

論文99-36T-9-4

플라즈마 중합법에 의한 유기 감광체 박막의 제조와 광전도 특성

(Preparation and Photo Conducting Characteristics of Plasma Polymerized Organic Photoreceptor)

朴 球 範 *

(Gu-Bum Park)

요 약

플라즈마 중합법과 dip-coating법에 의해 이중형 유기 감광체를 제조하였다. 알루미늄 기판위에 장벽층으로 Al_2O_3 막을 만들었고, 전하 생성층으로 H_2 phthalocyanine(H_2Pc)를, 전하 수송층으로는 Poly 9-Vinylcarbazole을 채택하여 CGL/CTL의 이중 구조가 되도록 하였다. 플라즈마 중합법과 진공 증착법에 의해 각각 H_2 phthalocyanine박막을 제조하여 흡광 특성을 검토한 결과 진공 증착막의 경우 613.6[nm]와 694.8[nm]에서 흡수 피크가 관찰되었으나 플라즈마 중합막에서는 600-700[nm]사이에서 완만한 피크가 관찰되었다. PVCz막의 표면전위는 인가한 코로나 방전 전압과 PVCz의 두께가 증가함에 따라 증가하였고, 암 감쇠 특성과 광 감쇠 시간 그리고 잔류 시간도 PVCz의 두께의 증가와 함께 증가하였다. 15[μm]두께의 PVCz의 표면 전하량을 계산한 결과, 인가 전위 -600[V]에서 134[nC/cm²]이었으며 H_2Pc 의 전하 생성 효율은 0.034이었다.

Abstract

The photoreceptor films with double layer structure were prepared by the plasma polymerization and the dip-coating method. The blocking layer was coated with Al_2O_3 on the Al substrate and the charge generation layer was formed by H_2 phthalocyanine (H_2Pc). Poly 9-Vinylcarbazole was used as a charge transport layer. H_2Pc film prepared by the vacuum evaporation had absorption peaks on 613.6[nm] and 694.8[nm], and H_2Pc film prepared by the plasma polymerization had a dull peaks between 600 and 700[nm]. The surface potential of PVCz increased with increasing the applied voltage and the thickness of PVCz. The dark decay characteristic, the light decay time and the residual time increased with increasing the thickness of PVCz. The surface charge of PVCz of 15[μm] thickness was 134[nC/cm²] at the surface potential of -600[V] and the charge generation efficiency of H_2Pc was 0.034.

I. 서 론

광전도란 전기 절연성 물질이 광의 조사에 의하여 전기 전도도가 증가하는 것을 말하며 고분자의 광전도

성은 유기 재료에서 보이는 여러 가지 기능 중에서도 비교적 오래 전부터 주목되어온 전자적 기능중의 하나이다. 특히 광전도현상은 무기 이온성 결정 및 유기 분자성 결정에 대해서 오래 전부터 연구되어 왔으며 최근 고분자 화합물에 대해서 많은 연구가 행해지고 있다. 초기에는 무기 감광체의 뛰어난 감광 특성을 이용한 전자 사진 기술이 크게 발전되어 왔으나 이들 소재는 맹독성 물질로써 감광 드럼 제작시의 양산성 결여

* 正會員, 柳韓大學 電氣科

(Dept. of Electrical Eng., Yuhan College)

接受日字:1999年6月30日, 수정완료일:1999年9月1日

및 최근의 근적외열 반도체 레이저에 대한 감도부족 등의 문제점이 지적되어져 왔다. 따라서 이러한 문제점 해결의 일환으로 유기 광전도 물질에 대한 관심이 집중되고 있으며, 특히 성형 가공의 용이성, 양산성 소재의 다양성, 분자 설계의 용이성 및 경량성 등을 고루 갖춘 고분자계 광전도 물질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{[1] [2] [3] [4]}

박막의 제조 방법 중 글로우 방전 하에서 생성되는 저온 플라즈마를 이용하여 고분자 박막을 제조하는 방법인 플라즈마 중합법은 물리 화학적으로 안정하고 우수한 기계적 강도를 가진 박막을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 전자 부품의 초소형, 박막화와 고 신뢰화 추세에 부응하는 새로운 박막 제조 기술로 크게 주목받고 있다.^{[5] [6]}

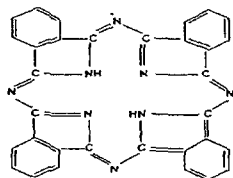
따라서 본 연구에서는 고분자계 광전도 물질을 채택하여 내부 전극 방식의 정전 결합형 플라즈마중합 장치에 의해 13.56[MHz]의 r.f 방식으로 이층형 유기 광전도성 박막을 제조하였다. 광전도 물질로써 유기계 안료를 이용하고 전하 수송층(Charge Transfer Layer)과 전하 생성층(Charge Generation Layer)의 기능 분리막 형태로 감광 소자를 제조하여 흡광 특성, 암 감쇠(Dark Decay), 광 감쇠(Light Decay)등의 감광 특성과 전하 생성층의 전하 생성 효율 등의 광전도 특성을 측정하여 검토하였다.

