

색소증감에 따른 전자사진 감광체 개발에 관한 연구

정은실·정평진
단국대학교 재료공학과

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

Eun-Sil Jung, Pyung-Jin Chung

Dept. of Materials Science & Engineering, DanKook Univ, Choongnam 330-714

(1996년 10월 14일 받음, 1997년 3월 26일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구는 기존의 보고에서 보다 감광화효율을 더욱 향상시키기 위하여 결정형이 다른 전하발생물질(CGM : Charge Generation Material)과 전하수송물질(CTM : Charge Transport Material)을 사용하여 감광체를 만들었고, 이들의 정전특성을 비교검토했다. 전하발생물질로서 결정형이 다른 α -, β -, χ -형 무금속 프탈로시아닌(H_2Pc)을 사용한 결과, χ - H_2Pc 를 사용한 감광체의 감도는 $E_{1/2}$ 의 값이 $2.62 \mu J/cm^2$ 로 가장 우수하게 나타났다. 전하발생층(CGL : Charge Generation Layer)에 첨가되는 첨가물과 사용하는 binder에 따라서 정전특성이 변함을 알 수 있었다. Binder로서 PVB(polyvinyl butyral)을 사용했을 때는, CGM-CTM, CGM-CTM-ZnO로 구성된 감광체보다 전하발생층에 전하발생체만으로 구성된 감광체의 경우의 전하유지율(80%) 및 감도($E_{1/2} = 2.83 \mu J/cm^2$) 면에서 우수함을 보여주었다. 한편 binder로서 PVB-co-PVA-co-PVA_c[poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate)]를 사용했을 때는, CGM단독으로, CGM-CTM으로 구성된 감광체보다 CGL에 CGM-CTM으로 구성된 감광체의 경우의 전하유지율(71%) 및 감도($E_{1/2} = 2.62 \mu J/cm^2$) 면에서 우수함을 보여주었다.

Abstract The object of this study was to improve photosensitive efficiency of photoreceptor using Charge Generation Material (CGM) and Charge Transport Material (CTM) compared to previous photoreceptors. We measured and investigated the electrostatic properties of photoreceptors. When α -, β -, and χ -type metal free phthalocyanine(H_2Pc) were used as CGM, it was demonstrated that χ - H_2Pc showed the highest sensitivity and the value of $E_{1/2}$ had $2.62 \mu J/cm^2$. The electrostatic properties of the photoreceptor depend on the use of additive and binder in Charge Generation Layer (CGL). The photoreceptor that consists of only CGM in CGL using PVB as a binder. The photoreceptor showed the highest the ratio of dark decay (80%) and the sensitivity ($E_{1/2} = 2.83 \mu J/cm^2$) in comparison with photoreceptors with CGM-CTM and CGM-CTM-ZnO in CGL. On the other hand, the photoreceptor that consists of CGM-CTM in CGL using PVB-co-PVA-co-PVAc as a binder. The photoreceptor demonstrated the highest the ratio of dark decay (71%) and the sensitivity ($E_{1/2} = 2.62 \mu J/cm^2$) in comparison with only CGM and CGM-CTM in CGL.

1. 서 론

초기의 PPC(보통용지 복사기 : Plain Paper Copier)용 감광체로는, Se, CdS, ZnO 등의 무기계 감광체가 사용되었으나, 유기 감광체(OPC : Organic Photoconductor)를 채용한 PPC가 시판개시된 이래, OPC 재료의 감도 및 내쇄성 향상이 기술적 혁신에 힘입어 현재는 전 PPC 생산량의 절반 정도가 OPC를 채택하고 있고 이의 비율도 점차적으로 증대해가고 있다¹⁵⁾. OPC를 사용한 PPC는 1970년대부터 Kodak, Kalle(Hoechst)에서 시판을 개시하였고, 1981년에는 Ricoh, Mitsubishi, 1982년 이후에는 Canon, Xerox, Minolta, Dainippon Ink(DIC) 등 수많은 기업이 산업화하였다. 또한 전자사진 OPC 인쇄판은 Kalle, Polychrome, Fuji 등에서 시스템을 개발하여 시판하고 있다¹⁴⁾.

컴퓨터 보급에 힘입어 프린터생산도 엄청난 규모로 증대해왔고, 저가격 반도체 레이저를 사용한 레이저프린터의 경

우는 그 발전과장이 633nm(He-Ne laser), 780~830nm(반도체 laser)의 근적외영역이므로 이 파장영역에서의 감도는 우수한 OPC의 사용이 무기계 감광체의 사용에 비해 유리하다. 또한 인쇄제판용 감광체로도 최근에는 컴퓨터의 출력신호나 팩시밀리의 신호로부터 직접 제판할 수 있는 레이저 제판 시스템에 OPC가 사용되어 대규모의 신문인쇄 등에 사용되고 있다.

보통용지 복사기, 레이저프린터(LBP : Laser Beam Printer)가 이 정도까지로 널리 보급되어온 배경으로서는, 첫째로 전자사진방식이 nonimpact 방식이며, 다른 기록방식, 예를 들면 impact 방식, 열전사(thermal transfer)방식, 정전기록방식 등에 비하여, 복사속도가 빠르며, 보통기록지의 사용이 가능하다. 또한 해상도도 비교적 우수하고 회수비용도 저렴하다는 등의 장점을 들 수 있다. 둘째로는, 이들의 장점을 활용하여, PPC가 일반 사무실의 중핵상품으로서 폭넓게 정착되고 있다. 더욱 저가격화, 소형 PPC,

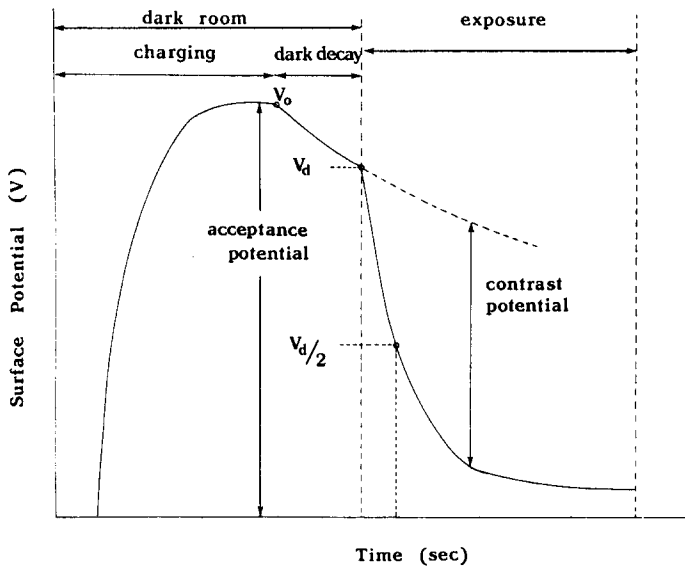


Fig. 1. The charging and decay curve of photoreceptor.

