[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 3, No. 5 (1993)

색소증감계를 이용한 전자사진 감광체개발에 관한 연구

정은실 · 김영순* · 정평진

단국대학교 재료공학과
*동국대학교 화학과

A Study on the Development of Electrophotographic Photoreceptor by Dye Sensitized System

Eun-Sil Jung, Young-Soon Kim*, Pyung-Jin Chung

Dept. of Materials Science & Engineering, Dankook Univ.

**Dept. of Chemistry, Dongguk Univ.*

초 록 본 연구는 가시부 전영역에 감광하는 전자사진용 감광체를 만들기 위하여 400nm부근에 흡수파장을 갖는 sunfast yellow와 700nm부근에 흡수파장을 갖는 α, β-copper phthalocyanine의 색소를 산화아연(ZnO)에 흡착분산시켰다. 각종 결합제(Binder)의 감도와, 산화아연과 결합제와의 조성비에 따르는 변화실험의 결과 5.5 : 1에서 가장 좋은 결과를 나타냈다. 전자사진 감광체의 적합성을 확인하기 위하여 정전특성과 분광감도를 측정해 본 결과 sunfast yellow와 β-copper phthalocyanine을 혼합사용한 것이 가장 좋은 감도를 나타냈으며, 이 때 측정된 전자사진감도는 $E_{1/2}$=1440 lux · sec이었다. 또한 분광감도 측정결과는 가시부전역에 걸쳐 감도를 갖는 감광체임을 확인하였다.

Abstract To make the electrophotographic photoreceptor that sensitizes for panchromatic material, the dying element of sunfast yellow which has an absorption wavelength at near 400nm, and α, β-copper phthalocyanine dying elements with 700nm absorption wavelength were adsorbed and then dispersed onto the zine oxide(ZnO). In order to characterize the change in sensitivity the various binders and different mole ratio of ZnO to binder were employed in here. It was found that the optimum sensitivity was obtained with 5.5 ratio. From the measurements of electrostatic and spectral sensitivity, it was found that the maximum photographic properties were obtained for mixing the sunfast yellow and β-copper phthalocyanine. In this case the electrophotographic sensitivity was found to be $E_{1/2}$=1440 lux · sec. And also the spectral sensitivity shows that it had a good properties for panchromatic material.

1. 서 론

전자사진법(Electrophotography)이란 電界의 존재하에서 빛에 의해 정전잠상을 만드는 것으로, 빛이 고체에 흡수되어 자유전하운반자의 증가가 일어나는 광전도의 형태를 이용해서 hardcopy를 얻는 것이다. 즉 물질의 광전도성과 정전현상을 조합한 사진기술을 말한다.[1] 이것은 1938년 Chester Carlson[2]과 Otto kornei에 의해 최초로 발표되었고, 1944년 Memorial Institute에서 더욱 연구가 진행되었으며, 무정형 Se감광체, 감광체에서 코로나방전(corona discharge), toner와 운반체(carrier)의 혼합체에 의한 현상제의 발명등을 거쳐, 1948년 Xerography법의 토대가 확립되었다[3]. 한편, 1954년 RCA의 Young, Greig는 종이위에 산화아연을 도포시킨 감광체로서 Electrofax(EF)를 개발하였으며,[4] 그 후는 당초의 복사기 보다도 offset master로서 발전했다. 1955년 K. A. Metacalfe[5]는 습식현상법을 제안하였고, 1965년부터 습식 EF복사기의 개화로 인식되었다. 현재 실용화되고 있는 일반적인 전자사진은 감광드럼을 사용한 Xerography법과 산화아연의 미분말을 수지에 분산시킨 감광성 필름을 이용한 Electrofax법으로 나눌 수 있으며, Fig. 1에 공정을 나타내고 있다.

