

무금속프탈로시아닌 색소계를 이용한 전자사진 감광체의 개발에 관한 연구

정은실 · 김영순* · 정평진

단국대학교 재료공학과

*동국대학교 화학과

A Study on the Development of Electrophotographic Photoreceptor by Metal free-Phthalocyanine Dye Sensitized System

Eun-Sil Jung, Young-Soon Kim*, and Pyung-Jin Chung

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

*Dept. of Chemistry, Dongguk Univ. Seoul 100-715

(1999년 8월 5일 받음, 1999년 11월 9일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구는 무금속프탈로시아닌 색소계를 이용한 전자사진 감광체의 개발에 관한 것이다. 전하발생물질로서는 각종 형태의 무금속프탈로시아닌을 사용했고, 결합제로서는 각종 폴리머를 사용했으며, 전하이동물질로서는 히드라존유도체나 아연착화합물을 사용했다. 전하발생물질로서 사용한 α -, β -, x형의 프탈로시아닌중에서는 x형의 무금속프탈로시아닌(x-H₂Pc)의 경우가 가장 좋은 감도를 보였다. 전하발생물질로서는 x-H₂Pc를, 전하수송물질로서는 히드라존유도체를 사용했을 때, 다른 감광체들과 비교하여 73.1%의 높은 암감쇠율과 1.50lux·sec의 좋은 감도를 보였다.

Abstract The object of this study was to improve electrophotographic photoreceptor using metal free-phthalocyanine dye sensitized system. In here a various types of metal free-phthalocyanine and polymers and hydrazone were used as charge generation material(CGM) and binder, respectively, and also the hydrazone derivative or zinc complex was used as charge transport material(CTM). It was found that x-H₂Pc showed the highest sensitivity among the α -, β - and x-metal free-phthalocyanine(x-H₂Pc) as CGM. The photoreceptor made by x-H₂Pc and hydrazone derivative as CGM and CTM, respectively, showed the highest ratio of dark decay having 73.1% and the good sensitivity of 1.50lux·sec compared to other photoreceptors.

Key words: electrophotographic photoreceptor, Bis(8-quinolinolato)zinc(Znq₂), charge generation material(CGM), charge transport material(CTM), Bis(unsym-diphenylhydrazo)terephthalaldehyde, metal free-phthalocyanine.

1. 서 론

감광체재료에 있어서는 가시광영역에서의 고른 광응답성을 목적으로 하여 감도 향상과 더불어 과장증감도 한가지 목표였다. 그러나 디지털화의 진보에 따라서 출현한 레이저 프린터나 LED(light emitting diode) 프린터에 있어서는, 사용하는 레이저, LED등의 발전과장 부근에서 최고의 감도를 갖는 재료 및 반도체레이저 프린터와 같이 760~850nm의 적외선 영역에 고감도를 갖는 재료가 요구되고 있다. 이와 같은 특정과장에 있어서 고감도화는 기능을 분리하는 편이 유리하다. 프탈로시아닌계의 안료를 전하발생층에 사용한 적층감광체가 현재 실용화되고 있다.¹⁾

유기금속착화합물의 일종인 Tris(8-quinolinolato)aluminum(Alq₃)가 EL 소자로 개발된²⁾ 이래 유기발광물질에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다.³⁻⁸⁾

본 연구는 색소중감제를 이용한 전자사진감광체의 개발에 관한 연구로서 이전에 보고했던 연구^{9,10)}보다 감광효율을 더욱 향상시킬 수 있는 감광체를 만들었고 이들의 정전특성을 비교검토했다. 전하발생물질로서 무금속프탈로시아닌

중 x-metal free phthalocyanine (x-H₂Pc)을 도입하고, hydrazone 유도체 등을 전하수송물질로서 사용하여 유기감광체를 제작한 후 그 정전특성을 연구 검토했으며, 또한 감도향상을 위해서 새로운 Bis(unsym-diphenylhydrazo)terephthalaldehyde와 Bis(8-quinolinolato)zinc(Znq₂)의 수송물질을 합성하여 감광체를 제작한 후 감도의 향상을 확인하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 실험재료 및 실험기기

본 실험에서는 결합제로서 polyvinylbutyral[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, 日本)를 사용하였고, 전하발생물질로서는 x-metal free phthalocyanine(Dainippon Ink, Japan)을 사용했으며, 전하수송물질로서는 hydrazone derivatives(Anan Corp. Japan)와 새로운 Bis(unsym-diphenylhydrazo)terephthalaldehyde와 Bis(8-quinolinolato)zinc(Znq₂)를 합성하여 사

용했다. 용매로서는 1,4-dioxane (Showa Chem. Inc. Japan의 특급시약), dichloromethane (Junsei Chem. Japan의 1급 시약), 2-butanone [MEK] (Showa Chem. Inc. Japan의 특급시약)을 사용했으며, 또한 PET (polyethylene terephthalate) 필름 위에 Al이 증착된 film (Skyrol, SKC)을 base로 사용하였다.

