

工學碩士學位論文

액정을 이용한 유기 광전도체의  
전자사진 및 광전도 특성에  
관한 연구

指導教授 李 相 南

이 論文을 冊子로 印刷하여 發행할 旨을 聲明함



釜慶大學校 産業大學院

印刷工學科

金 商 國

金商國의 工學碩士 學位論文을 認准 함

2003年 6月 21日

主 審 工學博士 安 錫 出



委 員 工學博士 南 壽 龍



委 員 理學博士 李 相 南



# 목 차

목 차 .....	i
List of figures .....	iii
List of tables .....	v
Abstract .....	vi
1. 서 론 .....	1
2. 이 론 .....	3
2-1. 전자사진 화상의 형성 원리 .....	3
2-2. 유기감광체용 재료 .....	4
2-2-1. 전하생성재료(CGM) .....	5
2-2-2. 전하수송재료(CTM) .....	7
2-2-3. 광전자소자로의 응용 .....	7
2-3. 액정의 전기적 특성 .....	8
2-4. 캐리어 이동특성 .....	10
2-5. TOF법(time-of flight method) .....	12
3. 실 험 .....	15
3-1. 시료 .....	15
3-2. 시료의 제작 .....	18
3-2-1. 시료의 분산성 .....	18
3-2-2. PIDC(photo incuded discharge curve)시료의 제작 .....	18
3-2-3. TOF 시료제작 .....	19

3-3. 유기 감광체의 감광특성 측정 .....	20
3-4. TOF 측정 .....	22
3-5. CGM, CTM의 이온화 퍼텐셜 및 접촉각측정 .....	23
4. 결과 및 고찰 .....	24
4-1. 현미경에 의한 액정 분산상태의 분석 .....	24
4-2. DSC 에 의한 액정의 상변이 확인 .....	27
4-3. 박막제조법에 따른 전하수송층의 비교 .....	27
4-4. 액정에 의한 암감쇠 제어 .....	28
4-5. 액정에 의한 전자사진 특성변화 비교 .....	30
4-6. 전하 이동도 특성 .....	32
4-7. 이온화퍼텐셜측정 .....	33
4-8. 액정함유에 따른 표면에너지의 검토 .....	38
4-9. 전하이동에서의 액정에 대한 검토 .....	40
5. 결 론 .....	41
참고문헌 .....	42

## List of figures

Figure 1.	Alignment of liquid crystal by electric field. ....	8
Figure 2.	Alignment of liquid crystal compared with applied bias voltage and without bias applied. ....	10
Figure 3.	The carrier generation model in the photoconductor and hopping model in charge transport material. ....	11
Figure 4.	Schema of typical configuration TOF(time-of-flight). ....	12
Figure 5.	Wave signal acquired by time of flight method. ....	13
Figure 6.	Molecular structure of charge generation material (TiOPc). ....	15
Figure 7.	Absorbance of TiOPc on the wavelength. ....	16
Figure 8.	Molecular structure of charge transport material. ....	16
Figure 9.	Molecular structure of liquid crystal. ....	17
Figure 10.	Molecular structure of polymer (PVB; polyvinylbutyral). ....	17
Figure 11.	Structure of TOF sample fabrication. ....	20
Figure 12.	Schematic diagram for photo-induced discharge curve measurement. ....	20
Figure 13.	Charge and discharge of Xerographic plate. ....	21
Figure 14.	Configuration of TOF(time of flight) measurement system. ....	22
Figure 15.	Schemata of non-dispersive curve. ....	23
Figure 16.	Typical non-dispersive curve measured in TOF system. ....	23
Figure 17.	Microscopy image of the charge transport layer compared with coating condition ....	24
Figure 18.	PL micrograph of doped LC compared with the angle of polarizer. ....	25
Figure 19.	PL micrograph of undoped LC compared with the angle of polarizer. ....	26
Figure 20.	DSC curves of photoreceptors with variable CTL. ....	27

Figure 21. Side view of CGL fabricated with evaporate deposition and spin coated by SEM. ....	28
Figure 22. Photo-induced discharge curves of the organic photoreceptor doped with LC and without LC. (PVB polymer). ....	29
Figure 23. Photo-induced discharge curves of the organic photoreceptor doped with LC and without LC. (PC polymer). ....	29
Figure 24. The contrast is obtained from the difference of dark decay curve and PIDC. ....	31
Figure 25. The field dependence of the hole mobility. ....	32
Figure 26. Cyclic voltammograms of the oxidation of CT502 films on Pt in 0.1M solution of TBAP in acetonitrile. ....	33
Figure 27. Cyclic voltammograms of the reduction of CT502 films on Pt in 0.1M solution of TBAP in acetonitrile. ....	34
Figure 28. Cyclic voltammograms of the oxidation of 5CT films on Pt in 0.1M solution of TBAP in acetonitrile. ....	34
Figure 29. Cyclic voltammograms of the reduction of 5CT films on Pt in 0.1M solution of TBAP in acetonitrile. ....	35
Figure 30. Cyclic voltammograms of the oxidation of CT502:5CT 1:1 films on Pt in 0.1M solution of TBAP in acetonitrile. ...	35
Figure 31. Cyclic voltammograms of the reduction of CT502:5CT 1:1 films on Pt in 0.1M solution of TBAP in acetonitrile. ...	36
Figure 32. Carrier generation, injection and transition process compared with IP. ....	37
Figure 33. The image profiles with a contact angle analyzer. ....	39

## List of Tables

Table 1. Development history of Organic Photoconductor .....	4
Table 2. Characterization compared with Organic Photoconductor and Inorganic Photoconductor .....	5
Table 3. The Concentration Dopping rate in the Charge Generation Layer and Charge Transport Layer .....	19
Table 4. The Xerographic Characteristics of Organic Photoreceptor doped with LC .....	30
Table 5. The Xerographic Characteristics of Organic Photoreceptor doped with LC .....	31
Table 6. Electronic Parameters for CT502, 5CT and CT502/CT .....	36
Table 7. The Contact Angle Compared with Various Components of OPC .....	38

# A Study on the characterization of xerography and carrier transport in the organic photoconductor doped with liquid crystal

*Sang-KooK Kim*

Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate School of Industry,  
Pukyong National University

## Abstract

Today, an organic photoconductor is used for multi-application and made wide use of imaging material. The OPC(organic photoconductor) is discharged by light reflected from an image. In the xerography process, darkdecay, reduced contrast of xerography, is appeared before illumination. The liquid crystal materials for display have different dielectric constant of molecular direction.

In this study, the organic photoconductor is doped with liquid crystal in OPC which in order to the enhancement of darkdecay. The multi-layer photoconductor is consisted of hydrazone derivatives (CT502) doped with the nematic liquid crystal 4-phenyl-4-cyanotriphenyl(5CT) dispersed in PVB and PC as CTL(charge-carrier transport layer) and tintyl-oxophtalocyanine (TiOPc) dispersed in PVB as CGL(charge-carrier generation layer). Surface voltage and drift mobility for photoconductor were measured according to LC concentrations and polymer. Degree of dispersion was verified through microscopy. In the addition, considering the drift carrier of inter-molecular, Ionization potential was measured through cyclicvoltmetry and surface tension through contact angle.

Although the darkdecay was as LC concentration increased, but lightdecay was decreased. The more increased LC concentration, the less decreased drift mobility. At the same time, surface energy is decreased as increasement LC.

# 1. 서 론

전자사진에 대한 최근의 연구는 1938년에 C.F. Carlson과 O.Kornei에 의하여 이루어졌다. 이들은 유황을 도포한 면을 면포로 마찰시켜서 정전기를 발생시킨 다음 노광을 하여 정전상을 만들고, 그 위에 식물성 분말을 뿌려서 최초로 화상을 형성하였다.<sup>1)</sup>

또한 Selenry는 절연성 표면에 전자빔을 주사하는 방법과 방전법으로 잠상을 만든 후 현상용 분말을 뿌려서 화상을 만들었다.<sup>2)</sup> 1940년대부터 Haloid사(현재 제록스사의 전신)와 미국 육군연구소에서 활발한 연구가 진행되어 실용화된 복사기가 출시되었다. 그 후 발전을 거듭하여 사무 정보화 및 정보화 시대의 추세에 따라 화상정보의 정확하고 선명한 인쇄매체로서 전자사진법이 이용되고 있다. 이러한 비접촉 인쇄(non-impact printing)매체에 필요한 감광드럼의 소재는 광을 전기로 바꾸어 상을 형성하는 광전 소자로서 우수한 감광성, 가공성, 내쇄력 및 내열성이 요구되어 고분자 재료와 결합, 또는 혼합하여 제조된다.

현재 실용화 되고있는 전자사진 시스템 및 화상재현 시스템으로서는 PPC(plane paper copier), LBP(laser beam printer), LED(light emitting diode), LCD projector(액정광 서터프린터)등이 있다. 이러한 시스템들의 감광체로 주로 사용되고 있는 재료가 유기감광체이다. 현재에는 유기 광전도체(OPC: organic photo conductor)를 가격이 저렴하고, 재료의 설계가 용이하다는 장점을 가지고 있어 최근 전자사진용 감광체로서 활발히 연구되고 있다. 그러나 유기계 재료는 무기계 재료에 비해 낮은 전하 이동도 때문에 감도면에서 많은 문제점을 안고 있다.

유기감광체는 선택적인 빛의 조사에 의해서 생성된 광전하가 표면의 전하와 결합하여 잠상을 형성하여 현상재에 의해서 상을 형성한다. 그러나 선택적인 빛의 조사 이전 상태인 암상태에서도 전하의 이동이 발생하여 암감쇠(dark decay)가 발생되게 된다. 암감쇠는 전자사진시스템에서 콘트라스트의 저하를 발생시키는 문제점이 된다. 암감쇠를 제어할 수 있다면 전자사진시스템에서 콘트라스트의 향상 및 품질을 개선할 수 있다.

최근에 적용되는 액정성 유기감광체는 액정 자체의 전하수송특성을 통하여 이동도의 향상에 초점을 맞춰서 연구가 진행되고 있다.<sup>3~5)</sup> 최근 디스플레이에 사용

되는 액정은 강한 분극성을 지니고 있으며 낮은 구동전압과 빠른 응답성을 가지고 있다. 또한 분자 자체의 구조에서 장축방향과 수직방향의 유전상수가 다른 특징을 지니고 있다.

본 연구에서는 이러한 액정의 분자의 수직, 수평방향의 유전상수의 차이 및 전장에 의한 액정 배향성의 변화에 주목하여 액정을 이용하여 암감쇠를 제어하고, 광감쇠(light decay)시에는 전장방향에 따른 액정 배향을 통해 전하의 이동을 도울 가능성에 주목 하였다. 고분자내에 액정을 분산하는 PDLC(polymer dispersed liquid crystal)법<sup>6)</sup>에 착안하여 유기 광전도체의 고분자내에 액정을 분산시켜 액정의 배향에 따른 유전상수의 변화에 의한 광전도체의 암감쇠 특성의 변화와 콘트라스트의 변화와 직접적인 전하의 이동도를 측정하여 액정의 분산에 따른 전자사진 특성변화를 조사하고자 하였다.

적층형 유기 광전도체의 제작방법으로서는 레이저 프린터로도 사용되는 광전하 발생재료(CGM; charge generation material)로 양자수율이 우수한 티타닐옥소프탈로시아닌(TiOPc; tintyloxophthalocyanine)을 사용하고, 전하수송재료(CTM : charge transport material)로서 hyrazone계 물질과 액정 물질을 PVB (polyvinylbutyral) 와 PC(polycarbonate)에 분산시켜 사용하였다. 이때 편광 현미경 및 DSC(differential scanning calorimeter) 측정을 통하여 액정의 분산, 표면상태와 상변이를 확인하고, PIDC(photo-induced discharge curve)법을 이용하여 전자사진 특성, TOF(time of flight)법을 사용하여 그 이동도의 경향을 검토하였다. 또한 cyclic voltammetry 에 의해서 이온화퍼텐셜(ionization potential : IP)을 측정하여 액정이 광에 의해 생성된 전하의 이동에 영향과 접촉각 측정을 통하여 표면에너지에 대해서 검토하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 전자사진 화상의 형성 원리

일반적으로 전자사진의 화상형성 원리는 광도전체 표면에 정전기에 의해 광화상 정보의 정전잠상을 형성하고, 토너(toner)입자에 의해서 가시화하는 것이다.

첫째, 대전단계에서는 광전도체 표면위에 코로나(corona)대전에 의해서 전하가 축적되게 된다.

둘째, 노광단계에서는 원고에서 반사된 광학적인 상으로 광전도체를 노광하여 정전잠상을 만든다. 대전시킨 후 노광함으로써 캐리어 발생층에서 전자-정공의 커플(couple)이 만들어지고 코로나 방전에 의해서 생긴 전기장으로 인해 전자-정공의 커플이 분리된다. 정(+전하로 대전된 감광체의 표면 쪽으로는 전자가 이동하고, 부(-전하로 대전된 기관 쪽으로는 정공이 이동하여 표면의 전하를 중화시켜서 정전잠상을 형성하게 된다.

셋째, 현상단계에서는 형성된 잠상에 착색, 대전된 토너 분말을 집속시켜 가시상을 만든다.

넷째, 전이 단계에서는 다시 코로나 대전에 의하여 종이 표면에 더욱 강력한 전하를 대전시켜 광전도체 표면의 토너입자를 종이에 전이시킨다.

다섯째, 정착단계에서는 종이에 전이된 토너를 열과 압력에 의해서 정착시킨다.

여섯째, 클리닝(cleaning) 과정에서는 광전도체 표면에 잔류하고 있는 토너를 제거한다.