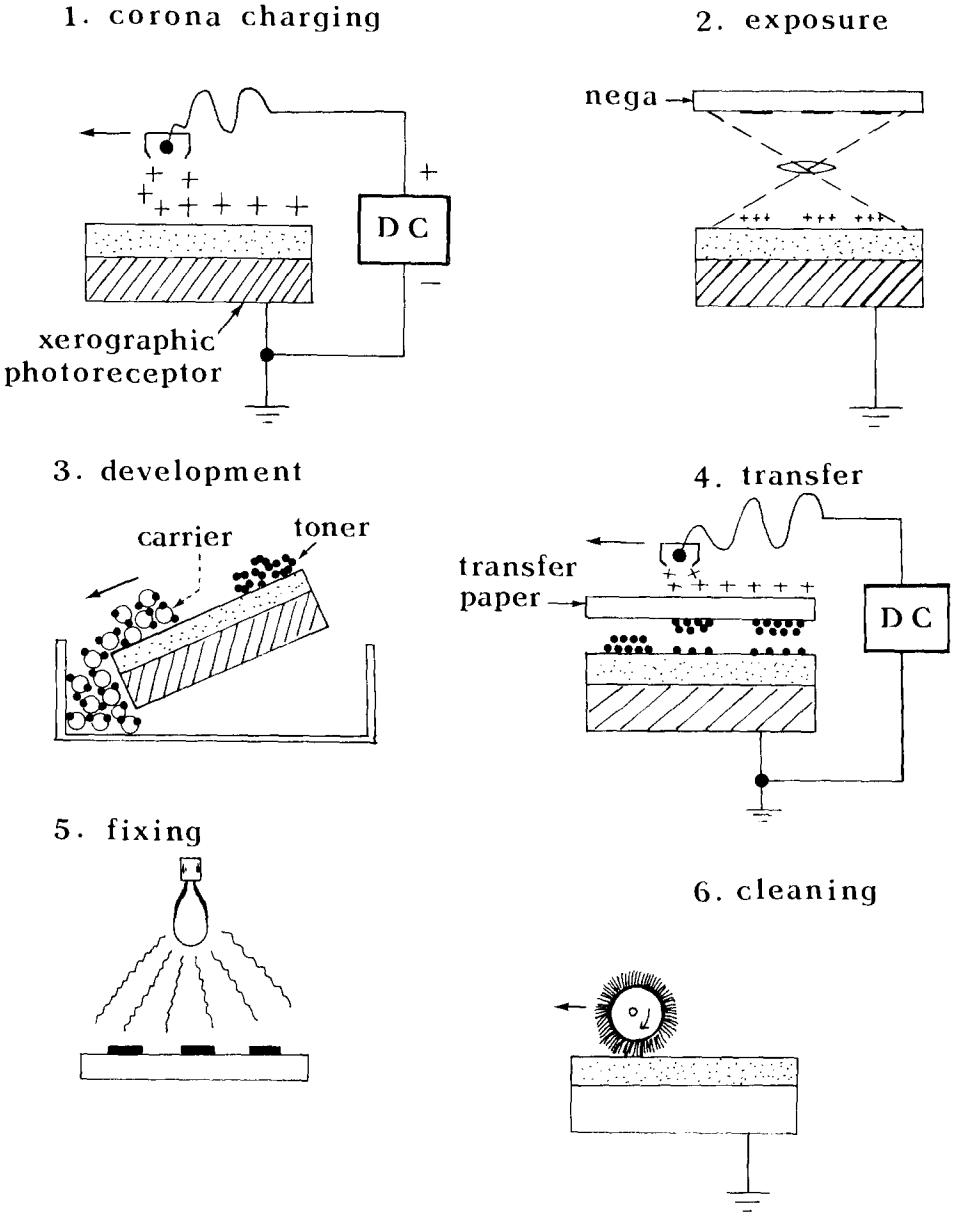


Fig. 1. The process of electrophotography.

Fig. 2는 Xerography-감광판의 대전(charging)과 감쇠(decay)에 수반되는 용어들의 설명이다.

Xerography감광판의 광감도는 노광될 때의 전위감쇠속도로 결정된다. 대전후 암감쇠의 초기전하량을 V_d로 표시하고, 빛을 주었을 때(light on) 초기전하량을 V_0로 표시한다.

광전도 필름(film)의 암저항치는 필름(film) 간에 걸린 電場이 증가함에 따라 감소하며, 정전잠상이 유지되고 있는 시간은 어두운 곳에서 전위의 감쇠속도에 의해 결정된다. 보통, 어두운 곳에서의 감광판전위는 V_0의 값이 절반으로 감쇠될 때까지 걸리는 시간으로서 측정한다. $E_{1/2}$과 $E_{1/10}$은 광감쇠곡선으로부터 전자사진감도(electrophotographic sensitivity)를 판단하는 척도이며, $E_{1/2}$은 V_0로부터 $V_0/2$되는

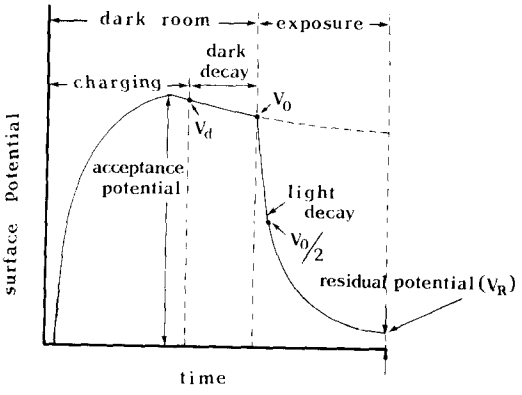


Fig. 2. The charging and decay of xerography-photoreceptor[6].

시간과 광량을 곱한 값이며, $E_{1/10}$은 V_0로부터 V_0의 1/10로 되는 시간과 광량을 곱한 값이다.

즉 감광체가 빛에 대해 얼마나 민감하게 반응하는지를 알기위한 수치라 할 수 있다.

대전된 Xerography감광판을 노광하면, 전위는 급격한 감쇠를 하고, 그 후는 비교적 느린 감쇠가 계속된다. 늦은 감쇠가 시작되는 점의 감광판전위를 잔류전위(V_R)라고 부른다. Xerography감광판에 대전과 노광을 반복으로 행한 경우에는 자주 피로현상이 나타나며 이 효과는 감광판전위의 암감쇠속도의 증가, 즉 전하보유능력의 감소가 나타나기 때문이다.

전자사진기술은 최근 전자계산기 단말기로서 레이저 프린터에도 응용되고 있다.[7] 레이저 프린터용의 광원으로서는, He-Ne laser(λ =632.8 nm)가 이용되고 있으며, 장래에는 반도체 레이저가 이용될 것으로 기대된다. 레이저 프린터용 감광체는 laser파장영역에서 빠른 감도를 가져야하며, 또한 우수한 내구성을 갖지 않으면 안된다. 현재는 이와같은 특성을 갖는 고감도의 레이저 프린터용 감광체 재료의 개발이 요구되고 있다.