기기로서는 spin coater (Mikasa-1H-D3, Japan)로서 코팅하였고, 감광체의 정전특성은 paper analyzer 단색광을 사용하였다. 대전한 코로나 전위는 -6 Kv로 대전, 암감쇠, 노광시간을 각각 20초로 행하여 측정하였다. 제작한 감광체의 전하발생층의 두께는 UV spectrometer (Gilford社, England)를 사용하여 투과율로서 측정하였으며, 전하수송층의 두께는 Permascope (Fischer社, Germany)로서 측정하였다. 탄소, 수소, 질소의 원소분석은 YANACO CHN coder MT-3 (Japan)으로 측정했고, 적외선분광스펙트럼은 MIDAC cooperation (America)으로, 핵자기공명스펙트럼은 VARIAN Gemini-2000 (America)으로 측정했다.

2.2. 실험방법

우선 시료는 용기에 CGM과 용매를 넣고 24시간 85~85rpm으로 알루미늄 불을 사용하여 milling을 행하였고, 용액을 용기로부터 분리시킨 후, 소정의 결합제를 용액에 넣어 조제했다. 그후 10분 동안 초음파분산을 행한 후 30분간 자기교반기로 교반했으며, 이 감광용액을 여과한 후 안정화시켰다.

도포방법은 알루미늄이 증착된 PET 필름을 spin coater에 고정시키고, 소정의 rpm으로서 감광용액을 도포하고 110℃에서 10분간 건조시킨 후 어두운 곳에 시료를 보관하였다. CGM이 도포된 CGL 위에 동일한 방법으로 CTM을 도포한 후, 125℃에서 20분간 진공건조기에서 건조시켰다. 도포된 시료의 크기는 10×10cm로 제작하여 사용했다.

2.3. Bis(unsym-diphenylhydrazo)terephthalaldehyde의 합성

등근바닥플라스크에 1,1-diphenylhydrazine hydrochloride 6.621g (0.03mol)과 에탄올 100ml를 넣고 승온하면서 교반하여 용해시키면 청보라색 용액으로 되었다. 비이커에 terephthalaldehyde 2.01g (0.015mol)과 에탄올 40ml를 넣고 용해시킨 노란색용액을 상기의 등근바닥플라스크에 소량씩 첨가시키면 반응용액은 노란색에서 탁하고 진한 녹색으로 변했다. 더욱 반응을 완결시키기 위하여 1시간에 걸쳐 가열환류하면 연두색 침전물이 생성했다. 생성물을 분리한 후 80℃에서 3시간 건조시켜 황색분말 6.543g을 얻었다. 이것을 dichloromethane과 ethanol의 혼합용매로서 재결정하여 판상정의 황색결정 4.916g을 얻었다. 수득율 93.33%, 용점 233.5~234.5℃.

그림 1의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 보는 바와 같이 unsym-diphenyl의 20개의 수소가 7.10~7.56ppm부근에서 multiplet로 나타나고, paraphenylene의 4개의 수소가 7.60ppm부근에서 singlet로 나타나고 있으며, aldehyde의 2개의 수소가 9.98ppm부근에 singlet로 나타나고 있다. 그림 2의 GC-MS 스펙트럼에서는 Bis(unsym-diphenylhydrazo)terephthalaldehyde의 분자량이 M/Z 466에서 나타나고 있으며, [M⁻]의 값으로 가정하여 살펴보면 168부

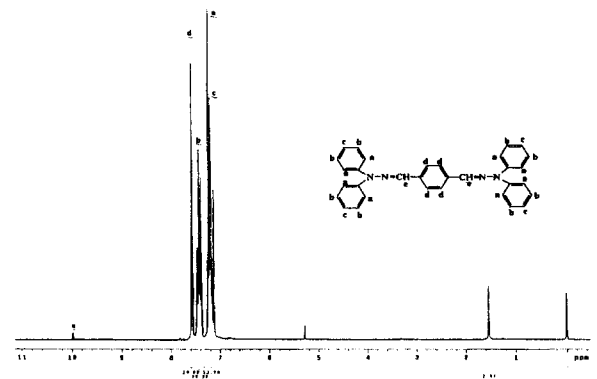


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of bis(unsym-diphenylhydrazo)terephthalaldehyde.

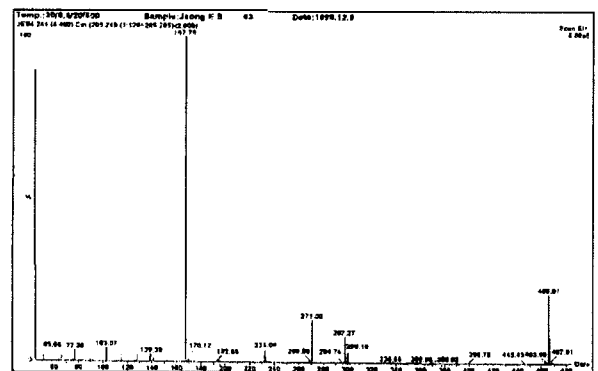


Fig. 2. GC-MS spectrum of bis(unsym-diphenylhydrazo)terephthalaldehyde.

