

論文98-35D-4-8

레이저 프린터용 이중형 유기감광막의 전자사진특성

(The electrophotographic characteristics of the double-layered organic photoreceptors for the laser printer)

朴鍾官*, 朴求範**, 李德出***

(Jong-Kwan Park, Gu-Bum Park, and Duck-Chool Lee)

요 약

본 연구는 이중형 유기 감광드럼을 제작하여 전자사진특성을 조사하고 레이저 프린터용 감광드럼으로의 응용성을 평가하는 것이 목적이다. 이중형 유기감광체의 전하생성층은 근적외선 영역에서 높은 감도를 보이는 τ -H₂Pc를 약 0.3 μ m가 되도록 제작하였으며, 전하수송층은 높은 정공이동도를 보이는 oxadiazole 유도체를 사용하여 CGL 상부에 제작하였다. 감광체의 전자사진특성을 조사하기 위해 암상태에서 표면대전능력, 암 감쇠율을 그리고 광 조사후에 잔류전위를 측정하였다. 이상의 결과에서 CTL의 적정두께는 약 10 μ m이었으며, 감광드럼의 전자사진특성은 CTL의 두께와 감광체의 초기 표면전위에 의존함을 알 수 있었다.

Abstract

The purpose of this paper is to measure the electrophotographic characteristics of double-layered organic photoreceptor and to evaluate an application for the laser beam printer drum. The charge carrier generation layer(CGL) of double-layered photoreceptor was fabricated with τ -H₂Pc which has high photosensitivity in the near-infrared region(thickness is about 0.3 μ m), and Oxadiazole derivative was chosen as a charge carrier transport layer(CTL) because of its high hole mobility. To observe the electrophotographic characteristics of the photoreceptor, we measured the charge acceptance, dark-decay ratio, residual potential after light irradiation. From the result of this study, proper thickness of CTL was about 10 μ m. Also it's realized that electrophotographic characteristics of the photoreceptor were depend on the thickness of the CTL and the initial surface potential.

I. 서 론

C.F.Carlson에 의해 개발된 전자사진 기술은 물질

* 正會員, 柳韓專門大學 情報通信科

(Yuhan Jr. College Dept. of Information & Communication)

** 正會員, 柳韓專門大學 電氣科

(Yuhan Jr. College Dept. of Electrical engineering)

*** 正會員, 仁荷大學校 電氣工學科

(Inha Univ. Dept. of Electrical Engineering)

接受日字:1997年8月13日, 수정완료일:1998年2月7日

의 정전기 현상과 광도전 현상을 이용하는 화상기록 기술로, 그 기본 방식은 감광체 상부에 형성된 토너 상을 종이에 이송시키는 xerography방식(PPC; Plain Paper Copier)과 종이 자체에 감광체로서의 기능을 부여하는 electrophotography방식(CPC; Coated Paper Copier)으로 나뉘어지며, 일반적인 레이저 프린터에서는 대전(charge)→노광(exposure)→현상(development)→상 이송(transfer)→세척(clean)^[1]의 과정을 거쳐 감광체 표면의 정전잠상(electrostatic latent image)을 토너를 이용하여 종이로 이송함으로써 현상하는 정전전사법(TESI; Transfer of Electro-Static

Image)^[2]을 취하고 있다.

이와같은 건조사진기술 과정에 의해 상을 형성하고 상업적으로 실용화 되기 위해서는 전자사진기술에 이용되는 레이저 프린터용 감광물질은 암상태에서의 정전하 수용성과 대전유지특성, 빠른 광응답특성(근적외선영역에서는 큰 광조전성), 낮은 잔류전하, 내구성 및 내광성, 온도와 습도변화에 대한 안정성, 무독성등이 요구된다.^[3]