전자사진에 사용되는 ZnO는 주로 Wurtzite형[8]이고, 결정은 a축에 평행한 축을 갖는 육각주상으로 성장하여 조밀충진을 나타내며, 면은 (0001)면이다. ZnO결정은 n형반도체로서 실온에서 10^{1}~10^{5} Ωcm의 비저항을 가지며, 에너지의 금지대폭은 3.2 eV이다. 전자와 홀(hole)의 이동도는 실온에서 150~200 $cm^2/V \cdot sec$이다.[9]

ZnO단결정의 비저항은 10^{1}~10^{5} Ωcm이지만, ZnO 미분말의 경우에는 10^{10}~10^{23} Ωcm로 증가된다. 이것은 ZnO가 미분말(0.1~1.0 μm)인 경우 상당히 비표면적이 증가되어, ZnO에 흡착한 산소로 인하여 전도장벽이 형성되기 때문이다. ZnO 미분말에 빛을 쪼이면 흡착산소가 이탈되기 때문에 표면전위 장벽층이 감소하여 급격하게 광전도성이 증가한다. 본 실험에서는 산화아연에 증감제로서 sunfast yellow[15]와 copper phthalocyanine[15,16,19]을 사용했다. sunfast yellow(SFY)는 400 nm부근에 흡수파장을 가지며, 말단기로서 -OH, -SO_3Na를 갖는 물질로서는 비교적 전자사진 감도나 ZnO에 대한 흡착성이 좋은 색소이다[10~15]. α-copper phthalocyanine(α-CuPc)과 β-copper phthalocyanine(β-CuPc)은 700 nm부근에 흡수파장을 갖는 물질로서 분자량은 같으나 결정형이 다른 색소이다. 또한 이들 감광체에 광조사시의 광전도현상을 응용하면, ZnO는 전자사진용 감광체 소재로써 이용할 수 있다. Fig. 3에 ZnO의 결정구조와 사용한 색소들의 구조를 나타내며, Fig. 4에는 index를 확인한 X-ray peak를 나타내었고, Photo. 1은 이들을

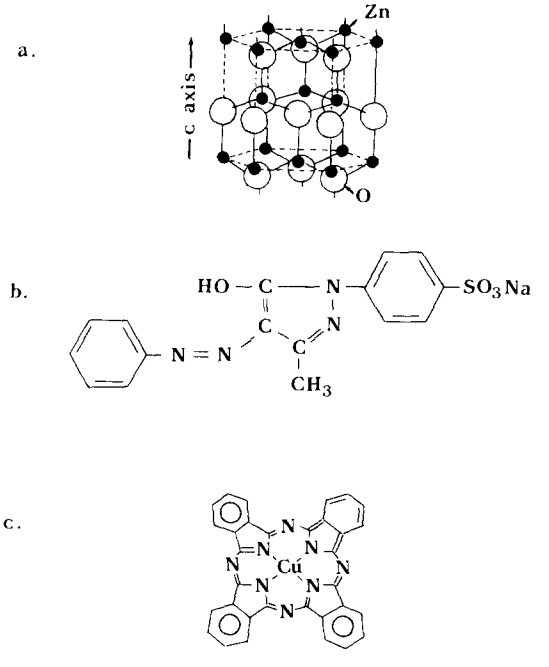


Fig. 3. Structural formula. a. ZnO b. SFY c. CuPc

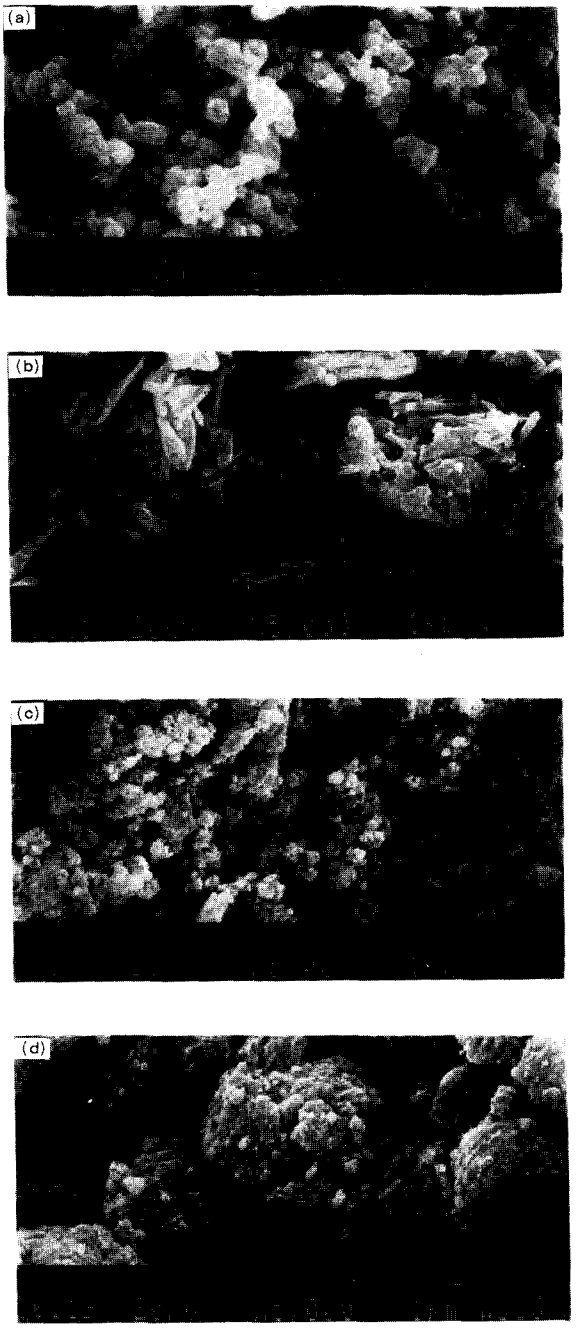


Photo. 1. SEM micrographs. a. ZnO b. SFY c. α-CuPc d. β-CuPc

주사전자현미경(SEM)으로 찍은 사진이다.

