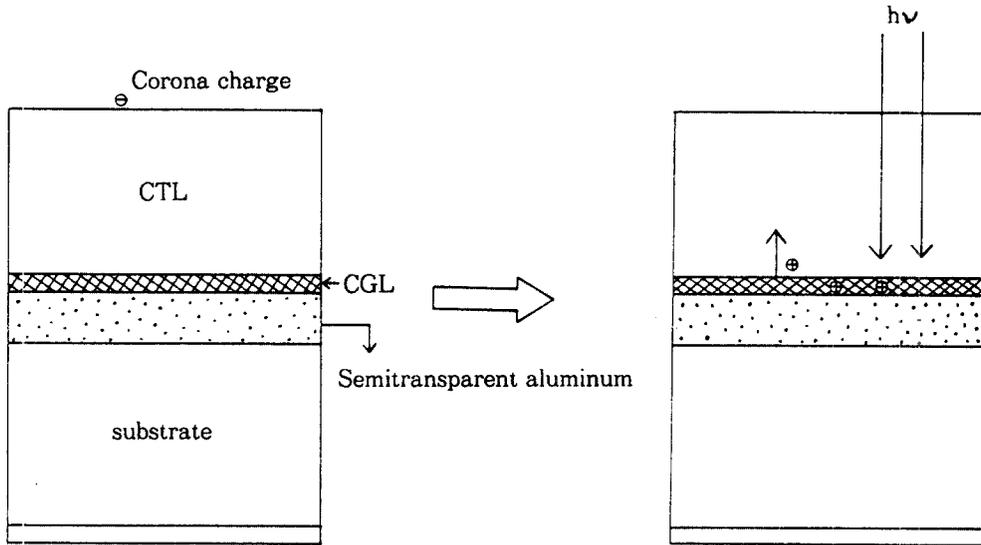


Figure 1. A layered photoconductor in which charge generation is separated from charge transport.

막 형성시에 분자의 가교반응이 일어나므로 원래 분자의 물성이 변하고, 고체가 증발되도록 고열과 고압을 가하는 등의 물리적인 방법은 분자 자체의 영향을 받지 않지만 고체막과 같은 분자 집합체가 되면, 그 중에 있는 분자의 배열상태 등이 달라지므로 새로운 물성을 나타내는 경우가 있다.

Table. 1 Deposition Technologies for thin film and coating (Bunshah,1982)

Atomistic	Particulate	Bulk	Surface
Deposition	Deposition	Coating	Modification
Electroplating	Plasma Spraying	Painting	Anodization
Electroless Plating	D-Gun	Dip Coating	Fused Salts
Vacuum evaporation	Plasma Spraying	Spraying	Sputtering
Ion Beam	Enameling	Spin Coating	CVD
Molecular Beam	Impact Plating	Weld Coating	Ion Implantation
PVD	Fusion Coating	Roll Bonding	Diffusion
Epitaxy	Thick film ink	Printing	Leaching
Spray Pyrolysis	Electrophoretic	Explosive	Peening
Ion Plating			

한편 인쇄공학 분야에서는 특수인쇄기법으로서 electrostatic printing에 관한 연구가 많이 진행되었고, 도장공업에서도 이 electrostatic coating은 현재까지 공해의 방지와 잔여물질의 회수에 의한 경비절감, 박막 상태가 균일한 점 등의 잇점 때문에 많은 연구가 되어 왔다. 특히 정전기를 이용한 정전 직접 도장법 (Direct Electrostatic Coating, DEC)은 1990년 Schmidlin등에 의해 명명된 것으로서 컴퓨터를 이용하여 digital정보를 용지에 직접 인쇄하는 비접촉식 인쇄법에서 정밀한 coating 연구가 진행되어왔으며 (Miller, 1973). 특히 최근에 다른 coating방법에 비하여 무용제에 의한 비공해성과 재료의 회수성, 장치의 간단화 등 많은 잇점이 있으므로 이용성이 높다.(Azzan, 1973).

