

색소 흡착 산화아연 감광체의 전자사진 특성에 관한 연구

許順玉 · 金榮順

동국대학교 이과대학 화학과

(1994. 3. 14 접수)

The Application for Electrophotographic Photoreceptors of Zinc Oxide Adsorbed Copper Phthalocyanine and Sunfast Yellow

Soun-Ok Heur and Young-Soon Kim

Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-175, Korea

(Received March 14, 1994)

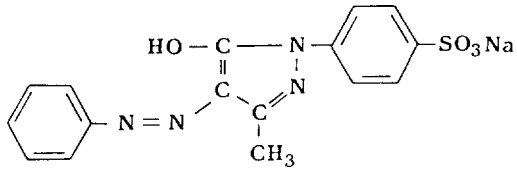
요 약. 가시부 영역에서 산화아연을 광증감시키기 위해 copper phthalocyanine(CuPc)과 sunfast yellow (SY)를 산화아연 분말에 이중 흡착시켰다. 산화아연에 대한 CuPc의 흡착상태를 알기 위하여 ZnO/CuPc의 광음향, IR 및 라만 스펙트럼을 측정된 결과, CuPc는 α 형 및 β 형의 결정 특성을 유지한 이합체 또는 분자들의 집합체 상태로 산화아연에 흡착된다는 것을 알았다. 산화아연에 CuPc 및 SY를 순차적으로 이중 흡착시킨 계(ZnO/CuPc/SY)는 SY를 먼저 흡착시킨 ZnO/SY/CuPc계보다 광기전력이 높게 나타났고, ZnO/ β -CuPc/SY는 ZnO/ α -CuPc/SY보다 광기전력이 높게 나타났다. ZnO/ β -CuPc/SY의 전자사진 감도를 측정하였더니 630 nm에서 $S_{1/2}=2.99 \times 10^{-2}(\text{erg}/\text{cm}^2)^{-1}$ 이었다.

ABSTRACT. For dye sensitization of zinc oxide in the visible region, copper phthalocyanine(CuPc) and sunfast yellow(SY) were adsorbed in two layers on zinc oxide powder. The adsorption structures of α - and β -CuPc on zinc oxide were investigated by photoacoustic, IR and Raman spectra. The α - and β -polymorphs exhibited dimeric structure or molecular aggregates. The surface photovoltaic effect of ZnO/CuPc/SY showed higher than that of ZnO/SY/CuPc and ZnO/ β -CuPc/SY indicated better photosensitive than ZnO/ α -CuPc/SY. Electrophotographic sensitivity of ZnO/ β -CuPc/SY was $S_{1/2}=2.99 \times 10^{-2}(\text{erg}/\text{cm}^2)^{-1}$ at 630 nm.

서 론

n 형 반도체인 산화아연 분말을 수지에 분산하여 전자사진 감광체로 사용되고 있고, 이것의 광전도성¹ 및 코로나 대전성² 등에 대한 연구가 보고되어 있다. 산화아연의 금지대 폭은 3.2 eV이기 때문에 광전도의 고유 감도는 자외영역에 한정된다. 그러므로 산화아연의 고유 감도의 향상과 광과장 영역으로의 감도의 확장을 목적으로 색소증감에 대한 연구³가 보고되어 있다. 그리고 T. Tani는 2종류의 증감 색소를 병용하였을 때 증감 감도 효율이 크게 향상된다는 강색증감(supersensitization)에 대한 연구를 보고하였다.⁴ 강색증감의 기구(mechanism)는 여기자 포획설(ex-

citron trap)⁵ 및 정공 포획설(hole trap)⁶이 제창되고 있다. 또한 清田 등은 p 형 색소(산소색소)와 n 형 색소(염기성 색소)를 산화아연의 표면에 순차적으로 흡착시키므로써 각 색소 단독으로 흡착시킨 경우보다 광증감 효과가 현저하게 증가함을 보고하였다.⁷ 본 연구실에서는 산화아연을 가시부 영역에서 광증감시키기 위하여 프탈로시아닌 색소가 흡착된 산화아연의 광기전력 효과를 측정하여 결정형에 따른 프탈로시아닌 화합물의 산화아연에 대한 광증감 효과에 대하여 보고한 바 있다.⁸ 프탈로시아닌 화합물은 결정형에 따라 전하발생효율이 달라지는데 J. W. Weigl 등은 프탈로시아닌 화합물의 전자사진 감도는



sunfast yellow

프탈로시아닌의 순도, 결정형, 수지와와의 혼합비, 그리고 수지의 화학 구조 등이 감도에 큰 영향을 주고 있다고 보고하고 있다.⁹ 그러나 산화아연에 대한 색소의 흡착상태가 광감도에 미치는 영향에 대한 연구는 분명하지 않다.

본 연구는 산화아연의 고유 광전도 효과를 향상시키고 광감도가 없는 가시부 영역으로까지 광증감시키기 위하여 산화아연 분말에 색소를 이중 흡착시켰다. 자외부 및 가시부 전반에서 산화아연을 광증감시키기 위해 사용된 색소는 400 nm 영역에서 최대의 흡수 피크를 나타내는 sunfast yellow(SY)와 가시부에서 빛을 강하게 흡수하는 copper phthalocyanine(CuPc)이다. 산화아연에 대한 CuPc의 결정형에 따른 흡착특성은 광음향 분광 스펙트럼 및 IR 스펙트럼을 측정하여 비교 분석하였고, 그리고 표면 광기전력 및 전자사진감도 측정으로 α 형 및 β 형 CuPc의 결정형에 따른 광증감 효과, 산화아연에 대한 색소들의 흡착상태 즉 흡착순서에 따른 산화아연-색소 광촉매의 강색 증감효과 및 전자사진으로의 응용효과를 검토하여 보고하려고 한다.

