

## 액정을 함유하는 유기 광도전체의 전하 수송착체에 의한 Charge-Carrier 수송 특성과 형광거동

이 봉<sup>†</sup> · 정선영 · 문두경\*

부경대학교 고분자공학과, \*한화석유화학 중앙연구소 신소재연구센터  
(2001년 3월 23일 접수)

## Charge-Carrier Transport Properties and Fluorescence Behaviors Depending on Charge Transport Complex of Organic Photoconductor Containing Liquid Crystal

Bong Lee<sup>†</sup>, Sung-Young Jung, and Doo-Dyung Moon\*

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

\*Hanwha Chemical Research & Development Center, Taejon 305-345, Korea

<sup>†</sup>e-mail : bong@pknu.ac.kr

(Received March 23, 2001)

**요약:** 유기광도전체에 있어서의 액정은 종래의 분자 배향성을 가지지 않는 비정성 고체계와는 달리 분자 배향성을 가지기 때문에 분자 사이의 질서도가 높아지게 되고, charge-carrier의 hopping을 방해하는 hopping site의 공간적인 틈이 작아져 고 이동도의 특성을 가질 수 있다. 본 연구에서는 유기광도전체의 전하 수송층에 액정5CT를 혼합하여, charge-carrier 수송특성에 있어서의 액정5CT의 영향을 관찰하였다. 액정5CT를 함유한 유기광도전체는 액정의 혼합비가 증가함에 따라 초기전위는 증가하였으며, 암감쇄는 감소하는 경향을 나타내었다. 감도는 5CT를 TNF와 OXD 각각에 대하여 40 wt%로 혼합한 시료의 경우에 가장 우수하게 나타났다. 형광거동을 관찰한 결과, 이는 전하수송재료와 액정5CT의 전하 수송착체에 의한 것으로, 액정5CT를 TNF와 OXD 각각에 대하여 40 wt%로 혼합한 시료의 경우가 다른 시료들에 비해 전하 수송착체가 가장 잘 형성되어, 정공을 잘 수송하기 때문으로 나타났다.

**ABSTRACT:** Recently, it was found that the charge carrier transport properties are significantly enhanced due to effective intermolecular  $\pi$ -orbital overlapping and low disorder of hopping sites caused by self-organization of liquid crystal molecules. In this study, the xerographic properties of a double-layer photoconductor doped with nematic liquid crystal, 4-pentyl-4'-cyanoterphenyl(5CT), as a charge-carrier transport material to enhance the charge-carrier mobility were investigated. From the results of measured surface voltage properties for the photoconductor doped with various concentrations of liquid crystal, 5CT, the initial voltage was found to increase with the concentration of 5CT and the dark decay decreased with the concentration of 5CT. The highest sensitivity was obtained at a specific concentration, 40 wt% 5CT. The fluorescence behavior of the carrier transport layer (CTL) was also investigated. It was found that the charge-carrier transport properties of the organic photoconductor depend on the charge-carrier transport properties of the complex. The TNF:5CT (40 wt%) and OXD:5CT (40 wt%) samples showed the highest sensitivity because the greatest charge transport complex was formed between the charge-carrier transport materials in these samples.

**Keywords:** xerographic property, liquid crystal, organic photoconductor, fluorescence, charge transport complex.

서 론

사무 정보화 및 정보화 시대의 추세에 따라 인쇄 매체의 신속하고 선명한 화상정보 처리의 필요성이 대두되고 있다. 이러한 인쇄 매체에 필요한 유기 감광드럼 부품 소재는 광을 전기로 바꾸는 소재로서 고분자 소재에 광감응성 분자를 결합, 또는 혼합하여 제조된다.<sup>1</sup>

유기 광도전체 (OPC : organic photo conductor) 는 저렴하고 회수가 불필요하며, 재료의 설계가 용이하여<sup>2</sup> 복사기, 레이저 프린트 등의 감광체로서 실용화되고 있으며, 최근에는 유기 EL devices에 이르기 까지 넓은 범위의 응용이 기대되어 점점 더 관심을 집중시키고 있다.<sup>3</sup> 그러나 유기계 재료는 무기계 재료에 비해 현저히 낮은 전하 이동도 때문에 감도면에서 많은 문제점을 안고 있다. 일반적으로 유기계 재료는 분자 배열이 불규칙한 비정성 고체계로서, carrier 수송 분자들이 polymer binder에 무질서하게 분산되어 있기 때문에,<sup>4</sup> 무질서한 hopping site를 가지게 되어 carrier의 hopping시간이 분자성 결정계보다 느리고 반대 전극까지 carrier가 모두 도달하지 못해 이동도가 매우 낮다.<sup>5</sup>

최근 유기계 재료의 저 이동도 개선에 대한 연구가 계속 논의되고 있으며, 액정 분자의 self-organization에 의한 hopping site의 높은 질서도와 효과적인 분자간  $\pi$ -orbital의 중첩 때문에 이동도가 크게 향상되는 것으로 보고되었다.<sup>6</sup> 이는 배향성을 가지지 않는 비정성 고체와는 달리 액정 분자는 배향성을 가지므로 분자 사이의 질서도가 높아지게 되고, charge-carrier의 hopping을 방해하는 hopping site의 공간적인 틈이 작아져 단결정에 가까운 환경을 구현할 수 있기 때문이다.<sup>7</sup>

