

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. G03G 5/08 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년05월22일 10-0582588 2006년05월16일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0000820	(65) 공개번호	10-2004-0067879
(22) 출원일자	2004년01월07일	(43) 공개일자	2004년07월30일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00009498 2003년01월17일 일본(JP)

(73) 특허권자 그린 리치 테크놀로지 아이엔씨
미아올리, 주난 젠, 케이 로드, 31호

(72) 발명자 구젠타우
미아올리, 주난젠, 케이로드, 31호

린쉬주에
미아올리, 주난젠, 케이로드, 31호

호링웬
미아올리, 주난젠, 케이로드, 31호

(74) 대리인 팍덕영

심사관 : 정현진

(54) 전자사진감광체

요약

전기적 특성의 변화가 극히 작은, 고감도의 전자사진감광체를 제공한다. 도전성 기체(基體), 상기 도전성 기체 위에 형성된 중간층, 전하발생층 및 전하이동층을 포함하며, 상기 중간층은 표면에 염료를 배치시키고 있는 도전성 금속 산화물 분말 및 바인더를 가지고, 상기 도전성 금속 산화물 분말은 평균 직경 0.01~0.5 μ m이고, 침상(針狀)의 경우에는 굵기 0.13~0.27 μ m, 길이 1.68~5.15 μ m이며, 상기 염료의 광흡수는 450~950nm의 사이인 것을 특징으로 하는 전자사진감광체에 의하여, 전기적 특성의 변화가 극히 작은, 고감도의 전자사진감광체가 얻어진다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전자(電子)사진(寫眞)감광체(感光體)에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전자사진감광체에 적용하는 중간층의 도전성(導電性) 금속(金屬) 산화물(氧化物) 분말(粉末)에 관한 것이다.

일반적으로 사용되고 있는 전자사진감광체는, 도전성 기체(基體), 이 도전성 기체를 덮는 중간층, 전하발생층 및 전하이동층을 포함한다. 상기 중간층은 바인더(binder)와 도전성 금속 산화물 분말을 포함한다. 상기 도전성 금속 산화물 분말은, 주로 중간층의 저항을 낮추고, 표면의 거칠기를 증가시키는 이중의 효과가 있다. 중간층의 저항이 지나치게 높으면 전자가 이동하기 어렵게 되고 잔류전위가 높게 된다. 또 중간층의 표면의 요철은 입사광을 산란하고 전자사진감광체 표면의 무아레(moire)를 막는다.

이 중간층은, 50% 이상의 고체성분으로 되는 수지(樹脂) 도료(塗料)(도전성 금속 산화 화합물 및 바인더로서의 수지를 포함한다)를 도전성 기체에 도포(塗布)하여 얻을 수 있다. 고체 성분이 많은 도료는 침전을 형성하기 쉽고, 도료의 수명을 짧게 한다. 도전성 금속 산화물 분말은 도료로의 분산성이 낮으므로, 중간층의 표면이 균일한 도막(塗膜)으로 되기 어렵고, 감광층의 전기적 특성 및 영상 품질을 제어하기 어렵다. 또, 도전성 금속 산화물 분말과 바인더 수지와와의 결합력이 나쁘고, 도막이 건조하기 쉬우며, 또, 가교(架橋, cross-link)반응 후에 형성되는 중간층의 두께 제어가 곤란하다. 이러한 이유로, 고온(高溫) 다습(多濕) 조건에서의 프린트에는 적용이 쇠퇴하고 있다.

전자사진감광체에 관한 종래의 기술은 이하와 같은 것이다.

특허문헌1(미국특허 제4775605호 명세서)은, 재(再)이용될 수 있는 감광물질에 관한 것이며, 감광층 및 중간층을 포함하는 전자사진감광체를 개시하고 있다. 이러한 중간층은 도전 기재(基材)와 감광층과의 사이에 위치하고, 도전성 고분자와 무기백색안료를 포함하고, 이러한 무기백색안료로서는, 산화 티탄(Titan), 산화아연, 유화(硫化) 아연, 백연(白鉛), 리토포(lithopone) 및 이러한 것들의 유사 화합물이 열거되어 있다.

특허문헌2(미국특허 제4906545호 명세서)는, 도전성 기체와 이러한 도전층의 표면에 도포된 도포층을 포함하는 전자사진감광체에 관한 것이다. 상기 도포층은 적어도 1종의 금속산화물을 포함하고, 상기 금속 산화물로서는, 산화 지르코늄(zirconium), 산화 마그네슘, 산화 칼슘, 산화 바륨, 및 산화 란탄(Lanthan)이 열거되어 있다. 감광체는, 전하발생층 및 전하이동층을 포함한다. 이러한 것들의 산화물은 여러가지의 열가소성(熱可塑性) 플라스틱 및 열경화성(熱硬化性) 플라스틱을 혼합하여 도포층에 도포시킨다.

특허문헌3(미국특허 제5488461호 명세서)는, 전자사진감광체와 소정의 장치에 관한 것이다. 중간층은 분말을 가지는 도포층 즉, 유산(硫酸) 바륨 및 산화 바륨을 포함하는 도포층이다.

특허문헌4(미국특허 제5468584호 명세서)는, 전자사진감광체와 그것에 사용되는 장치에 관한 것이며, 전자사진감광체는 중간층을 포함하고, 상기 중간층은 인화물(燐化物)을 가지는 이산화 지르코늄을 함유한다.

특허문헌5(미국특허 제6177219호 명세서)는, 침상과립을 가지는 중간층에 관한 것이다. 중간층에는, n형 반도체의 입상(粒狀) 과립(顆粒)과 n형 반도체의 침상 과립이 포함되고, 입상과립의 농도는 침상 과립의 농도보다 높다.

특허문헌6(미국특허 제6156468호 명세서)은, 광(光)을 산란하는 과립으로부터 이루어지는 거친 표면을 가지는 중간층에 관한 것이며, 이 층은 수지에 굴절율이 다른 광산란 과립을 분산하는 것에 의하여 형성되며, 과립 직경의 평균값이 0.8 μ m 이상이며, 과립의 총표면은 50m²/g보다도 크다.