실 험

시 약. 본 실험에 사용된 산화아연은 입자의 평균 직경이 3.43 μm 이고, 비표면적이 43.0 m^2/g 인 Merck Chem. 제품을 사용하였다.⁸ Poly(methyl-metacrylate)(PMMA), 2-propanol 및 1-chloronaphthalene는 Aldrich Chem. 제품을 사용하였다. α -copper phthalocyanine(α -CuPc), β -copper phthalocyanine(β -CuPc) 및 sunfast yellow(SY, CI 18820) 등은 Tokyo Kasei Chem. 제품을 사용하였다. 그리고 acetone 및 ethanol 등은 특급 시약을 사용하였다.

산화아연의 색소 흡착 실험. 전보에 보고한 바와 같은 방법으로 2-propanol 25 ml에 0.4 mM이 되도록

α -CuPc(혹은 β -CuPc)를 가한 후 1시간 동안 초음파 분산을 한 다음 산화아연 분말 2.5 g을 가하여 다시 3분 동안 초음파 분산을 하였다. 그리고 이 용액을 20°C 에서 3시간 동안 교반한 후, 3000 rpm으로 원심분리하여 2-propanol을 제거하였다. 다시 α -CuPc(혹은 β -CuPc)가 흡착된 산화아연에 sunfast yellow를 재흡착시키기 위해 0.4 mM의 sunfast yellow ethanol 용액 25 ml를 가하여 20°C 에서 3시간 동안 흡착시켰다. 반대로 산화아연에 sunfast yellow를 먼저 흡착시킨 후 α -CuPc(혹은 β -CuPc)를 재흡착시킬 경우에도 위와 똑같은 조건으로 실험을 수행하여 2중 흡착시켰다. 각 흡착 실험이 끝날 때마다 용액을 원심분리하여 UV-Vis spectrophotometer(Shimadzu UV-240)로 상등액의 색소농도를 측정 한 다음 흡착시키기 전의 색소농도와의 차이로부터 산화아연에 흡착된 색소의 흡착량 $m(\text{mol/g ZnO})$ 을 구하였다.

산화아연에 대한 CuPc의 결정형에 따른 흡착특성은 광음향 분광계(EDT Research Model OAS 400) 및 FT-IR spectrophotometer(Nicolet Model MX-S)를 이용하여 측정하였다. 그리고 ZnO/CuPc 계의 Raman 스펙트럼은 실온에서 Micro Raman Spectrophotometer(Jobin Yvon U-1000)를 이용하여 측정하였다. 여기광원으로는 514.5 nm의 Ar 레이저를 사용하였으며, 여기광도는 사용하여 시료에 도달하기 전에 60 mW 이하가 되도록 N. D.(Neutral Density) 필터로 조절하였다.

광기전력 측정. 색소가 흡착된 산화아연에 대한 광기전력은 이미 보고한 논문⁸에 의한 방법으로 측정하였다. 광량은 electro meter(model TQ82010)로 측정하였으며, N. D. filter를 사용하여 1.08×10^{14} photons/ cm^2 로 조절하였다.

전자사진 시료. PMMA 3g, 산화아연 17g 및 CuPc 0.02 g을 acetone 40 ml에 넣어 3분간 초음파 분산시킨 후, 20°C 에서 1,500 rpm으로 12시간 동안 분산시켰다. 그리고 SY를 이중흡착시키기 위해 다시 SY 0.02 g을 첨가하여 CuPc와 같은 조건으로 12시간 분산하였다. 위 분산액의 전자사진 정전 특성 및 분광 감도를 측정하기 위해서 Al mylor에 위분산액을 wire bar(0.6 mm: R. D. Specialties, U. S. A.사)를 이용하여 0.03~0.5 mm 두께로 도포하여 실온에서

건조한 다음, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 크기로 자른 후 실온, 상대습도 30~40%의 암실에서 3일 이상 방치한 후 전자사진 감도 측정용 감광체로 사용하였다.

전자사진 감도 측정. 전자사진 특성의 측정은 감광드럼 분석기(CYNTHIA 55-KSS GENTEC사)와 전위계(TREK 362A, GENTEC사)를 이용하여 감광체에 코로나 방전기에 의해 -6 KV로 대전시켰다. 대전 10초 후 노광시켜 光減衰를 측정하였다. 광조사는 할로겐 램프를 사용하였고, 단색광은 간섭필터를 이용하였고, 광량은 ND 필터를 사용하여 $5 \times 10^{14} \text{ photons/cm}^2$ 이 되도록 조절하였고, 광량은 electro meter(TQ82010)를 이용하여 측정하였다. 전자사진 감도($S_{1/2}$)는 半減露光量(erg/cm^2)의 역수로 표시하였다.

