

프탈로시아닌계 광전도성 유기박막의 제조에 관한 연구

논문
7-5-7

A Study on the Preparation of Phthalocyanine Optoelectric Thin Films.

박구범*, 조기선*, 이덕출**
(Ku-Bum Park, Ki-Sun Cho, Duck-Chool Lee)

Abstract

A double layered photoreceptor using phthalocyanine dye was made by dip-coating method. The under cutting layer(UCL) was coated with Al_2O_3 or polyamide, and the charge generation layer(CGL) was formed by τ -type metal-free phthalocyanine. The oxadiazole was used as a charge transport layer(CTL) and polycarbonate and poly(vinyl butyral) was employed as a host polymer. The τ - H_2Pc had an absorption peak around 780nm, which coincided with the emitting wavelengths of GaAlAs diode lasers. Maximum charge acceptance of CTL that gives thickness of $12\mu m$ was -900V by corona charge of -6.0kV. In photo-induced discharge measurements, residual potential was less than -20V and sufficient for ordinary use, and sample films using of poly(vinyl butyral) was showed good charge retention. In printing test, drum that was employed polycarbonate as a host polymer showed the good print quality.

Key Words(중요용어) : Photoreceptor(감광체), Phthalocyanine(프탈로시아닌 색소), Charge transport layer(전하수송층), Charge generation layer(전하생성층), Dip-coating method(딤-코팅법).

1. 서 론

최근 전자사진 감광기술(Electrophotographic technology) 및 이를 이용한 고성능 첨단제품의 개발이 눈부신 속도로 발전해 가고 있다. 전자사진 감광기술은 광전도성을 이용하여 코로나 대전-노광-현상-상 이송-세척^{1,2,3)}이라는 C.F.Calson 과정에 의하여 컴퓨터의 정보나 문서정보를 변환시키는 것으로서 복사기, 레이저광 프린터 등에 이용되고 있다. 이러한 제품의 성능은 전자사진 감광체의 광전도 물성에 크게 의존한다.

전자 사진 감광체로서는 전하이동 착체(Charge Transfer Complex)를 형성한 $PVC_2-TNF^{4,5)}$, $PVC_2-TCNQ^{6)}$, $PVC_2-PMG^{7)}$ 등 여러가지 단층형 감광체가 개발되어 1970년대 중반 IBM 3800 모델에 PVC_2-TNF 감광체를 이용하여 처음 상업적으

로 생산되었으나 감도부족으로 인하여 이후 전하이동 착체를 이용한 단층형 감광체는 실용화되지 못하고 전하생성층과 전하수송층으로 기능이 분리된 이중형 감광체가 주류를 이루게 되었다. 이에 따라, CGL로는 photocarrier 생성 효율이 좋은 많은 유기 물질들이 개발되고 있으며 이들로는 phthalocyanine, squaraines, polyazo물질, polycyclic aromatics 등 여러 합성물질들이 있다. 그러나 이들의 생성과정에 대해서는 거의 알려져 있지 않다.

전자사진 감광체는 광원의 파장영역에 합당한 감도의 전하생성 물질이 사용되며 특히 레이저 광 프린터에서는 780nm~850nm 영역에서 흡수가 최대인 전하생성 물질을 선택하고 있다. 현재 레이저 광 프린터 감광체에는 여러종류의 물질이 개발되고 있으나 가장 많이 사용되고 있는것은 phthalocyanine 계통의 안료로서 phthalocyanine의 중심 금속, 다형태, 용매증기 처리에 따라 광전도 물질이 현저히 다르다.

또한 전하수송 물질로서 PVC_2 (poly 9-vinyl-carbazole)가 1958년 독일의 Kalle사에 의해 광전

* : 유한전문대학 전기과
** : 인하대학교 전기공학과
접수일자 : 1994년 1월 28일
심사완료 : 1994년 7월 11일

도성이 발견된 이래 도전성 고분자재료로 사용되었으며, butadiene, oxadiazole, hydrazone 등의 유도체들과 같은 저분자 물질을 고분자 모체(host polymer)중에 분산시킨 저분자 수지분산계가 주요 연구방향으로 설정되고 있다.