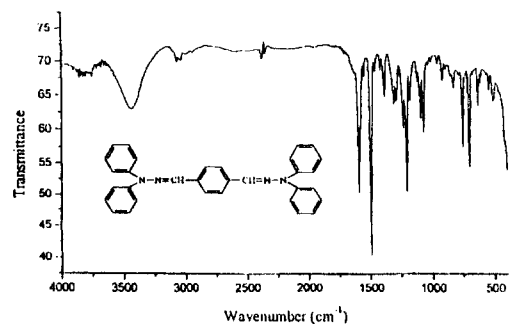


Fig. 3. FT-IR spectrum of bis(unsym-diphenylhydrazo)terephthalaldehyde.

근에 C₁₂H₁₀N이 떨어져 나온 분자량 값을 나타내고 있다. 또한 그림 3의 FT-IR 스펙트럼에서 보는 바와 같이 방향족과 지방족의 C=C 흡수밴드를 3100cm⁻¹부근과 1600cm⁻¹에 각각 나타내고 있다.

FT-IR (KBr.cm⁻¹) : 3100(aromatic C=C),
1600(aliphatic C=C)

¹H-NMR (CDCl₃, δ) : 7.10~7.56 (m, 20H),
7.60 (S, 4H), 9.98 (S, 2H)
[Intensity ratio=10 : 2 : 1]

Anal. : Calcd. for C₃₂H₂₆N₄ : C, 82.403% ; H, 5.580%
; N, 12.017%

Found : C,82.394% ; H,5.630% ; N,12.054%

2.4. Bis(8-quinolinolato)zinc(Znq₂)의 합성

250ml의 둥근바닥플라스크에 8-hydroxyquinoline 29.032g (0.2mol)과 에탄올 70ml를 넣고 90°C 물증탕에서 교반하여 용해시키면 옅은 갈색용액으로 되었다. 여기에 zinc chloride 13.629g (0.1mol)을 30ml의 증류수에 교반하여 용해시킨 수용액을 서서히 첨가하면 형광을 띤 노랑색으로 변했다. 더욱 반응을 완결시키기 위하여 1시간 가열환류를 행하면 형광을 띤 노랑색침전이 석출했다. 이 반응용액을 증류수 200ml에 쏟고 방치한 후, 흡인여과를 행하고 건조시켜 노랑색 형광분말 31.5g (0.097mol)을 얻었다. 이것을 클로로포름으로 재결정을 행하여 노랑색형광의 Bis(8-quinolinolato)zinc(Znq₂)를 얻었다. 수득율 97%.

그림 4의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 보는 바와 같이 방향환에 있는 12개의 수소중 8개의 수소가 6.80~7.00ppm과 7.20~7.60ppm 부근에서 double로 나타나고, 2개의 수소가 8.30~8.40ppm 부근에서 double로 각각 나타나고 있으며, 나머지 2개의 수소가 8.60ppm 부근에서 singlet로 나타나고 있다. 또한 2분자의 리간드로서 존재하는 물분자의 4개의 수소는 2.50ppm 부근에 singlet로서 나타나고 있다. 그림 5의 GC-MS 스펙트럼에서는 Bis(8-quinolinolato)zinc(Znq₂)의 분자량 (^{m/z} 324)로부터 떨어져 나온 C₉H₇NO의 입자가 144부근에서 분자량 값을 나타내고 있다. 또한 그림 6의 FT-IR 스펙트럼에서는 방향족과 지방족의 불포화결합(C=C)의 흡수밴드를 3100cm⁻¹부근과

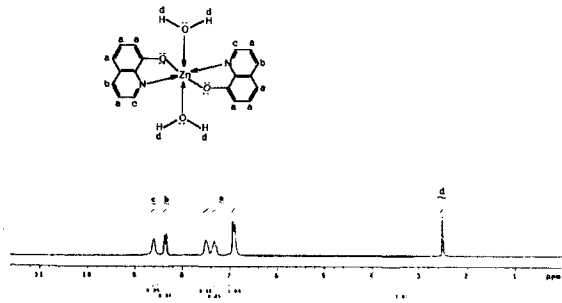


Fig. 4. ¹H-NMR spectrum of bis(8-quinolinolato)zinc(Znq₂).