일곱째, 이레이징(erasing)과정에서는 분리된 전자-정공의 일부가 감광체 표면으로 이동하는 도중에 내부에 포획되어 공간전하로 남게 되므로, 이러한 잔류 전하를 없애기 위해서 소거 노광을 한다.

이러한 전자사진의 화상형성 과정을 통하여 우수한 재현화상을 얻기 위해서는 감광체의 성능이 매우 중요하며, 다음과 같은 조건을 갖추어야한다.<sup>7)</sup>

- ① 초기표면전위가 높을 것
- ② 암감쇠 시정수가 적을 것
- ③ 광감쇠 속도가 빠를 것
- ④ 잔류 전위가 낮을 것

- ⑤ 광감쇠의 파장의존성이 있을 것
- ⑥ 내쇄성이 있을 것

**2-2. 유기감광체용 재료**

1940년대부터 안트라센을 이용한 OPC가 특허화 된 이후 1950년대에 들어 다양한 폴리비닐 카르바졸 (polyvinylcarbazole-trinitrofluorenone:PVCz-TNF) 가 OPC 특허로 출원되었고 착제형을 비롯하여 1960년대부터 OPC 개발이 본격화 되었다. 특히 전하생성물질을 높은 농도로 고분자 수지내에 도입할수 있게 되면서 전하 생성층과 전하 수송층이 분리되어있는 적층형 OPC가 개발되었으며, 감광체의 성능이 무기계보다 비약적으로 발전되고 있다. 현재까지 적층형이 주류이나 1990년경부터 단층형 OPC의 실용화 움직임이 일어나고 있다.<sup>8)</sup>

Table 1은 유기감광체의 발전의 역사를 나타내었다.

Table 1. Development history of Organic Photoconductor

1960	● Study for OPC development
1970	● Discovering of PVCz-TNF system ● Conductors used some PVCz systems ● Double layer conductor used PVCz/Se systems ● Use of CGL/CTL double layer
1980	● Negatively double layer OPC
1990	● Positively single layer OPC ● Digital single layer conductor

전하생성물질과 전하수송물질이 혼합되어있는 단층형의 경우 캐리어가 정인 소재가 유리하다. 단층형의 장점으로서는 생산단가가 낮지만 단점으로 재료선별이 쉽지 않다. 적층형의 장점으로는 고감도이며 재료선별이 쉽지만 단점으로 생산단가가 높다. OPC의 경우 생산성, 화학안정이 요구되므로 단층형 OPC가 계속연구의 대상이 되고 있다.

실용화된 전자사진 감광체는 비정질셀렌의 합금계를 포함한 비정질 Chalcogenide 계 재료, Zn, CdO 등 II-IV 족 무기 화합물 재료, 유기 저분자 화합물이 수지내에 분산되어 있는 유기 감광체, 비정질 실리콘계등이 있다. 특히 프탈로 시아닌, 수쿠아레인(squaraine), 아조화합물(Azo compounds)과 같은 근 적외선 흡수파장을 가지는 색소를 고분자 내부에 분산시켜 제조한 유기 - 고분자 CGM은 가공이 쉽고, 저가이며 780nm 파장의 레이저에 대한 감도가 뛰어나 아날로그형 뿐만 아니라 디지털형 복사기나 프린터에 이용되어 상품화 되고 있다. Table 2에 유기 무기 감광체의 특성을 비교하였다.

Table 2. Characterizations compared with Organic Photoconductor and Inorganic Photoconductor

Characterization	Organic Photoconductor	Inorganic Photoconductor			
		Se	Cdz	ZnO	a-Si
Sensibility	○	○	○	×	◎
Spectral Characterization	◎	△	○	○	△
Life time	○	○	○	×	◎
Stability	○	×	×	◎	◎
Cost	◎	△		◎	×

◎ : best , ○ : good, △ : normal, × : bad

### 2-2-1. 전하 생성재료(CGM)

CGM은 조사광을 흡수하여 내부로부터 인가된 전압에 의해 전하를 발생시키는 소재로서 기본적으로 광원의 파장분포에 적합한 흡광특성을 가진다. CGM 에 흡수된 광은 효과적으로 전하를 발생시킬 필요가 있으며, 유기안료의 전하발생 특성은 분자간 상호작용과 결정입자의 특성에 의해 지배 받기 때문에 분자 구조 뿐만 아니라 형태학적 특성도 연구가 활발하다. OPC가 주로 사용되는 전자사진법에는 아날로그법과 디지털 방식이 있다.

아날로그 방식에는 할로겐 램프와 같은 광원을 통하여 원고에 광을 조사하고, 반사된 광이 원고의 화상정보를 렌즈에 반사시키도록 하고 직접 감광체로 노광시키는 경우도 있다. 이러한 시스템은 가시광원을 이용하기 위하여 다환축합계 안

료나 비스 아조 안료가 CGM에 사용되고 있다.

디지털 방식에는 원고로부터 반사된 광이 CCD(charge coupled device)에 읽혀지는데, 디지털 처리된 화상정보는 반도체 레이저 (발광파장 780nm등) 또는 LED (발광파장 600-750nm)를 이용하여 감광체에 노광시킨다. 따라서 CGM의 연구 대상도 근적외선 흡수안료, 특히 프탈로시아닌 중심으로 연구되고 있다. 프탈로시아닌의 연구에는 티타닐 프탈로시아닌(TiOPc)의 y 형 결정이 양자효율이 1에 가깝다는 보고가 있는 이래 TiOPc 에 관심이 집중되고 있다. 현재에는 각종 프탈로시아닌 유도체가 주목을 받고 있으며 분산성능, 가격 등의 문제를 해결하고 실용화 되고 있다.

프탈로시아닌은 가시광성 영역 및 근적외선 영역에서 높은 흡수특성을 가지는 근적외선 색소로서 광전도성, 감광특성, 광메모리특성, 열안정성이 우수하여 염료나 색소등의 착색제 이외에도 감광드럼, 태양전지, 센서 등으로서 사용되며, 기타 표시소자나 광소자에도 많은 응용에 기대되고 있다. 특히 전자사진방식을 이용한 레이저 빔 프린터 와 칼라프린터는 일반적으로 근적외선 반도체 레이저 (방출파장  $790 \pm 20\text{nm}$ )를 사용하므로 근적외선에 대해 충분한 감도를 가지는 감광체가 연구되어 왔다. 그 중 근적외선에 대해 충분한 감도를 가지는 전하-발생물질로서 무금속 프탈로시아닌과 금속 프탈로시아닌 (티타닐옥소 프탈로시아닌, 옥시바나듐 프탈로시아닌, 마그네슘 프탈로시아닌, 클로르알루미늄 프탈로시아닌, 클로르-인듐 프탈로시아닌, 클로르갈륨 프탈로시아닌)등이 많이 연구되고 있다. 이 중 무금속 프탈로시아닌과 티타닐옥소 프탈로시아닌이 실용화되어 있으며, 특히 티타닐옥소 프탈로시아닌이 더 우수한것으로 알려져 있다.

그러나 티타닐옥소프탈로시아닌은 원가가 비싸고 자체가 유기 용매에 잘 녹지 않기 때문에 고순도 제조법, 가공성 향상등을 위한 연구가 계속 진행되고 있다. 티타닐옥소 프탈로시아닌은 1,2-dicyanobenzene (DCNB),  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  로부터 1-chloronaphthalene 과 같이 높은 비점의 유기용매를 사용하여 반응온도는 120℃ 이상 300℃ 이하에서 제조된다. 최근에는 티타닐옥소 프탈로시아닌의 합성에서 순도를 높이거나 결정성이 좋은 소재를 개발하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 그러나 단분자 TiOPc 는 유기용매에 불용성 이므로 감광 박막 제조시 승화 또는 증착장치를 이용하거나 혹은 결합고분자를 함께 사용하여 바코딩등의

방법으로 감광박막을 제조해야한다. 이때 승화 또는 증착장치는 고가이고 이 경우 대면적의 감광박막도포가 불가능한 문제점이 있다.

### 2-2-2. 전하수송재료(CTM)

OPC용 정공수송재료는 분자내에서 정공(hole)을 수송할 수 있도록 electron donating group 으로 이루어진 화합물로서 방향족 하이드라존 유도체, 방향족 아민계, 스틸벤유도체가 대표적으로 이용되고 있다.

고기능 HTM(hole transport material)을 설계하기 위해서는 HTM 분자중에 전하수송이 가능하도록 전자 공액기를 길게 하고, 정공 최소 구조 단위를 분자중심에 있도록 하고, 인접 분자간에 특별한 trap을 형성하지 않도록 하는것이다. 이러한 지침을 바탕으로 다양한 아릴 벤지딘(allyl benzidine) 유도체와 페닐렌 디아민(phenylenediamine)유도체가 개발되고 실용화 되었다. CTM의 정공운송 drift 이동도는 종래의  $10^7 \sim 10^6 \text{ cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$  에서부터  $10^5 \sim 10^4 \text{ cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$  로 비약적으로 향상되었다. 현재 HTM 분자 전체에  $\pi$  공액 기가 conjugated 되어있고 다관능화가 중요하게 되었는데 향후 전하 수송 효율을 높이는 것이 중요한 과제로 남아 있다. 또한 이러한 재료들은 EL(electronic luminescent)에서도 HTM으로 사용되고 있다.

ETM(electron transport material)은 그 전자를 수송할 수 있도록 분자내에 전자받개 그룹(electron accepting group)를 가진다. 적층형 중 CTM을 HTM으로 한 경우와 ETM으로 변화시키는 경우로 구분된다. 감광체중 발생된 전자를 효율적으로 수송할 수 있는 ETM 개발을 위한 연구가 진행되고 있다.

### 2-2-3. 광전자소자의 응용

광전자 기능을 가지는 OPC 재료는 분자의 구조를 바꾸어 줌에 따라 특성조절이 용이 하므로 광-전기, 전기-광, 광-광 변환기능을 이용하는 광전자소자 응용이 기대되고 있다. 이러한 소자 중에 유기 EL 소자, 광굴절소자, 광전신호처리소자, 태양전지, 광센서 등이 있으며 이중 유기 EL 소자의 실용화를 위한 연구가 가장 많이 진행되고 있다. 유기 EL 소자는 전기에 의해 발생된 전자와 정공이 발광층에서 만나 빛을 발생시키는 소자로서 정공수송층과 전하수송층을 함유하므로 앞에

서 언급된 OPC 재료를 응용하고 있다. 또한 현재에는 fullorene ( $C_{60}$ ) 유도체를 이용하여 현재 주목받고 있는 디지털 카메라에 사용되는 CCD, CMOS(complementary-metal-oxide-semiconductor)를 대체할 유기광센서의 전하수송체로서도 각광받고 있다.<sup>9)</sup>

### 2-3. 액정의 전기적 특성

액정이 전기장에 인가 되었을 때 서로 다른 종류의 분자들은 서로 다른 힘들을 경험하게 된다. 분자가 양으로 대전된 경우는 전기장과 같은 방향으로 음인 경우 전기장과 반대방향으로 힘을 받게 된다. 이 힘은 그 두 가지 방향들 중 하나를 따라서 분자들을 움직이려하는 경향이 있다. 대부분의 액정 분자들은 중성원자로 이루어져 있기 때문에 대전되어 있지 않다. 그러나 때때로 분자를 이루는 원자들 사이의 결합은 적은 양으로 한 부분을 +으로, 다른 부분은 같은 양으로 약간 -를 만든다. 이렇게 양전하와 음전하가 조금 분리된 것을 영구전기 쌍극자(permanent electric dipole)라고 한다. 전기장이 인가되지 않으면 비록 액정의 방향 질서도가 존재한다 할지라도 액정 분자상의 영구 전기 쌍극자는 정렬되지 않는다. Figure 1에서 전기장이 인가되면 분자의 대전된 부분들은 서로 반대의 힘을 받게 되고 하나의 분자에 작용하는 그 두 가지 힘들은 분자를 한 방향으로 움직이도록 하는 것이 아니라 (a), (b)와 같이 +과 -의 부분들이 전기장과 나란히 정렬할 때까지 분자를 회전시킨다.

