

文章编号:1003-7837(2002)01-0043-06

静电复印用感光材料的研究进展

程 华 月

(广州有色金属研究院化工冶金研究室,广东 广州 510651)

摘 要:综述了感光材料的基本要求及其研究发展过程,重点介绍了 OPC 感光材料和 α -Si 光导材料,但 α -Si 光导材料的生产工艺和成本问题有待解决,研究开发这两种材料是今后的方向。

关键词:静电复印;感光材料;光电导体

中图分类号: TB34; TS951.474 **文献标识码:** A

自 1938 年 C. F. Carlson 发明静电复印技术以来,迄今已有 60 多年的历史。由于静电复印具有快速、高效、可靠、图像质量高等特点,复印机已成为现代办公自动化必不可少的设备之一。静电复印技术几经发展,已成为电子照相科学中的一个重要分支。

静电复印主要包括充电、曝光、显影、转印、定影和清洁 6 个基本步骤。其特点是感光体可重复使用,所用复印载体为普通纸,该法是目前使用最广泛的一种。静电复印机的感光体是核心器件。除定影过程外,其它 5 个过程都是围绕着感光体进行的,它对成像质量和速度起着举足轻重的作用。感光体的特征参数是设计复印机配置的重要依据,故有复印机“心脏”之称。感光体通常由金属底基或聚酯复合导电底基与感光层(有单层和多层结构之分)组成,感光体的性能直接取决于所用的感光材料。因此,可以说,静电复印技术的发展从某种意义上来说也就是感光材料的发展。

遗憾的是,在这一技术领域,我国与先进国家的差距甚大。目前国内企业普遍使用的是全套国外进口设备和技术,所用原料,特别是当前主流的感光材料基本上依赖进口。因此,开展这方面的研究,其意义是不言而喻的。

1 感光材料的基本要求

作为静电复印用的感光材料,对其光电导等性能有着特殊的要求:1. 充电时要求有较快的速度和较高的充电电位(V_c)。因为充电速度的快慢直接影响复印速度,感光体接受电位的高低是决定静电潜像电位反差及复印品图像反差的重要因素,所以对感光材料的介电常数有特殊要求。2. 暗衰(DD)小,暗衰速度慢。要求感光材料在暗处具有较高的暗电阻率,使充电电荷能

维持一段适当的时间.3.感光度($E_{1/2}$)高,光谱响应范围宽.曝光时,感光体就能接受较多的光子能量,并快速响应放电使表面电位迅速衰减.要求感光材料具有较大的吸光系数和较高的载流子生成率,并对光生载流子的迁移率和寿命等有一定的要求.4.曝光后的残余电位(V_r)低,否则一方面复印品上出现底灰而影响复印质量,另一方面由于残余电荷的不断积累,残余电位居高不下,会引起感光体疲劳而缩短使用寿命.残余电位大多数是由于感光材料中存在载流子陷阱以及感光层与底基界面处电荷的积累引起,载流子陷阱又多是感光材料中混入的杂质或感光层的结构缺陷造成,因此,在材料选择和制备中都必须引起注意.5.抗疲劳.产生疲劳现象的原因很多,其中主要的是感光体在反复充电、曝光过程中,由于光、电的共同作用,产生物理及化学变化,引起光疲劳和电疲劳.这与感光材料本身的结构有关.6.要求感光材料具有一定的机械强度、硬度、耐磨、无毒或低毒,对环境温度、湿度、臭氧等条件的变化相对稳定等.

2 早期感光材料的研究与发展

静电复印感光材料的应用,可追溯到1938年美国人C. F. Carlson发明的“干印术”.当时是在金属板上涂上硫膜作为照相板,用布摩擦硫涂层使之带电,再用透明片接触曝光,形成静电图像,再显影、转印得到永久性图像,从而拉开了静电复印技术发展的序幕^[1].

其后,1950年美国Xerox公司推出了以硒板为感光材料的手动复印机^[1].1954年美国RCA公司C. J. Young与H. G. Greig又发明了增感ZnO树脂涂层纸上直接成像的EF法(Electrofax法)^[2],并在20世纪60年代后期盛行.但终因纸重、有底色、感光体不可重复使用、成本高等缺点而被淘汰.1967年,日本佳能公司(Canon)发明了NP法,桂川电机公司发明了KIP法,他们均是采用以CdS为感光材料的多层结构:以敏化增感的CdS与树脂混合作感光层,上面再覆盖绝缘膜^[3].就其光敏性和寿命来说,可与70年代初开发的硒感光体相媲美,曾风靡一时,但终因CdS毒性大,易造成环境污染而被淘汰.