특허문헌7(미국특허 제5660961호 명세서)은, 보다 나은 접착력과 간섭과 방지기능을 가지는 전자사진감광체에 관한 것이다. 그 중간층은 평균직경이 0.3~0.7 μ m의 사이에 있는 광산란용 무기 과립을 가지며, 그것은, 비결정질의 실리카(silica)의 고분자 결정 화학반응에 의하여 형성되어 있다.

특허문헌8(일본특허 제2506694호 공보)은 중간층에 백색안료(광산란과립)와 수지를 분산시키고, 평균표면의 거칠기가 0.4 μ m이하인 중간층에 관한 것이다. 이 백색안료는 산화티탄(굴절율 2.76), 산화아연(굴절율 2.02), 유화(硫化)아연(굴절율 2.37), 산화주석(굴절율 1.94-2.09), 리토포(굴절율 1.84) 등이다.

특허문헌9(미국특허 제4308334호 명세서)는, 표면에 감광염료의 산화아연을 도포하는 방법 및 산화아연을 가지는 감광체의 제조 방법이다.

특허문헌10(미국특허 제4043813호 명세서)은, 감광염료의 산화아연을 도포하는 방법에 관한 것이며, 표면은, 텔루르 화합물(telluride)의 그룹의 12 셀렌 화합물(selenide)과 수지로 이루어지는 균일한 도층(塗層)이다. 셀렌 화합물과 텔루르 화합물은 화학적 방식으로 산화아연 분말의 표면에 분산하는 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 주요한 목적은, 표면에 염료를 가지는 도전성 금속 산화물 분말을 제공하는 것이다. 즉, 수지에 분산된 상기 염료를 도전성 금속 산화물 분말의 표면에 배치되고, 표면에 염료를 가지는 도전성 금속 산화물을 제공한다. 표면에 상기 염료를 가지는 상기 도전성 금속 산화물 분말, 및 바인더는 수지도료에 포함된다. 이 수지도료는, 상기 염료를 포함하지 않은 도전성 금속 산화물 분말보다 나은 분산성을 나타내며, 바인더의 결합력이 증가하는 특징을 가진다.

본 발명의 다른 목적은, 표면에 염료를 가지는 도전성 금속 산화물 분말의 제조방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 방법은, 가(可) 가교수지의 가교반응에 의해 염료를 분말의 표면에 배치시키는 방법을 포함한다.

본 발명의 또 다른 목적은, 고감도의 전자사진감광체를 제공하는 것이며, 상기 전자사진감광체는 감광충전 및 피로 테스트 프린트를 중복(重複)한 후의 잔류전위 등 전기적 특성의 변화가 극히 적다.

발명의 구성 및 작용

상기와 같은 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 일면은 전자사진감광체에 관한 것이다. (1)본 발명의 전자사진감광체는 도전성 기체(基體), 상기 도전성 기체 위에 형성된 중간층, 전하발생층 및 전하이동층을 포함하며, 상기 중간층은 표면에 염료를 배치시키고 있는 도전성 금속 산화물 분말 및 바인더를 가지고, 상기 도전성 금속 산화물 분말은 평균 직경 0.01~0.5 μ m이고, 침상(針狀)의 경우에는 굵기 0.13~0.27 μ m, 길이 1.68~5.15 μ m이며, 상기 염료의 광흡수는 450~950nm의 사이인 것을 특징으로 한다.

(2)바람직하기로는, (1)에 기재된 상기 염료는, 디아조(diazo) 금속착체(金屬錯體), 유기금속 또는 감광성 염료를 포함하는 것을 특징으로 한다.

(3)바람직하기로는, (2)에 기재된 상기 염료는, 디아조 금속착체인 것을 특징으로 한다.

(4)바람직하기로는, (1) 내지 (3) 중의 어느하나에 기재된 상기 염료를 표면에 배치시킨 상기 도전성 금속 산화물 분말은, 상기 염료를 도전성 금속 산화물 분말의 표면에 고착시키는 접착제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

(5)바람직하기로는, (4)에 기재된 상기 접착제 및 상기 바인더는, 열경화성 수지, 가교되는 열가소성 수지, 또는 이것들의 혼합물의 가교반응에 의해 조제되어 지는 것을 특징으로 한다.

(6)바람직하기로는, (5)에 기재된 상기 접착제 및 상기 바인더는, 서로 동일한 수지의 가교반응에 의하여 조제되는 것을 특징으로 한다.

(7)바람직하기로는, (5) 또는 (6)에 기재된 상기 접착제는, 폴리아미드(polyamide) 수지, 폴리아믹산(polyamic acid) 수지, 폴리아미드수지와 알킬화 멜라민-포름알데히드(alkylated melamine-formaldehyde) 수지의 혼합물, 폴리아미드 수지와 레졸형(resol type) 페놀릭(phenolic) 수지와 알킬화 멜라민-포름알데히드 수지의 혼합물, 또는 폴리리닐 낙산염(polyrinyl butyrate) 수지의 가교반응에 의해 조제(調製)되어 이루어지는 것을 특징으로 한다.

(8)바람직하기로는, (7)에 기재된 상기 가교반응은, 산성 촉매의 존재하에 행하는 것을 특징으로 한다.

(9)바람직하기로는, (1) 내지 (8) 중의 어느하나에 기재된 상기 도전성 금속산화물은, 산화 알루미늄, 산화 티탄, 산화 아연, 산화 셀륨, 산화철 또는 산화 마그네슘인 것을 특징으로 한다.

(10)바람직하기로는, (1) 내지 (9) 중의 어느하나에 기재된 상기 도전성 금속산화물 분말의 평균 직경은, 0.03~0.3 μ m인 것을 특징으로 한다.