II. 시료제작

1. 프탈로시아닌과 Poly 9-Vinylcarbazole(PVCz)의 구조

프탈로시아닌의 분자식은 $C_{32}H_{18}N_8$ 이며 분자량은 514 이고 분자 구조는 그림 1과 같다.

PVCz는 N-Vinylcarbazole에 촉매를 사용하여 중합해서 얻어지는 분발 상태의 고분자 화합물이며 분자 구조를 그림 2에 보였다.



(a) Metal-free Phthalocyanine

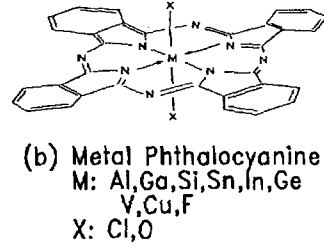


그림 1. 프탈로시아닌의 분자 구조
Fig. 1. Molecular structure of Phthalocyanine.

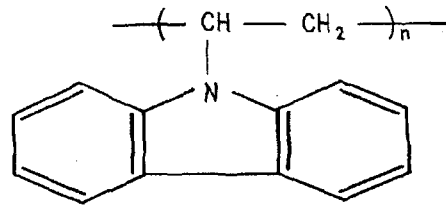


그림 2. PVCz의 분자 구조
Fig. 2. Molecular structure of PVCz.

2. 프탈로시아닌/PVCz 이층층의 제작

전하 수송층/전하 생성층의 기능 분리형 이층층으로써 플라즈마중합 프탈로시아닌/Poly 9-Vinylcarbazole (PVCz)의 이층층을 제작하였다. Al 기판 위에 장벽층인 산화 알루미늄막을 만들었으며 이 위에 전하 생성층으로써 H_2Pc 를 플라즈마 중합하고, 전하 수송층으로써 PVCz를 dip-coating하였다. 시료의 구조를 그림 3에 도시하였다. 프탈로시아닌(H_2Pc , $CuPc$)은 흡광 특성을 비교하기 위해 진공 증착법과 플라즈마 중합법에 의해 막으로 작성하였다. 플라즈마 중합막을 작성하기 위하여 13.56[MHz]를 사용하는 내전극 용량 결합형의 플라즈마 중합 장치를 사용하였다. 프탈로시아닌의 증발원은 상·하부 전극사이에 설치하였으며, 크누센 셀형의 물리보텐 보트를 사용하였다. 캐리어 가스는 Ar을 사용하였다. Ar 가스는 유량을 10[sccm]으로 조절하여 반응관으로 유입시켰으며, 반응관의 압력을 0.1[Torr]로 유지시키면서 13.56[MHz]의 고주파 전원을 인가하여 중합을 행하였다. 증발원은 방전 개시와 함께 400[°C]까지 단계적으로 가열하면서 30분간 중합을 행하였다. 진공 증착을 행하는 경우에는 1×10^{-5} [Torr]의 진공으로 배기한 후 위의 방법과 동일한 증발원을 사용하여 증

착을 행하였다. 진공 증착시 박막의 접착력을 향상시키기 위해 기판 위에 할로겐 램프를 설치하여 30분간 120°C로 기판을 가열하면서 증착을 행하였다. 작성된 프탈로시아닌 박막의 두께 측정 및 광학적 성질을 조사하기 위해 슬라이드 글라스(75×25mm) 기판을 사용하였다. 슬라이드 글라스는 크로모즈 용액에서 약 30분간 담궈 기판 표면의 유기 물질을 제거한 후 50[°C]의 증류수를 사용하여 초음파세척기로 30분간 세척한 후 다시 증류수로 30분간 세척하고 물기를 제거하여 사용하였다.