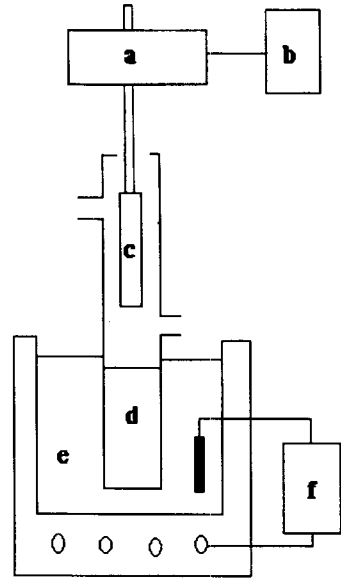
감광체로 비정질 셀레니움(α -Se)과 비정질 실리콘(α -Si)이 비교적 많이 이용되는데, α -Se는 근적외선 영역에서의 감도가 부족하고 인체에 유해하며, α -Si는 제조가격이 매우 높은 단점이 있다. 이에 비해 유기광도전체(OPC; Organic Photoconductor)^{[4] [5]}는 일반적으로 분자구조의 설계가 용이하고, 감광체의 구조 선택 및 가공이 용이하며, 증감에 의해 분광 감도를 임의로 선택할 수 있으며, 폐기처리가 용이한 장점을 갖고 있다.^[6] 한편 현재의 유기감광체는 전하 생성과 전하수송을 분담시키는 기능분리형 이층구조로 하여 각각에 최적의 재료를 선택하여 그 기능을 강화하고 있다.^[4] 하지만 이러한 경우 적층 계면에서의 전하주입이라는 새로운 문제가 발생하고 이는 각 층의 재료의 상관관계에 의해 결정된다.

따라서 본 연구에서는 반도체 레이저 프린터용 감광 드럼의 개발을 위해, 알루미늄 기판을 산화시켜 절연층을 구성하던 방식을 탈피하여 고분자 절연층을 구성하였으며 기존에 사용되는 τ -형 무극속 프탈로사이아닌(τ -H₂Pc)을 전하생성층^[7]으로 하고, oxadiazole 유도체를 고분자모체(host polymer)중에 분산시킨 저분자 이량체 화합물(binary solid solutions)을 전하수송층^[8]으로 하는 새로운 이층형 감광체를 구성하고 CTL의 두께에 따른 전자사진특성을 조사하여 유기 이층형 감광체의 실용화를 목표로 하였다.

II. 실험방법

1. 침적도포 장치

감광드럼 제작의 양산성을 갖추기 위하여 비교적 박막의 형성이 용이하며 대량생산이 가능한 침적도포법(dip-coating method)에 의해 전하차폐층과 전하생성층, 전하수송층을 알루미늄 진원통 드럼 상에 차례로 적층하여 제작하였다. 이때 사용되는 침적도포 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다.



a: motor, b: motor controller
c: drum, d: solution, e: water bath
f: temperature controller

그림 1. 침적도포기의 장치 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of dip-coater.

모터 콘트롤러를 사용하여 용액 증으로의 하강 및 상승속도를 3~25mm/sec로 조절하였으며, 감광물질 용액의 온도 분위기를 일정하게 하기 위하여 항온조를 사용하였고, 드럼 상에 감광물질을 코팅 한 후 건조되면서 변형되는 것을 막기 위해 유리관을 사용하여 내부의 증기 분위기를 일정 용매로 제한하였다.

2. 감광드럼의 제작

전하차폐층(Under cutting Layer; UCL)은 절연물질인 폴리아미드(PA)를 용매인 Tetrahydrofuran (THF)중에 용해 분산시킨 후 길이 250mm, 직경 30mm의 알루미늄 드럼을 dip-coating하여 절연층을 제작하였다.

전하생성층(Carrier Generation Layer; CGL)은 τ -H₂Pc를 수지류인 PVB와 3:2의 무게비로 용매인 Dichloroethane과 THF 중에 분산시킨 후 dip-coating에 의해 UCL 상부에 제작하였다.

한편 전하수송층(Carrier Transport Layer; CTL)은 oxadiazole 유도체를 사용하였으며 고분자모체로서 polycarbonate(PC)를 사용하였다. 이때 CTM과 고분자모체는 6:7의 무게비로 용매 중에 분산시켰으며, CTL과 CGL은 OPC의 적정두께를 이루기 위해 드럼

의 상승 속도를 3~24mm/sec로 변화시켜 막을 제작하여 그 두께를 측정하였다.

대전특성 및 암감쇠 특성, 잔류전위 등을 측정함으로써 적정 두께를 추정하였으며, 두께의 균일성을 유지하기 위해 1회 코팅 후 상하를 바꾸고 2회째 코팅을 실시하였으며 드럼의 구조는 그림 2에 나타내었다.

