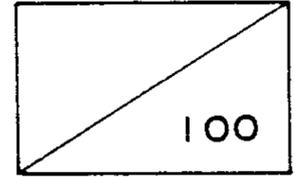


제 2 차 년 도
연 차 보 고 서



광기능성 고분자재료의 개발

A Study on the Development Photo-Active Polymers

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 처

제 출 문

과 학 기 술 처 장 관 귀 하

본 보고서를 “광기능성 고분자 재료의 개발” 사업의 2차년도 연차보고서로 제출합니다.

1991. 8.

연구기관명 : 한국과학기술연구원

연구책임자 : 김 나 중 (한국과학기술연구원 책임연구원)

연 구 원 : 박 수 영 (한국과학기술연구원 선임연구원)

김 경 아 (한국과학기술연구원 선임연구원)

김 유 중 (한국과학기술연구원 연 구 원)

여 백

요 약 문

I. 제 목

“광기능성 고분자 재료의 개발(Ⅱ)”

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 중요성

최근 전자산업의 눈부신 발전과 더불어 고분자재료를 전자제품의 소재로 활용하고자 하는 연구가 매우 활발히 이루어지고 있다. 특히 저가격의 반도체 레이저 및 이를 이용한 정보기록방식의 개발 방향은 기존의 IC로 대표되는 microelectronics 기술로부터 점차 고속, 고밀도, 고기능성의 optoelectronics (photonics) 기술로 초점을 맞춰가고 있다. 따라서 이의 기본소재로 이용 가능한 물질 개발에 많은 관심이 집중되고 있으며, 특히 유기 고분자재료와 광의 상호작용을 이용하여 광에너지를 다른 형태의 에너지 (화학, 열, 전기, 다른 파장의 광)로 변환시키는 능동적 광기능성을 갖는 광기능성 고분자재료에 대한 연구개발이 선진 각국에서 집중적으로 이루어지고 있다. 광기능성 고분자에는 광전도성 고분자, 광응답성 고분자, 광기록, 광변색, 광스위칭 고분자 등이 있으며 최근에는 optoelectronics 기술의 최종 목표라 할 수 있는 integrated optics용의 유기 비선형 광학소재의 개발도 매우 활발하다. 이러한 광기능성 고분자재료는 소재 본연의 뛰어난 기능성과 더불어 경량성, 성형가공성, 대량 생산성 등의 잇점으로 인하여 제품의 공업적 생산 가능성이 매우 크며 이미 몇몇 제품은 산업적 생

산이 개시되어 나날이 그 생산 규모가 커지고 있다. 특히 전자복사기 및 레이저 프린터의 감광체로 사용되는 광전도성 고분자는 1970년대에 IBM 에서 개발된 이래 시장규모를 급속히 확대해가고 있으며, 광변색성 고분자 및 유기 고분자 비선형 광학소재의 상업화도 임박한 것으로 평가되고 있다. 이러한 광전도성을 필두로 하는 다양한 광기능성 고분자의 개발은 고분자 재료와 광과의 상호작용의 기본 공정에 대한 이해가 절대적으로 필요하며 집약적인 기초연구가 선행되지 않고는 접근키 어려운 첨단기술 분야이므로, 고분자계에서의 photophysical process 의 규명과 같은 기본적인 연구로부터 실제적인 기능 소자의 응용개발에 이르기까지 국가 정책적으로 장기적이고 과감한 연구 투자가 절실히 요청된다.

이에 본 연구개발의 목적은 고분자 계에서의 광물리·광화학적 현상을 규명하여 광전도성, 광변색성, 비선형 광학 특성 등 광기능성을 갖는 고분자 재료 개발의 기반을 마련하고, 고분자 charge transfer complex의 광전도성을 연구하여 새로운 감광체용 고분자 재료를 개발하는데 있다.

Ⅲ. 연구개발의 범위 및 내용

1. 연구개발의 범위

우선 기존의 유기 광전도성 물질인 PVCz- TNF 시스템의 시료 제조방법을 몇 가지로 변형하여 그 효과를 검토하고 광전도성과 관련되는 여러 특성을 조사하며, 이를 통하여 기본적인 광전도 현상의 이해를 도모한다. 이를 바탕으로 분자

설계를 통하여 광전도성을 나타낼 수 있는 수종의 새로운 유기 고분자재료인 복소환계 고분자, siloxane 및 acryl 계 고분자들을 합성하여 이들로 부터 광전도 소자를 제조할 수 있는 조건 및 계측기술을 축적하며, 또한 이미 습득한 여러가지 광전 실험을 통해 새로 합성한 재료의 기본적인 광-전기적 특성을 평가하고 성능향상 방법을 검토한다. 이러한 과정에서 광계측 기술을 공고히 확립함과 동시에 고분자 계에서의 광흡수, exciton의 이동현상, 형광, 인광, 전하이동착체 (charge transfer complex)형성 등 광물리 및 광화학 과정을 규명하며, 또한 전하이동착체 형성의 효과에 대한 집중적인 연구를 통하여 실질적인 감광체용 소자를 개발하고 나아가서 한층 발전된 광-전 특성을 지닌 광기능성 재료를 개발하는데 필요한 기반을 구축한다. 한편 광특성 평가의 결과로 부터 물질의 구조와 광물리 또는 광화학 과정과의 상관관계를 규명함과 아울러 광전도성 이외에 유기고분자 비선형 광학재료 등 여러 방면의 광기능성 고분자 재료 개발의 기반을 마련하기 위한 기초 연구를 수행한다.

2. 연구개발의 내용

본 과제의 1차 년도(1989.8 - 1990.8)에서는 우선 유기 고분자재료의 광전도 현상의 이해를 목적으로 기존의 PVCz-TNF 시스템을 통하여 광계측기술을 확립하고 시료의 형태제어를 통하여 감도확대방법을 모색하였다. 그리고 분자설계를 통하여 광전도성을 갖을 수 있는 고분자 물질을 설계, 합성하여 그들의 물리적, 전기적 특성을 확인하였다.

당해년도인 2차 년도(1990.8 - 1991.8)에서는 1차 년도에 합성된 물질

들의 특성을 평가하였고, 그 결과 복소환계 고분자인 Poly[2,6-(p-phenoxy)-4-phenylquinoline] (PQ)가 우수한 물리적 성질(특히 고내열성) 및 착체형성을 통한 뚜렷한 광전도성을 보임에 따라 이에 대하여 집중적으로 고찰하였다. 우선 PQ의 착체형성능을 조사하여 이에 의한 광전도성 발현에 관해 연구하였고, 착체의 성질과 광전도성과의 상관관계 규명을 위해 노력하였다. 한편 PQ의 광전도성과 광기전성을 평가하여 실용적인 광전도성 고분자로서의 특성을 규명하였다.

3차 년도(1991.8 - 1992.8)에서는 1, 2차 년도를 통해 신규로 개발된 고내열성 광전도성 유기 감광체를 이용해 복사기 및 레이저 프린터등의 실용기에 직접 실용될 수 있도록 감도 향상 및 감광특성의 최적화에 대한 연구를 수행할 예정이며 나아가 본 연구수행을 통하여 얻어진 지식과 기술을 토대로 다른 광기능성 고분자, 특히 유기 고분자 비선형 광학재료에 대한 기초연구를 실시할 것이다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1) 연구개발 결과

유기 고분자 재료의 광전도성은 광여기에 의한 물질내부에서의 전하 운반체의 생성효율(carrier generation)과 이동과정의 효율(mobility)에 의해 좌우되므로 재료의 화학구조 및 시료의 형태제어를 통한 광에 대한 감도 확대 방법과 전하운반체의 생성-전달 효율과의 상관관계에 대한 연구는 우

수한 광전도성 고분자 재료 개발의 성패를 좌우하게 된다. 따라서 당해년도 연구(2차년도)에는 1차년도의 연구를 통하여 얻어진 광전도소자의 시료 제조방법과 광계측 기술을 기반으로 새로이 합성한 몇 가지 고분자 재료들의 구조적 특성을 검토하고 또한 전하이동착체(charge transfer complex) 형성을 통하여 광에 대한 감도향상과 전하운반체 생성-전달 효율의 증대를 모색하였다.

1차년도에 합성한 고분자재료들 중에서 복소환계 고분자인 poly-[4-phenyl-2,6-(p-phenoxy)-quinoline] (PQ)는 물리적 성질이 탁월하여 우수한 제막성과 뛰어난 열적 안정성을 보일 뿐더러, 자체로서는 고분자의 전형적 특성인 높은 절연성을 보여 실용적 광전도소자로서의 요건에 부합하며, 전자 수용체인 2,4,7-trinitrofluorenone (TNF)과의 전하이동착체 형성을 통하여 뚜렷한 광전도성을 나타냈다. 따라서 PQ의 전자 수용체와의 전하이동착체 형성능과 이의 광전도성과의 상관관계에 대하여 집중적으로 조사하였다.

PQ는 TNF, 요오드(I_2), DDQ(2,3-dichloro-5,6-dicyano-benzoquinone) 등의 일반적인 전자수용체들과 전하이동착체를 형성함을 자외선-가시광선 분광분석에 의해 확인하였고, 이들 착체의 조성비를 연속변환법에 의해 확인한 결과, PQ- I_2 는 1:1의 비율로 착체를 형성하며, PQ-TNF의 경우에는 3:1의 몰비로 착체를 형성함을 알 수 있었다. 한편 이들 착체 중에서 PQ-TNF는 앞서 언급한 바와 같이 우수한 광전도성을 보였는데, 착체형성 조성비인 3:1에 해당하는 비율로 혼합 제조한 시료에서 가장 높은 광전도효율을 보였

으며, 이 때 실내조명 조건하 10^5 V/cm에서 광전도도 대 암전도도의 비는 80정도였다. 한편 파장에 따른 감도도 착체의 전하이동밴드와 유사한 가시광선 범위에서 가장 좋은 것으로 나타나 이상의 결과들로 부터 착체의 성질과 착체형성에 기인한 광전도 현상을 연관시킬 수 있음을 알았다.

또한 PQ-TNF로 제조한 적층형 시료의 경우 뚜렷한 광기전성 소자로서의 거동(photovoltaic effect)을 보였으며, 제작된 광전소자의 개방회로 전압은 약 0.7 V 였고, 광전변환 효율은 $10^{-2}\%$ 로 계산되었다.

이상의 결과를 토대로 이어지는 3차 년도에는 기존의 연구를 통해 신규로 개발된 고내열성 광전도성 유기 감광체를 복사기 및 레이저 프린터 등 실용기기에 이용될 수있도록 감광특성 최적화에 초점을 맞추어야 할 것이며, 착체형성을 통한 감도향상과 전하운반체의 생성 효율의 측면과 더불어 전하의 이동효율에 관한 보다 구체적인 실험을 통하여 이동효율 개선의 측면에서도 심도있는 연구를 수행할 것이다. 나아가 본 연구를 통하여 얻어진 지식과 기술을 토대로 다른 광기능성 고분자, 특히 유기 비선형 광학 재료에 대한 기초연구를 실시할 것이다.

2) 활용에 대한 건의

광전도성의 이론적 배경에 대한 이해와 기존의 유기 광전도성 물질의 감도향상에 대한 연구 및 새로이 합성한 유기 광전도성 고분자 화합물의 광전특성에 관한 연구가 수행됨으로써 앞으로 실질적인 분자설계를 통한 광전도성 및 광기능성 유기 고분자재료 개발의 체계가 확립되었다. 또한 새로

이 합성된 복소환계 고분자물질의 우수한 물리적 성질 및 제막성과 뚜렷한 광전특성이 확인되었으므로 이러한 재료의 구조와 제조방법 또는 시스템의 변형을 통하여 감도 및 성능 향상을 위한 다각적인 연구를 계속 수행함으로써 우수한 광기능성을 갖는 고분자재료의 개발이라는 목표를 달성하고 나아가 첨단기기의 핵심부품으로서 실용화 될 수 있도록 연구 노력을 집중하여야 할 것이다.

여 백

SUMMARY

Recently the application of organic polymers to optoelectrical technology attracts great attention by virtue of their merits of processibility and economy. Several polymers having photo-conductive property have been developed and industrialized for the electrophotographic devices, such as plain paper copier, and laser printer.

The main purpose of this work is to establish the principles and techniques for the photo-active polymers and to develop the effective photo-conductive materials. In this study the efforts were focused on the investigation of effect of the polymeric charge transfer(CT) complex in the photoconductivity.

Among the newly synthesized polymers, poly[2,6-(p-phenoxy)-4-phenylquinoline](PQ) containing heterocyclic quinoline unit in the main chain exhibited excellent physical properties. PQ was soluble in some organic solvents, for example chloroform, hence a fine film could be prepared by the solution casting or spin coating method. PQ was thermally stable up to 550°C both in air and nitrogen atmosphere. Also, we have found that PQ, which is a good insulator by itself, could show photo-conductivity when doped with electron acceptor, 2,4,7-

trinitrofluorenone(TNF). For these reasons we investigated intensively the formation characteristics and photoelectrical properties of the CT complex based on this polymer.

UV spectroscopy revealed that PQ formed CT complex with electron acceptors such as iodine, TNF, and 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ). Their characteristic CT bands could be identified and also used for the estimation of the composition of some complexes. By continuous variation method, PQ-I₂ and PQ-TNF complexes were estimated to have the composition of about 1:1 and 3:1, respectively.

The CT band, arising from the charge transfer transition of electrons from the HOMO of donors (PQ) to the LUMO of the acceptors, is generally considered to be the potential source of photo-conductivity. Among the complexes tested, PQ-TNF complex film showed distinct photo-conductivity. Comparing the dark- and photo-conductivity, we could conclude that 35-45 wt.% of TNF was the most effective doping level, which could be explained in terms of the composition of the complex. In case of the sample prepared by this mixture composition, photo- to dark- conductivity ratio was 80 at the field of 10⁵ V/cm.

In addition, PQ-TNF double layered sample showed the photo-voltaic effect. The open circuit voltage was about 0.7 V, and the conversion

efficiency was about 10^{-2} %. Also the time-of-flight technique was used to evaluate the photo-conductive properties of PQ.

여 백

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction	19
Section 1. Photo-active Polymers	19
Section 2. Photo-conductive Polymers	21
Chapter 2. Experimentals	30
Section 1. Electron Donors and Acceptors	30
1. Synthesis and Characterization of PQ	30
2. Other Donors and Acceptors	31
Section 2. Spectroscopic Analysis of Charge Transfer(CT)	
Complexes	32
1. Formation of CT Complexes	32
2. Composition of CT Complexes	33
Section 3. Measurements of Photo-electrical Properties.....	34
1. Sample Preparation	34
2. Photo-conductivity	38
3. Photovoltaic Properties	38
4. Time of Flight(TOF) Measurement	39
Chapter 3. Results and Discussion	41
Section 1. Preliminary Check on Synthesized Materials	41
Section 2. Physical Properties of PQ	43
1. Survey of Polyquinolines	43

2. Solubility and Thermal Property of PQ	45
3. Electrical Conductivity of PQ	49
Section 3. Complex Formation between PQ	
and Electron Acceptors	49
1. Ability for Complex Formation of PQ	49
2. PQ-I ₂ Complex	52
3. PQ-TNF Complex	54
Section 4. Photo-conductivity of PQ-TNF Complex	57
1. Photo-conductivity and Complex Formation	57
2. Relationship between Photo-conductivity	
and Properties of Complex	57
Section 5. Photo-voltaic Property of PQ-TNF Complex	61
Section 6. Evaluation of Mobility	65
Chapter 4. Conclusion	68
References	70
Figure Captions	72

목 차

제 1 장 서 론	19
1. 광기능성 고분자 재료	19
2. 광전도성 고분자 재료	21
제 2 장 실험	30
제 1 절 전자공여체 및 전자수용체	30
1. PQ의 중합 및 특성확인	30
2. 기타 전자공여체 및 전자수용체	31
제 2 절 전하이동착체의 분광분석	32
1. 전하이동착체 형성의 확인	32
2. 착체의 조성비 확인	33
제 3 절 광전특성의 측정	34
1. 시료의 제조	34
2. 광전도성의 측정	38
3. 광기전성의 측정	38
4. Time of Flight(TOF) 측정	39
제 3 장 결과 및 고찰	41
제 1 절 합성된 유기 고분자 재료의 특성 평가	41
제 2 절 PQ의 물리적 특성 규명	43
1. 폴리퀴놀린계 물질에 대한 개관	43
2. PQ의 용해성 및 내열성	45

3. PQ의 전기전도성	49
제 3 절 PQ와 전자수용체 간의 착체 형성	49
1. PQ의 착체형성능	49
2. PQ-I ₂ 착체	52
3. PQ-TNF 착체	54
제 4 절 PQ-TNF 착체의 광전도성	57
1. 착체 형성에 의한 광전도성의 발현	57
2. 착체의 특성과 광전도성	57
제 5 절 PQ-TNF 착체의 광기전성	61
제 6 절 전하이동도(mobility) 조사	65
제 4 장 결론 및 향후 연구수행 방향	68
참 고 문 헌	70
그 립 목 차	72

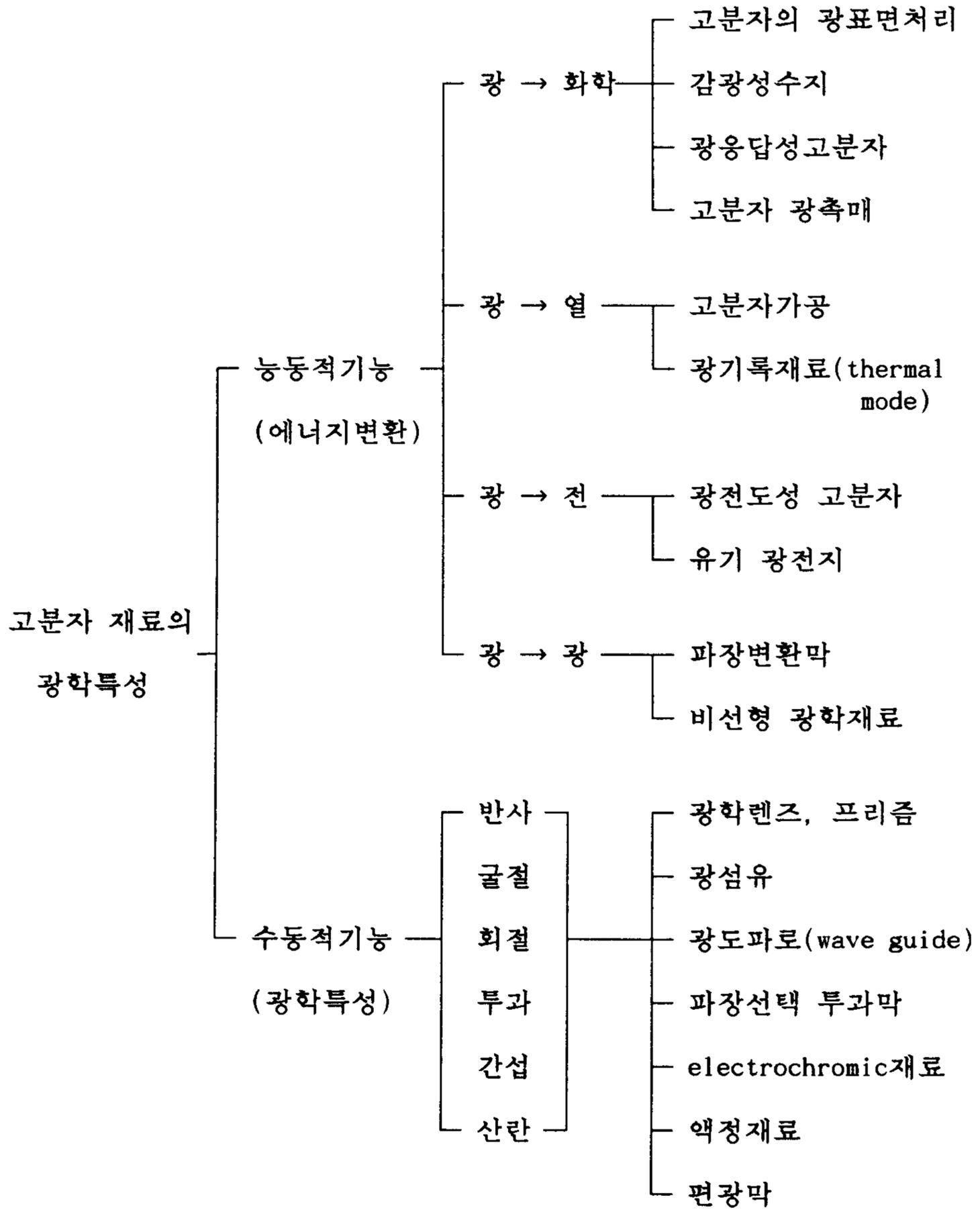
제 1 장 서 론

1. 광기능성 고분자 재료

광과 유기고분자 재료의 상호 작용은 기본적으로 두 종류의 광기능성으로 대별할 수 있다. 즉 표 1에서 보는 바와 같이 광에너지를 다른 종류의 에너지형태 (화학, 열, 전기, 다른 파장의 광)로 변환시키는 능동적 광기능성과 광의 파장(에너지)변화가 동반되지 않는 수동적 광기능성(고분자의 광학 특성)이 그것이다.

