

## 광 전도성 고분자

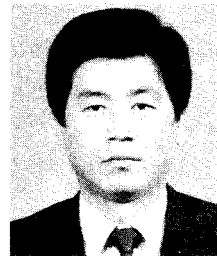
김 낙 중 · 박 수 영

### 광 기능성 고분자재료

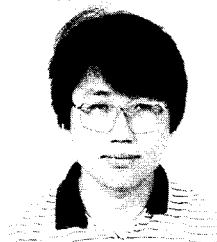
광과 유기 고분자 재료의 상호 작용은 기본적으로 두 종류의 광기능성으로 대별할 수 있다. 즉, Table 1에서 보는 바와 같이 광에너지를 다른 종류의 에너지 형태 (화학, 열, 전기, 광)로 변환시키는 능동적 광 기능성과 광의 파장(에너지) 변화가 동반되지 않는 수동적 광 기능성(고분자의 광학 특성)이 그것이다.<sup>1</sup>

종래, 광 기능성을 이용한 고분자에는, 대표적으로 감광성 수지, photoresist 등의 반도체 process용 재료와 수동적 광학 특성을 이용한 다종의 플라스틱 광학 소자들에 한정되었으나 최근, 고분자의 광 화학 및 광 물리 과정에 대한 연구가 그 성과를 거두어감에 따라 점차 광 기록, 광 표시, 광전 소자, 비선형 광학 소자 등의 능동 소자로서의 광 기능성 고분자에 대한 개발연구가 활발해지고 있다.<sup>1-7</sup> 이러한 고분자 재료의 광 기능성에 대한 적극적인 연구는 유기 고분자 소재의 다양성 및 분자 설계의 용이성, 성형 가공의 용이성, 경량 특성 등 타 소재에 대한 상대적 우수성에 기인하며 최근 반도체 레이저와 같은 새로운 광원의 발전은 광 통신, 광 기록 등의 광 전기 기술 분야(optoelectronics, photonics)를 활성화하여, 동시에 광 기능성 고분자의 새로운 전개를 촉진하고 있다. 즉, 구체적으로 광 기능성 고분자 신소재를 이용한 첨단기술 분야로서는 광 전도, 광 기록

(thermal mode, photon mode), 광 기억, 전자 기록, 광 기전력, 광 파장 변환 (SHG; second harmonic generation, THG; third harmonic generation), 광 증폭, 변조, 광 변색, 광 디스크, 디스플레이, 광 스위치 등의 고효율화에 대한 개발 연구가 매우 활발하다.<sup>1-7</sup> 현재, 이러한 고분자 재료의 광 기능성을 이용하여 산업화가 이루어진 대표적인 분야로는 전자 사진 감광용 광 전도성 고분자 재료<sup>6</sup>로서 이에 대한 고성능화 및 감도 향상을 목표로 고분자계의 광 물리 과정, 광 화학 과정 등의 기초 분야에 대한 이론적 기반이 점차 확립 되어가고 있다. 이러



김 낙 중  
1973 서울대 화학과(B.S.)  
1978 서울대 화학과(M.S.)  
1983 U. Texas at Austin(Ph.D.)  
1983~ 한국과학기술연구원  
현재 (KIST)책임연구원

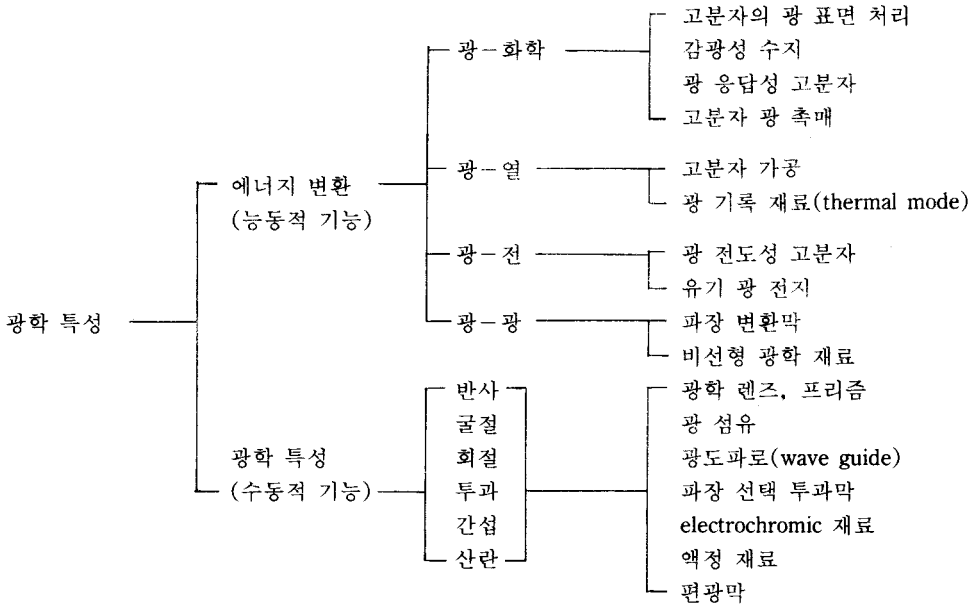


박 수 영  
1980 서울대 섬유공학과(B.S.)  
1982 서울대 섬유공학과(M.S.)  
1988 서울대 섬유공학과(Ph.D.)  
1985~ 한국과학기술연구원  
현재 (KIST)선임연구원

### Photoconductive Polymer

한국과학기술연구원, 기능성고분자 연구실 (Nakjoong Kim and Soo Young Park, Functional Polymers Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheong-Ryang, Seoul, Korea)

Table 1. 유기 고분자 재료의 광 기능성<sup>1</sup>



한 고분자 재료와 광과의 상호 작용에 대한 기본 공정에 대한 이해는 광 전도성 고분자 재료의 발전에만 국한되지 않고 다종의 광 기능성 고분자 재료 개발의 밑받침을 마련하고 있다고 하겠다.