결 과

산화아연에 대한 CuPc의 흡착특성. 프탈로시아닌 화합물은 chloronaphthalene 및 진한 황산 등에서 소량 용해하지만 물, 알코올 및 탄화수소 등에서 입자가 약 $1 \mu\text{m}$ 크기로 분산되어 진한 색을 나타내는 현탁액이 된다. 1-chloronaphthalene에 용해된 CuPc의 광흡수 스펙트럼은 $676 \text{ nm} (\epsilon = 7.31 \times 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm})$ 에서 폭이 아주 작은 피크가 나타난다. 이것은 1-chloronaphthalene에서 CuPc가 결정 특성이 없어지고 단분자상으로 존재한다고 보고되어 있다.¹⁰ 그러나 물 또는 알코올 등에 분산되었을 때의 CuPc의 광흡수 스펙트럼은 가시부 영역에서 넓은 2개의 흡수 밴드로 분리되어 나타난다고 보고되었다. 이 밴드의 분리는 용액내에 CuPc 분자가 이합체 또는 집합체 상태로 존재하기 때문에, 이들 CuPc 분자의 이합체(dimer) 및 집합체들 사이에 서로 강하게 상호작용을 하고 있음을 나타낸다. T. Enokida 등은 H_2Pc 의 밴드 분리도 이합체 구조 또는 분자들의 집합체로 인한 것임을 보고하였다.¹¹ 그리고 알코올 등에 분산된 CuPc는 결정형에 따라서 광흡수 스펙트럼이 조금씩 다르게 나타나, CuPc 결정특성이 반영된 스펙트럼이 나타난다는 연구 보고도 있다.¹⁰ 그러므로 물 또는 알코올 등에 CuPc가 분산되면 CuPc는 결정특성이 나타날 수 있는 이합체 또는 분자들의 집합체 상태로 존재한다고 볼 수 있다.

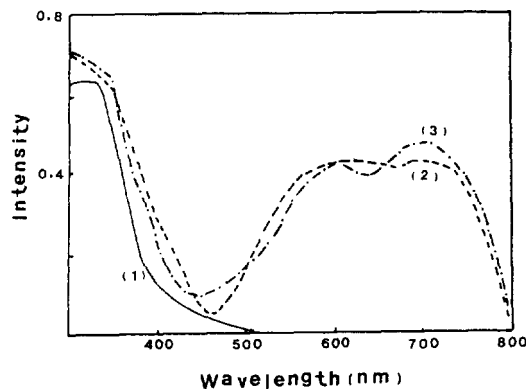


Fig. 1. Photoacoustic spectra of CuPc adsorbed on zinc oxide powder. (1) ZnO only, (2) α -CuPc, (3) β -CuPc.

광음향 분광법은 빛을 산란시키는 문제점을 갖는 분말, 콜로이드 및 겔의 광흡수 스펙트럼을 얻는데 편리한 방법으로, Fig. 1에서는 2-propanol에 분산된 CuPc를 흡착한 산화아연 분말에 대한 광음향 분광 스펙트럼을 나타내었다. 산화아연에 대한 CuPc의 흡착량은 $2 \times 10^6 \text{ mol/ZnO g}$ 이다. Fig. 1에서 α -CuPc 및 β -CuPc가 흡착된 산화아연 분말은 600 nm와 720 nm 부근에서 최대의 흡수 피크가 2개로 분리되어 나타나고 있다. 이것들은 CuPc의 결정특성이 반영되어 결정형에 따라서 조금 다른 스펙트럼을 보여 주고 있다. 즉 ZnO/ β -CuPc의 경우 720 nm 부근의 피크의 크기가 600 nm 부근의 피크보다 크게 나타나고 있다. 이처럼 ZnO/CuPc의 밴드의 분리 요인으로 산화아연과 CuPc 사이의 상호작용, 또는 산화아연에 대한 CuPc 분자들의 흡착 상태, 즉 CuPc가 단분자 상태로, 아니면 집합체 상태로 흡착되었는지에 따른 결과라고 추정할 수 있다. 그리고 Fig. 1의 ZnO/CuPc의 광음향 스펙트럼은 용액상에 분산된 CuPc 광흡수 스펙트럼과 유사하게 CuPc의 결정형에 의존하여 나타난 것으로부터, CuPc는 산화아연에 CuPc의 결정 특성이 나타날 수 있는 이합체 또는 분자들의 집합체 상태로 흡착되어 있다고 추론할 수 있다. Iwasaki 등은 색소가 흡착된 반도체 분말에 대한 광증감 효과를 광음향 분광 스펙트럼을 이용하여 연구 보고하였다.¹²

그리고 금속 프탈로시아닌 결정형을 연구하기 위하여 프탈로시아닌의 IR spectroscopy에 대한 연

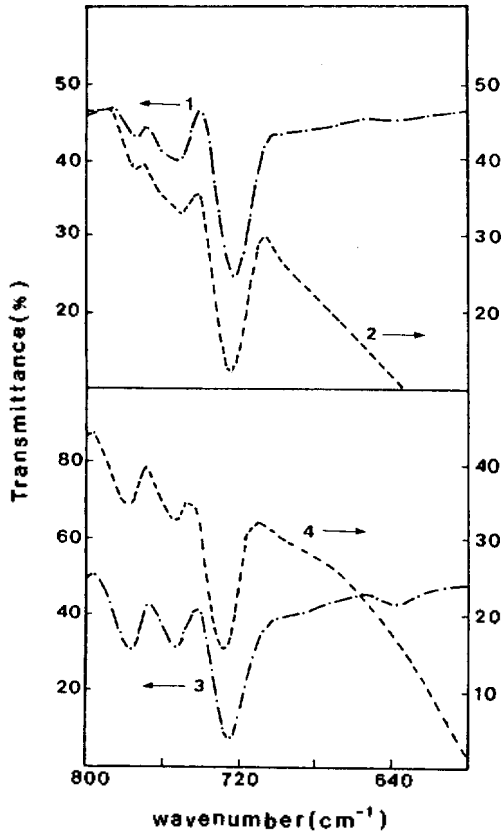


Fig. 2. Infrared spectra of CuPc. (1) α -CuPc, (2) ZnO/ α -CuPc, (3) β -CuPc, (4) ZnO/ β -CuPc.

