

Azo기를 가지는 액정의 광 이성화에 따른 유기 광전도체의 carrier 수송 특성

이 봉 · 성정희* · 문창권*

부경대학교 고분자공학과

*부경대학교 재료공학과

Charge-carrier Transport Properties of Organic Photoconductor by Photo-isomerization of Liquid Crystal with Azo Group

Bong Lee, Jung-Hee Sung* and Chang-Kwon Moon*

Department of polymer Eng., Department of Materials sci. & Eng.,

*Pukyong National University, Pusan 608-739

e-mail : bong@ pine.pknu.ac.kr

(1999년 2월 1일 받음, 1999년 3월 19일 최종수정본 받음)

초 록 유기 광전도체의 전하수송체에 4-butyl-4'-methoxyazobenzene (BMAB)를 혼합하여, BMAB의 아조기에 의한 광 화학적 분자 반응이 carrier수송 특성에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다. 일반적으로 BMAB에 366 nm의 자외선을 조사하게 되면, trans형에서 cis형으로 광 이성화가 일어나고, 420nm이상의 가시 광선을 조사하면, cis형에서 trans형으로 광 이성화가 일어난다. Trans형을 가지며 40wt%의 비율을 가지는 BMAB시료가 cis형에 비해서 암감쇄가 거의 일어나지 않았으며, 감도면에서도 매우 우수한 경향을 나타내었다. 이는 막대 형태를 가지는 trans형의 규칙적인 배향에 의해서 분자간의 질서도가 높아져 전자나 정공이 반대 전극까지 효율 좋게 이동하는 것으로 사료된다.

Abstract Xerographic properties of double-layer photoconductor doped with 4-butyl-4'-methoxyazobenzene (BMAB) as charge-carrier transport material were investigated. BMAB can undergo reversible trans-cis isomerization by light with appropriate wavelength. In the results of measured surface voltage properties for photoconductor doped with BMAB, TNF : BMAB (40wt%) sample with trans form showed the lowest dark decay, the lowest residual voltage, and the highest sensitivity among cis form. The trans isomer of BMAB has ordering orientation because the molecule possesses a rodlike shape, while the cis isomer has random orientation due to its bent shape. Therefore the molecular arrangement of trans form enhanced charge-carrier transport mobility.

1. 서 론

유기 광도전체 (OPC : Organic Photo Conductor)는 저렴하고 회수가 불필요하며, 재료의 설계가 용이하다는 장점을 가지고 있어 최근 전자 사진용 감광체로서 활발히 연구되고 있다.¹⁾ 그러나 유기계 광도전성 재료가 가지고 있는 가장 큰 문제점은 무기계 재료에 비해 낮은 전하 이동도를 가지고 있다는 점이다. 이러한 낮은 전하 이동도의 주원인은 carrier 수송 분자들이 polymer binder에 무질서하게 분산되어 있기 때문에, carrier분자들의 무질서한 hopping 수송으로 인하여 이동도가 낮아진다.²⁾

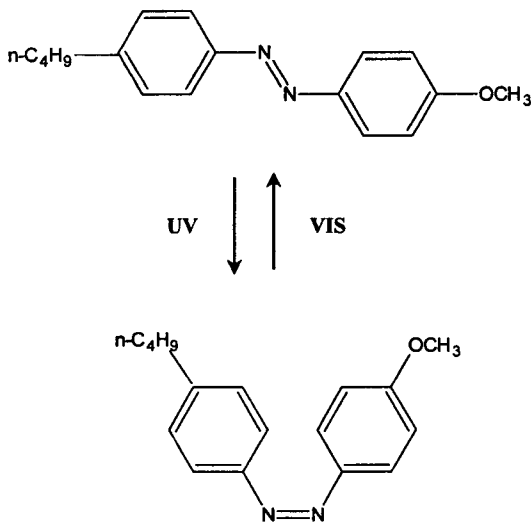
최근 전하수송층의 분자 배향성이 전하수송의 효율화에 큰 영향을 미친다는 보고가 있다.³⁾ 따라서 고 이동성을 지닌 광도전체의 개발에 대한 가능성을 시사하고 있다. 이는 분자 배향을 가지지 않는 amorphous 고체와는 달리, 분자 배향에 의해서 질서도가 높아지므로 carrier의 hopping site간의 공간적인 틈이 작아져 carrier 수송 mobility가 증가하게 된다. 따라서 전하수송층의 분자 배향성이 전하수송에 어떠한 영향을 미치는지 기대가 모아지고 있다.