본 연구의 목적은 가시부 전영역에 걸쳐 감광시키기 위하여 400 nm와 700 nm부근에 흡수파장을 갖는 증감색소를 산화아연에 흡착시켜 전자사진 감도를 측정하고자 한다. 또한 각 색소를 이용한 감광체의 정전특성을 비교실험 하므로써 전자사진 감광체 개발을 행하고 나아가 유기감광체 개발을 위한 기초적인 연구를 하는데 있다.

2. 실험방법

2.1 실험재료 및 실험기기

본 실험에서 사용한 ZnO(Junsei, chem.)는

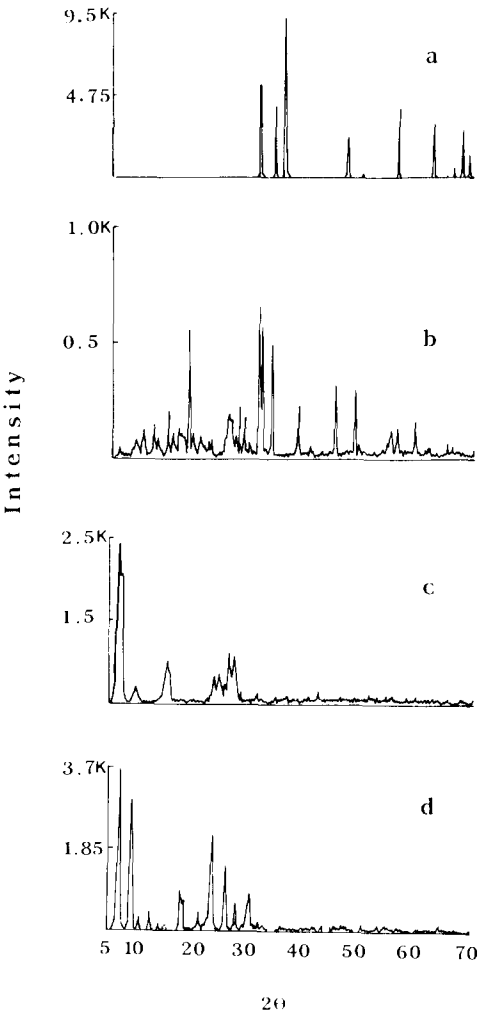


Fig. 4. X-ray diffraction pattern. a. ZnO b. SFY c, α-CuPc d. β-CuPc

시약용 1급(순도 99%)으로 평균입자의 직경이 3.43 μm이고 비표면적이 1.28 g/m^{2}인 것을 사용하였다. 결합제(binder)로는 아크릴계 수지로써 PMMA-722[Rohm & Haas(USA),

solid 30%], NEOCRYL B725[Polyvinyl Chemte(HOLAND), solid 100%], ACRYLOID B48S[Rohm & Haas(USA), solid 50%], DK-LM-407Y[Fujikura Kasei chem.(JAPAN), solid 55%]의 4종류를 사용하였다. 용매는 toluene(시약용 1급)을 사용하였다. sunfast yellow(CI 18820)는 동경화성제품의 시약특급(순도 99%)을 사용했으며, α-copper phthalocyanine(Tokyo Kasei, chem.)과 β-copper phthalocyanine(Tokyo Kasei, chem.)을 사용하였다.

본 실험에 사용된 ZnO와 색소들은 입도분석기(MASTER SIZE 1002, Malvern사)로 측정하였고, 또한 이들의 입자는 주사전자현미경(JEOL 840A, Jeol사)으로 관찰하였으며, X-선 회절 분석기(RU-200b, Rigaku사)를 이용하여 분석하였다. 분산은 균질기(C-HGS, JEIL SCIENTIFIC사)를 사용하였고, 감광체의 도포(coating)를 위해 직경(Φ)이 0.6 mm, 1.00 mm되는 wire bar[R. D. Specialities(U.S.A)사]를 사용하였다. 또한 감광드럼 분석장비(CYNTHIA 55-KSS, GENTEC사)와 전위계(TREK 362A, GENTEC사)를 이용하여 감광체의 정전특성과 분광감도를 측정하였다. 이때의 광원은 halogen lamp로 행하였으며, 광량은 optical power multimeter(TQ82010)로 측정하였다.

2.2 실험방법

우선 결합제를 비이커에 넣어 톨루엔으로 녹인 후 ZnO미분말을 넣어 분산시킨다. 이 용액에 색소용액을 넣어 균질기로 예비혼합을 행한 후, 1470 g의 alumina(Al_2O_3) ball이 들어있는 alumina pot에 넣고 83 rpm으로 1시간동안 분산시켰다. 감광체의 정전특성과 분광감도를 측정하기 위하여 Mylor(Al를 증착시킨 PET film)위에 부착량이 20±5 g/m^{2}이 되도록 감광액을 wire bar(0.6, 1 mm)로 도포하고 자연건조 시킨 후, 톨루엔 용매등을 완전히 제거시키기 위해 진공건조기(120℃±0.5℃)에서 20초동안 건조시켰다. 건조시킨 감광체 필름(film)을 가로, 세로 10×10 cm의 크기로 자르고 도포된 두께를 측정하였더니 0.003mm±0.005이었고, 이렇게 만들어진 감광체는 20~23℃, 상대습도 30~40%의 암실에 보관하여 전자사진 측정 시료로 하였다.

