DLC(Diamond-Like Carbon) 코팅에 의한 오목 폴리머인쇄판의 내구성 및 인쇄 품질 특성

유한솔 · 김준형* · 문경일* · 황택성**,[†] · 이혁원
한국조폐공사, *한국생산기술연구원, **충남대학교

Characterization of Plate Wear and Printing Quality of Concave Polymer Printing Plate Prepared by Diamond-Like Carbon Deposition Conditions

Han-sol Yoo, Jun-Hyung Kim*, Kyoung-Il Moon*, Taek-Sung Hwang**,[†] and Hyok-won Lee

KOMSCO, 54 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-713, Korea

*KITECH, 7-49 Songdo-dong, Yeonsoo-gu, Incheon Metropolitan City, Korea

**Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(2012년 9월 25일 접수 : 2012년 10월 4일 최종수정 : 2012년 10월 4일 채택)

Abstract Diamond-like carbon (DLC) films have been widely used in many industrial applications because of their outstanding mechanical and chemical properties like hardness, wear resistance, lubricous property, chemical stability, and uniformity of deposition. Also, DLC films coated on paper, polymer, and metal substrates have been extensively used. In this work, in order to improve the printing quality and plate wear of polymer printing plates, different deposition conditions were used for depositing DLC on the polymer printing plates using the Pulsed DC PECVD method. The deposition temperature of the DLC films was under 100°C, in order to prevent the deformation of the polymer plates. The properties of each DLC coating on the polymer concave printing plate were analyzed by measuring properties such as the roughness, surface morphology, chemical bonding, hardness, plate wear resistance, contact angle, and printing quality of DLC films. From the results of the analysis of the properties of each of the different DLC deposition conditions, the deposition conditions of DLC + F and DLC + Si + F were found to have been successful at improving the printing quality and plate wear of polymer printing plates because the properties were improved compared to those of polymer concave printing plates.

Key words diamond-like carbon films, PECVD, oleophobic, printing plate, polymer.

1. 서 론

인쇄기술은 일정한 판면에 잉크를 묻혀 피인쇄체에 옮겨 문자나 그림 등을 다수 복제하는 기술이다. 인쇄품질은 인쇄 5대 요소인 원고, 인쇄판, 인쇄기, 피인쇄체, 인쇄잉크가 유기적으로 연결된 종합적인 결과물로 나타나게 된다. 특히, 인쇄판은 인쇄물의 정밀도를 결정할 뿐만 아니라 인쇄품질, 생산성, 제조단가에 직접적인 영향을 미치고 있어, 계속적인 인쇄판의 성능향상이 요구되고 있다. 본 논문에서 논의되는 폴리머인쇄판은 평판인쇄, 오목판인쇄, 볼록판인쇄, 공판인쇄 방식 중 오목판인쇄 방식에 해당되며, 일반적으로 그라비어, 그라비어-옵셋, 요

판인쇄에서 타각, 기계조각, 레이저조각, 에칭, 전주방식을 사용하여 금속 재질에 오목 패턴을 형성하는 방법으로 오목인쇄판을 사용하고 있다. 오목인쇄판은 움푹 파여있는 패턴 부분을 이용하는 인쇄방법으로 인쇄판에 잉크를 묻힌 후 파이지 않은 부분에 묻은 잉크를 Blade에 의해 제거하는 방법을 이용함에 따라 잉크의 닦음(wiping) 성능이 인쇄품질과 밀접한 관련이 있다.^{1,2)} 하지만, 오목인쇄판 제조비용은 복잡한 공정으로 인해 증가되는 문제점이 있어, 제조공정이 상대적으로 단순한 폴리머 소재의 오목인쇄판 적용성에 대해 다루고자 한다. 적용 대상인 폴리머소재의 경도는 Hv 45, 마찰계수는 0.41, 거칠기(Ra)는 0.22 nm, 물에 대한 접촉각은 61°, 오일에 대한 접촉각은 19°의 특성을 보이고 있다. 오목인쇄판은 인쇄과정 중 잉크찌꺼기, 지분 및 이물질 등이 인쇄 장치 impression cylinder에 의해 인쇄 하중이 인가하게 되어

[†]Corresponding author

E-Mail : tshwang@cnu.ac.kr (T. -S. Hwang)