본 연구에서는 4-butyl-4'-methoxyazobenzene (BMAB)의 아조기에 의한 광화학적 분자 반응에 기인하여 이들 발색단의 trans-cis 광 이성화 반응에 따른 carrier 수송 특성을 검토하였다.⁴⁾ 일반적으로 BMAB에 366nm의 자외선을 조사하게 되면, trans형에서 cis형으로 광 이성화가 일어난다. 반대로 420nm이상의 가시 광선을 조사하면, cis형에서 trans형으로 광 이성화가 일어난다.⁵⁾ 따라서 이러한 광 이성화는 계의 질서도에 영향을 미칠 것으로 예상되며 광 이성화에 따른 질서도의 변화가 carrier 수송의 중요한 인자로서 영향을 미칠 것으로 추정된다. 그리고 전하수송체를 제작할 때, 특정한 비율로서 용매에 혼합시킨 시료를 급냉시키거나, 공냉시켜 전하 수송층을 코팅시킴으로서, 냉각속도에 따른 BMAB의 carrier 수송 특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시 료

본 실험에서 사용한 적층형 유기 감광체 시료는, 전하발생체 (CGM : Carrier Generation Material)로서 무금속



Schemel. The chemical structure and the isomerization of BMAB.

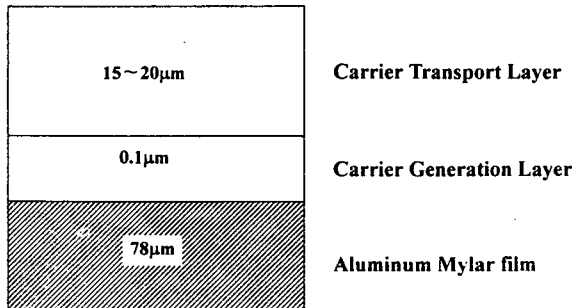


Fig. 1. Cross-sectional view of the double-layered photoconductor.

프탈로시아닌 (H_2Pc) 을 사용하였으며, 전하수송제 (CTM : Carrier Transport Material) 로서 2,4,7-trinitrofulorenone (TNF) 을 사용하였다. 그리고 전하수송층 (CTL : Carrier Transport Layer) 의 이동도를 높이기 위해서 CTM 인 TNF 에 액정 BMAB 를 혼합시켰다. BMAB 의 구조식과 특정한 파장에 대한 광 이성화를 Schemel 에 나타내었다. 전하발생층 (CGM : Carrier Transport Layer) 의 polymer binder 는 H_2Pc 과 가장 상용성이 우수한 polyvinylbutyral (PVB) 을 사용하였고, 전하수송층의 polymer binder 는 기계적 강도와 투명성이 우수한 polycarbonat (PC) 를 사용하였다

2.2 적층형 유기 감광체 제작

본 실험에서 제작한 적층형 유기 감광체 시료의 단면도는 그림 1 과 같다. 먼저 전하 발생층을 제작하기 위해서 CGM 인 H_2Pc 를 polyvinylbutyral 과 1:1 의 중량비로 THF 에 용해시키고, 초음파 분산기 (신한초음파 JU-200PW) 를 이용하여 30분 정도 분산시켰다. 충분히 분산시킨 CGM 을 Al기판 위에 #3 wire bar 를 사용하여 약 $0.1\mu m$ 두께로 도포시켰으며 $60^\circ C$ 에서 2시간 동안 진공 건조기에서 건조시켰다. 건조 시킨 필름의 막 두께는 막 두께 측정기 (Seiko Instruments, LE-330) 를 사용하여 측정하였다.

