

## 酞菁复合膜的组装技术及光电子过程表征\*

周淑琴 邓晓东

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

**关键词:** 无金属酞菁, 复合膜的组装, 激光印刷鼓, 表面残余电位, 感光灵敏度, 光电子过程

酞菁化合物是一类含共轭  $\pi$  电子体系的大环平面分子, 由于它的显著的热稳定性和化学稳定性, 长期以来对它的光电性能和应用进行了广泛地研究<sup>[1-7]</sup>. 我们研究功能分离型复合膜电晕充放电光电子过程的目的, 就是为这种复合膜在有机感光鼓中的应用提供依据. 适用于这种复合膜中的感光材料应具有下列性质, 即当它保持在暗处时应是一种好的绝缘体, 而当曝露在光或光照射的情况下, 至少对一种极性的电荷(电子或空穴)具有良好的导电性.

无金属酞菁在功能分离型复合膜中是重要的光生载流子产生材料(CGM)之一<sup>[8,9]</sup>, 它是复合膜的核心部份, 当它吸收光子时能够产生电子-空穴对, 并在电场作用下获得光生载流子(电子或空穴). CGM 的光生量子产率主要取决于入射光的波长和强度, CGM 的内电场和温度. 从有机感光鼓的应用考虑, 同时还要求充电的感光膜表面通过光能放电, 在暗处再充电, 应该有很好的重复性.

作为功能分离型复合膜核心的光生载流子薄层(CGL), 它在有机感光鼓中的作用是将某些光学输入信号转变为感光复合膜表面的静电荷潜像. 这一过程的实现, 首先是使感光复合膜充电到一定的表面电荷密度或表面电位<sup>[10,11]</sup>, 然后由普通光或调制的激光光源使感光膜放电, 重要的是光源的波长和强度必须与感光材料的灵敏度相匹配.

酞菁化合物在应用研究中的难度在于它固有的特性——杂质纯化和成膜工艺. 到目前为止, 除了发现酞菁化合物中某些微量的杂质有助于降低光衰表面残余电位<sup>[12]</sup>外, 一般认为光生载流子材料中的杂质能形成载流子复合中心和陷阱, 使感光鼓的主要性能下降<sup>[13]</sup>. 为此, 我们首先对无金属酞菁化合物进行了载气升华纯化和杂质分析<sup>[14]</sup>, 并对其微量杂质硫的化学态及其对性能的影响进行了讨论和表征<sup>[15]</sup>.

### 1 实验

实验采用酞菁微粒分散于高分子成膜材料聚乙烯缩丁醛(重量比 1:1)中的溶液成膜工艺, 这是目前制备酞菁化合物薄膜比较成功的方法. 该法是将球磨到很小微粒的酞菁晶粒, 经晶型转化

1996-09-17 收到初稿, 1996-11-08 收到修改稿. 联系人: 周淑琴. \* 国家自然科学基金和中国科学院重大基础研究及有机固体开放实验室资助项目.

后,用超声振荡和搅拌法使其均匀地分散于高分子成膜材料的有机溶剂中,借助于高分子成膜性制成酞菁薄膜,实践证明此法形成的薄膜具有一定的强度,且稳定性好。

本实验所采用的电晕放电试样被组装成 Mylar/Al/UCL/CGL/CTL 型复合膜结构,片基 Mylar 上蒸镀的导电支持体 Al 的厚度一般在 60nm 左右;电荷阻挡层 UCL 厚度为 0.1-0.2 $\mu\text{m}$ ,使其对 CGL 层形成肖特基位垒<sup>[16]</sup>。含有  $\chi$ -型无金属酞菁和高分子材料的载流子产生层 CGL 在复合膜中是很薄的,它的厚度在 0.2 $\mu\text{m}$  左右,目的是使光生载流子(电子或空穴)在静电场的作用下能够尽快地注入到载流子的传输层,避免光生载流子在产生层内复合,以提高光生载流子的有效量子产率。含脘和高分子材料聚碳酸酯(重量比 1:1)的传输层 CTL 的厚度为 12 $\mu\text{m}$  左右,要求 CTL 层对单极性电荷(电子或空穴)导电性能好,脘类材料是一种适宜的空穴传输材料,试样的组装结构及光电模式如图 1 所示。光衰表面电位曲线由电位测量仪<sup>[17]</sup>测得,曝光光源的波长为 780nm,曝光强度为 5Lux,测试温度为 15 $^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度为 30%。

