研究简报

MOPc/DEH双组分单层结构有机光导器件的制作及其光电特性

魏先福, 邸振文, 阎建民, 蒋克健, 王艳乔, 杨联明
(中国科学院 化学研究所, 北京, 100080)

摘 要: 制作了由金属酞菁、腙和高分子成膜剂组成的单层有机光导器件, 测试了单层光导器件的光电性能参数, 实验结果表明, 这种单层光导器件对白光最敏感, 可进行正负性充放电, 有优异的光电性能. 本文还探讨了MOPc/DEH双组分单层光导器件的电荷传输机理.

关 键 词: 单层光导器件; 金属酞菁; 腙; 传输机理
文章编号: 1000-3231(2002)03-0191-06 中图分类号: TQ57 文献标识码: A

激光打印机、静电复印机已是办公自动化不可缺少的设备, 其核心部件——有机光导鼓的使用量也迅速增加[1]. 当前使用的有机光导鼓几乎都采用功能分离型多层结构. 此结构是在预涂有绝缘层(BL)的鼓基上, 先涂布一层载流子产生层(CGL), 再涂布一层载流子传输层(CTL)而形成. 由于有机光导鼓对涂层厚度及均匀性要求很高, 采用多次涂布方式使得有机光导鼓制作工艺繁琐, 对有机光导鼓质量控制难度增加, 容易降低产品合格率而增加生产成本. 为了克服功能分离型多层结构的这些缺点, 一些科技工作者探索着制作单层结构的有机光导器件. 王艳乔等报道了利用PVK与TNF混合形成的电荷转移复合物制成单层结构有机光导器件[2]. 张春秀等报道了Y-TiOPc/ETM/HTM三组分掺杂的单层结构有机光导器件[3].

本文介绍了利用功能分离型多层结构有机光导鼓通常使用的载流子产生材料(金属酞菁化合物)和空穴传输材料(腙类化合物), 并配合选择适当的成膜剂制作成单层结构有机光导器件. 通过调整各组分的比例, 使光导器件的光电性能指标达到了激光打印机、静电复印机的使用要求. 由于采用单层结构, 减少了涂布次数, 可提高产品合格率, 大大降低生产成本. 同时避免传统单层光导器件使用有毒性的电子传输材料TNF, 有利于操作人员的身体健康, 符合环境保护的要求.

收稿日期: 2001-09-21; 修回日期: 2001-12-06; 通讯联系人: 杨联明
基金项目: 国家"863"重点项目(715-Z36-1-98)
作者简介: 魏先福(1963-), 男, 中国科学院化学研究所博士后, 主要从事流变学、分散技术的研究.

1 实验部分

1.1 实验材料及设备

载流子产生材料使用金属酞菁化合物酞菁氧钛(TiOPc)和酞菁氧钒(VOPc),载流子传输材料使用对-二乙胺基苯甲酸二苯腙(DEH),成膜剂使用聚碳酸脂(PC)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和聚苯乙烯(PS),成膜剂溶剂使用 1,2-二氯乙烷和环已酮. 板基使用预涂有干酪素绝缘层的铝板基.

涂布液的分散使用 TM-I 型研磨机. 涂布采用刮涂法,光电性能测试使用日本 SP-428 型静电纸分析仪.

1.2 单层结构光导器的制作

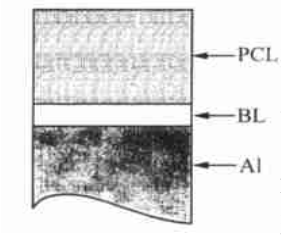


图 1 单层结构有机光导器件示意图

Schematic diagram of single-layer photoconductor

涂布液的制备:将成膜剂按质量分数 5—10% 的比例溶解于有机溶剂中制成成膜剂溶液. 然后按载流子传输材料(DEH)与成膜剂固含量比为 4∶3 的比例称取 DEH 并将其溶解于成膜剂溶液中,再按酞菁颜料相对于 DEH 的质量分数百分比为 1.2、1.6、2.0、2.4 的比例称取金属酞菁并进行混合形成混合物. 按混合物:玻璃球(质量比)为 1∶2—1∶3 的比例加入直径为 2—3 mm 的玻璃球,使用 TM-1 型研磨机研磨 24—28 h,制备成涂布液. 由 STM 照片分析结果,涂布液中酞菁颜料粒子凝聚体的大小为 5—20 nm.