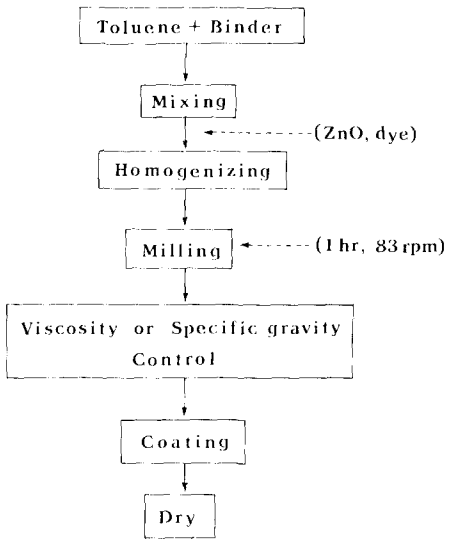


Fig. 5. Flow chart of experiment.

Fig. 5는 실험과정을 순서도로서 나타낸 것이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 산화아연과 결합제 조성비의 비교실험

산화아연(ZnO)과 결합제(Binder)의 조성에 따른 효과를 측정하기 위하여 ZnO : Binder 조성비를 4 : 1, 5 : 1, 5.5 : 1, 6 : 1의 비로 하였다. 분산시간은 1시간으로 고정하였고, 색소는 첨가하지 않았다. Fig. 6에 ZnO : Binder 조성비에 따른 광감쇠를 나타냈다.

Fig. 6에 나타낸 것과 같이 ZnO와 Binder의 비가 5.5 : 1일때가 가장 표면전위값이 높고 광감쇠도 가장 좋은 경향을 보여주고 있다. 그러나 ZnO : Binder비가 6 : 1이 되면 오히려

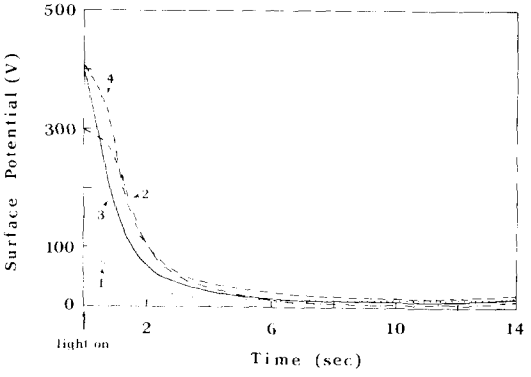


Fig. 6. Comparison of light decay with different mole ratio(ZnO to Binder).

1. 4 : 1 2. 5 : 1 3. 5.5 : 1 4. 6 : 1

감도가 떨어지는 것을 알 수 있다.

3.2 결합제(Binder)의 비교실험

전자사진용으로 사용되고 있는 아크릴계의 결합제로서 본 실험에서는 B722(PMMA-722), B725(NEOCRYL B725), B48S (ACRYLOID B48S), DKLM(DK-LM-407Y)의 4종류를 사용했다. 3.1의 실험결과에 의하여 실험조건을 5.5 : 1의 조성비로, 분산시간은 1시간으로 고정하였고, 색소는 첨가하지 않았다. Fig. 7은 결합제에 따른 비교실험을 행한 후 감광드럼 분석장치로 감광체의 광감쇠를 행한 결과이다.

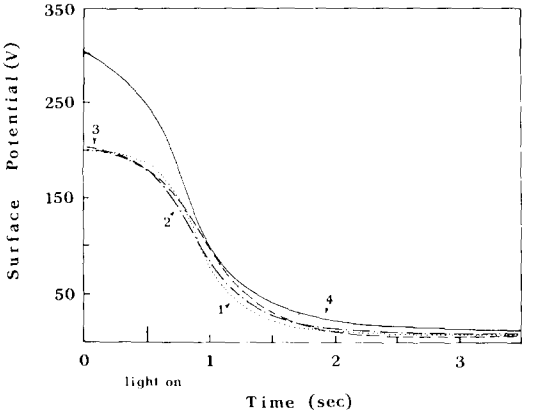


Fig. 7. Comparison of light decay with binder.
1. B722 2. B725 3. B48S 4. DKLM

Fig. 7에 나타낸 것과 같이 1, 2번 수지는 비슷한 경향을 내고 있으며, 4번의 수지는 감도는 좋으나 암감쇠부분에서 감도가 낮아지므로 적당하지 않으며, 3번 수지는 암감쇠부분이 가장 안정하고 광감쇠도 다른 수지와 같은 정도이며 base부분(잔류전위부분)에서도 가장 안정한 값을 나타내고 있다. 그러므로 본 실험에서 3번의 B48S를 사용하는 것이 가장 적합하다고 생각된다.

3.3 색소종류와 색소 첨가량에 따른 비교실험

본 실험에 사용한 색소는 약 400 nm부근에 파장을 갖는 sunfast yellow(SFY)와 약 700 nm부근에 파장을 가지며, 결정형이 다른 α-CuPc와 β-CuPc로서 다음과 같이 실험하였다. 실험 2 : ZnO-binder-SFY, 실험 3 : ZnO-binder-(α-CuPc), 실험 4 : ZnO-binder-(β-CuPc), 실험 5 : ZnO-binder-SFY-(α-CuPc), 실험 6 : ZnO-binder-SFY-(β-CuPc).

위와 같은 5가지의 조합으로 색소를 단독사용시와 혼합사용시에 나타나는 정전특성의 변화등을 검토하였고, 또한 색소첨가량의 변화를 주어 그에 따른 정전특성 변화등을 검토하였다. 6가지 감광체의 광감쇠를 Fig. 8에 나타냈고, 이 때의 정전특성을 Table 1에 나타내었다.