구가 많이 보고되어 있다.^{13,14} 700~800 cm^{-1} 에서 ortho-disubstituted aromatics의 4개의 인접한 수소 원자의 out-of-plane CH deformation frequencies가 나타나 구조적인 차이를 관찰할 수 있다. Fig. 2에서는 산화아연에 흡착된 CuPc의 결정형에 따른 IR 스펙트럼을 보여주고 있다. 산화아연에 대한 CuPc의 흡착량은 6.9×10^{-5} mol/ZnO g이다. Fig. 2에서 $\gamma(\text{C-H})$ 밴드는 719~732 cm^{-1} 에서 $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ 은 750 cm^{-1} 부근에서 나타나고 있다. 그리고 $\nu(\text{C-N})$ 의 밴드는 770~780 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는데 CuPc의 결정형에 따르는 진동수의 변화는 평면 프탈로시아닌 분자의 배향에 따라 결정된다. 그리고 6.9×10^{-5} mol/ZnO g으로 산화아연 분말에 흡착된 CuPc의 IR 스펙트럼에서도 770~780 cm^{-1} 영역의 $\nu(\text{C-N})$ 밴드가 순수한 α 형 및 β 형 CuPc의 특성밴드와 잘 일치하고 있다. 그러므로 ZnO/CuPc의 CuPc의 결

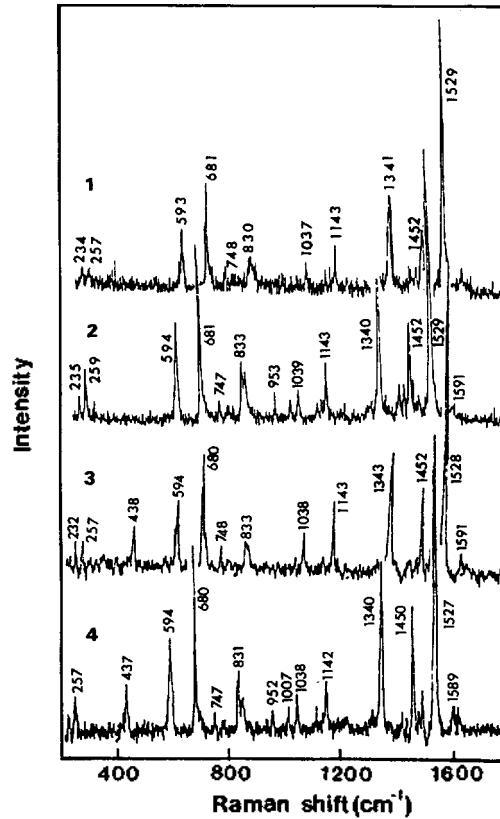


Fig. 3. Raman spectra of CuPc. (1) α -CuPc/KBr, (2) β -CuPc/KBr, (3) ZnO/ α -CuPc, (4) ZnO/ β -CuPc.

정형에 따른 IR 흡수 스펙트럼의 차이로서 CuPc는 α 형 및 β 형의 결정특성이 존재하는 CuPc의 이합체 또는 분자들의 집합체 상태로 산화아연에 흡착되어 있다고 추정된다.

Raman spectroscopy는 얇은 막 안에 있는 CuPc를 특성화하는 방법으로 많이 이용되어 왔다.^{15,16} CuPc의 라만 산란은 isoindole group의 five-membered ring의 deformation 및 stretching, 그리고 macrocycle의 distortion들이 나타날 수 있다. Fig. 3에서는 514.5 nm에서 여기시킨 CuPc 및 ZnO/CuPc에 대한 라만 스펙트럼을 나타내 주고 있다. CuPc의 산화아연에 대한 흡착량은 2×10^{-6} mol/ZnO g이었다. Fig. 3에서 α -CuPc의 1529 cm^{-1} 에서 나타난 밴드는 4개의 isoindole group들의 pyrrole C=C symmetric stretch이다. 그리고 α -CuPc에서 681 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 macrocycle의 bridging vibration을

나타내고, 830 cm^{-1} 은 macrocycle의 deformation을 나타낸다. 그러므로 Fig. 3에서의 CuPc 결정형에 따른 라만 스펙트럼의 차이는 α -CuPc의 1529 cm^{-1} 에서 나타난 피크의 크기에 대한 681 cm^{-1} 의 피크 크기 비가 β -CuPc의 경우보다 작게 나타나고 있다. 그리고 α -CuPc의 234 cm^{-1} 에서 나타나는 isoindole ring deformation인 피크에 대한 metal-nitrogen 모드인 257 cm^{-1} 에서 나타난 피크의 크기 비가 β -CuPc와는 다르게 나타나, β -CuPc의 259 cm^{-1} 의 피크가 α 보다 크게 나타나고 있다. 또 830 cm^{-1} 부근에서도 CuPc의 결정형에 의존하여 라만 스펙트럼이 다르게 나타나고 있다.