전하수송층 (CTL) 은 CTM 인 TNF 에 BMAB 를 여러가지 비율로 혼합한 후, polycarbonate 와 1 : 41 의 비율로서 혼합시켜 제작하였다. 각 시료들은 THF 에 용해한 후, 급냉시키거나, 공냉시켜 냉각속도의 변화에 따른 carrier 수송 특성을 검토하였다. 위에서 제작한 CGL 위에 #50 wire bar 를 사용하여 약 $20\mu m$ 두께로 도포하였고, 동일한 방법으로 $60^\circ C$ 에서 2시간 동안 진공 건조기에서 건조시켰다.

제작된 각 필름들은 자외선 조사기 (USHIO, Spot Cure, SP-III) 에 필터를 이용하여 적절한 파장으로 60초 동안 조사시킨 후, 감광 특성 측정에 사용하였다.

2.3 감광 특성 측정

제작된 적층형 유기 감광체의 감광 특성은 전자 사진 특성 중의 하나인 Photo-Induced Discharge Curve (PIDC) 를 사용하여 측정하였으며,⁶⁾ 장치의 개략도는 그림 2 에 나타내었다. 시료 대에 제작된 시료를 알루미늄 호일로 접지시킨 후, 시료 대를 작동시키면 코로나 대전부를 지나면서 감광체 표면을 음 (-) 또는 양 (+) 으로 대전된다. 대전된 시료는 표면 전위 측정계의 probe 아래에 놓이게 되고, 이 때 감광체 표면 전위가 기록된다. 감광체 표면의 전위가 일정한 전위에 도달했을 때, Xe 광원으로 부터 Monochrometer 를 통해 백색광이 시료의 표면에 조사된다.

광 조사 시 적층형 감광체의 CGL 에서 전자-정공 쌍이 발생하여 전기장에 의해 분리되고, 생성된 광 carrier 가 감광체의 표면 전위를 감소시킨다. 이것을 비접촉 방전 프로브에서 읽어서 AD converter 을 거쳐 컴퓨터에 입력시킨 다음, 자료를 처리하여 출력시킨다. 적층형 유기 감광체에 빛을 조사할 때, 시간에 따른 표면 전위의 감소는 감광체의 광전 변환 기능을 나타내는 전자 사진 측정법 중의 하나이다.

이러한 방법으로 측정된 PIDC 를 이용하여 반감 노광량, 감도, 광감쇄 속도, 암감쇄 속도 그리고 잔류전위를 구하여 전자 사진 감도를 평가했다.

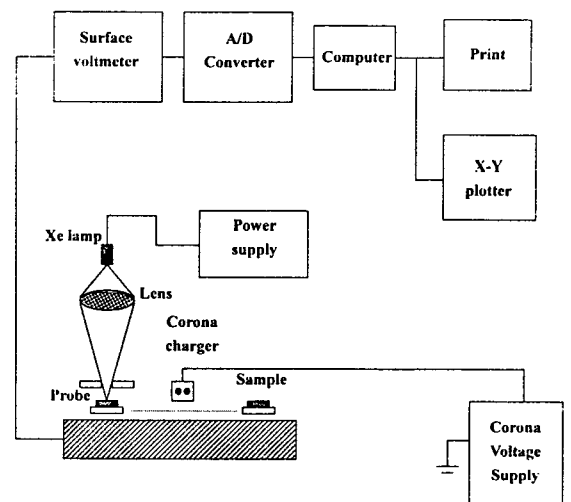


Fig. 2. Schematic the diagram for photo-induced discharge curve measurement.

3. 결과 및 고찰

3.1 전자사진 특성

일반적으로 전자 사진용 광도전체는 전도성 지지체 위에 광도전성 재료를 얇은 층으로 적층한 것이다. C.F. Carlson에 의한 전자사진 process는⁷⁾ 암 중에서 코로나 방전에 의해 광도전성 표면을 대전시켜, 화상 노광을 행한 후, 노광량에 따라서 정전 감상을 형성한다. 이 정전 감상과 반대의 극성을 띠는 toner로 현상하여 가시화상을 형성시켜 종이에 전사하여 정착시켜서 안정한 화상을 형성한다. 좋은 화상을 얻으려면 표면전위 특성이 중요하다. 즉 광도전체로서, 대전성 (Charge-up)이 좋을 것, 암감쇄 (Dark decay)는 작을 것, 광감쇄 (Light decay)는 커서 잔류전위가 0이 되도록 하는 것이 중요하다. 최종적으로 좋은 화상을 얻으려면, 대전, 노광, 현상, 전사, 정착 등 화상 형성 process의 각 단계에 대한 표면전위 특성이 매우 중요하다. 본 실험에서는 Photo Induced Discharge Curve법에 의한 표면전위 곡선에서부터, 다음과 같은 일반적인 전자사진 특성을 관찰하였다.⁸⁾

