

高感度 非銀鹽 畫像材料 開發研究(II)

—Copper Phthalocyanine/PVK 전자사진감광체의
CGL의 수성 coating mechanism과 세정효과에 관한 연구—

李相南*, 星野勝義·小門宏**, 盧祉鉉***
(*釜山工業大學 **東京工業大學 ***釜山大學校)

A Study of the High Sensitive Nonsilver Halide Imaging Material(II)

—Study of the aqueous coating mechanism and washing
effect of the CGL in the ϵ -CuPc/PVK double-layered
organic photoconductor—

Sang-Nam Lee*, Katsuyoshi Hoshino · Hiroshi Kokando**,
Ji-Hyun Ro***

Abstract

In this research, double-layered photoconductor consist of the carrier generation layer(CGL) of ϵ type copper phthalocyanine thin film by an aqueous coating method and the carrier transport layer(CGL) of polyvinyl carbazol (PVK) by spin coating. We investigated effect of the surfactant solution and cathod electrolysis to the crystal type of ϵ -CuPc in CGL with TEM, SEM and X-ray diffraction spectroscopy and studied the mechanism of an aqueous coating for the preparation of CGL. The effect of the washing of CGL about the electrophotographic characteristics of the ϵ -CuPc/PVK double-layered photoconductors is studied also.

I. 서 론

현재 여러종류의 유기안료를 이용한 전자사진용 유기감광제(organic photoconductor; OPC)의 개발에 관심이 집중되고 있다^{1,5)}. 전자사진 유기감광체는 재료설계의 간편함과 감도, 내구성 등의 이유에 의해 carrier의 발생기능과 수송기능을 다른 물질층에서 담당하는 기능분리형인 적층형 유기감광체가 주류를 이루고 있다⁶⁾.

현재 전자사진용 유기박막제작법으로 진공증착법⁷⁾, Langmuir-Blogett법⁸⁾, 전해증합법⁹⁾과 polymer binder를 이용한 도포법^{10,11)}이 주로 이용되고 있다.

최근에 micelle 전해법이라는 새로운 전기화학적인 수법에 의해, 유기색소¹²⁾와 유기염¹³⁾의 박막화하는 방법을 제안하였다. 수용액 중의 유기안료를 $In_2O_3 \cdot SnO_2$ (ITO) 기판과 백금기판 위에 phthalocyanine¹⁴⁻¹⁸⁾과 폴리머¹⁹⁾와 다른 유기물질²⁰⁻²³⁾을 박막화한 결과를 발표한바 있다. 그러나 이 방법은 기판에 정(+)²⁴⁾의 전위를 인가하기 때문에 기판으로서는 정전위영역에 안정한 백금, 금, ITO 등으로 한정되고 있다. 그러므로 양극산화반응에 의해 용해하는 aluminium기판에는 적용되지 않는 결점이 있다.

이러한 결점을 보완하여 본 연구실에서는 micelle 전해법을 발전시켜 광범위하게 사용되고 있는 aluminium 기판 위에 유기박막을 제작하는 방법²⁴⁻³⁰⁾을 새로이 개발하여 수성 coating법으로 명명하였다. 이 방법은 첫째로 상온상압에서 막의 형성이 가능하고, 더구나 막형성 과정에서 열분해를 일으키는 유기물질에도 변화를 주지 않고, 둘째로 막형성 과정에서 유기용매를 이용하지 않기 때문에 환경오염의 문제가 없고, 셋째로 전기화학 반응의 특성 때문에 기판의 형성이 문제가 되지 않으며, 넷째로 막형성 원리와 조사가 간단하게 대면적의 박막이 얻어지는 잇점이 있다. 그러므로 현재 사용하고 있는 유기재료는 물론이고, 진공증착법으로 박막화가 불가능한 유기화합물에도 응용이 가능하다고 생각되어, 보다 광범위한 재료의 대면적화에 큰 가능성을 가지고 있다.

본 연구에서는 수성 coating법으로 제작한 ϵ type copper phthalocyanine의 CGL에서 안료입자의 결정형의 변화 여부를 X선 회절상으로 관찰하고, 막형성

mechanism을 밝혀 보았다. 그리고 CGL을 여러조건으로 세정한 후, spin coating법으로 polyvinyl carbazole(PVK)의 전하수송층(carrir transport layer; CTL)을 제작하여 figure 1과 같은 적층형 전자사진감광체를 만들었다. 그리고 CGL의 세정이 ϵ -CuPc/PVK 전자사진감광체의 특성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

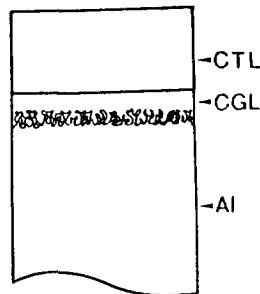


Fig. 1. A cross sectional view of the ϵ -CuPc/PVK double-layered photoconductor.

II. 실험

1. CGL의 제조와 물성 특성

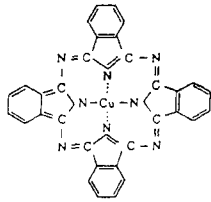
수성 coating법으로 CGL을 제작하기 위하여 figure 2와 같이 안료는 ϵ type copper phthalocyanine($C_{32}H_{16}N_8Cu$; ϵ -CuPc)인 BASF사의 Heliogen Blue L 6700F를 정제하지 않고 사용하였고, 안료입자의 분산제로서 비이온성 계면활성제¹⁹⁾인 polyoxyethylene dodecylether($[CH_3(H_2)_{11}-(OCH_2CH_2)_n-OH]$; Brij 35, 화광순약), 지지전해질로서는 Br-이온이 surface coverage가 크고, 막형성 성능이 좋은 결과에 의하여 LiBr(관동화학)을 이용하였다.