본 연구에서는 phthalocyanine계 광전도물질을 이용하여 이층형 감광체를 작성하기 위해 dip-coating법을 사용하였고 전하생성 물질로서 α 및 τ -type metal-free phthalocyanine과 β -type copper phthalocyanine을, 전하수송 물질로서 oxadiazole을 사용하였다. 또한 광전도 특성을 조사하기 위한 기초단계로서 박막의 형태와 흡광특성을 조사하였으며 막의 두께를 측정하였다. 또한 CGL과 CTL로 이루어진 photoreceptor 드럼을 제작하여 이 photoreceptor의 광감쇄 특성, 암감쇄 특성, 표면하전 특성 등을 조사하고, 실제의 printing test를 실시하였다.

2. 실험방법

2-1. 실험장치

Phthalocyanine을 이용한 이층형 감광체를 제조하기 위해 사용한 dip-coating 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 모터부는 dipping 및 withdraw-

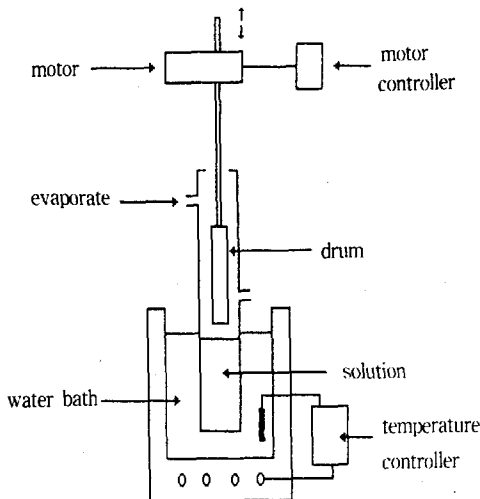


그림 1. Dip-coating 장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of dip-coating device.

awal 속도를 3~25mm/sec로 조절이 가능하도록 설계하였고 분위기 온도를 일정하게 하기위한 항온조는 30°C~110°C까지 온도조절이 가능하도록 하였다.

2-2. 시료

본 연구에서 사용한 시료의 종류는 다음과 같다.

- ① Charge Generation Material(CGM)
phthalocyanine : $C_{22}H_{18}N_8$ (미, Aldrich제)
가) τ -H₂Pc 나) α -H₂Pc 다) β -CuPc
- ② Charge Transportation Material(CTM)
oxadiazole (2,5-bis(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole) : [(C₂H₅)₂NC₆H₄]₂C₂N₂O (일, 동경 화성제)
- ③ Binder
가) polycarbonate : C₆H₄-4-C(CH₃)₂-C₆H₄-4-OCO₂ (미, Aldrich제)
나) poly(vinyl butyral) 미, Aldrich제

2-3. 시료제작

본 연구에서는 아래의 방법으로 길이 270mm, 지름 30mm의 알루미늄 진원통 상에 각층을 coating하였다. 그림 2에 시료의 제조공정을, 그림 3에 시료의 구조를 나타냈다.

① UCL(하부절연층)의 제작

하부절연층은 알루미늄 드럼으로부터 전하생성층으로의 전하주입을 막기 위한 것으로 양극산화법에 의한 Al₂O₃ 절연층과 PA 절연층의 2가지를 사용하였다. PA 절연층은 절연물질인 polyamide(PA)를 용매인 tetrahydrofuran(THF) 중에 용해시킨 후 알루미늄 드럼을 dipping 시켜 절연층을 제작하였다. 이때 절연용액은 700ml의 THF 중에 30g의 PA를 넣고 magnetic stirrer에 의해 완전히 용해시켜 준비하였다.

② CGL(전하생성층)의 제작

τ -H₂Pc를 CGM으로 사용하여 poly(vinyl butyral) resin(PVB)과 7:5의 무게비로 용매인 dichloroethane과 tetrahydrofuran 중에 분산시킨 후 dip-coating법에 의해 UCL 상부에 제작하였다. 이때 CGL에서의 광흡수는 상부로부터 0.2 μ m 이내에서 일어나므로⁸⁾ withdrawal speed를 15mm/sec로 하여 두께를 0.2~0.3 μ m로 조절하였다.