20世纪70年代初相继开发出多种有机光导化合物和以Se、ZnO为感光材料的间接法普通纸复印技术,即PPC法(Plain paper copy)^[4].PPC复印机成为70年代市场上的主要机型.但ZnO感光体由于感度差、寿命短,只限于低速复印机中使用,而Se感光体则在PPC中占有重要地位.由于硒合金材料的研究和开发,又相继出现了Se-Te、Se-As、Se-As-Te等优秀感光材料的光电导体,与纯Se相比,不仅提高了硬度,而且提高了感光度和使用寿命,这些合金感光材料适用于各种低速和高速类型的复印机,成为20世纪七八十年代主导产品.佳能、理光、惠普、施乐等世界跨国公司均生产以Se合金感光材料为光导体的复印机.至今,硒合金光导体仍在静电复印机中使用,并占有一定地位,但不足之处是对环境存在污染,大有被淘汰之势.

3 近期感光材料的研究与发展

3.1 OPC感光材料

进入20世纪80年代以后,感光材料的研究取得了革命性的突破和飞跃,有机光导材料和非晶硅感光材料显示出其广阔的市场前景和无穷的魅力.

OPC材料的光电导过程包括载流子的发生和传输两个主要过程.只有当载流子发生材料与载流子传输材料相匹配时才具有较好的光电导性能.一般认为有三种类型的聚合物具有较

好的光导性能 (1) 高分子主链上有较程度的共轭结构 , 以利于光生载流子的发生. 共轭程度越大 , 光电导性能越好 , 如酞菁类、双偶氮类、茈类聚合物等. (2) 高分子侧链上连接多环芳烃 , 如萘基、蒽基、苝基等. 电子或空穴的跳转机理是导电的主要手段 , 因此 , 多用于增感和传输材料. (3) 高分子侧链上连接各种芳香胺基 , 其中最重要的是咔唑基 , 如聚乙烯基咔唑 (PVK) 聚丙烯酰胺 (PAA) 胺类、腈类化合物、二唑、吡唑啉等 , 这些都是较好的载流子传输材料.

由于有机光导感光体可采用无毒材料制成带状、片状、鼓状等多种形态 , 且具有双重带电性能、感光度、光谱响应范围宽 (可扩展到 700~900 nm 的长波光区) 等特点 , 因而适用于激光复印机和彩色复印机 , 寿命可达 10 万张. 此外 , 由于高分子材料可根据性能要求 , 自行设计分子结构. 20 多年来 , 世界各国对 OPC 材料的研究开发发展很快 , 无毒、高感光度、高寿命的产品不断推出 , 有着无机感光材料不可比拟的优越性. 据报道^[1] , 1985 年 , OPC 鼓产量约占静电复印机感光体的 50% , 1987 年高达 70% .

关于 OPC 感光材料的合成及研究报道很多 , 其中很多产品得到了广泛的应用. 尤其是酞菁染料自从被发现具有优良的光电导等性能后 , 在全球范围内引起研究热潮 , 并相继开发了多种金属和无金属酞菁产品. 酞菁类化合物不仅具有很高的热稳定性和光稳定性 , 在近红外区域 (700~850 nm) 还具有很强的吸收能力. 因此 , 通常被作为 OPC 光导体的载流子发生层 (CGL) 材料. 表 1 对几种常用酞菁化合物光电导性能进行了比较. 从表 1 可以看出 , 这些化合物充电后均具有较高的充电电位 , 其光敏性能强弱依次为 TiOPc , InClPc > VOPc > MgPc > GaClPc > AlClPc > ZnPc , CuPc. 在 830 nm 光源下 , InClPc , VOPc 和 TiOPc 仍具有较好的光电导性能 (见表 2) , 其它的酞菁化合物则光电导性能很差^[5]. 而选择光电导材料的首要条件是被选对象在曝光区域内要有较强的光谱响应.