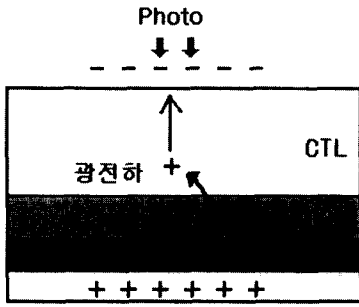
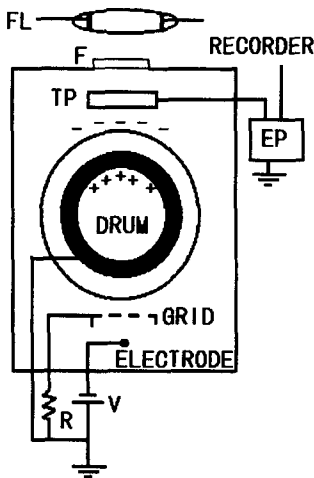


그림 2. 기능분리형 이중층 유기감광체의 구조
Fig. 2. Structure of Double-Layer Organic Photo-receptor.

3. 측정

전자사진특성은 고전압 인가에 의한 표면의 대전전위와 암상태에서의 표면전위의 감소, 광 조사에 의한 표면전위의 소거 및 잔류전위 등에 의해 결정된다. 따라서 본실험에서는 그림3과 같은 장치를 사용하여 전자사진특성을 조사하였다.



FL : flash lamp
F : filter
TP : transparent probe
EP : electrostatic potentiometer

그림 3. 전자사진특성 측정장치 개략도
Fig. 3. Schematic of measuring apparatus for electrophotographic properties.

표면 대전시는 직류 0~±10kV까지 출력이 가능한 고전압전원장치(High-voltage Supply; Trek, 610C)를 사용하여 빛이 입사될 수 없는 밀폐 공간 내에서 감광드럼을 회전시키면서 전압을 인가하였다. 대전된 드럼은 계속 회전하면서 표면전위계(Electrostatic Voltmeter; Trek, 362A)로 표면 전위를 측정하였다.

감광체의 암감쇠율은 코로나 방전 후 암상태에서 감광체의 표면 전위가 시간이 지남에 따라 감소하는 정도를 측정하는 것으로, 본 실험에서는 각 초기전위에 대한 5초와 30초 후의 표면전위의 비(V_5/V_0 , V_{30}/V_0)로서 표면전위계와 기록장치를 이용하여 측정하여 이를 초기 표면전위와 CTL의 두께에 대해 나타내었다.
[9]

광감쇠 특성은 필터를 통해 할로젠 플래쉬 램프의 빛이 조사되어 감광체의 표면이 방전되는 것이다. 본 실험에서는 CTL 두께에 따른 잔류전위값과 절연층에 따른 잔류전위 값을 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 감광막의 두께 및 특성조사

감광드럼의 제작시 드럼의 상승 속도를 변수로 하여 각 층의 두께를 조사한 결과를 그림 4에 나타내었으며, 드럼의 각 위치에서의 두께분포는 그림 5에 나타내었다.

UCL의 두께는 슬라이드글라스 위에 절연층을 코팅하고 코팅된 부분과 비코팅부분의 경계면에서부터 5cm 지점에서 측정하였다. 두께 변화는 속도의 증가에 대해 어느 정도 포화되는 형태를 나타내었으며 3~24mm/sec의 상승속도에서 약 0.4~0.9 μ m의 두께를 나타내었다.

CGL의 박막 두께는 드럼 상부에서 3cm 지점에서 측정하였으며, 상승속도에 따라 증가하는데 이는 PA가 CGM 용액의 용매에 용해됨으로써 일어나는 현상으로 보여진다. CGL에서의 광 흡수는 일반적으로 박막 표면에서부터 0.2 μ m 이내에서 일어나므로 약 12~18mm/sec의 상승속도에 의해 0.2~0.3 μ m의 CGL을 제작할 수 있었으며, 그 박막의 균일 정도는 색상에 의해서도 식별할 수 있었다.

CTL의 두께 역시 드럼 상부에서 3cm 지점에서 측정하였으며 상승속도에 따라 포화하는 현상이 나타난다.