특히 CGL 제작시 CGM 용액에 사용된 용매에 의해 UCL이 녹는 현상이 나타나게 되므로 분위기 용매증기의 온도를 용액의 온도보다 높게하여 유리관 내의 용매 증기를 적게 하므로써 UCL이 보존될 수 있도록 하였다.

③ CTL(전하수송층)의 제작

CTM으로는 2,5-bis(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole을 사용하였으며 host polymer로서 bisphenol-A-polycarbonate(PC)와 PVB를 각각 사용하여 CTL에서의 host polymer의 영향을 비교하

였다. 이때 CTM과 host polymer의 비는 무게비 (wt.%)로 6:7로 하였으며 CTL의 두께는 15~20 μm 가 적당한 것으로 알려져 있다. 두께의 균일성을 유지하기 위해 1회 coating후 상하를 바꾸어 2회 coating을 실시하였다.

이러한 각 층의 제조 후 건조를 위해 80~100 $^{\circ}\text{C}$ 로 2시간, 상온에서 12시간 이상 보관하였다.

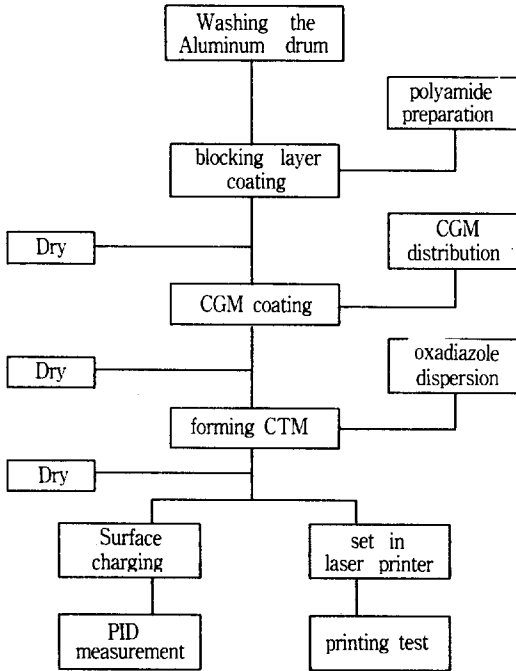
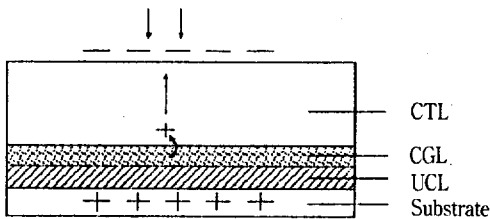


그림 2. 시료의 제조과정
Fig. 2. Process flow diagram of experiment.



UCL : 하부전하차폐층 (~0.3 μm)
CGL : carrier 생성층 (~0.5 μm)
CTL : carrier 수송층 (15~20 μm)

그림 3. 시료의 구조
Fig. 3. Structure of photoreceptor.

2-4. 측정

제조된 막의 두께를 측정하기 위해 α -Step

(AJU EXIM)을 사용하였고 SEM(Hitachi X-650), spectrometer(Shimadzu UV-260) 및 X-ray 분석기(Philips PW-1710)를 사용하여 박막의 표면상태와 흡광특성을 조사했다. 또한 electrophotographic 감광특성을 조사하기 위해 코로나 대전장치(Trek 610-C) 및 표면전위계(Trek 362A)를 사용하여 -3.0~-6.5kV를 인가하고 그 표면전위를 측정하였으며, -600V로 표면을 대전시킨 후 암상태에서의 표면전위의 감쇄특성과 광조사에 따른 광감쇄특성 및 잔류전위를 조사하고, 실제의 printing test를 실시하였다. 이때 CTL에서의 분산고분자인 PC와 PVB에 의한 영향을 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 시료의 미세구조 및 광특성