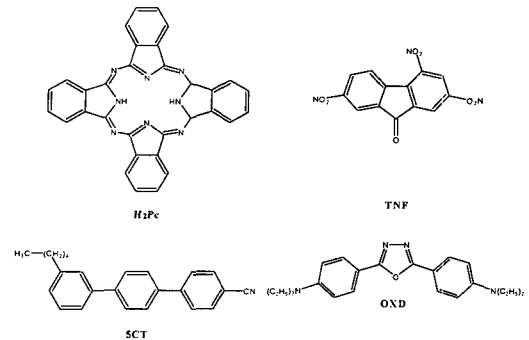
본 연구는 액정의 분자 배향성이 전하수송에 극히 유효하다는 점에 초점을 맞추어, 전하 수송재료 (CTM : charge transport material)로서, 분자배열이 불규칙한 유기재료에 액정5CT (4-pentyl-4'-cyanoterphenyl)를 혼합한 적층형 유기광도전체를 제작하여 전자사진 특성을 평가하였으며, 형광 분광법에 의해 이들 전하 수송재료들 사이의 상호작용을 분석하여, 액정5CT분자가 전하수송 특성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

실 험

시약. 유기 광도전체의 전하 발생제 (CGM : charge generation material)로서는 무금속 프탈로시아닌 ( $H_2Pc$ , 동성화학)을 사용하였으며, CTM은 일반적으로 전자수송체로 알려져 있는 2,4,7-trinitrofluorenone (TNF, Tokyo Kasei)과 정공수송체로 알려져 있는 2,5-bis(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole (OXD, Tokyo Kasei)를 사용하였다. 그리고 전하 수송층 (CTL : charge transport layer)의 이동을 향상시키기 위하여 사용한 액정은 4-pentyl-4'-cyanoterphenyl (5CT, Merck Japan Ltd.)이다. 이들의 구조식은 Scheme 1에 나타내었다. 전하 발생층 (CGL : charge generation layer)과 CTL의 polymer binder로서는 polyvinylbutyral (PVB, MW = 36000, Acros Organics)을 사용하였다.

적층형 유기 감광체의 제작. 현재 전자사진에 사용되고 있는 유기 광도전체는 재료 선택의 폭이 넓고 고감도의 감광체가 보여지고 있는 적층형 구조가 주류를 이루고 있으며, 본 연구에서 제작한 적층형 유기 광도전체는 Figure 1과 같이 전하의 발생과 수송 기능을 분리하여 전하 발생층 위에 전하 수송층을 적층하여 제작하였다.

전하 발생층의 제작. CGM인  $H_2Pc$ 를 PVB와 1 : 1의 중량 비로 용매 THF에 용해시킨 후, 얼음물로 냉각시키면서 초음파 분산기 (신한 초음파 JU-200PW)를 이용하여 30분 정도 분산시켰다. 충분히



Scheme 1. Chemical structures of CGM ( $H_2Pc$ ), liquid crystal (5CT) and CTM (TNF, OXD) used in this study.

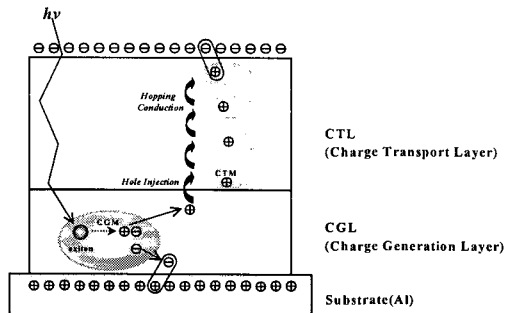


Figure 1. Cross-sectional view of a double layered photoconductor.

분산시킨 CGM용액을 Al coating된 mylar필름 위에 wire bar (#3)를 사용하여 도포한 후, 상압 상온에서 3시간 건조시킨 다음, 60 °C, 감압 조건 하에서 2시간 건조시켰다. 이때 막의 두께는 약 0.1 μm였으며, 막 두께는 도막두께측정기 (Seiko Instruments, LE-330)를 사용하여 측정하였다.

**전하 수송층의 제작.** CTM용액은 CTM과 액정 5CT를 여러 비율로 혼합한 후, binder재료인 PVB와 1 : 1의 비율로 혼합하여, THF에 20 wt%로 용해시켜 제조하였다. 제조된 CTM용액은 wire bar (#50)를 사용하여 앞에서 제작한 CGL위에 도포하였으며, CGL과 동일한 방법으로 건조시켜 제작하였다. 이때 CTL의 두께는 약 20 μm였다.