### 광 전도성 고분자의 기본 개념

고분자의 광 전도성은 유기 재료에서 보이는 여러 가지 기능 중에서도 비교적 오래 전부터 주목되어온 전자적 기능 중의 하나이며 1950년대에 PVCz(polyvinylcarbazole)가 전자 복사에 실용될 정도의 높은 광전도성을 보임이 발표된 이래 끊임없이 연구되어 왔다.<sup>3~6</sup>

광 전도란 전기 절연성 물질이 광의 조사에 의하여 전기 전도도가 증가하는 것을 말하며 많은 종류의 고분자가 광 전도성을 보임이 밝혀졌다. 그러나 실제 상업적으로 응용되기 위해서는 암 전도도에 비해 광 전도도가 현저히 커야만 하며(광 전도도/암 전도도  $\gg 10^3$ ) 이러한 조건을 만족하는 소재는 극히 제한되어 있다(Fig. 1). 대체로 이러한 광 전도성은 공역계가 유리된 방향족 고분자계에서 발현되는데 가

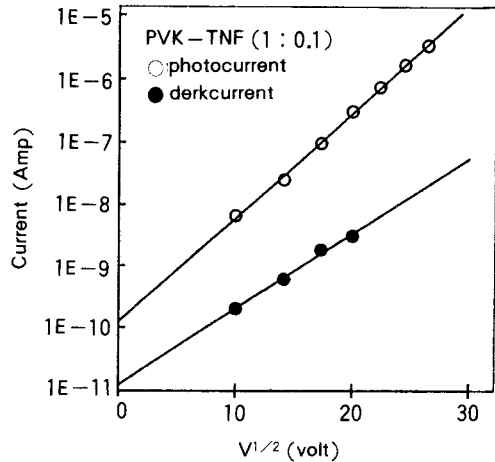


Fig. 1. Photoconductivity of PVCz-TNF CT complex system.

장 대표적인 고분자로는 PVCz을 들 수 있다. 그러나 실질적으로는 이들 고분자와 electron acceptor와의 CT(charge transfer) complex 또는 적절한 염료에 의한 증감에 의해 가시광 영역에서의 광 전도 특성이 발현된다(Fig. 2, 3, 4).<sup>6</sup>

이러한 광 전도 현상은 전자 전도에 기여하는 cha-

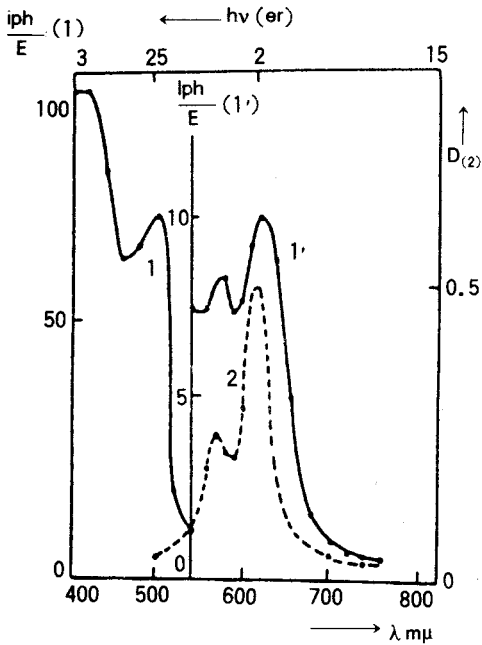


Fig. 2. Dye sensitization for photoconduction Photoconduction action spectrum of PAC sensitized with pinacyanol(curve 1 and i); Absorption spectrum of pinacyanol(curve 2), after V. Mylnikov and A. Terenin.

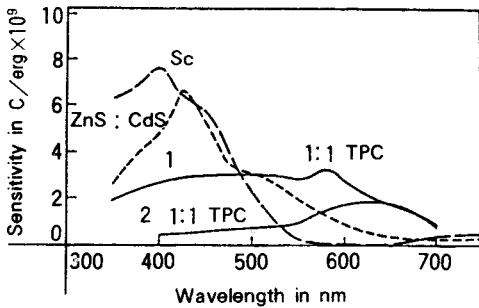


Fig. 3. Chemical sensitization for photoconduction (CT complex) Spectral sensitivity of 1 : 1 PVK : TNF (1 : 1 TPC) (20 $\mu$ ) compared to amorphous Se (50 $\mu$ ) and ZnS : CdS (25 $\mu$ ) Curve 1, negative charging ; curve 2, positive charging.

arge carrier의 수가 열 평형 상태보다 광 여기 상태에서 큰 경우에 나타나는 현상으로서, 광 여기에 의한 charge carrier (전자 또는 hole)의 생성과 생성된 charge carrier의 이동이라는 두가지 기본 과정으로

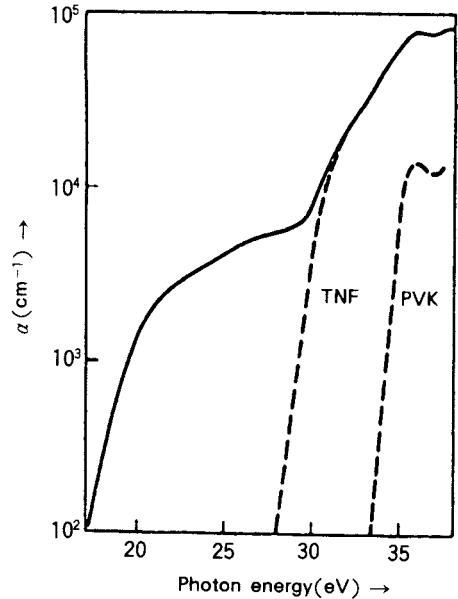


Fig. 4. Absorption spectrum of CT complex

구성된다.

Se, Si 등의 무기 광 전도체에서는 conduction band가 존재하여 valence band와의 forbidden gap energy 이상의 광 에너지를 조사하면 valence band의 전자가 conduction band로 excite되어 charge carrier의 수가 증가하게 된다. 그러나 유기체에서는 분자의 성질상 광에 의한 charge carrier 생성 메커니즘이 매우 복잡하며 이것은 exciton 이동, charge carrier의 재결합 및 carrier trap 등 다른 광 물리적 과정과 경쟁, 제한된다. 또한 charge의 이동도(mobility)도 분자간 Van der Waals interaction 등의 분자적 성질 때문에 무기 반도체에 비하여 매우 낮으며 전장 및 온도에 크게 좌우되고 또한 물리적 상태에 따라 그 크기가 몇 오더 정도까지 달라진다.<sup>6</sup>

#### Experimental Technique

고체의 전자 특성을 연구하는데 있어서 관심거리가 되는 양은

- ① carrier mobility ( $\mu$ : carrier velocity per unit applied electric field),
- ② sign of majority carrier,
- ③ carrier deep trapping life time,

- ④ efficiency of photogeneration ( $\Phi$  : number of free carriers produced per absorbed photon),
- ⑤ recombination life time,
- ⑥ bulk conductivity 등이다.