표면 마모 및 미세 크랙이 발생되고, 인쇄공정에서 인쇄판 표면의 마모, 스크래치 및 크랙 부분에 잉크가 잔류하게 되며, 불필요한 잔류잉크는 피인쇄체에 전이되어 인쇄불량의 주요 원인이 된다. 아울러, 오목인쇄판은 낮은 마찰계수, 높은 경도, 잉크와의 소유성이 필요하지만, 적용대상인 폴리머인쇄판은 높은 마찰계수, 낮은 경도 및 잉크와의 친유성이 있어 폴리머인쇄판을 오목판인쇄에 적용하기에는 성능이 미흡하다. 이에 따라, 폴리머인쇄판 표면을 제외한 부분의 물리, 화학적 변형 없이 성능 향상을 위해서는 표면코팅이 가장 효율적인 방법이며, 기재의 표면코팅은 TiN, CrN, DLC 등 다양한 코팅이 산업적으로 적용되고 있으나, DLC 코팅은 TiN, CrN 코팅에 비해 경도, 내마모성, 마찰계수, 공정조건, 평활도의 장점과 폴리머에 대한 적용성이 우수하여 DLC 코팅 방법을 선택하였다.

DLC 박막 특성은 sp^1 , sp^2 , sp^3 결합이 다양하게 혼합된 비정질상의 고상 탄소물질의 하나로 높은 경도, 높은 내마모성, 낮은 마찰 계수 등 물리, 화학적 안정성이 우수한 특성을 나타내는 동시에 60~150°C의 저온 공정 온도에서 합성이 가능한 경질 코팅 재료이다. 비정질의 탄소 필름의 합성표면은 수백~수십 Å 미만의 균일한 평활도를 가지고 있다.^{3,6)} 특히, 폴리머 소재에 DLC 코팅을 적용할 경우 폴리머 특성 중 고무(rubber) 표면의 마찰(tribological) 특성 개선에 효과적임이 보고되고 있다.^{7,8)} 이러한 특성을 바탕으로 종이, 폴리머, 금속 및 세라믹 등 다양한 소재에 기능성 박막 소재로 적용할 수 있는 재료이다.^{3,9)} 특히 최근에는 F, N, B, Si 등의 첨가를 통해 DLC의 고온 안정성, 소수성, 기계적 물성을 더욱 향상시키기 위한 연구가 진행 중이다.¹⁰⁻¹⁷⁾ DLC 코팅은 제조 공정 조건에 따라 sp^1 , sp^2 , sp^3 결합의 비율이 달라지며, 이러한 비율의 차이에 따라 마찰계수, 거칠기, 경도 등과 같은 물리적 성능에 의한 내구성 차이와 gas의 종류에 따른 기재의 접촉각을 변화시킬 수 있다고 알려져 있다.^{14,15,18)} 하지만, DLC 코팅은 우수한 물성을 가지고 있지만 표면에서 높은 압축 잔류 응력을 가지고 있어 기판과 접착력이 나쁜 경우 박리되는 현상이 관찰되고 있다.^{19,20)} 아울러 현미경적 수준에서 폴리머와 DLC는 구조적인 차이가 있다. 특히, 부드러운 물질(즉, 폴리머)과 강한 재료(즉, DLC)의 합성물(composites)의 경우에는 복합적인 물리적 거동을 보이고 기계적 tension에 의해 변형이 된다고 한다. 이때 fracture 특성은 DLC 필름과 폴리머 기재 사이의 물리, 화학적 특성에 의해 좌우된다고 보고되고 있다.^{8,21)}

본 연구에서는 DLC 특성을 활용하여 폴리머인쇄판 표면에 DLC 코팅을 적용하여 내마모성, 경도 등 물리적 특성을 향상시키는 동시에 친유성의 폴리머인쇄판의 특

성을 소유성으로 개질하여 인쇄 시 표면에서의 잉크의 제거를 용이하게 한다면 오목인쇄판으로서 폴리머 소재의 적용이 가능 할 것으로 판단된다. 이를 위하여 증착 조건에 따라 형성된 DLC 코팅 오목 폴리머인쇄판이 인쇄재료의 필요조건인 내구성과 인쇄품질에 미치는 영향을 DLC 코팅품의 경도, 마찰계수, 거칠기, 접촉각 특성 및 인쇄품질 비교 실험을 통하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 폴리머인쇄판 분석

오목인쇄판으로 사용하고자 선정된 폴리머인쇄판의 손상을 방지를 위한 공정 가용온도를 확인하기 위해 유리전이온도(Tg: glass transition temperature) 및 폴리머 소재의 성분분석을 측정하였다. 유리전이온도는 시차 열분석기(DSC, SETARAM Labsys)를 사용하여 250°C까지 15°C/min 속도로 상온에서 온도를 증가시켜 진행하였다. 아울러, 폴리머 소재의 성분분석은 적외선 분광 분석기(FT-IR, Thermo Continuum)를 사용하여 ATR(attenuated total reflection) 조건으로 성분을 분석하였다.