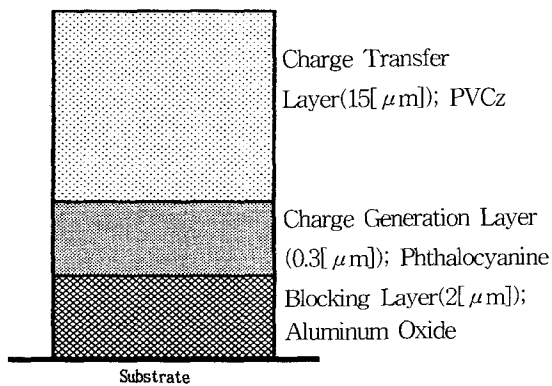


그림 3. CTL/CGL 이중막의 구조
Fig. 3. Structure of double layer film of CTL/CGL.

3. 장벽층(Blocking layer)의 제작

PVCz의 표면에 걸린 강한 전계로 인해 Al 기판에서 생성되는 전자-정공 쌍이 전하 생성층으로 주입되는 것을 막기 위하여 Al 기판 위에 장벽층인 산화 알루미늄막을 만들었다. 장벽층의 제작은 양극 산화법(Anodizing)을 이용하였으며, 산화막을 입히려고 하는 Al 기판을 양극으로 연결하고 반대편 금속을 음극으로 하여 전류를 흘리면 양극의 Al 기판에 산화 알루미늄막이 형성된다. 본 연구에서는 황산 수용액을 전해액으로 사용하였다. 증류수에 황산을 15[Wt%]로 섞어 30분 동안 자석 교반기를 이용하여 완전히 혼합하였다. 전류를 10[mA/cm²]로 일정하게 하고 양극 산화 시간을 변화시켜 산화막의 두께를 변화시켰다. 장벽층은 전자현미경(HITACHI X-650)을 이용하여 두께를 측정하였으며, 양극 산화 시간에 따른 두께의 변화를 그림 4에 나타내었다. 시간을 5[Min]으로 했을 때 Al₂O₃의 두께는 2[μm]이었다.

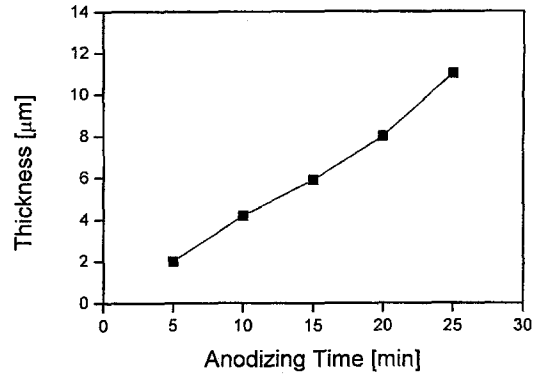


그림 4. 양극 산화 시간에 대한 Al₂O₃ 박막의 두께 특성.
Fig. 4. Al₂O₃ Thickness dependence of anodizing time.

III. 결과 및 고찰

1. PVCz의 흡수 분포

PVCz의 흡수 분포를 알아보기 위해 THF와 toluene를 1:1부피 비로 섞은 용매를 사용한 6[wt%]의 PVCz 용액에 슬라이드 글라스를 기판으로 하고, 15[μm] 두께로 dip-coating하여 PVCz의 흡광도를 UV-Visible Spectrophotometer(Shimadzu UV-260, 190~900[nm])로 측정하여 그림 5에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 PVCz는 270[nm]~370[nm]영역에서 흡수 분포를 가지며, 최대 흡수는 325[nm]에서 일어났고, 400[nm]에서부터 근 적외선 영역까지는 흡수가 없이 투명함을 알 수 있다.

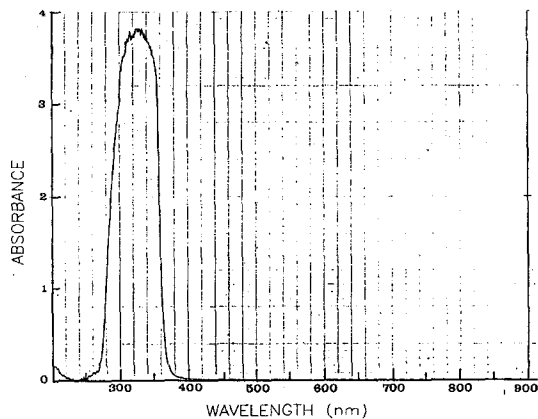


그림 5. PVCz박막의 흡광 특성
Fig. 5. Absorption spectra of PVCz film.