결정성 반도체에서와는 달리 고분자에서의 전하 생성과 이동도는 전장의 세기, 온도, 시료의 모양 등 실험 조건에 따라 아주 다르게 나타나므로 이들의 성능을 해석하기 위하여는 이들의 전기적 성질에 깔려있는 여러 물리적 과정을 검토하여야 한다. 유기 고분자의 전기 전도도를 조사하는 실험 방법으로는 시료 모양, 전도도, 이동도에 따라 다르지만 이동도가 낮은 절연성 박막의 경우에는 직류 암 전도도와 광 전도도의 측정,<sup>8</sup> 이외에 time of flight<sup>9</sup> 기술, xerographic 방전<sup>10</sup>이 가장 많이 쓰인다. 이러한 측정 기술은 보편적인 bulk conductivity ( $\sigma = ne\mu$ ) 측정에 비하여 몇가지 잇점이 있다. 이들은  $\mu$ 와  $n$ 을 분리하여 독립적으로 측정할 수 있으며 deep trap이나 재결합 등의 life time을 측정할 수도 있다.

**DC Dark-Current와 Photo-Current 측정 :** 이 방법은 암소에서와 광 조사 시의 전기 전도도의 차이를 정량화하는 방법으로서 시료는 Fig. 5에서와 같이 금속 전극 사이에 sandwich형으로 제작한다. 단 광 조

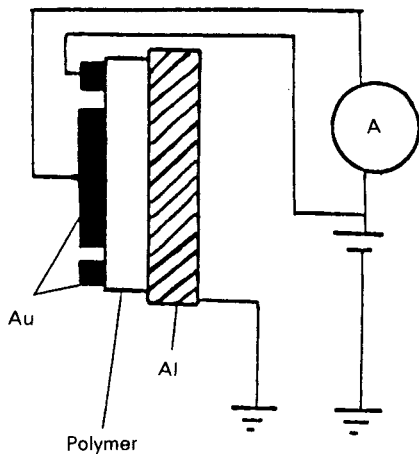


Fig. 5. Schematic representation of photocurrent measurement

사 시의 전도성 측정을 위하여 최소한 한쪽 전극은 투명, 또는 반투명 전극을 사용한다. 실험적으로 암 전류는 dark chamber 내에서, 광 전류는 반투명한 전극을 통한 white light 또는 monochromatic light 조사시의 평형 전류치 (Fig. 6)로부터 평가하게 되는데<sup>11</sup> Fig. 1은 이러한 방법에 의한 측정 결과의 일례이다.

**Time of Flight<sup>10</sup> 방법 :** Time of flight 실험 (Fig. 7)은 시료 필름의 표면으로부터 얇은 carrier sheet를 주입시켜 이 carrier sheet가 외부의 직류 전기장에 의해 끌려가 상대편 전극에 도달하는 transit time ( $t_t$ )를 측정한다(Fig. 8). 따라서 외부 장의 극성에 따라 시료를 관통하는 carrier의 부호가 결정된다. 이러한 time of flight 측정 결과는 도식적으로 (Fig. 8)과 같은데 이로부터 식(1)~식(3)에 의해 이동도( $\mu_d$ ) 및 carrier 생성의 양자 수율 ( $\Phi$ )을 계산할 수 있다.

$$i = q \mu_d E / L \quad (1)$$

$$t_t = L / (\mu_d E) \quad (2)$$

$$\Phi = q / e F \quad (3)$$

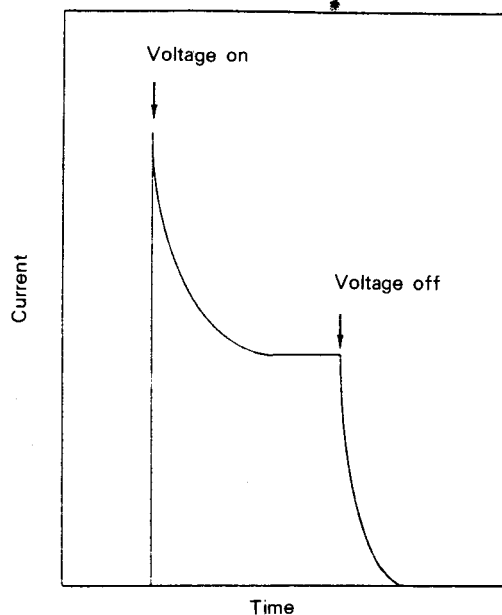


Fig. 6. Photocurrent response curve.

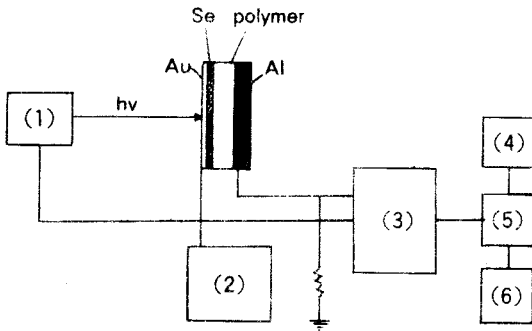


Fig. 7. Schematic representation of time of flight technique : (1) Xe flash, (2) voltage source, (3) digital storage scope, (4) CRT, (5) CPU, (6) LP.

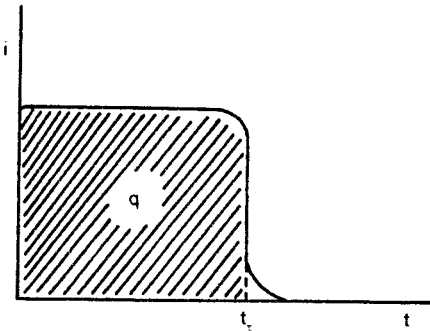


Fig. 8. Response curve of time of flight technique.

단,  $q$  : total charge injected into sample by the incident light flash  $F$  (absorbed photon per second),

$t_t$  : carrier transit time,

$\mu_d$  : carrier drift mobility.

**Xerographic Discharge Technique<sup>11</sup>** : Xerographic discharge 방법 (Fig. 9) 은 dark 상태에서 corona charging에 의해 표면 정전하를 하전시킨 후 광 조사에 의해 표면 준위가 감소하는 특성을 평가하는 방법으로 Fig. 10은 이 방법에 의한 측정 예이다. 이러한 Xerographic discharge 측정으로는 다음과 같은 세 종류의 정보를 얻을 수 있다 (Fig. 10 참조).