2.2 DLC 코팅 방법

Pulsed DC PECVD 법을 이용하여 a-Si:C:H 중간층막과 DLC(a-C:H:X)막을 상온에서 기판에 전압을 인가하여 성막한 후 막의 젖음성 개선 및 표면 반응성을 최소화하기 위해 Ar가스 및 C₂H₂ 그리고 TMS(Tetra Methyl Silane), CF₄ 가스를 이용하여 성막을 실시하였다. 오목 폴리머인쇄판 표면에 형성된 DLC 코팅품의 물성 비교를 위해 증착조건에 따라 Fig. 1과 같은 구조의 DLC 코

Fig. 1. Schematic diagram of DLC coating layers of the polymer plate.

Table 1. Different deposition conditions of DLC coatings.

Substrate	Interlayer Thickness(μm)	Deposition condition	DLC Thickness(μm)
Polymer plate	0.5	Pure DLC	1.5
	0.5	DLC+F(C ₂ H ₂)	1.5
	0.5	DLC+Si(C ₂ H ₂)	1.5
	0.5	DLC+F+Si(C ₂ H ₂)	1.5

팅층이 형성된 시료를 제작하였다. DLC 코팅전 전처리 공정으로 세정 및 표면처리가 수반되었다. DLC 코팅층의 밀착력의 증가를 위하여 PECVD 공정에서 Si(Tetra Methyl Silane)을 증착층으로 도입하였으며, 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

2.3 폴리머 인쇄판 DLC 코팅 물성평가

2.3.1 경도 측정

DLC 코팅품의 경도 및 탄성계수의 기계적 물성은 Nano-indentation법을 활용하여 측정하였다. 제조된 DLC 코팅품에 대하여 나노인덴터(Nano-Hardness Tester, USA)를 사용하여 DLC 코팅품의 기계적 물성을 평가하였다. 시험품의 물성 측정은 증착조건에 따른 각 DLC 코팅품에 대하여 이들 측정의 신뢰성을 평가하기 위해, 10회 반복 측정한 후 평균을 구하였다.

2.3.2 표면 조도 측정

3차원 표면 형상측정기(IFM: Infinite Focus Microscope, Alicona)를 이용하여 증착 조건에 따라 제조된 DLC 코팅품의 표면을 200배의 확대배율로 DLC 코팅품의 표면 거칠기를 측정하였다. 이들 측정의 신뢰성을 평가하기 위해, 임의 선정된 3곳의 측정부위를 3회 반복 측정한 후 평균을 구하였다.

2.3.3 마찰 마모 측정

DLC 코팅품의 내마모성 특성평가는 Ball-on-disc법과 왕복동식 마찰 마모 시험법을 사용하였다. Ball-on-disc 시험은 SUJ₂ 볼을 상대재로 사용하여 5 N의 하중으로 100 mm/s, 300 m 거리에 대하여 진행하였다. 또한 실제 인쇄 공정에서 발생하는 인쇄 잉크 딱음과정과 비슷한 경계 윤활조건의 왕복동식 마찰 마모 시험기를 이용하여 대상 폴리머 인쇄판과 DLC 코팅품의 마찰특성을 비교 분석하였다. 상대재는 실제 인쇄환경에서 잉크를 제거하기 위한 polymer wiping blade를 채택하였으며, 실험조건은 상온에서 하중을 50, 100 N으로 늘려가면서 진행하였다.

2.3.4 접착각 측정

증착조건에 따른 DLC 코팅품의 소수성(Oleophobic) 및 소수성(Hydrophobic)을 확인하기 위해 접착각 측정기(Phoenix 300 Touch, SEO)를 사용하였다. 인쇄 잉크는 잉크제, 안료, 오일, 용제 등이 혼합물 형태로 구성되어 있어 인쇄 잉크의 접착각 측정이 어려우며, 측정 결과의 변별력이 떨어지기 때문에 잉크 구성 성분 중 혼합 지방산인 Dehydrated castor oil fatty acid(DCOFA)를 증착조건에 따른 DLC 증착품의 소수성을 측정하기 위한 비교 물질로 사용하였다. 접착각 측정 방법은 CCD 카메라가 장

착된 접착각 측정 분석기를 사용하여 Static sessile drop 방법으로 20 μ l의 Distilled water와 DCOFA를 사용하여 시료를 측정하였다. 단일 접착각 측정의 정확도는 약 $\pm 0.5^\circ$ 이다.