3.1.1 초기전위

그림 3은 급냉시켜 제작한 시료로서 BMAB의 농도 비에 따른 초기전위를 나타내었으며, 이 때의 측정조건은 음대전시킨 경우이다. 제작한 시료들의 초기전위는 BMAB의 농도가 증가할수록 초기전위가 증가하는 경향을 나타내었다. 반면에 TNF에 비해 너무 많은 양의 BMAB를 혼합시킨 시료들은 초기전위가 다소 낮아졌다. 그리고 420nm 이상의 가시광을 쬐인 trans형을 가진 시료의 초기전위가 366nm에서 자외선을 쬐인 cis형을 가지는 시료에 비해 초기전위가 더 높은 특성을 나타내었다.

그림 4는 공냉시켜 제작한 시료의 BMAB 농도 비에 따른 초기전위를 나타내었으며, 이 때의 측정조건도 음대전시킨 경우이다. TNF만을 사용한 시료는 급냉시킨 경우에 비해서 초기전위가 매우 낮은 결과가 얻어졌다. 그러나 BMAB를 혼합시킨 시료들은 급냉시켜 제작한 시료와 같이

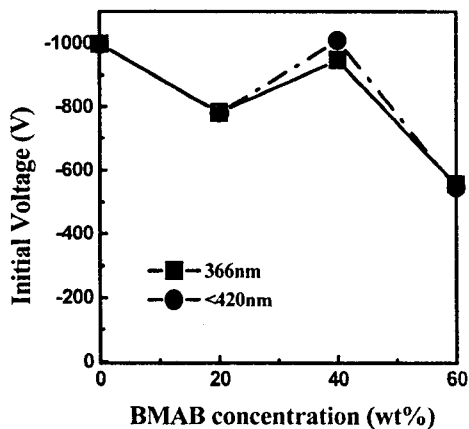


Fig. 3. Profile of initial voltage for ice-cooled and negatively charged samples as a function of BMAB concentration.

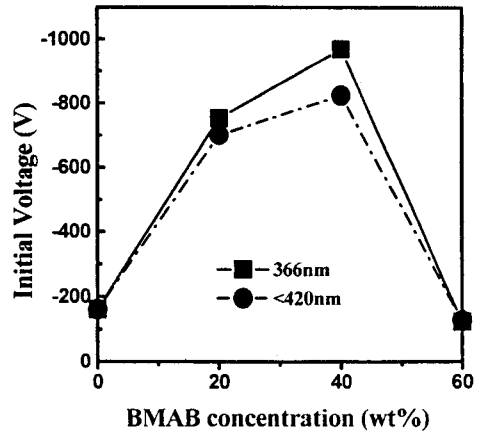


Fig. 4. Profile of initial voltage for air-cooled and negatively charged samples as a function of BMAB concentration.

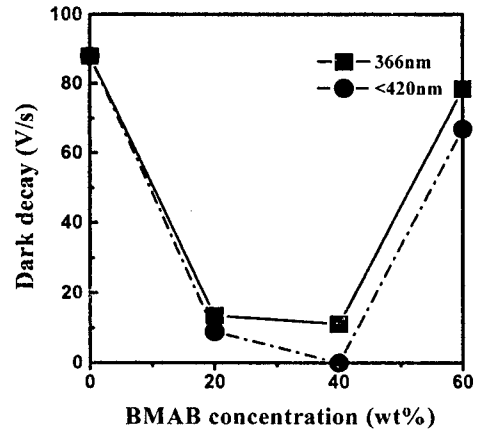


Fig. 5. Profile of dark decay for ice-cooled and negatively charged samples as a function of BMAB concentration.

BMAB의 양이 증가할수록 초기전위가 높아졌으며, 60wt%의 BMAB를 혼합시킨 시료는 초기전위가 매우 낮은 것으로 나타났다.