(a) Pigment disperse agent



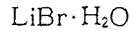
(b) Carrier generation material

; 2 mM



CuPc (Copper phthalocyanine) ; 7 mM

(c) Supporting electrolyte



Lithium Bromide ; 0.1 M

Fig. 2. Materials for manufacture of CGL.

안료분산액은 다음과 같은 순서로 제작하였다. Brij 35 2.0 mM와 LiBr 0.1M를 이온교환수 300CC에 1시간 용해한 후, ϵ -CuPc이 7.0mM 되도록 첨가하여 2시간 교반하였다. 이 안료분산액을 20분간 초음파(75W) 조사하여 25°C에 24시간 교반한 후, 24시간 정지하여 상등액을 전해분산액으로 사용하였다. 이때 막재료는 계면활성제에 둘러 쌓여서 회합체(aggregate)를 형성하므로 유기안료와 같이 친수기를 가지지 않는 물질도 용액 중에 분산 가능하다. 백금판을 양극, 알루미늄 기판을 음극에 접속하여 이 전해분산액에 통전을 하여 알루미늄 기판에 안료입자를 집적시키는 새로운 수성 coating법²⁴⁻³⁰⁾을 이용하여 CGL용 ϵ -CuPc 안료박막을 제작하였다. 전해조건은 전해온도(T=30°C), 전류밀도(J=0.1mA/cm²), 전하밀도($q=10 \text{ mC/cm}^2$)를 일정하게 하여 제작하였다. 제작된 ϵ -CuPc 안료박막은 에타놀(ethanol)과 이온 교환수를 9:1로 한 세정액에 세정시간을 1, 3, 6, 24, 38 시간으로 변화시켜 세정하였다. 세정한 후, CGL 표면을 아세톤(acetone)으로 가볍게 세척하고 50°C에서 건조시켜 시료막을 얻었다. 세정한 ϵ -CuPc 안료박막의 결정상태를 X선 회절분광법으로 관찰하고, 주사형 전자사진현미경(SEM)으로 세정 전후의 ϵ -CuPc 안료박막의 표면의 상태를 관찰하였다.

2. ε-CuPc/PVK 전자사진감광체의 제조와 특성 측정

CTL은 클로로 벤젠(chlorobenzene)에 PVK를 11.5 weight% 용해한 용액을 CGL 위에 spin coater(Mikasa 1H-D2)로 1,500 rpm, 20초 동안 spin coating 하여 두께 12.5μm로 제조하였다. 제조된 ε-CuPc/PVK 전자사진감광체는 50°C에서 24시간 건조시켜, 대전측정장치인 electrostaic paper analyser (Kawaguchi electric Co. SP-428)로 전자사진감광특성을 측정하였다. 장치의 개략도는 figure 3과 같다.

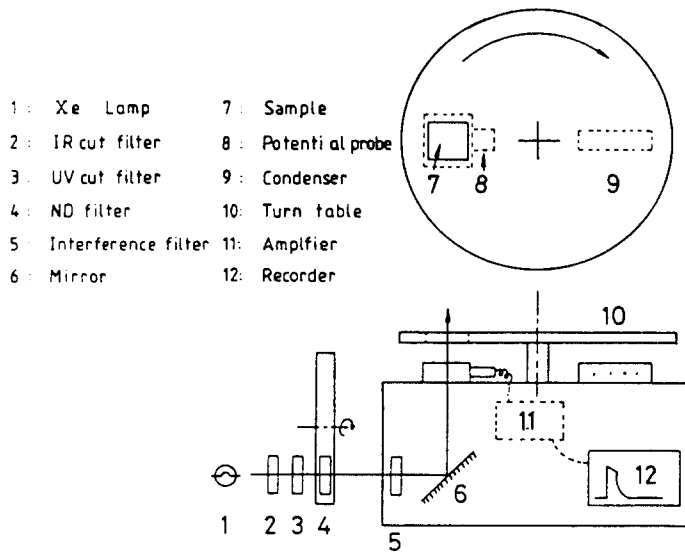


Fig. 3. Diagram of an electrostaic paper analyser.

(Kawaguchi electric Co. SP-428)

감광체의 가장 기본적인 특성은 광도전성이다. 광도전성의 평가는 감광체 표면에 대전한 대전량의 변화를 표면전위의 변화로서 측정한다. 감광체에 있어서 표면전하의 변화는 figure 4과 같이 나타난다. 실제의 감광체에서는 충분히 노광되어 남은 전위와 낮은 전장에서 이동도 등 때문에 바이아스(bias)전위를 걸어서 백지부분으로의 토너의 부착을 방지한다. 감광체가 실용화되기 위해서는 절연성(어두운 곳에서의 대전성), 암감쇠(전하보지능력), 대전속도, 감도, 잔류전위 등의 전기특성이 사용조건에 만족하지 않으면 안된다. 전자사진감광체의

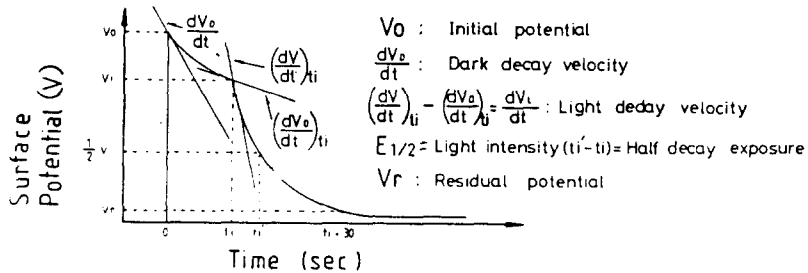


Fig. 4. Charging and discharging of photoconductive material.