종래, 광기능성을 갖는 고분자라면, 대표적으로 감광성수지, photoresist 등의 반도체 공정용 재료와 수동적 광학특성을 이용한 다종의 플라스틱 광학 소자들에 한정되었으나 최근, 고분자의 광화학및 광물리 과정에 대한 연구가 그 성과를 거두어감에 따라 점차 광기록, 광표시, 광전소자, 비선형 광학 소자 등의 능동 소자로서의 광기능성 고분자의 개발 연구가 활발해지고 있다. 이러한 고분자 재료의 광기능성에 대한 적극적인 연구는 유기 고분자 소재의 다양성 및 분자 설계의 용이성, 성형가공의 용이성, 경량특성 등 타소재에 대한 상대적 우수성에 기인하며 최근 반도체 레이저와 같은 새로운 광원의 발전은 광통신, 광기록 등의 광전기기술 분야 (optoelectronics, photonics)를 활성화하여, 동시에 광기능성 고분자의 새로운 전개를 촉진하고 있다. 즉, 구체적으로 광기능성 고분자 신소재를 이용한 첨단기술 분야로서는 광기록(thermal mode, photon mode), 광기억, 전자기록, 광기전력, 광파장변환 (SHG : second harmonic generation, THG

표 1. 유기고분자 재료의 광기능성



; third harmonic generation), 광증폭, 변조, 광변색, 광디스크, 디스플레이, 광스위치 등의 고효율화에 대한 개발연구가 매우 활발하다. 현재, 이러한 고분자 재료의 광기능성 중 산업화가 이루어진 대표적인 기술로는 전자사진 감광용 광전도성 고분자 재료로서 이에 대한 고성능화 및 감도향상을 목표로 고분자계의 광물리과정, 광화학과정 등의 기초분야에 대한 이론적 기반이 점차 확립되어가고 있다. 이러한 고분자 재료와 광과의 상호작용에 대한 기본공정의 이해는 광전도성 고분자 재료의 발전에만 국한되지 않고 다종의 광기능성 고분자 재료 개발의 밑받침을 마련하고 있다고 하겠다. 따라서 본 연구과제에서는 첨단 광기능성 고분자 재료 개발의 확고한 기반을 마련한다는 차원에서 우선적으로 광전도성 고분자 재료의 분자설계 및 감도향상에 대한 연구를 수행하였다.

2. 광전도성 고분자 재료

광전도성 고분자의 개념

고분자의 광전도성은 유기재료에서 보이는 여러가지 기능 중에서도 비교적 오래 전부터 주목되어온 유용한 기능 중의 하나이며 1950년대에 PVCz (polyvinylcarbazole)가 전자복사용 감광드럼에 실용될 정도의 높은 광전도성을 보임이 발표된 이래 높은 관심 속에서 계속 연구되어져 왔다.

광전도란 전기절연성 물질(통상 비전도도가 10^{-8} S/cm 이하인 물질)이 광의 조사에 의해서 전기 전도도가 증가하는 현상을 말하는데 상당수의 고

분자가 광전도성을 보임이 밝혀졌으며 대체로 PVCz으로 대표되는 공역계가 유리된 방향족 고분자계에서 잘 나타난다. 그러나 실제 상업적으로 응용되기 위해서는 암전도도에 비해 광전도도가 현저히 커야만 하며 (광전도도/암전도도 $\gg 10^3$) 이러한 조건을 만족시키는 소재는 극히 제한되어 있다.

이러한 광전도현상은 전자전도에 기여하는 전하운반체(charge carrier)의 수가 열평형 상태 보다 광여기 상태에서 큰 경우에 나타나는 현상으로서, 광여기에 의한 전하운반체(전자 또는 hole)의 생성과 생성된 전하운반체의 이동이라는 두 가지 기본과정으로 구성된다.

유기 광전도체의 광에 의한 캐리어 생성과정은 무기 광전도체의 그것보다 복잡하다. Se, Si 등의 무기 광전도체에서는 conduction band가 존재하여 valence band와의 band gap이상의 광에너지를 조사하면 valence band의 전자가 conduction band로 전이되어 전하운반체의 수가 증가하여 전도도가 커지게 된다. 그러나 유기물에서는 이러한 interband transition (intrinsic mechanism)은 에너지적으로 불리하여 일어나기 어렵고, 대신 주변의 금속전극이나 첨가된 dopant 또는 불순물 등과의 상호작용에 의해 전하운반체가 생성되는 과정 (extrinsic mechanism)이 상대적으로 유리하며 이러한 과정들 또한 exciton의 이동, 전하운반체의 재결합 및 carrier trapping 등 다른 광물리적 과정과 경쟁, 제한된다.

또한 carrier의 이동도(mobility)도 분자간 Van der Waals interaction 등의 분자적 성질 때문에 전장 및 온도에 크게 좌우될 뿐 아니라 물리적 상태에 따라 그 크기가 몇 오더까지 달라진다. 그러므로 무기 반도체에 잘

적용되는 classical band theory로는 광전도성 고분자의 carrier transport를 설명하기 어려우며 현재는 절연성 고체나 비정질형 반도체의 설명에 사용되는 '전기장 방향을 따라 한 localized site로부터 다른 localized site로의 thermally activated hopping transport' 메카니즘으로 설명하고 있다. 이러한 특성으로 유기 고분자 광전도체에서의 carrier의 이동도는 무기 반도체에 비하여 매우 낮으며 몇몇 소재에 대한 실험결과가 Figure 1에 보여져 있다.

이러한 이유에서 실제로 많은 경우의 광전도소자는 단일 고분자 재료를 사용하기 보다는 고분자와 전자수용체와의 전하이동착체 (CT complex)를 형성시키거나 또는 적절한 염료의 증감에 의해서 가시광 영역으로 감도영역을 확장시키고 광전도효율도 향상시키는데, 이러한 전하이동착체 형성을 통한 광전도성의 발현은 광자에 의해 전하이동착체가 여기된 상태에서 전자공여체로부터 전자수용체로 전자가 이동되어 전하운반체쌍이 형성되고, 이들이 전기장 하에서 분리되고 이송되어 이루어진다고 생각되고 있다.

광전도성 고분자 개발의 기술 동향

최근 전자사진 감광기술(electrophotographic technology)¹ 및 이를 이용한 고성능 첨단제품의 개발이 가히 눈부신 속도로 발전해 가고 있다.² 이 방법은 광전도 기능막을 이용하여 코로나대전-노광-토너현상-전사-클리닝이라는 소위 칼손공정에 의해 image의 transfer를 가능케 하는 기술로서 실용적으로는 전자사진방식 복사기, 레이저 (광) 프린터, 전자 사진 제판, 투명

slide나 microfilm, 홀로그래피용 thermoplastic 기록 필름 등에 이용되고 있다. 이러한 electrophotography 장비나 제품의 성능은 사용하는 광전도체의 특성에 의해 크게 좌우되는데, 이러한 광전도물질에 요구되는 기본 물성으로는 가시광 또는 근적외광에 대한 높은 감도, 신속한 광응답성, 암소에서의 정전하 수용성(낮은 암전도도) 및 대전 유지성, 잔류전하의 극소화 등이 중요한 요소이며, 이 이외에도 내구성 및 내열성, 가공성, 양산성, 무독성, 경제성 등도 실제적 측면에서 필요한 요소이다.

초기의 광전도체로는 Se, CdS 등의 무기 감광체의 뛰어난 감광특성으로 이를 이용한 기술이 현저히 발전되어 왔으나, 이들 소재는 맹독성 물질로서 감광드럼 제작시 양산성 결여 및 최근 개발된 근적외영역 반도체 레이저에 대한 감도부족 등이 문제점으로 지적되었다. 이러한 문제점 해결의 일환으로 유기 광전도물질 (OPC), 특히 가공성, 양산성 및 분자설계의 용이성을 고루 갖춘 고분자계 광전도재료에 대한 연구가 활발해졌다.³⁻⁵ OPC 연구 초기에는 무기 감광체에 비해 감광특성이 낮은 것이 문제점으로 지적되었으나, 고감도화를 지향한 소재개발이 성공적으로 이루어져 70년대 중반부터는 산업 생산의 단계에 접어들었으며 최근에는 무기계 감광체를 대체해 유기 고분자계의 광전도재료가 증추적인 역할을 하고 있다.

따라서 현재 이들 OPC 소재의 기술개발은 매우 치열히 전개되고 있는데 이러한 기술개발의 방향은 복사·기록의 고성능화(고속화, 고감도, 고신뢰성) 및 감광체 재료의 안전성 향상(무공해성)에 주안점을 두고 있으며, 고분자 광전도 물질에 대한 기초적인 연구도 적절한 염료 및 dopant 의 증감

으로 감응범위를 넓히거나^{6,7} carrier 생성층과 carrier 이동층의 분리로 광전도성을 향상시키는 등⁸의 방법을 통해 우수한 특성을 갖는 광전도체를 개발하고 성능을 개선시키는데에 초점이 맞추어지고 있으며, 그 대상물질도 다양화되고 있다.^{9,10}

광전도성 고분자 재료의 산업화 추세

OPC재료의 시장은 plain paper copier (PPC) 생산량의 증가와 레이저 프린터 시장의 확대에 의해 결정되며, 또한 90년대에는 비정형실리콘 재료와의 적절한 시장분포가 이루어질 것으로 생각된다. 현재의 시장규모에 대한 자료는 수집중에 있으나 레이저 프린터가 개발 보급되기 전인 1984년의 시장자료만 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 것이며 현재에도 OPC의 수요량은 수 십 톤에 달할 것으로 추정하고 있다. OPC를 사용한 PPC는 70년대부터 Kodak, Kalle (Hoechst)에서 시판을 개시하였고 81년에는 Ricoh, Mitsubishi, 82년 이후에는 Canon, Xerox, Minolta, Dainippon Ink 등 수 많은 기업이 산업화하였다. 또한 전자사진 OPC 인쇄판은 Kalle, Polychrome, Fuji 등에서 시스템을 개발하여 시판하고 있다.

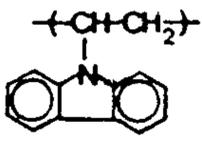
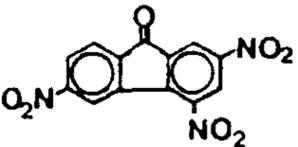
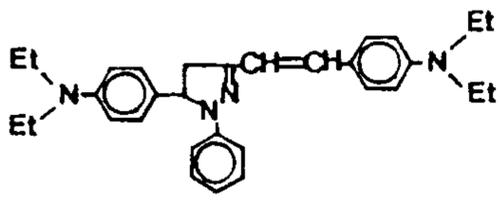
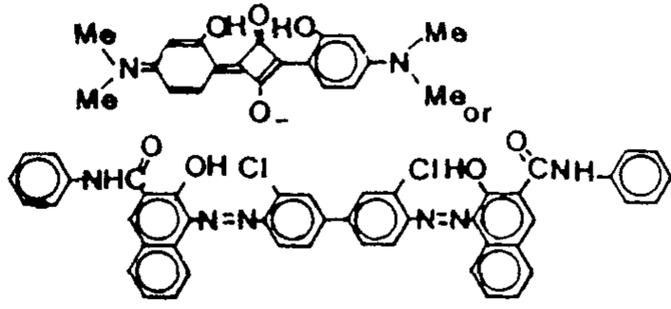
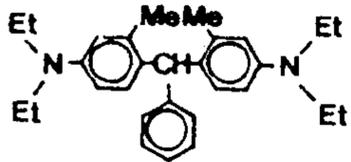
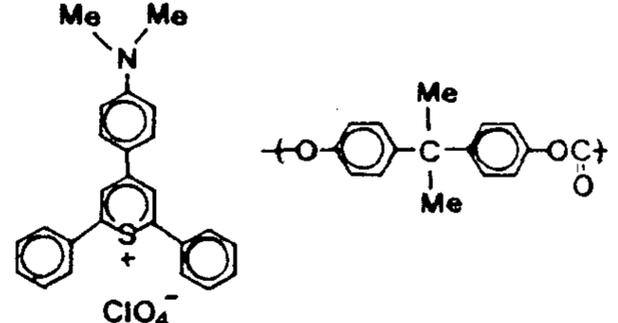
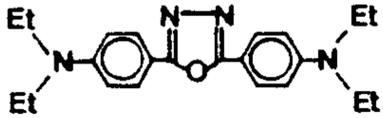
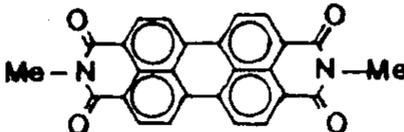
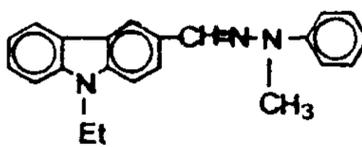
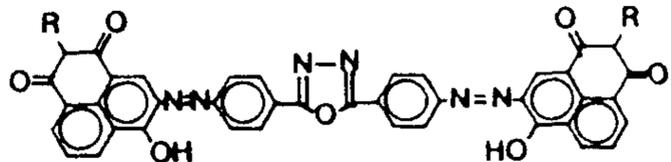
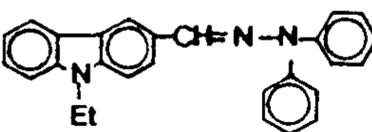
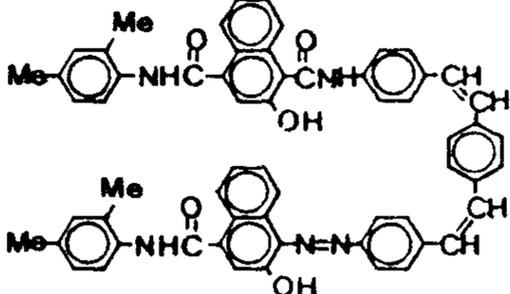
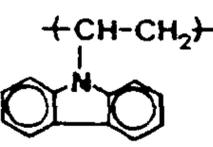
현재의 OPC 소재는 PVCz를 사용한 균질단층형 시스템의 사용은 격감하고 있으며 상대적으로 전하생성층 (CGL: Carrier Generation Layer)과 전하

수송층 (CTL:Carrier Transport Layer)의 적층형 및 고분자 바인더 (polycarbonate[PC], polymethylmetacrylate[PMMA])에의 분산형인 고감도 OPC 재료 (반감노광량 $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 이하)가 주류를 이루고 있다. 표 2는 이들 OPC 재료 및 각 성분층의 구조를 보이고 있다.

(1) 복사기용 감광체

전자사진 공정을 이용한 PPC는 현대 복사기의 주류로서 일본에서만도 연간 삼백만 대 이상 생산될 정도로 전 세계적 생산량은 막대하다. 초기의 PPC용 감광체로는 Se, CdS, ZnO 등의 무기계 감광체가 사용되었으나 1970년 IBM사가 polyvinylcarbazole (PVCz) / trinitro-fluorenone (TNF) 계 유기 고분자 감광체 (OPC : organic photo-conductor)를 채용한 PPC를 시판 개시한 이래, OPC 재료의 감도 및 내쇄성 향상에 대한 기술적 혁신에 힘입어 현재는 전 PPC 생산량의 절반 정도가 OPC를 채택하고 있으며 이의 비율도 점차적으로 증대해가고 있다. 이러한 OPC를 이용한 시스템이 확대되어가는 이유로서는 고분자 재료가 갖는 뛰어난 성막성 및 유연성과 더불어 무기계 Se, CdS 등의 맹독성 감광체와는 달리 OPC사용의 경우는 회수비용이 들지 않는다는 장점에 기인한다 하겠다. 현재의 OPC재료는 70년대 초반의 PVCz/TNF와 같은 균질단층형 시스템으로부터 적층형 및 분자분산형의 고감도, 고내쇄성의 OPC 재료로 전환되어가고 있는데, 이들 OPC 재료는 조만간 비정형 실리콘 재료와 함께 복사기용 감광체 시장을 석권하리라고 예측된다.

표 2. 상업화된 여러 electrophotographic system

제조회사	CTL	CGL
IBM Mita Ind. Co.		 CT-Complex
IBM		
EK		
Kalle		
Mitsubishi Chem.		
Ricco		
Matushita Electric Co.		a-Se, Se-Te

(2) 프린터용 감광체

컴퓨터의 보급과 함께 프린터의 생산이 엄청난 규모로 증대하여 왔는데 최근에는 보편적으로 사용되어온 dot-matrix형 line printer에 비해 speed와 quality의 면에서 상대적으로 우수한 전자사진 방식의 레이저(광) 프린터의 사용이 한층 가속화되고 있다. 특히, 저가격 반도체 레이저(LD)를 사용한 레이저 프린터의 경우는 그 발진파장이 780-830 nm의 근적외영역이므로 이 파장영역에서의 감도가 우수한 OPC의 사용이 무기계 감광체의 사용에 비해 유리하다. 그 외에 액정 shutter(LCS)형 광프린터, He-Cd 이나 He-Ne 레이저 프린터에의 OPC사용도 점차 증가해가고 있다.