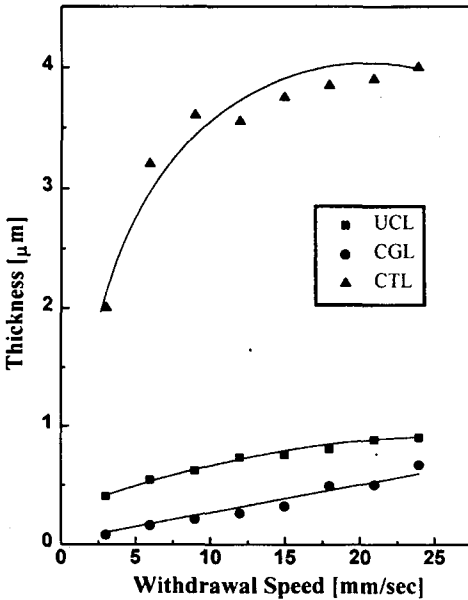


그림 4. Withdrawal speed에 따른 두께 변화
Fig. 4. Thickness depend on the withdrawal speed.

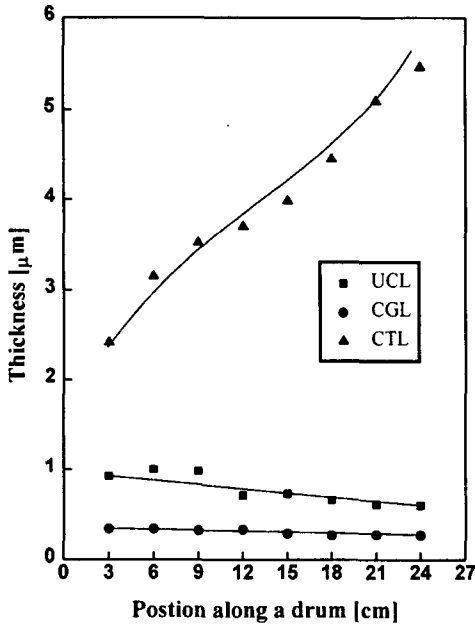


그림 5. 드럼 표면에서의 두께 분포
Fig. 5. Thickness distribution along a drum axis.

한편 그림 6은 CTL의 드럼 위치에 따른 두께 편차를 나타내고 있다. 따라서 드럼의 위치를 바꾸어 박막을 2회 코팅하여 두께를 측정한 결과 약 6~11 μm의 두께분포를 나타내었는데 이는 상승시의 초기 속도를 늦게 한 경우이고 급속출발을 하면 양쪽 가장자리의

두께가 더 두꺼워져 이 편차는 작아질 것으로 기대된다. 하지만 2회 코팅시 계면이 형성되는 경우에 계면에 의한 전하 트랩 등의 전자결함이 생길 수 있으므로 용액의 농도를 높여 1회의 도포로 박막을 제작하는 것이 바람직하다.

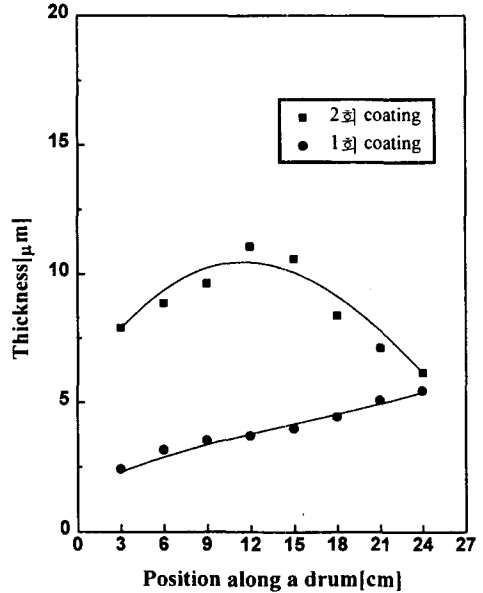


그림 6. 드럼 표면에서의 CTL의 두께 분포
Fig. 6. CTL thickness distribution along a drum axis.