α -H₂Pc, β -CuPc 및 τ -H₂Pc를 72시간 ball milling한 후 측정된 흡수 spectra를 그림 4에 나타내었다. milling에 의해 흡광율이 높아짐을 알 수 있으며 α -H₂Pc는 630nm에서, β -CuPc는 710 nm에서 그리고 τ -H₂Pc는 780nm에서 최대파장이 나타남을 알 수 있다. 따라서 τ -H₂Pc의 흡광 spectra는 GaAlAs diode laser의 발진 파장에 잘 부합함을 알 수 있다. 또한 τ -H₂Pc 입자를 SEM으로 관찰하여 사진 1에 나타내었다. α -H₂Pc와 β -CuPc에 대해서도 관찰한 결과 τ -H₂Pc와 β -CuPc는 입자의 크기가 약 0.2~0.4 μm 로 binder중에 비교적 양호하게 분산되어 있었다. 그러나 α -H₂Pc는 needle-like형을 갖추지 못하고 분산상태도 양호하지 못한 것으로 나타났다.

또한 bisphenol-A-polycarbonate중에 분산된 oxadiazole과 poly(vinyl butyral)중에 분산된 oxa-

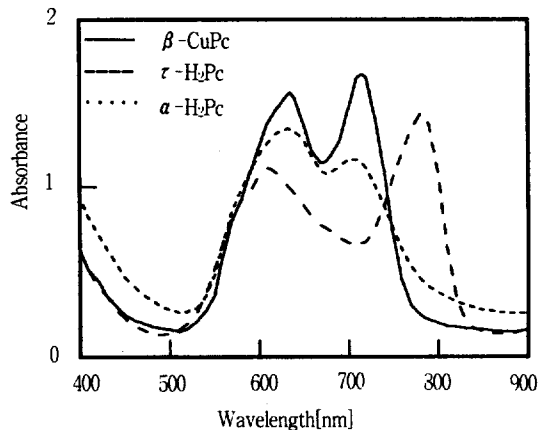


그림 4. Phthalocyanine의 흡수 spectra
Fig. 4. Absorption spectra of phthalocyanine.



사진 1. τ -H₂Pc의 표면 상태
Photo. 1. Surface structure of τ -H₂Pc.

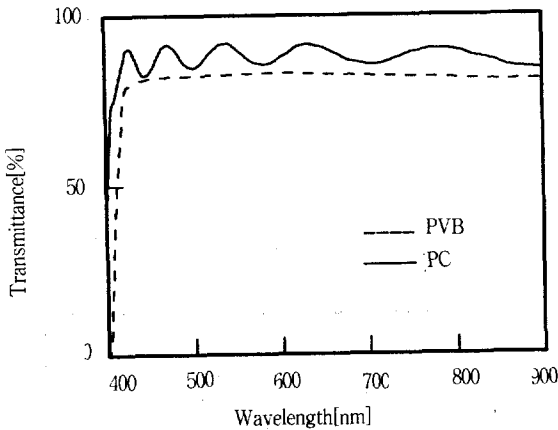


그림 5. CTL의 광투과 spectra
Fig. 5. Transmittance spectra of CTL.

diazole에 대해서 그 투과율을 측정하여 그림 5에 나타내었다. 이 결과 두 CTL 모두 780nm의 파장 영역에서 투과율이 매우 우수하였다.

그림 6에는 각 α -H₂Pc, τ -H₂Pc와 β -CuPc의 X-ray diffraction pattern을 나타낸다. τ -H₂Pc는 7.6, 9.2, 16.8, 17.5, 21.6, 22.3, 23.8, 26.7, 28.6, 30.2°의 Bragg 각(2 θ)에서 각각 11.66, 9.62, 5.28, 5.06, 4.11, 3.99, 3.73, 3.34, 3.12, 2.96Å의 거리로

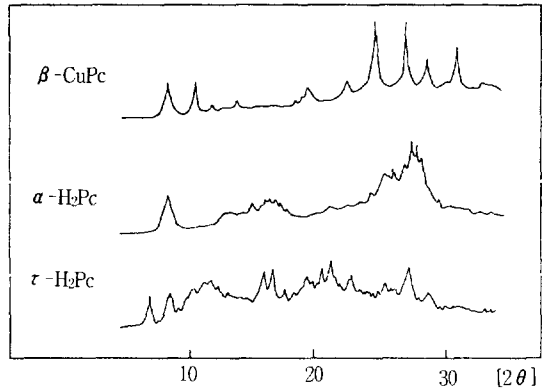


그림 6. α -H₂Pc, τ -H₂Pc, β -CuPc의 X-ray diffraction pattern
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of α -H₂Pc, τ -H₂Pc, β -CuPc.