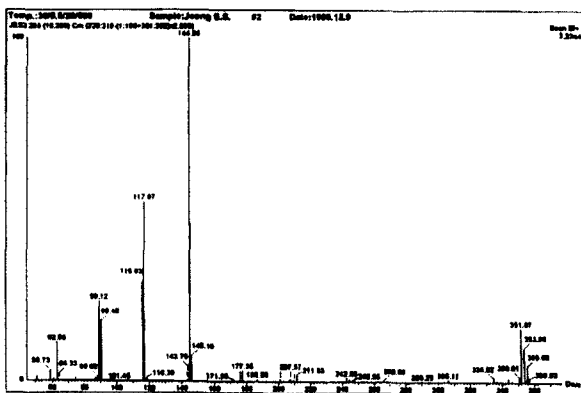


Fig. 5. GC-MS spectra of bis(8-quinolinolato)zinc(Znq₂).

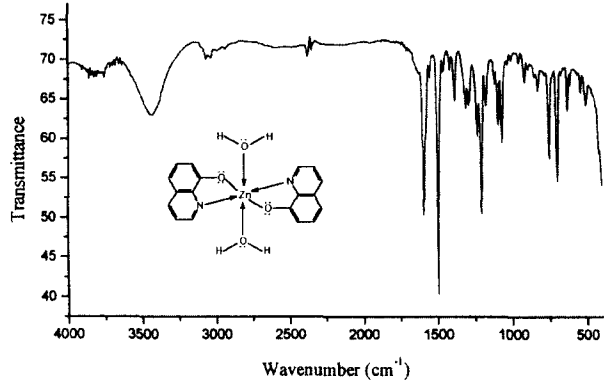


Fig. 6. FT-IR spectrum of bis(8-quinolinolato)zinc(Znq₂).

1600cm⁻¹부근에 각각 나타나고 있다.

FT-IR (KBr,cm⁻¹) : 3100(aromatic C=C),
1600(aliphatic C=C)

¹H-NMR (CDCl₃,δ) : 6.80~7.00 (d,4H), 7.20~7.60 (d,4H), 8.30~8.40 (d,2H) 2.50 (S,4H)

Anal. : Calcd. for C₁₈H₁₆N₂O₄ : C,66.67% ; H,4.94% ; N,8.64%

Found : C,66.13% ; H,4.95% ; N,8.22%

3. 결과 및 고찰

3.1. 전하발생물질, 수송물질 및 결합제

무금속프탈로시아닌에 대한 결합제의 비를 고정시키기 위하여 중량 조성비를 각각 1 : 0.1, 1 : 0.5, 1 : 1로 하였으며, 결합제와 용제는 polyvinylbutyral(PVB)와 2-butanone(MEK)를 사용하였다. 표 1은 전하발생물질과 결합제의 중량 조성비에 따른 감광체정전특성의 비교 실험 값이다. 결합제의 양이 증가할수록 암감쇠율이 58%에서 74%로 증가하고 잔류전위 값도 -7V에서 -44V까지 증가함을 알 수 있으며, 도포된 감광층의 두께가 두꺼울수록 감도가 1.44lux·sec에서 1.38lux·sec로 증가하는 경향이 있다. 그러나 전하발생물질에 대한 결합제의 중량 조성비가 1 : 0.1과 1 : 0.5에 있어서 감도와 두께를 비교할 때 1 : 0.5의 경우 감광층이 1μm정도 두껍게 도포 되었지만, 이들은 1.44lux·sec로서 같은 감도를 나타내고 있다. 이와 같은 결과로부터 전하발생물질에 대한 결합제의 중량 조성비를 1 : 0.1로 사용하여 감광층을 두껍게 도포하는 것이 다른 중량 조성비보다 좋은 감도를 나타내기 때문에 전하발생물질에 대한 결합제의 중량 조성비를 1 : 0.1로 고정하기로 했다.

또한 사용한 ZnO와 무금속프탈로시아닌(H₂Pc)의 불필 분쇄를 행하기 전과 24시간 행한 후의 평균입경은 표 2와 같으며, 좋은 감도를 갖는 결정형태는 동일조건에서 입경이 작은 x-H₂Pc, α-H₂Pc, β-H₂Pc의 순서라고 생각된다.

3.2. 전하발생층의 전하 발생물질에 따른 특성

기존에 사용했던 α-copper phthalocyanine(α-CuPc)과 β-copper phthalocyanine(β-CuPc)와는 달리, 본 연

Table 1. Electrostatic Properties of Photoreceptor According to the Ratio of Charge Generation Material and Binder.

Properties		Conditions		
Binder/CTM		polycarbonate/hydrazone	polycarbonate/hydrazone	polycarbonate/hydrazone
Binder/CGM		PVB/x-H ₂ Pc (0.1/1.0)	PVB/x-H ₂ Pc (0.5/1.0)	PVB/x-H ₂ Pc (1.0/1.0)
V _m [-V]		1400	1750	2100
V _o [-V]		1550	1300	1550
(V _o /V _m) × 100[%]		58	74	74
E _{1/2} [lux · sec]		1.44	1.44	1.38
V _i [-V]		7	30	44
Transmittance of CGL [%]	700nm	8.26	5.58	8.26
	583nm	2.67	1.36	2.67
Thickness of OPC film[± 1μm]		31.75	32.75	31.75
Average of particle size[± 0.05μm]		1.18	1.29	0.58

*V_m : Acceptance potential

*V_o : Initial potential

Table 2. The Difference of Average Particle size According to the Before and After Milling.