특성측정은 통상적으로 표면전위의 광감쇠 특성에서 다음과 같은 방법으로 구할 수가 있다.

시료를 원판에 놓고 암실에서 원판을 반회전 하여 수천 Volt의 코로나대전을 한다. 시료는 수백 Volt로 대전된다. 이때의 시료표면의 전위를 초기대전전위 (initial potential) V_0 라 한다.

대전된 시료의 표면전위는 전극에서의 carrier주입과 bulk중의 열여기에 의해 감소한다. 이때의 표면전위의 감쇄속도 dV_0/dt 를 암감쇄속도(dark decay)라 한다.

그리고 원판을 반회전시켜 Xenon lamp(Ushio electric Co., XS-501형)를 광원으로 시료에 노광을 한다. 필요한 파장과 강도의 빛을 얻기 위해 lamp와 시료 사이에 ND필터, 적외선 차단필터, 자외선 차단필터, 필요한 파장의 간섭필터를 삽입한다. 노광을 행하면 시료의 CGL내에서 electron-hole-pair가 발생하여 높은 전장에서 전자와 전공이 분리하여 광 캐리어(photo carrier)가 된다. 전자와 전공은 각각 전극과 시료표면에 이동하여 코로나 전하를 중화 하므로써 표면전위가 감소된다. 이때 광조사 직후의 표면전위의 감쇄속도 dV_i/dt 를 광감쇄속도(light decay)라 한다.

이상적인 감광체의 경우에는 어느 정도의 노광을 하면, 광 캐리어에 의해 코로나 전하는 완전히 중화되어 표면전하가 0로 되는 경우도 있다. 그러나 실제의 시료에 있어서는 감광체 내의 trap의 존재 등에 의해 노광 후에도 꽤 많은 양의 표면전위가 남은 경우가 많다. 시료에 노광을 일정 시간한 후 감광체에 남아있는 표면전위를 잔류전위(residual potential) V_r 이라 한다.

감광체의 특성 중에서 감도가 일반적으로 제일 중요한 특성이다. 전자사진 감광체의 감도의 평가법은 목적에 따라 다르지만, 대전한 광도전층의 표면전위를 1/2로 되게하는데 필요한 노광량인 반감노광량(half decay exposure) $E_{1/2}$ 이 이용되고 있다. 이밖에도 표면전위를 1/5, 1/10로 감소시키는 노광량을 표시하는 경우도 있다.

실제 감도의 표시로서의 반감노광량의 역수인 $1/E_{1/2}$ 와 SEPJ(The Society of the Electrophotography of Japan)에서 정의한 반감노광량의 역수에 초기 전위를 곱한 $V_0/2E_{1/2}$ 가 많이 사용되고 있다³¹⁾. 본 실험에서는 $V_0/2E_{1/2}$ 를 이용하였으며, 이때 코로나(corona)전위는 -8kV이고, 광원은 크세논 광을 ND필터, 자외선 및 적외선 차단 필터와 610nm 단색광 필터를 통과시켜 얻은 광강도 $5\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 인 610nm의 단색광을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. ϵ -CuPc 안료박막의 결정형

본실험에 이용한 ϵ -CuPc은 분자량 576을 가지고 불순물이 적은 시약을 사용하였다. Centrifugal particle analyser로 측정된 결과에 의하면, 초음파 조사를 하여 전해액중에 분산된 ϵ -CuPc 안료입자의 크기는 입자수기준으로 $0.01\mu\text{m}$ 이하이고, 입자체적기준으로는 $0.173\mu\text{m}$ 이었다²⁹⁾. 수성 coating법은 안료의 계면활성 수용액에의 분산과정과 안료의 석출과정이 두 과정에 의해 이루어진다^{28, 30)}. 여러형의 결정형을 가지는 phthalocyanine은 환경에 따라 결정형이 전이 된다고 알려져 있다³²⁾.

여기서 계면활성제 분산액과 음극전해처리가 ϵ -CuPc의 결정형에 미치는 영향을 검토하였다. figure 5는 ϵ -CuPc을 분산액(A)과 질은 황산에 용해시켜 ϵ -CuPc monomer(B)와 알루미늄 기판위에 수성 coating법으로 제작한 ϵ -CuPc 박막의 흡수 spectra(C)이다.

흡수 spectra A와 C를 비교하면, 분산액 A는 620nm와 782nm에 2개의 흡수 peak를 가지고, 안료박막 C는 605, 730, 765nm의 3개의 흡수 peak를 가진다.

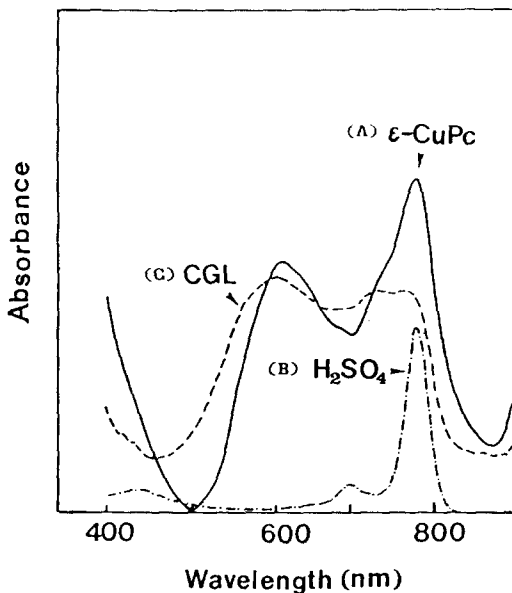


Fig. 5. Absorption spectra of dispersed ϵ -CuPc pigment in an electrolytic solution (A) and a monomeric CuPc in sulfuric acid (B) are compared with the reflection spectrum of the ϵ -CuPc film on an Al substrate (C).