(3) 인쇄제판용 감광체

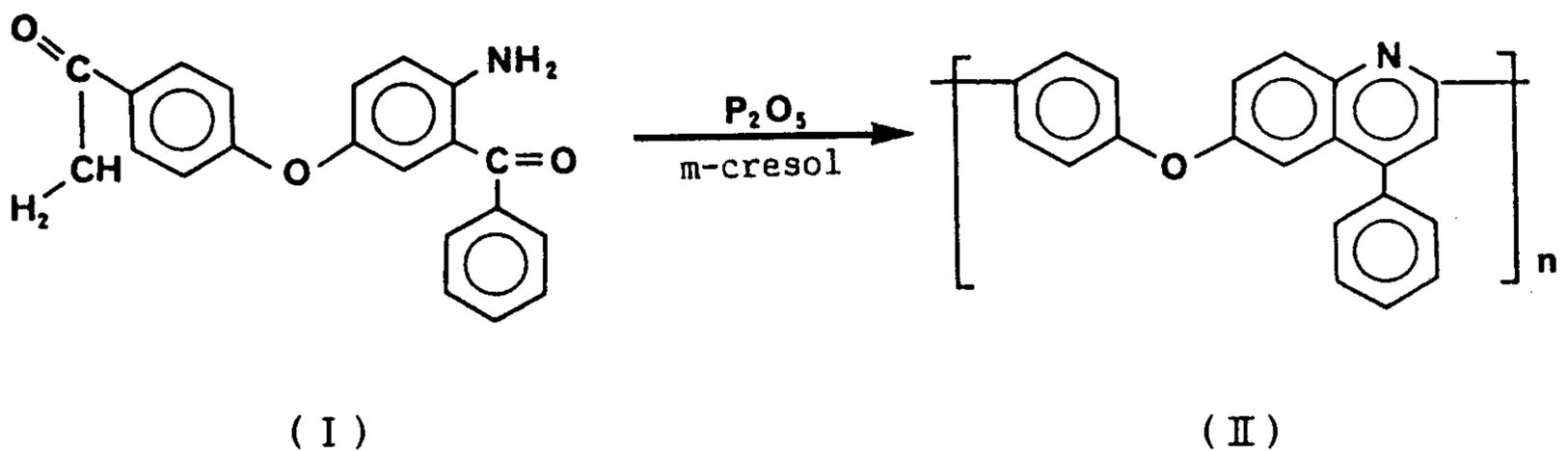
인쇄제판 공정의 간략화를 위해 전자사진 방식의 직접제판 재료가 널리 사용되고 있다. 경인쇄용에는 일반적으로 ZnO 인쇄판이 사용되고 있으나 내쇄성을 요하는 용도에는 알루미늄판 상에 OPC를 도포한 인쇄판이 쓰이고 있다. OPC인쇄판은 디아조 감광체를 이용한 PS판에 비해 감도가 약 천 배 정도 높기 때문에 투영노광에 의한 직접제판이 가능하다. 최근에는 컴퓨터의 출력신호나 팩시밀리의 신호로부터 직접 제판할 수 있는 레이저 제판 시스템에 OPC가 사용되어 대규모의 신문인쇄 등에 사용되고 있다.

제 2 장 실험

제 1 절 전자공여체 및 전자수용체

1. PQ의 증합 및 특성확인

PQ(Ⅱ)는 1차년도 연차보고서에서 밝힌 바와 같이 P_2O_5/m -cresol 용액에서 4-amino-4'-acetyl-3-benzoyl diphenyl ether(Ⅰ)의 자체축합반응으로 증합하였다.



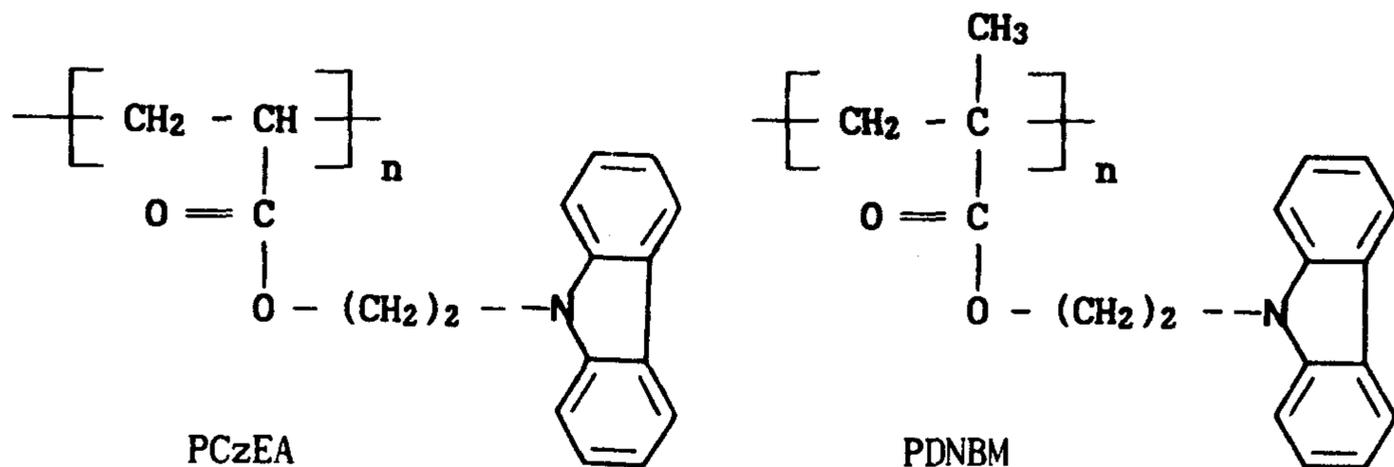
이렇게 합성된 PQ 증합용액을 10 %의 triethylamine을 함유한 ethanol 용액에서 침전시킨 후, 미반응의 단량체와 촉매 잔류물을 에탄올로 24시간 이상 속슬레 추출기를 사용하여 제거한 후 80-90°C에서 진공건조하였다. 정제된 PQ의 대수점도(inherent viscosity)는 30°C에서 클로로포름을 용매로 하였을 때 1.50 dl/g으로 측정되어 증합도가 비교적 높은 것으로 나타났다.

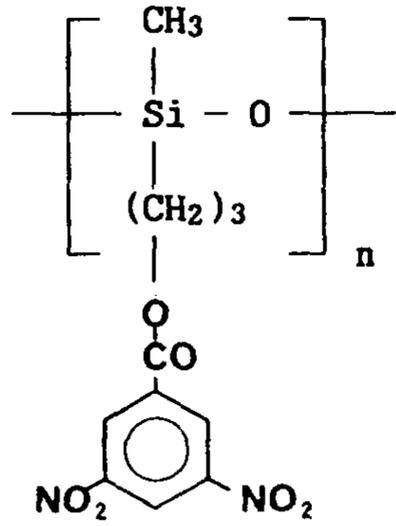
한편 PQ의 필름 형성 또는 전자수용체와의 전하이동착체 형성을 위해서

는 용액상태가 편리하므로 PQ를 녹일 수 있는 용매를 조사한 결과, 범용 유기용매 중에서 클로로포름, THF, *o*-dichlorobenzene, nitrobenzene, pyridine, quinoline, *sym*-tetrachloroethane 등이 양호한 용해성을 보였다.

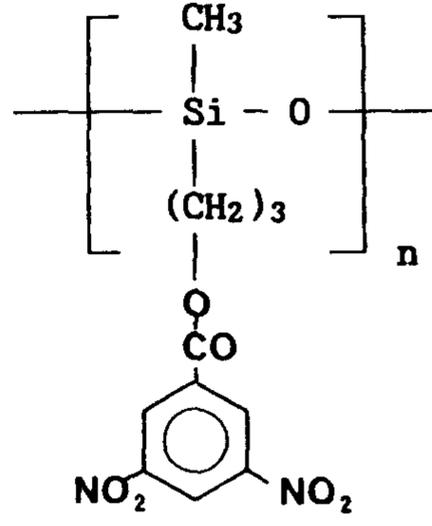
2. 기타 전자공여체 및 전자수용체

1차 년도에서 밝힌 바와 같이 PQ 이외에 전자공여체로 poly[(2-N-carbazolyethyl)acrylate](PCzEA), poly[methyl-(9-carbazolyl)propylsiloxane](Si₃Cz), 전자수용체로 poly[2-(3,5-dinitrobenzoyloxy)ethyl metacrylate](PDNBM), poly[methyl-(3-(3,5-dinitrobenzoyloxy)propyl) siloxane](Si₃DNB) 등을 중합하였다. 이 이외에 전자수용물질로 TNF, 요오드 (I₂) 및 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone(DDQ)를 사용하였다. TNF는 Aldrich사(미국, 순도 80%) 제품을 아세트산으로 재결정하여 사용하였고, 요오드와 DDQ는 Kanto사(일본, 순도 99%) 및 Aldrich사(미국, 순도 98%) 제품을 그대로 사용하였다.

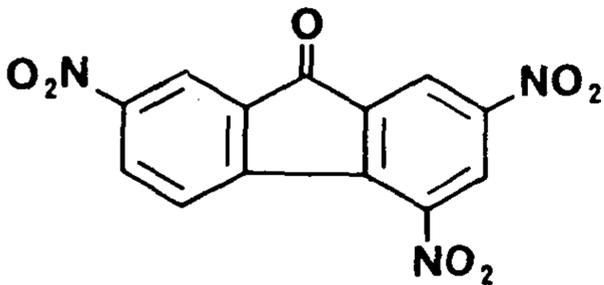




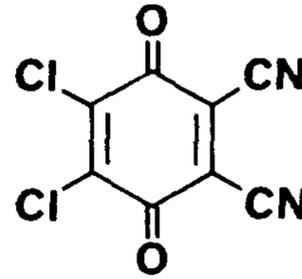
Si₃Cz



Si₃DNB



TNF



DDQ

제 2 절 전하이동착체의 분광분석

1. 전하이동착체 형성의 확인

전자공여체와 전자수용체간의 전하이동착체 형성 여부를 확인하기 위해 일본 Shimadzu사의 UV-240 분광분석기로 자외선-가시광선 분광분석을 실시하였다. 시료는 0.1-1 M 용액을 2,500-3,000 rpm 으로 석영판에 스피코팅

하여 필름 형태로, 또는 분광분석용 용매에 농도 10^{-2} - 10^{-4} M로 녹여 1 cm 길이의 석영용기에 주입하여 용액 상태로 흡수스펙트럼을 얻었다. 전하이동착체의 형성은 전자수용체와 전자공여체 각각에는 없는 새로운 흡수 밴드 (전하이동밴드)가 나타나는 것으로 확인할 수 있었다.

2. 착체의 조성비 확인

전자수용체와 전자공여체 사이의 착체 형성비를 결정하기 위하여 연속 변환법을 사용하였다. 즉, 전체농도(전자공여체와 전자수용체 농도의 합)를 일정하게 한 상태에서 전자공여체와 전자수용체의 몰분율(mole fraction)을 변화시키면서 전하이동밴드 상의 특정파장에서 흡광도를 측정하였다. 이 파장에서의 흡광도는 형성된 전하이동착체의 농도에 비례하므로 최대 흡광도를 보이는 몰분율로부터 착체형성에 참여하는 전자공여체와 전자수용체의 상대적 비를 추정할 수 있었다.

PQ-I₂ 착체의 조성비 확인

PQ와 요오드 각각을 클로로포름에 2.5×10^{-3} M로 녹여 stock solution을 만들었다. 각각의 용액 적당량을 취해 비율을 달리하며 혼합하여 몰분율이 서로 다른 몇 개의 test solution을 마련했다. 이때 각 test solution의 전체농도(PQ 농도 + 요오드 농도)는 2.5×10^{-3} M로 일정하다. 혼합 전의 두 stock solution의 색깔은 각각 연황색과 보라색(요오드)이었으나 두 용액의 혼합시 색이 적자색으로 변하는 것으로 착체형성을 간접적

으로 확인할 수 있었다. 한편 전하이동밴드상의 402 nm에서 각 test solution의 흡광도를 측정하므로써 작체의 형성비를 가늠할 수 있었다.

PQ-TNF 착체의 조성비 확인

PQ와 TNF를 각각 클로로포름에 5×10^{-3} M로 녹여 stock solution을 준비한 다음 PQ-I₂의 경우와 같은 방법으로 실험하였다. PQ-TNF의 경우도 PQ용액의 색이 연황색이고 TNF 용액의 색이 황색인데 반해 혼합물의 색은 주홍색으로 나타나 이들 두 물질이 서로 전하이동착체를 형성한다는 것을 알 수 있었다. 착체의 조성비를 확인하기 위해 역시 연속변환법을 사용하였는데, PQ-TNF 간의 전하이동착체의 경우 뚜렷한 밴드 대신 테일형태의 전하이동밴드를 가지며 그 흡광계수가 비교적 작으므로 단일파장에서보다 425 nm - 460 nm 사이의 몇 개의 파장에서 물분율에 따른 흡광도 변화추이를 관찰함으로써 그 조성비를 가늠할 수 있었다.

제 3 절 광전특성의 측정

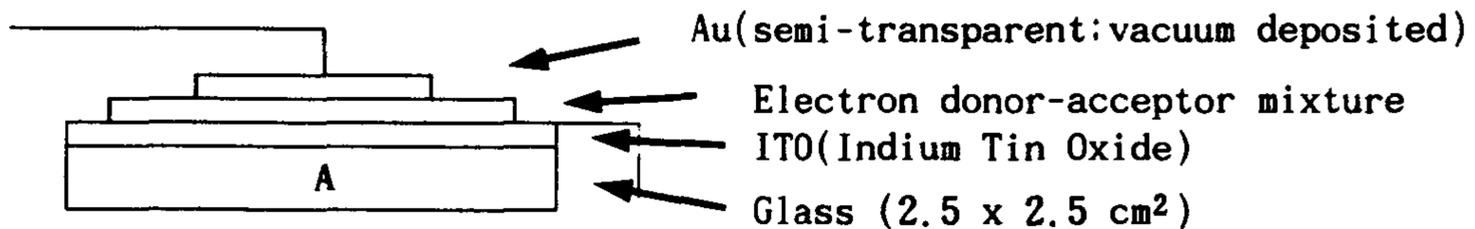
1. 시료의 제조

① 균질단층형시료 (Homogeneous CT complex sample)

균질단층형 전하이동착체의 경우에는 전자공여체의 용액과 전자수용체 용액을 적절한 농도와 비율로 혼합한 후 이들 혼합용액으로부터 필름을 제

조하는 간단한 조작으로, 산화주석인듐(ITO)이 코팅된 유리 기판 위에서 투명하고 균일한 필름이 형성되도록 용제의 종류와 적정농도, 그리고 용제의 증발속도를 적절히 조절하는 것이 중요하다. 일반적으로 착체의 형성은 공여체와 수용체 혼합시 색깔이 변화하는 것으로부터 간접적으로 확인할 수 있다.

본 연구에서는 일정 무게비의 전자공여체와 전자수용체의 혼합물의 용액 (농도 2-5 wt.%)을 2.5 x 2.5 cm² 크기의 산화인듐주석이 코팅된 유리판 (ITO glass) 위에 캐스팅하여 두께 10-20 μm의 시료막을 얻었다.



이 과정에서 용매를 증발시킬 때는 수평을 유지하여 서서히 용매를 증발시켜 균일한 막이 형성되도록 하였으며 필름의 형태가 갖추어지면 적절한 온도(50-80°C)에서 진공건조한 뒤 상부전극으로 사용할 금을 1.8 cm²의 크기로 반투명하게 진공증착 (5x10⁻⁵ torr)함으로써, 금과 산화인듐주석을 전극으로하는 샌드위치형 시료⁴를 제작하였다. 이렇게 제조한 샌드위치형의 시료를 슬라이드 글라스 위에 놓고 가장자리를 순간접착제로 고정한 다음 tin foil을 가늘게 잘라 ITO와 도전 tape, 또다른 한 쪽의 도전 tape와 Au전극사이를 각각 연결하였다. 이 때 전극과 구리선 사이를 접착시키는 Ag paste는 최소한의 양을 사용하여 Ag paste가 시료층 내부로 침투해

들어가지 않도록 하였다.

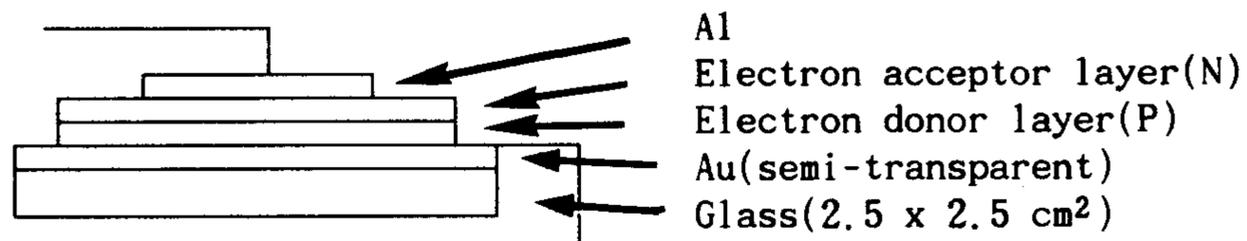
PQ-TNF 전하이동착체의 균질단층형 시료 제조

PQ와 일정무게비(1:0.1~1:1)의 TNF를 함께 클로로포름에 용해하여 2~2.5 wt.% 농도의 용액을 만들었다. 이때 용액은 연황색으로부터 착체의 형성에 의해 순간적으로 주홍색으로 변하게 되며 이 용액을 ITO glass 위에 도포하여 필름을 얻었다. 이 때 착체의 필름을 균일한 상태로 얻기 위해서 시료를 수평판 위에 놓고 그 위에 증발접시를 뒤집어 덮고 공기가 약간 유통되도록 수평판과의 간격을 조절하여 용매의 증발이 서서히 진행되도록 하였다. 필름이 건조되면 45°C의 진공건조기 내에서(10^{-2} ~ 10^{-1} torr) 완전히 건조되도록 한 후 이 필름 위에 다시 진공도 10^{-6} ~ 10^{-5} torr 에서 금(Au)을 반투명하게 (광투과도 약 30%) 진공증착하여 전극을 형성시켜 샌드위치형 시료를 제조하였다. 다음, ITO와 금 두 전극을 도선으로 직류전원에 연결하여 전기전도도를 측정하였는데 이 때 전극을 연결하는 방향은 금전극으로부터 전원의 양으로, ITO 전극으로부터 전원의 음으로 연결시켜 측정하였다.

② 적층형 시료 (double layered sample)

적층형 시료를 제조할 경우에는 두 물질이 계면에서만 접촉하여 CT complex를 형성하게 하여야 하므로 각각의 용제를 달리함은 물론 서로 상대

편의 용제에 용해되거나 swelling되지 않는 용제의 조합을 선택하여야 하고 또한 용제의 농도와 증발속도를 조정하여 박막을 제조할 때 결정화하여 비균질 상태가 되지 않도록 주의를 기울였다.