Sample Condition	ZnO	CGM(α-H ₂ Pc)		CGM(β-H ₂ Pc)		CGM(x-H ₂ Pc)	
	Before milling	0.45μm	23.85μm		24.00μm		18.60μm
Sample Condition	CGM(α-H ₂ Pc)		CGM(β-H ₂ Pc)		CGM(x-H ₂ Pc)		
	CGM	CGM+ ZnO	CGM	CGM+ ZnO	CGM	CGM+ ZnO	
After milling for 24hrs		0.83μm	2.09μm	1.52μm	1.71μm	1.18μm	1.36μm

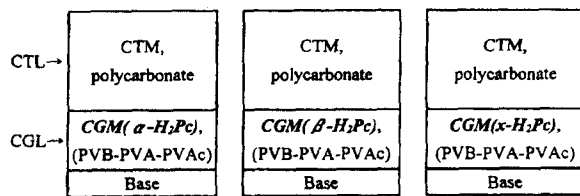


Fig. 7. The double layer system of photoreceptor with different charge generation material using same binder.

구에서 행한 전하발생층에는 전하발생물질로서 결정형이 다른 무금속프탈로시아닌 즉 α-H₂Pc, β-H₂Pc를, 결합제로서 copolymer인 PVB-co-PVA-co-PVAc를 사용하여 감광체를 만들었고, 이 때 전하발생물질에 대한 결합제의 중량 조성비는 1 : 0.1이었다.

전하수송층은 전하수송물질로서 hydrazone을, 결합제로서 polycarbonate를 사용하여 감광체를 만들었다. 그림 7에서 보는 바와 같이 CGM에 따른 정전특성의 경우 α-, β-, x-형 무금속프탈로시아닌을 사용하였고, 전하발생층에 사용한 결합제 PVB-PVA-PVAc와 전하수송층에 사

용한 결합제 polycarbonate는 동일하게 제작했으며, 이들 감광체의 전자사진 특성은 표 3에서 보는 바와 같이 암감쇠율의 경우 β-H₂Pc가 82%로 가장 높고 잔류전위의 수치가 -1000V로 너무 크기 때문에 이것은 유기감광체로서의 미가 없다. 그러나 α-H₂Pc와 x-H₂Pc의 경우는 암감쇠율이 각각 69%와 58%를 나타냈으며, 특히 x-H₂Pc의 경우 감도는 1.44lux · sec로서 가장 좋았으며 잔류전위도 -7V로서 낮은 값을 나타냈다. 감도는 감광층의 두께에 의존하는데 가장 많이 부착된 β-H₂Pc의 경우는 감도가 낮아 측정할 수 없었지만, 상대적으로 부착량이 적은 α-H₂Pc와 x-H₂Pc의 경우는 각각 15.98lux · sec와 1.44lux · sec로서 좋았다. 또한 이들 감광체의 투과율은 필름상태로 잘라서 UV-Spectrometer의 700μm와 583μm에서 측정했으며, 전하발생층과 전하수송층으로 이루어진 감광체의 두께는 Permascope로 측정했다. 그 결과 3종류의 전하발생물질중 감도가 좋은 순서는 x-H₂Pc, α-H₂Pc, β-H₂Pc이었다.

3.3. 전하발생층의 결합제에 따른 특성.

낮은 유전율의 수치일수록 높은 이동도를 제공한다는 보고로부터 본 연구에 사용한 결합제들의 비유전율과 유전손

Table 3. Electrostatic Properties of Photoreceptor According to the Charge Generation Materials Using Same Binder.

Properties		Conditions		
Binder/CTM/Solvent		polycarbonate/hydrazone(CTC-191)/dichloromethane		
Binder/CGM/Solvent		PVB-PVA-PVAc/ α -H ₂ Pc/1,4-dioxane	PVB-PVA-PVAc/ β -H ₂ Pc/1,4-dioxane	PVB-PVA-PVAc/x-H ₂ Pc/1,4-dioxane
V _m [-V]		1850	1800	1400
V _o [-V]		1270	1470	810
(V _o /V _m) × 100[%]		69	82	58
E _{1/2} [lux · sec]		15.98	impossible measurement	1.44
V _i [-V]		impossible measurement	1000	7
Transmittance of CGL [%]	700nm	26.13	45.78	8.26
	583nm	21.93	50.04	2.67
Thickness of OPC film[± 1 μ m]		30.86	34.43	31.75
Average of particle size [± 0.05 μ m]		0.83	1.52	1.18

Table 4. The Dielectric Properties of Polymers Used as Binder.