특성지워진다. α -H₂Pc와 β -CuPc는 ball milling에 따른 X-ray diffraction pattern의 변화를 관찰한 결과 α -H₂Pc는 milling에 의해 더욱 결정화가 일어났지만, β -CuPc는 milling에 의해서 amorphous형으로 변화되었다.

3-2. 두께분포

photoreceptor에서 polyamide 절연층(UCL), 전하생성층(CGL) 및 전하수송층(CTL)의 두께를 withdrawal speed를 변수로 하여 조사하였다.

withdrawal speed에 따른 UCL두께를 그림 7에 나타내었다. UCL두께는 속도의 변화에 대해 어느 정도 포화되는 경향을 보였다. 두께의 측정은 상위로부터 5cm 지점에서 행하였다. UCL의 두께는 3~24mm/sec의 withdrawal speed 변화에 의해 약 0.4~0.9 μ m의 분포를 나타냈다.

CGL의 withdrawal speed에 따른 두께측정을 위해 PA상부에 막을 입혀 측정한 결과를 그림 8에 나타내었다. 속도를 3~24mm/sec로 가변시킬 때 선형적으로 계속 두께가 증가하였다. 그러나 PA의 UCL층은 CGL층을 coating할 때에 용매에 의해 약 0.1~0.4 μ m정도의 두께만이 남게되어 Al₂O₃층이 더 안정한 것으로 사료된다. 또한 그림의 위치에 따른 두께분포를 측정한 결과 약 0.3 μ m의 균일막을 이루고 있음을 알 수 있었다.

CTL의 두께측정은 host polymer가 PVB인 경우와 PC인 경우로 나누어 측정하였다. 상부로부터 3cm 하위지점의 withdrawal speed에 따른 CTL 두께를 측정하여 그림 9에 나타내었다. 이 그림에서 PVB는 2회째 coating된 부분이 더 두껍고 PC는 1회째가 더 두꺼운 것과, 위치에 따른 두께분포를 측정한 결과 PVB의 쪽이 더 균일한 것 등으로

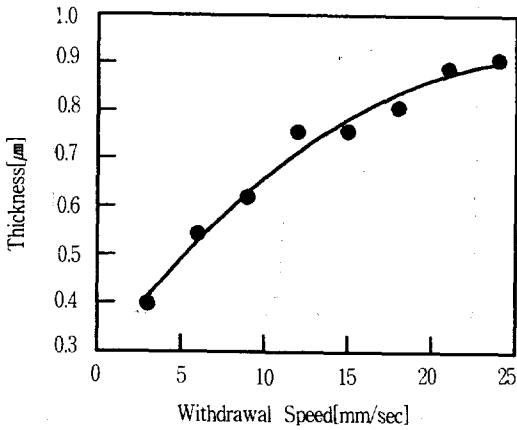


그림 7. Withdrawal speed에 따른 UCL 두께 변화

Fig. 7. UCL Thickness depend on withdrawal speed.

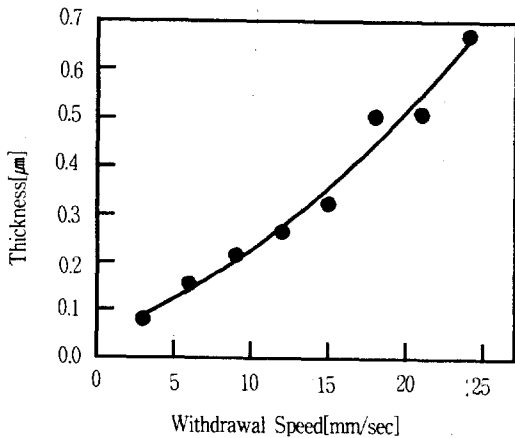


그림 8. Withdrawal speed에 따른 CGL 두께 변화

Fig. 8. CGL Thickness depend on withdrawal speed.