Au를 반투명하게 코팅한 유리판위에 적량의 electron donor compound의 용액을 떨어뜨려 spin coater위에서 고속으로 회전시킨 다음 건조하여 얇은 막을 형성하게 하고 electron donor compound가 용해되지 않는 용제에 녹인 electron acceptor compound의 용액을 그 위에 떨어뜨려 spin coater로 고속회전시킨 후 다시 건조시켜 2 개의 층으로된 시료를 제조하였다. 이 위에 Al을 진공증착하여 전극을 형성하게한 후, 균질단층형 시료와 같은 방법으로 도선을 연결하여 측정용의 시료를 제작하였다.

PQ-TNF의 계면 전하이동착체 형성에 의한 적층형 시료 제조

유리판 위에 금을 반투명하게 진공증착시킨 다음 이 유리판 위에 PQ의 클로로포름 용액(농도 3~5%)을 스프인코팅한 다음 45°C 전후의 온도에서 진공건조하여 0.5~1 μ m의 두께를 갖는 필름을 얻었다. 다음 이 필름 위에 TNF의 MEK(methyl ethyl ketone)용액(농도 2~2.5 wt.%)을 고속으로 스프인코팅하여 TNF의 얇은 막이 형성되도록 하고 이를 진공건조 하였다. 여기에

알루미늄을 진공증착시켜 적층형 시료를 제조하였다. 측정시에는 금 전극을 양으로, 알루미늄 전극을 음으로 연결한 후 측정하였다.

2. 광전도성의 측정

특정한 물질의 광전도성은 그 물질로 제조한 시료의 광전도도와 암전도도를 측정·비교함으로써 확인할 수 있다. 시료의 광전도도와 암전도도는 시료의 전극 양단에 직류전압 (미국 Keithley사의 247 High Voltage Supply)을 인가 상태에서의 정상상태 전류를 electrometer (동사의 617 Programmable Electrometer, Input impedance $> 10^{14} \Omega$)로 측정하였다. Figure 2에 샌드위치형 시료 측정시 회로연결 방법을 도시하였다.

광전도도 측정시 광원은 실내조명 조건 (약 0.06 mW/cm^2)의 형광등을 이용하였고, 파장별 광전도도는 400 와트 제논 램프(미국 Oriel사의 66084 광원계와 6260 램프)에서 나온 빛을 단색화 (동사의 77250 단색화 장치와 77298 회절격자)하여 조사하며 측정하였다.

3. 광기전성의 측정

얇은 두께(약 $1 \mu\text{m}$)로 제조한 적층형 시료에 대해 광전도도 측정시와 같은 조건 하에서 $-3 \text{ V} - 3 \text{ V}$ 의 작은 직류전압 범위에서 전류 변화를 조사하여 폐쇄회로전류(short circuit current: I_{sc})와 개방회로전압(open circuit voltage: V_{oc})을 측정하였다.

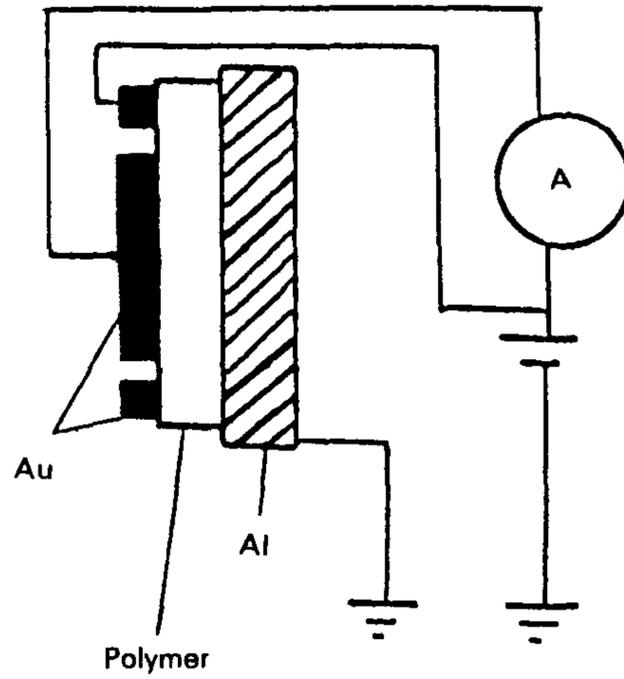


Figure 2. Schematic representation of the conductivity measurement with the sandwich-type cell.

4. Time of Flight(TOF) 측정

ITO 상에 casting하여 제조한 균질단층형 시료로 TOF 측정을 하였다. 측정방법은 High Voltage Supply(미국 Keithley 사의 247 H.V. Suply)로 100V의 직류전압을 건 상태에서 광원으로 사용한 Popular사의 260TC Camera Flash로 20 μ sec의 duration을 갖는 광펄스를 조사한 후 current profile을 100MHz digitizing oscilloscope (미국 Hewlett Packard사 모델 54501A)로 측정하였다. Figure 3에는 TOF 방법의 실험장치도를 보였다.

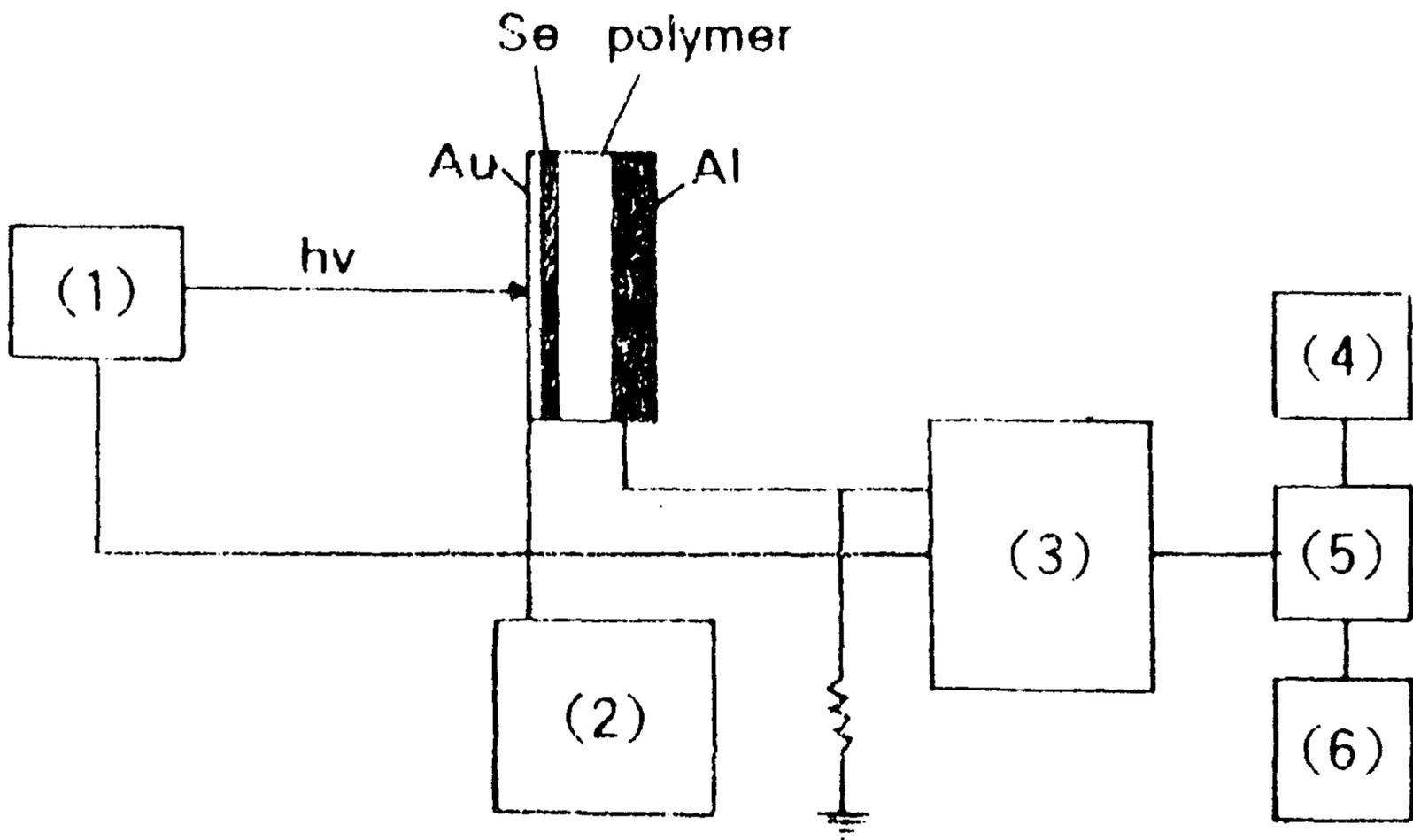


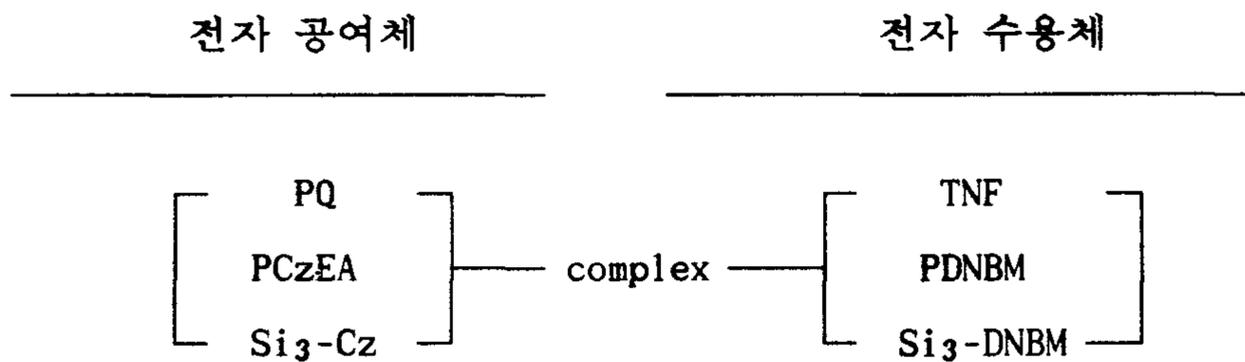
Figure 3. Schematic representation of time-of-flight technique : (1) Xe flash, (2) voltage source, (3) digital storage oscilloscope, (4) CRT, (5) CPU, (6) LP.

제 3 장 결 과 및 고 찰

제 1 절 합성된 유기 고분자재료의 특성 평가

1차 년도 보고서에서도 밝혔듯이 본 연구에서 전하이동착체 (charge transfer complex)를 형성시키고자 사용한 전자공여체 및 전자수용체들은 표 3과 같으며, 이들 조합의 대부분은 용액상에서 전하이동밴드를 보였다.

표 3. 착체형성을 위한 전자공여체와 전자수용체의 조합



그러나 실제로 광전도성 측정을 위한 샌드위치형 시료제조 과정에 있어서 이들 조합의 많은 수가 문제점을 보였는데, 그 내용은 아래와 같다.

PDNBM 착체의 경우

① PQ 및 PCzEA : 전자수용체와 전자공여체 각각을 용해시킬 수 있는 공통용매의 경우 대부분이 수용체 용액과 공여체 용액의 혼합시 혼탁해지거나

영기고 상분리가 일어났으며, 캐스팅에 의해서는 광전도성 측정을 위한 필름을 형성시킬 수 없었다.

② Si₃Cz : THF를 용매로 하여 비교적 양호한 상태의 필름을 얻을 수 있었으며, 이로부터 샌드위치형 시료를 제조할 수 있었다.

Si₃DNB 착체의 경우

세 종류의 전자공여물질 모두 캐스팅에 의하여 필름형태가 얻어지나, 증발에 의해 용매를 모두 제거한 후에도 완전히 굳어지지 않았으며 진공건조시킬 경우에는 필름의 형태가 훼손되었다. 더우기 상부전극의 진공증착시금이 필름내부로 침투되어 온전한 전극을 형성시킬 수 없었다. 이러한 물질의 경우 샌드위치형의 시료제조가 불가능하며 다른 방법에 의하여 광전도성을 확인하여야 할 것이다.

TNF 착체의 경우

① PQ 및 PCzEA : 클로로포름 및 1,1,2,2-tetrachloroethane을 각각 용매로 사용하여 ITO 위에 주황색 및 흑갈색의 양호한 필름을 얻었으며, 이들을 사용해 광전도성 측정을 위한 샌드위치형 시료를 제조할 수 있었다.

② Si₃Cz : 클로로포름을 용매로 캐스팅하여 양호한 상태의 필름을 얻었으나, 필름의 안정도가 낮고 Ag paste에 의해 매우 쉽게 침투되어 샌드위치형 시료제조가 어려웠다. 이러한 물질은 추후 상부전극이 필요치 않은 코로나 방전을 이용한 Xerographic discharge 방법을 사용하여 평가하여야 하

겠다.

이상에서 정리한 바와 같이 전자공여체와 전자수용체의 조합 중 캐스팅에 의한 샌드위치형 시료제조가 가능한 것은 PDNBM-Si₃Cz, PQ-TNF, PCzEA-TNF 등 3 종류 뿐이었다. 그러나 캐스팅에 의한 필름형성은 용매와 증발 속도 등 여러조건에 관계되므로 나머지 것들은 조건을 달리하여 필름을 형성시키거나 상부전극이 필요없는 Xerographic Discharge 등 다른 방법에 의해 광전도성을 평가하여야 할 것이다. 한편 위 3 가지 조합 중 PDNBM-Si₃Cz 및 PCzEA-TNF 착체는 광조사에 의해 전도도가 거의 변하지 않았으며, PQ-TNF 착체만이 뚜렷한 광전도 현상을 보였다. 따라서 본 연구의 2 차 년도에서는 PQ-TNF 시스템에 대해 집중적으로 고찰하였다.

제 2 절 PQ의 물리적 특성 규명

1. 폴리퀴놀린계 물질에 대한 개관

현재까지 가장 잘 알려진 고분자계 광전도성 물질은 PVCz과 TNF와의 전하이동착체 필름이며, 표 2에서 볼수 있듯이 PVCz 이외에 많은 종류의 유기화합물들이 전하이동착체의 형태로 광전도성을 나타내어 이미 전자복사기용 감광체로서 실용화되었다.¹¹ 이러한 광전도체를 이용한 전자사진 감광의 경우 강한 자외선-가시광선의 반복조사와 고전압의 반복대전 과정이 필수적

이므로 이에 대한 내구성도 감광체의 고성능화에 필요한 기본적인 요구물성이며, 따라서 고내열성 광전도재료의 필요성이 인식되고 있다.

일반적으로 고내열성 고분자는 대부분 헥테로 고리원자를 포함하는 방향족 복소환 구조를 갖는다. 하지만 이런 구조의 물질 대부분이 가공이 어렵고 범용 유기용매에 불용성이어서 실제 사용가치가 적으므로, 분자구조내에 유연한 연결고리를 도입하여 열안정성을 약간 희생하더라도 가공성 및 용해도를 높이려는 시도가 계속되고 있다.

주쇄에 퀴놀린환을 포함하는 방향족 고분자인 폴리퀴놀린은 1970년대 초 J.K. Stille에 의하여 고분자량으로 제조되었으며 그 분자구조가 복소환과 방향족 환으로 이루어져 있어 특성상 고내열성을 나타내는 고분자 물질로서 널리 알려져 있다. 지금까지 제조된 여러 종류의 폴리퀴놀린들은 퀴놀린환 사이의 연결단위의 성질에 따라 강직쇄형 또는 준강직쇄형으로 크게 나뉘어진다. 강직쇄형의 폴리퀴놀린은 그 열적 성질이 대단히 우수하지만 용제 가용성이 지극히 불량하여 가공에 어려움이 따르는 단점을 지닌 반면, 준강직쇄형의 폴리퀴놀린은 강직쇄형의 폴리퀴놀린에 비해 열적성질이 다소 떨어지나 클로로포름 또는 크레졸 등과 같은 유기용제에 대해 용해성을 지니고 있어 가공이 손쉽다는 이점을 지닌다. 본 연구에서는 고성능 고분자 감광체, 특히 고내열성 고분자 감광체의 개발에 관심을 갖고 용매가용성의 폴리퀴놀린계 축합고분자인 PQ를 새로이 합성하여 그 구조 및 특성을 측정 한 결과 우수한 내열성을 확인하였다. 따라서 이러한 폴리퀴놀린으로부터 제조된 광전도성 재료는 높은 열적안정성을 지니는 광전도체가 될 수 있다.

표 4에는 본 연구실에서 합성한 물질과 유사한 구조를 갖는 폴리퀴놀린계 고분자에 대한 지금까지의 주요 연구결과를 정리하였다. 여기서 확인할 수 있듯이 주쇄형 폴리퀴놀린에 광전도성을 부여하는 방법에 대해서는 아직 보고된 바가 없으며 단지 전자공여체의 도핑에 의해 전도성을 부여하는 방법이 보고되어 있을 뿐이다. (Macromolecules 1987년호 제20권 258-264면) 이 방법에서는 강직쇄형의 폴리퀴놀린을 전자수용체로 사용하여 전자공여체인 소디움나프탈라이드(Na-naphthalide) 또는 소디움안트라사이드(Na-anthracide) 등으로 도핑처리를 함으로써 10 S/cm 정도의 전도성이 부여될 수 있었다. 그러나 이러한 높은 전도성은 진공상태 또는 불활성기체 분위기에서만 관측될 뿐 대기중에 노출될 경우 그 전도성은 급격히 상실되어 실용적이지 못할 뿐만 아니라 착체의 제조 방법 또한 필름상태의 폴리퀴놀린을 전자수용물질로 사용하여 강한 전자공여체인 소디움나프탈라이드 등과 같은 불안정한 물질로 처리하여야 함으로 현실적이지 못한 것으로 생각된다. 본 연구에서는 앞서 언급한 바와 같이 PQ에 비공유전자쌍이 있어 전자공여체로 작용할 수 있음에 주목하여 전자수용체인 2,4,7-trinitrofluorenone(TNF)과 전하이동착체를 형성시켰으며, 이 경우 뚜렷한 광전도성을 발현시킴을 확인하였다.