Fig. 8a와 Fig. 8b에 나타낸 것과 같이 ZnO 단독으로 사용한 1번의 경우는 전위값이 낮고, 잔류전위값도 비교적 높은 값을 보여주고 있다. 2번의 SFY의 경우는 암감쇠나 광감쇠 모두 좋은 값을 나타내고 있다. 3번의 α-

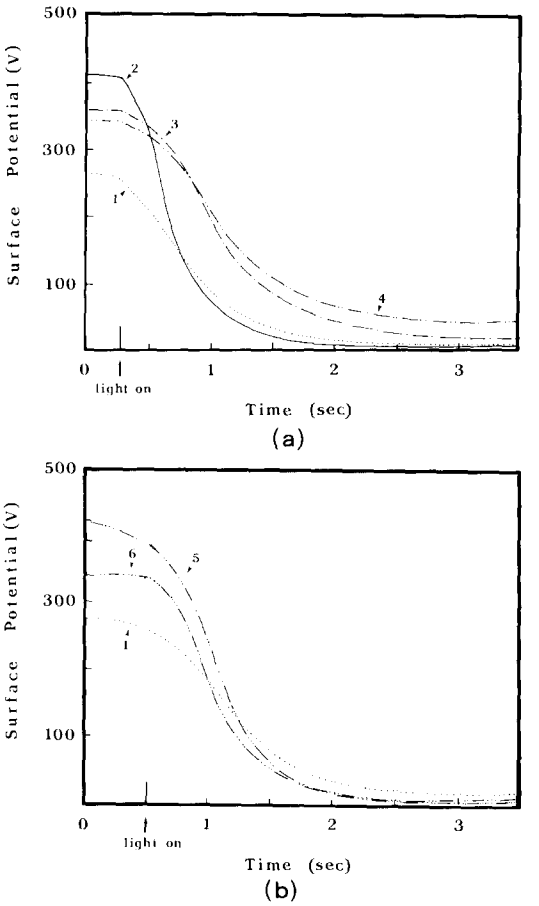


Fig. 8a. Comparison of light decay with dyes and addition amount of dyes. (1. ZnO 2. ZnO-SFY 3. ZnO-(α-CuPc) 4. ZnO-(β-CuPc))
8b. Comparison of light decay with dyes and addition amount of dyes. (1. ZnO 5. ZnO-SFY -(α-CuPc) 6. ZnO-SFY-(β-CuPc))

Table. 1 Electrophotographic properties of the dyes and additon amount of dyes. (2 : 1.33×10^{-12} mol/g · ZnO, 3 & 4 : 3.8×10^{-8} mol/g · ZnO, 5 : 1.9×10^{-8} mol/g · ZnO, 6 : 2.00×10^{-8} mol/g · ZnO)

properties / sample	V_d	V_o	$\frac{V_d}{V_o}$	V_R	$E_{1/2}$	$E_{1/10}$
1 ZnO	256	241	0.941	26	3008	10880
2 ZnO-SFY	397	251	0.632	8	954	3558
3 ZnO-(α-CuPc)	321	257	0.801	29	2675	984
4 ZnO-(β-CuPc)	398	364	0.915	58	1760	4051
5 ZnO-SFY-(α-CuPc)	346	281	0.812	10	1856	4838
6 ZnO-SFY-(β-CuPc)	339	227	0.670	10	1440	4902

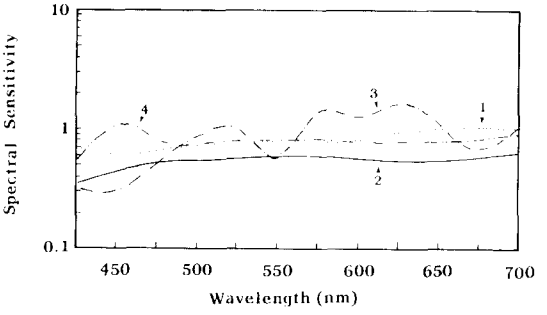
CuPc는 2번의 SFY보다 광감쇠가 낮은 것을 알 수 있다. 4번의 β-CuPc는 암감쇠는 안정되게 나타나고 있으나, 광감쇠가 낮고 base부분(잔류전위)이 비교적 높게 나타나고 있다. 4번에 나타낸 바와같이 전자사진특성이 비교적 좋은 1번과 2번을 혼합사용한 경우, 2번의 α-CuPc만을 사용했을 때의 감도보다 높고 좋은 전자사진 감도를 보여주고 있다. 또한 1번과 3번을 혼합사용한 5번의 경우, β-CuPc를 단독 사용하였을때 보다 감도도 높고 암감쇠도 안정한 것을 알 수 있다. 감도면에서는 4, 5번보다도 1번의 것의 감도가 더 좋으나 2, 3번보다는 4, 5번의 감도가 좋음을 알 수 있다. 본 연구는 가시부 전영역에 걸쳐 감광하는 감광체를 만들기 위한 것이므로, 4번과 5번의 감도를 서로 비교해보면 5번의 감도가 좋음을 알 수 있다.