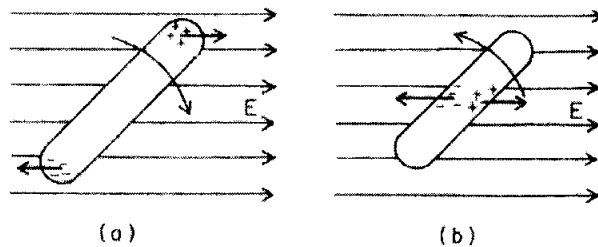


Figure 1. Alignment of liquid crystal by electric field

분자 내에서 전하의 분리가 특정한 방향으로 정렬하려는 힘이 증가되기 때문이다. 영구 쌍극자 외에 전기장이 모든 원자의 전하(+의 핵들과 -의 전자들)에 힘을

가하기 때문에 전기장에 의해 +의 전하들은 어떠한 방향으로, -의 전하들은 또 다른 (반대)방향으로 약간 이동이 가능해진다. 이것이 전기 쌍극자를 만들게 되지만 전기장이 있을 때 만 존재한다. 이것을 유도 전기 쌍극자(induced electric dipole)라 부르며 영구 쌍극자에 비해 훨씬 약하다. 그러나 유도 전기 쌍극자는 전기장 내에서 영구 전기 쌍극자와 마찬가지로의 힘을 받게 되고 따라서 분자의 양과 음의 부분들이 전기장을 따라 정렬한다. 일반적으로 액정 분자들은 장축에 평행하거나 수직인 방향으로 영구 혹은 유기 전기 쌍극자를 보유할 수 있다. 액정 분자에 걸리는 전기장이 크면 클수록, 액정분자의 전기 분극도 커진다. 전기장의 세기에 대한 전기분극의 정도는 상수지만, 전기장이 그 방향자에 수평으로 인가된 경우와 수직으로 인가된 경우는 다르다.<sup>10)</sup>

액정분자는 Figure 1(a)와같이 가늘고 긴 타원형으로서 분자축(장축)방향으로 유전율 $\epsilon_{\parallel}$ , 과 그것의 수직방향의 유전율  $\epsilon_{\perp}$  이라고 하면  $\epsilon_{\parallel} \neq \epsilon_{\perp}$  유전이방성(dielectric anisotropy)에 있다고 한다. 부호를 붙여서  $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp} \rightarrow$  유전이방성이 + 라고 하며,  $\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp} \rightarrow$  유전이방성이 - 라고 한다.<sup>11)</sup>

이러한 원리를 이용하여 초기의 액정 디스플레이에서는 전압이 인가되어지면 유전이방성이 + 이면 분자축은 전장방향으로 배향하고, - 이면 분자축은 전장방향에 수직으로 배향한다. 가늘고 긴 타원체에서는 일반적으로 유전이방성은 + 이지만, 분자축의 수직에 있는 극성기에 의한 전기적 모멘트(moment)가 발생할 때 유전이방성은 -로 될 수 있다. 유전이방성이 +인 경우 높은 전압이 인가 되었을때 동적산란모드라고 하는 현상이 일어나며 액정막은 불투명하게 된다. 디스플레이에 사용되는 투명전극이 부착되어 있는 통상의 ITO 유리에 전압을 인가하면 전하가 주입되게 되고, 그 결과 전하를 받은 액정분자는 이온으로서 전장에 끌려서 흘러간다. 즉, 이온들의 이동도는 이온들이 액정 분자에 장축에 대하여 평행하게 움직일 때가 장축에 수직인 방향으로 움직일 때보다 크다. 이러한 이온들의 움직임이 액정 분자들을 전기장에 평행하게 만들 수 있다.

이것을 흐름 배향(flow alignment)이라고 하며, Helfrich 가 모델을 이용하여 계산하고 Carr 가 마이크로파에 의한 유전율측정으로 확인했다. 이와 같은 현상은 분자축이 흐름에 평행으로 배향하는 것이 직교하는 것 보다 이온의 흐름에 있어서 흘러가기 쉽다는 것이며 이것이 전기전도도의 이방성에 관계된다. 유전이방성이

+의 액정은 전압을 가했을 때 유전이방성에 의한 배향효과와 전류에 의한 배향효과가 역 토크(torque)를 생성하여 경합한다.

액정은 장거리 상호작용에 따라서 집단배향하려고 하기 때문에 약한 전장에서는 Figure 2와 같이 우선 정상상태가 되지만 약 5V 정도에서는 윌리엄 도메인이 형성되고 더욱 전압을 높이면 (c)와 같은 산란상태가 일어난다.

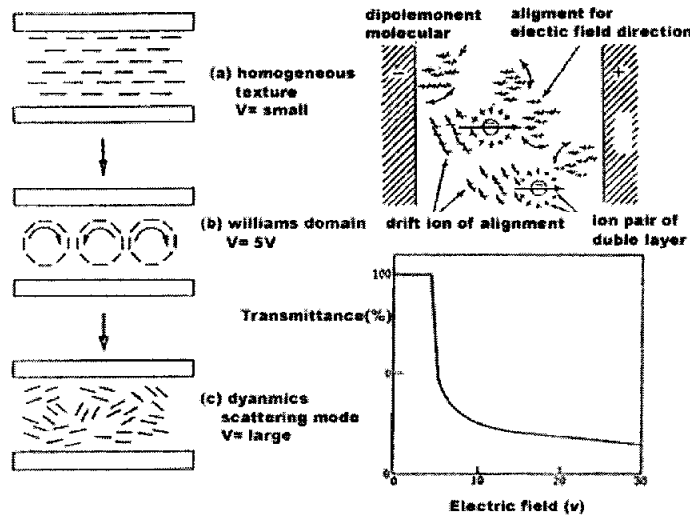


Figure 2. Alignment of liquid crystal compared with applied bias voltage and without bias applied.

#### 2-4. 캐리어 이동특성

광전도성은 생성된 캐리어가 얼마나 높은 효율로서 물질 중으로 수송하는지에 따라 좌우 된다. 캐리어의 이동 모델로서는 band 모델과 hopping 모델이 있다. Band 모델에서는 전자, 정공의 캐리어는 각각 결정전체에 전개된 궤도인 전도체, 가전자대 중의 결정격자의 진동과 충돌하면서 자유롭게 운동하고  $\mu$ 의 값은 크며 온도상승과 함께 작게 된다. Hopping 모델에서는 열적 활성화를 수반하는 hopping과 분자성 결정에 대해서 제출되어지고 있는 small polaron 이론에 근거를 둔 hopping 등이 있다. 분자성 결정과 분자배열이 불규칙한 비정형 고체사이에서는 캐리어 이동 현상이 다르다. 고분자를 함유하는 분자배열이 불규칙한 비

정형 고체계에서 전자 및 정공 carrier 이동은 각각 분자의 anion radical 및 cation radical 의 상태를 분자에서 분자로 이동하여, 외부 전장하에서 전자가 각각 최저 공분자 궤도, 최고 피점분자궤도를 포획(trapping) 비포획(ditrapping, 열석활성화를 수반)하는 과정을 포함하는 hopping 기구에 의해 이동하는 것으로 생각되어진다. 비정성 고체계의 캐리어 이동현상에 관해 지금까지 알려져 있는 특성은 다음과 같다.<sup>12)</sup> 우선 캐리어 수송은 CTM 분자사이의 hopping에 의해서 발생하며, 과도광전류파형은 분산형이고, 각 분자에서의 hopping 확률이 높은 분포를 가정한 Scher-Montroll 이론에서 설명 가능하다. 그리고 이동도는 높은 전장의 의존성을 가지는 특징이 있다.

Figure 3(a)는 CGM에서의 전하생성과정을 (b)는 CTM의 hopping 전도에 의한 이동과정을 나타내었으며, 이동과정은 분자간의 이동뿐만 아니라 분자 내에서의 이동도 특성에 관여한다.

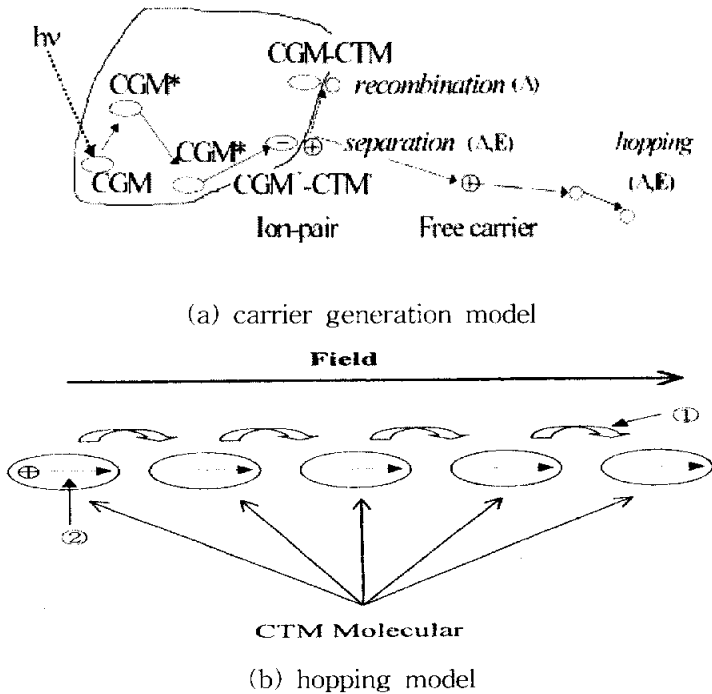


Figure 3. The carrier generation model in the photoconductor and hopping model in charge transport material.

이들의 이동특성을 향상시키는 것으로 CTM 분자내에 hopping site 와 이웃하는 관능기(aminophenyl기 등)를 많이 가지는 것, 분자내의  $\pi$ 전자를 될 수 있는 한 비국재화 시킬 수 있는 것 등이 중요하다. 분자 단독의 성능향상은 이 두 점에서 나타나지만, 분자사이에서의 상호작용에 의한 성능저하에도 주의하여야 한다.

## 2-5. TOF 법 (time-of flight method)

전도율을 결정하는 이동도의 측정은 전기전도 기구를 이해는 것에서도 대단히 중요하다. 전도율이 높은 재료에 있어서는 홀 효과 측정에서 이동도가 평가 가능하지만, 절연성 고분자와 같은 전도율이 높지 않은 경우는 주행시간법으로 측정을 행하고 있다.<sup>13)</sup>

Figure 4는 전형적인 주행시간법 측정을 표시한 장치의 개략도 이다.

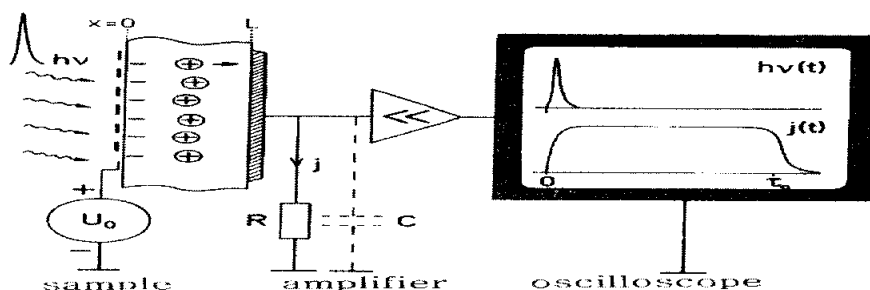


Figure 4. Schema of typical configuration TOF(time-of-flight).

시료의 양면에 전극을 가하면, 캐리어 여기를 광에서 행한 경우는 광이 투과하도록 가능한 한 얇은 전극 또는 투명전극 (indium-tin-oxide; ITO 또는 NESA; 투명안막 등을 유리 기판 상에 부착한 것)을 한 전극으로 해서, 단일방향은 금속 증착막 등의 전극 배치를 한다. 주행시간법의 측정에서는 여러 가지 형태가 있지만, 통상은 시료를  $10^6$  torr 정도의 cryostat에 넣어서, 펄스 여기 광원과 전자선 펄스 등을 조사해서 사용한다. Figure 5 (c)와 같이, 시료에 대해서 흡수 계수가 큰 파장을 가진 펄스광, 또는 비교적 저에너지(+수keV)의 전자선 펄스를 조사하면, 시료 중에 조사 측 전극 근방에 정·부의 캐리어가 생성되어지고, bias 전압

에 의해서 각 캐리어가 시료 중을 이동한다. 이 때, 캐리어의 이동과 함께 외부 회로에 전류가 흐르기 때문에 미소 전류의 경우는 필요에 따라서 증폭하고, 오실로스코프 또는 트라젠레코더 등으로 관측 한다.

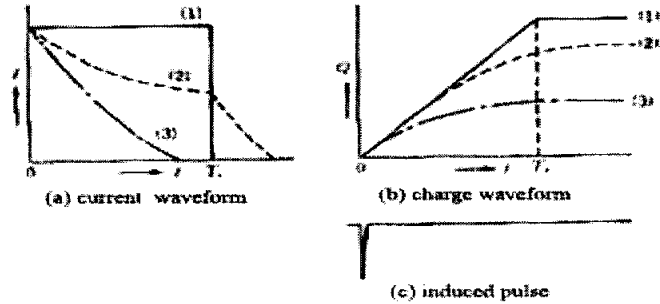


Figure 5. Wave signal acquired by time of flight method.

(1) ideal case (2) this case is doping or charge carrier of recombination does not exist (3) this case is doping or charge carrier of recombination exist.

외부 회로의 저항이 적은 경우, 신호는 Figure 5(a)와 같이 전류( $I$ )로 해서 관측 되어지지만 이상적으로는 어떤 시간 과도시간( $T_r$ ) 또는 일정의 전류가 흘러서 과도시간 이후 전류는 0으로 된다.

이 과도시간  $T_r$ 은 캐리어가 전극 사이를 전장에 의해 이동한 시간(주행시간)이다. 실제의 시료에서는 캐리어의 trap에 의한 영향 때문에, Figure 5(a)의 (2)(3)과 같이 파형이 꽤 무디어져 가지만 과도시간을 구할 수 있다. 또 외부 회로 저항이 큰 경우는 전류가 적분 되어서 전하( $Q$ )곡선으로부터 Figure 5(b)와 같이 굴곡 점에서부터 캐리어의 전극 주행시간이 구해진다.

캐리어 트랩효과에 의해 전류 파형에 명확한 굴곡점이 보여지게 되는 경우는 전류와 시간의 양대수 plot를 행하면 굴곡점이 명확하게 되는 경우가 있다. 이것은 Scher 과 Montroll에 의해서 유도된 분산형 전도 이론을 기초로 하여 이용되어지는 것으로 된 데이터 처리법이 있다. 이 굴곡점은 여러 종류의 속도를 가진 캐리어가 트랩 효과에 의해서 분산하고, 그 경우에 있어 앞쪽의 비교적 빠른 캐리어가 대향 전극으로 도달한 시간으로 해석 할 수 있다. 이 주행시간 과도시간

은 전극간 거리에 비례해서, Figure 5 의 예와 같이 전압에 반비례 한다. 어느 방법이나 주행시간 과도시간이 구해지면 다음 식(1)에 의해 이동도  $\mu$ 가 간단하게 계산 가능하다.

$$\mu = \frac{d^2}{V \cdot T_r} \quad (1)$$

여기서  $d$ 는 시료의 두께,  $V$ 는 인가전장강도,  $T_r$ 은 과도 시간이다.