부터 CTL막의 형성에는 PVB의 쪽이 더 유리한 것으로 생각된다. 2회 coating시 3~24mm/sec의 속도변화에 의해 PVB는 5~15 μ m, PC는 2.5~7 μ m의 두께를 가지며, withdrawal speed를 14mm/sec 정도로 한 경우 PVB의 두께분포는 16~19 μ m, PC는 6~11 μ m로 나타났다. 그러나 이것은 withdrawal을 smooth start로 한 경우이고 급속출발을 하면 양쪽 가장자리의 두께가 더 두꺼워져 이 편차는 더 작아질 것으로 기대된다.

3-3. 광전도 특성

Al₂O₃ 또는 PA를 사용하여 UCL을 입힌 길이

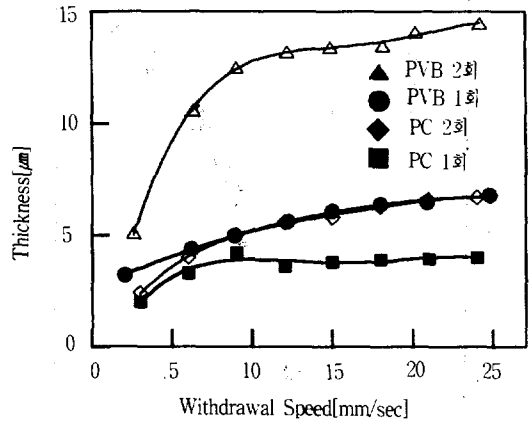


그림 9. Withdrawal speed에 따른 CTL의 두께 변화

Fig. 9. CTL Thickness depend on withdrawal speed.

270mm, 직경 30mm의 드럼에 τ -H₂Pc를 CGM으로 하고 oxadiazole을 CTM으로 하여 Al-UCL-CGL-CTL의 순서로 막을 coating하여 photoreceptor를 제작하고 printing test에 사용하였다. 이때 CTM은 host polymer로서 PC와 PVB중에 각각 분산시켜서 사용하였다.

코로나 하전에 의한 photoreceptor의 하전특성을 조사하여 그림 10에 나타냈다. 두께가 약 12 μ m인 PA·PVB와 Al₂O₃·PC 및 PA·PC에서 거의 유사한 하전특성을 보이는 것으로부터 표면대전에는 host polymer와 UCL의 영향이 별로 없음을 알 수 있었다. 또한 인가코로나전압의 증가에 의해서 표면전위가 급격히 증가하다가 약 -6.0kV 이상에서 -900V로 포화됨을 관찰할 수 있었다.

표면전위의 PID곡선(Photo-Induced Discharge curve)을 조사하여 그림 11에 나타내었다. -600V에서 광을 조사하여 광조사에 의한 표면전위의 감쇄를 측정된 결과 모두 양호한 광감쇄 특성을 나타내었다. 광감쇄특성은 CTL의 host polymer의 종류와 무관함을 추측할 수 있으나 잔류전위를 비교해 볼때 PC중에 분산시킨 시료는 -20V, PVB중 분산은 -10V로 그 차이가 있음을 알 수 있었다.

암감쇄 특성을 조사하기 위해 표면전위를 -600V로 대전시키고 그 전위가 -300V까지 떨어지는 시간을 측정하였으며, 그 결과 UCL과는 무관하게 PC의 경우는 1분 50초로, PVB의 경우에는 4분 30초로서 PVB에 분산된 경우가 전하유지 능력이 훨씬 양호한 것으로 나타났다.