① Half decay energy (sensitivity)

이는 초기 표면 전위 ( $V_0$ )가 1/2로 되는데 필요한

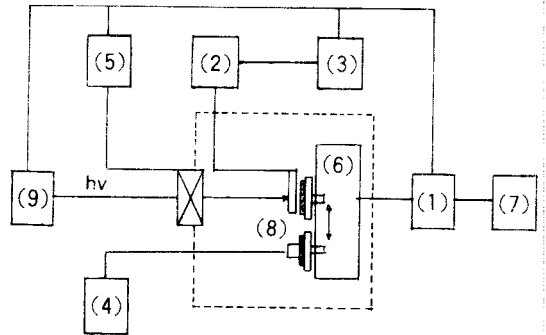


Fig. 9. Schematic representation of xerographic discharge technique : (1) microcomputer, (2) isoprobe electrostatic voltmeter, (3) digital storage scope, (4) voltage source, (5) electromagnetic shutter, (6) XY plotter, (7) line printer, (8) corotron charger, (9) Xe lump.

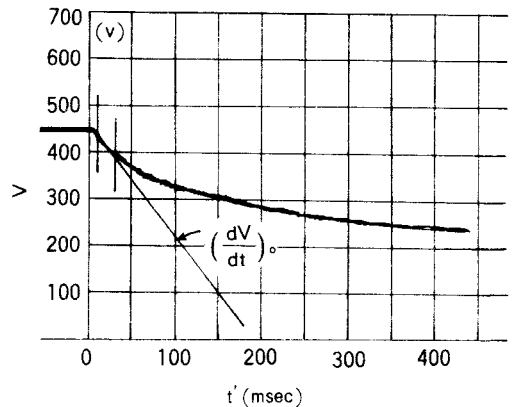


Fig. 10. Response curve of xerographic discharge technique.

광 에너지이다.

② Carrier generation efficiency ( $\Phi$ )

이는 광 조사에 따른 초기 전압 감쇄율 ( $(dV/dt)_0$ ), 정전 용량 ( $C$ ), 및 photon flux ( $F$ ), 시료의 단면적 ( $A$ )로부터 식(4)에 의해 계산된다.

$$\Phi = (dV/dt)_0 C / (eFA) \quad (4)$$

### ③ Carrier mobility( $\mu_d$ )

이는 초기 표면 전위( $V_0$ ), 초기 전압 감쇄율( $(dV/dt)_0$ ) 및 시료의 두께(L)로부터 식(5)에 의해 계산된다.

$$\mu_d = 2 L^2 (dV/dt)_0 / V_0^2 \quad (5)$$

### Charge Carrier의 Photogeneration

고분자 시료에서의 charge carrier의 생성에는 intrinsic carrier의 생성 및 extrinsic carrier 생성의 두가지가 있다. 유기 분자에 빛을 쬐어주면 기저 상태의 전자가 여기 상태로 뛰어 오르게 된다.<sup>6,11</sup> 이것은 non-radiative 또는 radiative process (형광, 인광) 등을 거쳐 다시 기저 상태로 되거나 또는 전자-hole의 쌍을 형성하게 된다. 이런 묶여져 있는 전자-hole의 쌍은 상호간의 쿨롱 인력에 의하여 재결합되거나 외부 전장에 의하여 자유 전자와 hole로 분리된다(Fig. 11). 이러한 현상은 Onsager<sup>12</sup>에 의하여 개발된 이론인 이온쌍의 분리에 관한 확률식에 의해서 설명될 수 있다. 즉, 자유 carrier의 생성은 묶여져 있는 전자-hole 쌍이 외부 전장에 의하여 분리된 것이라고 가정하면 이것의 양자 효율  $\Phi(E, T)$

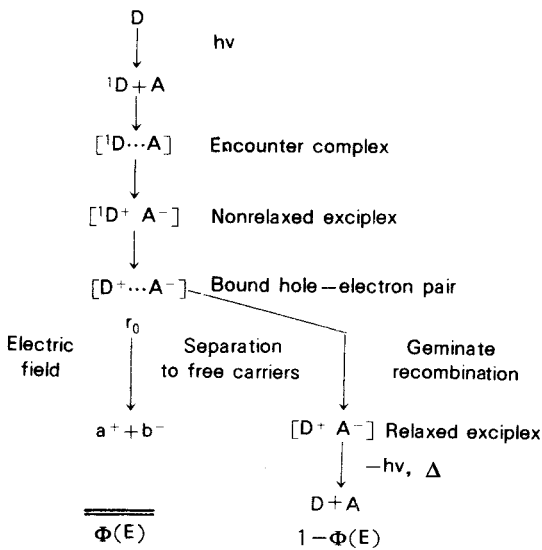


Fig. 11. Mechanism of charge-carrier generation D=electron donord and A=electron acceptors.

는 다음과 같이 표현할 수 있다(Fig. 12).

$$\Phi(E, T) = \Phi_0 \int P(r, \theta, E, T) g(r, \theta) d^3r \quad (6)$$

단,  $\Phi$  : yield of thermalized bound pair

$P(r, \theta, E, T)$  : thermalized pair의 분리확률

$g(r, \theta)$  : initial pair distribution function

Fig. 13은 현재 시판되고 있는 PVCz와 정제된 PVCz의 carrier 생성 효율과 광원과의 상관 관계이다. 정제된 PVCz에서 보면 carrier 생성 효율은 파장이 감소함에 따라 계단 형태로 증가하며 이 계단 형태는 carbazole chromophore의 전자 상태와 일치하며 동일 전자 상태에서는 생성 효율이 파장에 무관하게 거의 일정하나 이에 반해 상용화되어 있는 PVCz나 정제되지 않은 PVCz의 경우는 carrier 생성 과정은 불순물 등에 좌우된다.