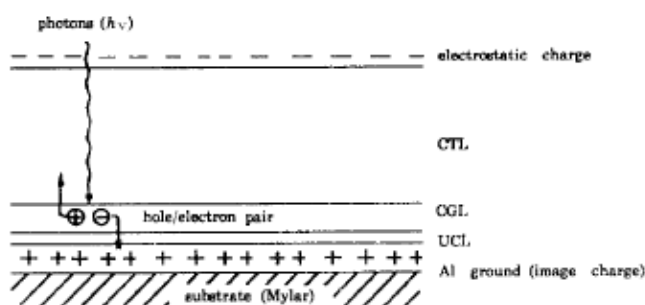


图 1 酞菁复合膜的组装形态及光电子过程示意图

Fig.1 Configuration and photoelectron processes of  $\text{H}_2\text{Pc}$  multi-layered film

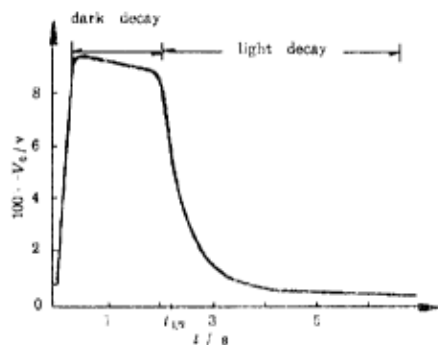


图 2 酞菁复合膜的光诱导放电曲线

Fig.2 Photoinduced discharge curves for  $\text{H}_2\text{Pc}$  multi-layered film

## 2 结果与讨论

感光复合膜中的光生介质吸收光后,形成的电子-空穴对在电场作用下,驱使其们解离向相反方向移动(Fig.1),并分别注入到 CTL 和 Al 基中,注入到 CTL 的载流子与表面电荷复合,形成残留静电荷的潜像,注入到 Al 中的载流子与相反极性电荷中和。解离后的传输过程受传输层材料陷阱能级,杂质种类,界面态和载流子漂移速度差异等多种因素影响,不可能使载流子同步到达感光复合膜的表面,这也正是光衰曲线拖尾形成残余电位的原因所在。

从我们的实验结果可以看出, CGL 和 CTL 的厚度是合适的, 0.2 $\mu\text{m}$  的 CGL 层厚度保证了有效量子产率和感光灵敏度。但有机材料的残余电位比无机材料的偏高,如能根据分子结构设计出少陷阱或无陷阱的材料,提高材料纯度,控制好各层的厚度和界面间的关系,降低残余电位即可研制出长寿命的有机感光鼓。

使用什么类型的感光材料是决定复合膜的导电类型和技术的核心。为了使光子能量更有效地

转换成电子-空穴对, 感光材料必须有高的量子产率, 同时要求感光材料必须具有小的体暗衰。对于大多数感光材料都存在表面和体内的两种暗衰成分, 它们是表面态, 体内陷阱及界面态复合引起的, 它们的大小将影响感光复合膜表面的电位。感光复合膜总的暗衰容忍程度取决于实际应用情况, 一般来说, 在光衰前允许表面暗电位损失 10% 左右, 本试样的表面暗电位损失为 9.3%, 当然越小越好。表面电位的大小通常还受感光复合膜介电击穿强度限制, 它的有效值范围一般从 500V 到 1000V。另外, 从实际应用考虑, 感光复合膜必须是耐用的, 安全的, 廉价的和易于制备成膜。

表 1 酞菁复合膜的充放电参数

Table 1 Data of corona charge and dark/photo discharge for H<sub>2</sub>Pc multi-layered film

| V <sub>0</sub> /V | V <sub>d</sub> /V | DR(%) | E <sub>1/2</sub> /Lux S | V <sub>r</sub> /V |
|-------------------|-------------------|-------|-------------------------|-------------------|
| -910              | -825              | 9.3   | 2                       | 40                |