2. PQ 의 용해성 및 내열성

앞서 지정한 바와 같이 PQ는 우수한 물리적 성질을 갖는다. 즉 화학구조(Ⅱ)로 부터 예측할 수 있듯이 주사슬에 도입된 에테르 고리의 유연성

표 4. 폴리퀴놀린계 고분자에 대한 주요 연구내용

년 도	저자 및 게재지	내 용
1976년	J.K. Stille Macromolecules	Thermal and mechanical properties of PQ
1979년	J.K. Stille Pure Appl. Chem.	PQ containing biphenylene unit, and their crosslinking to increase processibility
1981년	H.J. Duessel Acta Polym.	Structure analysis using IR & pyrolysis FI-MS
	J.K. Stille Macromolecules	Synthesis and property investigation of PQ's
1982년	J.K. Stille H.J. Duessel J. Anal. Appl. Pyr.	MS investigation of the mechanism of thermal degradation
1983년	Y.S. Papir FR patent	Doping of PQ's to increase electrical conductivity
	J.K. Stille Macromolecules	Doping of PQ's to increase conductivity
	Y.S. Papir WO patent	Electroactive PQ-based battery
	Y.S. Papir Polym. Prepr.	Doping or electrochemically reducing of PQ's to increase conductivity
1984년	J.L. Brédus Solid State Commum.	Basic study of electrical properties of PQ's
	Y.S. Papir FR patent	PQ-doped with Na-naph. gave 0.0254 mm thick film & conductivity of $0.22 \Omega^{-1}\text{CM}^{-1}$
1985년	Y.S. Papir JP patent	Heterocyclic aromatic ring containg electrochromic display devices
	J.K. Stille B. Wasserman J. Polym. Sci. Let.	Ion-implantation into PQ to increase conductivity

1986년	B. Wasserman Phys. Rev. B	Fundamental study of ion-implanted PQ's
	Y.S. Papir US patent	Na-naphthalide doped PQ's show good conductivity
1987년	J.K. Stille Macromolecules	PQ's doped with Na-naph. or Na-anthra. show conductivity of ~ 10 S/cm
	R.H. Baughman Synth. Met.	BF_4^+ or Li^+ -doped polymer batteries
	H. Venkatesetty US patent	Reversible redox character of PQ's is used as a electrode materials
1988년	H. Yoshida N. Uotani JP patent	PQ's are synthesized and heated to form electro-conductive polymer.
	K. Kaeriyama JP patent	PQ is used as anode material.

* PQ means polyquinoline.

때문에 비교적 높은 중합도(대수점도 1.50 dl/g)를 갖음에도 불구하고 범용 유기용매인 클로로포름, 테트라하이드로퓨란(THF), 테트라클로로에탄 등에 좋은 용해도를 갖는다. 더우기 PQ는 고내열성을 갖는 방향족 고분자로 알려진 폴리퀴놀린계이므로 기대했던 대로 상당히 높은 초기열분해온도를 보였다. DSC와 TGA를 사용하여(승온속도 10°C/min) PQ의 열적특성을 살펴본 결과 측정된 유리전이온도는 235.4°C이며, 용융현상은 400°C까지 관찰되지 않았다(Figure 4). 또한 외삽법에 의하여 초기분해온도를 추정한 결과, 질소분위기에서는 551.7°C부터, 공기분위기에서는 548.5°C부터 열분해가 시작되는 것으로 나타났다. 이상에서 PQ는 범용 유기용매에 대한 용해도가 좋

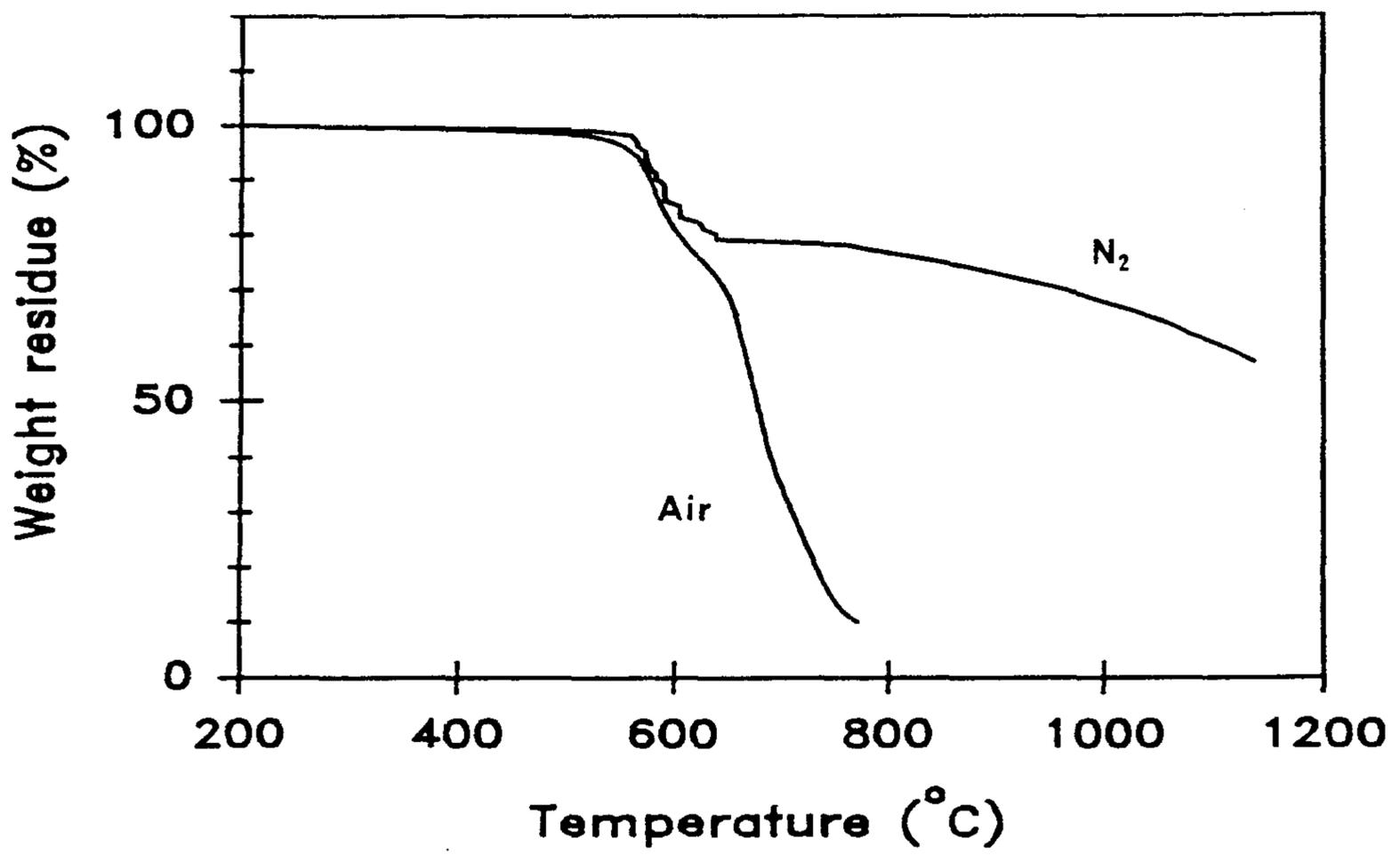


Figure 4. TGA thermogram of PQ with a heating rate of 10°C.

아 캐스팅이나 스프인코팅에 의해 필름을 쉽게 제조할 수 있는 등 양호한 가공성을 가지며 내열성도 뛰어나 광전도소자로 사용하기에 좋은 물리적 성질을 가짐을 알 수 있다.

3. PQ의 전기전도성

Figure 5는 PQ를 단독으로 캐스팅하여 제작한 샌드위치형 시료에 전기장을 변화시키면서 암전류밀도를 측정한 결과이며, 이로부터 PQ 자체의 (암)전도도는 10^{-15} - 10^{-16} S·cm⁻¹으로 계산되어 고분자 특유의 높은 절연성을 보였다. 이는 실용적 광전도체의 요건에 부합되는 것이다. 한편 실내 조명조건의 백색 형광등 조사시(약 0.06 mW/cm²) 전도도의 변화가 거의 관측되지 않았으며, 400W 제논 램프의 강한 백색광 (약 2.5 mW/cm²)을 조사하였을 때 전도도가 2배 가량 증가하였다. 이러한 사실로부터 PQ 자체의 광전도성은 매우 미약한 것을 알 수 있었으며, 보다 높은 광전도성의 발현을 위해서는 착체형성 등의 방법을 통한 개질이 필요하다.

제 3 절 PQ와 전자수용체 간의 착체형성

1. PQ의 착체 형성능

앞에서 지적한 바와 같이 PQ의 광전도성의 발현을 위해서는 적절한 방법을 통한 개질이 필요하다. 일반적으로 광전도성의 발현은 몇 가지 메카

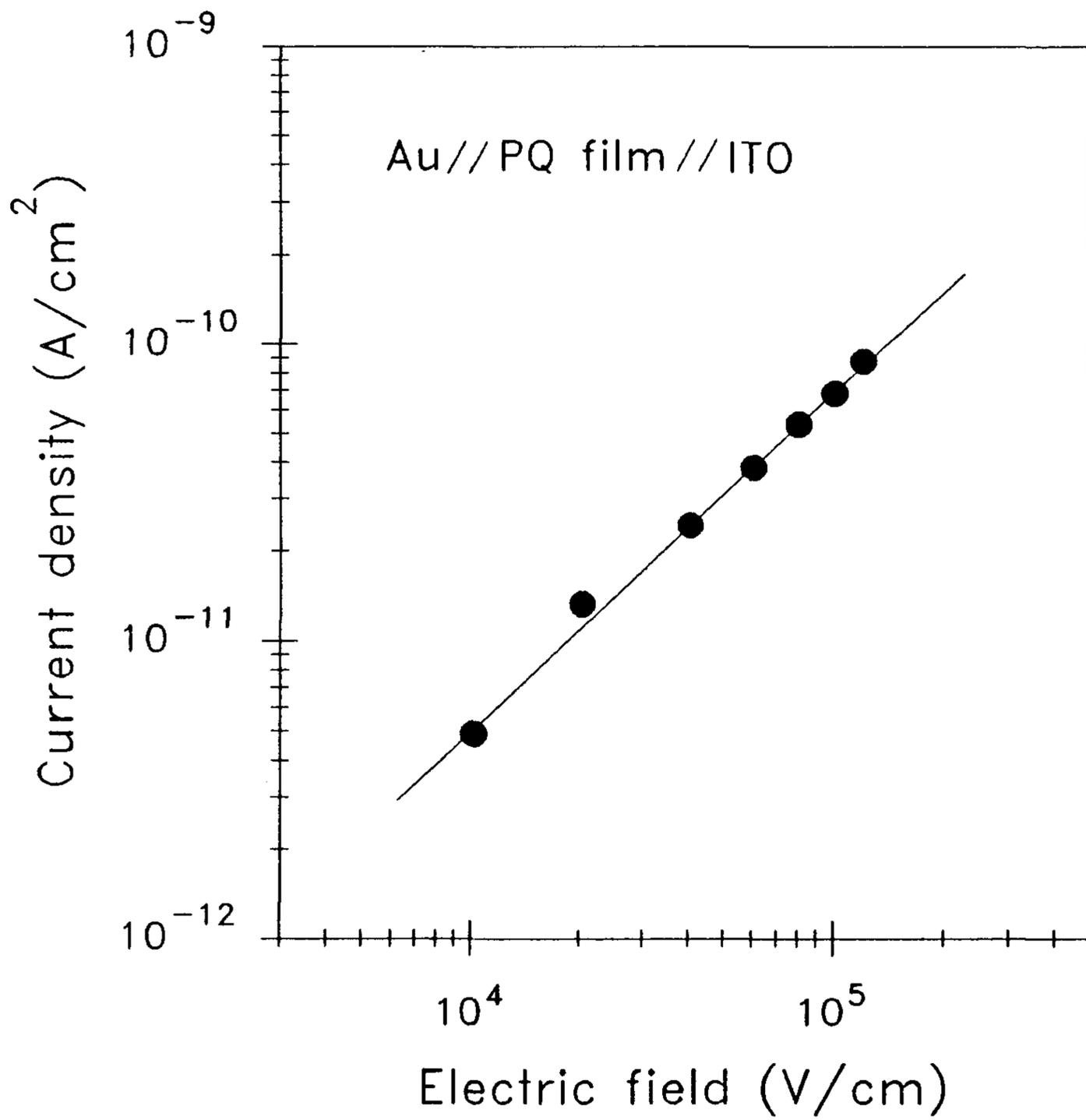


Figure 5. Dark current-voltage characteristics of PQ film.
(thickness=24.6 μ m).

니즘에 의해 가능한데⁴, 본 연구에서는 PQ가 전자공여체로서 전자수용체와 전하이동착체를 형성할 수 있음에 주목하였다. 일반적으로 전자수용체와 공여체의 혼합물에서 전하이동착체의 형성은 전자전이 스펙트럼 상에서 새로운 밴드나 테일 형태로 나타나는 전하이동밴드로 확인할 수 있는데, 이러한 전하이동착체의 형성은 광전도성을 보일 수 있는 잠재성으로 간주되며, 그 메카니즘은 앞서 서론에서 설명한 바와 같다.

본 연구에서는 자외선-가시광선 흡수스펙트럼을 통하여 PQ가 요오드, TNF, 및 DDQ 등의 전자수용체와 전하이동착체를 형성함을 알 수 있었다. 예로 PQ와 DDQ와의 전하이동밴드가 Figure 6에 나타나 있다. 그림에서 PQ

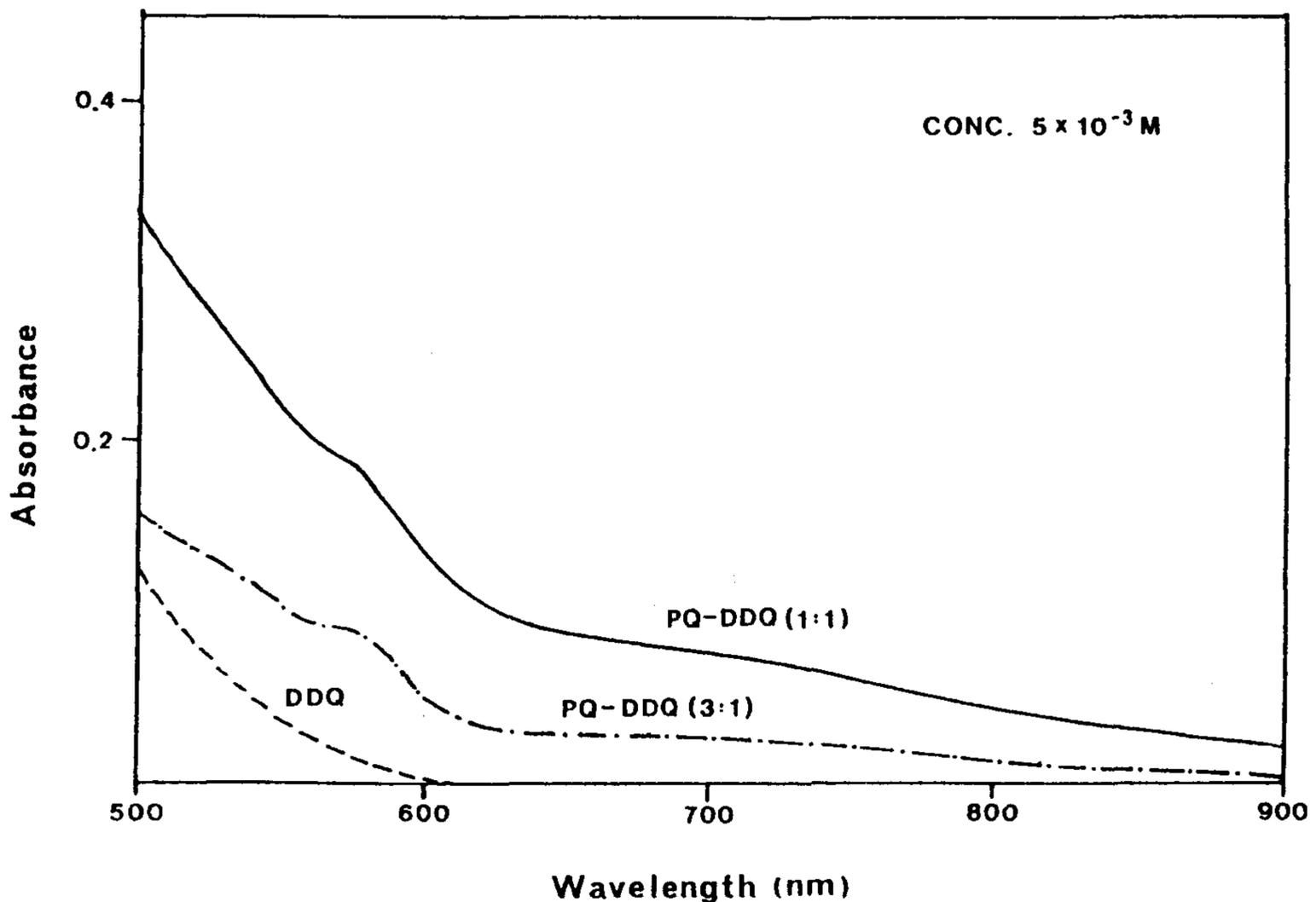


Figure 6. Absorption spectra of DDQ and PQ-DDQ and mixture in CHCl₃ solution. Total concentration of each solution is 5x10⁻³ M. PQ has no detectable absorption.

는 500nm 이상의 빛에 대해서는 흡수를 보이지 않았다. 한편 PQ와 DDQ의 혼합물의 경우 500-600 nm에서의 흡광도가 크게 증가하였을 뿐 아니라, PQ 및 DDQ 에서는 볼 수 없었던 새로운 영역에서 테일 형태의 전하이동밴드를 보임으로써 두 물질 간의 전하이동착체의 형성을 확인할 수 있었다. 이러한 전하이동착체 형성은 많은 경우 육안으로 판별할 수 있는 색변화(가시광선 영역에서의 흡광도 변화)를 동반하므로 관찰에 의해서도 간접적으로 착체의 형성을 확인할 수 있다.

2. PQ-I₂ 착체

Figure 7에는 PQ, 요오드, PQ-요오드 혼합물 각각의 클로로포름 용액 (2.5×10^{-3} mol)의 자외선-가시광선 흡수스펙트럼이 도시되어 있다. 380-430nm 부근에 PQ와 요오드 각각에는 없는 새로운 흡수 밴드가 나타나는 것으로부터 전하이동착체의 형성을 확인할 수 있었으며, 역시 육안에 의해서도 색변화를 관찰할 수 있었다.