**감광특성 측정.** 본 실험에서 제작한 적층형 유기감광체의 감광 특성은 전자사진 특성중의 하나인 PIDC (photo-induced discharge curve)법을 사용하여 측정하였으며, 측정장치의 개략도는 Figure 2와 같다. 제작된 적층형 유기감광체를 시료대 위에 접지시킨 후, 코로나 방전에 의해 감광체의 표면을 음 (-) 또는 양 (+)으로 대전시킨다. 감광체의 표면 전위가 일정전위에 도달하게 되면 Xe광원으로부터 백색광을 시료의 표면에 조사시키며, 이때 적층형 감광체의 CGL에서 광조사에 의하여 발생된 전자-정공쌍은 전기장에 의해 분리되고, 생성된 광carrier가 CTL을 통해 이동하여 감광체의 표면 전위를 감소시킨다. 이러한 감광체의 표면 전위변화는 표면전위 측정기에 의해 기록되어 AD converter를 거쳐 컴퓨터에 입력된 다음, data가 처리된다.<sup>8</sup> 얻어진 표면전위 곡선으로부터 초기전위와 광감쇄 속도, 암감쇄 속도,

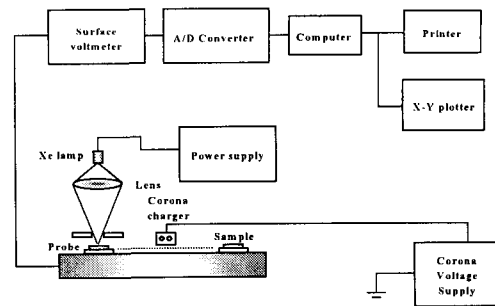


Figure 2. Schematic diagram for photo-induced discharge curve measurement.

반감 노광량, 감도 그리고 잔류전위를 구하여 전자사진 특성을 평가하였다.<sup>9</sup>

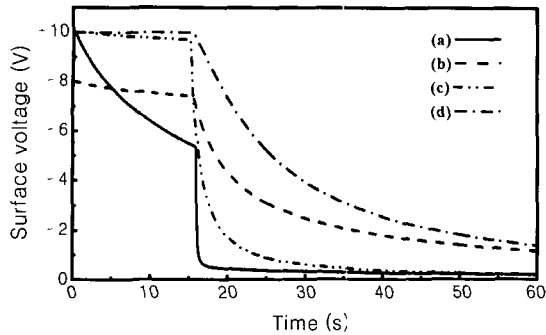
**형광측정.** 본 실험에서는 전하수송분자와 액정분자 사이의 상호작용이 charge-carrier수송 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 관찰하기 위하여 형광 스펙트럼을 측정하였다.

형광 측정에 사용한 시료는 액정5CT를 CTM에 다양한 비율로 혼합한 다음, PVB와 50 wt%로 혼합, 분산시켜 필름상으로 제작하였다. 형광스펙트럼은 fluorescence spectrometer (F-4500 : Hitachi)를 사용하여 측정하였다. 여기광은 320 nm로 하였으며, 시료에 대하여 약 45도의 각도로 조사하였다.

**시료의 표면 관찰.** 액정 혼합비에 따른 시료의 액정 분산정도를 관찰하기 위하여 편광현미경 (Optiphot2-Pol : Nikon)을 사용하여 CTL표면을 관찰하였다. 시편은 액정5CT를 여러 가지 비율로 혼합한 CTM 용액을 glass기판 위에 필름상으로 도포하여 제작하였다.

## 결과 및 고찰

**전자사진 특성.** C. F. Carlson에 의한 전자사진 공정은<sup>10</sup> 암 중에서 코로나 방전에 의해 광도전성 표면을 대전시켜, 화상 노광을 행한 후, 노광량에 따라서 정전잠상을 형성한다. 이 정전잠상과 반대의 극성을 가지는 토너로 현상하여 가시화상을 형성시켜 종이에 전사한 후, 정착시켜서 안정한 화상을 형성한다. 최종적으로 좋은 화상을 얻으려면, 대전, 노광, 현상, 전사, 정착 등 화상형성 공정의 각 단계에 대



**Figure 3.** Photo-induced discharge curves of 5CT:TNF system with various concentrations of 5CT. (a) 0 wt%, (b) 20 wt%, (c) 40 wt%, and (d) 60 wt%.

한 표면전위 특성이 매우 중요하다.

본 실험에서는 액정을 함유하는 유기 광도전체의 표면전위 변화를 PIDC법으로 측정하여, 전자사진 특성을 평가함으로써 전자사진용 감광체에 있어서 액정의 유용성에 대하여 검토하였다.

**5CT/TNF계의 전자사진 특성.** 전자사진 공정은 감광체의 대전, 노광에 의한 잔상 형성 과정이 중요하며, 이러한 과정에 있어서 초기전위는 높고, 암감쇄는 작으며, 광감쇄는 커서 잔류전위가 0이 되도록 하는 것이 중요하다. Figure 3은 액정을 여러 가지 농도로 혼합한 5CT/TNF계 시료를 음대전하여 측정된 표면전위곡선을 나타낸 것이며, Table 1은 표면전위곡선으로부터 얻어진 각 시료의 초기전위 ( $V_0$ ), 암감쇄 ( $V_d$ ) 그리고 잔류전위 ( $V_r$ ) 값을 정리한 것이다. 초기전위는 코로나 방전에 의해 광도전체 표면을 대전시켰을 때, 전하수용 능력을 나타내는 특성으로서, 단시간에 높은 전하를 수용하는 것을 필요로 한다. 현재 사용되고 있는 전자 사진법에서는 감광체 표면전위가 500 V 이상 요구되고 있다.