조사축의 전극의 극성과 역부호의 캐리어가 시료내를 대향전극으로 향하고 이동하기 때문에 bias 전압의 극성의 변화에 의해서, 캐리어 종류를 결정할 수 있다. 캐리어를 여기한 펄스 광원은 시료의 금지대 폭에 대응하여 선택하면 좋지만, 질소 레이저, YAG 레이저, 색소 레이저, flash lamp 등이 자주 이용되고 있고, 펄스 폭은 수 ns ~ 수  $\mu$ s 가 사용된다.

### 3. 실험

#### 3-1. 시료

본 실험에서 사용한 적층형 유기 감광체는 전하생성물질로서 tityloxo-phtalocyanine(TiOPc, Toyo ink)를 사용하였으며, 전하수송제로서 p-(N,N-diphenylamino)benzaldehyde N', N'-diphenylhydrazone (CT502, Fuji Film)을 사용하였다. 그리고 암감쇠 제어를 위한 액정으로서는 4-phentyl-4- cyanotriphenyl (5CT, Merck)를 사용하였다. 이들의 구조식은 Figure 6, 8, 9, 10 에 나타내었다. 전하생성층과 전하수송층의 폴리머 바인더로서는 polyvinylbutyral (PVB B 30HH, Clariant GmbH)와 polycarbonat(PC Z 200)을 사용하였다. Figure 7은 TiOPc 의 흡수스펙트럼을 나타내고 있다.

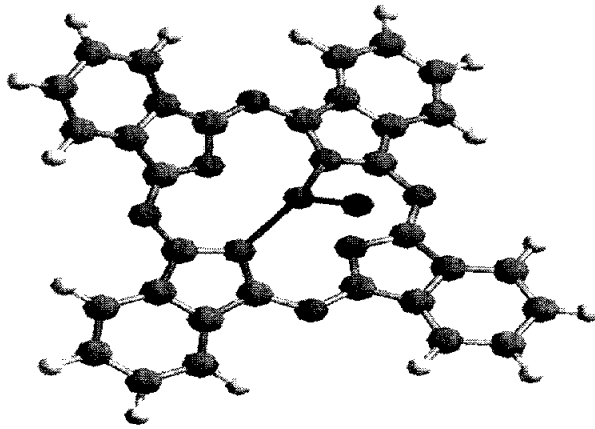


Figure 6. Molecular structure of charge generation material (TiOPc).

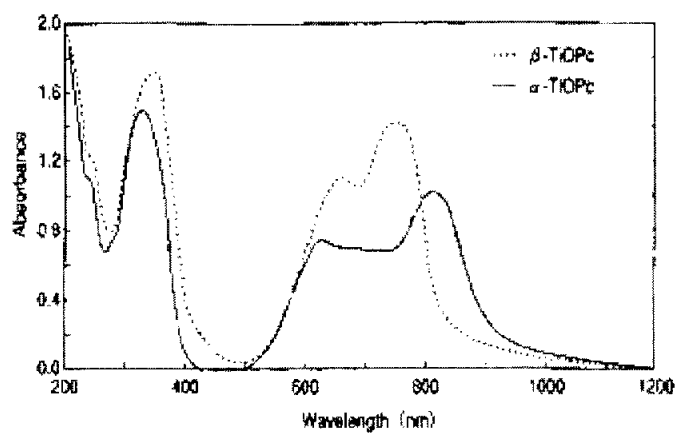


Figure 7. Absorbance of TiOPc on the wavelength.

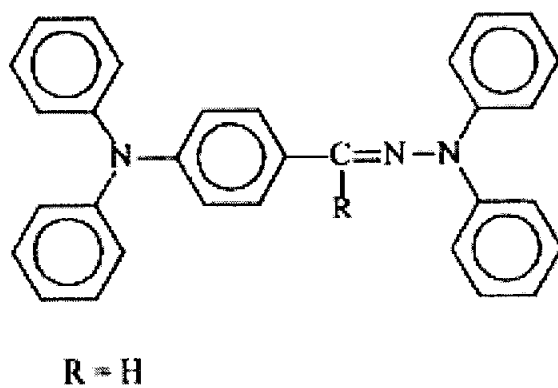
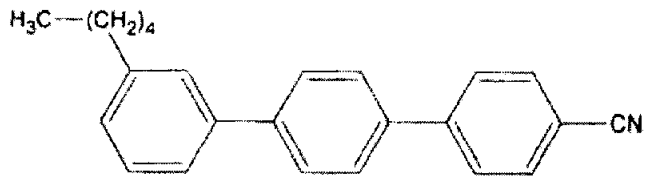


Figure 8. Molecular structure of charge transport material.



**5CT (4-phentyl-4'-cyanotriphenyl)**

Figure 9. Molecular structure of liquid crystal.

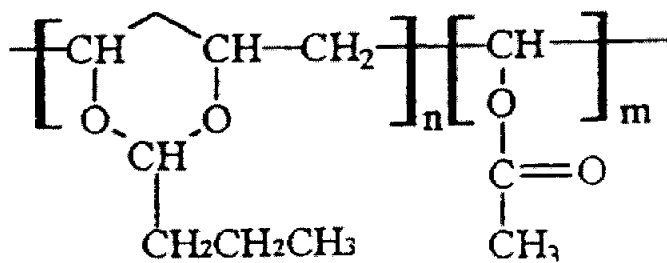


Figure 10. Molecular structure of polymer (PVB; polyvinylbutyral).

### 3-2. 시료의 제작

#### 3-2-1. 시료의 분산성

본 실험에서 액정의 분산이 상당히 중요한 부분을 차지하기 때문에 시료의 분산성에 대해 깊이 고려할 필요가 있었다. 유기 감광체의 선행 연구에서 사용되어진 용제를 사용하여 액정을 용해 했을 때 액정의 상호작용으로 인하여 분산이 되지 않는 문제가 발생했다. 유기 광전도체 자체에도 전하생성층위에 전하수송층을 도포할 때 수분의 영향으로 인하여 표면이 불투명한 흰색 막으로 덮혀지는 경우가 있었고 현미경으로 수분입자를 확인 할 수 있었다.

적절한 습도조건에서 실험을 진행하여 전하수송층 표면의 수분을 제거 할 수 있었다. 또한 액정의 분산문제를 해결하기 위하여 용제로서 chloroform, tetrahydrofuran, dichloroethane, dichloromethane, trichloroethane, 등을 사용하여 PC, PVB에 분산하여 그 분산성을 확인 하였다. PDLC(polymer dispersed liquid crystal)제작법에서 SIPS(solvent induced phase separation)법<sup>6)</sup>은 용제의 증발 속도를 이용 하여 고분자내에 액정을 분산시키는 방법이다. 용제는 고분자와 액정의 용해성 문제와 증발속도를 고려하여 chloroform를 사용하였다. 분산성을 관찰하기 위해 현미경을 통해 CTL 표면을 관찰하였다. 슬라이드글라스상에 CTM을 얇게 도포한 투과형 시료와 PIDC측정에 사용된 반사 시료의 표면을 측정하였다. CCD가 부착되어있는 투과, 반사형가능한 OLYMPUS BX-62를 사용하여 1000배의 배율로 OPTIMAS 6.2로 표면상태를 분석하였다.

#### 3-2-2. PIDC 시료의 제작

PIDC 측정을 위한 시료는 PET 필름에 알루미늄이 석층되어 있는 마일라(mylar) 필름위에 전하생성층으로서는 TiOPc를 바인더로 PVB 를 dichloroethane 과 dichloromethane을 사용하여 신한초음파 분쇄기를 통해 1시간동안 분쇄 하였다. 그 후 바코터를 이용하여 0.1 $\mu$ m의 두께로 코팅하고 60 $^{\circ}$ C에서 감압 건조하였다. 그 후 전하수송층은 hydrazone계 CT502와 바인더로는 polycarbonate와 polyvinylbutyral를 사용하여 chloroform 용제에 용해하고 5 CT액정을 분산한 뒤에 바코터를 이용하여 20 $\mu$ m의 두께로 코팅하였다. 그리고 전하생성층과 동일한

방법으로 건조하였다.

그 후 PIDC 측정을 통해 전자사진특성을 조사하였다. 시료의 전하생성층과 전하수송층의 Table 3과 같은 비율로 혼합하여 조성하였다.

Table 3. The Concentration Dopping rate in the Charge Generation Layer and Charge Transport Layer

sample	CGL	CTL	
1	TiOPc / PVB (1: 1)	CT502 : LC (10:0)	CTM+LC : PVB (1: 1)
2	TiOPc / PVB (1: 1)	CT502 : LC (7.5:2.5)	CTM+LC : PVB (1: 1)
3	TiOPc / PVB (1: 1)	CT502 : LC (5:5)	CTM+LC : PVB (1: 1)
4	TiOPc / PVB (1: 1)	CT502 : LC (2.5:7.5)	CTM+LC : PVB (1: 1)
5	TiOPc / PVB (1: 1)	CT502 : LC (10:0)	CTM+LC : PC (1: 1)
6	TiOPc / PVB (1: 1)	CT502 : LC (7.5:2.5)	CTM+LC : PC (1: 1)
7	TiOPc / PVB (1: 1)	CT502 : LC (5:5)	CTM+LC : PC (1: 1)
8	TiOPc / PVB (1: 1)	CT502 : LC (2.5:7.5)	CTM+LC : PC (1: 1)

### 3-2-3. TOF 시료 제작

TOF 측정을 위한 샘플의 CGL은 Table 3과 같은 조성비로 두가지 방법을 사용하여 제작 하였다. 스펀코팅법을 이용하여 ITO 위에 TiOPc 박막을 1 $\mu$ m의 두께로 제작하였다. 또 진공증착(Thermal evaporating deposition)법으로 TiOPc 박막을 100nm의 두께로 제작하였다. 진공열증착법은 수정진동방식의 두께측정기 (Thickness gauge, Syscom FM / 100)를 이용하여 두께를 초당 5-10 $\text{\AA}$ 으로 조정 하였다. CTL 코팅법은 PIDC 제작법과 같은 방법으로 20 $\mu$ m의 두께로 제작하였다. 감압건조한 후 열증착법을 이용하여 은전극을 증착시켜서 Figure 11과 같이 ITO의 대향전극으로 조성하였다.

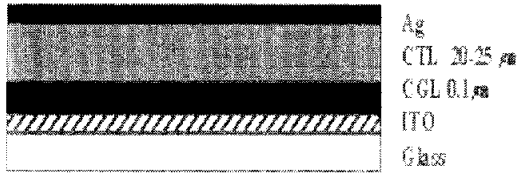


Figure 11. Structure of TOF sample fabrication.

### 3-3. 유기 감광체의 감광특성 측정

제작된 적층형 유기 감광체를 이용하여 전자사진 특성중의 하나인 PIDC를 측정하였으며, 측정시 사용된 장치의 개략도는 Figure 12와 같다.

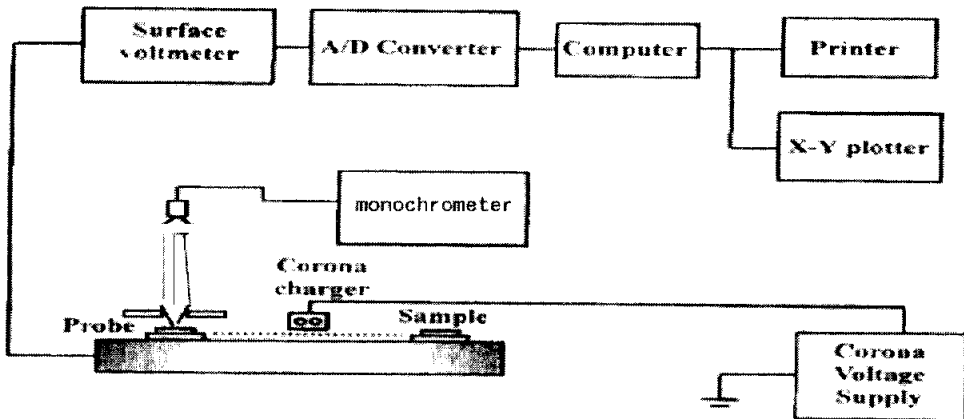


Figure 12. Schematic diagram for photo-induced discharge curve measurement.

시료대에 제작된 시료를 알루미늄 호일로 접지시켜 놓은 후, 시료대가 코로나 대전부를 지나면서 감광체의 표면은 부(-)혹은 정(+)으로 대전된다. 대전된 시료는 고속표면전위계 (Electrostatic voltmeter, Trek, model 362)의 투과 프루브 (probe)아래에 정지하여 감광체의 표면전위가 측정된다. 감광체 표면의 전위가 일정한 전위에 도달 했을 때, 할로겐을 광원으로부터 Monochrometer(Acton Research Co. 의 spectropro 275)를 통해 단색광이 시료의 표면에 조사된다. Figure 13은 시간에 따른 감광체의 표면전위의 변화를 나타낸다.