반도체 레이저기술의 발전에 수반하는 소형 레이저프린터, 디지털(digital)복사기라고 불리는 고기능 프린터가 계속 출현하고 있으며, 또한 고분자 재료는 뛰어난 成膜性 및 유연성을 갖는 장점이 있다¹⁵⁾.

OPC재료의 시장은 PPC 생산량의 증가와 레이저프린터 시장의 확대에 의해 결정되며, 현재의 OPC재료는 균질단층형 시스템으로부터 積層型^{1~8)} 및 분자분산형의 고감도, 고내쇄성의 OPC재료로 전환되어가고 있으며, 또한 1990년대에는 비정형실리콘 재료와 함께 복사기용 감광체 시장을 석권하리라고 예측된다.

본 연구는 기존의 보고⁹⁾에서 얻어진 결과로부터 보다 좋은 감광화 효과를 위해, CGM으로서 결정형이 다른 α -, β -, χ -type의 무금속 프탈로시아닌(H_2Pc)과 CTM으로서 hydrazone 유도체를 사용하여 적층형 감광체를 만들고 이들의 정전특성을 비교검토한 것이다.

2. 이 론

OPC는 알루미늄 드럼위에 막을 이루어 corona charge, exposure, toner development, transfer, fixing, cleaning 의 Carlson법⁹⁾의 공정에 의해 복사나 프린트가 된다.

OPC의 평가항목으로는 초기전위(대전능), 암감쇠속도, 광감도, 잔류전위, 내구성(반복특성)이다. Fig. 1은 전자 사진의 대전·감쇠곡선을 나타낸 것이며, 이 곡선으로부터 대전·감쇠특성을 측정한다[일본전자사진학회 제정 표준분광감도측정법(전자사진학회지, 27, 459(1988)) 참조]¹⁰⁾.

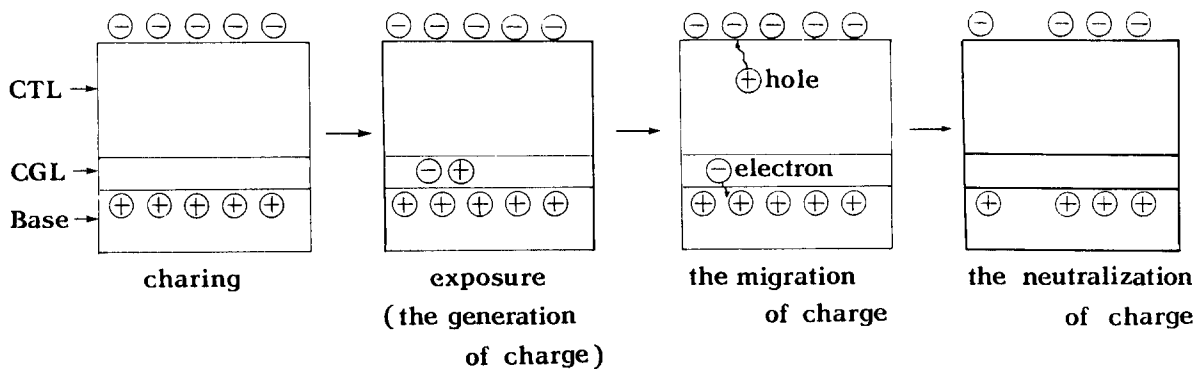
평가항목에 대한 설명들은 다음과 같다.

초기전위는 6~7kV의 코로나(corona) 대전을 행하였을 때, 표면전위계로 측정되는 전위를 말한다. 전위가 포화될 때까지 대전시켜서 구한 초기전위를 전하수용성이라 한다. 또한 초기전위는 감광체의 막두께에도 의존한다.

암감쇠속도는 전하의 유지능력을 표시하는 것으로 대전 후 어떤 시간(실제장치로 대전에서 현상까지에 요하는 시간을 기준으로 정한다)의 전위감쇠량 ΔV 또는 전하유지율 [%]이나 초기감쇠속도 $\Delta V/s$ 로 표시된다. 최근 장치가 고속화하여 현상까지의 시간이 단축되었으므로 이전처럼 중요시 하지 않게 되었다.

광감도는 일반적으로 연속광을 조사했을 때 표면전위가 절반이 되기까지 필요한 빛의 양으로 표시되며 반감노광량이라 한다. 그러나 조사량의 과장성분에 따라 단위 및 수치는 당연히 달라지며, laser printer처럼 단일파장을 사용할 경우나 감도의 스펙트럼을 표시할 경우에는 $[\mu J/cm^2]$, 복사기처럼 백색광을 사용할 경우에는 $[lux \cdot sec]$ 를 흔히 사용하며, 또한 반감노광량의 역수로 표시하는 경우도 있다. 현시점에서 노광부와 미노광부의 전위차는 contrast 전위라 하며 현상에 이용할 수 있는 전위차로서 실제면에서 극히 중요하다. 따라서 실용적 관점에서 어떤 contrast 전위를 얻는 데 요하는 노광량이 중요시 되는 경우도 있다.

잔류전위는 빛으로 감쇠되지 않는 전위를 말하며, 조건을



CTL : charge transport layer, CGL : charge generation layer

Fig. 2. The neutralization process of charge in lamination layer-type photoconductor.

연구하면 잔류전위는 반드시 현상의 장애는 되지 않지만, 잔류전위가 적다는 것은 광전적인 공정에 애매한 부분이 적다는 것을 뜻하며 뛰어난 감광체의 조건이라 간주한다¹⁰⁾.