한편 전자수용체와 전자공여체 사이의 착체 형성은 일종의 화학 반응으로 생각할 수 있으며, 그 반응비(착체형성에 참여하는 공여체와 수용체의 상대적 수)는 연속변환법(continuous variation method)^{12,13}에 의해 확인할 수 있었다. 즉 전체농도(PQ의 단위체 갯수와 요오드의 분자수의 합)는 일정한 상태에서 PQ와 요오드의 몰분율(mole fraction)을 변화시키면서 전하이동밴드 상의 특정파장(402nm)에서 측정된 흡광도의 변화를 Figure 8에 도시하였다. 상기파장에서 PQ와 요오드의 흡광도는 착체의 그것에 비해 무

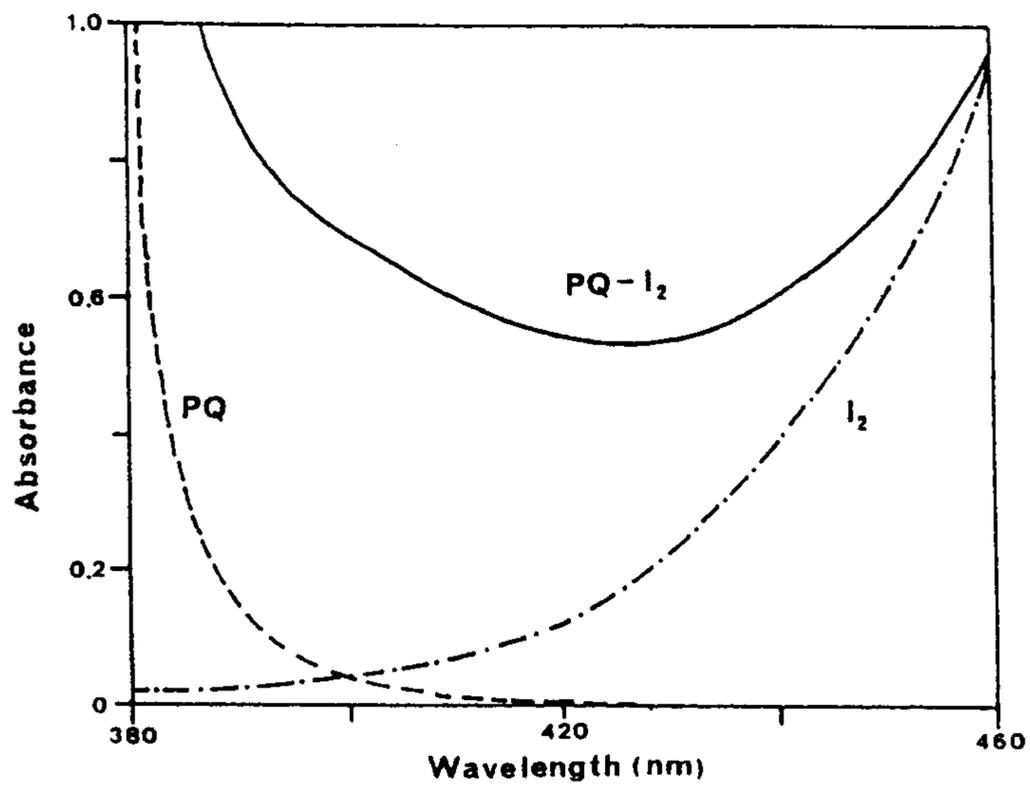


Figure 7. Absorption spectra of PQ, I₂, and PQ-1:1 mixture in CHCl₃ solution. (concentration of solution = $2.5 \times 10^{-3} \text{M}$)

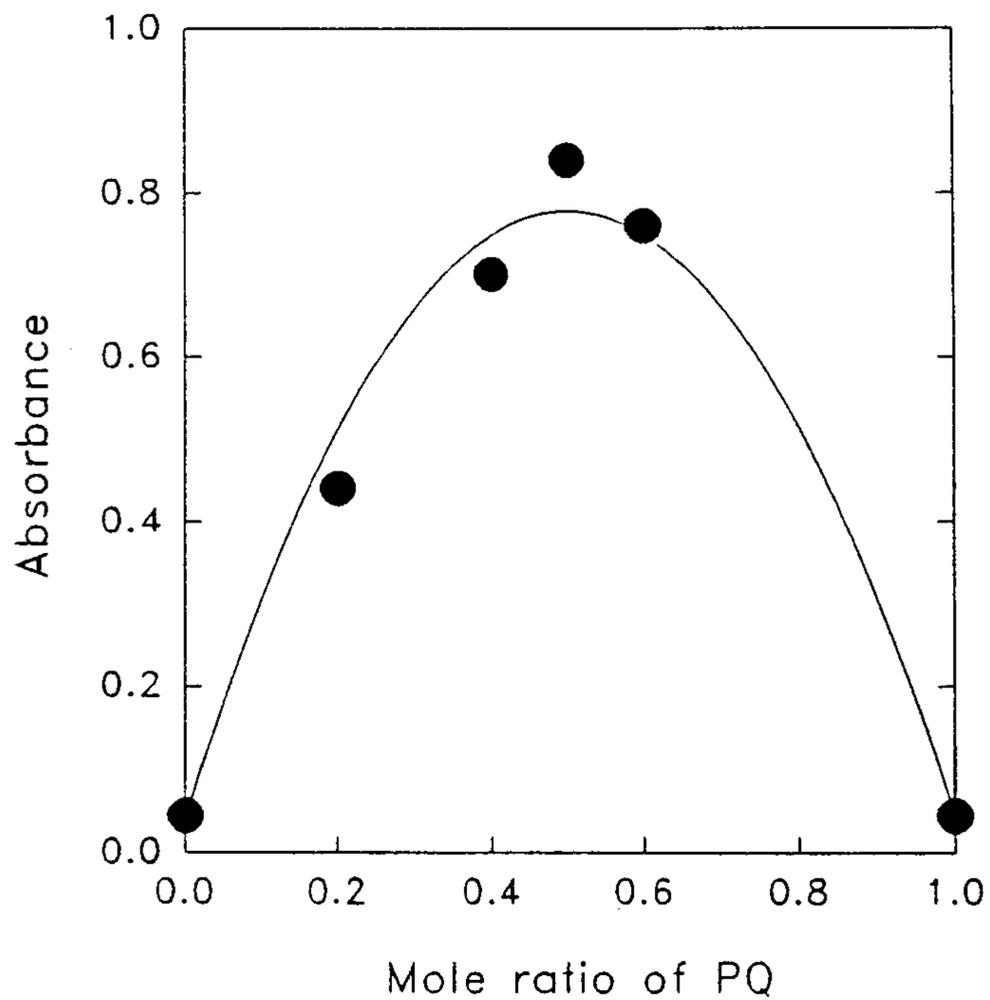


Figure 8. Variation of absorbance at 402nm with the mixture composition for PQ-I₂ solution. (conc. = $2.5 \times 10^{-3} \text{M}$)

시할 수 있으므로 흡광도는 착체의 농도에 비례한다고 간주할 수 있으며, Figure 8의 결과로부터 PQ와 요오드는 약 1:1의 조성비로 착체를 형성한다고 여겨진다. 한편 이 PQ-요오드 착체의 경우 ITO 위에 형성된 필름의 상태가 양호하지 못하여 광전도성을 측정할 수 없었다. 그러나 앞서 지적한 바와 같이 캐스팅에 의한 필름형성은 사용한 용매나 제조조건에 크게 좌우되므로 이들 조건 및 필름 제조방법을 바꾸며 계속 실험할 예정이다.

3. PQ-TNF 착체

다른 전자수용체인 TNF와 PQ 간의 전하이동밴드를 Figure 9에서 보였다. PQ-TNF는 조건에 따라 전하이동밴드의 양상이 조금씩 차이는 있으나 모두 약 430nm 이상에서 테일형태의 전하이동밴드를 보였다. 이는 PQ와 TNF를 섞었을 때 육안으로 관찰할 수 있는 색변화(주황)와 일치한다. PQ와 TNF 전하이동착체의 조성비를 알기위해 연속변환법을 사용하였는데 PQ-TNF 간의 전하이동착체의 경우 뚜렷한 밴드 대신 테일형태의 전하이동밴드를 가지며 그 흡광계수가 비교적 작으므로 단일파장에서보다 몇 개의 파장에서 물분율에 따른 흡광도 변화의 추이를 관찰함으로써 그 조성비를 가늠할 수 있었다(Figure 10). 그림에서 보듯 425nm에서는 TNF의 흡광도가 커서 변화를 감지할 수 없지만 430nm정도부터는 TNF의 흡광도가 감소함에 따라 TNF의 물분율이 0.25인 부근에서 꺾임이 생기기 시작하고 파장이 커질수록 뚜렷한 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 PQ의 단위체와 TNF가 약 3:1의 비로 결합하여 착체를 형성시킨다는 증거이다. 또한 PQ와 요오드 착체의 조성비 1:1

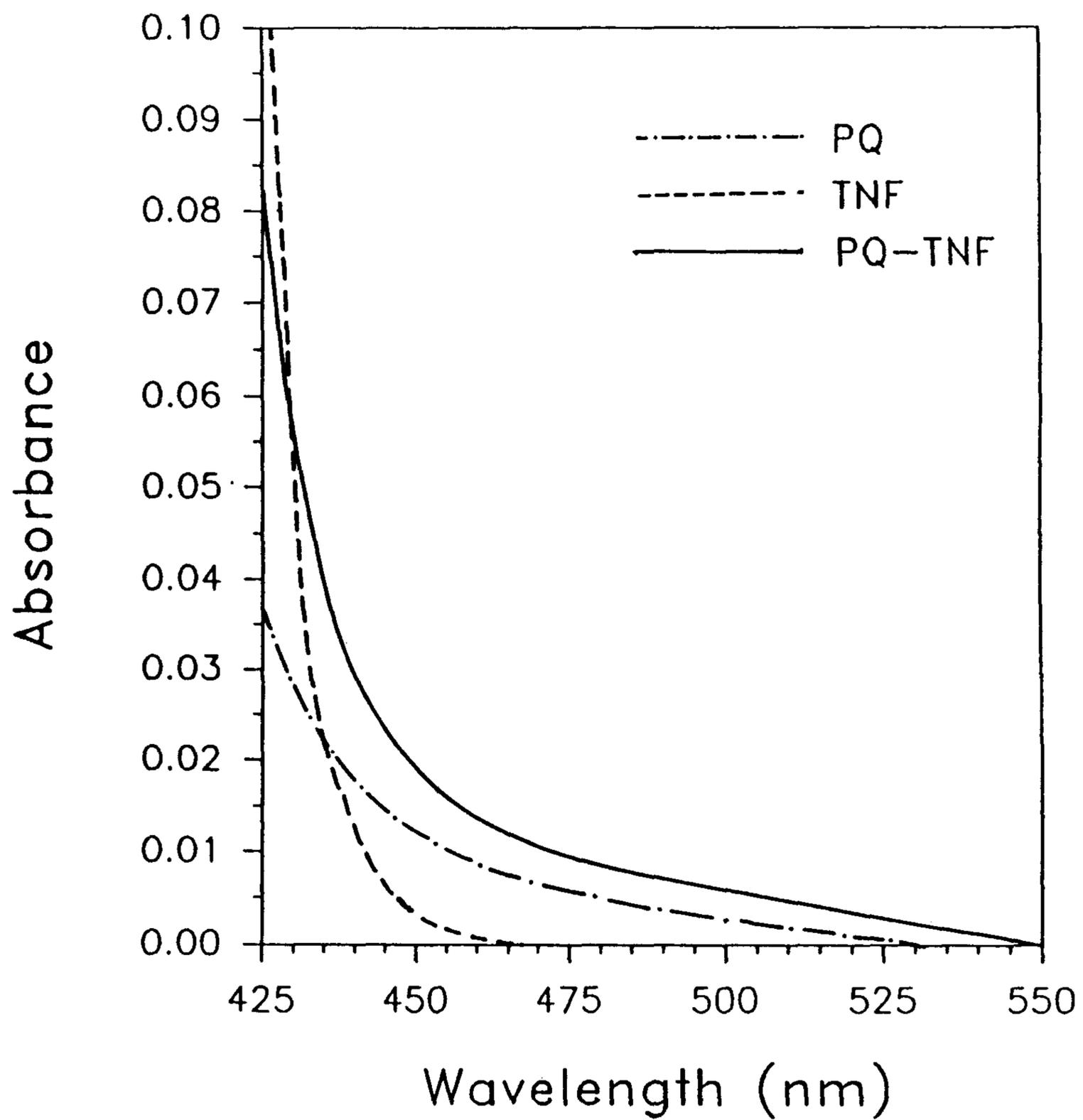


Figure 9. Absorption spectra of PQ, TNF, and PQ-TNF 1:1 mixture in CHCl_3 solution. (conc. = $5 \times 10^{-3} \text{M}$)

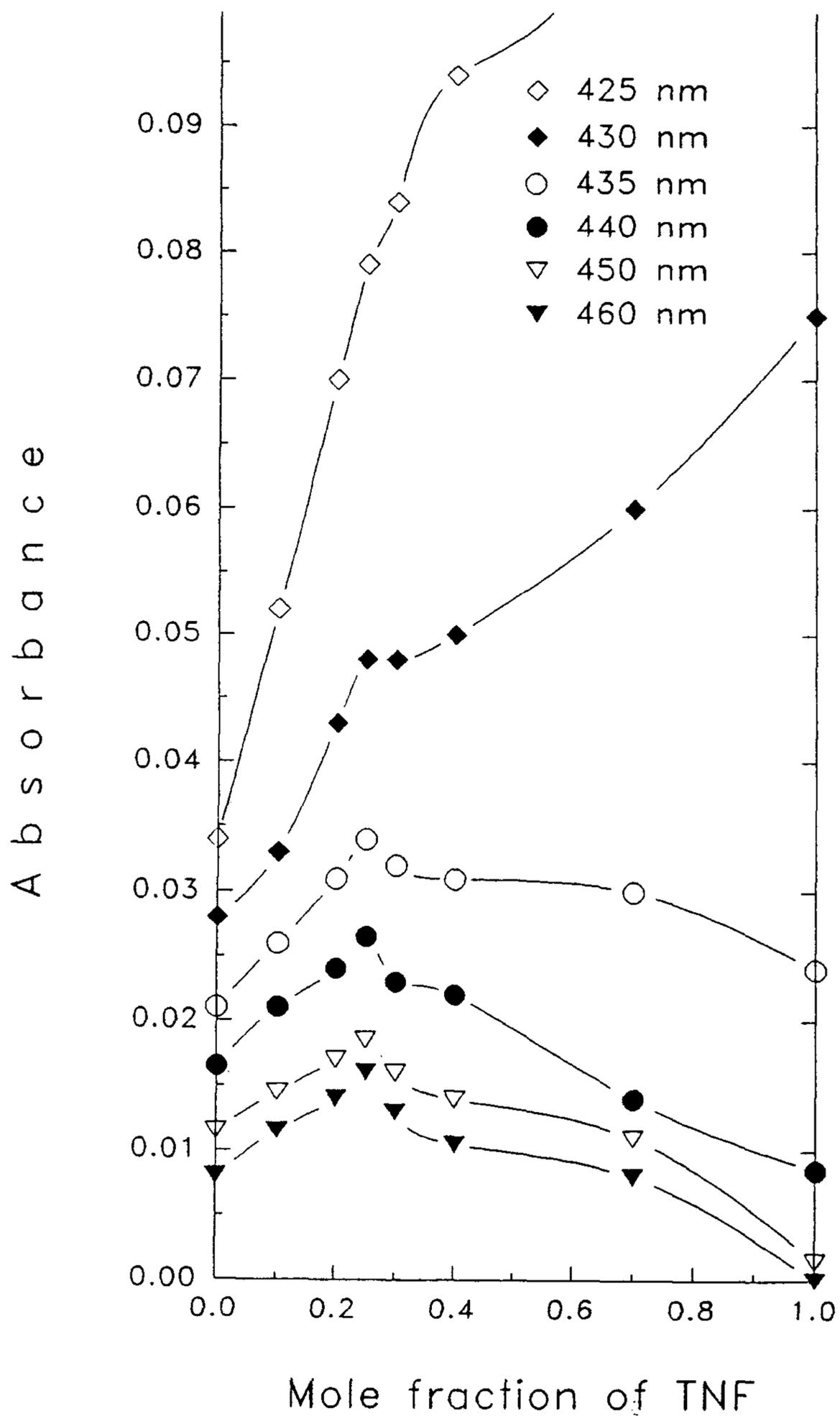


Figure 10. Variation of absorbance with the mole fraction of TNF for PQ-TNF mixture on CHCl_3 solution. (conc. = $5.0 \times 10^{-3}\text{M}$)

과 비교할때 요오드와 TNF의 상대적 크기를 고려한다면 납득할 만한 결과라고 여겨진다.

제 4 절 PQ-TNF 착체의 광전도성

1. 착체 형성에 의한 광전도성의 발현

앞서 고찰한 PQ-TNF의 전하이동착체 형성을 근거로 PQ를 TNF로 증감시켜 광전도성을 조사하였다. Figure 11에는 무게비 1:0.4로 TNF를 증감하여 제조한 시료의 전도도 측정 결과이다. PQ는 TNF와의 착체 형성에 의해서 암전도도가 순수한 PQ에 비해 약 100배 정도 증가하였으며, PQ 자체로는 아주 미약했던 광전도성이 크게 증가하여 실내조명조건하 10^5 V/cm 에서 광전도도 대 암전도도의 비는 80 정도였다.

2. 착체의 특성과 광전도성

광전도성의 발현은 물론 앞서 지적한 메카니즘처럼 PQ와 TNF의 전하이동착체의 형성에 기인한다고 여겨지며, 따라서 이러한 광전도성은 전하이동착체의 성질과 연관지을 수 있으리라 예상된다. Figure 12에는 TNF의 증감비를 변화시키면서 광전도도와 암전도도를 비교한 그림이다. 이 그림에서 보듯이 PQ에 대한 TNF의 상대적 양이 증가할수록 암전도도와 광전도도가 증가하며, 그 비(광전도 효율)는 무게비 1:0.4 (PQ:TNF, 몰비 1:0.37) 부근에서 가장 큰 것으로 나타났으며, 이 혼합비는 PQ-TNF 착체의 조성비(1:0.33)

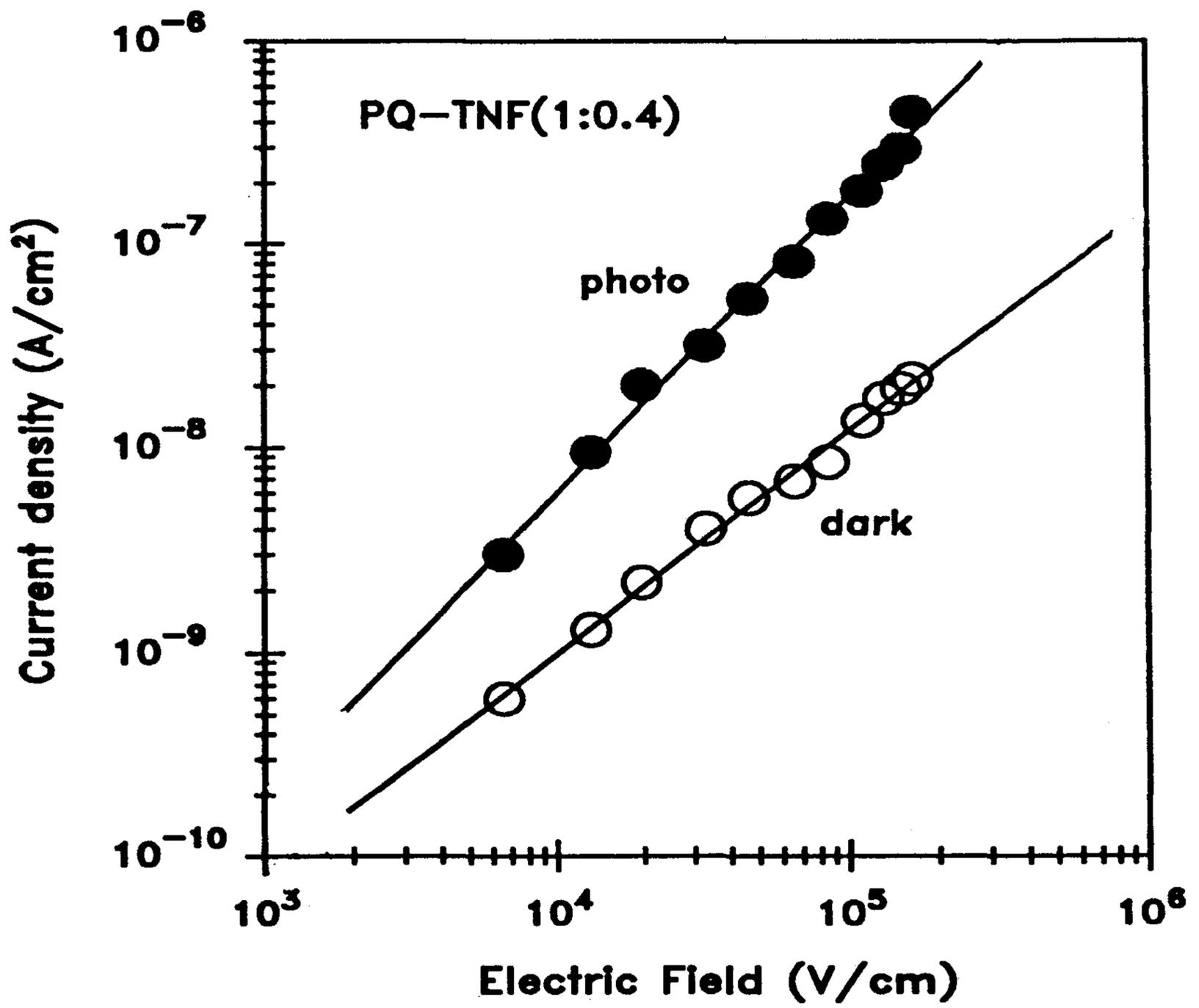


Figure 11. Photo- and dark-conductivity of PQ-TNF complex (1:0.4 wt%).