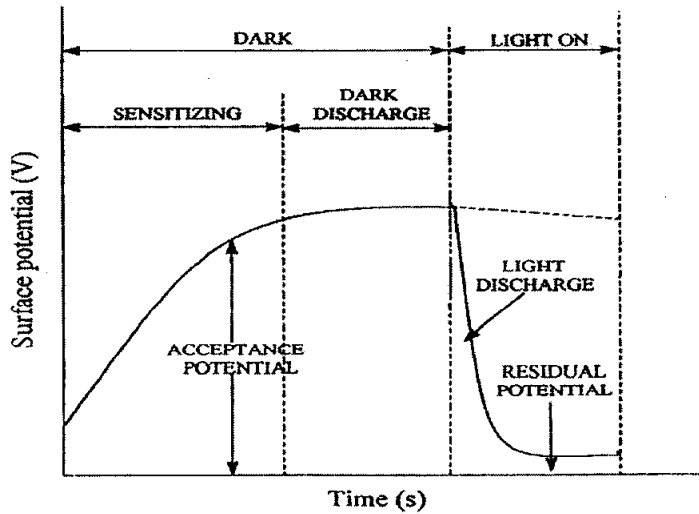


Figure 13. Charge and discharge of Xerographic plate.

Photometer (Tektronix, J1812)로 광 강도를 측정된 후 백색광을 시료에 조사한다. 광조사시 적층형 감광체의 전하생성층에서 전자-정공 커플이 발생하여 전기장에 의해 분리되고, 생성된 광 캐리어가 감광체의 표면전위를 감소시킨다. 전위 변화를 비접촉 방전 프루브에서 감지하여 고속표면전위계에서  $\pm 10V$ 의 아날로그 전압으로 출력된다. 이 신호를 PC에서 A/D 컨버팅 시키고 HP VEE로 처리하여 데이터를 얻는다.

적층형 유기 감광체에 빛을 조사할때, 시간에 따른 표면전위의 감쇠는 감광체의 광전 변환기능을 나타내는 전자사진 측정법중의 하나이다.

이러한 방법으로 측정된 PIDC로 반감노광량, 감도, 광감쇠 속도, 암감쇠 속도 그리고 잔류전위 및 contrast를 구하여 전자사진 감도를 평가<sup>14,15)</sup>하였다. 이 측정법으로 액정계 유기재료의 분산을 통한 암감쇠의 보정에 초점을 두고 평가하였다.

### 3-4. TOF 측정

여기광원으로는 337nm N<sub>2</sub> 레이저를 사용하고, cryostat를 사용하여 주위의 공기와 차단하는 분위기를 조성하였고, 전류증폭기(current amplifier)를 이용하여 전류를 증폭하여 오실로스코프로 그 신호를 분석하였다. 측정에 사용된 기기의 구성은 Figure 14와 같이 구성하였다.

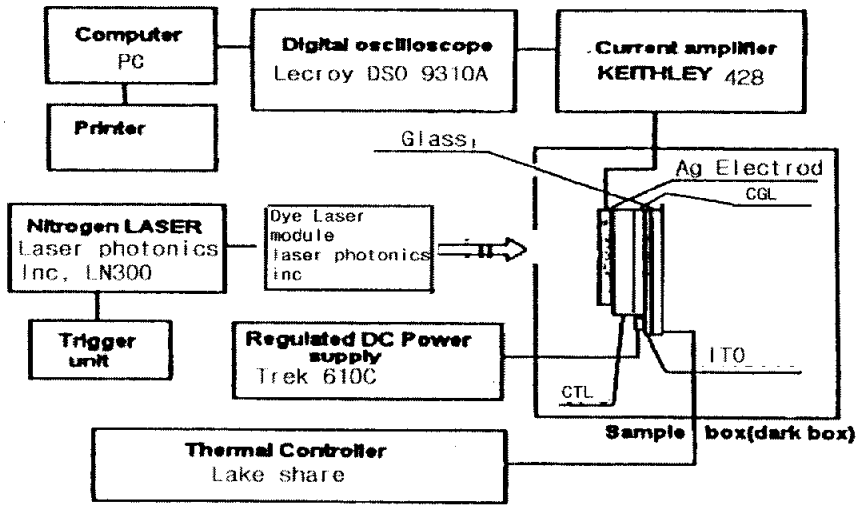


Figure 14. Configuration of TOF measurement system.

TOF 측정에 의한 전형적인 시간에 따른 전하의 이동형태를 Figure 15 와 16에서 나타내었다. Figure 15는 전하의 공간 분포에 따른 생성된 전하의 이동기구이고 Figure 16은 실제 측정된 비분산형 과도광전류형태의 그래프를 나타내고 있다.

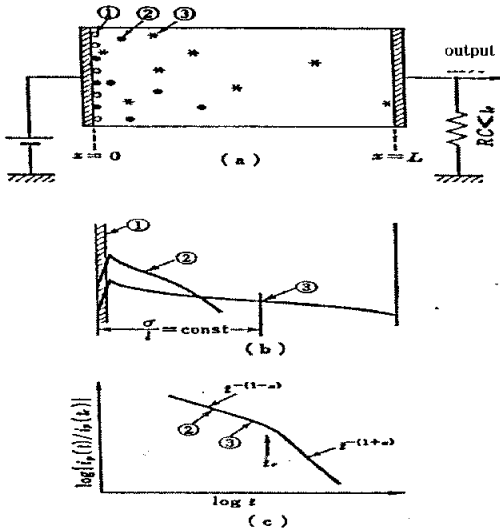


Figure 15. Schemata of non-dispersive curve.

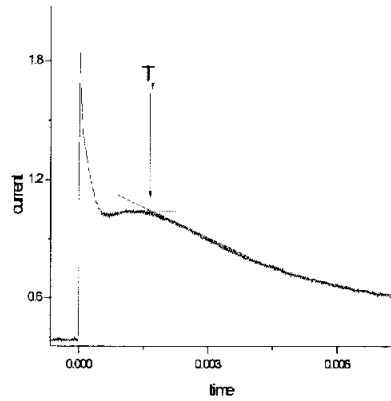


Figure 16. Typical non-dispersive curve measured in TOF system.

### 3-5. CGM, CTM의 이온화 퍼텐셜 및 접촉각 측정

전자사진 감도를 좌우하는 전하의 생성(carrier generation), 주입(injection), 전하이동도(drift mobility) 등에 영향을 미치는 요소에는 여러 가지가 있다. 그 중에서도 본 실험의 주안점인 전하이동도에 영향이 큰 요소로는 캐리어의 이동에 적절한 IP(ionization potential)가 전극 선택 및 전하수송층 재료의 선택에 중요한 하므로 적절한 선택을 위하여 전하생성층과 전하수송층의 IP를 측정하였다. 전하생성층의 이온화 퍼텐셜측정은 자외선 광전자 분석장치(UPS, ultraviolet photo spectrometer, Riken Co., AC-1)을 통하여 측정<sup>16)</sup>하였고, 액정 및 전하수송층재료의 이온화 퍼텐셜은 cyclic voltammetry를 통하여 측정하였다. 또한 접촉각(SEO phoenix-300, SEO)측정을 통하여 표면에너지를 확인하였다.

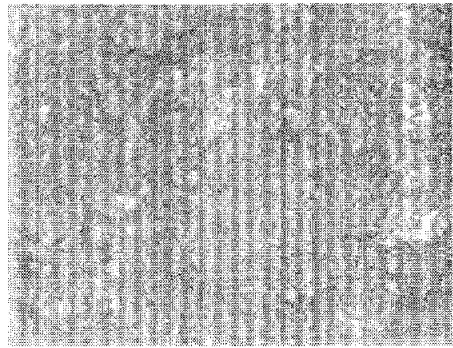
## 4. 결과 및 고찰

본 실험에서 제작한 적층형 유기 광전도체를 Xerography method<sup>15)</sup>와 TOF 법으로 전자사진 특성 및 그 이동도를 측정하여 전자사진에서 암감쇠 보정 효과와 광감쇠할때 전하의 이동도를 비교하여 액정이 첨가된 전하수송층에서의 액정의 영향에 대해서 검토 하였다.

### 4-1. 현미경에 의한 액정 분산상태의 분석

액정을 고분자 상에 분산하는 방법으로서는 PDLC 방법을 응용하여서 사용하였다. PDLC 방법 중 SIPS(solvent induced phase separation)법<sup>6)</sup>은 액정의 액적을 적당한 크기로 형성시키기 위해 용제의 증발속도를 제어하여 고분자를 경화시켜 고분자속에 액정의 액적을 형성시키는 방법이다. 본 연구에서는 용제를 THF보다 증발속도가 빠른 chloroform을 사용하여 액정의 분산효과를 증대시켰다. 액정과 고분자 및 전하수송물질의 표면 상태를 확인하여 최적의 분산상태를 얻었다.

Figure 17의 (a)는 건조시에 수분입자가 표면에 형성되어 전반적으로 백화되는 현상으로 습도가 높을 경우에 발생한다.



(a) Surface condition in high relative humidity (b) Surface condition in low relative humidity

Figure 17. Microscopy image of the charge transport layer compared with coating condition.

그러므로 적층형 유기감광체의 경우는 표면에 부착된 수분입자가 문제가 된다.

(b)는 습도가 적을 때에 도포한 코팅한 경우로 백화현상이 나타나지 않는다. 본 실험에서는 백화현상을 제거 하기 위해서 적정 습도를 유지한 상태에서 진행하였다. Figure 18은 액정을 함유한 PIDC 시료의 표면을 반사 현미경에서 편광의 각에 따른 색의 변화를 보여준다. 이는 액정 고유의 성질인 복굴절율의 형태로서 나타나며 액정의 분산 여부를 확인할 수 있다. 액정을 함유하지 않은 PIDC 시료의 표면은 Figure 19에서 보여준다. Figure 19에서는 18과는 달리 중간에 완전히 백화되는 각도가 나타난다.

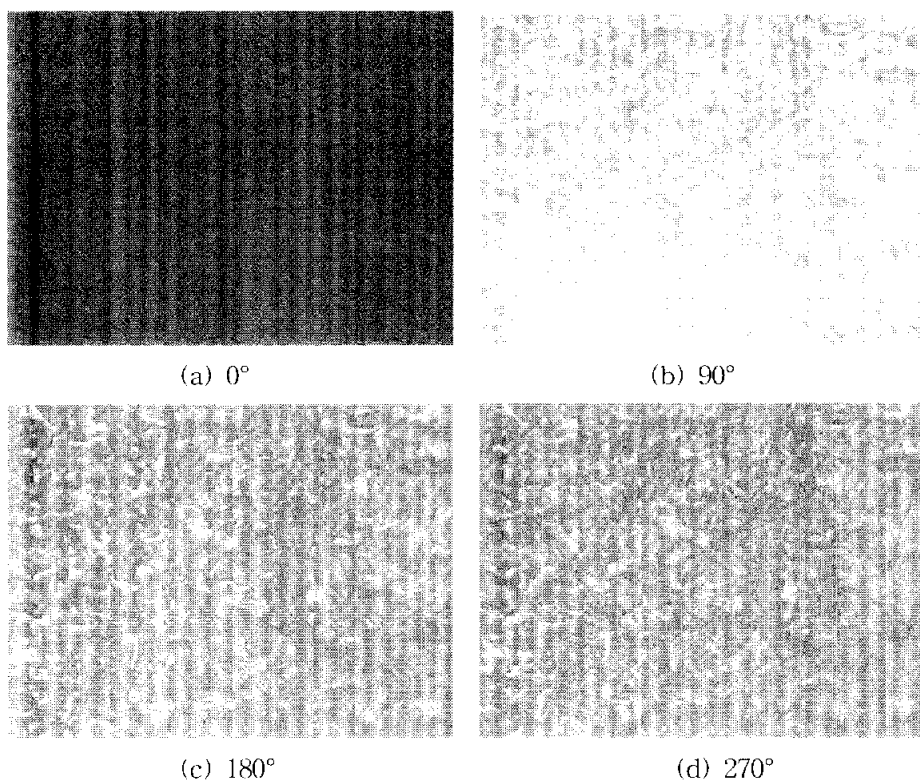
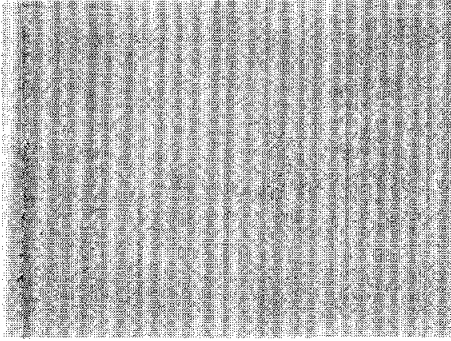


Figure 18. PL micrograph of doped LC compared with the angle of polarizer.



(a)  $0^\circ$

(b)  $90^\circ$

(c)  $180^\circ$

(d)  $270^\circ$

Figure 19. PL micrograph of undoped LC compared with the angle of polarizer.

#### 4-2. DSC 에 의한 액정의 상변이 확인

DSC (differential scanning calorimeter)를 통하여 5CT 액정과 CT502의  $T_g$ (glass transition temperature) 및 상전이 온도(phase transition temperature)를 측정하였다. 이를 통하여 액정의 상전이를 확인 할 수 있었고, 액정의  $T_g$ 는  $80^{\circ}\text{C}$  이상으로 나타남에 따라서 그 이상의 온도에서 액정을 분산하여 실험을 진행 하였다.