전자사진용 감광체의 기본특성은, 어두운 곳에서의 정전하 수용성, 어두운 곳에서의 대전보유능력, 광에 의한 정전하 소실 등을 들 수 있다. 광에 의한 정전하의 소실은, 감광체를 형성하는 재료가 광에 의해 여기되고, 전하발생층이 광을 흡수하여 carrier를 발생하고, 생성된 carrier는 전하수송층에 주입되며, 전하수송층안으로 수송되어 정전하와 중화하는 과정에 의해 성립된다. 이 2가지의 과정중, carrier를 생성하는 기능과, carrier를 수송하는 기능이 다른 재료로서 구성된 것을 일반적으로 적층형 감광체라고 부른다¹¹⁾. Fig. 2에서는 적층형 감광체에서 carrier(hole or electron) charge가 이동하여 중화하는 과정을 나타내고 있다.

3. 실험 방법

3.1 실험재료 및 실험기기

본 실험에서 사용한 산화아연(Junsei chem., Japan)은 시약용 1급(순도 99%)을 사용하였다. 결합제(binder)로는 polyvinyl butyral [PVB] (Hoechst, Germany), poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) [PVB-co-PVA-co-PVAc] (Aldrich, U.S.A.), polycarbonate [PC] (帝人化成, Japan)를 사용하였다. 전하발생물질은 x-metal free phthalocyanine(Dainippon Ink, Japan), α -metal free phthalocyanine, β -metal free phthalocyanine (Xerox, Japan)을 사용하였으며, 전하수송물질로는 hydrazone系로서 hydrazone 유도체 (Anan Corp., Japan)를 사용하였다. 용매는 1,4-dioxane(Showa Chem. Inc., Japan의 특급시약), dichloromethane (Junsei, chem.의 1급시약), 2-butanone(MEK) (Showa Chem. Inc., Japan의 특급시약)를 사용하였다. PET(polyethylene terephthalate) film위에 Al이 증착된 film (Skyrol, SKC)을 base로 사용하였다.

본 실험에 사용된 색소들은 입도분석기(Master Size 1002, Malvern사), 주사전자현미경(JEOL 840A, JEOL社), X-선 회절분석기(XD-D1, SHIMADZU社)를 이용하여 분석하였다. Jar Mill(YJB-10, Korea)을 이용하여 milling하였으며, 분산은 균질기(C-HGS, JEIL SCIENTIFIC사)와 초음파분산기(Branson, U.S.A)를 사용하였다.

spin coater는 자체 제작을 하였으며, 감광체의 정전특성은 paper analyzer(SP-428, 川口電氣, Japan)로 측정하였다. 이 때의 광원은 ND filter를 통과시켜 얻은 0.8lux인 780nm 단색광을 사용하였다. 대전한 코로나 전위는 -6kV로 대전, 암감쇠, 노광시간을 각각 20초로 행하여 측정하였다. 제작한 감광체의 전하발생층의 두께는 UV-Spectrometer(Gilford社, England)를 사용하여 투과율로서 측정하였으며, 전하수송층의 두께는 Permascope(Fisher사, Germany)로 측정하였다.

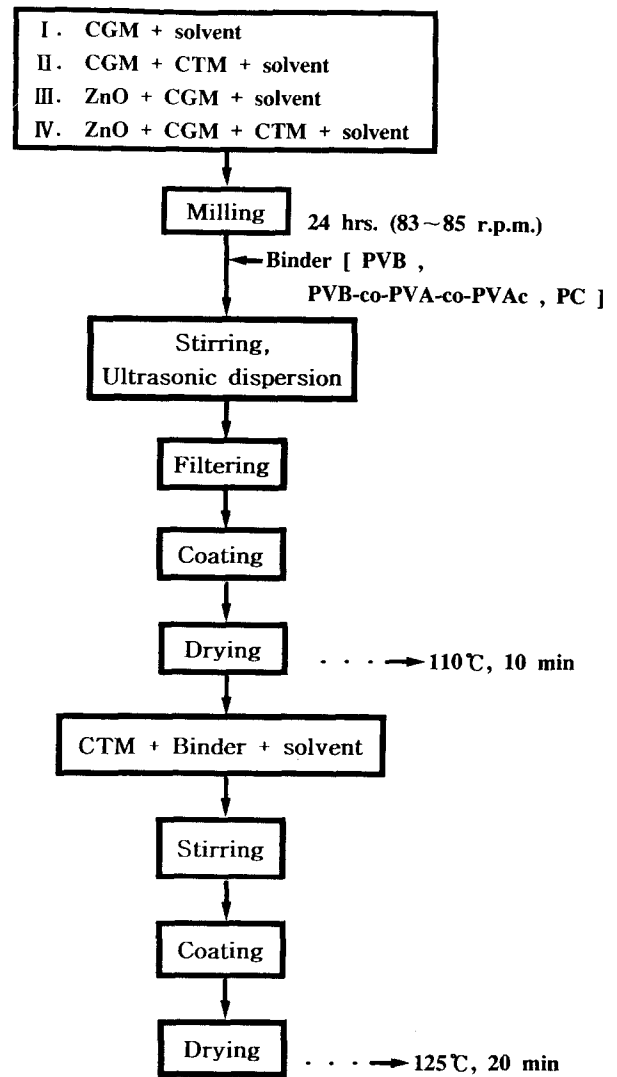


Fig. 3. Flow chart of experiment.

3.2 실험방법

우선 Al_2O_3 용기에 Al_2O_3 ball, CGM, 용매를 넣고 24시간 동안 83~85rpm으로 milling을 행하였고, 용액을 용기로부터 분리시킨 후, 소정의 binder를 용액에 넣는다. 그 후 10분 동안 초음파분산을 행한 후, 30분간 stirrer로 교반을 하였으며, 이 감광용액을 여과한 후 안정화시켰다. 도포 방법은 Al이 증착된 PET film을 제작한 spin coater에 고정시키고, PET film위에 증착된 Al면에 슬라이드로서 r.p.m.의 속도를 일정하게 조정하여 감광용액을 도포하고 110°C에서 10분간 건조한 후, 어두운 곳에 시료를 보관하였다. CGL이 도포된 시료위에 CGL의 도포방법과 동일하게 CTL을 도포한 후, 125°C에서 20분간 진공건조기를 사용하여 건조시켰다. 도포된 시료의 크기는 10×10cm로 준비하였으며, Fig. 3.은 본 실험과정의 순서도이다.