Polymers	Properties	T _m (°C)	Dielectric Constant(k), Dielectric Loss(tan δ)	
			at 100kHz	at 10kHz
Polyvinylbutyral(PVB)		404.4	K=23, tan δ =0.0569	K=19, tan δ =0.0490
PVB-co-PVA-co-PVAc		410.1	K=16.3, tan δ =0.0469	K=17, tan δ =0.0276
Polycarbonate		220~230	K=30.3, tan δ =0.0365	K=31.7, tan δ =0.0260

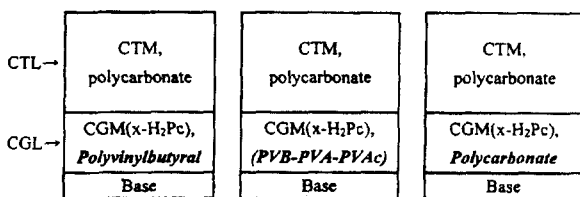


Fig. 8. The double layer system of photoreceptor with different binder using same charge generation material.

실(tan δ)을 측정하여 표 4에 나타냈다. 표 4에서 보는 바와 같이 주파수가 각각 10kHz와 100kHz일 때, 비유전율 K값이 낮은 값을 갖는 결합제일수록 높은 이동도를 갖게 될 것으로 판단하고, 전하발생층에는 3종류의 결합제와 전하발생물질로서는 가장 좋은 감도를 나타냈던 x-H₂Pc를, 전하수송층에는 전하수송물질로서 hydrazone과 결합제로서 polycarbonate를 사용하여 감광체를 그림 8과 같이 만들었으며, 이들의 전자사진 특성을 표 5에 나타냈다.

표 5에서 보는 바와 같이 암각률면에서는 polycarbonate의 경우는 74%로서 PVB의 58%에 비해서 16% 정도가 상대적으로 높지만, 감도면에서는 PVB의 경우

1.43lux · sec로서, polycarbonate의 2.60lux · sec와 PVB-co-PVA-co-PVAc의 3.12lux · sec보다 좋았다. 그 이유는 Polycarbonate의 경우 분자 내에 공액계가 다른 수지보다 많이 존재함으로써 전자의 이동이 보다 쉬어지기 때문에 암각률은 높지만, 유전율은 PVB보다 높기 때문에 감도가 좋지 못하다고 생각된다.

3.4. 전하발생층의 첨가물에 따른 특성

전하발생층내에 첨가물의 존재유무에 따른 특성을 연구 검토하였다. 그림 9는 3가지의 감광체에 대한 적층형 모식도로서, 이때 공통적으로 결합제로서 PVB-co-PVA-co-PVAc를 사용하였고 용매로서는 1,4-dioxane을 사용하였으며, 전하발생물질로서는 x-H₂Pc만을 사용한 경우, x-H₂Pc와 히드라존유도체(CTC-191)를 함께 사용한 경우, x-H₂Pc와 직접 합성한 아연착화물(Znq₂)를 함께 사용한 경우를 비교검토 했다.

전하발생층에 공액계를 갖는 히드라존유도체(CTC-191)나 아연착화물(Znq₂)을 첨가하면 프탈로시아닌에서 발생된 전하를 수송층으로 쉽게 이동시킬 수 있으리라고 예상하며 본 연구를 수행했다. CGM에 대한 결합제의 중량 조성비는 1 : 0.1로 하여 CGL을 만들었다. 또한 전하수송

Table 5. Electrostatic Properties of Photoreceptor According to the Binder Using Same Charge Generation Material.

Properties	Conditions		
Binder/CTM/Solvent	polycarbonate/hydrazone(CTC-191)/dichloromethane		
Binder/CGM/Solvent	PVB/x-H ₂ Pc/ 2-butanone	PVB-PVA-PVAc/ x-H ₂ Pc/1,4-dioxane	Polycarbonate/ x-H ₂ Pc/dichloromethane
V _m [-V]	1400	1445	1400
V _o [-V]	1555	1160	1025
(V _o /V _m)×100[%]	58	80	74
E _{1/2} [lux·sec]	1.43	3.12	2.60
V _i [-V]	10	10	10
Thickness of OPC film [±1μm]	21.7	23.1	21.9
Average of particle size [±0.05μm]	1.37	1.64	1.45

Table 6. Electrostatic Properties of Photoreceptor According to the Existence of Addition or not Using Same Charge Generation Material.