그리고 Fig. 3에서 CuPc가 산화아연에 흡착된 ZnO/CuPc계에서도 CuPc 결정 특성에 따라 라만 스펙트럼이 다르게 나타나고 있다. Fig. 3의 ZnO/CuPc계의 436 cm^{-1} 에서 나타난 피크는 산화아연으로부터 나온 피크이다. ZnO/ α -CuPc의 라만 스펙트럼은 257 cm^{-1} 에서의 metal-nitrogen 모드, 680 cm^{-1} 에서의 macrocycle의 bridging vibration 그리고 833 cm^{-1} 에서의 macrocycle의 deformation 등이 산화아연이 없는 α -CuPc의 라만 스펙트럼 특성과 같게 나타나고 있다. 마찬가지로 ZnO/ β -CuPc 경우도 순수한 β -CuPc의 스펙트럼과 유사하게 나타나고 있다. 그러므로 ZnO/CuPc계의 라만 스펙트럼의 결과도 Fig. 1 및 2의 결과처럼 CuPc는 산화아연에 CuPc의 결정특성이 보존된 상태로 흡착되었다고 추정할 수 있다.

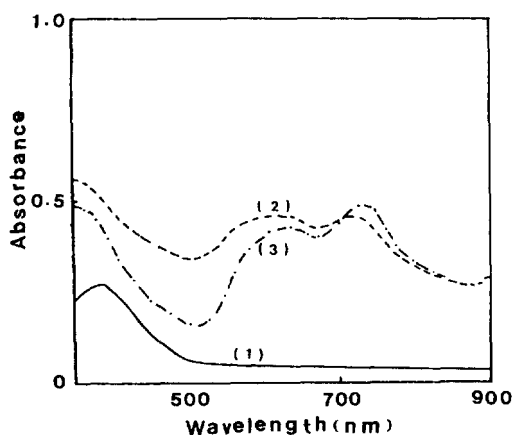


Fig. 4. Spectra absorbance of dyes dispersed on PMMA. (1) SY, (2) SY/ α -CuPc, (2) SY/ β -CuPc.

그러므로 CuPc가 흡착된 산화아연의 표면상태는 CuPc의 결정형에 따라 다르게 되므로, ZnO/CuPc에 SY가 이중 흡착된 ZnO/CuPc/SY계에서도 CuPc 결정형에 따라 표면 상태가 달라질 것이고, 그 결과로 인하여 ZnO/CuPc/SY계의 광기전력 효과 및 전자 사진 감도가 CuPc의 결정형에 의존하여 나타나게 되리라 예상된다.

광기전력. Fig. 4는 PMMA 3g에 SY 0.01g 및 CuPc 0.01g를 아세톤 40ml에 분산한 다음 slide glass에 도포하여 측정된 UV-Vis 흡수 스펙트럼이다. SY 및 CuPc를 혼합시키므로써 자외부에서부터 가시영역까지 비슷한 수준으로 광을 흡수하고 있다. 같은 색소농도 조건에서 색소를 산화아연 분말에 흡착시켰을 때 α -CuPc 및 β -CuPc의 흡착량은 $2 \times 10^{-6}\text{ mol/ZnO g}$ 이고, SY는 $6 \times 10^{-7}\text{ mol/ZnO g}$ 였다. 흡착량이 서로 다른 이유는 색소분자의 비표면적, 구조, 색소끼리의 상호작용 및 산화아연과의 상호작용 등에 기인한다고 볼 수 있지만, 또 다른 이유는 Fig. 1과 2의 광음향 분광 및 IR 스펙트럼에서 나타난 결과와 같이 CuPc가 산화아연에 이합체 또는 분자들의 집합체 상태로 흡착되므로 흡착량에 차이가 난다고 추정된다.

표면 광기전력은 반도체에 광을 쬐여주었을 때 반도체의 표면(또는 공간 전하층)과 벌크(bulk) 사이의 전자 전달에 의해 생긴다. 산화아연의 색소 증감에 따른 표면 광기전력의 특성은 표면 상태의 밀도 및 색소 분자의 빛 흡수 스펙트럼에 의존한다.¹⁷ Fig. 5는 색소들이 흡착된 산화아연에 대한 표면 광기전력(V_p)을 측정하여 나타내었다. 이때의 산화아연에 대한 CuPc의 흡착량은 $2 \times 10^{-6}\text{ mol/ZnO g}$ 이고 SY는 $6 \times 10^{-7}\text{ mol/ZnO g}$ 이다. Fig. 5에서 α 및 β -CuPc가 흡착된 산화아연의 광기전력은 α -CuPc보다는 β -CuPc가 흡착된 산화아연에서 더 큰 광기전력 효과가 나타나고 있다. 즉 630 nm에서 광기전력값이 ZnO/ α -CuPc는 30 mV였고 ZnO/ β -CuPc는 40 mV였다. 그리고 산화아연에 400 nm 부근의 빛을 흡수하는 SY가 흡착된 경우는 광기전력은 순수한 산화아연의 광기전력보다 크게 나타나고 있다. 또한 CuPc와 SY가 이중으로 흡착된 산화아연에서는 각각의 색소를 흡착시키는 순서에 따라 광기전력 효과가 달라지고 있다. 즉 산화아연에 CuPc를 먼저

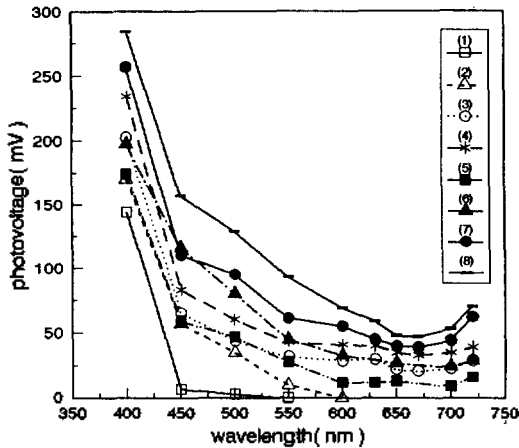


Fig. 5. Spectral distributions of surface photovoltage of dyes/ZnO/PMMA layers. (1) ZnO only, (2) ZnO/SY, (3) ZnO/ α -CuPc, (4) ZnO/ β -CuPc, (5) ZnO/SY/ α -CuPc, (6) ZnO/SY/ β -CuPc, (7) ZnO/ α -CuPc/SY, (8) ZnO/ β -CuPc/SY.