涂布:将制备的涂布液用刮涂法涂布在有预涂绝缘层的铝板基上,涂层厚度控制在 30—40 μm,在 80—90 ℃下干燥 1—2 h,制成单层结构有机光导器件. 其结构如图 1 所示. 图中 A1 为铝板基,BL 为干酪素绝缘层,PCL 为含有 MOPc、DEH 和成膜剂的光导层.

1.3 光电性能测试

光导器件性能指标主要通过半衰曝光量、暗衰速度、残余电位等参数来表示. 测试仪

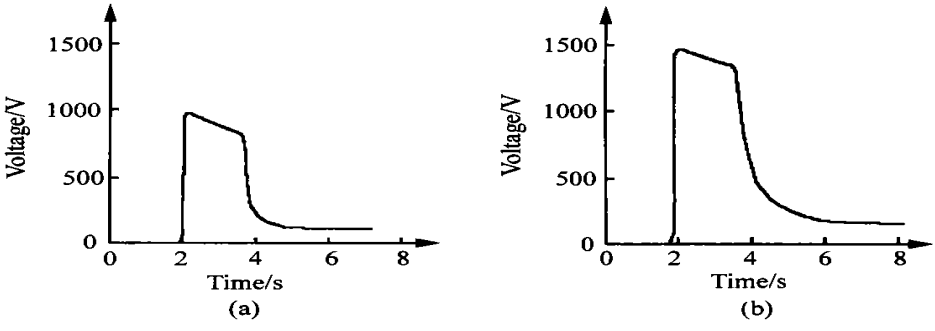


图 2 TiOPc/DEH/PC 组分的单层有机光导器件光电特性曲线

(a)正性充放电;(b)负性充放电

Optoelectronic curve of single-layer OPC photoconductor consist of TiOPc/DEH/PC

(a) p-type, (b) n-type

器使用 SP-428 型静电纸测试仪. 首先在 6 kV 外加电压下充电 30—60 s,测试出器件饱和电位. 经 1—2 s 的暗衰减后,再分别用 550 nm、780 nm、白光(400—700 nm)光源、5 lx 光

强进行曝光, 获得光电特性曲线(如图 2 所示, 光源为白光), 由光电特性曲线可计算出各项性能指标参数.

2　结果与讨论

2.1　成膜剂对光导器件光电性能的影响

制作有机光导器件, 选择合适的成膜剂至关重要. 成膜剂的不同, 将影响酞菁颜料粒子的分散性和光导层的吸光性等, 从而直接影响到光导器件的光电性能. 制作有机光导器件, 对涂布液的分散性具有一定的要求. 酞菁颜料粒子必须以尽可能小的凝聚体, 均匀地分散在成膜剂中. 颜料粒子的分散性与粒子和分散媒介之间的亲和性、分散手段等有关. 因此, 必须选择合适的成膜剂. 成膜剂的选择除了要考虑与酞菁颜料粒子的亲和性以利于分散外, 还要求成膜剂不能影响光导材料的光电性能. 在实际使用中, 成膜剂的种类还决定着有机光导鼓的使用寿命. 表 1 列出了用 TiOPc、DEH 和不同成膜剂组合制作的

表 1　使用不同成膜剂单层光导器件性能参数

Characteristics of single-layer photo-conductor at various polymer medium

充电极性	成膜剂	饱和电位/V	半衰曝光量/lx·s	暗衰/s	残余电位/V
负电	PC	1480	1.6	77	140
	PVB	1400	1.0	147	180
	PS	1220	2.2	122	220
正电	PC	1080	1.0	93	140
	PVB	720	0.7	153	40
	PS	820	2.5	93	220

单层有机光导器件, 在白光光源下的各项性能参数(酞菁含量为 1.6%). 由表 1 数据可以看出, 使用 PC、PVB、PS 3 种成膜剂制作的单层光导器件, 其饱和电位均可满足实际使用要求(> 600V). 半衰曝光量以 PVB 最小(正负性充放电分别为 0.7 lx·s 和 1.0 lx·s), PC 次之(分别为 1.0 lx·s 和 1.6 lx·s), PS 最大, 但其半衰曝光量也达到 2.5 lx·s 和 2.2 lx·s. 综合考察饱和电位、暗衰速度和残余电位等性能指标, 则以使用 PC 的光导器件最为理想.