흡수 peak가 안료박막 C에서 분산액 A보다 약간 단파장 쪽으로 이동되고, 782 nm의 최대 peak의 형태가 바뀌었으나 ϵ -CuPc 회합체 특유의 흡수 spectra과형^{12, 24-26)}을 나타내고 있다. 그러므로 계면활성제와 초음파 조사에도 불구하고 ϵ -CuPc은 회합체로서 분산액 중에 존재하는 것을 알 수 있다. Figure 5B의 ϵ -CuPc momomer의 absorbance는 1.36이고, 이 값에서 계산한 분산액의 농도는 $6.904 \times 10^{-3} \text{ mol/liter}$ 가 되어 안료가 대부분 용액속에 분산되는 것을 알 수 있다.

Figure 6은 수성 coating법으로 전해온도를 변화시켜 제작한 ϵ -CuPc 안료 박막과 안료를 제외한 Brij 35/LiBr 박막만의 X선 회절 pattern을 나타내는데, 이때 사용한 XRD의 beam energy는 40kV-40mA였다. 전해온도 20°C에서 제작한 ϵ -CuPc 박막의 X선회절 Peak는 2 θ 가 7.56°, 9.26°, 11.5°, 24.1°인 곳에서 나타나고, 이 값들에 대응하는 interplanar distance는 11.56Å, 9.54Å, 7.69Å, 3.68Å이다. ϵ -CuPc 박막의 X선 회절 Peak는 전해온도가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있고, 특히 2 θ 가 7.56°, 9.26°인 곳에서 뚜렷한 변화를 나타낸다.

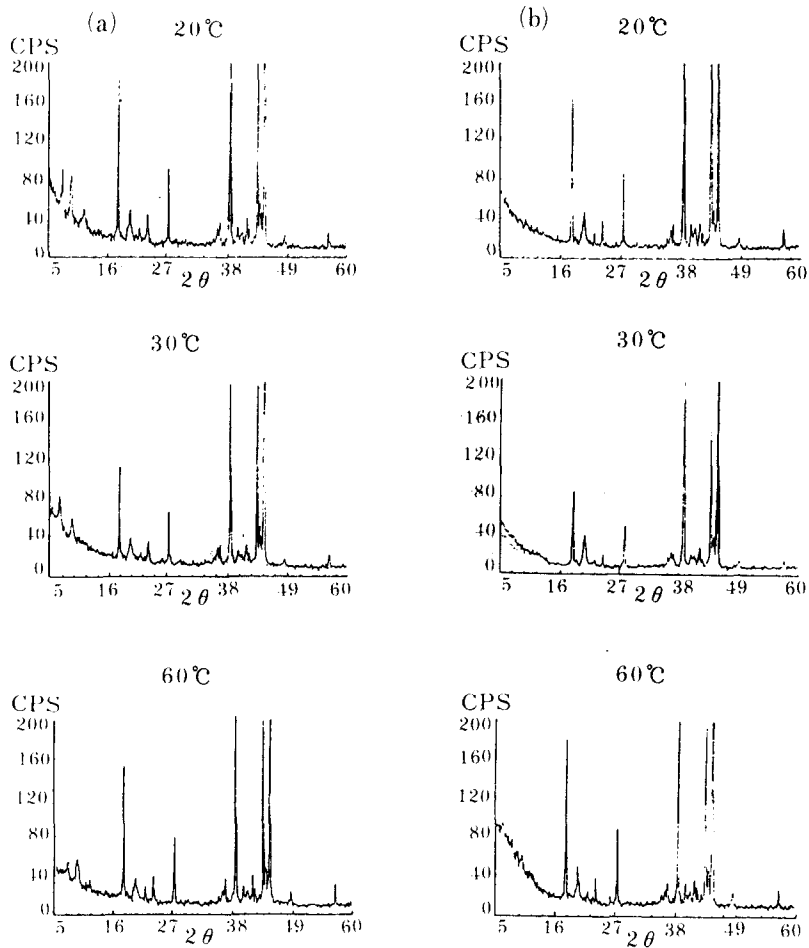


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of ϵ -CuPc thin films (a) and Brij 35/LiBr thin films without pigments (b) at various electrolysis temperatures.

전해온도가 높을수록 ϵ -CuPc 박막이 부분적으로 비정질화하는 경향이 있다고 생각된다. 그러나 figure 5, 6의 결과에서 낮은 전해온도에서 제작한 ϵ -CuPc 박막은 ϵ -CuPc 박막 고유의 결정형을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

2. 수성 coating법에 의한 ε-CuPc 안료박막의 형성원리

안료분산 전해액의 전기분해를 행하면 다음과 같은 변화가 발생하였다. 전류를 흘리지 않으면 안료박막은 만들어지지 않으나, 80°C이상의 고온에서 장시간 보온하면 전류를 흘리지 않아도 막이 형성되는 현상이 나타나서 현재 검토 중에 있다. 그러나 전기를 흘리면 알루미늄 기판 표면은 전기화학적 변화를 받아서 알루미늄기판 표면의 구조는 figure 7과 같이 그물모양으로 변화하였다. 이와 같은 현상은 전기를 흘린 후에 알루미늄 기판 표면의 화학조성이 크게 변화하여 알루미늄이 전부 산화물로 바뀌고, 또 brom의 석출도 일어나는 것에 기인하고 있다.