### Photosensitization

PVCz와 같은 고분자들은 단지 자외선 영역에서만

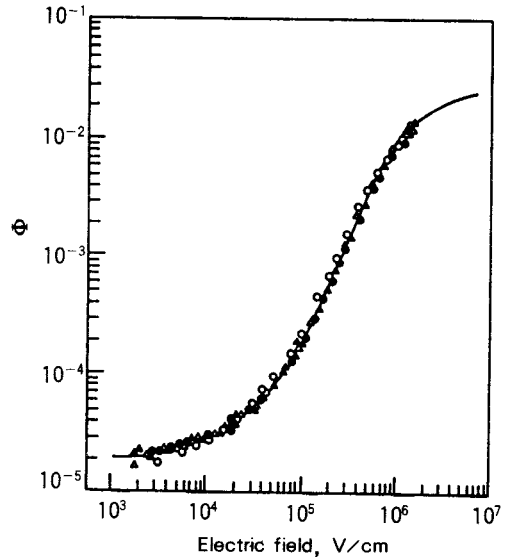


Fig. 12. Field dependence of photogeneration efficiency in triphenylamine molecularly dispersed in polycarbonate at 40% concentration. Solid line is calculated from the Onsager theory using  $r_0=2.5$  nm and  $\Phi_0=0.026$  :  $\circ$ ,  $L=2.0$   $\mu\text{m}$  ;  $\bullet$ ,  $L=4.2$   $\mu\text{m}$  ;  $\triangle$ ,  $L=6.2$   $\mu\text{m}$  ; and  $\blacktriangle$ ,  $L=8.8$   $\mu\text{m}$ , where  $L$ =thickness(9).

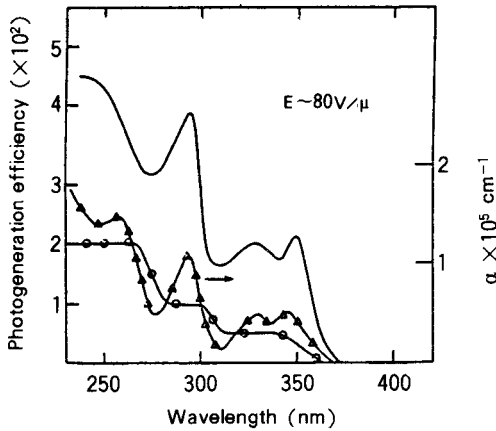


Fig. 13. Spectral dependency of carrier generation efficiency : ( $\Delta$ ) absorption spectrum(PVK), (—) commercial PVK, ( $\ominus$ ) purified PVK.

광 전도성을 나타내므로 이들의 spectral range를 가시 광선 쪽으로 연장시키기 위하여 많은 연구가 이루어졌으며 주로 염료/안료를 분산시키거나 charge transfer complex를 형성시키는 방법이 이용되었다 (Fig. 2, 3, 4).<sup>6</sup> 이때의 carrier 생성 메카니즘은 여기된 sensitizing molecule과 고분자의 chromophore 사이의 전하 이동에 의해서 일어나며 sensitizer(S)와 matrix(T) 사이의 상대적 에너지 준위에 의하여 전자 또는 hole이 transporting polymer binder에 주입되게 된다(Fig. 14).

#### Charge Carrier Transport

이 과정은 생성된 carrier가 전계에 의해 대향 전극으로 drift되는 process를 말한다. 종래 고체 반도체의 carrier transport를 설명하는데 사용되어 온 classical band theory로는 광 전도성 고분자에서 관측되는 carrier mobility의 온도 및 전계 의존성을 설명할 수 없다. 현재, 광 전도성 고분자의 carrier transport는 전계 방향을 따라 한 localized site로부터 다른 localized site로의 "thermally activated hopping transport" 기구에 의해 설명되어지고 있다.<sup>13</sup> 이러한 과정은 대개 drift mobility ( $\mu_d$ )에 의해 평가되는데 일반적으로 유기 고분자 광 전도체(OPC)의  $\mu_d$ 는 강한 전계 의존성을 나타낸다. Gill<sup>14</sup> 등의 연구에 의하면 drift mobility는 전계 및 온도에 대해 식

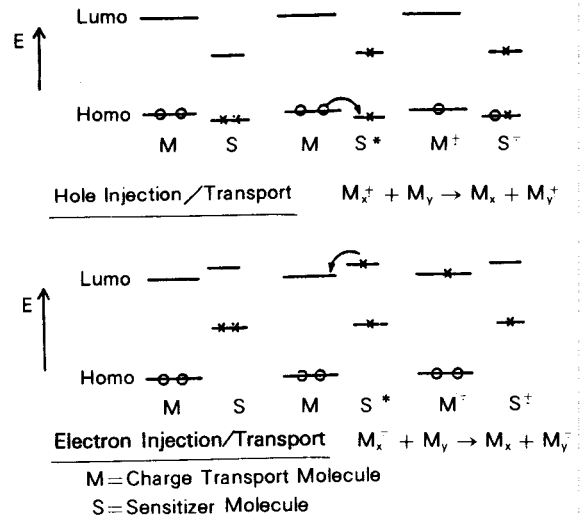


Fig. 14. Mechanism of dye sensitization of organic photoconductors.

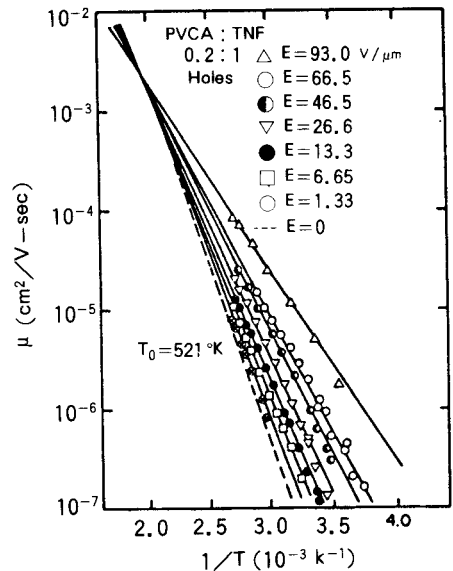


Fig. 15. Carrier transport process Typical plot of  $\log \mu$  against  $T^{-1}$  for the temperature dependence of mobility for a photoconductive polymer

(7)과 같은 관계를 보인다(Fig. 15).

$$\mu = \mu_0 \exp \left[ -\frac{(E_a - \beta E^{0.5})}{kT_{\text{eff}}} \right] \quad (7)$$

$$1/T_{\text{eff}} = 1/T - 1/T_0$$

단,  $\mu_0$  : prefactor mobility (depends on the film composition)