CTM에 있어서 액정이 혼합되지 않은 TNF 단독계 시료의 경우, 초기전위가 매우 높게 나타났으며, 액정5CT를 혼합한 계의 경우, 액정의 양이 증가할수록 초기전위가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 액정의 극성기 도입에 따른 계의 유전율 향상으로 단시간에 많은 전하 수용이 가능하기 때문으로 사료된다. 암감쇄는 코로나 대전 후, 노광하기 전까지 광도전체 표면의 암저항을 나타낸 것으로 전하 유지성을 나타내는 값이다. 우수한 광도전체는 암감쇄가 20 V/s이

**Table 1. Comparison of Xerographic Properties for Negatively Charged 5CT:TNF Samples as a Function of 5CT Concentration<sup>a</sup>**

5CT rate (wt%)	$V_0$ (V)	$V_d$ (V/s)	$V_r$ (V)
0	-998.4	88.0	-20
20	-802.2	7.32	-113.9
40	-1000.9	0	-18.8
60	-1001.6	0	-134.7

<sup>a</sup> Corona voltage : -7 kV, light intensity : 40.5 lux.

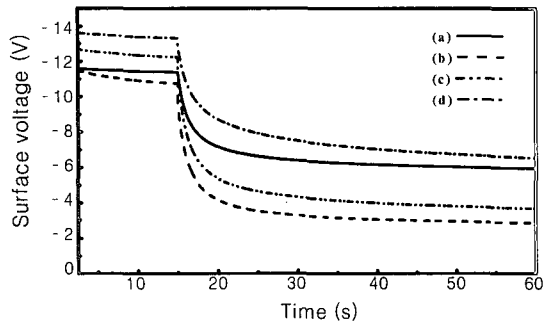
하의 값을 가져야 하며 0에 가까워야 한다. TNF 단독계 시료의 암감쇄는 88 V/s로서 광도전체로서 적합하지 않는 것으로 나타났다. 그러나 액정을 혼합시켜 제작한 시료들은 액정의 농도가 증가할수록 암감쇄가 0에 가깝게 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 액정의 고유전율에 기인하는 것으로, 전하 유지성이 증가하여 암 중에서 감쇄가 적게 일어나는 것으로 생각된다.

이상적인 감광체의 경우는 노광하여 화상이 형성되어 현상한 후, 표면전위가 0이 되어야 하지만, 광조사 시 광도전체를 따라 이동하는 전자나 정공이 포획되면서 약간의 전위가 남아 있게 된다. 이것을 잔류전위라고 하며, 감광체 표면에 광조사 후 일정시간이 (30초) 지난 다음 남아 있는 표면 전위로서 정의한다. 잔류전위의 경우에는 TNF에 액정5CT가 40 wt%의 농도비로 혼합된 시료에서 잔류전위가 가장 낮게 얻어져, 이 농도비에서 정공이 반대전극까지 효율 좋게 이동하여 표면전위를 가장 잘 중화시키는 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터, 본 실험에서 제작한 5CT/TNF혼합계에서는 액정5CT를 40 wt%로 혼합한 시료가 비교적 높은 초기전위와 가장 낮은 암감쇄, 그리고 잔류전위도 가장 낮은 값이 얻어져, 모든 전자사진 특성이 우수한 것으로 나타났다.

**5CT/OXD계의 전자사진 특성.** Figure 4는 5CT/OXD계 시료의 액정 농도비에 따른 표면전위곡선이며, 표면전위곡선으로부터 얻어진 각 시료의 초기전위, 암감쇄, 잔류전위 값을 Table 2에 정리하여 나타내었다. 이 때의 측정조건은 음대전시킨 경우이다.

초기전위는 5CT/TNF계 시료와 마찬가지로 액정의 양이 증가할수록 값이 증가하는 경향을 나타내었다. 암감쇄는 OXD단독계의 경우, TNF 단독계와는



**Figure 4.** Photo-induced discharge curves of 5CT:OXD system with various concentrations of 5CT. (a) 0 wt%, (b) 20 wt%, (c) 40 wt%, and (d) 60 wt%.

달리 매우 낮은 값을 나타내었다. 이는 TNF가 전자 흡인성이 큰 반면에 OXD는 전자 공여성이 크기 때문에 광도전체의 표면을 음대전시킨 경우, TNF는 표면의 음전하를 감소시키며, OXD는 음전하를 잘 유지할 수 있기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 5CT/OXD혼합계 경우에는 5CT/TNF계와 마찬가지로 액정의 고유전율에 기인한 우수한 전하 유지성 때문에 액정의 농도가 증가할수록 암감쇄가 감소하는 경향이 관찰되었다.