이상으로부터 급냉시켜 제작한 시료나 공냉시켜 제작한 시료 모두가 냉각속도에 관계없이, BMAB의 양이 증가할수록 초기전위가 높아지며, 그 가운데 TNF에 대해 40wt%의 농도 비로 BMAB를 혼합시킨 시료에서 가장 높은 초기전위를 나타내는 결과가 얻어졌다.

3.1.2 암감쇄

암감쇄는 코로나 방전 이후, 노광하기 전까지 대전된 광도전체 표면의 암저항을 나타낸 것으로서, 실제 광도전체로 사용하기 위해서는 20V/s이하의 값을 가져야 하고, 0에 가까울수록 우수하다.

그림 5는 급냉시켜 제작한 시료의 BMAB 농도 비에 따른 암감쇄의 변화를 나타낸 것이다. 이 때의 측정조건은 음대전시킨 경우이다. 액정을 혼합시키지 않고 TNF만을 사용한 시료는 암감쇄가 너무 커서 광도전체로서 적합하지 않다. 그러나 액정 BMAB를 혼합한 시료들은 BMAB의 농도가 증가할수록 암감쇄가 0에 가깝게 감소하는 경향을 나타내었으며, 상기의 초기전위 특성과 같이 TNF에 비해 너

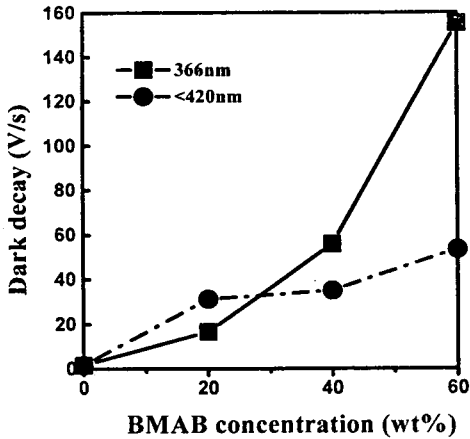


Fig. 6. Profile of dark decay for air-cooled and negatively charged samples as a function of BMAB concentration.

무 많은 양의 BMAB를 혼합시킨 시료는 다소 큰 암감쇄를 나타내었으며, 특히 trans형을 가진 40wt%의 BMAB 시료에서 암감쇄가 0으로 가장 우수한 특성을 나타내었다.

그림 6은 공냉시켜 제작한 시료의 BMAB 농도 비에 따른 암감쇄의 변화를 나타낸 것이다. 이 때의 측정조건도 음대전시킨 경우이다. 공냉시킨 시료의 암감쇄는 급냉한 시료와 반대로 BMAB의 양이 증가할수록 암감쇄가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 시료를 제작할 때, 냉각속도에 따른 BMAB의 분산정도에 기인하는 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터, BMAB를 혼합시킨 유기 광도전체의 암감쇄는 급냉시켜 제작한 40wt%의 특정 농도에서 암감쇄가 거의 없는 것으로 나타났으며, 급냉시켜 제작한 시료에서 더 우수한 암감쇄 특성을 얻을 수 있었던 것은, 시료를 제작할 때, 냉각속도에 따른 BMAB의 분산정도 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 급냉시킨 시료는 TNF에 BMAB가 완전히 용해되어 분산된 상태로 급속히 냉각되었기 때문에 BMAB가 CTL에 homogenous하게 분산되어 있지만, 공냉시켜 제작한 시료에서는 서서히 냉각되면서 BMAB와 TNF가 상분리를 일으켜 계의 질서도가 감소하기 때문에, 급냉시킨 시료에서 보다 더 우수한 특성을 얻을 수 있었던 것으로 생각된다.