$\beta$  : empirical coefficient

$E_a$  : zero field activation energy

$T_0$  : extrapolated temperature at which the carrier mobility would be independent

of electric field

식(7)은 insulating solid의 전도 기구인 Poole-Frenkel model과 매우 유사함을 알 수 있는데, 최근의 연구에 의하면 coulombic barrier에 trap된 carrier를 대상으로 하는 Poole-Frenkel model은 비정

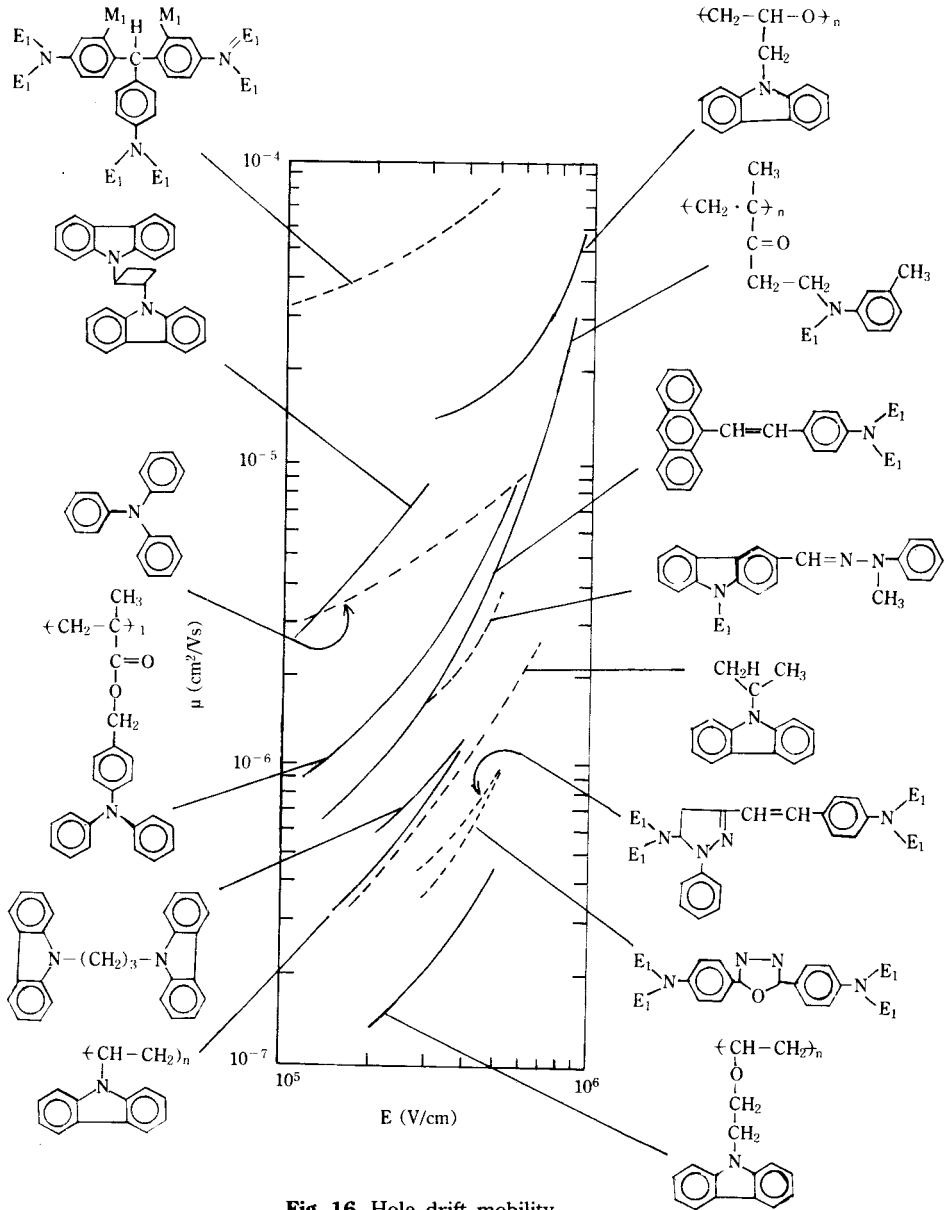


Fig. 16. Hole drift mobility



형 반도체의 전도 메커니즘을 설명하는데도 적용할 수 있음이 밝혀졌다. 따라서 식(7)로 표시되는 OPC 재료에서의 carrier transport는 열 에너지에 의해 trapping-detrapping되는 hopping transport임을 나타내는 것이다.<sup>11</sup> 이러한 특성으로 인해 유기 고분자 광 전도 재료의  $\mu_d$ 는 무기계 광 전도체에 비해 매우 낮는데 Fig. 16은 몇몇 소재에 대한 실험 결과를 보이고 있다.<sup>15</sup>

최근 캐리어 생성 효율 및 캐리어 이동도의 최적화를 통해 뛰어난 광 전도체를 얻고자 하는 연구가 활발히 진행되어 Fig. 17과 같은 캐리어 생성층(CGL)와 캐리어 이동층(CTL)의 적층 구조가 가장 우수한 특성을 보임이 밝혀져 이를 이용한 산업 생산이 주종을 이루고 있다.<sup>3,4</sup>

#### 광전도성 고분자의 기술 동향

최근 전자 사진 감광 기술(electrophotographic technology) 및 이를 이용한 고성능 첨단 제품의 개발이 가히 눈부신 속도로 발전해 가고 있다. 이 방법은 광 전도 기능막을 이용하여 코로나 대전-노광-토너 현상-전사-클리닝이라는 소위 칼손 공정에 의해 image의 transfer를 가능케 하는 기술로서 (Fig. 15) 실용적으로는 전자 사진 방식 복사기, 레이저(광) 프린터, 전자 사진 제판, 투명 slide나 microfilm, 홀로그래피용 thermoplastic 기록 film 등에 이용되고 있다.<sup>3,4</sup> 이러한 electrophotography 장비나 제품의 성능은 사용 광 전도체의 특성에 의해 크게 좌우되는데, Table 2에는 이러한 광 전도 물질에

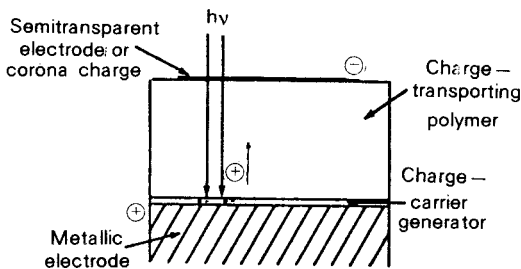


Fig. 17. CGL/CTL layered structure A layered photoconductor in which charge photogeneration is separated from charge transport.