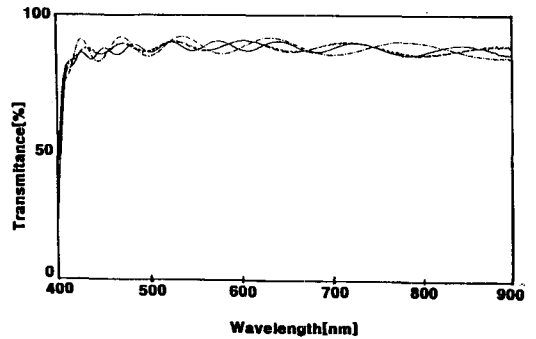


그림 7. Oxadiazole 유도체의 광투과율
Fig. 7. Transmittance of oxadiazole derivate.

그림 7은 CTL을 이루고 있는 oxadiazole 유도체의 광투과율을 나타내고 있으며, oxadiazole과 고분자 모체를 6:7의 무게비로 용매중에 분산시켜 만드는 과정에서 농도의 오차가 발생하여 수회의 실험 결과를 다수의 곡선으로 나타내었다. CTL은 외부에서 조사된 레이저 광이 CGL에 도달되어야 하므로 어느정도 투

명성을 유지하여야 한다. 즉 가시광 및 근적외선 영역에 대해 높은 투과율을 지녀야 한다. Oxadiazole 유도체의 투과율을 측정한 결과 430nm 이상의 영역에서 80~90%의 양호한 투과율을 보이고 있다.

2. 감광체의 전자사진특성

감광체의 제작에 있어서 CTL의 두께를 5~15 μ m로 조절하여 만들고 CTL의 두께를 변수로 하여 감광체의 인가전압에 대한 대전특성을 조사하여 그림 8에 나타내었다.

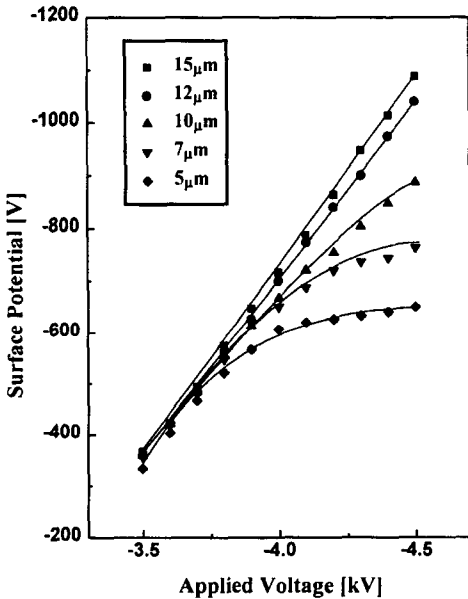


그림 8. CTL두께변화에 따른 감광체의 대전특성

Fig. 8. Charge acceptance of photoreceptors depend on the thickness of CTL.

이 결과에서 약 -3.1kV의 인가전압으로부터 대전이 시작되어 -100V의 증가에 대해 표면전위가 -85V 정도 증가하는 양상을 보이는 것을 알 수 있었다. 5 μ m 두께의 감광체는 -4.5kV의 인가전압에 대해 -650V의 표면전위로 포화되었으며, 15 μ m 감광체는 인가 전압에 대해 직선적으로 증가하는 표면전위를 나타내고 있다. 낮은 인가전압에서는 CTL 두께에 무관한 표면전위의 증가를 보이지만, 직류 고전압이 어느 이상 인가되면 얇은 CTL의 감광체는 포화되는 표면전위를 보인다. 즉, 고전압 인가 하에서는 감광체의 표면전위는 CTL의 두께가 증가할수록 증가함을 보였다. 또한, 인가전압이 증가함에 따라 표면전위의 편차도 증가하는 양상을 보였다.

따라서 본 실험에서는 제작한 감광체가 레이저 프린터에 실용화되기 위해서는 토너의 전하와의 매칭을 위해 실제 상용 시판되고 있는 프린터(삼성, SLB-3208E)의 사용전압인 -4.5kV에서 상용드럼이 나타내는 포화전위인 -1kV와 유사한 대전전하를 수용할 수 있도록 두께가 10 μ m 이상인 것이 요구된다고 할 수 있다.

한편 그림 9는 -4.3kV에서 포화된 표면전위와 5초와 30초 후의 표면전위의 비율을 CTL의 두께에 대해 나타내고 있다.