(11)바람직하기로는, (4)에 기재된 상기 염료를 표면에 배치시킨 상기 도전성 금속산화물 분말은, 상기 도전성 금속 산화물 분말에 대해서, 0.5~2 질량%의 접착제 및 0.5~2 질량%의 염료를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 전자사진감광체는, 중간층, 전하발생층, 및 전하이동층을 구비하며, 상기 중간층에 광산란용 무기고체분말인 도전성 금속 산화물 분말을 포함하는 것이다. 각층은, 도전성 기체상에 형성된다. 감광체를 구성하는 층의 두께 및 순서 등에 대해서는, 본 발명에 있어서는 특히 한정되지 않는다. 감광체의 크기 및 구체적인 용도에 대해서 적절히 결정할 수 있다. 공지기술을 적절히 응용한 개량을 가하여도 무방하다. 예를 들면, 다른 층을 새로이 포함하는 감광체이라도 무방하다. 우선, 본 발명의 특징인 중간층의 구성에 대하여 상세히 설명한다.

<표면에 염료를 배치시킨 도전성 금속 산화물 분말>

중간층은, 염료가 표면에 배치되어 있는 도전성 금속 산화물 분말 및 바인더를 가진다. 도전성 금속 산화물 분말의 굴절율은, 바인더로서 사용되어지는 수지와 다르다. 표면에 상기 도전성 금속 산화물 분말을 균일하게 분산시킨 중간층은, 효과적으로 입사광을 산란하고, 감광층으로부터의 반사광에 의한 간섭현상(모아레)을 방지할 수 있다. 본 발명의 도전성 금속 산화물 분말의 표면에는, 염료가 배치되어 있다. 이러한 염료에 의하여, 도전성 금속 산화물 분말의 굴절율은 변화한다. 또한, 이 염료에 의하여, 도전성 금속 산화물 분말과 중간층 중의 바인더와의 결합력이 증가한다.

도전성 금속 산화물 분말은, 바람직하기로는, 평균직경이 0.01~0.5 μm 이고, 보다 바람직하기로는, 0.03~0.25 μm 이고, 더욱 바람직하기로는 0.03~0.3 μm 이고, 특히 바람직하기로는 0.1~0.3 μm 이고, 가장 바람직하기로는 약 0.1 μm 이다.

도전성 금속 산화물로서는, 산화 알루미늄, 산화 티탄, 산화 아연, 산화 셀륨, 산화철 또는 산화 마그네슘 등이 열거될 수 있다. 그 중에는, 산화 티탄 또는 산화 아연이 바람직하다.

도전성 금속 산화물 분말은 스스로 제조하여 좋고, 시판되고 있는 제품을 구입하여도 좋다. 시판되고 있는 도전성 금속 산화물의 구체예로서는, 23-K, 23-K(A), 및 23-K(C) n-형 산화아연(Haksui Tech. 사 제품), 표면에 극히 얇은 도전성 SnO₂/Sb층을 도포한 ET-500W, ET-600W, 및 ET-300W 구형(球型) 루틸(rutile) 산화 티탄(Ishihara Sangyo사 제품), 표면에 산화 주석을 도포시킨 WK-500, TM-100, TM-200 티탄산 칼륨(Otsuka Chemical사 제품), 및 표면에 극히 얇은 도전성 연(鉛), 카드뮴과 산화아연(Sakai Chemical사 제품)을 도포시킨 것이 거론될 수 있다.

침상의 금속 산화물도 본 발명에 적용될 수 있다. 도전성 금속 산화물 분말이 침상인 경우에는, 도전성 금속 산화물 분말은, 평균직경이 0.13~0.27 μm , 평균길이 1.68~5.15 μm 인 것이 바람직하다. 예를 들면, 표면에 FT-1000, FT-2000, FT-3000 도전성 SnO₂/Sb(Ishihara Sangyo사 제품)을 침상형 이산화티탄이 거론될 수 있다.

도전성 금속 산화물 분말은 수지와는 다른 굴절율을 가진다. 주요한 금속 산화물 및 그의 다른 화합물을 예시한다면, 산화 알루미늄(Al₂O₃: 굴절율 1.77), 산화 실리카(SiO₂: 굴절율 1.54), 산화 티탄(TiO₂: 굴절율 2.7), 산화 아연(ZnO: 굴절율 2.03), 산화 셀륨(CeO₂: 굴절율 2.6), 염화철(Fe₂O₃: 굴절율 2.94), 유화아연(ZnS: 굴절율 2.37), 요오드화 칼륨(KI: 굴절율 1.67), 산화 마그네슘(Mg₂O: 굴절율 1.74), 유화카드뮴(CdS: 굴절율 2.51)이다.

경우에 따라서는, 상기 도전성 금속 산화물 분말과 함께, 또는 그 대신에 금속을 사용하여도 좋다. 금속을 사용하는 경우에는, 중간층에는 금속이 분산되어 있어도 좋다. 바람직하기로는, 중간층 중에 균일하게 분산된다.

상술한 바와 같이, 도전성 금속 산화물 분말의 표면에는, 염료가 배치된다. 도전성 금속 산화물 분말의 표면에 배치되는 염료로서는, 디아조 금속착체, 유기금속, 산성 염료 또는 감광성 염료가 사용될 수 있다. 이 중에는, 디아조 금속착체가 바람직하다. 상기 디아조 금속착체의 구조는, 미국특허 제 6,153,735호 명세서 및 미국특허 제 5,843,611호 명세서 등에 나타난다. 본 발명에 사용될 수 있는 시판(市販)의 상기 디아조 금속착체로서는, Valifast colors Yellow 1101, Yellow 1105, orange 3209, orange 3210, red 1308, red 3304, red 3306(Orient Chemical Industries 사 제품), 및 "Orgalon colour Yellow 102, Yellow 120, red 304, red 306(Kelly Chemical Corporation 사 제품) 등이다. 상기 산성 염료로서는, Everacid Yellow A-4R, Yellow N-5GW, Yellow M-2R, Yellow ANFG (Everlight Chemical Corporation 사 제품) 및 "Solar Acid Yellow MR, Yellow NFG, Yellow N5G(Solar Fine Chemical 사 제품) 등이다.

상기 염료의 광흡수는 450~950nm이다. 덧붙여 말하자면, 본 명세서에 있어서, 「광흡수가 450~950nm」라는 것은, 상기 범위에 흡수 피크(peak)가 있다는 것을 의미한다.