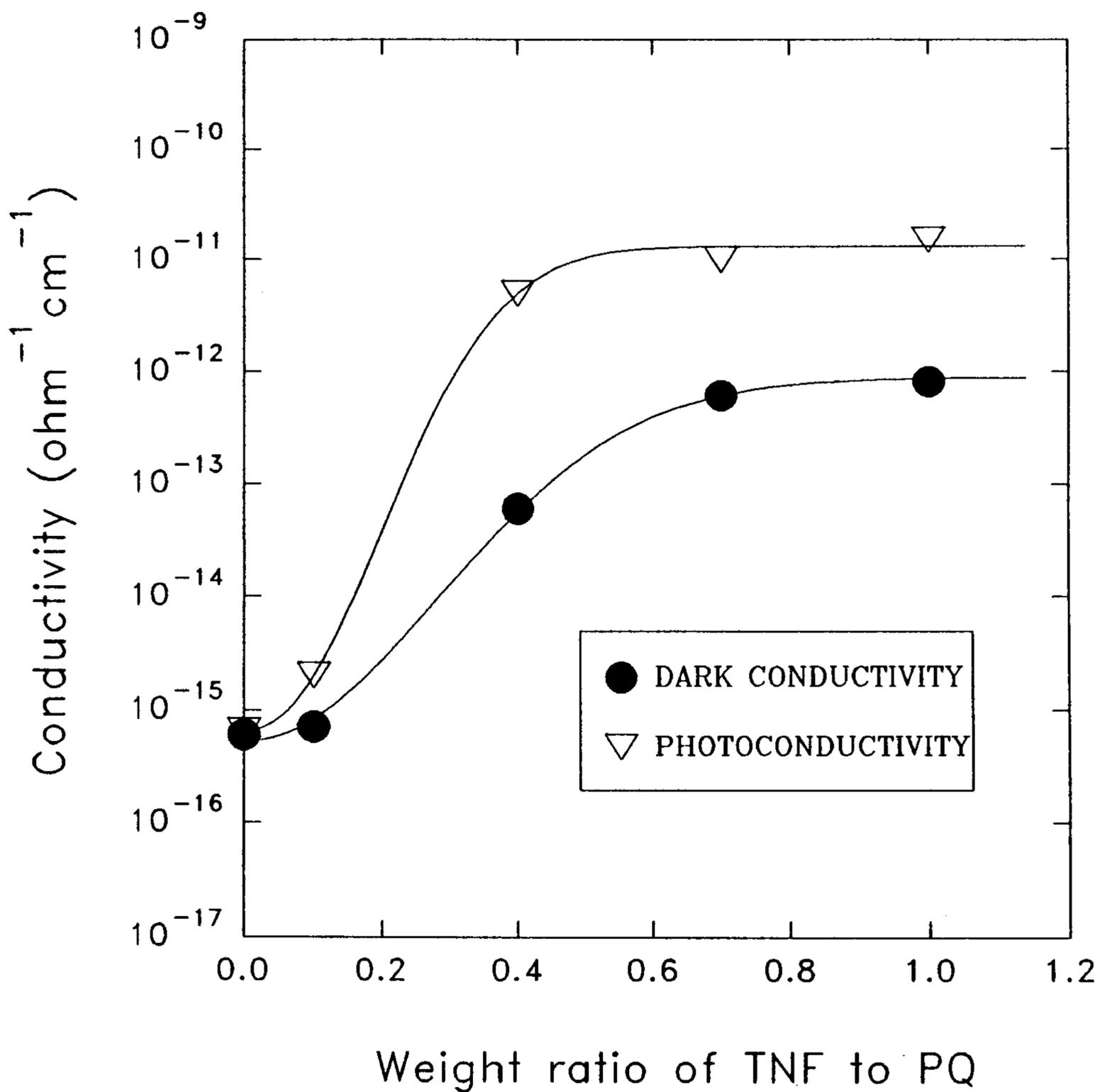


Figure 12. Photo- and dark-conductivity variation of PQ-TNF complex with the mixture composition.

와 거의 일치한다. 즉 이 때에 수용체와 공여체 간의 혼합물에서 착체의 농도가 가장 크므로 암전도도에 비해 상대적으로 광전도도가 더 커지는 것으로 생각된다. 한편 파장에 따른 광전도도를 조사한 결과 (Figure 13) 전하이동밴드와 정확히 일치하지는 않으나 유사한 범위의 가시광선 영역에서 가장 감광성이 좋은 것으로 나타났다. 이상과 같은 점에서 볼 때 TNF의 증감에 따른 PQ의 광전도성은 PQ-TNF의 착체의 형성에 의하므로 그 성질과 관계지을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

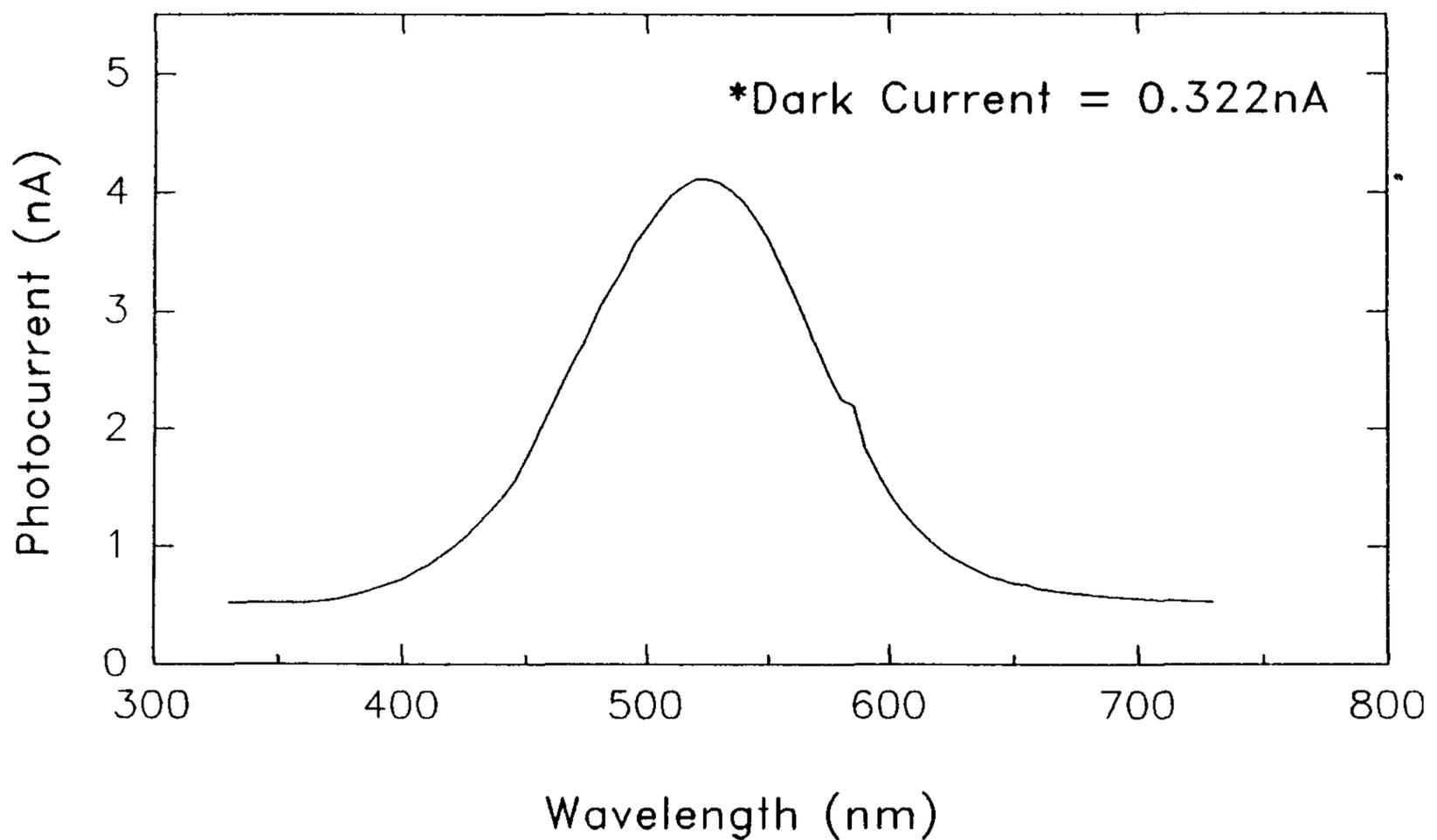


Figure 13. Spectral dependence of photocurrent in PQ-TNF complex (1:0.4 wt.%).

제 5 절 PQ-TNF 착체의 광기전성

PQ-TNF 시스템은 계면의 착체형성에 의하여 광기전성을 보였다. Figure 14는 금과 알루미늄을 두 전극으로 하는 PQ-TNF의 샌드위치형 적층형 시료에 대해 $-3 \sim +3$ V의 직류전압 범위에서 암전류를 측정하는 것이다. 그림에서 보듯 금전극을 양(+)전압에 연결하였을 때와 극성을 반대로 하였을 때 같은 절대값의 전압에서 암전류값은 많은 차이를 보였다. 이러한 정류현상(rectification)은 금속전극과 PQ-TNF 층의 계면과의 barrier 형성에 의한 것으로 광조사시 광전효과를 보일 수 있는 가능성을 시사한다. 실제로 PQ-TNF의 적층형 시료는 광전효과를 보였는데, Figure 15에는 같은 시료로 광조사 조건에서 측정한 I-V 특성이 나타나 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 광세기 $0.5 \sim 1.5$ mW/cm²정에서 광전류는 암전류보다 약 $10^2 - 10^3$ 배로 크게 증가하였으며 또한 $0 \sim 0.67$ V의 범위에서 광전소자로서의 거동을 뚜렷이 보였는데, 이는 알루미늄 전극과 접촉시 p형 반도체 특성을 보이는 몇몇 유기 고분자 광전소자의 거동과 유사하다. 이러한 광전효과는 일함수(work function)가 서로 다른 두 금속전극(금과 알루미늄)과 PQ-TNF 착체 계면 사이에 형성된 전위장벽(potential barrier)의 일종인 Schottky 장벽형성에 기인한 것으로 풀이된다.

Figure 16에서 보듯이 0 V에서의 광전류값인 폐쇄회로전류(short circuit current)는 0.66 mW/cm² 와 1.45 mW/cm²에서 각각 26 nA 와 47 nA로서 광의 세기에 비례하여 증가하였으며, 개방회로전압(open circuit vol-

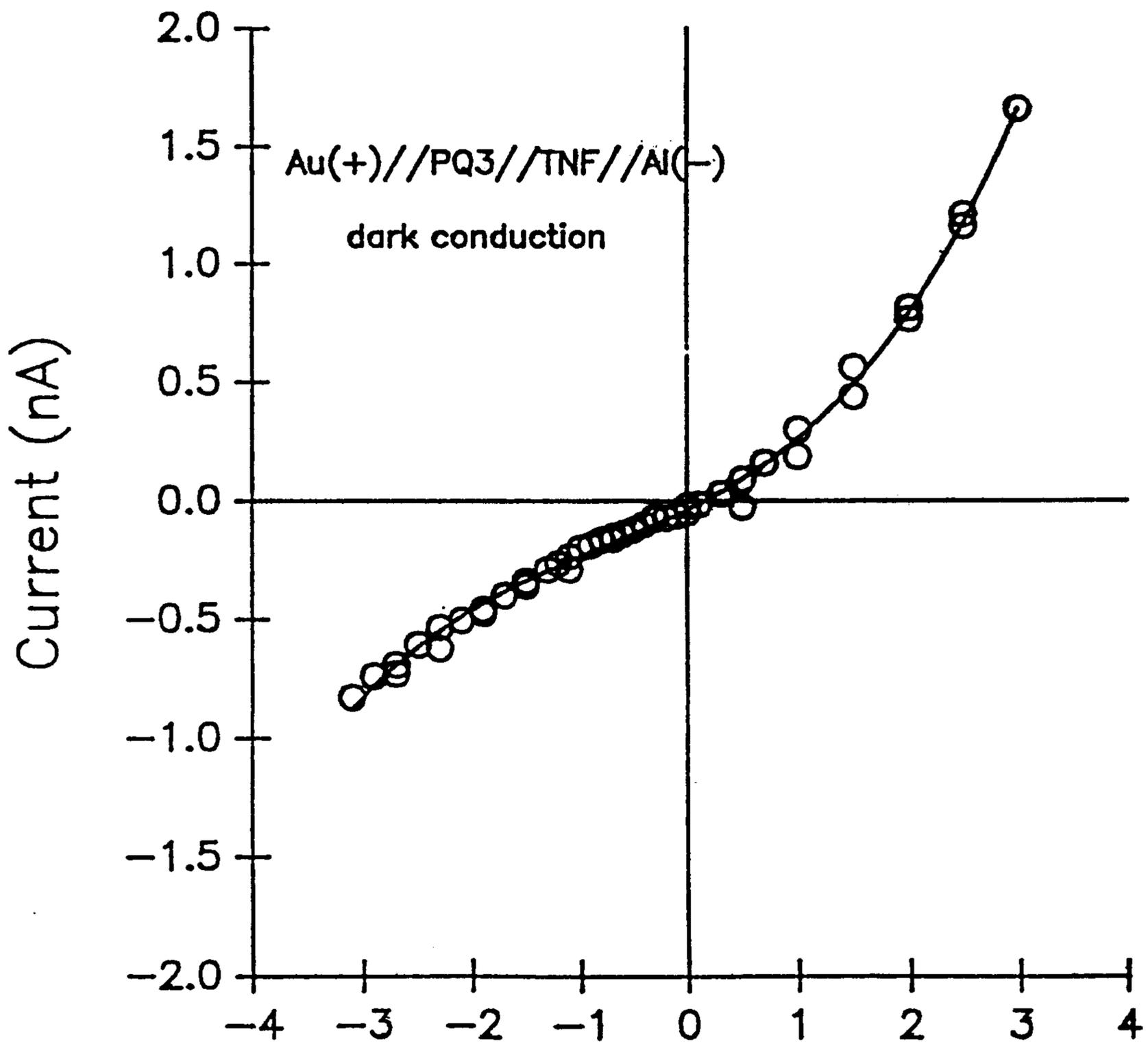


Figure 14. Dark current-voltage characteristics of PQ-TNF double layered sample.

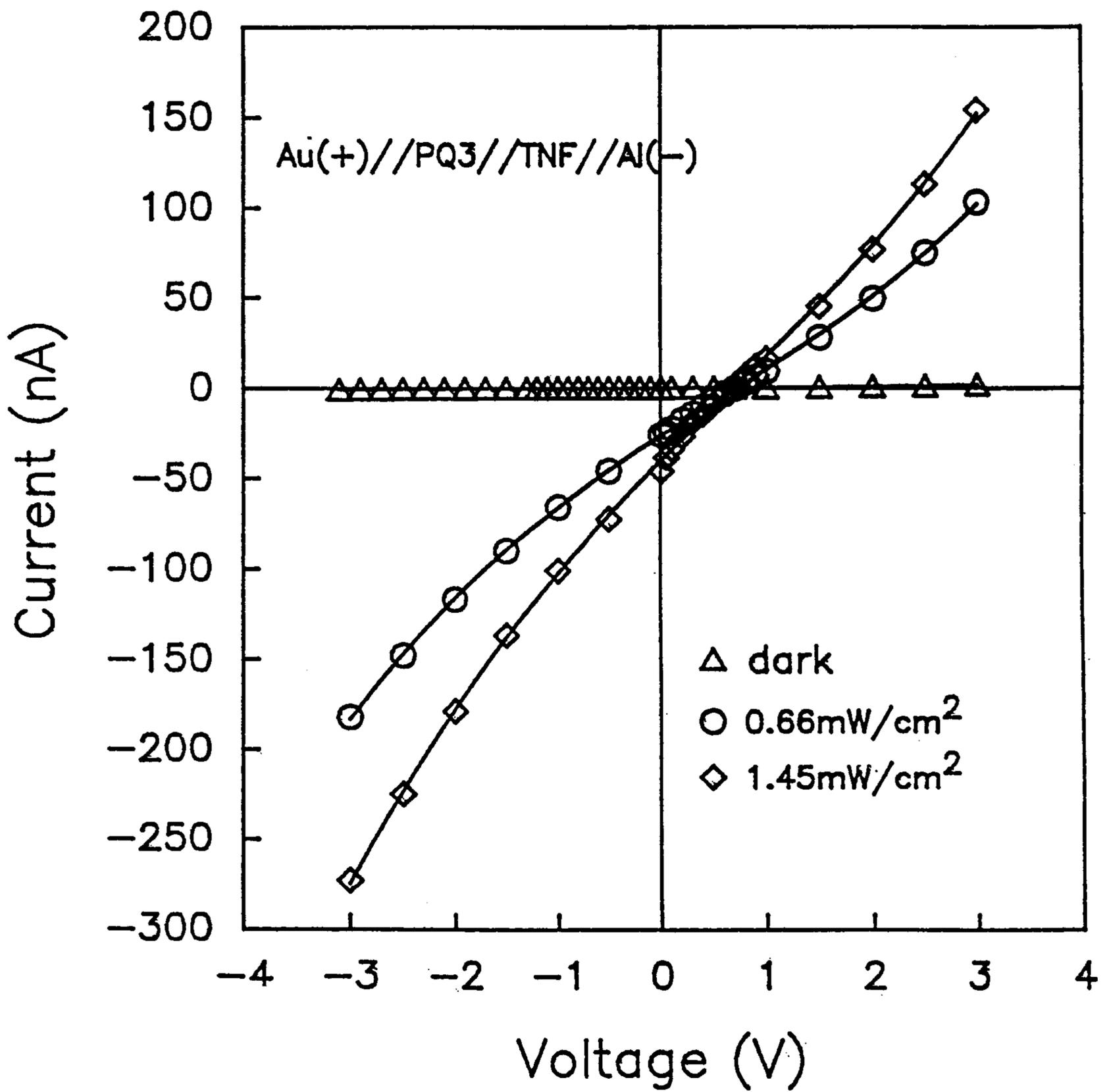


Figure 15. Current-voltage characteristics of PQ-TNF double layered sample at the various irradiance.