요구되는 기본 물성을 요약하였다. 초기의 광 전도 체로는 Se, CdS 등의 무기 감광체의 뛰어난 감광 특성으로 인해 이를 이용한 electrophotography 기술이 현저히 발전되어 왔으나 이들 소재는 맹독성 물질로서 감광 드럼 제작시의 양산성 결여 및 최근의 근적외역 반도체 레이저에 대한 감도 부족 등이 문제점으로 지적되고 있다.<sup>7</sup> 이러한 문제점 해결의 일환으로 유기 광 전도 물질(OPC), 특히 가공성, 양산성 및 분자 설계의 용이성을 고루 갖춘 고분자계 광 전도 물질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. OPC 연구 초기에는 무기계 감광체에 비해 감광 특성이 낮은 것이 문제점으로 지적되었으나 고감도화를 목지한 신규 소재의 개발이 성공적으로 이루어져 70년대 중반부터는 산업 생산의 단계에 접어들 수 있었으며 점차적으로 무기계 감광체를 대체해 가고 있다<sup>4</sup>(Table 3 참조). 따라서 현재 이들 OPC 소재의 기술 개발은 매우 치열히 전개되고 있는데 이러한 기술 개발의 최근 방향을 Table 4에 요약하였다.

Table 2. 전자 사진용 감광체의 기본적 요구 물성

- ① 암소에서의 정전하 수용성 및 대전 유지성
- ② 신속한 광 응답성
- ③ 잔류 전하의 극소화
- ④ 가시광 또는 근적외광에 대한 높은 분광 감도
- ⑤ 내광성 및 내구성
- ⑥ 가공성(성막성, 가소성)
- ⑦ 무독성
- ⑧ 양산성
- ⑨ 저가격 특성

Table 3. Electrophotography용 각종 광 전도체의 생산현황(1985)

| 종류   | 생산량(단위: 10 <sup>4</sup> 드럼) | 비율  |
|------|-----------------------------|-----|
| OPC  | 421                         | 53% |
| Se   | 288                         | 37% |
| CdS  | 57                          | 7%  |
| ZnO  | 15                          | 2%  |
| a-Si | 6                           | 1%  |

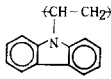
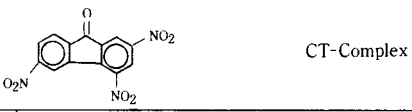
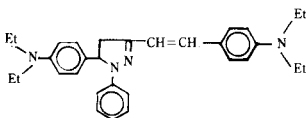
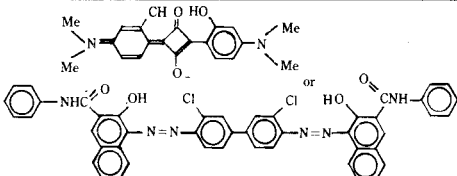
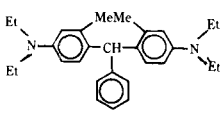
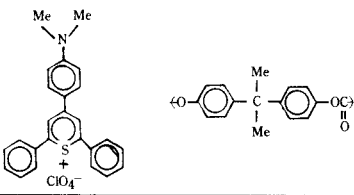
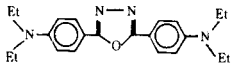
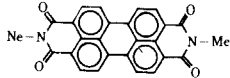
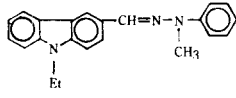
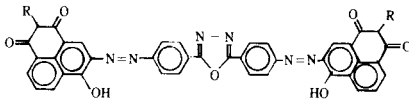
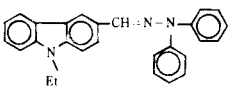
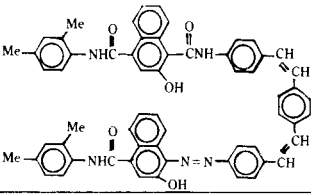
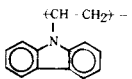
\* "최신 기능성막 프로세스 기술", p 437, 광신사, 1987년

**Table 4.** 전자 사진용 광 전도 감광체의 개발 방향

- ① 복사, 기록의 고성능화
  - 1) 고속화
  - 2) 고품질 화상(image)
  - 3) 고신뢰성(내쇄성 향상)
- ② 감광체 재료의 무공해화(안전성 향상)

향후, OPC 재료의 시장은 plain paper copier (PPC) 생산량의 증가와 레이저 프린터 시장의 확대에 의해 결정되며, 또한 90년대에는 a-Si 재료와의 적절한 market share가 이루어질 것으로 생각된다. 현재의 시장 규모에 대한 자료는 수집 중에 있으나 레이저 프린터가 개발 보급되기 전인 1984년도의 시

**Table 5.** Commercialized Electrophotographic System

| Manufacturer            | CTL   | CGL  |
|-------------------------|---|--|
| IBM<br>Mita Ind. Co.    |    |    |
| IBM                     |    |    |
| EK                      |   |   |
| Kalle                   |  |  |
| Mitsubishi Chem.        |  |  |
| Ricco                   |  |  |
| Matsushita Electric Co. |  | a-Se, Se-Te  |

장자료만 보더라도 OPC의 수요량은 일본에서 만도 50톤 규모에 달하고 있었다(CMC 1984년 자료). 우리가 잘 알다시피 1983년 이후의 PPC와 레이저 프린터의 보급율은 급증하였고 앞으로도 대단히 높은 성장률을 보일 것으로 추정하고 있다.