염료를 도전성 금속 산화물 분말의 표면에 배치하는 이유로, 접착제가 사용되어도 무방하다. 접착제로서는, 열경화성 수지, 가교될 수 있는 열가소성 수지, 및 이것들의 혼합물이 사용될 수 있다. 예를 들면, 폴리아미드(polyamide) 수지, 폴리아미크산(polyamic acid) 수지, 레졸형(resol type) 페놀릭(phenolic) 수지, 멜라민-포름알데히드(melamine-formaldehyde) 수지, 알킬화 멜라민-포름알데히드(alkylated melamine-formaldehyde) 수지, 폴리비닐부탄(polyvinylbutane)산 에스테르(ester) 수지, 에폭시(epoxy) 수지 및 이것들의 혼합물이 사용될 수 있다.

가교반응을 촉매(觸媒)하기 때문에, 열경화성 수지와 가교될 수 있는 열가소성 수지에 산촉매와 가교제를 첨가하여도 좋다. 산촉매의 존재하에 행하여지는 것에 의해, 보다 나은 감광체를 제조할 수 있다. 산촉매와 가교제에 대해서는, 특히 한정되지 않는다. 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 알맞은 화합물을 적절히 사용하여도 좋다. 예를 들면, 미국특허 제 6,197,462호 명세서에는, 본 발명에 적용되어지는 폴리아미드 수지, 가교제로서의 멜라민-포름알데히드 수지 및 알킬화 멜라민-포름알데히드 수지, 그리고, 산촉매제가 기재되어 있다.

본 발명의 도전성 금속 산화물 분말에 있어서, 접착제가 사용될 수 있는 경우에는, 표면에 염료를 배치시킨 금속 또는 도전성 금속 화합물 분말은, 상기 금속 또는 도전성 금속 산화물 분말에 대해서, 0.5~2 질량%의 접착제 및 0.5~2 질량%의 염료를 포함하는 것이 바람직하다.

<용매>

접착제에 있어서 사용되는 용매는, 접착제로서 작용하는 수지를 용해시킬 수 있는 것과 함께, 휘광(揮光)한 후 수지를 도전성 금속 산화물 분말의 표면에 고착할 수 있는 것이 필요하다. 예를 들면, 메탄올(methanol), 부탄올(buthanol), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran, THF) 또는 이러한 것들과 유사한 유기용매가 이용될 수 있지만, 특히 한정되지 않는다.

<가교반응>

가교반응은, 오븐(oven)을 이용하여 건조시키는(예를 들면, 120℃, 30분간) 것에 의하여 행하여진다. 열경화성 수지, 가교 가능한 열가소성 수지, 및 이것들의 혼합물을 도전성 금속 산화물 분말의 표면에 가교시키는 것에 의해, 염료를 도포한다.

<표면에 염료를 배치시킨 금속 산화물의 이점>

도전성 금속 산화물 분말의 표면에 디아조 금속착체 등의 염료를 배치하는 이점은, 중간층의 두께를 얇게하고, 저온저습 또는 고온다습의 환경에 있어서도 안정된 전기적 특성 및 보다 바람직한 프린트 품질을 가지는 것이다.

<중간층>

본 발명에 있어서, 중간층의 제조에 사용되어지는 도료는, 표면에 염료를 배치시킨 도전성 금속산화물분말, 바인더(binder) 및 용매를 함유한다. 상기 바인더는, 열경화성수지, 가교가능한 열가소성 수지, 또는 이러한 것들의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 바인더는, 도전성 금속 산화물 분말의 표면에 염료를 고착시킬 수 있는 이유로도 사용될 수 있다. 접착제로서의 폴리아미드 수지는, 형성된 중간층이 제2 층의 전하발생층의 용매와 비슷한 팽창 및 용해를 막는 것이 가능함과 동시에 알루미늄 기재와의 접착성이 뛰어나기 때문에 바람직하다. 이 중에도 미국특허 제6,197,462호 명세서에 게시되어 있는 N-메톡시메틸(N-methoxymethyl)기(基)를 가지는 폴리아미드 수지가 더욱 바람직하다. 미국특허 제6,197,462호 명세서도 폴리아미드 수지의 가교(架橋)에 적합한 멜라민-포름알데히드 수지 가교제, 고도(高度) 및 부분 알킬화 멜라민-포름알데히드 수지가교제를 게시하고 있다. 고도 알킬화 멜라민-포름알데히드 수지를 가교제로 한 경우, 산촉매를 촉매로서 첨가하면 좋다. 상기 산촉매로서 바람직한 것은, p-톨루엔술포산(p-toluenesulfonic acid), 메탄술포산(methanesulfonic acid), 말레산(maleic acid), 인산(phosphoric acid), 헥사믹산(hexamic acid), 및 이들의 혼합물 등이다. 산촉매를 넣은 후의 도료의 pH는 5이하로 되는 것이 바람직하며, 보다 바람직한 것은 3 이하이다. 멜라민-포름알데히드 수지 및 부분 알킬화 멜라민-포름알데히드 수지를 가교제로 사용하는 경우, 산촉매를 생략하는 것이 가능하다.

본 발명의 바람직한 실시예로서는, 레졸형 페놀릭 수지를 첨가하는 것인데, 알킬화 멜라민-포름알데히드 수지는, 각각 폴리아미드 수지 및 레졸형 페놀릭 수지에 작용하고, 3 성분의 화합물인 폴리아미드-멜라민-폴리아미드, 폴리아미드-멜라민-페놀릭, 페놀릭-멜라민-페놀릭, 또는 페놀릭-페놀릭을 형성한다.

<저항>

중간층의 저항은 $10^3 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ 의 사이로 하는 것이 바람직하다. 저항이 $10^3 \Omega \text{cm}$ 보다 작으면 누전되고, $10^{12} \Omega \text{cm}$ 보다 크면 전자의 이동이 문제로 되며, 감광층이 다음 감광층전을 하는 경우, 프린트할 때에 허상(ghost)가 나타나는 높은 잔류전위가 남는 염려가 있다. 보다 바람직하기로는 저항값이 $10^7 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ 의 사이이다(미국특허 제 5,660,961호 명세서).