2.3.5 인쇄 품질 비교

증착조건에 따른 DLC 증착품의 인쇄 품질 평가를 위해 시험용 인쇄기를 활용하여 인쇄 품질 비교 시험을 진행하였다. 동일한 잉크, 피인쇄체 및 인쇄 조건으로 실험을 진행하였다. 인쇄 품질 비교를 위하여 각 DLC 증착품에 대한 인쇄물의 측정 영역은 동일하였으며, 광학현미경 및 IFM을 사용하여 인쇄 후 동일 측정 영역의 인쇄물의 선예성, 비화선부의 잉크 묻음 정도, 인쇄물의 선폭 재현율 및 잉크 축적 높이를 측정하여 증착조건에 따라 상대 비교를 통해 인쇄 품질을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리머인쇄판 분석 결과

DLC 코팅 공정에서 폴리머 소재의 가용 공정 온도를 확인하기 위해 유리 전이온도(Tg)를 측정하였다. DSC 분석 결과 Fig. 2과 같이 폴리머 소재는 유리전이 온도(Tg) 거동을 나타내고 있으며, 250°C까지 15°C/min 속도로 상온에서 온도를 증가시킨 결과 측정된 Tg는 약 97.7°C였다. 결국 폴리머 인쇄판의 손상을 방지하기 위해서는 코팅 공정을 100°C이하에서 진행시켜야 할 것으로 판단되었다. 아울러, Fig. 3은 폴리머인쇄판 성분분석 결과로 723 cm^{-1} C=O bending, 1377 cm^{-1} C-N stretching, 1720 cm^{-1} C=O symmetrical stretching, 1775 cm^{-1} asymmetrical stretching이 관찰되어 주요성분이 Polyimide 계열임을 확인하였다.

Fig. 4는 SEM 및 광학현미경을 활용하여 미세홀이 표면층 분포되어 있는 폴리머인쇄판과 실험에 사용된 패턴

Fig. 2. DSC trace pattern of the polymer plate.

Fig. 3. FT-IR pattern of the polymer plate.

Fig. 4. Surface SEM image of the polymer plate(Left), Optical image of the polymer plate patterned by Fiber YAG laser(Right).

이 형성된 폴리머인쇄판을 보여주고 있으며, 오목 패턴 형성방법은 폴리머인쇄판 20 cm × 20 cm의 크기에 50 W, Fiber YAG Laser를 활용하여 약 1000 μm의 선폭, 약 50 μm의 깊이를 가지는 오목 숫자와 문자 패턴을 형성하였다.

3.2 DLC 코팅품 물성 평가 결과

3.2.1 DLC 박막의 표면, 단면 및 거칠기 관찰

Fig. 5(a)는 표면처리를 하지 않은 폴리머인쇄판의 표면을 보여주고 있다. 폴리머인쇄판은 슬릿코팅(slit coating) 공정에 의해 제조되었으며, 제조시에 발생한 불규칙적이고 부분적으로 오목하게 파인 미세 홀 표면이 관찰되었다. 반면, DLC 코팅층의 형성 이후, 미세 홀의 분포는 상당부분 줄어들었으며, 사용 가스의 종류에 따라 Fig. 5(b)~(e)에서 보이듯이, 가스 종류에 따라 표면 조직의 변화와 조도의 변화가 관찰되었다. SEM 및 3차원 표면 형상측정기(Infinite Focus Microscope, IFM)를 이용하여 박막의 표면 상태와 표면 거칠기를 측정하였다. Fig. 6에서 나타난 것과 같이 본 연구에서 아세틸을 이용하여 제작된 DLC(C_2H_2)+F의 거칠기가 약 0.085 nm으로 가장 우수하였다. 측정 결과 증착조건에 따른 시료별 표면 거칠기는 DLC 코팅을 하지 않은 폴리머인쇄판에 비해 거칠기가 향상되었음을 보이고 있다. 코팅전 약 0.22 nm의 거칠기를 가지고 있는 폴리머인쇄판 표면에 pours한 미세 홀이 존재하였으나 약 2 μm의 두께의 DLC 코팅층이 형성됨에 따라 미세 홀을 덮어 폴리머인쇄판의 거칠기를 향상 시키는 것으로 추정된다. 이러한 DLC 코팅층의 형성으로 인한 거칠기 향상으로 인쇄 시 wiping에 의한 잉크 닦임이 개선되어 비화선 부위 인쇄물의 잉크 묻음 현상을 향상 시킬 것으로 판단되었다.

Fig. 7은 증착조건에 따른 DLC 코팅품의 단면을 경면 연마한 후 관찰한 단면 구조이다. 전반적으로 폴리머인쇄판 표면에 DLC 코팅막 약 1.5 μm, 중간층의 Si 접합층 약 0.5 μm이 형성되었음을 확인할 수 있으며, 모든 DLC

Fig. 5. Surface SEM image of DLC coatings from different deposition conditions. (a) Raw polymer plate, (b) DLC(C_2H_2), (c) DLC+F(C_2H_2), (d) DLC+Si(C_2H_2) and (e) DLC+Si+F(C_2H_2).