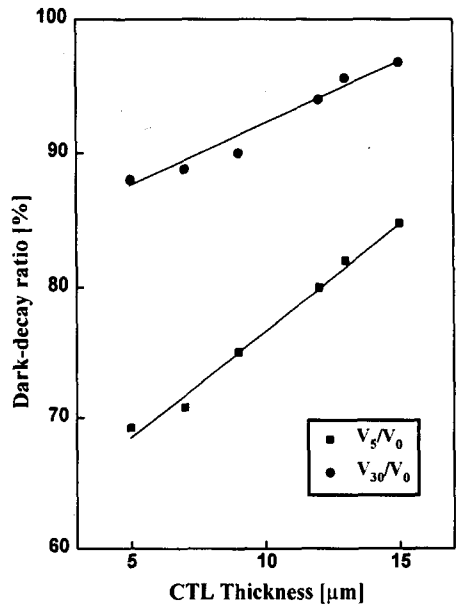


그림 9. CTL 두께에 대한 암감쇠율 (인가전압: -4.3 kV)

Fig. 9. Dark-decay ratio vs. CTL thickness (-4.3 kV).

이 측정에서 CTL의 두께가 두꺼울수록 시간 경과에 따른 표면전위는 커진다. 즉, 초기 표면전위와 비교했을 때 두께의 증가에 따라 암감쇠율의 감소가 적은 것으로 나타났으며, 초기 표면전위가 높을수록 빠른 암감쇠를 보이고 있다. 결국 CTL의 두께가 두껍고 초기 표면전위는 낮아야 양호한 대전전위를 나타낸다는 것을 보이고 있다. 일반 레이저 프린터의 사용전압인 -700V에서의 5초 후의 암감쇠율(V_5/V_0)을 비교하면 10 μ m 이상의 것이 90% 이상의 전하유지특성을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 또한, 암감쇠는 대전 시에 인가되는 전압과는 무관함을 알 수 있었다.

초기 표면전위에 대한 광조사 후의 방전특성을 나타내는 잔류전위를 그림 10에 나타내었다. 암감쇠율과 마찬가지로 표면전위가 낮을수록 잔류전위도 낮아 양호한 특성을 보이는 것을 알 수 있다. 이때 잔류전위는 CTL이 두꺼워질수록 초기 표면전위도 높으므로 CTL이 두꺼운 쪽이 약간 높은 잔류전위를 갖는다. 본 실험에서 제작한 감광체는 잔류전위에 있어서는 모두 초기표면전위의 5% 미만으로 양호한 특성을 나타내고 있다.

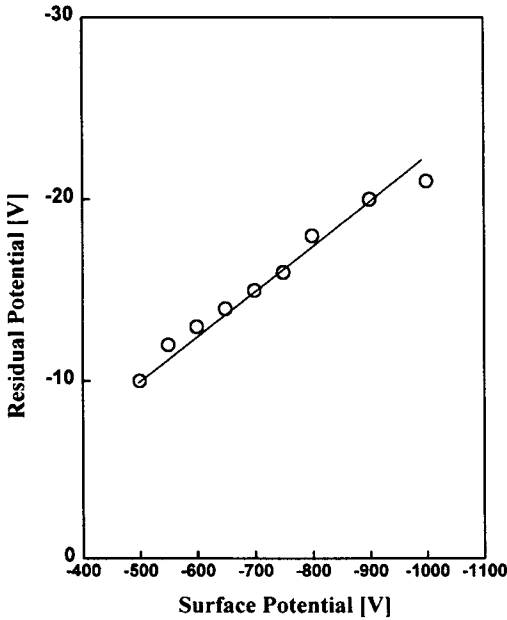


그림 10. 초기표면전위에 대한 잔류전위
Fig. 10. Residual potential vs. surface potential.

감광체의 코로나 방전 후 암상태와 빛이 조사되었을 때 시간에 따른 표면전위의 변화를 타나내는 감광드럼의 PID(Photo-Induced Discharge)특성은 CTL 뿐만 아니라 하부절연층(UCL)에 의해서도 크게 영향을 받는다. 이 영향을 알아보기 위해 UCL을 PA, 알루미늄산화막(Al_2O_3), 상용드럼의 절연층, 절연층이 없는 경우로 나누어 감광체가 다시 대전되는데 요구되는 시간과 광조사 후의 잔류전위를 측정하여 표 1에 나타내었다. 이때 인가전압은 $-4.3kV$ 이었으며, 대전속도는 포화전위의 90%에 이르는 시간을 측정하였다.(일반적인 레이저 프린터용 감광체의 경우 $-680 \pm 40V$ 의 표면전위를 유지하므로 포화전위의 90%를 측정하여도 무방)

표 1. 절연층 종류에 따른 대전시간 및 잔류전위

Table 1. Surface Tottential Deptend on the UCL.