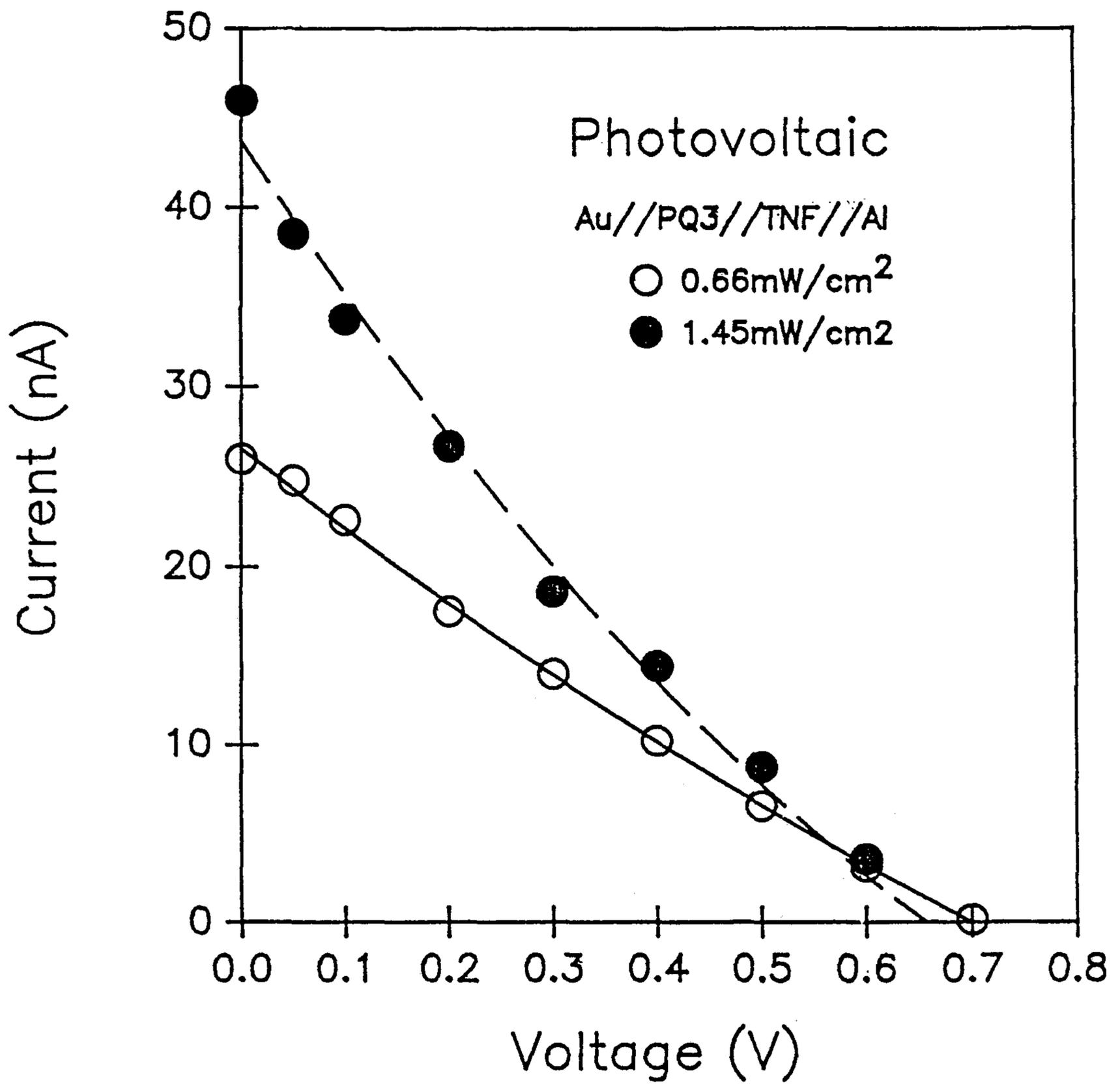


Figure 16. Photovoltaic property of PQ-TNF double layered sample.

tage)는 0.65~0.7 V로 크게 변하지 않았다. 광세기 1.45 mW/cm²에서 위의 측정값을 토대로 계산한 광전변환 효율은 약 $3 \times 10^{-2}\%$ 이며, 이는 PQ-TNF 착체의 우수한 광기전성을 나타내는 것이다.

제 6 절 전하이동도 조사

PQ-TNF 착체의 전하이동도(mobility)를 살펴보기 위하여 TOF(time-of-flight) 방법을 사용하였다. Figure 17은 20 μ sec의 광폭(duration)을 갖는 펄스를 사용하여 무게비 1:0.4의 혼합비로 제작한 PQ-TNF 균질단층형 시료에 대해 실험한 결과이다. 그림에서 보듯 짧은 광폭의 빛에도 광전류가 크게 증가하는 것으로부터 PQ-TNF 착체의 빛에 대한 감도가 매우 우수하며 전하운반체 생성효율이 큰 것을 재확인할 수 있었다.

그러나 decay 패턴에서는 전하이동도에 관한 정보를 주는 확실한 변곡점이 나타나지 않아 확실한 통과시간(transit time) 및 이동도를 산출해 낼 수 없었다. 이는 아마도 시료 내부에 존재하는 trap 및 recombination center의 영향으로 생각된다. Figure 18에는 위의 decay 패턴을 시간에 대해 semi-log로 도시한 결과가 보여져 있다. 여기서 확인할 수 있듯이 기울기가 변하는 것으로 보아 decay 패턴이 단순 지수형 decay가 아니며, 이는 전하 이동 과정이 trap 및 recombination center 등의 복합적인 작용에 영향받고 있음을 증명하는 것이다.

따라서 보다 정확한 TOF 측정결과를 얻기 위해서는 보다 정제된 시료를

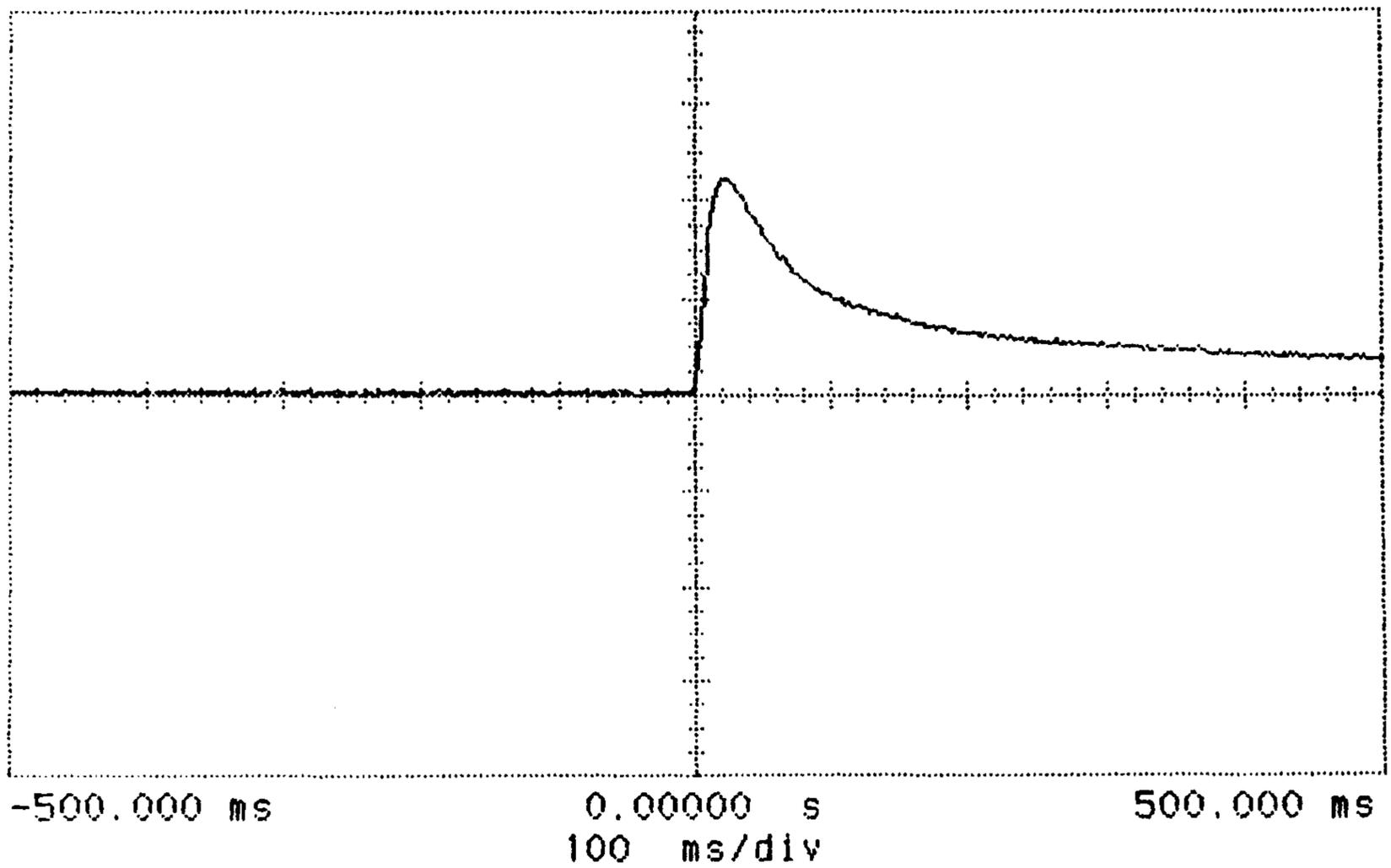


Figure 17. Photocurrent response curve of PQ-TNF complex film. The light pulse width is 20 μ sec.

제조하고 또한 PQ-TNF 층 위에 Se의 얇은 층을 입히는 등의 방법으로 전하 주입량을 높여 측정을 하여야 할 것으로 생각되며, 이에 대한 연구는 3차 년도에 계속 수행될 것이다.

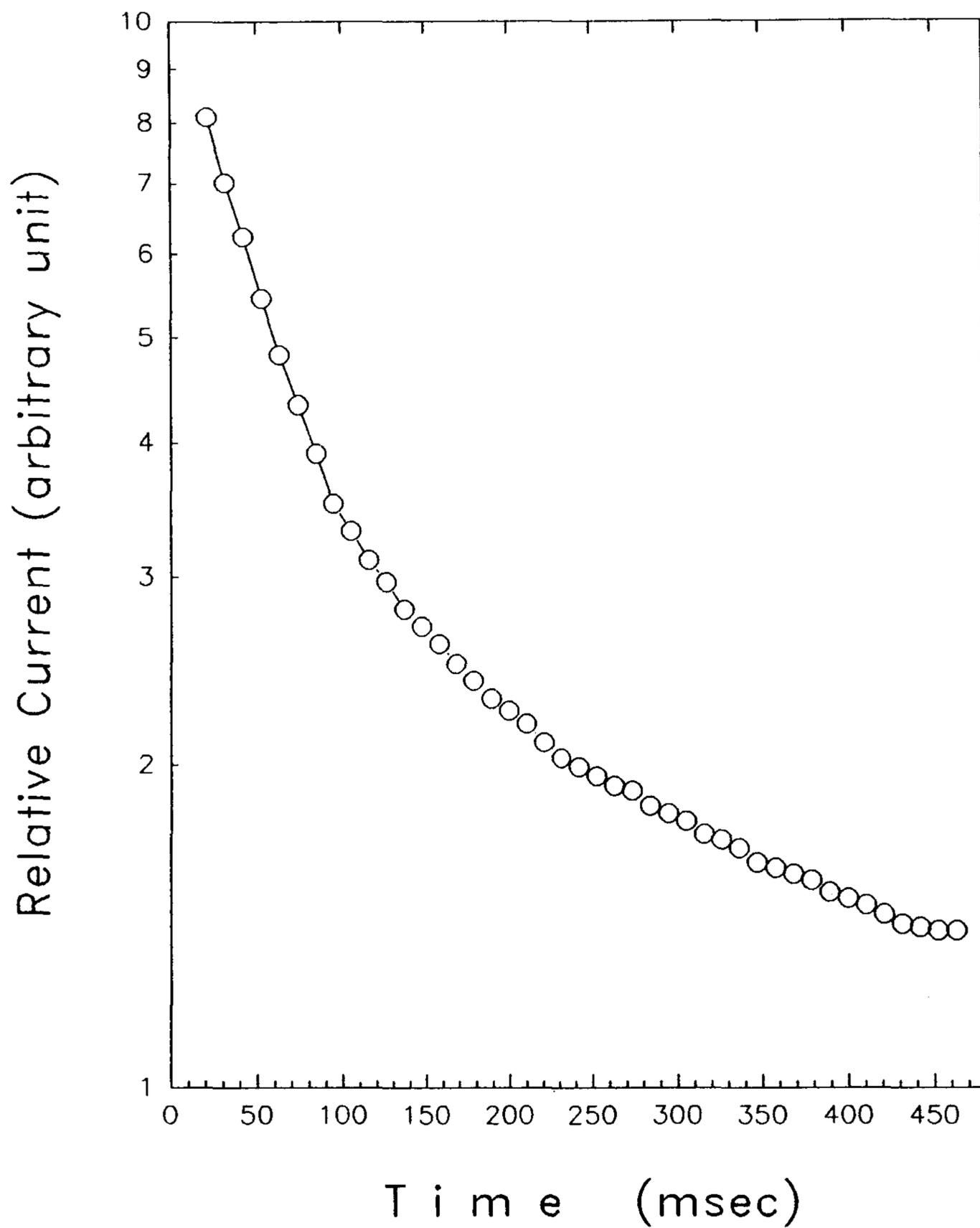


Figure 18. Semi-log plot of the photocurrent response curve in Figure 17.

제 4 장 결론 및 향후 연구수행 방향

광전도성 고분자재료 개발의 일환으로 전자공여체와 전자수용체 간의 전하이동착체 형성을 통한 광전도성 발현에 관해 조사하였다. 1차 년도에 합성하였던 몇 가지 고분자물질 중 폴리퀴놀린계 축합고분자인 PQ는 뛰어난 내열성을 보였으며, 전자수용체인 TNF와의 전하이동착체 형성에 의해 뚜렷한 광전도성을 보여 이에 대한 착체형성특성 및 광전특성에 관해 중점적으로 고찰하여 다음의 결론을 얻었다.

1. PQ는 용해성과 제막성, 그리고 열안정성 등 물리적 성질이 매우 우수하며, 전자공여체로 작용하여 요오드, TNF, DDQ 등의 전자수용체와 전하이동착체를 형성하였다.
2. 이들 전하이동착체 중 PQ-I₂, PQ-TNF의 경우 연속변환법에 의하여 그 조성을 확인할 수 있었으며, 그 결과 각각 1:1 및 3:1의 비로 착체를 형성하는 것으로 나타났다.
3. PQ-TNF 전하이동착체 필름의 경우 우수한 광전도성을 보였는데 특히 위의 조성비에 해당하는 비율로 혼합하여 제작한 시료에서 가장 높은 광전도효율을 보여 광전도성과 착체의 특성과 연결지어 설명할 수 있었으며, 무게비 1:0.4의 혼합비로 제작한 시료의 경우 실내조명 조건하 10⁵V/cm에서 광전도도 대 암전도도의 비가 80이었다.
4. 또한 PQ-TNF는 계면에서의 착체형성에 의해 뚜렷한 광기전성을 나

타냈으며, 금과 알루미늄 전극 사이에 PQ 및 TNF를 적층하여 만든 광전소자의 경우 개방회로 전압은 약 0.7 V, 광전변화 효율은 $10^{-2}\%$ 로 측정되었다.

이와같은 결과를 바탕으로 3차년도에는 다른 전자수용체와의 착체에 관하여도 고찰할 것이며, 물질의 다양화 및 시료 제조방법의 개선 등을 통하여 실용기기에 직접 응용될 수 있도록 감도향상 및 감광특성의 최적화에 대한 연구를 수행할 예정이다. 나아가 본 연구수행을 통하여 얻어진 지식과 기술을 토대로 다른 광기능성 고분자, 특히 유기 비선형 광학재료에 대한 기초연구를 실시할 것이다.

참 고 문 헌

1. Carlson process ; for example see : N. E. Wolff and J. W. Weigl, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., M. Grayson (Ed.), Vol. 8, pp.794-826, Wiley-Interscience, New York, 1979.
2. 김 낙중, 박 수영, 고분자 과학과 기술, 1, 358 (1990).
3. 日本高分子學會 (編), "高分子新素材 便覽", pp. 57-74, 丸善株式會社, 東京, 1989.
4. A. V. Patsis and D. A. Seanor (Eds.), "Photoconductivity in Polymer : An Interdisciplinary Approach", Technomic Pub., Westport, 1976.
5. J. M. Pearson, *Pure and Appl. Chem.*, 49, 463 (1977).
6. M. Ikeda, H. Sato, K. Morimoto, and Y. Murakami, *Photograph. Sci. Eng.*, 19, 60 (1975).
7. W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, 43, 5033 (1972).
8. 逢坂哲彌, 二瓶公志 (編), "最新 機能成膜 フォロセス 技術", 廣信社, 東京, 1987.
9. Y. Takai and M. Ieda, "Developments in Polymer Photochemistry", N. S. Allen (Ed.), Vol.3, pp. 93-123, Applied Science, London, 1982.

10. M. Kryszewski, "International Symposium on Polymer for Advanced Technologies", M. Lewin(Ed.), pp. 199-224, VCH Pub., Weinheim, 1988.
11. (a) US Patent 3,037,861. (b) US Patent 3,232,755. (c) US Patent 3,287,120.
12. A. Rembaum, A. M. Hermann, and R. Haack, *J. Polym. Sci, Pt.A-1*, 6, 1955 (1968).
13. Y. Kuwame, T. Masuda, and T. Higashimura, *Polymer J.*, 12, 387 (1980).