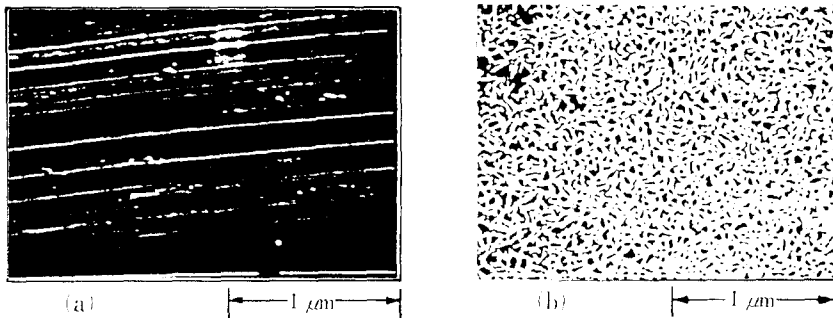


Fig. 7. SEM images of the substrate before (a) and after (b) the cathodic polarization ($\times 20,000$). T : 30°C, J : 0.1mA/cm², ρ : mC/cm²

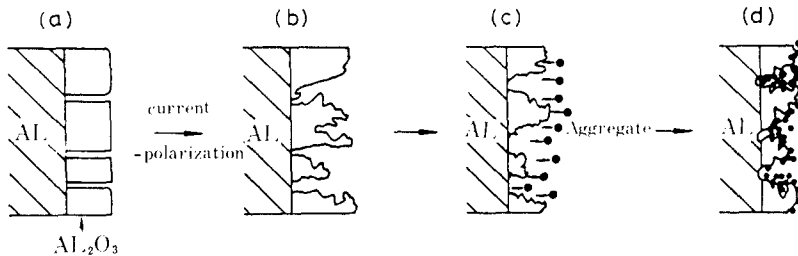
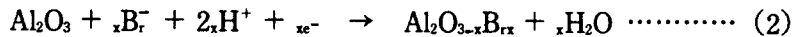


Fig. 8. Forming mechanism of CGL by an aqueous coating method.

그러므로 막형성 과정의 반응기구에 대하여 figure 8과 같이 고찰을 한다. 앞의 결과에서 안료입자의 형성이 알루미늄 기판의 전극반응에 의해 일어나는 것을 알았다. 알루미늄은 기체중에서 figure 8(a)와 같이 표면이 산화물층(Al₂O₃)에 의해 덮혀지지만, 일부 알루미늄금속이 노출되는 부분이 있다. 전류를 흘리면, 기판의 금속노출 부분에서 물의 전기분해에 의해 수소발생이 일어나서 기판 근방에는 식(1)과 같이 수소가스(H₂)의 압력과 수산화물이온(OH⁻)의 농도가 증대한다.



그 때문에 H₂와 OH⁻가 기판 표면의 Al₂O₃층을 에칭하여³³⁾ 일부의 Al₂O₃가 물에 녹은 알루미늄산 이온(AlO₂⁻)이 되어 전해액 중에 용출되기 때문에 Al₂O₃층은 figure 8(b)와 같이 침식되어 다공질의 구조가 되어 그물모양의 표면이 형성되는 것으로 생각되어진다. 상기의 과정과 동시에 기판표면의 Al₂O₃가 식(2)와 같이 용액 중의 brom이온의 추출을 일으킨다³⁴⁾.



이 경우 XPS의 spectra에는 Al-Br의 peak가 나타날 뿐이지만 Al-O의 peak와 중첩하고 있기 때문에 단독으로는 확인할 수 없다고 생각된다²⁷⁾. 또 금속알루미늄은 물에 의해 전부 Al₂O₃로 되기 때문에 전기를 흘린 후에는 XPS spectra의 Al-Al결합 peak(71.4eV)는 소실된다²⁷⁾. 이 결과 기판 표면의 다공질화와 brom이석출되어 표면의 흡착력이 증대되어, figure 8(c)와 같이 용액 중의 안료입자-계면활성제 회합체가 기판위에 흡착되어진다. 기판 표면이 회합체로 전부 덮혀질 때까지 흡착은 대수함수적으로 계속된다. 그리고 figure 8(d)와 같이 기판 표면이 입자의 층으로 추적되면서 점점 안료박막 형성속도는 둔화되어간다.

3. CGL의 세정과 전자사진특성의 변화

수성 coating법으로 제조한 CGL중에는 분산액중의 계면활성제와 전해질이 함유되어 있다. 계면활성제와 전해질을 제거하기 위하여 아래의 방법으로 세정하였다. 먼저 ethanol : ion교환수(9 : 1)로 된 용액에 안료막을 담궈서 1, 3, 6,

24, 48시간 교반하고, 막을 acetone으로 가볍게 세정하여 50°C에서 건조시켜 시료막을 얻었다. 세정전의 as-grown상태의 박막과 세정 후의 박막에서 ε-CuPc 순도를 비교하기 위한 IR spectra는 figure 9와 같다. 세정 후는 약 2900cm⁻¹ 부근에서 관찰되는 Brij 35에 기인하는 alkyl쇄의 흡수 peak가 거의 소멸되었다.