2. 프탈로시아닌의 광학적 성질

슬라이드 글라스 위에 H₂Pc와 CuPc의 플라즈마중합 박막을 작성하여 가시 영역의 흡광 스펙트럼을 조사하고 이 결과를 진공 증착법에 의해 얻어진 박막의 스펙트럼과 비교하였다. 또한 열 처리 효과를 조사하기 위해 2시간 동안 300[°C]로 열 처리를 행하고 열 처리된 박막의 흡광 특성을 조사하였다. 이들에 대한 결과를 그림 6, 7에 도시하였다.

H₂Pc 진공 증착막은 530[nm]~800[nm] 영역에서 흡수 분포를 가지며 613.6[nm]와 694.8[nm]에서 예리한 두 개의 흡수 피크가 나타나 플라즈마중합 H₂Pc박막에서는 600~700[nm] 사이에서 폭이 넓고 둔한 하나의 피크만이 관측된다.

진공 증착 CuPc막은 525[nm]~800[nm]영역에서 흡수 분포를 나타냈으며 617[nm], 693.8[nm]에서 두 개의 흡수 피크가 나타났으며 300[°C]로 2시간 동안 열 처리했을 때 장파장 쪽으로 이동하여 641.8[nm]와 720.8[nm]에서 흡수 피크가 관찰되며 특히 720.8[nm]에서 최대 흡수가 일어났다. 이와 같은 현상은 CuPc분말을 증착 했을 때 α상태이던 박막의 결정 구조가 열 처리에 의해 β상태로 상 변화가 일어났기 때문으로 생각된다.^[8]

플라즈마중합 CuPc막은 플라즈마중합 H₂Pc막과 같이 흡수 분포가 완만해지는 경향을 보였다. 열 처리시 진공 증착 CuPc를 제외하고 플라즈마중합 CuPc와 플라즈마중합 H₂Pc, 진공 증착 H₂Pc에서는 흡수 파장의 큰 변화는 일어나지 않았다.

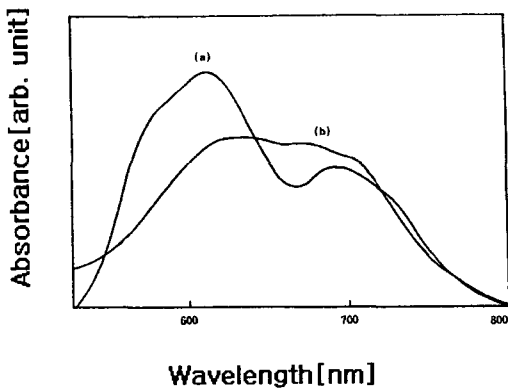


그림 6. (a) 진공 증착법과 (b) 플라즈마 중합법에 의해 제조된 H₂Pc박막의 흡광 특성
Fig. 6. Absorption spectra of H₂Pc films prepared by (a) vacuum evaporation (b) plasma polymerization.

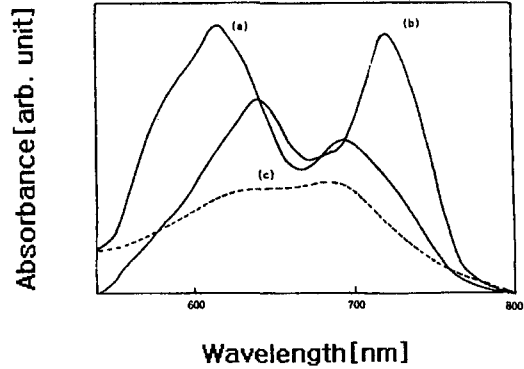


그림 7. (a) 진공 증착법에 의한 시료와 (b) 진공 증착 후 열 처리한 시료와 (c) 플라즈마 중합법에 의해 제조한 CuPc박막의 흡광 특성
Fig. 7. Absorption spectra of CuPc films prepared by (a) vacuum evaporation (b) vacuum evaporation followed by annealing (c) plasma polymerization.

3. 플라즈마중합 프탈로시아닌/PVCz 이중층의 대전 특성 및 광전도 특성

1) 대전 특성

시료의 대전성을 측정하기 위해 암실에서 코로나 방전기(Trek 610, 1~10[KV])를 이용하여 시료를 코로나 대전을 시키고, 이 때 시료의 표면 전위를 표면 전위계(Trek 312A)로 측정하였다. 실험 장치는 그림 8에 도시하였다. 코로나 방전 전극은 가는 텅스텐 도선($\phi = 0.05 \text{ mm}$)을 사용했으며 시료 표면으로부터 거리는 6[mm]이다. 전하 수송층 물질인 PVCz는 전자 이동도에 비해서 정공 이동도가 높기 때문에 음으로 코로나 대전을 하였다. 코로나 대전된 시편은 표면 전위계의 검출기가 있는 곳으로 이동시켜서 표면 전위를 측정하였다.