잔류전위의 경우는 액정5CT가 40 wt%로 혼합된 시료에서 가장 낮은 값이 얻어져, 이들 농도비에서 정공수송이 잘 일어나 표면전위를 가장 잘 중화시킨 것으로 나타났다. 따라서 5CT/OXD계의 경우에서도 40 wt%의 액정 농도비를 가지는 시료가 가장 우수한 전자사진 특성을 나타내었다.

이상의 결과로부터, 액정5CT를 혼합한 유기 광도전체의 전자사진 특성은 액정의 농도에 크게 의존하는 것으로 나타났다. 초기전위는 액정의 농도비가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 암감쇄는 액정의 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 잔류전위에서는 TNF혼합계와 OXD혼합계의 두 경우 모두 액정5CT 농도가 40 wt%로 혼합된 시료에서 가장 낮게 얻어졌으며, 액정의 양이 증가할수록 오히려 잔류전위는 높아지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 액정의 농도비가 CTM에 비해서 너무 많으면 트랩으로 작용하여 hopping하지 못한 전공이 광도전체 표면에 남아 있게 되므로 잔류전위가 높아지는 것으로 생각된다. 이것으로부터 본 연구에서 제작한 액

**Table 2. Comparison of Xerographic Properties for Negatively Charged 5CT:OXD Samples as a Function of 5CT Concentration<sup>a</sup>**

5CT rate (wt%)	$V_0$ (V)	$V_d$ (V/s)	$V_r$ (V)
0	-1165.0	2.98	-583.0
20	-1054.7	13.56	-354.5
40	-1277.34	6.24	-275.4
60	-1270.12	4.61	-629.9

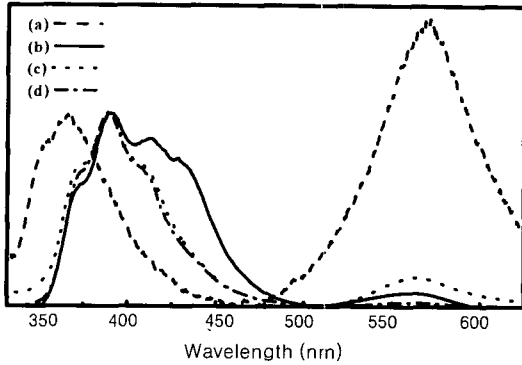
<sup>a</sup> Corona voltage : -7 kV, light intensity : 40.5 lux.

정을 혼합한 유기 광도전체의 charge-carrier 수송 특성은 액정의 혼합비에 따른 CTM분자들 사이의 상호작용에 기인하는 것으로 생각되며, IBM사에서 개발한 polyvinylcarbazole (PVK)/TNF계의 전하 이동중감형 광도전체와 같이,<sup>11</sup> CTM과 액정5CT와의 전하 수송착체를 형성하게 되어 전하를 수송하는 것으로 사료된다. 즉, CTM에 액정5CT가 40 wt%의 농도비로 혼합된 시료의 경우에서 전하 수송착체가 가장 잘 형성되어 정공이 광도전체의 표면까지 효율 좋게 이동함으로써 표면전하를 잘 중화시키므로 잔류전위가 낮아지게 된다.

**형광 특성.** 본 연구에서는 액정5CT를 혼합한 CTM의 형광거동으로부터 이들 분자들 사이의 상호작용을 분석함으로써, 액정5CT가 charge-carrier 수송 특성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

Figure 5는 5CT와 TNF를 여러 농도로 혼합하여 PVB와 1 : 1의 비율로서 제조한 필름들을 여기광 320 nm로 측정된 형광스펙트럼이다. 일반적으로 액정5CT는 370 nm 부근에서 극대치를 가지는 단량체 발광과 410 nm 부근에서 극대치를 가지는 여기체 발광을 나타내는 것으로 알려져 있으며,<sup>12</sup> TNF는 560 nm 부근에서 극대치를 가지는 여기복합체 발광을 나타낸다.

5CT/TNF혼합계에서는 액정5CT의 단량체 발광, 여기체 발광 그리고 TNF의 여기체 발광이 관측되었으며, 440 nm부근에서 극대치를 가지는 또 다른 발광이 관측되었는데, 이는 5CT와 TNF사이의 착체형성에 따른 여기복합체 발광으로 생각된다. 이들의 발광 강도는 액정의 농도에 따라 다르게 나타났으며, 5CT 40 wt% 혼합계 시료의 경우, 다른 시료들에 비해 여기복합체 발광 강도가 매우 크게 관측되었다. Table 3은 액정의 농도를 달리하여 제작한 5CT/



**Figure 5.** Fluorescence spectra of 5CT/TNF films as a function of 5CT concentration at room temperature with excitation wavelength of 320 nm. (a) 20 wt%, (b) 40 wt%, (c) 60 wt%, and (d) 80 wt%.