3.4 색소첨가시의 분광감도측정 및 그의 화상실험

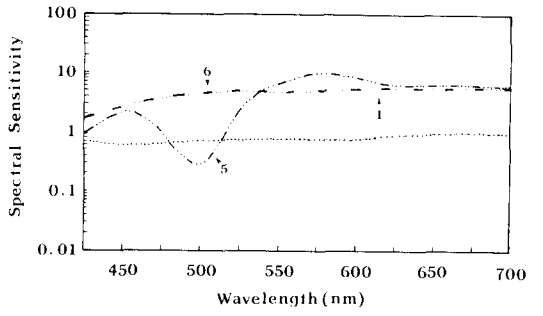
실험 2로부터 실험 6까지 만들어진 감광체는 0.7300 mW/cm²의 동일광량으로 하기 위해 ND filter를 사용하여 425~700 nm까지의 광감쇠를 분광감도를 측정하였다. 분광감도(Spectral Sensitivity)는 $E_{1/2}$의 역수값으로 수치가 작을수록 감도가 좋음을 알 수 있다. 이때의 결과를 Fig. 9a와 Fig. 9b에 나타냈고, 이렇게 만든 감광체의 화상을 Photo. 2에 나타냈다.

ZnO단독은 전반적으로 낮은 분광감도를 나타내고 있으며 SFY는 약간 높은 분광감도를 나타내고 있다. α-CuPc의 경우는 450 nm부근에서 비교적 높은 감도를 보이며, 550 nm와 675 nm부근에서도 부분적으로 좋은 감도를 나타내고 있다. β-CuPc는 475 nm로부터 700 nm까지에 걸쳐 전반적으로 높은 감도를 보였으나 SFY와 β-CuPc를 혼합사용한 경우에는 450 nm로부터 700 nm까지에 걸쳐 광범위한 분광감도를 보이고 있다.

Photo. 1의 SEM사진 결과와 광감쇠 결과에 의하면 β-CuPc는 입자가 둥근형태이고 전자사진감도 또한 높게 나타나고 있으므로 반드



(a)



(b)

Fig. 9a. Spectral sensitivity with ZnO and addition amount of dyes. 1. ZnO 2. ZnO-SFY 3. ZnO-α-CuPc 4. ZnO-β-CuPc

9b. Spectral sensitivity with ZnO and addition amount of dyes.1. ZnO 5. ZnO-SFY-α-CuPc 6. ZnO-SFY-β-CuPc

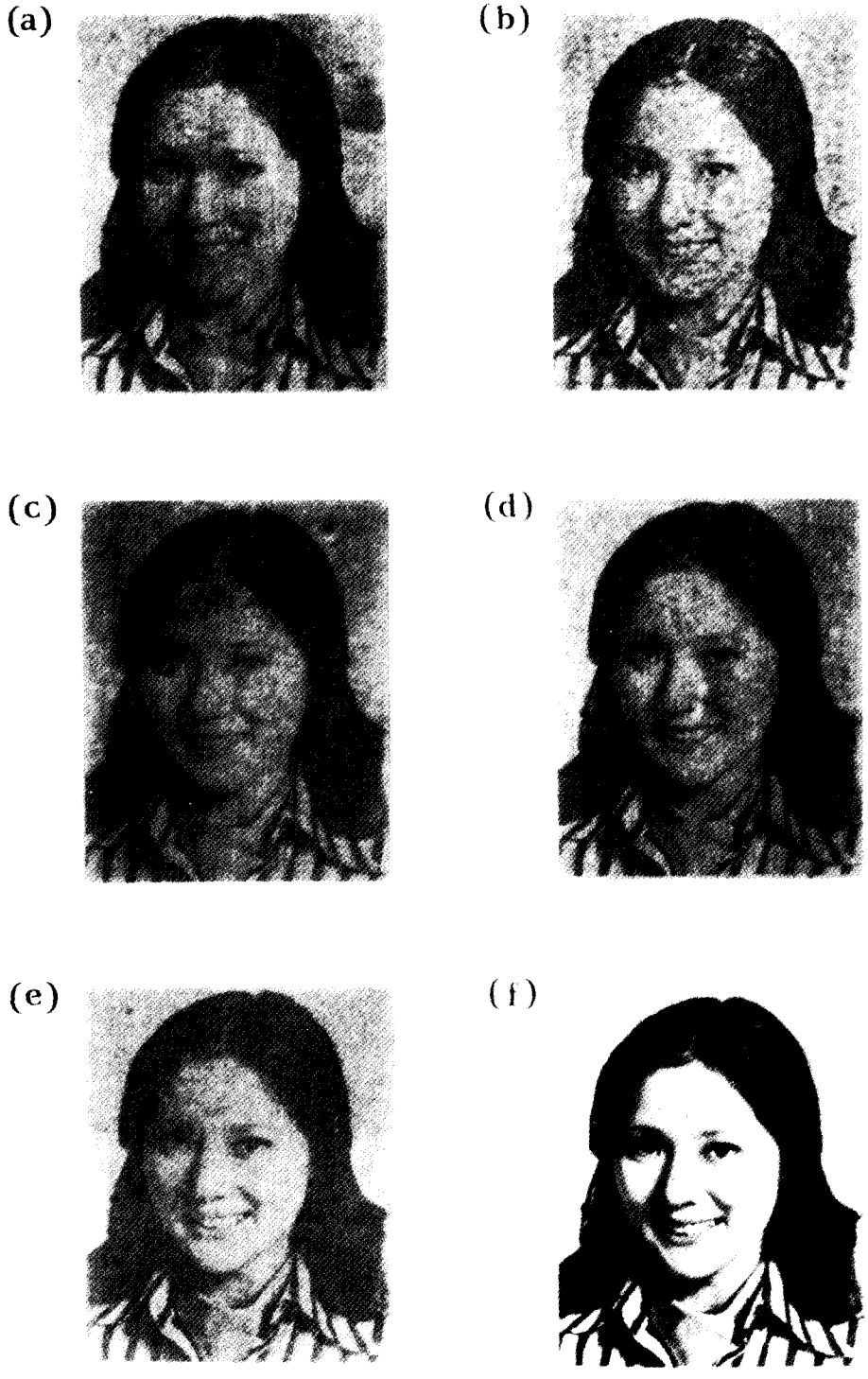


Photo 2. Imaging of Electrophotographic photoreceptor. (a) Imaging of ZnO-SFY. (b) Imaging of ZnO-(α-CuPc). (c) Imaging of ZnO-(β-CuPc). (d) Imaging of ZnO-SFY-(α-CuPc). (e) Imaging of ZnO-SFY-(β-CuPc). (f) Imaging of sample.