Properties	Conditions			
Binder/CTM/Solvent	polycarbonate/hydrazone/dichloromethane			
Binder/CGM/Solvent	PVB-co-PVA-co-PVAc/x-H ₂ Pc/1,4-dioxane			
Additional agent	none	hydrazone/CGM (0.1/1.0)	Znq ₂ /CGM (0.1/1.0)	Znq ₂ /CGM (1.0/1.0)
V _m [-V]	1400	1610	1020	1150
V _o [-V]	810	1140	800	900
(V _o /V _m)×100[%]	58	71	78	78
E _{1/2} [lux·sec]	2.62	1.44	1.73	2.05
V _i [-V]	7	15	12	53
Thickness of OPC film [±1μm]	31.7	31.7	14.6	14.2

층은 CTM으로서 hydrozone과 결합제로서 polycarbonate를 1 : 1 중량 조성비로서 만들었으며, 이들 감광체의 정전특성을 표 6에 나타냈다. 표 6에서 보는 바와 같이 암감쇠율은 많은 공액계를 갖는 첨가물이 존재할 때는 존재하지 않는 경우의 58%보다 히드라존의 경우 71%, Znq₂의 경우 78%로 증가하여 전하수송능력은 향상되었지만, 잔류전위는 존재하지 않는 경우의 -7V보다 히드라존의 경우 -15V, Znq₂의 경우 -12~-53V로 증가하여 좋지 못했다. 또한, 감도면에서는 전하 발생 물질에 대한 히드라존의 중량 조성비가 1 : 0.1로 존재하는 경우 1.44lux·sec로서 가장 우수했으며, Znq₂가 중량 조성비가 1 : 0.1로 존재할 때는 1.73lux·sec로서 존재하지 않는 경우인 2.62lux·sec보다 우수했다. 그 잔류전위값이 높은 이유는 전하 발생층과 전하수송층간의 계면 혹은 전하수송층내에 운반체가 갇히게 되어 잔류전위의 축적이 쉽기 때문이라고 생각된다.

3.5. 전하수송물질에 따른 특성

전하발생물질인 프탈로시아닌으로부터 발생한 전하의 수

송을 보다 원활하게 하기 위해서는 공액계를 보다 많이 갖는 전하수송물질을 사용해야 한다. 따라서 본 연구에서는 기존에 합성되어 판매되고 있는 4-dibenzylamino-2-methylbenzaldehyde-N,N-diphenylhydrazide (CTC-191)와 새로 합성한 Bis(unsym-diphenylhydrazo)terephthalaldehyde(S-CTM)을 전하수송물질로 사용해서 비교 연구 검토하였다. 그림 10은 3가지형태의 감광체에 대한 적층형 모식도를 나타낸 것으로서, CGL의 결합제는 공통적으로 PVB-co-PVA-co-PVAc를 사용했고, 1,4-dioxane을 용매로 사용했으며 CGM으로는 x-H₂Pc를 사용하고 Znq₂를 사용하지 않는 경우와 x-H₂Pc에 대해서 Znq₂의 중량 조성비를 1 : 0.1, 1 : 1로 사용한 것이다. 이때 CGM과 결합제의 중량 조성비는 1 : 0.1로 하여 CGL을 만들었다. 또한 CTL에 있어서는 결합제로서 공통적으로 polycarbonate를 사용했고, dichloromethane을 용매로 사용했으며 CTM으로는 기존의 히드라존유도체(CTC-191)의 경우와 새로 합성한 히드라존유도체(S-CTM)를

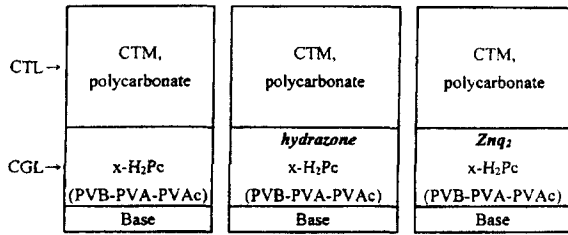


Fig. 9. The double layer system of photoreceptor with different existence of addition or not using same charge generation material.

사용하였고 CTM과 결합체의 중량 조성비는 1 : 1이었다.

표 7은 CTL에 전하수송물질을 기존에 합성했던 히드라존유도체 (CTC-191)를 사용한 경우와, 새로 합성한 히드라존유도체 (S-CTM)를 사용한 경우에 있어서 CGL에 각각 첨가물로서 Znq₂를 사용하지 않은 경우, 전하발생물질 (H₂Pc)에 대해서 중량 조성비가 1 : 0.1과 1 : 1로 사용한 경우의 감광체의 정전특성이다.

표 7에서 보는 바와 같이 암감쇠율은 기존의 히드라존유도체 (CTC-191)의 경우 73%를 나타내고 있으며, 새로 합성한 히드라존유도체 (S-CTM)의 경우 79%를 나타내기 때문에 새로 합성한 히드라존유도체쪽이 높으며, 첨가물로 아연착화합물인 Znq₂를 첨가하면 기존의 히드라진유도체 (CTC-191)의 경우에는 75~78%이고 새로 합성한 히드라진유도체 (S-CTM)의 경우에는 83~84%로서 암감쇠율이 증가했다. 감도면에서는 기존의 CTC-191을 사용한 경우 1.50~1.64lux · sec를 나타냈고, 합성한 S-CTM을 사용한 경우에는 1.21~1.29lux · sec로서 새로 합성한 히드라존유도체인 S-CTM쪽이 성능이 우수하다. 잔류전위에 있어서는 기존의 CTC-191을 사용한 경우 -3~-7V 정도이지만 새로 합성한 S-CTM쪽은 -30~-32V로서 상당히 높다. 이상의 결과로부터 새로 합성한 히드라존유도체