表 1 几种酞菁化合物光导性能 *

Table 1 Photoconductive properties of some phthalocyanine compounds				
化合物	V_c/v	$DD/(v \cdot s^{-1})$	$E_{1/2}/(lx \cdot s)$	V_r/v
CuPc	320	5	—	280
ZnPc	424	7	—	384
AlClPc	400	30	10	150
GaClPc	400	24	5.4	170
MgPc	410	16	3.8	10
InClPc	410	34	0.8	20
VOPc	416	67	1.5	24
TiOPc	435	30	0.6	15

* 注 所用光源波长为 780 nm.

表 2 InClPc , VOPc 和 TiOPc 的光导性能 *

Table 2 Photoconductive properties of InClPc , VOPc and TiOPc				
化合物	V_c/v	$DD/(v \cdot s^{-1})$	$E_{1/2}/(lx \cdot s)$	V_r/v
VOPc	427	77	1.2	40
TiOPc	430	67	0.8	16
InClPc	440	36	0.6	32

* 注 所用光源波长为 830 nm.

近年来,我国学者在这方面也做了大量研究,开发出了自己的独特技术和工艺,并取得多项专利^[6~8],大大缩短了与国外的技术差距,尤其是所制的纳米级Y型TiOPc,其光敏度超过国外最优产品^[9],目前正在进行产业化生产。

此外,还有人从分子设计的角度出发,大胆提出并合成了多种将光生功能基与传输功能基在一个分子内合二为一的高分子聚合物,这些高分子聚合物显示出了良好的光电导性能^[10]。

3.2 非晶硅 α -Si光导材料

非晶硅感光膜早在20世纪60年代末就有人率先制得,70年代虽有所发展,但由于所制膜暗电阻率低、成膜速度很慢,难以满足实际应用的要求,直到1979年,先后解决了提高材料体积电阻和保存表面电荷等问题,才真正引起了人们的兴趣。进入80年代,非晶硅应用于静电复印的研究开始活跃,并取得了较大的进步,除研究成功以高感光度、高寿命的非晶硅^[11,12]感光材料外,先后又提出了以 α -SiO:H、 α -SiC:H、 α -SiN:H、 α -C:H、 α -C:H:F等宽禁带绝缘膜作为多层结构感光体的阻挡层和表面保护层的各种方法^[12~14],并成功解决了 α -Si:H膜快速增长的技术难题^[15,16],这为非晶硅感光材料的生产和应用打下了坚实的基础。一种全新优质的非晶硅感光体打入市场。

非晶硅感光体的感光层大多数采用掺硼的 α -Si:H膜,层厚20~40 μ m。吸收层大多数采用狭禁带的 α -SiAl:H膜或 α -SiGe:H膜,厚度为0.5~2.0 μ m^[1]。表面保护层和阻挡层均为宽禁带半导体材料。目前生产制备光导体的方法有辉光放电法、阴极溅射法、等离子化学气相沉积法(PCVD)和等离子喷涂法等,其中以PCVD法和等离子喷涂法为主。

非晶硅感光体具有感光度高、光谱响应范围宽(400~800nm)、表面硬度高(1500~2000Hv)、耐磨性好、使用寿命长(高达百万次)、耐热性好(气体工作温度为80~100℃)、无公害、具有双重带电极性等优点,但也存在生产工艺要求严格、成本高等不足,这是目前急需解决的问题。

常用的几种静电复印感光材料光导体特性比较见表3^[1]。

表3 常用几种静电复印感光材料光导特性

	α -S(Te)或 As ₂ Se ₃	表面绝缘 层/CdS	色素增感 ZnO	α -Si	CGL/CTL 型 OPC
厚度/ μ m	~50	~30/~30	15~30	20~30	0.5~1/10~15
介电常数	7	3~6	—	11~12	3~4
带电极性	(+)	(+)	(-)	(+)(-)	(+)(-)
可见光区感光度/(lx·s)	0.5~2	0.3~3	2~7	0.2~0.5	0.5~5
780 nm 光区感光度/(μ J·m ⁻³)	20~无感度	约1	—	0.5~1	~0.3
耐用性/千次	30~100	30~100	0.5~2.5	500~1000	10~100
光疲劳	适用	适用	较差	适用	较差
耐臭氧性能	良好	良好	一般	良好	良好
毒性	有	有	无公害	无公害	无公害
其它特点	高温结晶化	—	—	制造成本高	操作简单