4. 결과 및 고찰

4.1 본 실험에 사용한 전하발생물질, 전하수송물질 및 결합제에 대한 고찰

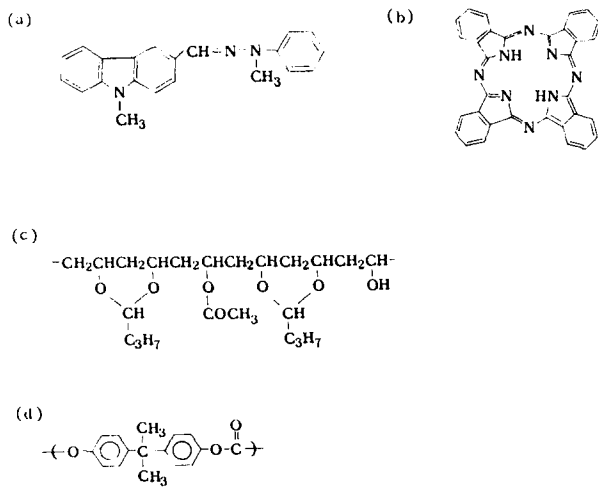


Fig. 4. The Chemical Structure of the CTM, CGM, PVB and PC.

(a) hydrazone derivative (b) metal free phthalocyanine
 (c) polyvinyl butyral(PVB) (d) polycarbonate(PC)

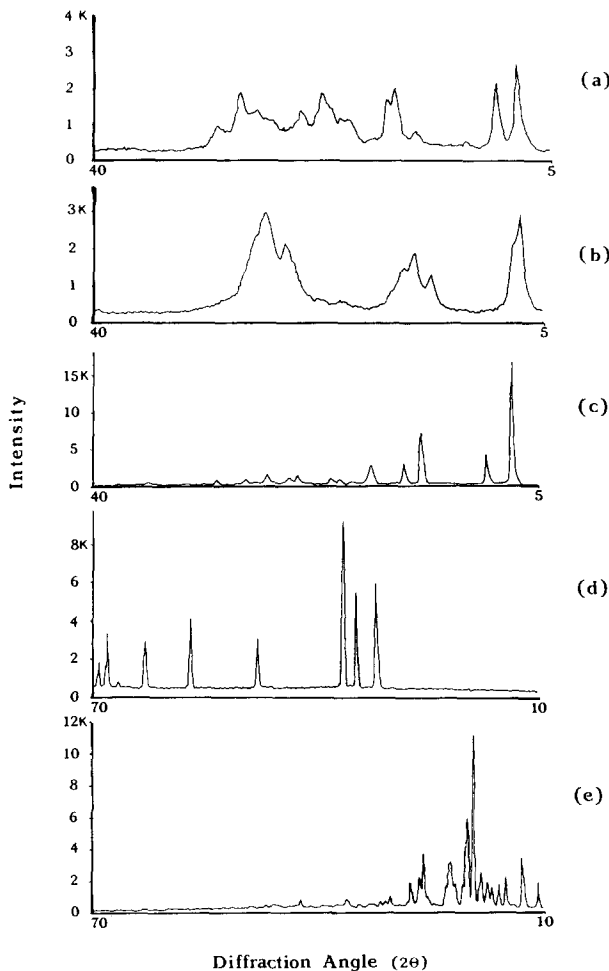


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of powders.
 (a) χ -H₂Pc (b) α -H₂Pc (c) β -H₂Pc (d) ZnO (e) hydrazone

본 실험에 사용된 CGM은 결정형이 다른 무금속 프탈로시아닌(H₂Pc)으로서 α -H₂Pc, β -H₂Pc, χ -H₂Pc를 사용하였다. CTM으로 사용된 hydrazone 유도체는 CTL 뿐만 아니라 CGL에도 혼합하여 각각의 정전특성을 비교검토하

Table. 1. The average particle size and specific surfaces area of reagent used in this experiment.

| 시약명 | ZnO | α -H ₂ Pc | β -H ₂ Pc | χ -H ₂ Pc |
|-------------------------|------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 결과 | | | | |
| 평균입경[μ m] | 6.45 | 23.85 | 24.00 | 18.60 |
| 비표면적[m ² /g] | 9.11 | 0.70 | 0.70 | 1.47 |

였다. 또한 각각의 binder변화에 따른 정전특성의 비교를 검토하고자 PVB 단독으로, PVB-co-PVA-co-PVAc를 사용하여 감광체를 제작하였다. Fig. 4는 hydrazone 유도체, H₂Pc, PVB와 PC의 화학구조식을 나타내고 있다.

Fig. 5는 결정형이 다른 무금속 프탈로시아닌, 산화아연과 hydrazone의 X-ray diffraction pattern을 나타내고 있으며, Fig. 6의 (a)~(c)는 α -H₂Pc, β -H₂Pc, χ -H₂Pc의 분자들의 적층배열형태를 보여주고 있으며, (e)~(f)는 β -H₂Pc의 격자를 예로들어 단위격자, 적층형태 및 침상 축을 보여주고 있다.

CGM과 ZnO의 입자 및 형상에 따른 감도의 영향을 보기 위하여 입도분석과 주사전자현미경 촬영을 행하였다. Table. 1은 α -H₂Pc, β -H₂Pc, χ -H₂Pc와 ZnO의 입도분석 결과로부터 평균입경과 비표면적을 나타내며, Photo. 1은 이들을 주사전자현미경으로 찍은 사진이다. 본 실험에서 사용한 ZnO의 평균입경은 6.45 μ m이고, 비표면적은 9.11m²/g이었다. 또한 전하발생물질로서 사용된 결정형이 다른 무금속 프탈로시아닌의 평균입경은 β -H₂Pc의 경우 24.00 μ m로서 가장 크며, χ -H₂Pc의 경우 18.60 μ m로서 가장 작았다. 그리고 이들의 비표면적은 α -H₂Pc와 β -H₂Pc의 경우 0.70m²/g으로 같고, χ -H₂Pc의 경우에는 1.47m²/g이었다.