表面电位随时间的变化曲线是感光膜充放电过程的表征, 也是最能反映感光材料在实用有机感光鼓中的性能参数。测量感光复合膜的光衰表面电位随时间的变化曲线, 可以得到感光复合膜的充电电位, 暗衰, 感光灵敏度和表面残余电位等重要性能参数。本实验对  $\chi$ -型无金属酞菁作为载流子产生层的功能分离型复合膜进行了研究, 测得的光衰表面电位曲线如图 2 所示。从曲线分析得到的有关参数列于表 1, 这些值与实用有机感光鼓中的参数值范围是一致的。实验结果指出: 无金属酞菁化合物作为感光鼓中的载流子产生层是一种合适的感光材料, 它具有光电性能好, 灵敏度高, 光谱响应谱带宽, 耐用性好等优点, 是国际上用于激光印刷机和彩色复印机中较好的有机光导材料之一。酞菁化合物又是一种多晶型材料, 不同晶型的感光波长各异, 研究酞菁化合物和它的晶型是同步的。我们研究  $\chi$ -晶型酞菁化合物作为功能分离型复合膜中的载流子产生材料的光电子过程, 将为有机光导鼓的优化设计, 以及更好地利用现有的有机光导材料和研究开发新的有机光导聚合物和相关复合膜都具有一定的理论指导意义和实际应用价值。

### 参 考 文 献

- 1 Matura K, Oshima K. (Toray Industries Inc.), Japan Patent, 85146249, 1985
- 2 Kinoshita S, Yonehara Y. (Dainippon Ink and Chemicals Inc.), Japan Patent, 86115085, 1986
- 3 Ueda H. (Minolta Camera Co., Ltd), Japan Patent, 85255845, 1985
- 4 Toyo. (Ink Manufacturing Co., Ltd.), Japan Patent, 8354343, 1983
- 5 Kitamura T. *Nippon Shashin Gakkaishi*, 1983, 46:(4), 283
- 6 Shimada A, Anzai M, Kakuta A, et al. *IEEE trans. Ind. Appl.*, 1987, IA, 23(5): 804
- 7 Kitamura T, Kumon A, Shada K, et al. *Denshi Shashin. Gakkaishi*, 1983, 21(2): 75
- 8 Kakuta A, Mori Y S, Takano S, et al. *J. Imaging Technology*, 1985, 11:7
- 9 Kitamura T, Imamura S, Kawamata M. *J. Imaging Technology*, 1988, 14(6): 136
- 10 Dessauer J H, et al. *Photography Engineering*, 1955, 6:250
- 11 Scharfe M E, Schmidlin F W. *Changed pigment xerography*, Advances in electrics and electron physics, New York: Academic Press, 1975. p.112

- 12 Jin X F, Liu S H, Zhou S Q, et al. 9th International Congress on Advances in Non-impact Printing Technologies/Japan Hardcopy'93, Japan: Yokohama, 1993
- 13 Kitamura T, Imamura S, Kawamata M. *J. Imaging Technology*, 1988, 14(5): 136
- 14 余建二, 金祥凤, 金顺子等. 化学通报, 1995, (4): 18
- 15 周淑琴, 余建二, 金祥凤. 物理化学学报, 1995, 11(5): 447
- 16 周淑琴, 金祥凤. 感光科学与光化学, 1988, (2): 45
- 17 金祥凤, 周淑琴, 邓晓东等. 感光科学与光化学, 1995, (1): 92

## Configuration and Photoelectron Processes of Metal-free Phthalocyanine Multi-Layered Film

Zhou Shuqin Deng Xiaodong

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** The configuration and photoelectron processes of metal-free phthalocyanine multi-layered film have been discussed in detail. And by the study of photodecay surface residual potential, the results obtained are that the initial surface dark potential ( $V_0$ ) charged from DC corona voltage ( $-6\text{kV}$ ) is  $-910\text{V}$ , the dark surface potential ( $V_d$ ) measured after 2-sec. dark decay is  $-825\text{V}$ , it is 90.3% of the initial surface dark potential ( $V_0$ ), the rate of dark decay (DR) calculated from initial surface potential ( $V_0$ ) and dark surface potential ( $V_d$ ) is 9.3%, the surface residual potential ( $V_r$ ) measured after 1.5-sec. illumination is  $40\text{V}$ , the light sensitivity ( $E_{1/2}$ ) calculated from illuminating power ( $E_L$ ) and the time of half photo-decay ( $t_{1/2}$ ) is 2 lux.sec. These values are in valid values region of laser printers. Indicating that metal-free phthalocyanine used in function separated multi-layered film is an appropriate photogenerator-photoconductor. It would pave a solid road to small-size for copies, especially for laser printers, and much expanded scope of studies and applications in organic photoconductor.

**Keywords:** Metal-free phthalocyanine, Multi-layered film configuration, Laser printer, Surface residual potential, Light sensitivity, Photoelectron processes