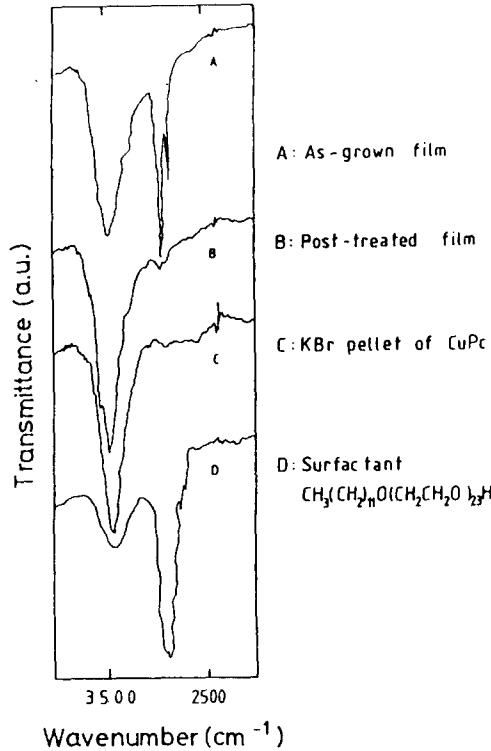


Fig. 9. IR spectra of ε-CuPc thin film before and after washing.

IR spectra에서 figure 10과 같이 검정선을 그려서 산출한 2900cm⁻¹ peak의 농도 B와 3450cm⁻¹ peak의 농도 A의 비 A/B로서 CGL에서 ε-CuPc의 순도를 구하였다. 이 결과를 비교하면 CGL의 세정에 의하여 계면활성제의 98~99%가 막 중에서 제거된 것을 알 수 있었다. 그리고 SEM 상에서도 CGL 표면에 있는 계면활성제가 세정에 의하여 제거되는 것을 확인할 수 있었다.

시간을 변화시켜 세정한 ε-CuPc 박막들을 CGL로 하고, 그위에 클로로벤젠에

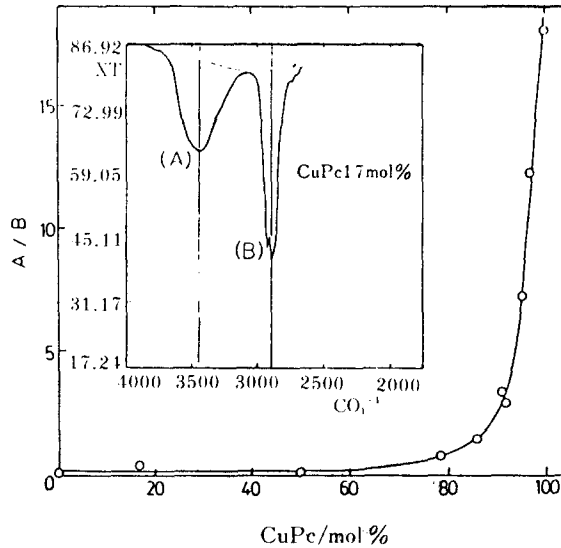


Fig. 10. Calibration curve for the purity of copper phthalocyanine from IR spectra.

PVK를 11.5Wt.% 용해한 용액을 spin coater로 1,500rpm, 20초동안 spin coating하여 두께 12.5 μ m인 CTL을 제조하여 ϵ -CuPc/PVK 전자사진감광체를 만들었다. 이를 50 $^{\circ}$ C에서 24시간 건조시킨 후, electrostatic paper analyser로 전자사진감광특성을 측정하였다. 이때 코로나(corona)전위는 -8kV이고, 광원은 크세논 광을 자외선 및 적외선 차단필터와 610nm 단색광 필터를 통과시켜 얻은 광강도 5 μ W/cm 2 인 610nm의 단색광을 사용하였다.

Table 1에 CGL의 세정시간에 따른 ϵ -CuPc/PVK 감광체의 전자사진특성이 나타나 있다.

Figure 11은 CGL의 세정시간에 대한 ϵ -CuPc/PVK 감광체의 초기전위와 잔류전위의 변화를 보여준다. 여기서 세정시간이 증가함에 따라 감광체의 초기전위가 점진적으로 증가하는 것을 보여준다. 이에 비하여 감광체의 잔류전위도 세정시간이 증가함에 따라 증가하지만 초기전위에 비해서 증가하는 비율이 낮고, 90V 정도에서 포화되는 것을 알 수 있다.

Table. 1. Electrophotographic Characteristics of the ϵ -CuPc/PVK Photoconductor about the Washing Time of CGL.

Corona Voltage : -8kV Light Intensity : $5\mu\text{W}/\text{cm}^2$
 Heating Time : 30min Electrolysis Temperature : 30°C
 Current Density : $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ Charge Density : $10\text{mC}/\text{cm}^2$
 Weight Percentage of PVK : 11.5Wt. %

Washing Time (T) hour	Initial Potential (V_o) volt	Residual Potential (V_r) volt	Dark decay (V_D) volt/sec	Light decay (V_L) volt/sec	Half decay exposure ($E_{1/2}$) erg/cm^2	Sensitivity ($V_o/2E_{1/2}$) $\text{V} \cdot \text{cm}^2/\text{erg}$
1	-200	-45	40.0	1.6	1200	0.04
3	-260	-62	41.7	49.3	650	0.10
6	-290	-60	40.6	20.3	460	0.17
24	-320	-75	37.5	18.3	550	0.17
48	-345	-90	45.5	18.3	660	0.15

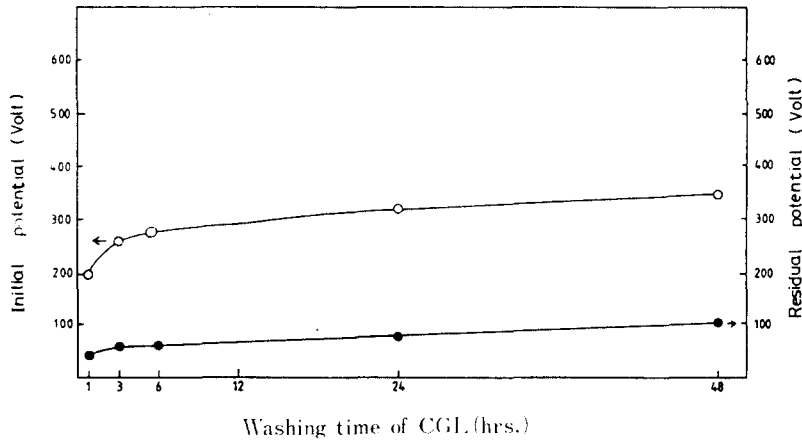


Fig. 11. Dependence of the initial and residual potential of the ϵ -CuPc/PVK photoconductor on the washing time of CGL.