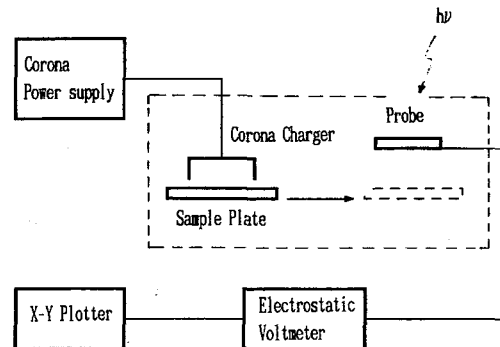


그림 8. Xerographic discharge 측정 장치의 개략도
Fig. 8. Experimental arrangement for Xerographic discharge measurement.

이 결과를 그림 9에 나타내었다. 인가 전압이 증가할수록 감광체의 표면 전위가 증가하였고, 또한 전하 수송층의 두께가 증가할수록 증가함을 보였다.

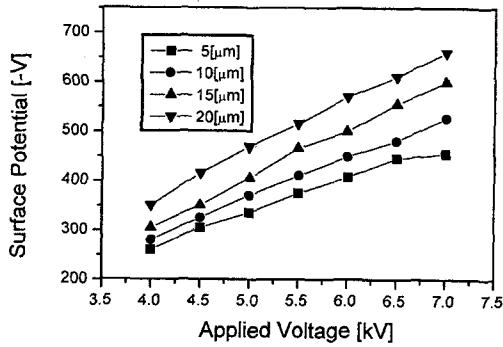


그림 9. 코로나 방전 전압에 대한 표면 전위 특성
Fig. 9. Surface potentials due to corona discharge.

2) 암 감쇠 특성

감광체의 암 감쇠는 코로나 방전이 끝난 후 암 상태에서 시간에 따른 감광체의 표면 전위 감소를 측정하여 나타내었다. 그림 10은 전하 수송층 두께에 따른 암 감쇠를 측정하여 나타낸 것이다. 시료를 대전시킨 후 10초 후의 표면 전위 감소를 측정함으로써 전하 수송층 두께에 의존하여 두께가 증가할수록 감쇠 속도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 두께의 증가와 더불어 전하 수송층 내에서 열적으로 생성되는 전하의 수가 증가하기 때문으로 볼 수 있다.

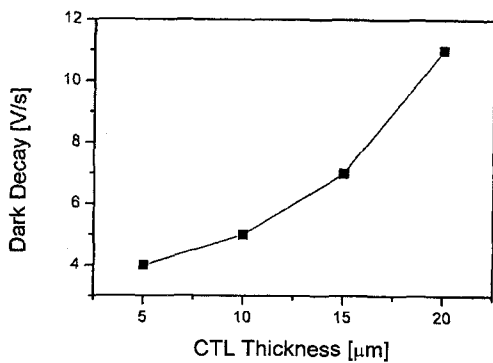


그림 10. CTL두께에 대한 암 감쇠 특성
Fig. 10. Dark decay characteristics vs. CTL thickness.

그림 11은 PVCz박막에 -7[KV]의 코로나 방전 전압을 인가하였을 때 PVCz박막의 표면 전위의 변화를 나타낸 것이다. 이때 표면 전위는 -600[V]정도로 측정되었다. PVCz표면에 코로나 대전시 유도되는 전하량은

다음과 같은 Gauss법칙으로부터 구할 수 있다.^[7]

$$\sigma_p = \frac{\epsilon_0 V K_s}{d_s} \tag{1}$$

V : 감광체의 표면 전위, ϵ_0 : 자유 공간의 유전율 (8.854×10^{-12} [F/m]),

K_s : 감광체의 유전 상수(3.8), d_s : 박막 두께(15[μ m]),
 σ_p : 표면 전하량

따라서 이 식으로부터 감광체의 표면 전하가 -600[V]일 때 $134[nC/cm^2]$ 의 표면 전하량을 얻었다. hydrazon의 경우 표면 전위가 600[V]일 때 표면 전하량이 $80[nC/cm^2]$ 임을 고려하면 PVCz에는 상당히 큰 표면 전하량이 유도되므로 PVCz의 대전성이 매우 우수함을 알 수 있다.