Fig. 6. Comparison of surface roughness of DLC coatings from different deposition conditions.

코팅막에서 기재와 경계면에서의 깨짐 및 갈라짐은 관찰되지 않고 있어 DLC 코팅층과 폴리머와의 밀착력은 우수할 것으로 사료되었다.

3.2.2 DLC 박막의 결합구조 변화

증착조건에 따른 폴리머 DLC 코팅층의 결합구조 변화에 대한 조사를 실시하였다. Fig. 8은 스펙트럼을 가우시안 Fitting 프로그램을 통하여 분석한 결과로 폴리머 인쇄판은 불규칙한 스펙트럼이 나타났다. 증착조건에 따른 DLC 코팅층은 모두 전형적인 PECVD에 의한 DLC 코팅층의 스펙트럼이 나타났으며, Pure DLC막의 경우 G 피크의 위치는 1541 cm^{-1} 이었고 G와 D 피크세기의 상대적인 비인 $I(D)/I(G)$ 가 0.43이었다. 또한 DLC+Si, DLC+F, DLC+Si+F의 G 피크 위치가 1492 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} , 1529 cm^{-1} 의 값을 나타내었다. 증착조건에 따른 G와 D 피크세기의 상대적인 비인 $I(D)/I(G)$ 를 살펴보면, DLC+F는 0.47, DLC+Si, DLC+Si+F는 0.2와 0.19로 나타났으며, DLC+Si, DLC+Si+F의 경우 Pure DLC 보다 $I(D)/I(G)$ 값이 적어 G 피크의 위치 이동이 Graphite 위치로 점차적으로 이동하여 Si 및 F 첨가에 의한 Graphite화가 되어가는 것을 알 수 있었다.

3.2.3 DLC 박막의 접착각 측정 결과

잉크 오일 및 물과 DLC 코팅층 표면부의 반응성의 차이에 따른 상관관계를 확인하고자 접착각 측정을 진행

Fig. 7. Cross sectional SEM images of DLC coatings from different deposition conditions. (a) DLC(C_2H_2), (b) DLC+F(C_2H_2), (c) DLC+Si(C_2H_2) and (d) DLC+Si+F(C_2H_2).

Fig. 8. Raman spectra of DLC deposited polymer plate. (a) The Raman Shift of DLC film and (b) "G peak" position shift and $I(D)/I(G)$ ratio.

Fig. 9. Contact angle of DLC coatings from different deposition conditions. (a) Water contact angle and (b) oil contact angle.

하였다. 증착조건에 따라 제조된 DLC 코팅품과 폴리머 인쇄판의 물 및 오일에 대한 접촉각 특성을 알아보려고 하였다. Fig. 9(a)를 보면 폴리머인쇄판의 물에 대한 접촉각은 61°로 측정되었으며, DLC+F에서 116°로 가장 높은 값을 나타내었다. Pure DLC, DLC+Si, DLC+Si+F의 경우 70°, 77°, 100°의 값을 나타내어, 폴리머인쇄판보다 높은 소수성을 나타내었다. 또한 잉크에 사용되는 dehydrated castor oil fatty acid(DCOFA)를 사용하여 DLC 코팅 조건에 따른 소수성을 확인하고자 하였다. 측정결과 Fig. 9(b)에서 보듯이 폴리머인쇄판의 접촉각의 경우 19°로 측정되었으며, DLC+F에서 35°로 가장 높은 값을 나타내었다. Pure DLC, DLC+Si, DLC+Si+F의 경우 19°, 24°, 26°의 값을 나타내었으며, Pure DLC를 제외하고는 물에서 측정한 결과와 비례하는 값을 얻었다. 따라서 폴리머인쇄판보다 DLC 코팅을 한 제품에서 소수성 및 소수성이 향상된 결과를 나타내었다. 이러한 결과를 통해 DLC 막에 Si 및 F 첨가한 코팅층에서 우수한 마찰 특성이 예상되었다.

3.2.4 DLC 박막의 경도측정 결과

증착조건에 따른 DLC 박막의 경도값의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. DLC 코팅품의 경도측정을 위한 나노인덴테이션의 측정 조건은 5 mN의 하중에 5 mm 간격으로 15×3의 격자형태로 압입하여 실험하였다. 단일의 압입 시험은 5초(1 mN/sec) 동안 압입, 2초 동안 5 mN의 압입 하중을 유지, 다시 5초(-1 mN/sec) 동안 압입을 제거하는 하중제어모드(Load control mode)에서 시행되었고 각 압입점에서 얻은 하중-변위 곡선에서 경도값을 구하였으며 결과를 Fig. 10에 정리하였다. 측정결과 DLC 코팅을 하지 않은 폴리머인쇄판의 경도는 Hv 45로 측정

Fig. 10. Mechanical hardness of DLC coatings from different deposition conditions and polymer plate.