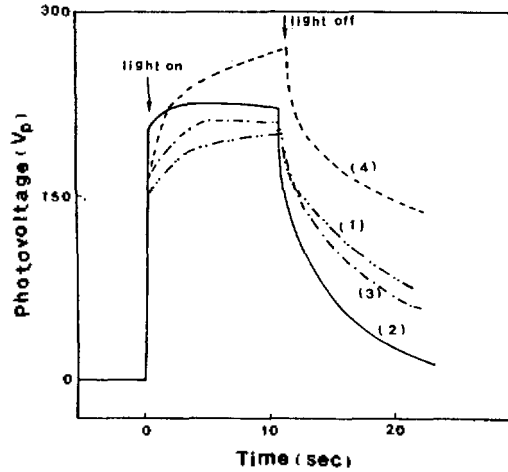


Fig. 6. Time dependence of photovoltage of dyes/ZnO/PMMA layers. (1) ZnO/SY, (2) ZnO/ β -CuPc, (3) ZnO/SY/ β -CuPc, (4) ZnO/ β -CuPc/SY.

흡착시키고 SY를 나중에 흡착시킨 경우 즉 ZnO/CuPc/SY는 이 순서의 반대인 경우 즉 ZnO/SY/CuPc보다 광기전력 효과가 크게 나타나고 있다. 그리고 산화아연에 CuPc를 먼저 흡착시키고 SY를 나중에 재흡착시킨 경우의 광기전력은 630 nm에서 광기전력값이 ZnO/ α -CuPc/SY는 35 mV이고, ZnO/ β -CuPc/SY는 60 mV로 β -CuPc가 α -CuPc보다 더 높은 광기전력값을 보여주고 있다. 또한 CuPc와 SY의 광흡수 특성이 잘 반영되어 산화아연에 각각의 색소 한 개씩만 흡착된 경우보다 이중색소가 흡착된 경우가 훨씬 광증감 효과가 크게 나타나고 있다. 이러한 광기전력 효과에 대한 설명으로는 Na염형의 색소는 물과의 친화성이 있고, 물과의 상호작용이 강하기 때문에 산화아연의 고유 흡수광 및 색소여기광에 의해 광효과를 감광시키는 작용이 있기 때문이라고 추정된다. 즉 산화아연의 색소 흡착점에 물분자가 흡착이 되면, 이 물분자가 재결합 중심 또는 트랩으로서 역할과 광여기된 색소 및 광여기된 트랩 준위가 물분자와의 상호작용으로 실활되어 결국 광주입 캐리어가 감소되고, 역시 광기전력 효과가 감소한다.¹⁸ 그러므로 색소 흡착상태를 변화시켜 물의 영향을 제거할 필요가 있다고 추정된다. 그리고 p형 색소(산성색소) 및 n형 색소(염기성 색소)를 산화아연에 순차적으로 흡착시키는 것이 각 색소 단독으로

흡착시킬 때보다 현저한 광증감 효과가 있다고 보고되었다.⁷ 광기전력에 관한 연구로서는 색소에서 반도체 표면으로의 전자 전달에 대한 연구가 보고되었다.¹⁹

Fig. 6은 실은, 상대습도 48~57%에서 색소가 흡착된 산화아연에 대한 광기전력의 시간에 따른 파형을 나타내었다. 산화아연에 대한 색소 흡착량은 CuPc는 2×10^{-6} mol/ZnO g이고 SY는 6×10^{-7} mol/ZnO g이고, 조사된 광은 630 nm이다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 색소 흡착으로 인한 산화아연의 표면의 변화에 따라 각각 다른 광기전력 파형을 보여주고 있다. 즉 β -CuPc 및 SY를 순차적으로 이중 흡착시킨 산화아연에 빛을 쬐어주었을 때 광기전력이 계속 증가하는 현상을 보여주고 있는데, 이것은 산화아연의 표면에서 벌크(bulk) 안으로 전자가 계속 주입되고 있음을 의미하는 것이다. 그러나 반대로 SY 및 β -CuPc가 흡착된 산화아연의 광기전력 파형은 빛 조사 시간에 따라 산화아연의 벌크에서 표면으로 이동되는 현상을 나타내 주고 있다. 그러므로 산화아연에 β -CuPc가 일차로 흡착이 된 경우에는 β -CuPc 및 SY이 회합체로서 분광 증감을 한다면 회합체의 내부에는 여기자를 실활시키지 않고 산화아연의 전도대로 전자를 잘 전달한다고 볼 수 있다. 그러나 산화아연에 SY가 먼저 흡착이 되면 SY가 물분자와의 상호작용으로 인한 재결합 중심 또는 트