UCL의 종류	CGL 두께 (μm)	CTL 두께 (μm)	포화전위 (-V)	전위회복시간 (sec)	잔류전위 (-V)
Polyamide	0.3±0.1	12±1	945	20~25	16
Al_2O_3			855	20~25	18
무			910	40~45	10
상용			800	15~18	11
상용드럼			880	5	3

이 결과에서 PA와 Al_2O_3 는 전위회복시간이 20~25초, 잔류전위는 $-16 \sim -18V$ 로 비슷한 특성을 보였으며, 절연층이 없는 경우에는 비록 잔류전위는 낮지만 전위회복 시간이 40~45초로 앞의 경우의 2배에 이르는 시간이 요구되었다. 이것은 기판인 알루미늄으로부터 전하가 방출되기 때문으로 사료되며, 광의 강도에 따라서도 그 시간의 변화가 나타나는 것이 보여졌다. 또한 상용 드럼의 절연층에 감광층을 제작한 경우 전위회복시간은 15~18초, 잔류전위는 $-11V$ 로 상당히 양호한 특성을 보이고 있는 것으로부터 본 실험에서 제작한 절연층의 잔류전위를 낮출수 있도록 새로운 재료나 구조분석이 요구됨을 알 수 있었다.

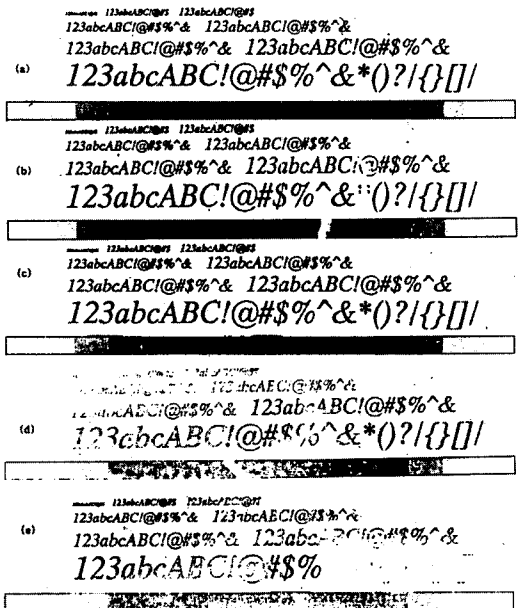


그림 11. 프린트 샘플
Fig. 11. Print sample of photoreceptor.

CTL 두께 변화에 따른 감광체의 프린팅 시험 결과를 그림 11에 나타내었다. 이때 (a)는 CTL의 두께가 $5\mu\text{m}$, (b)는 $7\mu\text{m}$, (c)는 $10\mu\text{m}$, (d)는 $12\mu\text{m}$ 그리고 (e)는 $15\mu\text{m}$ 이었다. 그림에서 CTL의 두께가 얇으면 배경부분이 검게 나타났으며, CTL이 두꺼우면 전체적으로 희게 되어 화상이 형성되지 않는 현상이 나타남을 알 수 있다. 그러므로 CTL이 깨끗한 화상형성을 위해서는 약 $10\mu\text{m}$ 두께가 적합함을 알 수 있었다.