TNF혼합계 시료의 형광 스펙트럼으로부터 얻어진 각 시료의 단량체 발광, 여기체 발광 그리고 여기복합체 발광의 강도비와 앞의 PIDC곡선으로부터 구한 감도값과 비교 정리한 것이다. 감도는 감광체 내부에 발생한 전하를 전하 수송층이 수송하여 표면전하를 증화시키는 효율에 의존한다. 따라서 감도를 측정함으로써 charge-carrier수송 특성을 간접적으로 알 수 있다. 가장 우수한 감도값이 얻어진 5CT 40 wt% 혼합계 시료의 경우, 다른 시료들에 비해 매우 높은 여기복합체 발광이 관측되었다. 즉, 여기복합체 발광은 액정5CT와 CTM사이의 전하 수송착체 형성에 의한 것으로, TNF에 5CT가 40 wt% 혼합된 시료서 가장 많은 전하 수송착체가 형성되는 것으로 나타났다. 일반적으로 전하 수송착체는 CTM분자들이 서로 전자공여체와 전자수용체로서 작용을 하여 형성하게 되며, 이 전하 수송착체를 여기시키면 전하이동이 일어나게 되어, 전자공여체는 cation radical, 즉 정공을 생성하게 되고, 전자수용체는 anion radical, 즉 전자를 생성하게 된다. 이때, 감광체의 표면을 음대전한 경우에는 정공이 전자공여체 분자를 따라 표면을 향하여 이동하여 광조사 부분의 표면을 증화하게 된다 (Figure 2). 또한 감광체 표면을 양대전한 경우도, 전자가 전자수용체 분자를 이동하여 표면을 증화하는 것이 가능하므로, 이들 전하 수송착체형 광도전체는 음대전과 양대전 두 경우 모두 가능하다.

이상의 결과로부터, TNF에 5CT가 40 wt%로 혼

**Table 3. Comparison of Fluorescence Emission<sup>a</sup> Intensity Ratio and Sensitivity for 5CT/TNF System as a Function of 5CT Concentration**

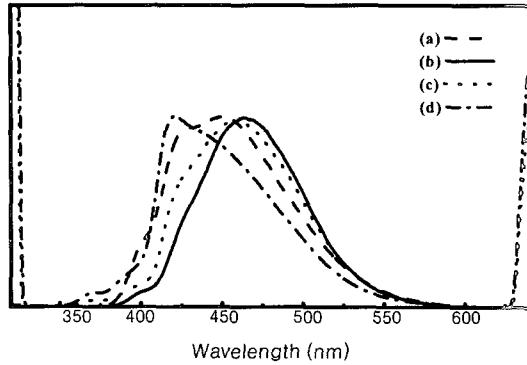
CTM	5CT rate (wt%)	$I_M$ (%)	$I_{Em}$ (%)	$I_{Ep}$ (%)	sensitivity (V/lux·s)
	20	54.3	23.5	22.2	5.1
5CT : TNF	40	28.0	37.5	4.5	37.2
	60	40.0	40.8	19.2	4.2

<sup>a</sup>  $\lambda_{ex}$  = 320 nm.

합된 5CT/TNF혼합계의 경우, 전하 수송착체가 가장 잘 형성되어 정공이 전하 수송착체의 수송분자를 따라 잘 이동하여 감도가 우수한 것으로 나타났다. 한편, 5CT의 양이 증가하면 여기복합체 발광비는 감소하는 반면에 5CT의 여기체 발광비가 증가하는 경향이 관찰되었으며, 감도값도 감소하는 것으로 나타났다. 이는 charge-carrier수송 특성에 있어서 여기체와 같은 dimer구조는 인접한 동종 분자간에 구조적 트랩을 형성하며, 전자나 정공의 hopping을 방해하여 charge-carrier수송을 저하시키므로, 액정5CT가 너무 많은 경우에서는 액정 분자들 사이의 여기체와 같은 dimer구조에 의한 포획 등으로 carrier의 hopping이 방해 받기 때문인 것으로 생각된다.

Figure 6은 5CT와 OXD를 여러 가지 농도로 혼합하여 PVB와 1 : 1의 비율로서 제조한 필름의 형광 스펙트럼을 나타낸 것으로, 여기광은 320 nm로 하였다. 5CT/OXD 혼합계 시료의 경우에서는 5CT의 단량체 발광과 여기체 발광 및 400 nm부근에서 극대치를 가지는 OXD의 단량체 발광이 관찰되었으며, 5CT/TNF혼합계와 마찬가지로 460 nm부근에서 극대치를 가지는 5CT와 OXD 사이의 여기복합체 형광이 관찰되어 5CT와 OXD의 전하 수송착체 형성을 시사하였다. 5CT/OXD 혼합계의 경우에서도 5CT의 혼합비에 따라 각 발광의 강도가 차이를 나타내었으며, Table 4에 5CT/OXD혼합계의 형광 스펙트럼으로부터 얻어진 각 시료의 단량체 발광, 여기체 발광 그리고 여기복합체 발광의 강도비를 감도 값과 비교하여 정리하였다.