<두께와 표면 거칠기>

일반적으로 말하면, 중간층에 사용될 수 있는 분말의 크기의 정도, 주위의 수지와의 굴절율차, 고형물(固形物) 함유량 및 건조 후의 두께는, 입사광의 산란량을 결정하고, 또 중간층의 표면 거칠기에 영향을 준다. 중간층의 표면이 충분한 도전성 금속 산화물 분말을 함유하면, 반사광을 낮추고, 모레아를 감소시키는 것을 가능하다(미국특허 제 5,660,961호 명세서 및 미국특허 제 5,460,911호 명세서). 금속 산화물, 첨가제, 수지는 두께 $3 \mu\text{m}$ 이상으로 균일하게 도포하면 좋다. 너무 얇으면 표면에 광을 산란시켜 프린트의 모아레를 감소시킬 수 없고, 더우기 기체(基體)를 완전히 덮어서 끊어지지 않게 되고, 절연성에 불균일을 생기게 하고, 프린트에 얼룩이 생긴다. 보다 나은 전기적 특성과 완전한 표면 차폐(遮蔽) 효과를 얻기 위해서는, 두께를 $8 \sim 12 \mu\text{m}$ 의 사이에 하면 좋다. 본 발명의 감광층에 포함되는 중간층에 도포된 도전성 금속 산화물의 함유량은, 건조 후의 막의 질량에 대하여 $16 \sim 83\%$ 이고, 보다 바람직하기로는 $50 \sim 70\%$ 이다.

<전하발생층>

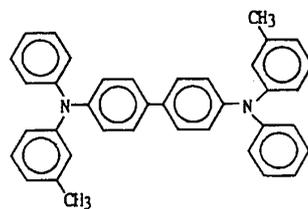
전하발생층은 전하발생물질과 접착제를 포함한다. 볼(ball) 분쇄기, 롤러(roller) 분쇄기, 모래 분쇄기 등의 공지의 연마기술로 전하발생물질을 접착제를 포함하는 용액에 분산한다. 전하발생물질을 수지 용액 속에 균일하게 분산하는 데는, 일반적으로 1~3일간을 필요로 하고, 스프레이, 침액, 롤러 등의 방식으로 중간층에 도포하고, 다음에는, 오븐, 적외광(赤外光), 공기건조 등의 방식으로 말린다. 전하발생물질과 배합량 등에 대해서는, 공지기술을 적절히 참조하여 결정하면 좋고, 본 발명에 있어서는, 특히 한정되지 않는다.

<전하이동층>

전하이동층은, 정공을 이동하는 물질(미국특허 제5,489,496호 명세서)로 이루어지는 것이며, 예를 들면, 히드라존(hydrazone) 화합물, 피라졸린(pyrazoline) 화합물, 트리아페닐라민(triphenylamine) 화합물, 비즈-트리아릴라민(bis-triarylamine)류, 폴리-트리아릴라민(poly-triarylamine)류, 트리페닐메탄(triphenylmethane) 화합물, 스틸벤(stilbene) 화합물, 옥사디아졸(oxdiazole) 화합물 등이다. 또한, 바람직한 정공이동성물질로서는, N, N'-비즈(알킬페닐(alkylphenyl))-[1,1'-바이페닐(biphenyl)]-4,4-디아민(diamine)(TPD), 비즈(N-알킬페닐-N'알킬나프틸(alkyl-naphthyl))-[1,1'-바이페닐]-4,4-디아민(NBP), 벤지딘(benzidine) 유도체 등이며, 상기 알킬 기는, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸 등이 바람직하다(미국특허 제5,958,637호 명세서).

TDP의 구조는 하기의 종류이다.

화학식 1



전하이동층은, 경우에 따라 1종 혹은 2종류 이상의 상기 정공이동물질을 사용할 수 있다. 전하이동층에 사용되는 바인더는, 절연성이 좋은 수지를 함유하며, 예를 들면, 폴리 탄산(炭酸) 에스테르(Ester), 폴리 탄산 에스테르 코폴리머(copolymer), 폴리 탄산 에스테르 코에스테르(coester) 폴리머, 폴리비닐부틸에스테르 수지, 폴리비닐아세탈(polyvinylacetal) 수지, 폴리아크릴(polyacrylic) 수지, 실리콘(silicon) 수지, 폴리아미드 수지, 폴리우레탄(polyurethane) 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시(epoxy) 수지, 폴리케톤(polyketone) 수지, 스티렌(styrene)-아크릴 수지 코폴리머, 폴리스티렌 수지, 멜라민 수지, 폴리메틸메타크릴(polymethymethacrylate) 수지, 폴리염화비닐(polyvinylchloride), 에틸렌(ethylene)-비닐 아세테이트(acetate) 코폴리머, 염화비닐-비닐 아세테이트 코폴리머, 및 폴

리아크릴아미드(polyacrylamide) 수지 등이다. 이러한 수지는, 단독 혹은 혼합하여 사용할 수 있다(미국특허 제 5,958,637호 명세서). 보다 바람직한 수지는, 폴리 탄산 에스테르, 가교되는 폴리 탄산 에스테르 코폴리머이다. 그밖의 수지, 예를 들면, 전하발생층에 사용되어진 바인더도 폴리 탄산 에스테르에 혼합하여 사용될 수 있다. 정공을 이동하는 물질과 폴리 탄산 에스테르의 질량비는, 20:80부터 80:20 사이이며, 보다 바람직한 것은, 30:70부터 70:30 이다.

전하이동층의 도포방법은 상술한 중간층과 마찬가지로, 상기 전하이동층의 두께는 5~50 μm 이고, 보다 바람직하기로는 10~30 μm 이다. 두께가 5 μm 보다 얇으면 충전의 초기전압이 너무 낮아 누전되고, 100 μm 보다 두꺼우면 전기적 특성이 나빠진다.

감광층의 두께는 막(膜) 두께 측정기(Coating thickness tester LZ-3000C)로 측정하고, 그 표면 거칠기는 Surfcom 1400(Tokyo Seimisu 제조)를 이용하여 행하여진다.