시료 (a)의 배경부분이 검게되는 것은 감광체의 표면전위가 현상과정에서의 직류바이어스 전압보다 너무 낮기 때문에 발생하는 현상으로 보여지며, 시료 (e)의 경우 전체적으로 화상이 형성되지 않는 것은 감광체의 표면 전위가 너무 높음으로 인해 상 이송 단계에서 토너 상이 종이로 이송되지 않아 발생하는 현상으로 나타났다. 따라서 이 경우에는 소거 단계에서 광을 조사하여 정전잠상을 제거하면서 표면전위를 적정수준으로 낮추거나 상 이송 단계의 코로나 전압을 증가시키는 것이 요구된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 침적도포법에 의해 유기감광막을 드럼 상에 제작하여 전하이동층 두께와 절연층의 종류에 따른 대전특성과 PID특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

절연층이 없는 경우 대전속도가 느린 것으로부터 기판으로부터 감광층으로 전하가 주입되는 것을 알 수 있었으며, 전하생성층은 780nm 에서 최대 광 흡수를 가지며 $0.3\mu\text{m}$ 이하에서 이 파장의 빛이 거의 흡수되는 것으로부터 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ 가 적정두께임을 알 수 있었다. 전하이동층의 적절한 두께는 대전능력과 암감최율의 결과를 검토해 볼 때 약 $8\mu\text{m}$ 이상이어야 함을 알 수 있었다. CTL의 두께가 너무 얇으면 감광체의 대전전위가 낮게되어 프린터 시에 배경부분이 어두워지고, 두꺼운 경우에는 큰 잔류전위로 인하여 화상이 형성되지 않는다.

이러한 결과로부터 레이저 프린터 드럼용 감광체를 제작하기 위해서는 감광체의 전하수송층은 내구성 및 전자사진특성, 현상장치, 인쇄속도 등을 고려하여 그 두께를 최적화 해야할 필요가 있다.

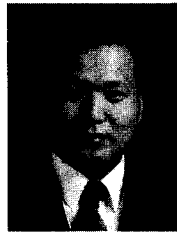
참 고 문 헌

- [1] J.Mort, "Xerographic photoreceptors", *J. Vac. Sci. Technol. B* vol. 2, no. 4, p. 823, 1984.
- [2] M. Scharfe, *Electrophotography principles and Optimization*, Research Studies Press LTD., p. 5, 1984.
- [3] L.S. Miller, J.B. Mullin, *Electronic materials from silicon to organics*, Plenum Press, p. 267, 1991.
- [4] T. Enokida, R. Hirohashi, S. Mizukami, "Characteristics of τ -Form Metal-Free Phthalocyanine and its improvement for organic photoreceptor use", *J. Imaging Sci.*, vol. 35, no. 4, p. 235, 1991.
- [5] S.K. Ghosh, W.E. Bixby, 'Spectral Sensitivity of Photoconductors as Used in Electrophotography', *J. Appl. Photogr. Eng.*, vol. 6, no. 5, p. 109, 1980.
- [6] 日本科學情報(株), 最近の光導電材料と感光體の開發・實用化, 日本科學(株) 出版部, p. 23, 1986.
- [7] Kock-ye Law, "Effects of fabrication and Aging on the Xerographic Properties of Squaraine Photoreceptor Devices", *J. Phys. Chem.*, vol. 92, p. 4226, 1988.
- [8] J. Mort, G. Pfister, S. Grammatica, "Charge transport and photogeneration in molecularly doped polymers", *Solid State Commun.*, vol. 18, p. 693, 1976.
- [9] A. Kakuta, Y. Mori, S. Takano, I. Shibuya, "A new Phthalocyanine photoreceptor for diode laser printers", *J. Imaging Technol.*, vol. 11, p. 7, 1985.

저 자 소 개



朴 鍾 官(正會員)
1964년 4월 15일생. 1987년 인하대 학교 전기공학과 졸업. 1989년 졸업 (박사). 현재 유한전문대학 정보통신 과 조교수. 관심분야는 광통신소자, 반도체소자, 네트워크 소프트웨어



朴 求 範(正會員)
1962년 1월 19일생. 1984년 인하대 전기공학과 졸업. 1986년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 동 대학원 전지공학과 졸업(박사). 1995 년 일본 북해도대학 post-doc. 현재 유한전문대학 전기과 조교수. 관심분 야는 플라즈마중합박막, 광·습도센서



李 德 出(正會員)
1939년 1월 22일생. 1963년 인하대 공대 전기공학과 졸업. 1966년 동 대 학원 졸업(박사). 1970년 ~ 1978년 단국대학 공대 전기공학과 부교수. 1982년 일본 나고야대학 전기공학과 방문교수. 현재 인하대학 공대 전기

공학과 교수. 현재 인하대학 부총장