그림 12는 실제의 laser printer에서 printing test를 실시한 print sample로써 host polymer가

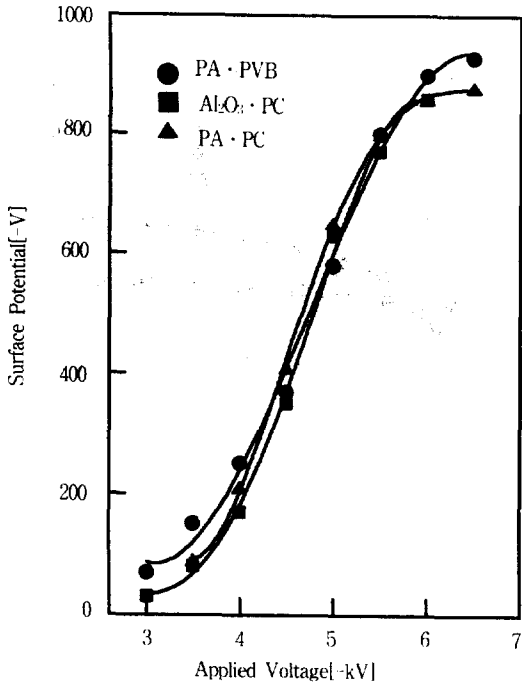


그림 10. Photoreceptor의 하전특성
Fig. 10. Charge acceptance of photoreceptors.

PC인 경우와 PVB인 경우 두가지를 나타내었다. 이 sample로 부터 PVB보다 PC에 분산한 시료의 화상이 더 선명하였다. 이는 아마도 PVB의 TOF (Time-of-Flight) 전류 형태가 dispersive형으로 log함수적으로 감소하는 형태이고 PC는 gaussian형으로 직사각형에 가까운 파형을 나타내는 것과,⁹⁾ 두 물질의 이온화 전위가 PC는 -5.6eV, PVB는 -5.1eV로 oxadiazole의 -5.5eV와의 차이에 의해 PVB의 쪽이 전하 trap의 존재가능성이 더 높은 것 등에 의해 PVB는 대전 및 암감쇄특성이 좋고 PC는 화상이 더 명확하게 되는 것으로 추측된다.¹⁰⁾

또한 PC의 경우 드럼이 1회 회전한 부분에 앞에서의 광조사에 의한 잔상이 남게되는데 이것은 드럼이 1회 회전한 후에도 전예의 광조사에 의해 발생한 전하가 뒤늦게 감광체의 표면에 도달하여 표면전위를 감소시켜 toner와의 정전접합을 약하게 만들기 때문으로 사료되며 이에 대한 더욱 명확한 해석을 위하여 UCL과 CTL에 대한 더욱 많은 연구가 필요할 것으로 본다.

4. 결 론

dip-coating 법에 의해 제작한 τ -H₂Pc/oxadia-

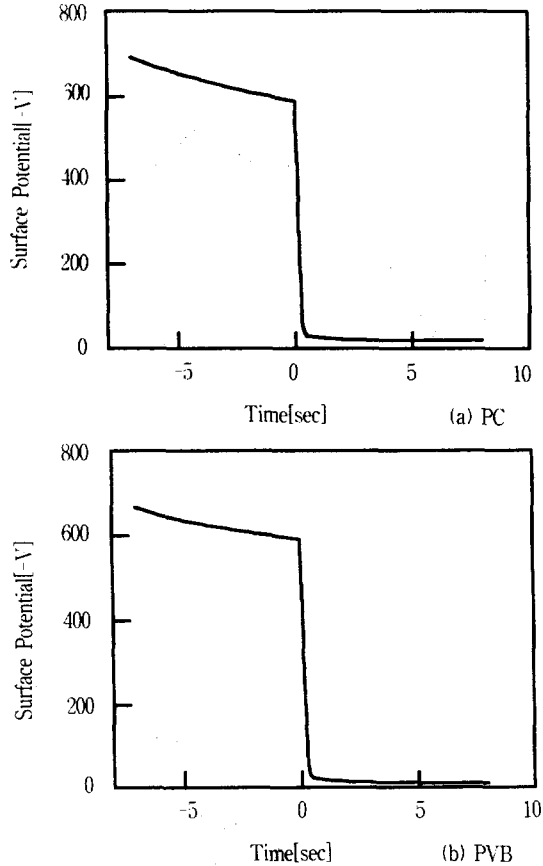
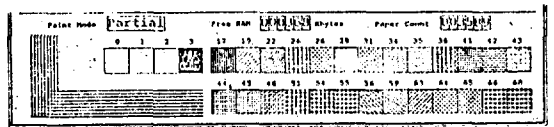
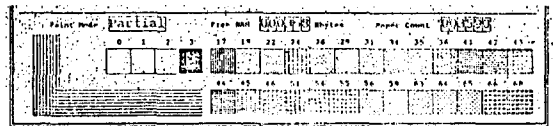