4.2 동일한 binder를 사용한 CGL의 CGM별 비교실험

기준에 사용했던 α -copper phthalocyanine(α -CuPc), β -copper phthalocyanine(β -CuPc)과는 달리 본 실험에서 행한 전하발생층은 CGM으로는 결정형이 다른 무금속 프탈로시아닌 즉, α -H₂Pc, β -H₂Pc, χ -H₂Pc과 binder로서 copolymer인 PVB-co-PVA-co-PVAc를 사용하여 감광체를 만들었고, 이때 CGM과 binder의 조성비는 1 : 0.1(wt%)이었다. CTL은 hydrazone과 PC를 사용하여 감광체를 만들었다. 또한 이들 감광체의 정전특성을 비교검토하였다. Fig. 7은 CGM이 서로 다른 감광체들의 적층형태모식도를 나타낸 그림이며, 이들 감광체의 전자사진 특성들은 Table. 2에 나타내었다.

Table. 2에서 보는 바와같이 β -H₂Pc를 사용한 감광체의 전하유지율 82%로서, α -H₂Pc의 60%나 χ -H₂Pc의 58%보다 좋으나, 감도면에서는 χ -H₂Pc를 사용한 감광체가 2.62 μ J/cm²로서 가장 우수하게 나타났으며 α -H₂Pc의 감도는 29.02 μ J/cm²로 나타났다. β -H₂Pc는 측정이 불가능하였지만, 이 경우는 0.8lux보다 높은 광량으로 측정되었다면 감도가 나타났을 것이라 사료된다. 이러한 사실로부터 무금

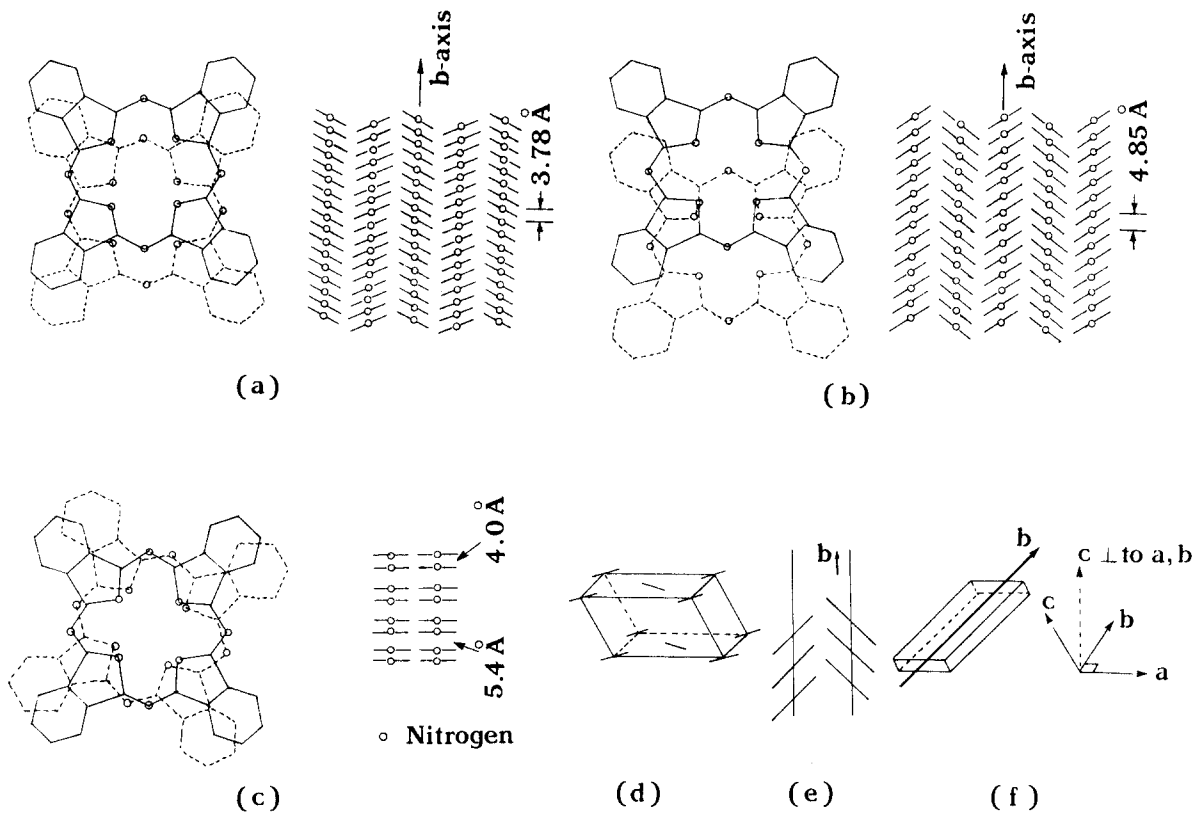


Fig. 6. Schematic representation of the three main molecular stackings found for $H_2Pc^{[2,16-19]}$.

- (a) α - H_2Pc (b) β - H_2Pc (c) χ - H_2Pc
 Basic parameters of the lattice of β - H_2Pc .
 (d) Unit cell (e) Stacking in the ab plane (f) Needle axis

| | | | |
|-------|-----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| CTL → | hydrazone + PC | hydrazone + PC | hydrazone + PC |
| CGL → | α - H_2Pc + (PVB - PVC - PVAc) | β - H_2Pc + (PVB - PVC - PVAc) | χ - H_2Pc + (PVB - PVC - PVAc) |
| | Base | Base | Base |

Fig. 7. The double layer system(Schematic) of photoreceptor according to CGM using same binder.