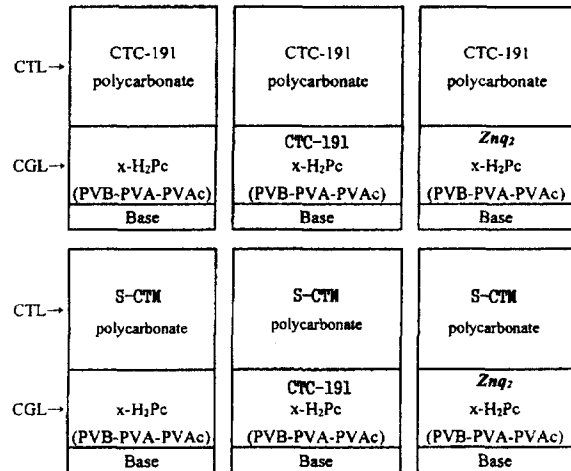


Fig. 10. The double layer system of photoreceptor with different charge transport material.

(S-CTM)는 기존의 히드라존유도체 (CTC-191)보다도 암감쇠율의 증가로 인한 전하수송능력의 향상과 더불어 감도면에서도 우수했지만 잔류전위값이 높기 때문에 이것을 개선하기 위해서 더욱 연구가 행해져야 한다.

4. 결 론

본 연구는 전하발생물질, 결합체, 첨가물에 의한 감광체의 정전특성에 관한 연구로서, 전하 발생물질의 경우 입경이 작은 x-H₂Pc를 사용할 때 감도가 가장 우수했으며, 결합체의 함량이 증가할수록 암감쇠율과 잔류전위가 증가함을 알 수 있었다. 또한 전하발생층내에 첨가물 존재 여부에 따른 정전특성의 비교연구로부터 전하수송물질로 사용되는 히드라존 유도체와 아연착화합물을 사용한 결과 첨가물이 존재하는 경우는 존재하지 않는 경우보다 감도가 우수했으

Table 7. Electrostatic Properties of Photoreceptor According to the Charge Transport Material.

Properties	Conditions					
	Polycarbonate/CTC-191 /dichloromethane			Polycarbonate/S-CTM /dichloromethane		
	PVB-PVA-PVAc/x-H ₂ Pc/ 1,4-dioxane			PVB-PVA-PVAc/x-H ₂ Pc/ 1,4-dioxane		
Binder/CTM /Solvent	none	Znq ₂ /CGM (0.1/1.0)	Znq ₂ /CGM (1.0/1.0)	none	Znq ₂ /CGM (0.1/1.0)	Znq ₂ /CGM (1.0/1.0)
V _m [-V]	750	760	800	750	800	820
V ₀ [-V]	550	570	620	590	670	680
(V ₀ /V _m) × 100[%]	73	75	78	79	84	83
E _{1/2} [lux · sec]	1.50	1.61	1.64	1.21	1.24	1.29
V _c [-V]	3	5	7	32	32	30
Thickness of OPC film [± 1μm]	9	9.5	10	10	10	10

며, 암감쇠율이 증가하기 때문에 전하수송능력은 개선되었지만 전하발생층과 전하수송층간의 계면 혹은 전하수송층 내에 운반체가 갇히게 되어 잔류전위가 축적되었다.

또한, 본 연구에서 새로 합성한 Bis (unsym-diphenylhydrazo) terephthalaldehyde (S-CTM) 의 경우는 기존에 합성되어 판매되고 있는 4-dibenzylamino-2-methylbenzaldehyde-N,N-diphenylhydrazide (CTC-191) 보다도 분자내에 공액 이중결합이 보다 많이 존재하므로서 보다 전자이동이 쉬워지기 때문에 에너지면에서 안정하며 좋은 감도를 나타내고 있었다.

참 고 문 헌

1. Y. Kanemitsu and S. Imamura, *J. Appl. Phys.*, **67** (8), 3728 (1990).
2. C.W. Tang, and S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1989).
3. C.W. Tang, S.A. VanSlyke, and C.H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989).
4. H. Okii, H. Hara, and Y. Ohba, *Jpn. J. Appl. phys.*, **31**, L416 (1992).
5. C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1489 (1989).
6. T. Tsutsui, C. Adachi, and S. Saito, *Synth. Metals.*, **41~43**, 1193 (1991).
7. Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima, and K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3250 (1993).
8. J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science.*, **267**, 1332 (1995).
9. 정은실, 김영순, 정평진, 한국재료학회지, **3**, 505 (1993).
10. 정은실, 정평진, 한국재료학회지, **7**, 403 (1997).