DEC방법은 coating재료를 미세한 분말로 만들어서 전기적으로 positive또는 negative charging시키고 이 전하를 가진 분말을 직접 반대의 전하를 가진 물체에 분사한 후 열로 고착시켜서, 간단히 그리고 저렴하게 도장하는 방법을 말한다. 따라서 대전된 입자와 반대 전하를 가진 물질 사이의 정전기적 인력이 입자 부착성과 도장 재료의 균일성을 좌우하게 된다.

따라서 우리는 정전 직접 도장법을 이용하여 CTL의 박막을 제작하고, 다시 동일한 방법으로 coating처리 방법을 검토하고자 하였다. DEC방법은 제작상 간단히, 직접, 저렴하게 그리고 용제 없이(solvent free) 고분자 분말을 코팅 시킬수 있으며, polymer분말은 균일한 두께를 유지하기 위하여 fusing과 calendering공정을 거침으로서 각 층간에 계면의 상태를 양호하게 하고 불필요한 공간전하의 유입을 방지하며, 균일한 박막의 형성 및 표면의 내구성을 높일수 있는 장점이 예상된다.

실제로 이 방법은 잉크로 인쇄된 인쇄물이나 잡지 칼라인쇄물들의 표면에 물은 안료와 비히클 층의 위에 laminating하는 방법과 기타 유가증권이나 인쇄용지에 plastic coating을 한 고급 credit card제작용 등으로 이용되기도 한다.

II. 실험

2-1 실험 재료

정전 직접 도장의 실험에 사용할 수 있는 polymer는 thermoplastic성질을 가진 저렴한 고분자 분말로서, 정전기적인 특성과 장치특성 등에 적합하며, 무기안료의 혼합이 가능한 것이어야 한다. 따라서 polypropylene(PP), polyvinylchloride(PVC), polystyren(PS), polyethylene terephtalate(PET)을 시험하였으며, CTL로 가장 많이 사용되는 polyvinylcarbazol의 사용 가능성을 검토하였다. 그러나 광의 투과성이 좋은 metylmetacylate(PMMA)는 melting point(MP)가 높고 접착력이 없으므로 단독사용이 어려웠다. Polymer분말들은 미분쇄하여 cyclotron에 의해 분급된 homo ploymer로서 SEM에 의해 관찰한 결과 직경 50-60 μ m이하 정도가 되도록 하였다. Fusion에서 가장 중요한 변수가 되는 MP는 differential scanning calorimetry방법으로 직접 측정하였으며, 기타 물성은 International Critical Table(ICT)의 결과를 이용하였다.

Substrate는 알루미늄 myler필름 위에 CGL로서 Copper Phthalocyanine을 CGL로서 spin coating한 것을 사용하였다. Polymer에 혼합하는 무기 안료의 크기는 약 1-2 μ m정도로써 tween screw head를 가진 mixer에서 polymer와 혼합하였다. 그 함량은 최대 55wt%까지 가능성을 검토하였다. mixer의 혼합 속도는 120rpm, 혼합 시간은 15분, 온도는 상온 20 $^{\circ}$ C이었고 한 batch는 200g이었다.

2. 실험장치 및 방법

먼저 polymer분말들은 1-2g정도를 취하여 Xerox사의 D processor에 있는 corona 방전부에서 charging가능성을 검토하였다. Substrate는 spin coating방법으로 CGL을 만들어 주고, DEC는 시판되는 Solidspray 90 corona gun장치(Volstatic coating사 영국)를 사용하였으나, 단 hopper는 시료가 고가 재료임을 감안하여 원래 장착되었던 1kg짜리의 통을 최소량이 20-30g이 가능하도록 개조하였다. Figure2는 Solidspray 90 corona gun장치와 Xerox사의 D processor이다. 전원은 최대 80KV로서 70KV정도를 사용하여 negative charge시켰으며, 공기압은 20psi로 고정 사용하였다.