Table. 2. Electrophotographic properties of photoreceptor according to CGM.

| CGM | ① Binder ② solvent | ① CTM ② Binder | V_m [-V] | V_0 [-V] | $\frac{V_m}{V_0} \times 100$ | $E_{1/2}$ [$\mu J/cm^2$] | V_R [-V] | CGL의 투과율 [%] | CTL의 두께 [μm] | 평균입경 [μm] |
|--------------------|-----------------------|-------------------|---------------|---------------|------------------------------|-------------------------------|---------------|-----------------|------------------------|---------------------|
| α - H_2Pc | | | 1850 | 1270 | 69% | 29.02 | 測定不 | 10~21 | 30.8 μm | 0.83 μm |
| β - H_2Pc | ① copolymer | ① hydrazone | 1800 | 1470 | 82% | 測定不 | 1000 | | 34.2 μm | 1.52 μm |
| χ - H_2Pc | ② 1,4-dioxane | ② PC | 1400 | 810 | 58% | 2.62 | 7 | | 31.7 μm | 1.18 μm |

| | | | |
|-------|------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| CTL → | hydrazone + PC | hydrazone + PC | hydrazone + PC |
| CGL → | χ - H_2Pc + PVB | χ - H_2Pc + (PVB - PVC - PVAc) | χ - H_2Pc + PC |
| | Base | Base | Base |

Fig. 8. The double layout system(Schematic) of photoreceptor according to binder using same CGM.

속 프탈로시아닌중에서도 결정형에 따른 감도의 변화가 큼 을 알 수 있었다. 이전의 보고에서 사용된 α -CuPc와 β -

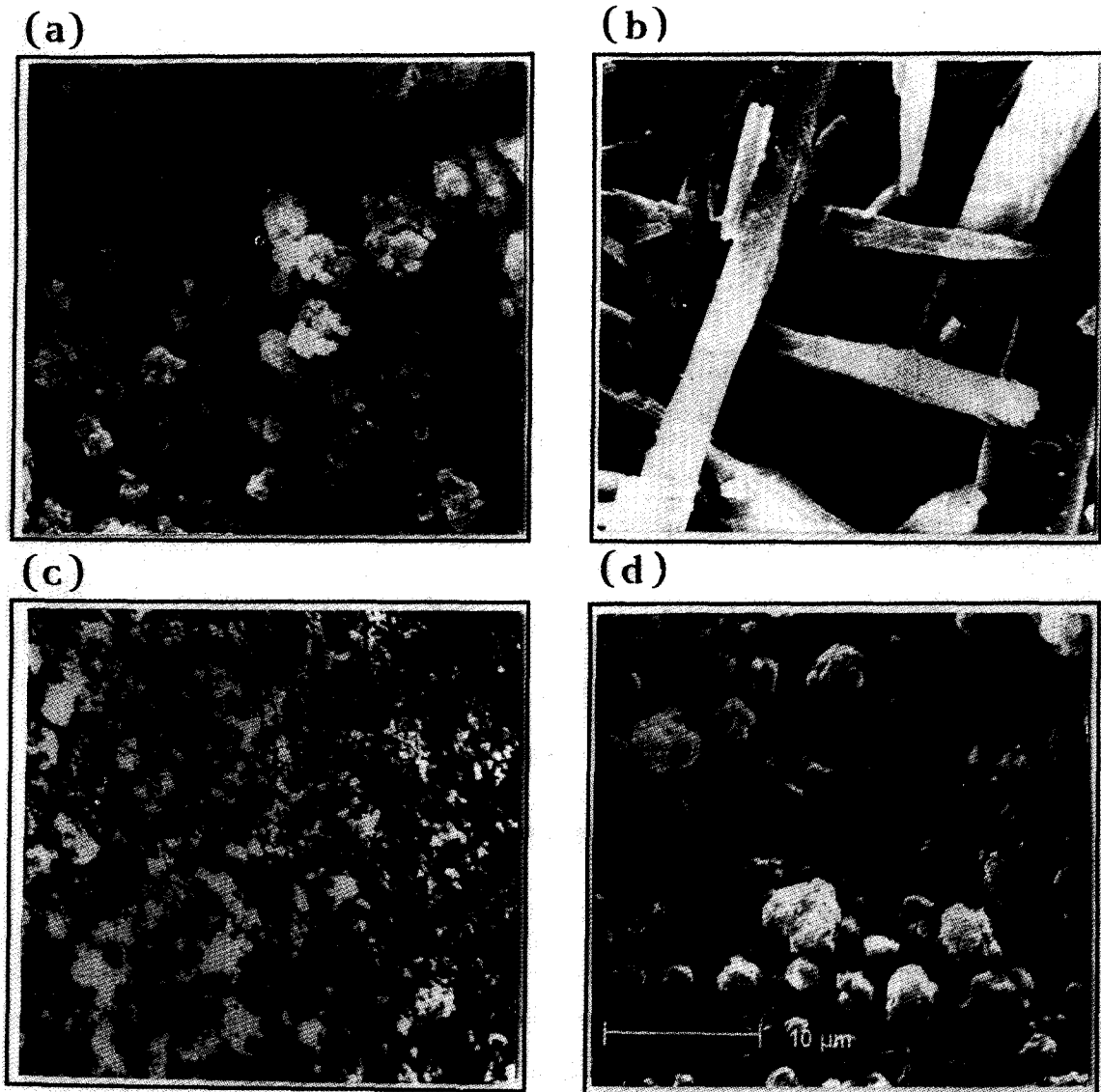


Photo. 1. SEM morphology of metal free phthalocyanine(H₂Pc) and ZnO. (20kV, ×2000)
 (a) α-H₂Pc (b) β-H₂Pc (c) ZnO (d) γ-H₂Pc

Table. 3. Electrostatic properties of photoreceptor according to binder.

| CGM | Binder | solvent | ① CTM ② Binder | V _m [-V] | V ₀ [-V] | $\frac{V_m}{V_0} \times 100$ | E _{1/2} [μJ/cm ²] | V _R [-V] | CGL의 투과율 [%] | CTL의 두께 [μm] | 평균입경 [μm] |
|---------------------|-----------|-------------|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|------------------------|--------------------|-----------------|--------------|
| χ-H ₂ Pc | PVB | MEK | ① hydrazone ② PC | 1410 | 1125 | 80% | 2.83 | 10 | 20~21 | 21.7μm | 1.37μm |
| | copolymer | 1,4-dioxane | | 1445 | 1160 | 80% | 3.12 | 10 | | 23.1μm | 1.64μm |
| | PC | DCM | | 1400 | 1025 | 74% | 2.60 | 10 | | 21.9μm | 1.45μm |

CuPc를 사용한 감광체의 경우는 0.8lux에서는 측정이 불가능하였고, 6400lux의 단색광에서 측정이 가능하였다. α-CuPc를 사용한 감광체의 경우는 암감쇠율이 80%였고, 감도(E_{1/2} = 4146.56μJ/cm²)를 보였고, β-CuPc를 사용한 감광체의 경우는 암감쇠율이 92%였고, 감도(E_{1/2} = 2728 μJ/cm²)를 보였다.