4 结 语

静电复印技术的发展取决于感光材料的研究和发展。早期研究开发的 CdS、色素增感 ZnO 等多种感光材料由于自身存在的不足已被淘汰。Se 合金感光体虽一度盛行,但也因其有一定的毒性而大有被淘汰之势。高感光度、高寿命、高的性能价格比、无公害的新型感光材料是今后研究开发和应用的主要对象。OPC 感光材料正是具备了这些优点,成为现今研究的热点。此外,非晶硅感光体具有多重优异的光电导性能和超长的寿命,研究开发其应用也已成为今后发展的一个方向,但必须解决其生产条件苛刻的不足和高成本问题。

参考文献:

- [1] 郭明哲,徐凤兰,张西萍.化工百科全书:静电复印(第八卷) [M]. 北京:化学工业出版社,1994. 876, 886, 885.
- [2] Young C J, Grieg H G. Electrofax on ZnO Doped Resin Paper [J]. RCA Review, 1954, 15: 469-471.
- [3] Nakamura K. Electrophotographic Processes Using a Dielectric Layer Bonded to a photoconductive Layer as in the Katsuragawa Process [J]. IEEE Transaction on Electron Devices, 1972, ED-19: 405-412.
- [4] Demidov K B, Akimov I A, Meshov A M. The Sensitization of Photoconductivity in Zinc Oxide by Organic Complexes [J]. Journal of OPT Technology, 1971, 3(8): 469-471.
- [5] 沈永嘉. 酞菁的合成与应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 2000. 152-160, 161-162.
- [6] 王艳乔, 邱家白, K K 柯舍廖夫, *et al.* 激光打印机用的有机光导鼓及其制法 [P]. 中国专利: 95103457. X, 2000-08-23.
- [7] 王远, 邱家白, 蔡良元, *et al.* 纳米级酞菁类有机光导材料及其制备方法和用途 [P]. 中国专利: 95117928. 4, 1997-05-21.
- [8] 蒋克健, 王艳乔, 丁瑞松, *et al.* 一种有机光电复合物及其制备方法 [P]. 中国专利: 99100653. 4, 2000-08-16.
- [9] 周金渭. 有机光导鼓产业化开发关键技术 [J]. 材料导报, 2001(15): 53-54.
- [10] 陈红征, 汪茫, 杨士林. 有机光电导 (OPC) 材料分子设计的研究 [J]. 有机化学, 1996, 16(3): 227-231.
- [11] Akita S, Nakayama Y, Wakita K, *et al.* Amorphous Silicon Photoreceptor for Electrophotography [A]. International Conference on Imaging Science and Hardcopy (ICISH '92) [C]. Shanghai: CIS·RSES and SEPJ, 1992: 57-60.
- [12] Hu Jian, Zhang Xin-hui, Wu Jian-hong, *et al.* Amorphous Silicon Photoreceptors Prepared by Silane Diluted with High Concentration of Argon [A], International Conference on Imaging Science and Hardcopy (ICISH '92) [C]. Shanghai: CIS·RSES and SEPJ, 1992: 61-63.
- [13] Mort J, Jansen F, Grammatica S, *et al.* Field-effect Phenomena in Hydrogenated Amorphous Silicon Photoreceptors [J]. Journal of Applied Physics, 1984, 55(8): 3197-3198.
- [14] Nakinma H, Fukuda H, Nishikawa S, *et al.* Amorphous Carbon Coating on Amorphous Silicon Photoreceptors [J]. Journal of Applied Physics, 1987, 61(9): 4679-4681.
- [15] Nakayama Y, Natsuhara T, Nagasawa N, *et al.* High-rate Deposition of α -Si:H film Using the Decomposition of Mono-silan [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1982, 21(10): L604-L606.
- [16] Zhang Mei, Nakayama Y, Hitsushiki K, *et al.* The Deposition Mode and Properties of α -Si:H films Prepared by Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapor Deposition [A], International

Conference on Imaging Science and Hardcopy(ICISH '92 [C]. Shanghai : CIS·RSES and SEPJ ,1992 :66-69.

Research progress of photosensitive materials applied in electrophotography

CHENG Hua-yue

(*Research Department of Chemical Engineering & Metallurgy , Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals , Guangzhou 510651 China*)

Abstract : In this paper , the primary requirements and the development progress of the photosensitive materials were summarised. Both the OPC photosensitive materials and the α -Si photoconductive materials were introduced with emphasis , which present the researching and developing trends of the materials in the future.

Key words : electrophotography ; photosensitive materials ; photoconductor