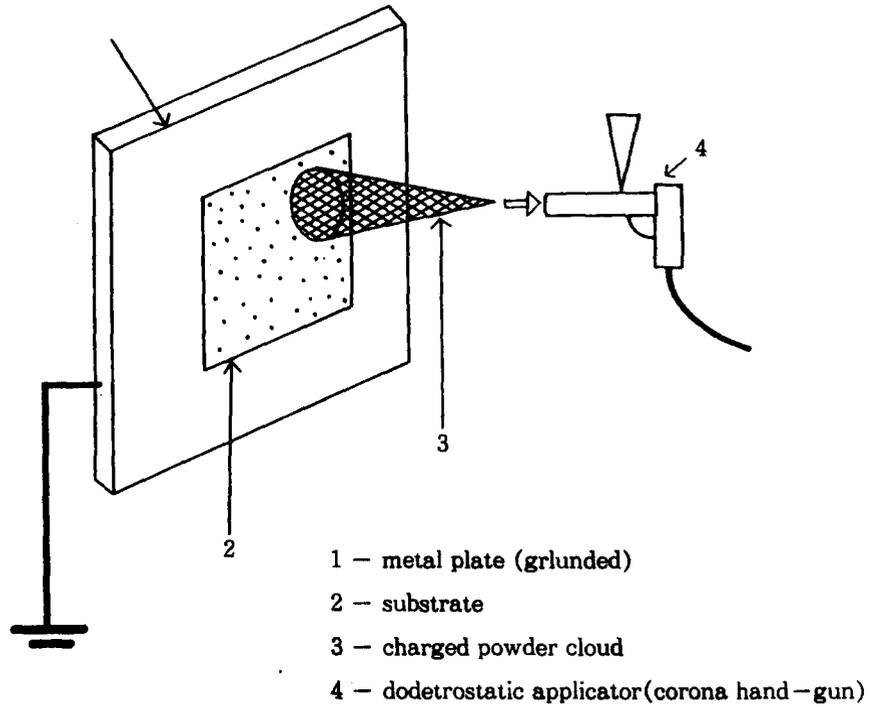


Figure 2. Solidspray 90 corona gun and electrostatic coating device.

실험방법은 polymer분말을 D processor(Xerox사 제품)의 corona방전 장치에서 미리 정전기에 대한 특성을 검토하여, 가능성이 보이면 corona gun장치에서 negative charge시켜서 접지가 된 금속판 위에 놓인 substrate에 분사시킨 후, 다시 fusing하여 제작하였으며, 그 결과를 micro slicer로 두께 1 μ 의 시료를 만들어서 SEM으로 관찰하였다. 이 때 polymer분말은 gun의 통(barrel)속으로 들어가는데, polymer는 한 batch에 20-30g을 사용하였다.

전압은 70KV를 주어 분말을 negative charging시켰는데, 분말의 charge방식은 작은 구멍(bore)이 있는 cable에 분말이 통과할 때 volstatic discharge electrode에 의해charge 되도록 한다. 이 방법은 Volstatic의 특허로 되어 있다.

Fusing과 calendering은 hot press(Caver press)를 사용했는데, 초기에는 30초 간 50psi로 압력은 50psi씩, 온도는 10℃씩 변화시켜가면서 실험하였다.

분말의 흡착 정도는 분사 전후의 substrate무게를 측정함으로써 검토하였으며, 두께는 SEM으로 관찰하였고, 표면의 피복면적비는 반사농도계에 의한 Kubelka-Monk의 식에 의해 계산하였다. 또한 박막의 접착력은 투명 테이프에 의한 방법을 사용하였고, 부착력을 보기 위한 접촉각은 Bartell방식 접촉각 측정장치를 이용하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

3-1 입도에 따른 분말 흡착특성

Electrostatic Charging과 deposition의 가장 중요한 물리적 변수는 polymer입자의 입도 (particle diameter)이며, Figure3은 입자의 크기에 대한 흡착 특성의