OPC를 사용한 PPC는 70년대 부터 Kodak, Kalle (Hoechst)에서 시판을 개시하였고 81년에는 Ricco, Mitsubishi, 82년 이후에는 Canon, Xerox, Minolta, Dainippon Ink등 수 많은 기업이 산업화하였다. 또한 전자 사진 OPC 인쇄판은 Kalle, Polychrome, Fuji 등에서 시스템을 개발하여 시판하고 있다.<sup>3,4</sup>

현재의 OPC 소재는 PVK를 사용한 균질 단층형 시스템의 사용은 격감하고 있으며 상대적으로 전하 생성층(CGL: Carrier Generation Layer)과 전하 수송층(CTL: Carrier Transport Layer)의 적층형 및 고분자 바인더(polycarbonate[PC], poly(methyl methacrylate)[PMMA])에의 분산형인 고감도 OPC 재료(반감 노광량 1 micro J/square centimeter 이하)가 주류를 이루고 있다. Table 5는 이들 OPC 재료 및 각 성분층의 구조를 보이고 있다.<sup>3,4</sup>

#### 복사기용 감광체

전자사진 process를 이용한 plain paper copier (PPC)는 현대 복사기의 주류로서 일본에서만도 연간 삼백만 대 이상 생산될 정도로 전 세계적 생산량은 막대하다. 초기의 PPC용 감광체로는 Se, CdS, ZnO등의 무기계 감광체가 사용되었으나 1970년 IBM사가 polyvinyl carbazole(PVK)/trinitrofluorenone(TNF)계 유기 고분자 감광체(OPC: organic photoconductor)를 채용한 PPC를 시판 개시한 이래, OPC 재료의 감도 및 내쇄성 향상에 대한 기술적 혁신에 힘입어 현재는 전 PPC 생산량의 절반 이상이 OPC를 채택하고 있으며 이의 비율도 점차적으로 증대해가고 있다. 이러한 OPC를 이용한 system이 확대되어가는 이유로서는 고분자 재료가 갖는 뛰어난 성막성 및 유연성과 더불어 무기계 Se, CdS등의 맹독성 감광체와는 달리 OPC사용의 경우는 회수 비용이 들지 않는다는 장점에 기인한다 하겠다.

현재의 OPC 재료는 70년대 초반의 PVK/TNF와

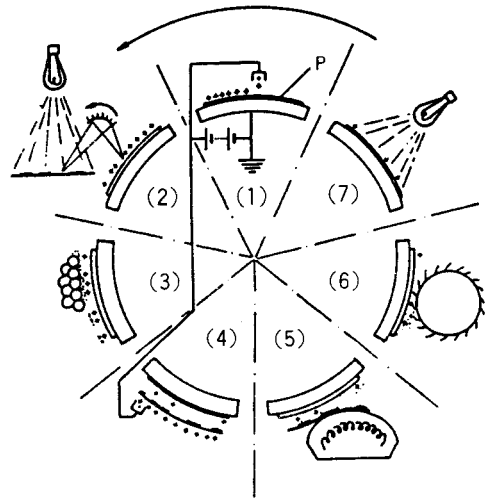


Fig. 18. Xerographic (Carlson) Process. Schematic illustration of the steps in xerography. (1) Surface charging of photoconductive plate P. (2) Copying the document by scanning with light, thereby selectively discharging the plate. (3) Selective addition of toner onto charged areas by carrier beads. (4) Electrostatic transfer of toner onto paper. (5) Heat setting of image. (6) Removal of excess toner from plate. (7) Re-illumination [same lamp as in (1)] to remove remaining charge on plate.

같은 균질 단층형 시스템으로부터 적층형 및 분자 분산형의 고감도, 고내쇄성의 OPC재료로 전환되어 가고 있는데, 이들 OPC 재료는 조만간 a-Si(amorphous silicon)재료와 함께 복사기용 감광체 시장을 석권하리라고 예측된다.

#### 프린터용 감광체

컴퓨터의 보급과 함께 프린터의 생산이 엄청난 규모로 증대하여 왔는데 최근에는 보편적으로 사용되어 온 dot-matrix형 line printer에 비해 speed와 quality의 면에서 상대적으로 우수한 전자 사진 방식의 레이저(광) 프린터의 사용이 한층 가속화되고 있다. 특히, 저가격 반도체 레이저(LD)를 사용한 레이저 프린터의 경우는 그 발진 파장이 780~830 nm의 근적외 영역이므로 이 파장 영역에서의 감도가 우수한 OPC의 사용이 무기계 감광체의 사용에 비해 유리하다. 그 외에 액정 shutter(LCS)형 광 프린터, He-

Cd이나 He-Ne 레이저 프린터에의 OPC사용도 점차 증가해가고 있다.

#### 인쇄 제판용 감광체

인쇄 제판 공정의 간략화를 위해 전자 사진 방식의 직접 제판 재료가 널리 사용되고 있다. 경인쇄용에는 일반적으로 ZnO 인쇄판이 사용되고 있으나 내쇄성을 요하는 용도에는 알미늄 판상에 OPC를 도포한 인쇄판이 쓰이고 있다. OPC 인쇄판은 디아조 감광체를 이용한 PS판에 비해 감도가 약 천 배 정도 높기 때문에 투영 노광에 의한 직접 제판이 가능하다. 최근에는 컴퓨터의 출력 신호나 팩시밀리의 신호로부터 직접 제판할 수 있는 레이저 제판 시스템에 OPC가 사용되어 대규모의 신문 인쇄 등에 사용되고 있다.

#### 참 고 문 헌

1. 廣橋 亮, 固體物理, **24**, 649 (1989).
2. M. J. Bowden and S. R. Turner, "Electronic and Photonic Applications of Polymers", American Chemical Society, Washington D. C., 1988.
3. 日本高分子學會, "高分子新素材 便覽", Chap. 3, 丸善株式會社, 1989.
4. 逢坂哲彌, "最新 機能成膜 프로세스 技術", 廣信社, 1987.
5. 加藤正雄, 中西八郎, "有機非線形光學材料", CMC, 1985.
6. A. V. Patsis and D. A. Seanor, "Photoconductivity in Polymers : An Interdisciplinary Approach", Technomic Pub., Westport, 1976.
7. 城田靖彦, 纖維 と 工業 **45**, 57 (1989).
8. P. J. Reucroft, H. Scott, and F. L. Serafin, *J. Polym. Sci.-C.*, **30**, 261 (1970).
9. D. M. Pai, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3568 (1969).
10. P. J. Regensburger, *J. Appl. Phys.*, **35**, 1863 (1964).
11. H. Ohkawa, "Molecular Design of Polymers with Optical and Electrical Functions", Ph. D. Thesis, Univ. of Tokyo, 1989.
12. L. Onsager, *Phys. Rev.*, **54**, 544 (1938).
13. J. Mort, I. Chen, R. L. Emerald, and J. H. Sharp, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2285 (1982).
14. W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**, 5028 (1972).
15. T. Wada, "Molecular Design of Photoconductive Polymers", Ph. D. Thesis, Univ. of Tokyo, 1984.