되었다. 반면 DLC 코팅을 한 폴리머인쇄판의 경도는 증착조건에 따라 Pure DLC의 경우 Hv 1166로 가장 높은 값을 나타내었으며, DLC+Si, DLC+F, DLC+Si+F의 경우 Hv 971, Hv 863, Hv 706으로 측정되었다. 일반적으로 PECVD공정으로 제조된 DLC 코팅의 경우, 1500~2500 Hv의 경도를 가지나 경도가 매우 낮은 폴리머 기판에 적용함에 따라 1/2~1/3 수준까지 낮아진 결과를 보였다. 하지만 DLC 코팅을 통해 폴리머인쇄판의 경도보다 10~20 배 이상 크게 향상되어 인쇄과정 중 잉크찌꺼기, 지분 및 이물질에 의한 인쇄판 표면의 마모, 스크래치 및 크랙 현상은 개선될 것으로 판단되었다.

Fig. 11. Comparison of friction coefficients of DLC coatings in (a) dry and (b) oil condition.

Fig. 12. Optical photographs of wear tracks of DLC coatings from different deposition conditions. (a) Polymer plate(Dry), (b) Pure DLC(Dry), (c) DLC+Si(Dry), (d) DLC+F(Dry), (e) DLC+Si+F(Dry), (f) Polymer plate(Oil), (g) Pure DLC(Oil), (h) DLC+Si(Oil), (i) DLC+F(Oil) and (j) DLC+Si+F(Oil).

3.2.5 DLC 박막의 마찰 마모 측정 결과

DLC 코팅품의 내마모성 특성평가는 Ball-on-disc 법을 이용하여 5 N의 하중으로 100 mm/s, 300 m 거리에 대하여 진행하였으며 그 결과를 Fig. 11에 정리하였다. 마찰계수는 건식환경과 윤활환경에서 측정하였으며, 윤활환경은 잉크에 사용되는 dehydrated castor oil fatty acid (DCOFA) Oil을 사용하였다. Fig. 11에서 보듯이 건식환경에서 마찰계수 측정결과 폴리머인쇄판은 0.41, Pure DLC, DLC+F, DLC+Si+F는 0.35, 0.16, 0.18로 나타났으며, 조도가 가장 우수하였던 DLC+Si 조건에서 0.13으로 가장 좋은 마찰 특성을 나타내었다. 윤활환경에서 마찰계수 측정결과 폴리머인쇄판은 0.16의 값을 나타내었으며, DLC 코팅층의 경우 거의 비슷한 0.1, 0.09, 0.1, 0.09의 마찰 계수를 보였으나 F가 첨가된 DLC+F, DLC+Si+F의 코팅층에서 약 10% 정도 우수한 윤활 특성을 보이는 것으로 나타났다. DLC 코팅에 의한 내마모 특성에 대한 우수성을 보여주는 데이터로서 Fig. 12의 마모

트랙 사진에서 보듯이 판 자체의 경도가 낮았던 폴리머 인쇄판 마모 폭이 약 370~494 μm 로 매우 넓었으며, 건식환경과 윤활환경에서 마모 실험 중 완전히 박리되는 결과를 나타내었다. 반면 경도가 10~20 배까지 상승된 DLC 코팅품의 경우 윤활환경에서 마찰계수도 0.09~0.1로 우수하였고 마찰 실험후 마찰 트랙의 폭도 약 50~100 μm 으로 측정되어, 매우 우수한 내구성 결과를 보이는 것으로 나타났다.

실제 인쇄 과정에서 발생하는 잉크 딱음과정과 비슷한 경계 윤활조건인 왕복동식 마찰 마모 시험기를 이용하여 조건별 polymer wiping blade에 대한 특성평가를 진행하였으며 그 결과를 Fig. 13에 정리하였다. 이때, 상대적으로 polymer wiping blade를 사용하여 폴리머인쇄판에 증착된 DLC 코팅 조건에 따른 마찰계수를 비교하여 나타내었다. 실험방법은 상온에서 하중을 50, 100 N으로 늘려가면서 진행하였으며, 실험 결과 폴리머인쇄판의 경우, 50 N에서는 0.31의 마찰계수를 나타내다가 하중이

Fig. 13. Comparison of friction coefficients with polymer wiping blade in reciprocating friction wear tester; (a) 50N and (b) 100N.