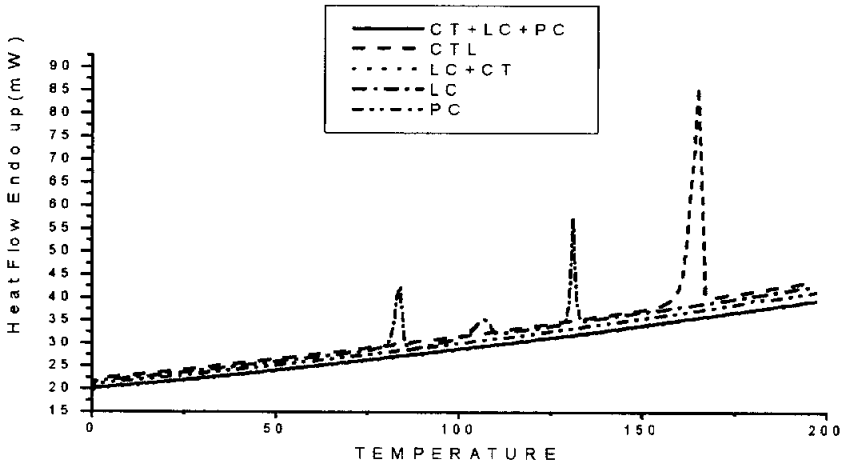


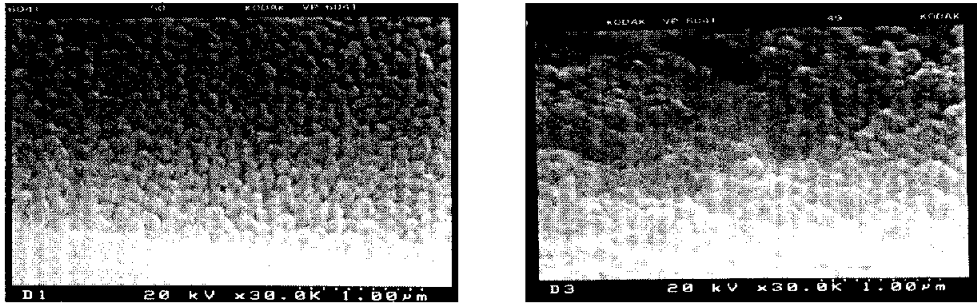
Figure 20. DSC curves of photoreceptors with variable CTL.

Heat from  $0.00^{\circ}\text{C}$  to  $200^{\circ}\text{C}$  at  $10.00^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{N}_2$

#### 4-3. 박막제조법에 따른 CGL 층의 비교

전하생성층을 코팅하는데 있어서 바인더를 사용하지 않고 열증착에 의해 유기물을 증착하는 방법을 사용하면 밀도나 접착력에 있어서 우수하며 얇은 박막을 코팅하기 쉽다. 그러나 진공열증착기나 스퍼터링등 진공을 요하는 장비를 사용하는 데 경비가 많이 든다. 일반적으로 바인더에 분산시켜 스펀코팅이나 딥코팅, 바코팅법이 경비가 저렴하기 때문에 많이 사용된다. 따라서 박막 제조법에 따른 CGL 층의 적층형태를 SEM(scanning electron microscopy)으로 촬영하여 비교하여 보았다.

Figure 21의 (a) SEM 사진은 열증착법에 의한 유기감광체의 적층 시에는 바인더를 사용하지 않기 때문에 밀도가 우수하고 균일한 전하생성층을 코팅을 할 수 있고, (b)는 바인더가 포함된 유기 감광체가 코팅되어 있어서 균일하지 못한 박막을 볼 수 있다. 전하생성층의 밀도에 차이에 의하여 광전하 생성의 효율이 차이가 남을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 열증착법에 의해서 TOF 시료의 전하생성층을 코팅하여 그 직접적인 이동도를 평가 하였다.



(a) Evaporation deposition

(b) Spin coating

Figure 21. Side views of CGL fabricated with evaporate deposition and spin coated by SEM.

#### 4-4. 액정에 의한 암감쇠 제어

전자사진에서 고화질을 얻기 위해서는 대전, 노광, 현상, 전사, 정착등 화상형성의 각 공정의 단계에 대한 표면전위 특성이 중요하다. 그중에서도 광감쇠시와 암감쇠 전위의 차이인 콘트라스트는 실제 화상형성에 중요하다. 그러므로 초기에 대전된 전위를 유지 할 수 있다면 콘트라스트가 향상 될 것이다. Figure 22는 PVB, 하이dra존계, 액정이 포함된 전하수송층에 첨가된 액정의 중량비에 따른 PIDC를 나타내고 있다.

Figure 22의 PIDC 그래프에서 하이dra존계 CTL(CT502)에 5CT 액정을 첨가했을 때 암감쇠가 적어지는 것을 알 수 있다. Figure 23 에서는 바인더로서 PC를 사용한 하이dra존 계열의 전하수송층(CT502)에 5CT 액정을 첨가한 비율에 따른 전자사진특성 그래프로서 액정의 첨가에 따라 암감쇠가 적어짐을 알 수 있다.

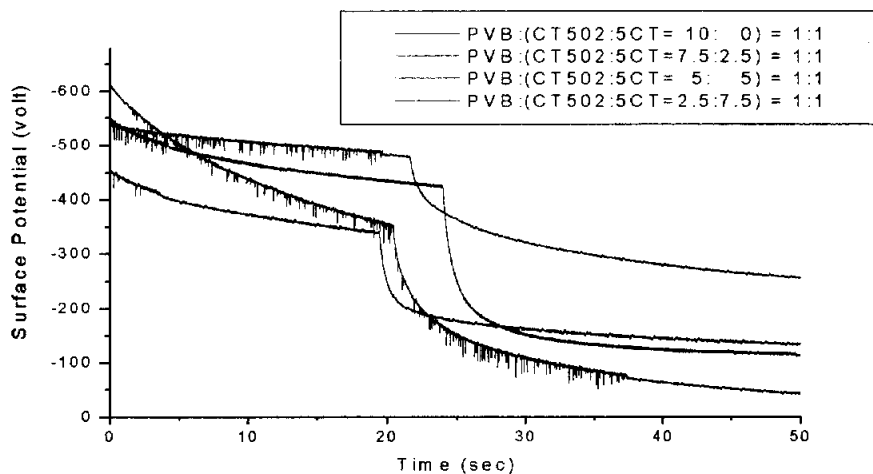


Figure 22. Photo-induced discharge curves of the organic photoreceptor doped with LC and without LC. (PVB polymer).

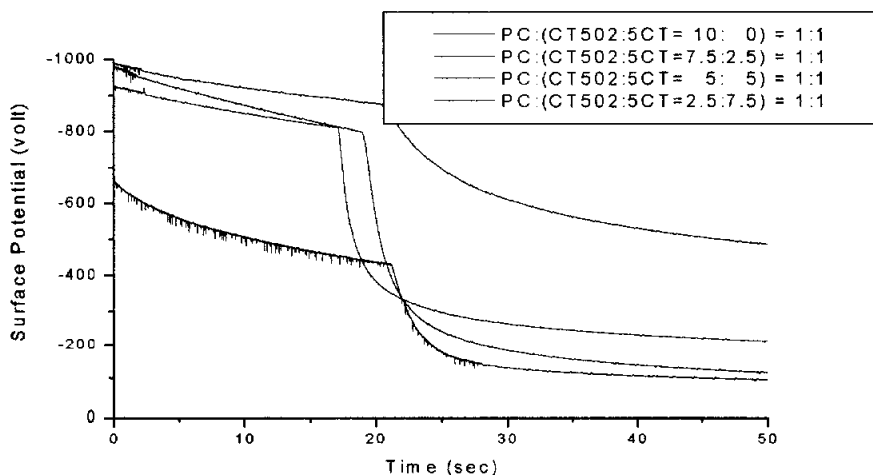


Figure 23. Photo-induced discharge curves of the organic photoreceptor doped with LC and without LC. (PC polymer).

PVB 폴리머에 비하여 초기 대전량이 우수함을 알수 있다. 이는 PC 자체가 우수한 대전량을 지니기 때문이다.

Figure 22, 23에서 액정의 첨가비율의 증가에 따른 암감쇠의 저하는 볼수 있지만 또한 광감쇠의 저하도 일어나고 있음을 볼 수 있다.

#### 4-5. 액정에 의한 전자사진 특성변화 비교

앞에서 논의한 PIDC에서 5CT 액정의 함유로 인하여 암감쇠는 저하에 따른 전자사진의 특성을 Table 4에 나타내었다.

Table 4. The Xerographic Characteristics of Organic Photoreceptor doped with LC

Sample	$V_0$ (v)	$V_r$ (v)	Dark Decay (V/s)	Light decay (V/s)	E1/2 (Lux/cm <sup>2</sup> )	$S_\lambda$ (V/lux)	Contrast
CT502 : LC(5CT) 10 : 0	612	40	45	53	10.5	54	1.16
CT502 : LC(5CT) 7.5 : 2.5	537	112	25	49	14.4	66	1.01
CT502 : LC(5CT) 5 : 5	450	133	16	11	48	52	1.74
CT502 : LC(5CT) 2.5 : 7.5	546	254	14	10	33	46	1.22

Light intensity: 15 lux CTL: polymer(PVB)-P1 CTL: (CT502+liquid crystal)

Table 4에서 액정의 함유 비율이 25%에서 암감쇠의 저하는 나타남을 알 수 있고 이때 잔류전위도 증가함을 알수 있었다. 75%첨가에서는 암감쇠의 저하가 급격하게 나타나지만 광감쇠의 저하역시 급격하게 나타남을 알수 있다. 첨가비율을 비교하여 보면 25% 첨가에서는 광감쇠와 암감쇠가 같이 증가하는 것을 알수 있다.

Table 5에서는 PC 에 대한 액정의 함유 비율에 따른 암감쇠 저하 및 전자사진 특성도 PVB 와 같은 경향으로 나타나고 있다. 두 가지의 폴리머에서 액정의 50% 미만을 함유했을 때 콘트라스트의 향상이 나타나는 경향을 보이고 있다. 콘

트라스트로 나타내었을 때 콘트라스트는 액정의 함유로 증가함을 알 수 있었다.

Table 5. The Xerographic Characteristics of Organic Photoreceptor doped with LC

Sample	$V_0$ (v)	$V_r$ (v)	Dark Decay (V/s)	Light decay (V/s)	E1/2 (Lux/cm <sup>2</sup> )	$S_\lambda$ (V/lux)	Contrast
CT502 : LC(5CT) 10 : 0	660	98	38	73	9.28	46	1.18
CT502 : LC(5CT) 7.5 : 2.5	974	114	14	68	9.2	88	1.97
CT502 : LC(5CT) 5 : 5	922	208	6	21	61	58.9	0.32
CT502 : LC(5CT) 2.5 : 7.5	990	485	9	*	*	*	*

Light intensity : 15 lux CTL: polymer(PC)=1:1 CTL=(CT502+liquid crystal)

콘트라스트를 계산한 방식은 다음의 Figure 24 에서 나타내고 있는 것처럼 암감쇠 곡선과 광감쇠 곡선을 통하여 계산하였다.

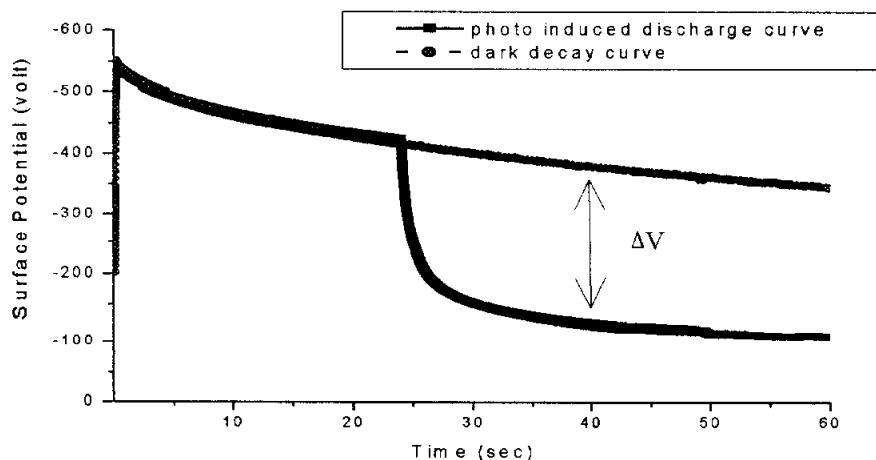


Figure 24. The contrast is obtained from the difference of dark decay curve and PIDC.

빛을 인가하지 않은 상태에서의 암감쇠 곡선과 빛을 인가했을 때의 PIDC를 비교하여 보았을 때 광조사시 잔류전위와의 차이를 비교하여 최대의 차이 비를 콘트라스트로 계산하였다.

#### 4-6. 전하이동도 특성

전자사진특성을 나타내는 PIDC에서 암감쇠의 저하를 나타내는 특성을 지닌 액정인 5CT 액정의 이동을 측정해보았다. 전자사진특성에서도 나타나듯이 암감쇠가 저하 되지만 광감쇠도 저하되는 경향을 고려하여 측정을 하였다. Figure 25는 전장강도에 따른 이동도의 변화를 나타낸 그래프이다.

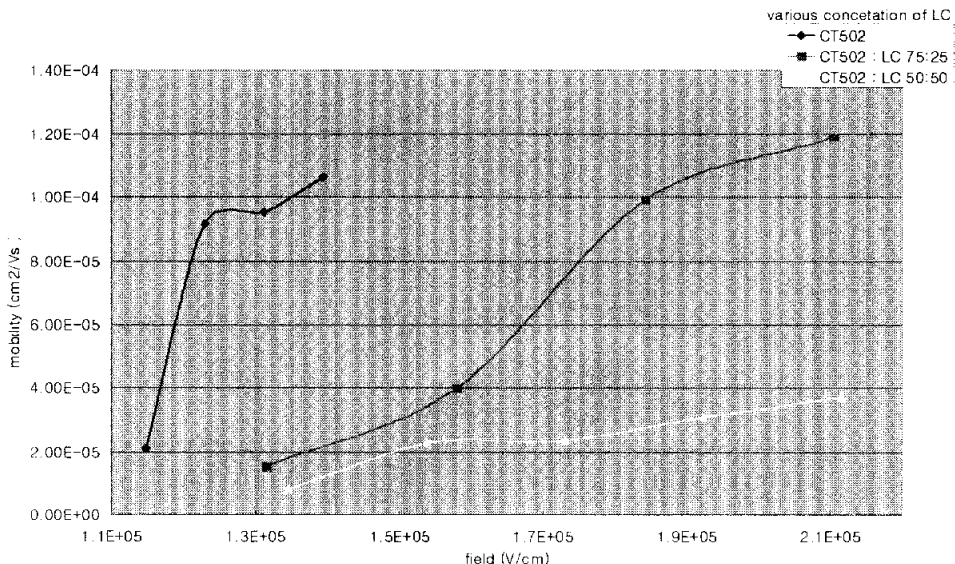


Figure 25. The field dependence of the hole mobility.