5CT/OXD 혼합계 시료의 경우에서도 5CT 40 wt% 혼합계 시료에서 여기복합체 발광 강도비가 가장 높게 나타나, 전하 수송착체에 의한 charge-carrier수송의 향상이 관찰되었다. 또한 액정의 농도가



**Figure 6.** Fluorescence spectra of 5CT/TNF films as a function of 5CT concentration at room temperature with excitation wavelength of 320 nm. (a) 20 wt%, (b) 40 wt%, (c) 60 wt%, and (d) 80 wt%.

증가하는 경우는 5CT의 여기체 발광이 높게 나타나 트랩 형성으로 인한 charge-carrier수송 특성의 저하가 나타났다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 제작한 액정5CT를 혼합한 유기 광도전체는 전하 수송착체에 의한 charge-carrier수송 특성을 나타내며, 전하 수송착체, 즉 여기복합체 형성 비율의 증가에 따른 charge-carrier수송 특성의 향상과 여기체와 같은 트랩 형성으로 인한 charge-carrier수송 특성의 저하가 검토되었다.

한편, 5CT/OXD 혼합계의 경우, 5CT/TNF 혼합계에 비해 많은 전하 수송착체의 형성이 관측되었으나, 감도는 오히려 더 낮은 값을 나타내었다. 이는 두 혼합계의 전하 수송착체에 있어서 정공 수송을 담당하는 분자가 서로 다르기 때문인 것으로 사료된다. 최근, 액정의 빠른 양극성 수송이 보고되어 그 유용성을 나타낸 바 있으며,<sup>13</sup> 본 연구에서 제작한 유기 광도전체에서도 액정5CT가 각기 다른 극성으로 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

5CT/TNF 혼합계의 경우에는 TNF가 강한 전자 흡인성 물질이기 때문에 전자수용체로서 작용하고 액정5CT는 전자공여체로서 작용하여 전하 수송착체를 형성하는 것으로 생각된다. 이때, 정공은 전자공여성으로 작용하는 액정5CT에 의해 수송된다. TNF는 이미 IBM사에서 개발된 PVK-TNF의 전하 이동 증감형 광도전체에 증감제로서 사용된 바 있으며, 이

**Table 4. Comparison of Fluorescence Emission<sup>a</sup> Intensity Ratio and Sensitivity for 5CT/TNF System as a Function of 5CT Concentration**

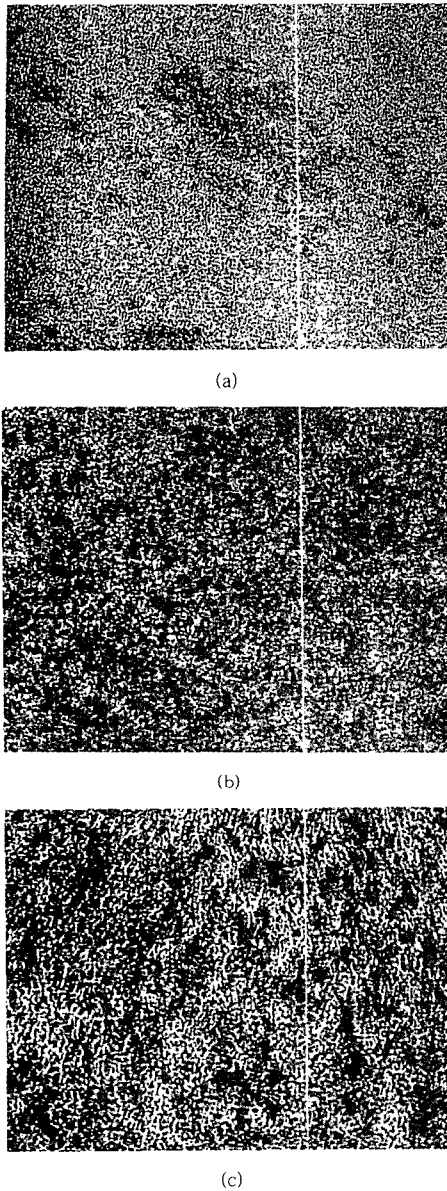
CTM	5CT rate (wt%)	$I_M$ (%)	$I_{Em}$ (%)	$I_{Ep}$ (%)	sensitivity (V/lux·s)
	20	54.3	23.5	22.2	5.1
5CT: TNF	40	28.0	37.5	4.5	37.2
	60	40.0	40.8	19.2	4.2

<sup>a</sup>  $\lambda_{ex}$  = 320 nm.

들 PVK-TNF착체는 무정형 Se에 상당하는 감도를 가진 우수한 감광체로서, TNF가 전자수송체로 작용하여 양대전도 가능하였다.<sup>14</sup> 따라서 5CT/TNF계에서도 TNF가 전자를 수송하는 양대전성 광도전체가 가능할 것으로 사료된다.