4.3 동일한 CGM을 사용한 CGL의 binder別 비교실험

Binder에 따른 특성을 비교검토하기 위하여 3가지를 선택하였다. PVB단독으로 사용한 것, 공중합체인 PVB-co-PVA-co-PVAc를 사용한 것과, 전하수송층에 사용된 binder와 같은 것으로서 PC를 사용하여 각각 실험을 행하였다. 이때 CGM은 감도가 가장 좋은 χ-H₂Pc를 사용하였고, CGM과 binder의 조성비는 1 : 0.1(wt%)이었다.

Fig. 8은 binder가 서로 다른 감광체들의 적층형 모식도를 나타낸 그림이며, 이들 감광체의 전자사진 특성들은

Table. 4. The properties of polymers used as binder.

| 고분자 | 성 질 | T _g (°C) | 연화점(°C) | T _m (°C) | 비유전율 K, 유전손실 tan δ |
|--------------------|-----|---------------------|---------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| PVB | | 370.6 | 381.2 | 404.4 | 주파수 100kHz일 때 비유전율 K=23, tan δ=0.0569 주파수 10kHz일 때 비유전율 K=19, tan δ=0.0490 |
| PVB-co-PVA-co-PVAc | | 369.9 | 388.7 | 410.1 | 주파수 100kHz일 때 비유전율 K=16.3, tan δ=0.0469 주파수 10kHz일 때 비유전율 K=17, tan δ=0.0276 |
| PC | | | | 220~230 | 주파수 100kHz일 때 비유전율 K=30.3, tan δ=0.0365 주파수 10kHz일 때 비유전율 K=31.7, tan δ=0.0260 |

Table. 5. Electrostatic properties of photoreceptor according to existence of addition or not using same χ -H₂Pc and PVB-co-PVA-co-PVAc.

| ① CGM ② Binder ③ solvent | Addition | ① CTM ② Binder | V _m [-V] | V ₀ [-V] | $\frac{V_m}{V_0} \times 100$ | E _{1/2} [μJ/cm ²] | V _R [-V] | CGL의 투과율 [%] | CTL의 두께[μm] | 평균입경 [μm] |
|--------------------------------|-----------|-------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------------------------|------------------------|--------------------|----------------|--------------|
| ① χ -H ₂ Pc | · | ① hydrazone | 1400 | 810 | 58% | 2.62 | 7 | 20~21 | 31.7 | 1.18 |
| ② copolymer | CTM | ② PC | 1610 | 1140 | 71% | 2.62 | 15 | | 31.7 | 1.29 |
| ③ 1,4-dioxane | CTM + ZnO | | 1450 | 800 | 55% | 5.07 | 23 | | 32.7 | 1.36 |

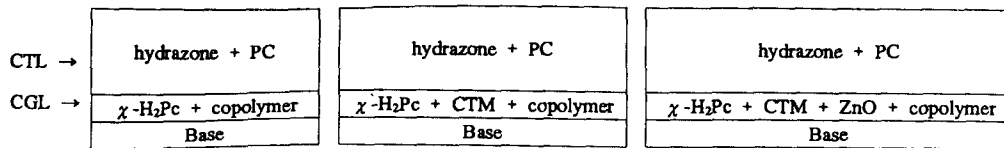


Fig. 9. The double layout system(Schematic) of photoreceptor according to existence of addition or not using same χ -H₂Pc and PVB-co-PVA-co-PVAc.

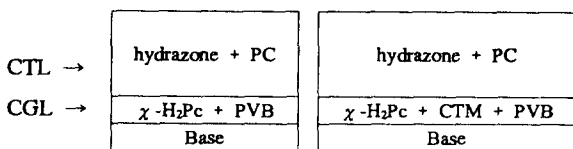


Fig. 10. The double layout system(Schematic) of photoreceptor according to existence of addition or not using same χ -H₂Pc and PVB.

Table. 3에 나타내었다. 낮은 유전율의 수치일수록 높은 이동도를 제공한다²⁰⁾는 보고로부터 본 실험에 사용한 binder 들의 비유전율과 유전손실(tan δ)을 측정하였고, DSC분석을 행하여, 이들의 유리전이온도를 측정하여 Table. 4에 나타내었다.

Table. 3에서 보는 바와같이 전하유지율은 binder로 PVB와 copolymer를 사용한 두 batch의 경우 동일하게 80%를 보이고 있고, 감도면에서는 PVB의 경우가 더 좋은 감도를 나타내고 있지만, 감광액의 안정성면에서 보면 PVB-co-PVA-co-PVAc가 가장 우수하게 나타났다. 또한 copolymer가 비유전율값이 가장 작은 수치임을 알 수 있다.

PVB에 사용된 용제는 2-butanone으로 끓는점은 79.6°C이며, PC에 사용했던 용제는 dichloromethane으로 끓는점은 39.95°C이다. 이처럼 끓는점이 낮아서 휘발성이 상당히 높고, 액안정성이 좋지 못하여 도포시 成膜性이 좋지 못했다. 이와같은 사실로부터 binder에 따른 용제선택이 중요함과 혼합용제의 사용도 바람직하리라 사료된다.

4.4 Binder로 PVB-co-PVA-co-PVAc를 사용한 CGL에서의 첨가제로서 CTM, CTM+ZnO 존재 有·無에 따른 정전특성 비교실험

전하발생층내에 첨가물 존재여부에 따른 특성을 비교검토했다. Fig. 9는 3가지 type의 감광체에 대한 적층형 모식도를 나타낸 그림이다. 즉, 공통적으로 PVB-co-PVA-co-PVAc를 사용하였으며, CGL에 CGM으로 χ -H₂Pc만, χ -H₂Pc와 CTM으로 hydrazone, χ -H₂Pc, hydrazone 및 ZnO로 구성된 감광체이며, CGM과 binder의 조성비는 1 : 0.1(wt%)로 하여 CGL을 만들었다. CTL은 hydrazone과 PC를 사용하여 감광체를 만들었으며, CTM과 binder의 조성비는 1 : 1(wt%)이었고, CGM과 ZnO의 조성비는 기존의 결과⁸⁾와 동일하게 1 : 5.5(wt%)로 하였다.