3.1.3 감도

유기 광도전체의 carrier수송 mobility는 감도를 측정함으로써 관찰할 수 있다. 감도는 광도전성 재료의 흡광율, carrier발생율, drift이동도에 따라서 결정된다. 본 연구에서는 Xe램프를 광원으로 사용하여 일정한 표면전위를 감쇄시키는 데 필요한 노광량을 구하여 감도를 얻어내었다. 즉 초기전위를 1/2까지 감쇄시키는 데 필요한 반감 노광량을 구한 후, 역수를 취하여 구하였다.^{9,10)}

그림 7은 급냉시켜 제작한 시료의 BMAB 농도 비에 따른 감도를 나타낸 것으로, 이 때의 측정조건도 음대전시킨 경우이다. 감도면에서도 40wt%의 농도비를 가지는 trans형의 시료가 가장 우수한 경향을 나타내었다. 앞의 결과와 마찬가지로, 공냉시켜 제작한 시료에 비해 급냉시켜 제작한 시료의 전자사진 특성이 더 우수하게 나타났으며, cis형보

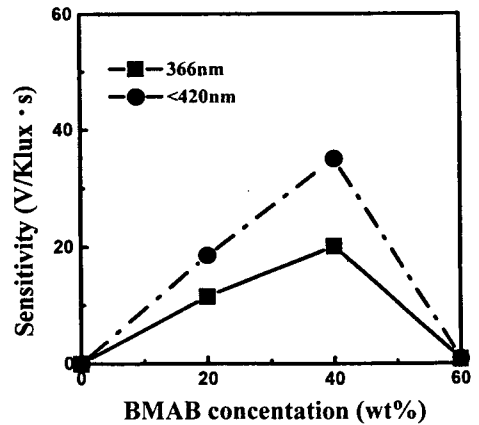


Fig. 7. Profile of sensitivity for ice-cooled and negatively charged samples as a function of BMAB concentration.

다는 trans형의 분자 배향성을 가질 때 더 우수한 경향을 나타내었다. 이 결과는 BMAB의 cis형은 계의 결정화도를 감소시키기 때문에 전하수송 mobility가 낮은 것으로 추측된다. 반면에 trans형은 막대 형태를 가지므로 규칙적인 배향에 의해 계의 질서도가 높아져 반대 전극까지 전하수송 mobility가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터, BMAB의 농도비가 TNF에 비해서 너무 많으면 트랩으로서 작용하여 전자나 정공이 광도전체 표면까지 hopping 수송이 어려운 것으로 나타났다. 그러나 trans형을 가지며 최적의 농도 비인 40wt%의 비율을 가지는 BMAB계 시료에서는, 막대 형태의 규칙적인 배향에 의해 질서도가 높아져 전자나 정공이 반대 전극까지 효율 좋게 이동하는 것으로 나타났다.

3.2 표면전위 특성

본 실험의 측정 결과, 공냉시켜 제작한 시료보다는 급냉시킨 시료에서 모든 특성이 우수하였으며, cis형보다는 분자 배열이 규칙적인 trans형이 더 우수한 경향을 나타내었다. 그리고 BMAB계가 TNF에 대해 40wt%의 특정 농도비를 가질 때, 가장 우수한 감도를 나타내었다. 그림 8은 BMAB 40wt% 급냉 시료의 표면전위 곡선을 나타낸 것으로, 이들 곡선으로부터 잔류전위 특성을 관찰하였다. 측정 조건은 음대전한 경우이다. (a)는 60초 동안 366nm에서 조사시킨 TNF : BMAB의 표면전위 변화를 나타낸 것이고, (b)는 60초 동안 420nm이상에서 조사시킨 TNF : BMAB의 표면전위 변화를 나타낸 것이다. 두 경우 모두, 앞서 관찰한 바와 같이 BMAB를 혼합시켜 제작한 시료가 TNF만을 사용한 시료보다 더 높은 초기전위를 얻을 수 있었다. 그리고 trans형을 가지는 (b) 시료의 경우가 cis형을 가지는 (a)의 경우보다 더 높은 초기전위를 나타내었고, 암감쇄도 더 작은 우수한 특성을 나타내었다.