2.2　酞菁颜料粒子含量的影响

酞菁颜料作为载流子产生材料, 当光导器件曝光时, 在 PCL 层内激发出光生载流子. 酞菁颜料含量的多少, 对光导器件的光电性能将产生很大的影响. 图 3 表示使用 MOPc、DEH 和成膜剂PC 制成的单层有机光导器件, 在负性充放电、白光光源条件下, 通过测试光导器件的光电特性曲线计算出的器件半衰曝光量与酞菁颜料质量分数的关系. 由此图可以看出, 半衰曝光量($E_{1/2}$)值随着酞菁颜料质量分数的增加而减小, 即光导器件感光度随酞菁量

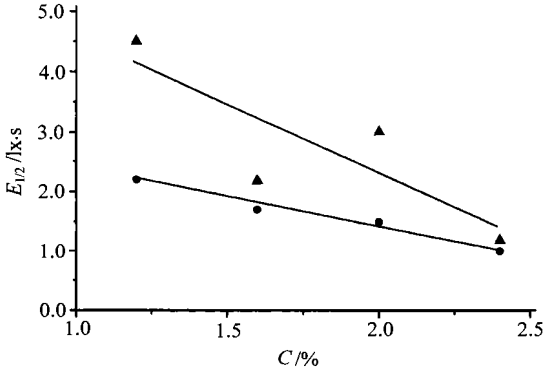


图 3　光导器件灵敏度与酞菁质量分数的关系

Relation between sensitivity of photoconductor and concentration of MOPc

●: TiOPc, ▲: VOPc

的增加而增加. 总体来说, 用 TiOPc 作为载流子产生材料比使用 VOPc 的感光度高. 对用 TiOPc 作为载流子产生材料时, 器件的半衰曝光量最低达到了 1. 2 lx·s. 使用成膜剂 PVB、PS 制作的光导器件也显示了同样的趋势.

2. 3 曝光光源

酞菁颜料的光谱吸收范围通常在 600—800 nm, 因此激光打印机采用 780 nm 的激光作为光源. 静电复印机一般使用双偶氮类化合物, 光源为以 550 nm 为主的白光. 本研究以激光打印机常用的载流子产生材料金属酞菁化合物和载流子传输材料腙类化合物相混合并分散在成膜剂溶液中. 制作的单层有机光导器件, 对 550 nm、780 nm 和白光光源均有一定的光电导性能. 表2 为在以上 3 种光源对 TiOPc/ DEH/ PC 组成的单层光导器件进行测试的光电性能指标. 从表 2 可以看出, 半衰曝光量数值以白光做光源时最小, 即器件感光度最高. 暗衰速度、残余电位也是在白光光源下最低. 在 550 nm 和 780 nm 光源条件下, 感光度反而相对降低. 暗衰速度和残余电位值也比白光光源大. 这说明单层有机光导器件见光后, 载流子的产生和传输机理与功能分离型多层结构相比有所不同. 其原因还有待进一步探讨.