Table. 6. Electrostatic properties of photoreceptor according to existence of addition or not using same χ -H₂Pc and PVB.

| ① CGM ② Binder | Addition | ① CTM ② Binder | V _m [-V] | V ₀ [-V] | $\frac{V_m}{V_0} \times 100$ | E _{1/2} [μ J/cm ²] | V _R [-V] | CGL의 투과율 [%] | CTL의 두께[μ m] | 평균입경 [μ m] |
|-----------------------------|----------|-------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| ① χ -H ₂ Pc | · | ① hydrazone | 1410 | 1125 | 80% | 2.83 | 10 | 20~21 | 21.7 | 1.37 |
| ② PVB | CTM | ② PC | 1060 | 790 | 75% | 2.98 | 10 | | 21.4 | 1.76 |

동일하게 χ -H₂Pc, PVB-co-PVA-co-PVAc과 1,4-dioxane을 사용하였다. CTM이 없는 감광체와 CTM이 혼합된 감광체(CGM-CTM)의 경우, 2.62 μ J/cm²로 동일한 감도를 나타내고 있지만, CGM-CTM이 혼합된 감광체의 전하유지율(71%)이 CGM단독으로 사용된 감광체의 전하유지율(58%)이나 CGM-CTM-ZnO으로 형성된 감광체의 전하유지율(55%)보다 우수하게 나타났으며, 잔류전위 면에서는 CGM만으로 구성된 감광체가 -7Volt로서 적게 나타났다.

4.5 Binder로 PVB를 사용한 CGL에서의 CTM 존재 유·無에 따른 정전특성 비교실험

전하발생층을 전하발생물질로만 구성된 전하발생층과 전하수송물질과 혼재하여 구성된 전하발생층, 즉 CGL에 CTM의 존재 유·無실험을 통한 정전특성을 각각 비교하였다. 이 때 CGM은 χ -H₂Pc을 사용하였고, Binder는 본 실험에서 사용한 Binder중에서 전하유지율과 감도면에서 안정한 PVB(poly vinyl butyral)를 동일하게 사용하였다.

4.4에서 나타난 결과와는 달리 CGL에 CGM-CTM으로 구성된 감광체(75%)보다 CGM만으로 구성된 감광체의 전하유지율이 80%로 높게 나타났으며, 감도면에서는 CGM-CTM으로 구성된 감광체(2.98 μ J/cm²)의 경우보다 CGM만으로 구성된 감광체의 경우의 감도가 2.83 μ J/cm²로서 우수하게 나타났다.

5. 결 론

(1) 전하발생물질로서 결정형이 다른 α , β χ -H₂Pc를 사용한 결과, χ -H₂Pc을 사용한 감광체의 감도가 2.62 μ J/cm²로 가장 우수하게 나타났으며, 전하유지율도 다른 CGM을 사용한 것보다 높게 나타났다. 이것으로부터 결정형에 따른 감도변화의 의존도가 큼을 알 수 있었다.

(2) Binder로서 PVB, PVB-co-PVA-co-PVAc, PC를 사용한 결과, 액안정성·대전능력·압감쇠·감도로부터, 총체적으로 볼 때 PVB-co-PVA-co-PVAc를 사용했을 때가 우수하게 나타났다. 액안정성은 액의 점도나 입경의 변화를 주는 요인으로 도공성에도 큰 영향을 준다.

(3) 전하발생층(CGL)에 전하발생물질(CGM)과 전하수송물질(CTM)을 혼합사용한 경우 binder에 따라 정전특성이 변함을 알 수 있었다. Binder로서 PVB를 사용했을 때는, CGL에 CGM만으로 구성된 감광체의 경우에 전하유지율(80%) 및 감도(2.83 μ J/cm²)면에서 CGM-CTM, CGM

-CTM-ZnO로 구성된 감광체보다 우수함을 보여주었다. 한편 binder로서 PVB-co-PVA-co-PVAc를 사용했을 때는 CGL에 CGM-CTM으로 구성된 감광체의 경우 전하유지율(71%) 및 감도(2.62 μ J/cm²)면에서 CGM, CGM-CTM으로 구성된 감광체보다 우수함을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 신진연구인력 연구장려금을 지원받아 수행된 과제이며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. F. Hackett, J. Chem. Phys. **1971**, 55, 3178.
2. Ernst-G nther Schlosser, J. Applied Photographic Engineering, **1978**, 4(3), 118.
3. Zoran D. POPOVIC, J. Chem. Phys. **1984**, 86, 311.
4. 日本特開 昭53-133445.
5. 日本特開 昭54-79632.
6. 日本特開 昭55-46761.
7. 日本特開 昭55-46760.
8. 日本特開 平4-113363.
9. E. S. Jung, Y. S. Kim, P. J. Chung, Korean Journal of Materials Research, **1993**, 3(5), 505.
10. 日本高分子研究會 譯, 日本高分子學會 編, 高分子新素材便覽.
11. 竹田政民 外 3人, 記憶·記錄·感光材料, 學會出版センター.
12. J. F. Byrne et al., USP 3,357,989.
13. Richard W. Radler, USP 3,594,163.
14. N. J. Kim, S. Y. Park, Polymer Science and Technology, **1990**, 1(6), 358.
15. 光機能材料, 高分子學會 編, 共立出版株式會社, 1991.
16. Lever, A. B. P., Adv. Inorg. Radiochem., **1965**, 7, 27.
17. Moser, F. R.; Thomas, A. L., Phthalocyanine compounds; Chapman & Hall: New York, 1963.
18. Chen, I., J. Mol. Spectrosc. **1967**, 23, 131.
19. S. O. Heur, Y. S. Kim, Y. C. Park, Journal of the Korean Chemical Society, **1995**, 39(3), 163.
20. 横山正明 外 1人: 電子寫真學會 第62回研究討論會豫稿集, 134 (1988).