<OPC 테스트>

감광층의 전기특성테스트는 감광층 테스트 시스템(Quality Engineering Associates 사 제품, 상품번호 PDT-2000LAP)를 이용하여 행하여진다. 테스트하기 전에 우선 테스트용 OPC판을 PDT-2000LAP의 클램프(clamp)에 고정하고, 코로나(corona) 충전단과 측정단을 테스트관에 대(對)하며, 수직으로 한다. 이때, 수직거리는 0.032인치(inch)이다. 코로나 충전단과 측정단의 거리는 25mm이고, 충전하는 것과 동시에 측정한다(코로나 충전단과 측정단의 이동속도는 100mm/sec이다).

a) 충전에너지(Charge Voltage):OPC판 표면을 700V까지 충전할 때에 요구되는 에너지이고, 약 -4.92 ~ -5.67kV이다.

b) 노출에너지(Exposure energy):OPC 표준판 표면을 -700V까지 충전한 에너지를 노출로 방전시키고, 순간방전 후의 전압을 일정의 값(약 100V)으로 되게 할 수 있는 노출강도이고, 약 0.25~0.3uj/cm²이다.

c) 충전전압(Vc, Vi): 코로나 충전단과 측정단을 테스트 관에 대(對)하며 수직으로 하고, 관의 축선(軸線)을 따라 -700볼트(volt)의 전압을 충전하고, 이 선의 전압의 평균값을 측정하고, 90도씩 차례로 회전시키고, 4회의 평균값이 Vc이다. 1회에 700볼트 충전할 때에, 특정의 전압(예를 들면, 100mm의 위치)의 값이 Vi이다.

d)순간방전전압(Vd):충전 직후에, 파장 780nm의 광(光)으로 25 μm 초 노출시킨 후에 측정한 잔류전위가 순간방전전압(Vd)이다.

e)암감쇠(暗減衰, Dark decay, D.K):코로나 충전방식으로 충전한 후, 노출되지 않는 상태로 연속 10초간의 관표면전압변화이며, 1~3초의 전압변화이다.

f)잔류전위(V_f): c)의 설명과 같이, 코로나 충전단으로 충전시킨 직후, 일정의 에너지의 광(光)으로 노출하여 표면방전시키고, 방전 후의 잔류전위가 노출 에너지와 관련된다. 이 노출 에너지가 증가함에 따라, 잔류전위가 내려진다. 노출 에너지가 어떤 값을 초과하면 잔류전위가 내려가는 일이 없고, 그 곳의 잔류전위 V_f는, 노출방전 에너지를 최대값(uj/cm²)에 한 후의 표면잔류전압이다.

g)광감도(E_{1/2}):충전 직후에, 파장 780nm의 광(光)으로 노출시키고, 노출 에너지를 0~2uj/cm²까지 22회에 나누어 증가시키며, 표면전압 대 노출 에너지의 곡선으로부터 표면잔류 전위가 1회의 충전전압의 1/2일 때에 요구되는 노출 에너지가 광감도이다.

h)수명테스트(Life Test):테스트용 OPC판을 상술의 c)와 d)의 방법에 따라 연속충전·노출방전을 200회 한 후의 Vc와 Vd의 변화가 수명테스트이다.

OPC의 프린트 테스트는 IAS-1000G Image Analysis system을 이용하며, ISO/IEC 13660의 따라 행하여진다.

이하, 본 발명의 실시예에 의하여 구체적으로 설명한다. 역시, 본 발명은 이하의 실시예에 제한되는 것은 아니다.

<실시예1: 디아조 금속착체를 표면에 도포한 산화아연의 제조>

200g의 산화아연(n-형, 평균분말직경 0.1~0.25 μ m, 상품명 23-K, Haksui Tech. 사 제품), 1g의 디아조 금속착체(상품명 Valifast Y1101, Oriental Chemical 사 제품), 6.25g의 레졸형 페놀릭 수지(상품명 PF-3150, Chang Chun Petrochemical 사 제품), 3g의 고도(高度) 메틸화 멜라민-포름알데히드 수지(상품명 Cymel 303, Cytec Industries 사 제품), 및 1.5g의 p-톨루엔술폰산(toluenesulfonic acid)(페놀릭 수지의 질량에 대하여 0.3% 첨가)을 200g의 메탄올에 혼합하고, 기계로 교반(攪拌)시키면서 0.5시간 가열 환류(還流)하여 감압 농축하였다. 또한 오븐(120 $^{\circ}$ C, 3시간)으로 완전히 가교반응을 시켰다. 불 분쇄기로 극세(極細)한 분말로 연마(鍊磨)시킨 후, 용기에 넣고, 메탄올을 가하고, 교반하면서 초음파로 0.5시간 진동시켰다. 감압 여과(濾過)하면서 메탄올로 세정(洗淨)하고, 용액의 색이 대단히 연하게 되기까지 5회 세정하였다. 또한 감압여과하면서 건조시키면, 표면에 디아조 금속착체가 도포된 산화아연이 얻어졌다. 즉, 표면에 염료가 배치된 도전성 금속 화합물이 얻어졌다. 적외 스펙트럼과 굴절율의 변화로부터 산화아연이 도포되었음을 확인하였다.

(중간층의 조제)

디아조 금속착체를 표면에 도포시킨 400g의 산화아연, 333g의 메톡시메틸폴리아미드(상품명 FR-104, Nippon Shizai 사 제품), 100g의 Cyme 1303(질량비는 ZnO/FR104/Cymel=1.2/1/0.3), 1953g의 메탄올, 500g의 부탄올을 혼합한 용액을 모래 분쇄기로 24시간 연마하고, 또한, 10g의 PF-3150의 레졸형 페놀릭 수지, 17g(0.3 질량%)의 디아조 금속착체 (Valifast Y1101)와 10g의 p-톨루엔술폰산을 가하여 얻어진 혼합물을 22 $^{\circ}$ C로 72시간 교반하고, 점도는 약 100cps이었다. 그리고, 하기(下記)에 따라 중간층을 제작하였다.

직경 24mm, 길이 246mm의 알루미늄관(표면 거칠기 Rmax가 1.2 μ m이다)에 침액(浸液)도포법에 의해 중간층을 제작하고, 그리고, 120 $^{\circ}$ C로 20분간 경화하였다, 표면 거칠기 Rmax는, 1.17~1.6 μ m이었다.