表 **2** 不同光源下单层光导器件的性能参数

Characteristics of single-layer photoconductor at various light source

充电极性	光源	饱和电位/ V	半衰曝光量/ lx·s	暗衰/ s	残余电位/ V
负电	550 nm	1760	2. 1	176	200
	780 nm	1580	4. 0	160	300
	白光	1480	1. 6	77	140
正电	550 nm	950	1. 9	93	140
	780 nm	1220	3. 0	143	160
	白光	1080	1. 0	93	140

2. 4 充电极性

功能分离型多层结构的有机光导鼓一般只适于单一充电方式. 用于静电复印机和激光打印机的光导鼓通常为负性充放电方式. 目前也有个别商家的激光打印机采用正性充放电方式. 本研究制作的单层有机光导器件可进行正、负两种极性的充放电, 而且在两种条件下, 光导器件都显示出良好的光电性能. 表3给出TiOPc/ DEH/ PC组分单层有机

表 **3** TiOPc/ DEH/ PC 组分单层光导器件光电性能

Characteristics of single-layer photoconductor at various concentrations of TiOPc

充电极性	TiOPc/ %	充电电位/ V	半衰曝光量/ lx·s	暗衰/ s	残余电位/ V
负电	1. 2	1120	2. 2	146	180
	1. 6	1840	1. 7	125	200
	2. 0	1740	1. 5	186	210
	2. 4	1680	1. 0	120	180
正电	1. 2	940	2. 0	69	140
	1. 6	1120	1. 2	140	100
	2. 0	880	1. 4	146	100
	2. 4	–	–	–	–

光导器件, 在不同的 TiOPc 质量分数下以白光做曝光光源时的性能参数. 图 4 表示光导器件在正、负性充放电条件下的半衰曝光量. 由此图可以看出, 此单层有机光导器件在正、负性充放电条件下, 都具有较高的感光度. 饱和电位、暗衰速度、残余电位等性能指标也能达到一定的要求. 而且, 在相同条件下, 正性充放电的各项性能指标均优于负性充放电.

2.5　单层有机光导器件光导机理的探讨

单层有机光导器件在结构上与功能分离型不同, 两者的光电导机理也不同. 对由高分子成膜剂(PVK) 与 TNF 混合形成的电荷转移复合物, 由于电荷转移复合物见光后具有传输电子的功能, 因此, 这类光导器件具有一定的光电导性. 但器件灵敏度等性能较差, 不能满足实际使用要求. 利用载流子产生材料和空穴传输材料相混合, 并加入电子传输材料 TNF 制作的单层光导器件, 由于光导层内同时含有电子、空穴两类传输物质, 因此, 这类光导器件可以进行正、负性充放电也比较容易理解. 本文制作的单层有机光导器件, 光导层内只含有载流子产生材料(MOPc) 和空穴传输材料(DEH), 但却能进行正性和负性充放电. 因此, 光导机理与其它类型应有所不同. Kubo 等[4] 将酞菁颜料粒子分散在成膜剂溶液中制作成光导器件, 并测试器件的电性能, 证实了酞菁颜料具有一定的电子传输性能. 因此, MOPc/ DEH 双组分单层光导器件的光电导机理可做如下解释. 如图 5 所示, 假设 MOPc 与 DEH 均匀混合分散在 PCL 内, 形成某种传输通道. 对光导器件进行充电后, 形成强电场. 器件见光后, MOPc 形成 $MOPc^{+}-\bar{e}$ 离子对, DEH 也产生出空穴(带正电) 和负离子, 在电场的作用下, 分别向带相反电荷的表面移动而被中和, 完成电荷的转移. 图 3、图 4 实验结果表明, 光导器件的感光度随 MOPc 质量分数的增加而增高, 这从一个方面也证明了存在这种电荷转移机理. 高分子成膜剂的有机基团对器件的电荷