그래프에서 보면 하이dra존계 전하수송층에 액정의 첨가 비율이 증가함에 따라서 전장에 따른 이동도의 기울기가 감소함을 알 수 있다. 액정의 비율이 25% 대와 0%의 기울기의 차는 적으나 50% 이상 첨가 시에는 기울기가 급격하게 감소함을 알 수 있었다. 액정의 첨가할수록 이동도는 저하된다. 이는 PIDC에서의 액성함유량이 증가할수록 광감쇠의 기울기가 적어지는 것과 같은 결과이다.

#### 4-7. 이온화 포텐셜 측정

유기광전도체에서는 각 물질간의 IP가 중요한 전하이동의 변수가 된다. 특히 유기물은 금속과는 달리 각각의 HOMO(highest occupied molecular orbital)과 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)이 전자나 정공의 이동에 중요한 요소가 된다. 여기된 전자가 이동되기 위한 전도레벨에 도달하기 위해서 필요한 에너지차이는 특히 중요한 요소가 된다. 본 실험에서는 cyclic voltammetry<sup>17,18)</sup>를 통하여 전기화학적 방법에 의해서 CTL 내부에서의 분자의 거동을 추정하였다. Figure 26은 CT502의 cyclic voltammetry에 의한 그래프를 나타내고 있다. 기준 전극으로 사용한  $\text{Ag}/\text{Ag}^+\text{Cl}^-$ 의 IP인 4.4 eV를 통하여 산화에 의해 형성된 순환 전류그래프에서 계산하여 CT502의 HOMO 레벨을 구할 수 있었다.

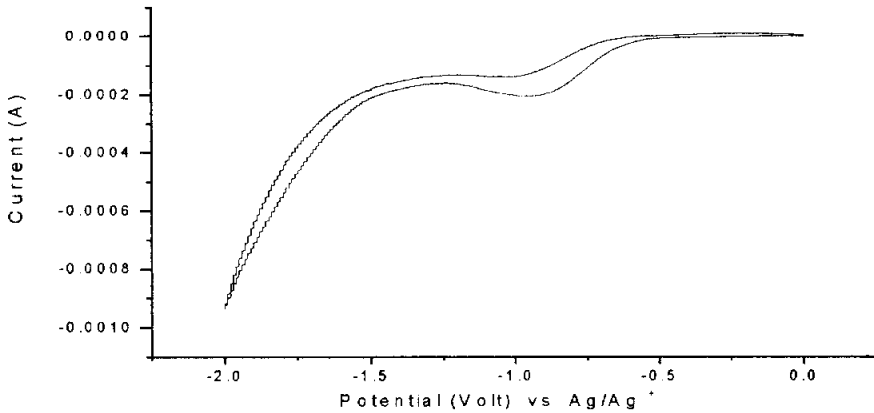


Figure 26. Cyclic voltammograms of the oxidation of CT502 films on Pt in 0.1M solution of TBAP in acetonitrile.

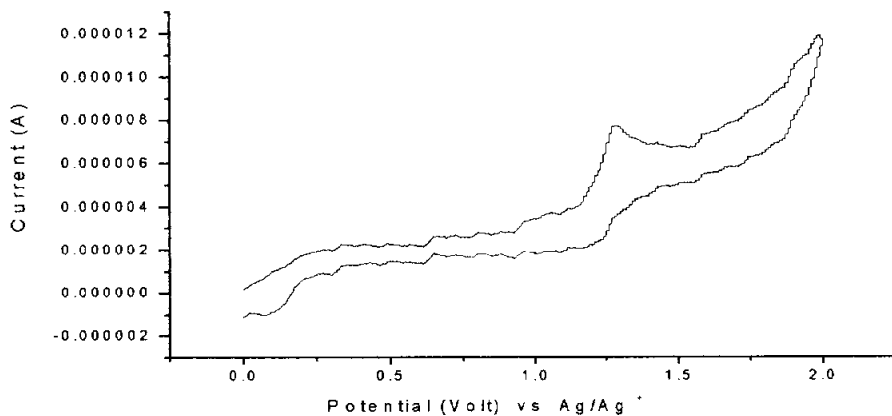


Figure 27. Cyclic voltammograms of the reduction of CT502 films on Pt in 0.1M solution of TBAP in acetonitrile.

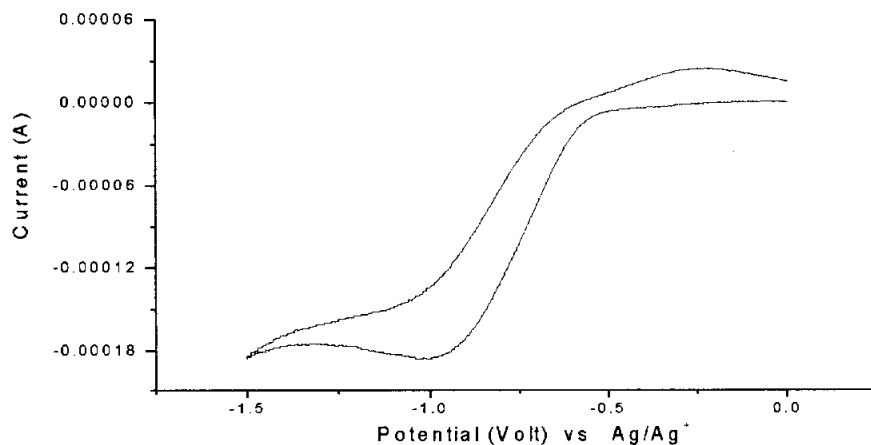


Figure 28. Cyclic voltammograms of the oxidation of 5CT films on Pt in 0.1M solution of TBAP in acetonitrile.

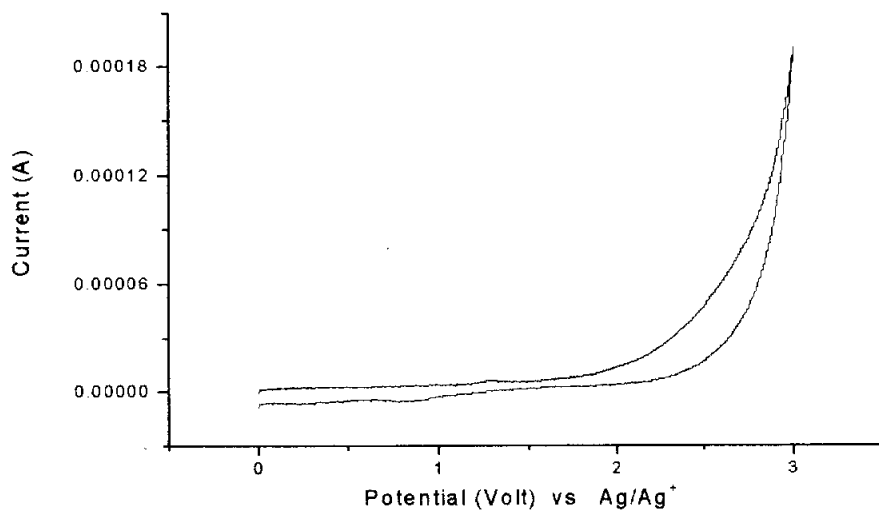


Figure 29. Cyclic voltammograms of the reduction of 5CT films on Pt in 0.1M solution of TBAP in acetonitrile.

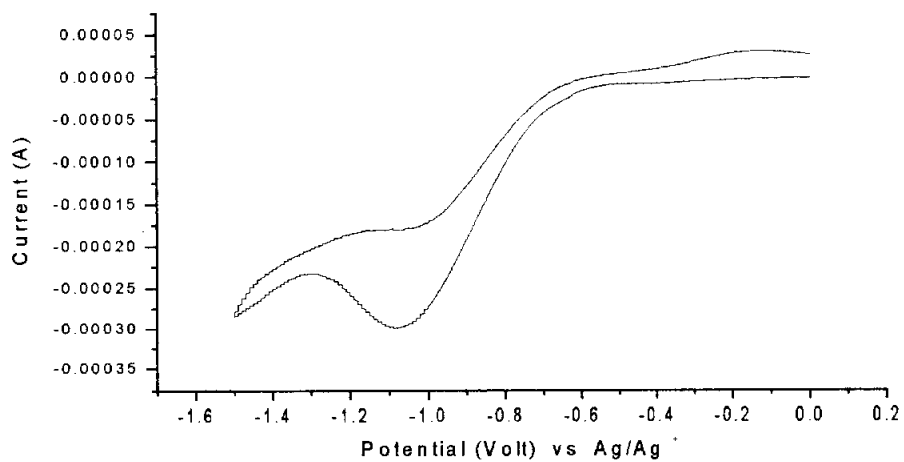


Figure 30. Cyclic voltammograms of the oxidation of CT502:5CT films on Pt in 0.1M solution of TBAP in acetonitrile.

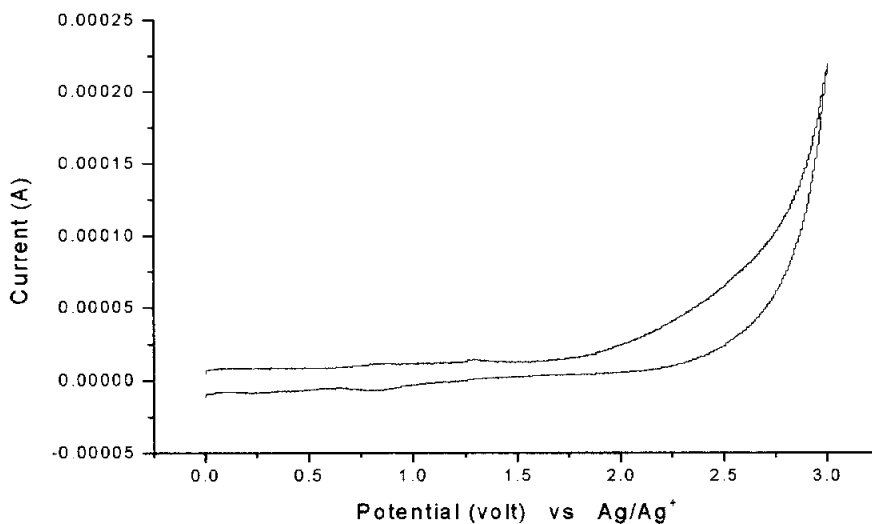


Figure 31. Cyclic voltammograms of the reduction of CT502:5CT 1:1 films on Pt in 0.1M solution of TBAP in acetonitrile.

Table 6은 Figure 26~30 의 그래프로부터 각각의 산화와 환원 반응에 대한 기준 전극에 대한 전압차의 시작점을 통하여 CT502 와 5CT 의 HOMO 와 LUMO를 계산하였다.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+\text{Cl}^-$  의 기준값인 4.4 eV를 각각의 산화와 환원의 시작점에 더 하여서 각각의 값을 구하였다.

Table 6. Electronic Parameters for CT502, 5CT and CT502-5CT

	$E^{\text{ox}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+[\text{V}]$	$E^{\text{red}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+[\text{V}]$	ref. [eV]	HOMO [eV]	LUMO [eV]
CT502	-0.55	0.6	4.4	5.0	3.85
5CT	-0.60	1.16		5.56	3.80
CT502-5CT	-0.55	1.56		5.96	3.85

산화와 환원의 시작점은 그래프의 확대를 통하여 변곡이 시작되는 점을 읽어서 판단하였으며 각 실험은 수회 반복하여 재현성을 확인 하여 평균적인 값으로 계산하였다.

Table 6에서 나온 값으로 광전하 생성기구 및 주입 전이 기구를 이온화 퍼텐셜을 통한 개략도를 Figure 32에서 나타내었다.

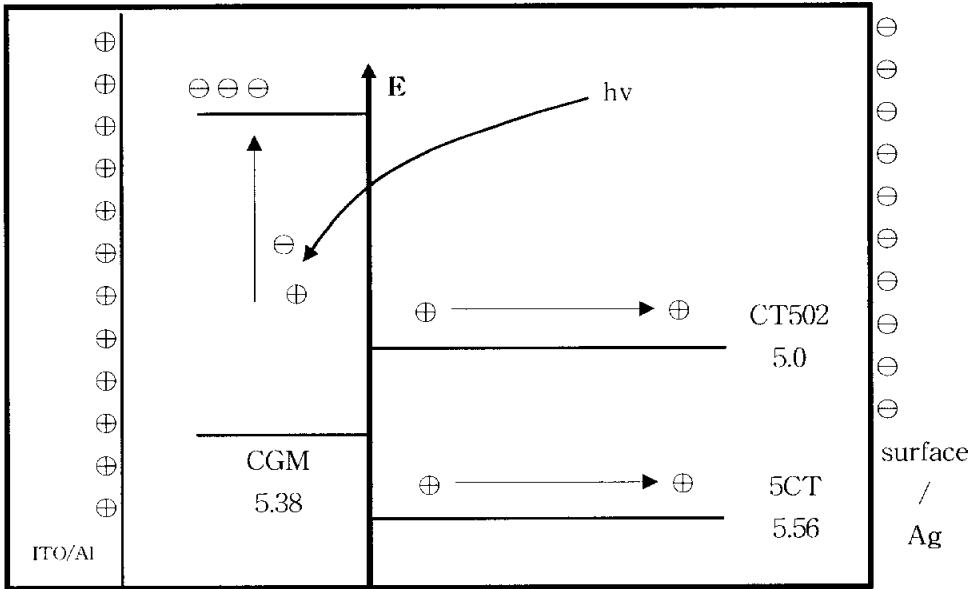


Figure 32. Carrier generation, injection and transition process compared with IP.