반면, 액정5CT와 OXD 혼합계의 경우, OXD는 일반적으로 정공 수송형 물질이므로, 액정5CT에 대하여 전자공여성으로 작용하는 것으로 생각된다. 즉 5CT/TNF계와는 반대로 5CT/OXD계에서는 액정5CT가 전자수용체로서 작용하고 OXD가 전자공여체로서 작용하여 전하 수송착체를 형성하며, 정공은 OXD분자를 따라 이동하게 된다. 따라서 액정5CT에 의해 정공을 수송하는 액정5CT/TNF혼합계 시료의 경우가 액정5CT 분자의 배열에 의한 높은 질서도 때문에 hopping site의 질서도가 높아져 carrier수송이 크게 나타나는 것으로 사료된다.

시료의 분산성 관찰. 전하 수송층의 농도비를 달리 하여 제작한 시료 표면을 편광현미경으로 관찰함으로써, 전하 수송분자들 사이의 분산 정도와 charge-carrier수송 특성과의 관계를 비교하였다. Figure 7은 액정 농도에 따른 5CT와 TNF 혼합계 시료의 표면을 관찰한 것이다. 액정5CT를 TNF에 대하여 여러 가지 농도로 혼합한 시료들 중 40 wt%로 혼합된 시료가 가장 잘 분산된 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 다른 시료의 경우에는 액정의 domain구조가 관찰되어 분산 상태가 양호하지 못함이 관찰되었다. 따라서 40 wt%의 5CT 혼합계가 다른 비의 시료보다 분산상태가 양호하여 TNF와의 상호작용이 많아지기 때문에, 전하 수송착체의 형성이 유리하게 되어 charge-carrier수송 특성이 좋게 되는 것으로 생각된다. 5CT와 OXD 혼합계 시료의 경우에서도 40 wt%의 액정5CT가 혼합된 시료에서 가장 양호한 분산 상



**Figure 7.** Optical microscope images of 5CT:TNF samples as a function of 5CT concentration. (a) 20 wt%. (b) 40 wt%, and (c) 60 wt%.

태가 관찰되었으며, 이는 5CT/TNF 혼합계와 마찬가지로 전하 수송층의 형성이 carrier 수송 특성에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다.

## 결 론

본 연구에서는 액정5CT를 전하 수송층에 혼합시킨 유기 적층형 광도전체를 제작하여, 액정5CT가 charge-carrier 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 관찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

제작한 액정5CT를 혼합한 유기 광도전체는 액정의 농도가 증가할수록 초기전위는 높고, 암감쇄는 감소하는 경향을 나타내었으며, 감도는 액정5CT의 특정한 혼합비율에서 가장 우수한 것으로 나타났다.

전하 수송분자들의 형광거동을 분석한 결과, 본 연구에서 제작한 유기 광도전체의 charge-carrier 수송 특성이 전하 수송층의 형성에 크게 의존함을 알 수 있었으며, 전하 수송층이 많이 형성된 시료의 경우, charge-carrier 수송이 더 잘 일어나 감도나 잔류전위의 값이 좋게 되는 것으로 나타났다.

또 액정5CT와 TNF 혼합계 시료가 액정5CT와 OXD 혼합계 시료에 비해 더 우수한 charge-carrier 수송 특성을 나타내었으며, 이는 액정5CT와 OXD를 혼합한 시료의 경우, 정공 수송은 OXD에 기인하는 반면에, 5CT와 TNF 혼합계의 경우는 액정5CT에 의해 정공이 이동하기 때문이다.

제작한 유기 광도전체 중에서 액정5CT를 TNF에 40 wt%로 혼합한 시료의 경우, 가장 우수한 charge-carrier 수송 특성을 나타내었으며, 높은 초기전위 값과 거의 0에 가까운 암감쇄가 관측되어, 가장 좋은 전자사진 특성을 나타내었다.

## 참 고 문 헌

1. E. K. Kim, *Korea Society for Imaging Science*, 84 (1998).
2. I. Takehiko, "Organic Non-silver Hydride Photonic Materials", p. 61, Japan Soc. Publi. Center, 1992.
3. M. Funahashi and J. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3733 (1998).
4. Y. Shimizu, K. Shigeta, and S. Kusabayashi, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **140**, 105 (1986).
5. H. Scher and E. W. Montroll, *Phys. Rev.*, **B12**, 2455 (1975).
6. M. Funahashi and J. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2584 (1999).



액정을 함유하는 유기 광도전체의 전하 수송착체에 의한 Charge-Carrier 수송 특성과 형광거동

7. D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Harrer, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, and K. Siemenemeyer, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 457 (1996).
8. J. H. Sung and B. Lee, *Polymer(Korea)*, **23**, 469 (1999).
9. Marcel Dekker, "Organic Photoreceptor for Imaging System", ed. by B. J. Thomson, p. 6, Eastman Kodak Company Rochester, New York, 1993.
10. C. F. Carlson, U. S. Patent, 2221, 776 (1940).
11. M. Van der Auweraer, F. C. Schryver, P. M. Borsenberger, and H. Bassler, *Adv. Mater.*, **6**, 199 (1994).
12. T. Sumiyoshi and I. Takahashi, *Thin Solid Films*, **370**, 290 (2000).
13. M. Funahashi and J. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 602 (1997).
14. R. M. Schaffert, *IBM J. Res. Dev.*, **15**, 75 (1971).