Figure 12는 CGL의 세정시간에 대한 ϵ -CuPc/PVK 감광체의 암감쇠속도와 광감쇠속도의 변화를 보여준다. 여기서 감광체의 암감쇠속도는 세정시간이 증가하여도 40volt/sec도로 일정하게 유지되었다. 그러나 감광체의 광감쇠속도는 세정시간이 3~4시간까지는 증가하였지만, 그 후에는 18volt/sec 정도로 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

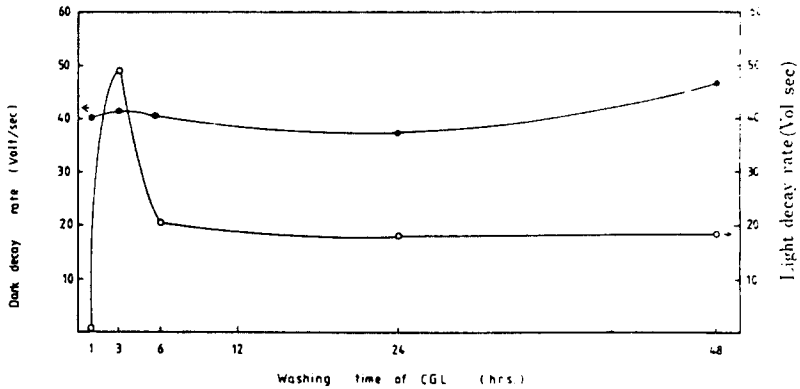


Fig. 12. Dependence of the dark decay and light decay of the ϵ -CuPc/PVK photoconductor on the washing time of CGL.

Figure 13은 CGL의 세정시간에 대한 ϵ -CuPc/PVK 감광체의 반감노광량의 감도의 변화를 보여준다. 여기서 감광체의 반감노광량은 세정시간이 6시간까지

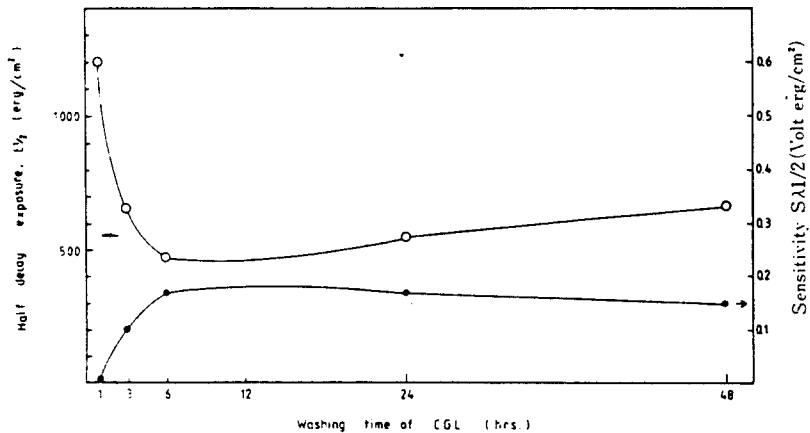


Fig. 13. Dependence of the half decay exposure and sensitivity of the ϵ -CuPc/PVK photoconductor on the washing time of CGL.

급격히 떨어져 460erg/cm²로 최소값을 가지고, 그 후 다시 서서히 증가하는 것을 보여준다. 감광체의 감도는 $V_0/2E_{1/2}$ 로 구했으므로, 세정시간 6시간에서 0.17V · cm²/erg로 감도가 제일 높고 이 후에 조금씩 감소하는 경향을 보여준다.

Table 1과 figure 11, 12, 13의 결과를 종합하여 보면 세정시간이 24시간이상 길어지면 초기전위는 조금씩 증가하지만, 광감쇠속도가 급격히 감소하여 반감노광량이 증가하고, 감도가 떨어지는 현상을 나타내었다. 그러므로 ε-CuPc/PVK 감광체의 특성을 증가시키기 위해서는 CGL의 세정을 6~12시간 사이가 좋다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 초기의 세정시간 12시간까지는 CGL표면의 계면활성제와 지지전해질의 세정에 의하여 감광체의 감광특성이 좋아지지만, 세정시간이 12시간 정도를 초과하면 세정액에 포함되어 있는 물질이 CGL 표면에 흡착되어 CGL/CTL 사이에 blocking layer가 형성되어 CGL에서 CTL로의 carrier 이동능력이 저하되므로 광감쇠속도가 감소하여 반감노광량이 증가하고, 감도가 떨어지는 현상이 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

IV. 결 론

새로운 유기박막 제작법인 수성 coating법을 이용하여 알루미늄 기판 위에 ε-CuPc 유기박막을 적층형 감광체의 CGL으로 제작한 후, CGL위에 spin coating으로 PVK로 CTL을 제작하여 적층형 전자사진감광체를 개발하였다.