100 N까지 증가하면서 0.195의 마찰계수를 나타내었다. 반면, Pure DLC, DLC+Si, DLC+F, DLC+Si+F 경우 50 N에서는 0.24, 0.16, 0.138, 0.188로 나타났으며 하중이 100 N까지 증가하였을 때 0.19, 0.15, 0.02, 0.177로 감소하였다. 결국, 실제 인쇄환경과 비슷한 조건에서 진행된 윤활마찰 실험에서 저하중에서는 전체적으로 DLC 코팅층의 우수한 마모, 마찰 특성이 확인되었으며 하중이 증가함에 따라 F가 첨가되어 소수 특성이 가장 우수하였던 DLC+F 코팅에서 뚜렷한 마찰 계수의 향상이 관찰되었다. 이로써 F 첨가된 DLC+F 코팅층이 인쇄환경에서 가장 우수한 닙음 품질을 보일 것으로 예상되었다.

3.3 DLC 코팅품 인쇄 품질 비교

증착조건에 따라 형성된 DLC 코팅 인쇄판이 인쇄 시 인쇄물의 품질에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 인쇄 품질 평가를 위해 오목판 인쇄 시험을 수행하였으며, 동일한 인쇄조건으로 동일 영역의 인쇄물의 선예성, 비화선부 잉크 묻음, 잉크 번짐, 선폭 재현을 및 잉크 축척 높이를 측정 및 관찰하였다. 인쇄 재현성 평가를 위해 Fig. 14와 같이 동일 영역의 선폭을 측정하였다. Table 2는 증착조건에 따른 인쇄물의 선폭 및 축척 잉크 높이의 측정 결과이다. 폴리머인쇄판과 증착 조건에 따른 DLC 코팅품의 인쇄시험결과와 잉크 축척 높이 및 인쇄물 선폭의 치수 편차는 크게 차이가 나지 않음을 확인하였다. 하

Fig. 14. 'A' patterned plate (a), print of 'A' (b), '1' patterned plate (c) and print of '1' (d).

지만, Table 3에서 보이는바와 같이 폴리머인쇄판에 의한 인쇄물의 경우 비화선부 잉크 묻음, 화선부 인쇄 선예성 떨어짐 및 잉크번짐이 관찰되었다. 그러나 Pure DLC 및 DLC+Si에서는 잉크묻음 및 잉크번짐이 폴리머인쇄판의 인쇄물에 비해 개선되었음이 확인되었으며, 특히, DLC+F 증착은 인쇄물의 비화선부 잉크묻음, 화선부 인쇄 선예성 및 잉크번짐이 양호하여 실험시료 중 인쇄품질이 가장 우수한 것으로 판단된다. 폴리머인쇄판에 비해 DLC+F 조건에서의 마찰계수, 오일에 대한 소수성

Table 2. The line width of prints and height of accumulated ink with DLC coatings from different deposition conditions.

Deposition condition	Width of 'A'print(μm)	Width of '1'print(μm)	Height of accumulated ink of 'A'(μm)	Height of accumulated ink of '1'(μm)
polymer plate	730	1026	31.15	35.69
DLC(C_2H_2)	726	1019	34.64	29.87
DLC(C_2H_2)+SI	723	997	27.87	36.57
DLC(C_2H_2)+F	728	1008	29.35	31.51
DLC(C_2H_2)+SI+F	729	1000	34.47	36.57

Table 3. Comparison of print quality of prints with DLC coatings from different deposition conditions.

Deposition condition	Print of 'A'	Print of '1'	Quality of print
polymer plate			<ul style="list-style-type: none"> - line sharpness : low quality - smudged ink : low quality - scumming tinting : low quality
DLC(C ₂ H ₂)			<ul style="list-style-type: none"> - line sharpness : middling quality - smudged ink : middling quality - scumming tinting : middling quality
DLC(C ₂ H ₂)+SI			<ul style="list-style-type: none"> - line sharpness : good quality - smudged ink : middling quality - scumming tinting : good quality
DLC(C ₂ H ₂)+F			<ul style="list-style-type: none"> - line sharpness : good quality - smudged ink : good quality - scumming tinting : good quality
DLC(C ₂ H ₂)+SI+F			<ul style="list-style-type: none"> - line sharpness : good quality - smudged ink : good quality - scumming tinting : good quality

및 DLC 코팅에 의한 거칠기가 향상되어 DLC 코팅을 하지 않은 폴리머인쇄판에 비해 인쇄품질이 향상된 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 폴리머인쇄판 표면의 DLC 코팅 및 개질을 통해 폴리머인쇄판의 내구성 및 인쇄품질에 대한 영향을 고찰하여 오목인쇄판으로써 폴리머 소재의 적용성을 알아보고자 하였다. 폴리머인쇄판의 표면에 Pulsed DC PECVD 법 방법을 적용하여 증착조건에 따른 DLC 코팅을 하였으며, 이에 따른 DLC 코팅 폴리머인쇄판의 내구성 및 인쇄품질 평가 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) DLC 코팅층 적용에 따른 표면 거칠기는 폴리머인쇄판 표면 거칠기 약 0.22 nm에서 약 0.085 nm으로 향상되었다. 이는 PECVD 공정에서 높은 에너지를 갖는 표면의 미세홀부가 약 2 μm의 두께의 DLC 코팅 층이 형성되면서 먼저 메워지는 효과에 의한 것으로 사료된다.