시 비표면적이 커야 흡착력도 좋고 전자사진 감도가 좋다고는 할 수 없음을 알았다. $-SO_3Na$기와 -OH기를 함유하고 있는 색소들이 일반적으로 전자사진감도가 좋다[10~13]고 알려진 바와같이 황색부분의 증감색소인 sunfast yellow를 단독으로 사용했을 경우의 감도가 가장높게 나타났다. 또한 sunfast yellow와 phthalocyanine을 흡착시킨 경우 가시부 전영역에 걸쳐 감광하는 재료임을 확인하였다. 이상과 같은 결과는 실용화할만큼 높은 전자사진 감도를 갖고 있지는 않지만, 전자사진에 대한 기초적인 연구를 하고 더 나아가 OPC 재료연구에 발판이 되리라고 생각한다.

4. 결 론

1. ZnO와 Binder의 比가 5.5 : 1일때가 4 : 1, 5 :1, 6 : 1의 경우보다 가장 높은 표면전위값을 나타냈고, 비교적 안정한 암감쇠와 잔류전위값을 보였다.

2. 실험재의 비교결과, 감도면에서는 DKLM수지가 좋았으나 암감쇠부분에서 감도가 낮아지므로 적당하지 않았고, 암감쇠부분이 가장 안정하고 base부분에서도 가장 안정한 값을 나타낸 B48S수지가 가장 적합함을 보였다.

3. 각 색소마다 첨가량을 3가지로 변화시켜 비교실험한 결과 실험 2는 1.33×10^{-2} mol/g · ZnO, 실험 3과 4는 3.8×10^{-3} mol/g · ZnO, 실험 5는 1.9×10^{-3} mol/g · ZnO, 실험 6은 2.00×10^{-3} mol/g · ZnO일때 가장 좋은 감도를 나타냈다. SFY를 단독으로 사용한 실험 2의 결과가 가장 좋은 감도를 나타냈지만, 실험 3과 4보다도 실험 5와 6의 경우가 더 좋은 감도를 나타냈으며, 특히 실험 6의 경우는 475 nm부근으로부터 700 nm부근까지 광범위하게 감광함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. a) 井上英一 : 電子寫眞技術, 共立出版 (1959) b) R. M. Schaffert: "Electrophotography", The Forcal Press (1965) c) J. H. Dessauer, A.H. Clark "Xerography and Related Process" The Forcal Press(1965) d) 吉田 共二 : 電子寫眞とその裝置 日刊工業(1967)
2. CARLSON, C. F., U. S. P. 2, 221, 176, (1938; 1940), I. S. P. 2,297, 691, (1939; 1942) U. S. P. 2,357, 809, (1940; 1944).
3. R. M. Schaffert, C. D. Oughton "Xerography: A New Principle of photography and Graphic Reproduction", J. Opt. Sec. Am., 38, 991-998(1948)
4. C. J. Young and H. G. Greing, RCA Review 15, 469, (1954)
5. K.A. Metcalfe J. Sci. Instrum. 32, 74 (1955)
6. 電子寫眞, R. M. SCHAFFERT著, 井上英一監, 共立出版 p. 30.
7. 清田, 上田, 吉村, 田中, 電子通信學會論文誌, Trans. IECE 63-C(2) 97, (1980)
8. G. Heiland, "Current Problems in Electrophotography", Walter de Gruyter, Berlin, New York, p. 73-74(1972)
9. H. Kiess, "2nd International conference on Electrophoto", S. P. S. E., Washington, D. C., p. 124(1972)
10. 金榮順, 高橋恭介, 坂田俊文, 日寫誌, 44 (5) 431(1981)
11. 東原, 電子寫眞, 11(3) 12(1972)
12. Y. S. Kim, Y. Takahashi, T. Sakata, "Study on Dye Sensitization of Zinc Oxide Photoreceptor(Ⅱ)", 日寫誌, 45(2) 75 (1982)
13. 金榮順, "書像情報材料の物理化學的研究" 學位論文(1982)
14. Nguyen CHANH KHE, Ismu SHIMIZU, Eiichi INOUE, "Binder Functionality in the Zinc Oxide-Resin Photo-Receptor Layer", Electrophotography, 18(2) 28(1980)
15. Isao KUMANO, "Synthesis and physical properties of phthalocyanine pigments," Electrophotography, 22(2) 111(1983)
16. 岸淳一, 稻葉喜已, 高橋恭介, 坂田俊文, "銅フタロシアニン-樹脂分散系感光體に關する研究", 電子寫眞, 23, 3, (1984)
17. 篠原 功, 上田英俊, 草川英昭, "記錄用材料と感光性樹脂", 學術出版センター(1979)
18. 진 의, 석사학위논문, 동국대학교 화학과 (1991).
19. Frank H. Moser, "The Phthalocyanines", CRC Press(1983).