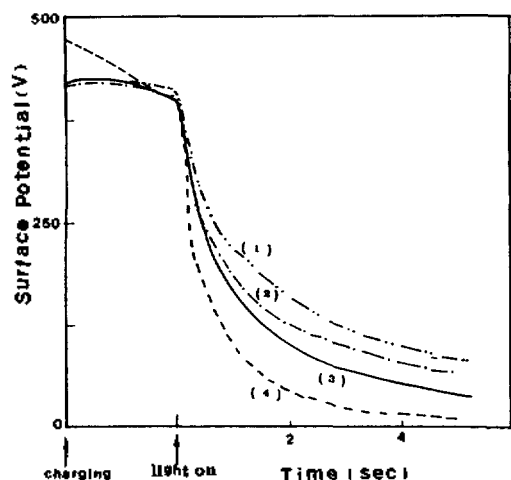


Fig. 7. Photoinduced discharge curves of dyes/ZnO/PMMA layers. (1) ZnO only, (2) ZnO/SY, (3) ZnO/ β -CuPc, (4) ZnO/ β -CuPc/SY.

랩으로 실활되어 결국 산화아연 전도대로의 광 주입 캐리어가 감소된다고 볼 수 있다.

전자사진 감도. 전자사진 감광체는 어두운 곳에서 정전하를 수용 및 보존하는 능력, 광 캐리어 생성의 능력, 그리고 캐리어 수송의 능력을 가지고 있어야 한다.²⁰ 그리고 광방전의 조건으로서는

$$\mu\tau(V/L) \geq L$$

이다. 여기서 μ 는 이동도이고, τ 는 수명이고, V 는 대전전위이며, L 은 감광체 막의 두께이다. 즉 감광체를 설계할 때는 캐리어의 발생 효율이 높아야 하고, 이동도가 커야 하며, 수명이 길어야 하며, 방전전위가 높은 것을 만족하는 것이 좋다. 전자사진 감도는 Xerographic 감광체의 암감도 및 광감도 정도, 그리고 잔류 전위(residual potential, V_R)를 측정하여 평가할 수 있다.²¹ Xerographic 감광체의 광감도(photosensitivity)는 방전기로 대전된 감광체의 최초의 전위(V_0)가 광조사 시 $(1/2)V_0$ 으로 줄어드는데 필요한 광에너지 즉 $E_{0.5}$ 의 값으로 나타낼 수 있다. $E_{0.5}$ 는 조사된 빛의 강도 $I(\text{erg/cm}^2 \text{ sec})$ 와 V_0 가 $(1/2)V_0$ 이 될 때까지 걸린 시간, t 의 곱으로 구한다. 따라서 $E_{0.5}$ 값이 작으면 작을수록 광감도는 커진다. Fig. 7은 PMMA에 색소가 흡착된 산화아연을 분산한 후 전자사진 감도를 검토하기 위해 측정된 정전특성과 광전도의 관계를 나타내었다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이

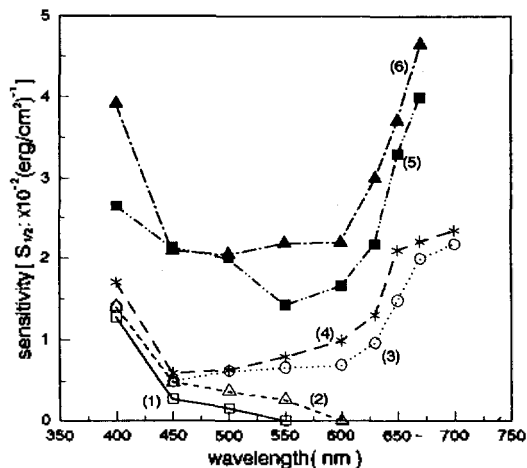


Fig. 8. Spectral sensitivity of negatively charged dyes/ZnO/PMMA layers. (1) ZnO only, (2) ZnO/SY, (3) ZnO/ α -CuPc, (4) ZnO/ β -CuPc, (5) ZnO/ α -CuPc/SY, (6) ZnO/ β -CuPc/SY.

색소가 흡착되지 않은 산화아연 감광체는 광감도가 낮아 잔류전위값이 높게 나타나고 있다. 그러나 색소를 흡착시킴으로써 감광 파장 영역을 확대시키고 광감도도 보다 빠르게 변하고 있다. 특히 광기전력 효과가 컸던 β -CuPc 및 SY를 순차적으로 이중 흡착시킨 산화아연의 경우 즉 ZnO/ β -CuPc/SY는 암감도 및 광감도율이 매우 빠르게 나타나 산화아연에 대한 색소의 증감효과를 잘 뒷받침해 주고 있다.

Fig. 8은 색소가 흡착된 산화아연을 PMMA에 분산한 감광체의 전자사진 감도에 대한 분광감도 특성을 나타내 주고 있다. 전자사진 감도($S_{1/2}$)는 半減露光量(erg/cm^2)의 역수로 나타내었다. Fig. 5의 광기전력 효과와 같은 경향으로 색소가 흡착된 산화아연이 순수한 산화아연보다 넓은 파장 영역에서 전자사진 감도가 높게 나타나고 있다. 그리고 Na형 색소, 즉 SY를 CuPc보다 나중에 산화아연에 흡착시킴으로써 물과의 상호작용으로 인한 캐리어의 재결합 중심을 제거하고 색소분자 상호간의 방해효과를 적게 한 감광체가 전자사진 감도가 높게 나타나고 있고, 그리고 α -CuPc보다는 β -CuPc가 흡착된 산화아연이 전자사진 감도가 크게 나타나고 있다.