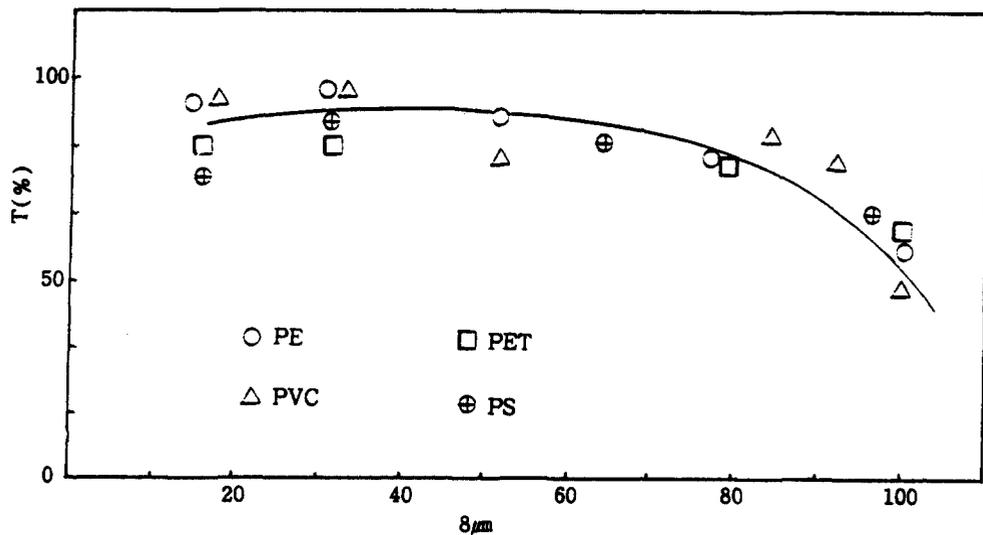


Figure 3. The amounts of polymer powder coverage on the plate as a function of average powder particle diameter.

결과이다. Polymer분말들은 대체로 직경 100 μm 이하의 크기에서는 charging이 되고 흡착 특성이 양호한 결과를 얻었다. 그러나 100 μm 이상이 되면 대체로 흡착량은 급격히 감소함을 알 수 있었으며, PP의 경우 20-30 μm 정도가 효율이 양호하였다.

3-2 흡착량과 박막 두께의 관계

Polymer분말의 흡착량은 박막의 두께와 직접 관계가 있다. 즉, 거의 대부분 박막의 두께는 분사된 polymer의 양으로 조절할 수 있다. 만일 분사된 후에 입자들이 표면 전체에 불균일하게 분사되어 피복면적비가 0.5이하일지라도 다음 조작인 fusion과 calendering에서 melt ploymer의 흐름에 의해 균일성을 유지할 수 있다. 표면의 균일성은 melt ploymer의 rheological특성과 직접관계가 있다. Melt ploymer의 rheological특성 실험은 범의가 넓은 관계로 본 실험에 포함하지 않았으나, specific volume이 약1.37 cm^3/g (ref.2.04)인 pp의 결과를 보면, 거칠기 R=0인 substrate위에 20g(부착된 인바의 량 기준)일 경우 이론적인 도포 두께는 2.74 μm 가 된다. 그러나 실제로 SEM에 의해 측정된 결과는 그보다 작은 1.8