그림 11. Photoreceptor의 광감쇄 특성곡선
Fig. 11. Photo-induced discharge curves of photoreceptors.



(a) host polymer가 PC인 경우



(b) host polymer가 PVB인 경우

그림 12. 감광드럼의 print sample

- (a) host polymer가 PC인 경우
- (b) host polymer가 PVB인 경우

Fig. 12. Print sample of photoreceptors.
(a) PC used for host polymer.
(b) PVB used for host polymer.

xole 이중층 유기 감광체의 물질특성, 두께분포 및 감광특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. τ -H₂Pc의 흡광 spectra는 550-800nm의 파장범위를 가지며, 780nm에서 최대 흡수를 나타내어 GaAlAs diode laser의 발진 파장에 잘 부합함을 알 수 있었다.
2. Withdrawal speed 변화에 따른 막두께 측정의 결과 UCL은 거의 선형적으로 증가하였으나 CGL과 CTL은 어느정도 포화되는 경향을 나타내었다.
3. 두께가 약 12 μ m인 CTL의 표면전위는 6.0kV 이상의 코로나 전압에 의해 host polymer와 UCL의 종류에 관계없이 약 -900V의 포화 charge acceptance를 갖는다.
4. 감광체 특성에서 -600V의 표면전위는 host polymer에 관계없이 광조사에 의해 즉시 -20V 미만의 잔류전위로 방전되었다. 그러나 암상태에서의 표면전위의 감소는 PC의 경우가 더 빠른 것으로 나타났으며 이로부터 PVB의 전하유지 능력이 더 양호함을 알 수 있었다.
5. printing test에서 PC를 host polymer로 사용한 드럼의 상 형성 능력이 PVB를 사용한 드럼보다 더 뛰어난 것으로 나타났다.
2. D.M. Burland and L.B. Schein, "Physics of electrophotography", Phys. today, 39, 46(1986)
3. J. Mort, "Xerographic photoreceptors", J. Vac. Sci. Tech. B., 2, 823(1984)
4. P.J. Melz, "Photogeneration in trinitrofluorene-poly(n-vinyl-carbazole)", J. Chem. Phys., 57, 1694(1972)
5. W.D. Gill, "Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorene and poly-N-vinylcarbazole", J. Appl. Phys., 43, 5033(1972)
6. Aa. Kuczkowski, et al., "Electrophotographic properties of a poly(vinylcarbazole)-tetra-cyanoquinodimethane charge-transfer complex", Polym. Comm., 24, 347 (1983)
7. E. Okumo and K. Tanikawa, "Electrophotographic characteristics of PVK/PVK-TNF/TNF-PMG systems", Photogr. Sci. Eng., 23, 362(1979)
8. M. Umeda, et al., "Photocarrier generation in a layered organic photoreceptor containing azo pigment", J.J. Appl. Phys., 29/12, 2746 (1990)
9. Y. Kanemitsu, et al., "Effect of polymer matrix on a reversible light-induced charge in charge acceptance and retention of molecularly doped polymers", J. Appl. Phys., 66/9, 4526(1989)
10. Y. Kanemitsu, "Electric field dependence of the hole drift mobility in molecularly doped polymers: Importance of the disorder of hopping sites", J. Appl. Phys., 71/6, 3034 (1992)

※ 본 연구는 1992년도 유한전문대학 학술연구비 지원에 의하여 수행되었음.

5. 참고 문헌

1. L.B. Schein, "Electrophotography and Development Physics", Springer-Verlag(1988), p26