CT 502의 IP 가 CGM 보다 에너지적으로 0.38eV 높은 위치에 있음을 알 수 있다. 액정의 경우 CGM 과의 IP의 차이가 에너지적으로 0.18 eV 가 낮은 위치에 있어 CT502 보다 전자가 이동하기 어렵게 된다. 따라서 액정의 암감쇠 보정효과와 관련이 있다고 생각된다. 액정이 에너지적으로 낮은 위치에 있기 때문에 전도 모델에 있어서 에너지적인 트랩으로 작용된다고 할 수 있다. 광감쇠의 저하도 이와 관련 있다고 생각된다.

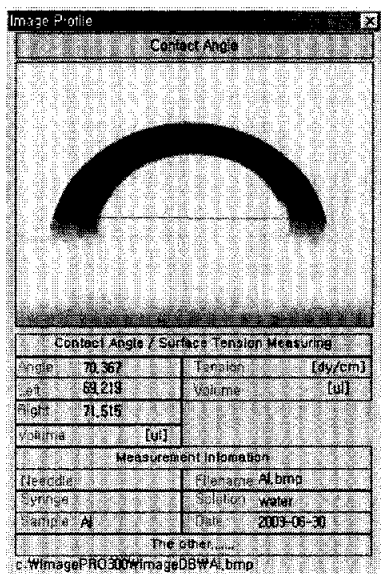
#### 4-8. 액정함유에 따른 표면에너지의 검토

유기감광체의 접촉각 측정하여 액정의 함유에 따른 표면에너지의 변화를 검토하여보았다. 접촉각 측정기(SEO phoenix-300, SEO)로 측정하였으며, 접촉각의 증대는 표면에너지의 저하를 나타내는 것으로서 이를 통하여 액정이 표면장력을 저하시키는 계면활성제적인 역할을 하는 것을 알 수 있었다. Table 7에서 유기감광체의 함량별의 접촉각을 나타내었다.

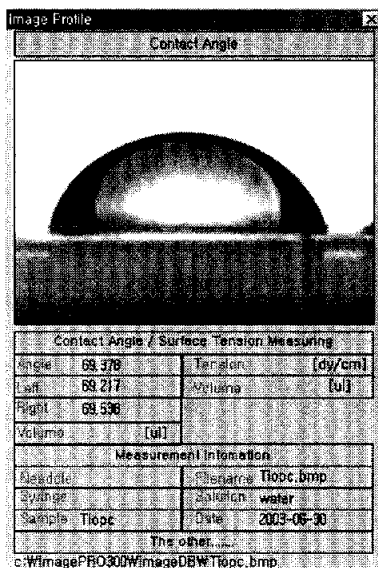
Table 7. The Contact Angle Compared with Various Components of OPC

	Contact Angle	Left Angle	Right Angle	Solution
Al	70.367	69.219	71.515	Water
TiOPc	69.378	69.217	69.538	Water
CT502 (PVB)	68.044	67.206	68.833	Water
5CT25%(PVB)	80.888	88.134	76.641	Water
5CT50%(PVB)	82.734	83.251	78.242	Water
5CT75%(PVB)	83.772	89.607	77.639	Water
5CT25%(PC)	75.977	76.485	75.456	Water
5CT50%(PC)	77.943	74.455	81.439	Water
5CT75%(PC)	87.604	89.87	85.339	Water

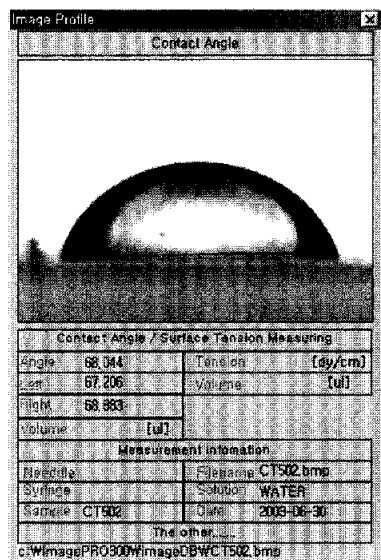
Table 7에서 액정의 함유량이 증가할수록 접촉각은 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 액정이 유기감광체 표면 혹은 전하수송층 내부에서 접촉각을 저하시킨다고 생각되어진다. Figure 34에서도 알루미늄, TiOPc, CT502, 액정함유의 각각의 접촉각의 변화를 CCD 카메라로 캡처하여 측정된 화면을 나타내고 있다. 초기의 알루미늄의 접촉각이 70°에서 CGM 69°, CTM 68°로 접촉각이 작아진다. 이는 표면에너지의 증대로 해석할 수 있다. 하지만 액정의 함유량이 늘어 갈수록 접촉각은 급격히 증대됨을 알 수 있다. 즉, 표면에너지의 저하를 생각할 수 있다.



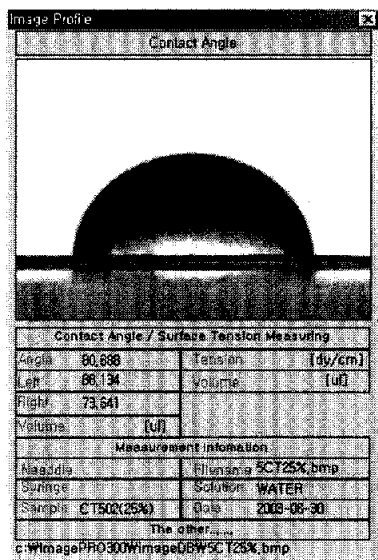
(a) Al



(b) TiOPc



(c) CT502



(d) 5CT 25%

Figure 33. The image profiles with a contact angle analyzer.

#### 4-9. 전하이동에서의 액정에 대한 검토

이온화 퍼텐셜이란 진공레벨에 대한 상대적인 개념이므로 액정이 CGM보다 낮은 에너지 상태임을 알 수 있었다.

접촉각 측정에서도 액정이 함유된 전하수송층의 표면의 접촉각이 크게 측정되었으므로 표면에너지가 적다고 생각할 수 있다. 이온화 퍼텐셜과 표면에너지는  $CT502 > TiOPC > 5CT$  순으로 에너지상태의 경향이 측정 되었다.

분자내부의 전하이동에서 액정의 IP는 에너지적으로 낮은 위치에 있기 때문에 전자의 이동이 어렵다고 생각된다. 따라서 암감쇠 보정효과가 일어난다고 생각된다. 광감쇠 시에는 액정의 높은 이온화퍼텐셜이 광전하의 전도에 에너지적인 트랩으로 작용한다고 생각되어 암감쇠 개선과 광감쇠의 효율을 유지하는 적절한 이온화 퍼텐셜의 선택이 필요하다. 또한 PIDC 측정에서는 광감쇠의 감소는 액정의 전기적 성질에서 살펴보면 액정의 전기장에 대한 거동과 관련 있다고 생각된다. 액정이 전기장에 의해 수평 수직 방향의 유전이방성에 의해 움직임이 발생하지만, 액정주위의 전기적 이온상태로 액정 주위에서 흐름을 발생시키는 것을 생각해 볼 수 있다. 액정의 불투명한 상태에 의해 전하생성층에 도달하는 포톤의 수를 감소시키는 것으로도 사료된다.

접촉각 측정에서도 액정이 표면에너지를 낮추는 역할을 한 것으로 생각해 볼 수 있었다. 이는 액정에 의해 유기감광체 내부에서 계면활성제의 역할로서 생각되어진다. 표면부근의 액정이 표면에너지를 저하시키는 것으로 생각되며, 내부의 액정은 공간전하로 생성되어 있는 전하수송층 내부에서 하나의 트랩으로 작용하는 모델을 고려했을 때 대전 시에는 액정주위에 이온쌍들이 생성되어 전하의 흐름을 방해하는 트랩으로 생각된다. 광에 의해 생성된 캐리어가 증가함에 따라 에너지 트랩 이상이 되면 이동이 된다고 생각된다. 액정이 포획이나 재결합을 일으키는 것이 가능할 것이며 일정비율의 액정은 공간적인 트랩으로 작용되어 암감쇠를 상쇄 시키는 것에 효과적인 이유로 생각된다. 그러나 특정비율 이상으로 함유시에는 암감쇠 보다는 광감쇠의 저하비율이 더 크다고 생각된다.

## 5. 결 론

액정형 유기물인 5CT을 유기 광전도체에 분산시켜 전자사진특성 및 광전도 특성에 관한 연구에 대해서 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiOPc 적층형 유기 감광체의 대한 전자사진 특성에는 액정을 도포함량이 증가할수록 암감쇠는 감소한다.
2. TiOPc 적층형 유기 감광체의 적층방법에 따른 이동도의 변화 및 전하밀도는 SEM에 의해 열증착법이 스펀코팅법보다 우수함을 보였다.
3. 액정형 유기물 5CT 액정을 혼합한 CTM의 이동도 특성은 액정을 25wt% 이상 첨가했을 때는 이동도는 현저하게 감소한다.
4. 액정을 25wt% 이하로 첨가한 CTL은 암감쇠 제어에 의한 효과가 광감쇠 저하보다 우수하여 전자사진에서 콘트라스트를 향상이 가능하다.
5. 액정형 유기물 5CT 및 CT502의 이온화 퍼텐셜을 비교를 통하여 액정의 분산으로 인하여 이온화퍼텐셜이 높아진다.
6. 유기감광체에 액정의 혼합비율이 높아짐에 따라 접촉각이 증대된다.

## 참고문헌

- 1) C.F.Carlson, U.S.P.2, 221, 176 (1938;1940), U.S.P.2, 297, 691, (1939;1942) and U.S.P.2, 357, 809 (1940;1944)
- 2) Selenyi, P.J.Appl.Phys., 9, 637 (1938)
- 3) M.Funahashi and J. Hanna, Phys, Rev. Lett, 78, 2184, 1999
- 4) M.Funahashi and J. Hanna, Jpn, J, Appl. Phys., 35, 1707, 1996
- 5) D.Hertal, A. Ochse, V.I.Arkipov, and Bassler, J.Image. Sci.Tech, 43, 220 (1999)
- 6) A. K. KALAR, V.V.KUNTE, A.A DESHPANPE, J. Appl. Poly. Sci. 74, 3485-3491, 1999
- 7) Paul. M. Borsenberger, Davides. weiss, Organic photoreceptor for Imaging systems, Marcel. Dekker, Inc, New york, 1993, 6.
- 8) 김은경, "유기감광체소재의 연구동향, 한국화상학회지, 84, (1998)
- 9) M. Van der Auweraer, F.C.Schryver, P.M.Borsenberger and H.Bassler, Adv. Mater., 6, 199, (1994)
- 10) Peter L. Collings, Liquid Crystals, 전파과학사, 1994, 79.
- 11) 남수용, 액정디스플레이, 부경대학교, 1999, 44.
- 12) CMC edit, Material & chemicals for printer, CMC, Japan, 1995, 128
- 13) 高分子の物性, 電氣, 光, 磁氣的性質, 高分子學會編, 共立出版國株式會社, 1998, 27.
- 14) 전자사진학회, "분광감도 측정법", J. denshi gakkai-sh, electrography, 27(3) 461, (1988)
- 15) 田中, 山口, 전자사진학회지, 29, 366, (1990)
- 16) 이상남, 수성 coating법에 의한 적층형 유기광광체의 제작과 감광특성에 관한 연구, 50, (1992)
- 17) A. shwini K. Agrawal, SamSon A. Jenekhe, chem. Mater, 8, 579, 1996
- 18) Y.liu, M.S. Liu and A.K-Y Jen, Acta Polym. 50, 105, (1999)

## 감사의 글

본 논문이 완성되기까지 지도해주시고 도움을 주신 모든분들께 이 글을 통하여 감사의 마음을 전하고자 합니다.

논문이 완성되기까지 자상한 가르침과 물심양면으로 많은 도움을 주신 지도 교수 이상남 교수님께 진심으로 감사드리며, 부족한 논문을 완성으로 이끌어주신 안석출 교수님, 고분자와 액정에 학문적으로 많은 가르침을 주신 남수용 교수님과 실험방법을 지도해주시고 많은 도움을 주신 문명준 교수님과 인쇄공학과 교수님들께 깊은 감사를 드립니다.

석사학위 기간 중 가장 가까운 곳에서 저를 힘이 되었던 권대환 조교와 김세현 선배, 힘들 때마다 격려해주던 신춘범 선배님, 그리고 학부졸업동기인 조진우, 이현철님에게도 깊은 감사드립니다. 같은 연구실에서 실험을 도와주었던 춘봉, 주석, 그리고 언제나 나에게 힘이 되었던 든든한 동생들 태훈, 진우, 힘들때 반갑게 맞아주던 기능성 재료실원 종욱, 명수, 미영 그리고 조광미조교, 박성준조교 모두에게 감사드립니다.

마지막으로 언제나 저에게 희생과 사랑으로 이끌어주신 부모님, 철없는 저를 이끌어주신 큰형, 작은형, 나의 사랑하는 가족들에게도 머리 숙여 감사드립니다.