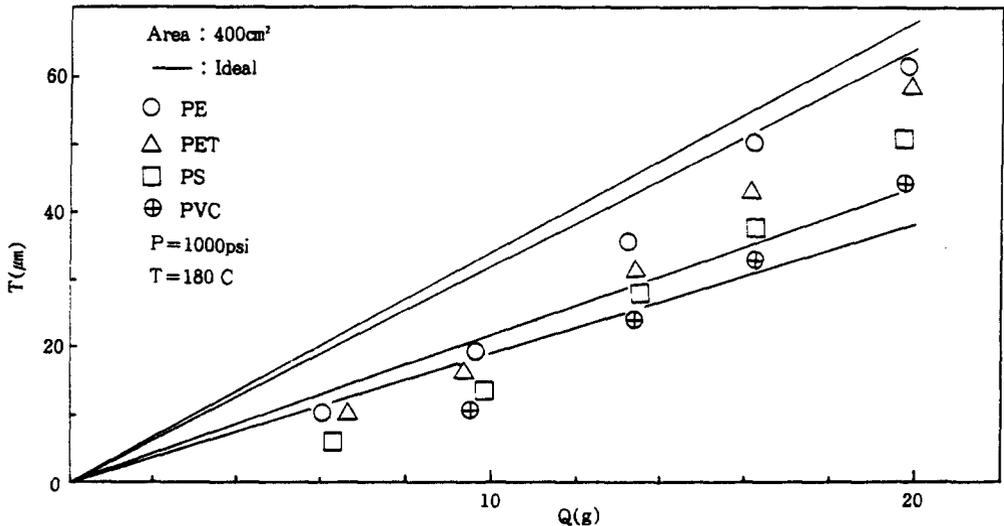
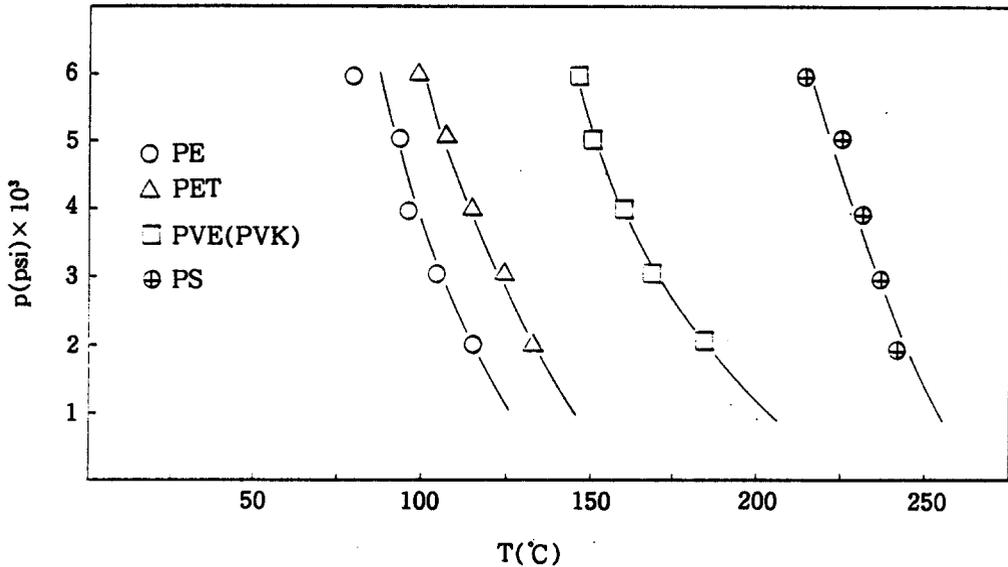


Figure 4. The film thickness as a function of amounts of poymer powder coverage at costant temperature and pressure.

$\mu\text{m}/\text{m}^2$ 정도가 적당하며, 이하의 두께가 되면 표면의 내구성이 없어지거나, 압력을 매우 높여야 되므로 박막을 균일하게 이룰 수 없고 조작 여건성 무의미 하다고 볼 수 있다.

3-3 Fusion 및 calendering

인쇄된 용지에 melt도장법, 또는 정전기에 의한 polymer분말의 분사후에 fusion에 의한 소위 FAX도장법 등은 엘리베이터 표면 등의 금속면을 도장하는 방법으로 현재 널리 사용된다. 이 방법들은 압력이 없이 polymer의 MP이상으로 온도를 높여서 fusion에 의해서만 도장 되도록 하는 방법이다. 이 방법과 비교하여 calendering에 의한 coating은 MP보다 훨씬 낮은 온도에서 박막이 형성되며, 짧은시간 내에 균일한 도막을 얻게 된다는 잇점을 발견할 수 있다. Figure5는 온도와 압력을 변화시키면서 DEC방법에 의한 박막이 형성되는 상태를 실험한 결과로서 대체로 박막은 MP보다 10°C 이하에서 제작하는 것이 적당하였다.



Figuer 5. The relationships between pressure and temperature of calendering.

3-4 무기 안료의 혼합 특성

Polymer중에 무기안료인 CaCO_3 와 BaSO_4 등을 첨가하여 분사하면 부착 특성이 현저하게 감소된다. 그 이유는 무기안료들의 MP가 높고 CGL과의 접착특성이 없기 때문이다. 이러한 무기안료의 비 접착성을 polymer가 binder의 역할을 하여 부착특성이 향상될 수 있으나, 본 실험에 사용된 재료들은 CGL과의 접착력이 좋지 않기 때문에 PP과 CaCO_3 의 경우 최대 55%정도 이내에서만 접착특성을 보였다. 피복면적비도 많은 감소를 보이며, 박막의 두께가 얇을 수록 부착 특성은 많은 감소를 보였다.