(전하발생층의 조제)

전하발생층의 도료는 3g의 옥시프탈로시아닌 티탄(titanyl oxyphthalocyanine), 1g의 폴리비닐 부티랄(polyvinyl butyral)(상품명 BX-1, Sekisui Chemical사 제품), 및 43g의 시클로헥사놀(cyclohexanol)을 혼합하고, 모래분쇄기로 24시간 연마하고, 더우기 53g의 메틸에틸케톤을 가하고, 교반(攪拌)하여 염료를 분산하였다. 다음의 중간층의 침액(浸液)도포법과 마찬가지로 70 $^{\circ}$ C, 15분간 말리면, 두께 약 0.2 μ m의 막이 얻어진다.

(전하이동층의 조제)

전하이동층의 도료는 10g의 TPD(N, N'-디페닐(diphenyl)-N, N'비즈(3"-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐(biphenyl)-4,4-디아민(diamine)), 15g의 폴리탄산에스테르(상품명 Iupilon Z-300, Mitsubishi Gas Chemical Industries 사 제품), 56g의 테트라히드로푸란(THF)과 질량 19의 모노크로벤진으로 조성된다. 중간층의 침액도포법과 비슷하게 표면에 도포하고, 그리고 120 $^{\circ}$ C, 60분간 말리면, 두께가 약 20 μ m의 막이 얻어진다.

(OPC 특징에 대한 피로 테스트)

본 발명에 있어서는, PDT-2000LAP에서 실온(25 $^{\circ}$ C 및 40% 상대습도)에서 OPC의 전기적 특성을 측정하는 것에 의하여, OPC를 평가하였다. 표 1에 결과를 나타낸다.

[표 1]
표1:전기특성 테스트 결과

Vc	Vd	D.K	Vi	Vf	E _{1/2}
716	92	12/2	713	53	0.114

프린트의 환경 테스트는 일반 시판의 레이저 프린터로 테스트하였다. 결과는 표 2에 나타난다.

[표 2]

표2:프린트 환경 테스트

설정온도	0	5	10	15	20	35	45
온도/상대습도	1.4/54	6.3/50	11.4/69	16.4/54	21.5/34.6	35.8/40	44.4/54
허상(ghost)	無	無	無	無	無	無	無
안개	無	無	無	無	無	無	無

프린트의 전기피로테스트는, 시판의 레이저 프린터로 테스트하고, 탄분(炭粉)을 사용하지 않은 후에, 1회 만의 충전에 의하여 재이용될 수 있다. 실온(25℃) 및 40% 상대습도에서 HP5000형의 프리터로 9370매까지 프린트하고, 500매 마다 테스트 페이지를 프린트하고, 모두 540g의 탄분을 사용한 결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

표2:프린트하기 전(前)과 9000페이지를 프린트한 후(後)의 전기특성

	Vc	Vd	D.K	Vi	V _f	E _{1/2}	평균흑도(黑度)
프린터 전	699	111	15/2	707	51	0.117	1.45
프린터 후	698	105	17/2	694	49	0.122	1.41

<비교예 1>

산화아연의 표면에 디아조 금속착체를 도포하지 않는 이외는, 실시예 1과 동일하다. 표 4와 표 5는 그의 테스트 결과이다.

[표 4]

표4:충전 에너지가 -5.67kV, 노출 에너지가 0.25kV인 전기적 성질

Vc	Vd	D.K	Vi	V _f	E _{1/2}
714	137	12/2	714	88	0.124

[표 5]

표5:프린트의 환경 테스트

설정온도	0	5	10	15	20	35	45
온도/상대습도	1.4/54	6.3/50	11.4/69	16.4/54	21.5/34.6	35.8/40	44.4/54
허상(ghost)	無	無	無	無	無	無	無
안개	無	無	無	가벼움	가벼움	심함	심함

<실시예2>

표면 거칠기 Rz가 0.8 μ m의 알루미늄관에 도포하는 이외는, 다른 프로세스는 실시예 1과 같다. 표 6은, OPC 관의 1일 회 및 7일의 전기적 특성 변화 및 이 OPC관의 안정성을 나타낸다.

[표 6]

표6:충전 에너지가 -5.67kV, 노출 에너지가 0.25kV일 때의 전기적 특성 변화

	Vc	Vd	D.K	Vi	V _f	E _{1/2}
1일	702	146	14/2	708	120	0.126
7일	704	142	15/2	717	127	0.131

<실시예3>

중간층에 사용하는 바인더를 FR-104뿐만 아니라(Cymel 303 및 PF-3150을 넣지만), 디아조 금속착체의 함량을 0.5%까지 증가하는 이외는 실시예1과 같다. 표 7은, OPC 관의 전기적 특성을 나타낸다.

[표 7]

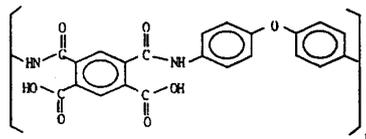
표7:전기적 특성

Vc	Vd	D.K	Vi	V _f	E _{1/2}
706	74	14/2	704	58	0.106

<실시예4>

중간층에 사용하는 바인더를 이하의 구조식을 가지는 폴리아민산 CM-8000(Toray Industries사 제품)뿐만 아니라, 디아조 금속착체의 함량을 0.45%까지 증가하고, 전하이동층 도료에 1.5%(TPD의 질량에 대해서) 페놀류 항산화제(抗酸化劑)의 BHT(Butylated hydroxy toluene)을 첨가하는 이외는 실시예1과 같다.

화학식 2



중간층 도료의 점도는 154cps(21℃)이다. 본 실시예의 OPC관은, 프린트 테스트 후에 흑점(黑點)과 허상이 발생하지 않았다. 그 전기적 특성은 표 8에 나타난다.

[표 8]

표8:충전 에너지가 -5.73kV, 노출 에너지가 0.32kV에 있어서의 전기적 성질

Vc	Vd	D.K	Vi	V _f	E _{1/2}
685	82	18/2	689	51	0.102

이 실시예에 의하여 만들어진 OPC관에 있어서, 1일부터 12일의 전기적 특성변화 테스트를 행하였다. 결과를 표 9에 나타낸다. 표 9로부터, Vd 및 V_f의 변화는 극히 작은 것으로부터 본 실시예로 가능하였던 OPC관의 전기특성의 안정성을 알았다.