2) 오일 및 물에 대한 접촉각 측정 결과, 폴리머인쇄판은 오일 및 물에 대해 19° 및 61° 접촉각을 보였으나 DLC+F 조건에서는 35° 및 116°으로 소수성 및 소수성이 증가되었으며, 마찰계수 측정 결과 윤활 환경에서 폴리머인쇄판은 0.16에서 DLC+SI+F 조건에서 0.09로 향상되어 인쇄 시 잉크의 닦음 성능이 향상될 것으로 판단한다.

3) 내구성 평가를 위한 경도, 마모시험 분석 결과, 폴

리머인쇄판에 비해 DLC 코팅조건에 따라 10~20 배 이상 경도가 향상된 결과를 나타냈다. 또한 DLC 코팅을 통해 폴리머인쇄판에 비하여 내마모 특성과 마찰계수가 크게 향상 되었다. 결론적으로 향상된 경도 및 내마모성으로 인하여 인쇄과정 중 잉크찌꺼기, 지분 및 이물질에 의한 인쇄판 표면의 마모, 스크래치 및 크랙 현상은 개선될 것으로 판단된다.

4) 인쇄품질 평가를 위한 인쇄시험 결과, DLC+F 및 DLC+SI+F 증착 조건에서의 인쇄물의 선예성, 잉크묻음, 잉크번짐이 폴리머인쇄판에 비하여 양호하였다.

이와 같이, 본 논문에서는 폴리머인쇄판에 비하여 DLC 코팅을 적용한 시료의 경우 마찰계수, 소수성, 경도, 내마모성, 인쇄품질이 향상되었음을 확인 할 수 있었다.

이러한, 우수한 물리적 특성을 갖는 DLC 코팅 폴리머인쇄판은 폴리머인쇄판의 단점을 해결할 수 있을것으로 판단되며, 오목 인쇄판으로서 DLC 코팅을 통한 폴리머 소재의 적용이 가능할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. P. D. Fleming III, Packing, Recycling and printing, 1st ed., p. 678-750, Western Michigan University, Kalamazoo, MI, USA(2004).
2. C. J. Biermann, Handbook of Pulping and Papermaking, 2nd ed., p. 463-512, Academic Press, CA, USA (1996).
3. D. R. McKenzie, Rep. Progr. Phys., **59**, 1611 (1996).
4. Y. Lifshitz, Diamond Relat. Mater., **5**(3), 388 (1996).
5. J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R. Rep., **37**, 129 (2002).

6. S. Adhikari, D. C. Ghimire, H. R. Aryal, G. Kalita and M. Umeno, *Diamond Relat. Mater.*, **17**, 696 (2008).
7. A. Shirakura, M. Nakaya, Y. Koga, H. Kodama, T. Hasebe and T. Suzuki, *Thin Solid Films*, **494**, 84 (2006).
8. D. Tsubone, T. Hasebe, A. Kamijo and A. Hotta, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 6423 (2007).
9. P. Koidl, Ch. Wild, B. Dischler, J. Wagner and M. Ramsteiner, *Mater. Sci. Forum*, **52-53**, 41 (1990).
10. A. Bendavid, P. J. Martin, L. Randeniya, M. S. Amin and R. Rohanizadeh, *Diamond Relat. Mater.*, **19**, 1466 (2010).
11. S. J. Bull, *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 827 (1995).
12. C. Donnet, *Surf. Coat. Technol.*, **100-101**, 180 (1998).
13. A. Erdemir and C. Donnet, *Modern Tribology Handbook*, Vol II, p. 871-908, CRC Press, Boca. Raton, CRC Press, FL, USA (2001).
14. A. Grill, *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 428 (1999).
15. A. Grill, *Surf. Coat. Technol.*, **94-95**, 507 (1997).
16. R. Hauert, *Tribol. Int.*, **37**, 991 (2004).
17. Y. Lifshitz, *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 1659 (1999).
18. J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **37**, 129 (2002).
19. A. Grill, *Wear*, **168**, 143 (1993).
20. P. Lemoine, J. P. Quinn, P. Maguire and J. A. McLaughlin, *Wear*, **257**, 509 (2004).
21. H. W. Choi, K. R. Lee, R. Wang. K. H. Oh, *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 38 (2006).