계면활성제 분산액과 음극전해처리가 ε-CuPc의 결정형에 미치는 영향을 검토하였다. ε-CuPc 분산액과 수성 coating법으로 제작한 ε-CuPc 박막의 흡수 spectra을 비교해본 결과, 계면활성제와 초음파 조사에도 불구하고 ε-CuPc은 회합체로서 분산액 중에 존재하는 것을 알 수 있었다. CGL에서 안료입자의 결정형의 변화 여부를 X선 회절상으로 측정해본 결과, 낮은 전해온도에서 제작한 ε-CuPc 박막은 ε-CuPc 박막 고유의 결정형을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

막형성 mechanism을 살펴본 결과, 안료입자의 형성이 알루미늄 기판의 전극반응에 의해 형성되는 다공질화된 기판 표면과 석출된 brom이 표면의 흡착력을 증대시켜 용액 중의 안료입자-계면활성제 회합체가 기판위에 흡착되게 하는 것을 알았다.

그리고 CGL의 세정이 ϵ -CuPc/PVK 전자사진감광체의 특성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 세정시간이 24시간 정도를 초과하면 CGL/CTL 사이에 blocking layer가 형성되어 CGL에서 CTL로의 carrier 이동능력이 저하되므로 광 감속속도가 감소하여 반감노광량이 증가하고, 감도가 떨어지는 현상이 나타났다. 그러므로 ϵ -CuPc/PVK 감광체의 특성을 증가시키기 위해서는 CGL의 세정을 6~12시간 사이가 좋다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구의 실험중에서 TEM과 SEM 사진촬영에 많은 수고를 해주신 동경 공업대학의 R.Ohki 선생 및 X선 회절분광측정에 도움을 주신 Idemitsu Kosan Co.의 S. Yokoyama씨에게 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 小門 宏, 有機電子移動 프로세스(日本化學會編 季刊化學總說 No.2), 學會出版 센터-, 1988, pp.186.
2. R.O.Loutfy, A.M.Hor, G.Dipaoia-Baranyi and C.K.Hsiao, *J.Imag.Sci.* 29, 116(1985).
3. R.O.Loutfy, A.M.Hor, and A.Rucklidge, *J.Imag.Sci.* 31, 31(1987).
4. J.Mizuguchi and A.C.Rochat, *J.Imag.Sci.* 135, 32(1988).
5. R.O.Loutfy, A.M.Hor, P.Kazmaier and M.Tam, *J.Imag.Sci.* 33, 151(1989).
6. 小門 宏·高田 久夫, 情報システムと機能材料, 講談社, 1987, pp.35~43.
7. J.H.Sharp and M.Abcowitz, *J.Phys.Chm.* 77(4), 477(1973).
8. K.B.Blogett, *J.Am.Chem.Soc.* 57, 1007(1935).
9. A.F.Diaz, K.Kanazawa and G.P.Gardini, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* 1985, 865.
10. 北村 孝司, 小門 宏, 電子寫眞學會誌 20, 10(1982).
11. 北村 孝司, 上田 直史, 電子寫眞學會誌 28, 269(1989).
12. K.Hoshino and T.Saji, *J.Amer.Chem.Soc.* 109, 5881(1987).

13. K.Hoshino and T.Saji, *Chem.Lett.* 1439(1987).
14. T.Saji, *Chem.Lett.*, 693(1988).
15. Y.Harima, K.Yamasiya and Y.Saji, *Appl.Phys.Lett.* 52, 1542(1988).
16. T.Saji and Y.Ishii, *J.Electrochem.Soc.* 136, 2953(1989).
17. Y.Harima and K.Yamashita, *J.Phys.Chem.* 93, 4184(1989).
18. T.Saji, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 62, 2992(1989).
19. K.Hoshino, M.Goto and T.Saji, *Chem.Lett.*, 547 (1988).
20. K.Takeda, Y.Harima, S.Yokoyama and K.Yamashita, *Jpn.J.Appl.Phys.* 28, L141(1989).
21. 星野 勝義, 佐治 哲夫, 日本化學會誌 10, 1014(1990).
22. 佐治 哲夫, 油化學 39, 717(1990).
23. T.Saji, K.Hoshino, Y.Ishii and M.Goto, *J.Amer.Chem.Soc.* 113, 450(1991).
24. K.Hoshino, S.Yokoyama, T.Saji and H.Kokado, *Chem.Lett.*, 1137(1989)
25. 星野 勝義, 蛭田 榮, 橫山 青一郎, 石橋 修, 小門 宏, *Japan Hardcopy* '89, 63(1989).
26. 星野 勝義, 蛭田 榮, 橫山 青一郎, 石橋 修, 小門 宏, *Japan Hardcopy* '90, 125(1990).
27. 星野 勝義, 蛭田 榮, 橫山 青一郎, 石橋 修, 小門 宏, 電子寫眞學會誌 29, 38(1990).
28. 李 相南, 尹 鍾太, 金 成根, 韓國印刷學會誌 8, 11(1990).
29. S.N.Lee, K.Hoshino and H.KOKADO, *Electrophotography*, in examination (1991).
30. 李 相南, 星野 勝義, 小門 宏, 盧 祉鉉, *Korean Applied Physice* 4(4), 506 (1991).
31. 日本電子寫眞學會, 日本電子寫眞學會標準分光測定法, 電子寫眞學會誌 27, 456(1988).
32. A.M.Hor, R.O.Loutfy, *Thin Solid Films.* 106, 291(1983)
33. T.Valaid, G.Nilsson, *Corro. Sci.* 17, 449(1977).
34. J.E.Draley, W.E.Ruther, *J.Electrochem. Soc.* 104(6), 329(1957).