[표 9]
표9:전기적 특성 테스트 결과

테스트 시간	Vc	Vd	암감쇄(Dark decay)	Vi	V _f	E _{1/2}
1일	690	97	21/2	690	56	0.107
12일	687	107	19/2	688	58	0.109
평균	682	92	22/2	684	51	0.106

<비교예 2>

산화아연의 표면에 디아조 금속착체를 도포하지 않는 이외는, 실시예 4와 동일하다. 프린트의 환경 테스트는 일반 시판의 레이저 프린터로 테스트하였다. 표 10은 본 비교예 2와 실시예 4의 테스트 결과를 나타내며, 이 중에도 비교예 2는, 고온 고습의 환경에서 프린트하는 경우, 보다 심한 안개가 발생한다.

[표 10]
표10:프린트 환경 테스트

	산화아연표면	15℃/50%	10℃/50%	5℃/50%	0℃/50%	35℃/50%	45℃/50%
실시예4	디아조 금속착체 있음	無	無	無	無	無	無
실시예2	디아조 금속착체 없음	無	가벼움	가벼움	가벼움	심함	심함

이 비교예에 의하여 만들어진 OPC관에 있어서의, 1일부터 12일의 전기적 특성 테스트의 결과를 표 11에 나타낸다. 표 11로부터 알 수 있듯이, Vd의 값은 내려가지만, 암감쇄(Dark decay)는 상승하기 때문에, 본 비교예로 작성된 OPC관의 전기 특성은 안정성이 있는 것을 알았다.

삭제

[표 11]
표11:전기적 특성 변화

테스트 시간	Vc	Vd	Dark decay	Vi	V _f	E _{1/2}
1일	696	83	10/2	692	24	0.119
12일	676	58	17/2	677	24	0.106
평균	691	71	16/2	687	21	0.112

<실시예5>

중간층의 바인더에 레졸형 페놀릭 수지를 사용하지 않고, Cymel 303 사용량을 0%부터 50%(메톡시메틸폴리아미드 (FR104)의 질량에 대하여)에 되는 이외는 실시예1과 같다. 전기적 특성은 표 12에 나타낸다. 작성된 OPC관의 Vd는 가교제 Cymel 303의 사용량의 증가와 함께 상승되었다, 이들 이외는 본 실시예로 작성된 OPC관은 프린트 테스트 후에 흑점과 허상의 발생은 볼 수 없었다.

[표 12]
표12:전기적 특성

도료의 점도(cps)	Cymel 303 %	Vc	Vd	D.K	Vi	V _f	E _{1/2}
151	0	703	90	16/2	699	76	0.111
76	10	725	103	12.8/2	723	80	0.118
82	20	712	105	12/2	713	94	0.122
83	30	712	146	12/2	714	105	0.118
95	40	707	140	12/2	711	67	0.129
121	50	711	159	12/2	714	116	0.110

발명의 효과

본 발명의 전자사진감광체는, 감광충전 및 피로(疲勞) 테스트 프린트를 중복한 후 등의 전기적 특성의 변화가 극히 작은, 고감도의 전자사진감광체이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

도전성 기체(基體), 상기 도전성 기체 위에 형성된 중간층, 전하발생층 및 전하이동층을 포함하며, 상기 중간층은 표면에 염료를 배치시키고 있는 도전성 금속 산화물 분말 및 바인더를 가지고, 상기 도전성 금속 산화물 분말은 평균 직경 0.01~0.5 μ m이고, 침상(針狀)의 경우에는 굵기 0.13~0.27 μ m, 길이 1.68~5.15 μ m이며, 상기 염료의 광흡수는 450~950nm의 사이인 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

청구항 2.

제1 항에 있어서, 상기 염료는,

디아조 금속착체, 유기금속 또는 감광성 염료를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

청구항 3.

제2 항에 있어서, 상기 염료는,

디아조 금속착체인 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

청구항 4.

제1 항 내지 제 3항 중의 어느하나의 항에 있어서,

상기 염료를 표면에 배치시킨 상기 도전성 금속 산화물 분말은,

상기 염료를 도전성 금속 산화물 분말의 표면에 고착시키는 접착제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

청구항 5.

제4 항에 있어서,

상기 염료를 표면에 배치시킨 상기 도전성 금속산화물 분말은,

상기 도전성 금속 산화물 분말에 대해서, 0.5~2 질량%의 접착제 및 0.5~2 질량%의 염료를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

청구항 6.

제4 항에 있어서,

상기 접착제 및 상기 바인더는,

열경화성 수지, 가교되는 열가소성 수지, 또는 이것들의 혼합물의 가교반응에 의해 조제되어 지는 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

청구항 7.

제6 항에 있어서,

상기 접착제 및 상기 바인더는,

서로 동일한 수지의 가교반응에 의하여 조제되는 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

청구항 8.

제 6항 또는 제 7항에 있어서, 상기 접착제는

폴리아미드(polyamide) 수지, 폴리아믹산(polyamic acid) 수지, 폴리아미드수지와 알킬화 멜라민-포름알데히드(alkylated melamine-formaldehyde) 수지의 혼합물, 폴리아미드 수지와 레졸형(resol type) 페놀릭(phenolic) 수지와 알킬화 멜라민-포름알데히드 수지의 혼합물, 또는 폴리리닐 낙산염(polyrinylyl butyrate) 수지의 가교반응(架橋反應)에 의해 조제(調製)되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

청구항 9.

제8 항에 있어서,

상기 가교반응은

산성 촉매의 존재하에 행하는 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

청구항 10.

제1 항에 있어서,

상기 도전성 금속산화물은

산화 알루미늄, 산화 티탄, 산화 아연, 산화 셀륨, 산화철 또는 산화 마그네슘인 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.

청구항 11.

제1 항에 있어서,

상기 도전성 금속산화물 분말의 평균 직경은 $0.03\sim 0.3\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 전자사진감광체.