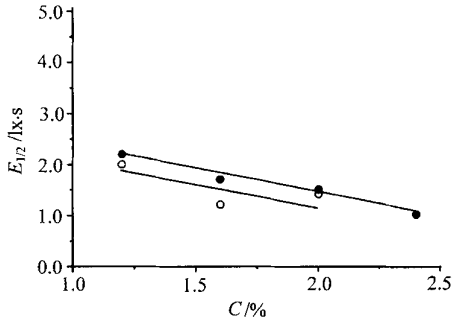


图 **4**　不同充放电极性下单层光导器件的灵敏度与酞菁含量的关系

●: 负性充放电; ○: 正性充放电

Concentration dependence of senitivity for single-layer photoconductor

●: n-type, ○: p-type

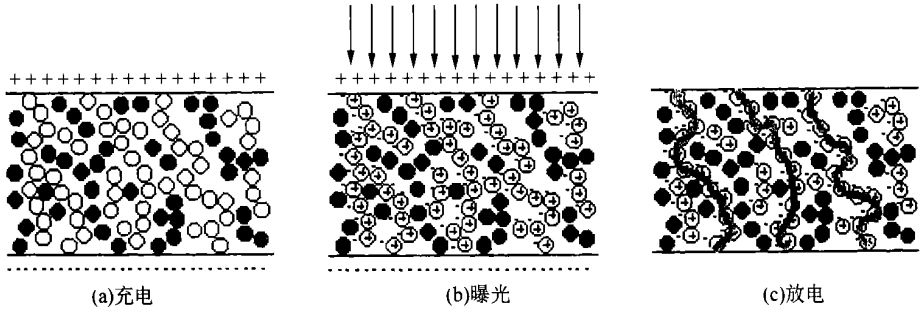


图 **5**　单层有机光导器件电荷传输示意图

Schematic diagram of carrier transport for single-layer photoconductor

●: DEH, ○: MOPc

传输性能也有一定的影响, 由表 1 可知, 使用 PVB 和 PC 作成膜剂比 PS 的光电性能好. 这是由于 PVB 和 PC 分子链中含有的 C= O 基团有利于酞菁粒子激发出 $MoPc^{+}-e^{-}$ 离子对, 表观上提高了电荷产生效率的缘故.

3 结论

通过制作单层有机光导器件以及对光导器件各项光电性能指标进行测试的结果, 可得出如下结论:

1) 使用功能分离型常用的有机光导材料金属酞菁化合物和腙类化合物可以制作单层有机光导器件.

2) 单层有机光导器件以可见光作光源时其各项光电性能指标最佳, 且能满足静电复印机、激光打印机用有机光导鼓的使用要求.

3) 单层有机光导器件既可进行正性充放电, 又可进行负性充放电, 可拓宽其应用领域.

4) 单层有机光导器件简化了涂布工艺, 可大大降低生产成本.

参考文献:

[1] Paul M Borsenberger, David S Weiss. *Organic Photoreceptors for Imaging System*[M]. New York: Mercel Dekker, Inc., 1993.

[2] 王艳乔, 等. 激光打印技术用改性 PVK-TNF 光导材料[J]. 化学通报, 1993, **11**: 45-48.
Wang Y Q, *et al*. Modified PVK-TNF as the photoconductive material for laser printing[J], *Chemical Journal*, 1993, **11**: 45-48.

[3] 张春秀, 张伟民, 蒲嘉陵. 用 Y-TiOPc/ETM/HTM 三组分掺杂的单层结构有机光导体[J]. 感光科学与光化学, 1998, **16**(4): 343-347.
Zhang C X, Zhang W M, Pu J L. A single-layered photoreceptor doped with three components Y-TiOPc, ETM and HTM[J]. *Photographic Science And Photochemistry*, 1998, **16**(4): 343-347.

[4] Kubo K, Kobayashi T, Nagae S, *et al*. Photoconduction mechanism in single-layer photoconductor with metal-free phthalocyaning[J]. *J. Imag. Technol.*, 1993, **43**(3): 248-253.

PREPARATION AND PHOTO-ELECTRONIC PROPERTIES OF MOPc/DEH SINGLE-LAYER ORGANIC PHOTO-CONDUCTOR

WEI Xian-fu, DI Zhen-wen, YAN Jian-min, JIANG Ke-jian, WANG Yan-qiao, YANG Lian-ming
(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract: A single-layer organic photo-conductor consisting of MOPc and DEH was fabricated, and its parameters of photo-electronic properties was measured. As a result, the photo-conductor was sensitive to white light and can be negatively and positively charged. The photo-conductor showed very excellent photo-electronic properties. Moreover, carrier transport mechanism of the single-layer photo-conductor has been investigated.

Key words: single-layer photo-conductor; metal phthalocyanine; DEH; transport mechanism

Corresponding author: YANG Lian-ming