3-5 CGL과의 CTL의 접착성

Substrate위의 CGL은 Copper phthalocyanine으로서 CTL로 사용되는 polymer와 물리화적인 접착을 하겠지만, 안료와 polymer사이의 화학적인 접착력보다는 surface free energy에 의한 물리적인 접착력이 더 크게 작용할 것으로 본다. 특히 안료가 coating되어 있는 표면은 다공성 또는 불규칙성인 표면을 형성할 수 있고, 여기에 polymer가 침투 또는 확산 접착할 수 있기 때문이다. Bond strength의 실험 결과는 Table2와 같다. 그러나 알루미늄 substrate와 CGL의 부착력을 측정하기 어렵기 때문에 실제로 CTL에 사용되는 polymer와 안료의 부착력을 정확하게 측정하기는 어렵다.

Table 2. Bond strength of electrostatically coated polymer and Copper Phthalocyanine.

Sample	Bond Strength(N/m)
PVE (PVK)	108.5
PVE (SOFT)	98.8
PP	100.4
PS	80.4
PET	102.0

Table 3. The data of polymer samples in this work.

Polymer	Specific Volume(cm ³ /g)	Melting Poing(°C)
PE	1.37	137.5
PET	1.28	148.2
PS	0.84	248.0
PVE(PVK)	0.78	185.2

IV. 결 론

직접 정전도장법에 의한 유기감광체의 박막형성에 관한 실험 결과 세 가지 새로운 가능성을 발견하였다.

- (1) 간단하고 효과적인 corona charging 장치로서 박막형성이 가능하며 그 접착력도 양호한 결과를 얻었다.
- (2) Polymer의 입도 electric charging 특성, calendering 압력 등의 조절에 의해 비교적 저온에서도 coating시킬 수 있으며, 10 μ m 이상의 CTL의 제작에 적당하다.
- (3) 전자현미경의 분석결과 용제형과 바인더를 사용하는 것 보다, 박막 사이의 균일성과 상태가 매우 양호한 것을 발견하였다.

(감사의 말씀)

본 실험은 Canada McGill university의 Professor Dr. Marchessault의 실험실에서 수행하였으며, 그의 조수 Ili Saracovan의 도움으로 이루어 졌습니다. 그 분들의 도움에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. O.Amstutz,(1941): Rubber Age,49: 1(cited in: Miller 1973).
2. R.F.Avery,(1962): Tappi J.45: 5,356.
3. H.T.Azzam,(1973): in: Edited by J.L.Gordon and J.W.Prane, Plenum Press, New York,p. 207 - 224.
4. O.L.Booth,(1970); Lockwood Publishing Co., New York,p.1.
5. J.Cross,(1981): Chemistry in Britain 17:1,24.
6. A.D.Galbraith, and E.A.Kitchen,(1962): Tappe J.44:1,54.
7. C.Lauzier, and R.H.Marchessault,(1987): McGill University, Pulp and Paper Research Center (private communication).
8. R.H.Marchessault, C.J.Monasterios, and P.Lepoutre,(1990): Edited E.A.Dawes,Kluwer Academic Publishers, Netherlands,p.97 - 112.
9. R.L.Melton, R.C.Benner, and A.P.Kirchener,(1940): U.S.pat.2,187,624(cited in: Miller 1973).
10. E.P.Miller,(1973) Edited by A.D.Moore, John Wiley and Sons, New York, p.250 - 280.
11. R.B.Reif,(1955): Tappi J. 38: 10,607.
12. C.E.Rogers,(1967): Edited by: R.H.Marchessault, and C.Skaar, Syracuse University Press, Syracuse, p. 463 - 490.
13. S.Singh,(1981): IA - 17: 1,121.
14. S.Singh, J.F.Hughes, and A.W.Bright,(1979): Edited by: J.Lowell,Institute of Physics, Bristol,p. 17 - 25.
15. S.Singh, B.C.O'Neil, and A.W.Bright,(1978): J. of Electrostatics,4,325.
16. 李相南, 尹種太, 金成根, 韓國印刷學會誌, 8,11 (1990).