Table 1은 색소가 흡착된 산화아연의 광기전력값과 전자사진 감도를 비교하여 나타내었다. Table 1에 나타난 바와 같이 산화아연에 색소를 흡착시킴으로

Table 1. Photovoltage and electrophotographic sensitivity of ZnO adsorbed dyes in PMMA at 630 nm

	Photovoltage at 630 nm (Vp : mV)	Electrophotographic sensitivity at 630 nm ($S_{1/2} : 10^{-2}(\text{erg/cm}^2)^{-1}$)
ZnO only	—	—
ZnO/SY	—	—
ZnO/ α -CuPc	30	0.95
ZnO/ β -CuPc	40	1.19
ZnO/ α -CuPc/SY	45	2.18
ZnO/ β -CuPc/SY	59	2.99

써 광기전력 효과 및 전자사진 감도가 630 nm에서 나타나고 있다. 그리고 광기전력 효과가 크게 나타날수록 전자사진 감도도 높게 나타나고 있다. 즉 ZnO/ β -CuPc/SY의 광기전력값이 ZnO/ β -CuPc보다 1.48배 증가했을 때 ZnO/ β -CuPc/SY의 전자사진 감도도 ZnO/ β -CuPc보다 2.51배 증가하고 있다.

결론

색소 증감 효과를 보기 위하여 PMMA 용액에서 CuPc 및 SY를 산화아연에 이층 흡착시켜 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 광음향 분광, IR 그리고 라만 스펙트럼으로부터 α 형 및 β 형 CuPc는 산화아연에 흡착이 될 때 CuPc의 결정특성이 나타날 수 있는 이합체 또는 집합체 상태로 흡착이 됨을 알았다.
 2. 산화아연에 대한 광증감 효과는 α -CuPc보다는 β -CuPc가 높게 나타났다. 그리고 산화아연에 CuPc를 먼저 흡착시키고 물분자와 상호작용이 있는 Na염형 즉 SY를 나중에 흡착시키는 것이 광기전력 효과가 크게 나타났다.
 3. 전자사진 감도는 증감효과가 좋았던 β -CuPc 및 SY가 순차적으로 이층 흡착된 산화아연 감광체 (ZnO/ β -CuPc/SY)의 경우에 반감노광량 감도가 630 nm에서 $2.99 \times 10^{-2}(\text{erg/cm}^2)$ 이었다.
- 위와 결과들로부터 산화아연의 광전도성은 표면 상태의 변화 즉 색소의 흡착으로 인해 증가되고 광전도성이 변화될 수 있음을 알았다. 또한 산화아연에 이층 색소흡착 상태는 색소 상호간의 회합체가 여기자를 실효시키지 않고 산화아연의 전도대로 전자

를 잘 전달될 수 있는 표면 상태를 갖도록 조절해야 높은 광기전력 효과 및 전자사진 감도를 얻을 수 있음을 알았다.

본 연구 수행에 도움을 주신 한국과학기술원 박해용 교수님, 박승일님께 감사드립니다.

인용문헌

1. Collins, R. J.; Thomas, D. G. *Phys. Rev.* **1958**, *112*, 388.
2. Hauffe, K.; Stechemesser, R. *Photogr. Sci. Eng.* **1967**, *11*, 145.
3. Young, C. J.; Greig, H. G. *RCA Rev.* **1954**, *15*, 469.
4. Tani, T. *Photogr. Sci. Eng.* **1979**, *23*, 240.
5. Rosenoff, A. E.; Norland, K. S.; Ames, A. E.; Walwarth, V. K.; Bird, G. B. *Photogr. Sci. Eng.* **1968**, *12*, 185.
6. Gilman, Jr., P. G. *Photogr. Sci. Eng.* **1968**, *12*, 230.
7. 清田; 上田; 吉村; 田中 *電子通信學會論文誌 Trans. IECE* **1980**, *63-C*, (2)97.
8. 許順玉; 金榮順 *大韓化學會誌* **1993**, *37*, 416.
9. Weigl, J. W.; Mammino, J.; Whittaker, G. L.; Radler, R. W.; Byrne, J. F. *Current Problems in Electrophotography* **1972**, 287.
10. 田中正夫; 駒 省二, *フタロシアニン, ふんしん出版* **1991**; p 49.
11. Enokida, T.; Ehashi, S. *Chem. Lett.* **1988**, 179.
12. Iwasaki, T.; Oda, S.; Kamada, H.; Honda, K. J. *Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1060.
13. Knudsen, B. I. *Acta Chem. Scand.* **1966**, *206*, 1344.
14. Kobayashi, T.; Kurokwa, F.; Uyeda, N.; Suito, E. *Spectrochim. Acta* **1970**, *A26*, 1305.
15. Edwards, L.; Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *33*, 292.
16. Sayer, P.; Gouterman, M.; Connell, C. P. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 73.
17. Gatos, H. C.; Lagowski, J.; Banisch, R. *Photogr. Sci. Eng.* **1982**, *26*, 42.
18. 金榮順; 高橋恭介; 坂田俊文 *日本寫眞學會誌* **1982**, *45*, 75.
19. Musser, M. E.; Dahlberg, S. C. *Surf. Sci.* **1980**, *100*, 605.
20. 北村孝司 *日本寫眞學會誌* **1983**, *4*, 283.
21. Law, K. Y. *J. Imaging Sci.* **1987**, *31*, 83.