노광하여 화상이 형성되어 현상한 후, 잔류전위가 0이 되는 광도전체는 거의 없으며, 약간의 전위가 남아 있게 된다. 일반적으로 광도전체를 반복하여 사용하면 잔류전위가 서서히 증가하여 깨끗한 화상의 형성이 어렵다. 그림 9의 두 그래프에서 나타난 것과 같이, (a)나 (b) 경우 모두,

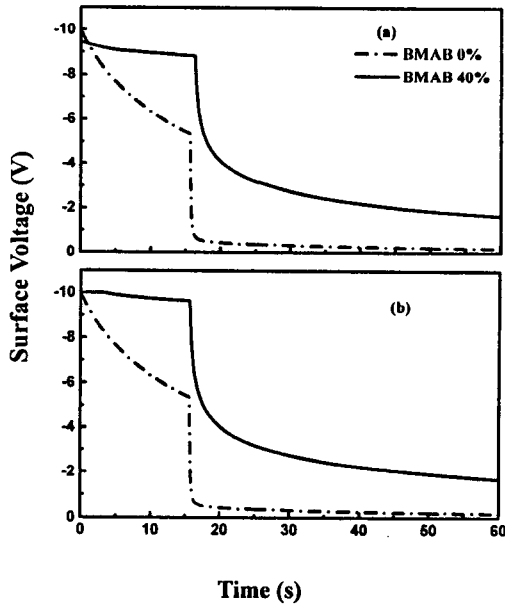


Fig. 8. Photo-induced discharge curve of the TNF:BMAB ice-cooled system; (a) The sample irradiation at 366nm for 60s, (b) The sample irradiation at $<420\text{nm}$ for 60s

TNF만을 사용한 시료에 비해 잔류전위가 높은 것을 관찰할 수 있다. 잔류전위가 크게 발생하는 주 요인은 광도전층 중을 이동하는 전자, 정공이 트랩되면서 광도전체의 적층면에 축적되기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 유기 적층형 광전도체의 전하 수송층에 액정 BMAB를 혼합하여 BMAB의 광 이성화에 의한 분자 배향성이 carrier수송 특성에 어떠한 영향을 미치는지 검토하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

BMAB를 혼합시켜 제작한 유기 광도전체는 급냉, 공냉시켜 제작한 두 경우 모두, BMAB의 농도비가 증가할수록 초기전위가 높은 것으로 나타났다. 그리고 급냉시켜 제작한 시료의 암감쇄 특성은 BMAB의 농도비가 증가할수록 암감쇄가 감소하였으며, 특히 cis형 보다는 trans형으로

BMAB가 TNF에 대해 40wt%의 농도비를 가지는 시료에서 암감쇄가 거의 일어나지 않는 0의 값을 나타내었다. 그러나 공냉시킨 시료의 암감쇄는 농도비가 증가 할수록 암감쇄가 증가하는 것으로 나타났다. carrier수송 mobility를 관찰하기 위해서 감도를 측정해 본 결과, 감도면에서도 cis형 보다는 trans형을 나타내는 시료에서 우수한 값을 얻을 수 있었고, 40wt%의 농도 비에서 가장 높은 감도를 나타내었다. 따라서 trans형을 가지며 최적의 농도 비인 40wt%의 비율을 가지는 BMAB 시료에서는, 막대 형태의 규칙적인 배향에 의해 질서도가 높아져 전자나 정공이 반대 전극까지 효율 좋게 이동하는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. I. Takehiko, *Organic Non-silver hydride Photonic Materials*, pp.61, Japan Soc. Publi. Center (1992)
2. D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Fuunhoff, D. Haarer, H. Ringsdorf, P. Schumacher and K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 457 (1993)
3. M. Funahashi and J. Hanna, *phys. Rev. Lett.*, **78**, 2184 (1984)
4. H.K. Lee, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda, *Chem. Mater*, **10**, 1402 (1998)
5. A. Kanazawa, S. Hirano, A. Shishido, M. hasegawa, T. Shiono and T. Ikeda, *Liquid Crystal*, **23**, 293 (1997)
6. I. Takehiko, *Organic Non-silver hydride Photonic Materials*, pp.75, Japan Soc. Publi. Center (1992)
7. C.F. Carlson, *U.S. P.*, **2221**, 776 (1940)
8. Marcel Dekker, *Organic Photoreceptor for Imaging System*, ed. by Brian J. Thompson, pp.6, Eastman Kodak Company Rochester, New York (1993)
9. H. Tanaka, Y. Yamaguchi and M. Yokoyama, *J. Electrophotography*, **29**, 366 (1990)
10. M. Van der Auweraer, F.C. Schryver, P. M Borsenberger and H. Bassler, *Adv. Mater*, **6**, 199 (1994)