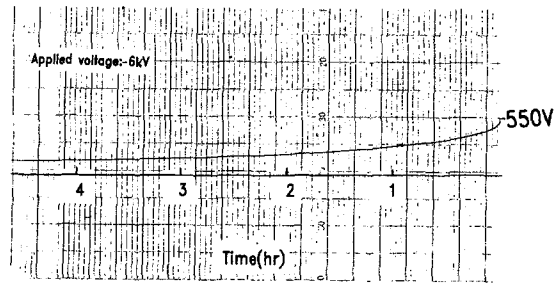


그림 11. PVCz의 암 감쇠 특성
Fig. 11. Dark decay characteristics of PVCz.

3) 광 감쇠(light-decay) 특성

유기 광전도체의 광 감쇠현상은 크게 5가지 과정으로 이루어진다. 조사된 빛은 전하 생성층에서 전도대 바로 밑의 exciton level에서 흡수되어 속박된 전자-정공 쌍을 생성하게 된다. 이후 두 번째 과정으로 코로나 대전에 의하여 감광체에 걸려있는 전계에 의하여 이들 전자-정공 쌍이 분리되며 세 번째로 정공은 전하 수송층으로 넘어가고 전자는 접지로 빠져나가게 된다. 이 때 전하 생성 물질과 전하 이동 물질 사이에 이온화 포텐셜 차이가 크면 전하 수송층이 장벽층 역할을 하게되므로 가능한 한 전하 생성 물질과 전하 수송 물질 사이의 이온화 포텐셜 차이가 적어야 한다. 네 번째 과정으로 전하 수송층에 들어간 정공이 전계에 의하여 전하 수송 물질 표면에 올라오게 된다. 마지막으로 전하 수송층 표면에 올라간 정공과 코로나 대전에 의하여 표면에 대전되고 있는 CH_3O^- 이온들이 서로 중화

되어 최초의 표면 전위가 감소하게 된다.

감광체의 광 감쇠는 일반적으로 백색광 노광에 의해 표면 전위가 반으로 감쇠하는데 걸리는 시간을 측정하여 나타낸다. 본 연구에서는 전하 수송층 두께에 따른 광 감쇠 특성을 조사하기 위해 코로나 인가 전압은 -7[kV], 광원으로써 IR램프를 사용하였고, 시료 표면에서의 광 강도는 $100[\text{mW}/\text{cm}^2](1.7 \times 10^{16}[\text{photos}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}])$ 로 했다. 광 감쇠 측정을 위해 시료를 먼저 일정 표면 전위까지 대전시킨 후 광에 노출시키어 표면 전위가 반으로 감쇠하는데 걸린 시간을 측정하였다. 측정 시료로써 전하 생성층에 플라즈마중합 메탈프리 프탈로시아닌(H₂Pc)을, 전하 수송층에 PVCz를 선택하였다. PVCz의 두께를 변화시키며 측정을 하였고 H₂Pc의 두께는 약 3000[Å]으로 하였다. 그림 12는 이 결과를 나타낸 것이다. 이로부터 전하 수송층의 두께가 증가할수록 광 감쇠 시간이 길어짐을 알 수 있다.

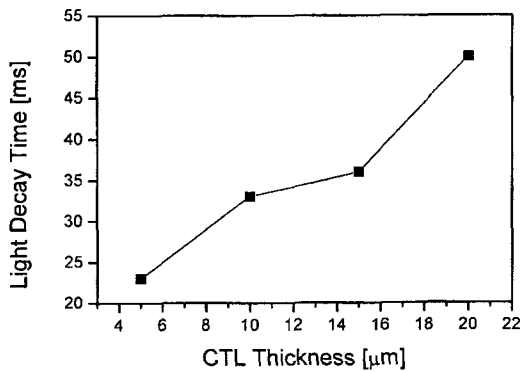


그림 12. CTL 두께에 대한 광 감쇠 시간 특성
Fig. 12. Light decay time vs. CTL thickness.

실험 결과로부터 전하 수송층의 두께가 15[μm]일 때 플라즈마중합 H₂Pc의 전하 생성효율(ϕ)은 광 조사에 따른 초기 전압 감쇠율($(dV/dt)_0$), 정전 용량(C), photo flux(F), 시료의 단면적(A)으로부터 식 (2)에 의해 계산된다.^[7]

$$\phi = \frac{\epsilon(dV/dt)_0}{4\pi L e F} \quad (2)$$

측정 결과로부터 $(dV/dt)_0 = 2000[\text{V}/\text{sec}]$, $\epsilon = 8.854 \times 10^{-10} \times 3.8$, $L = 15 \times 10^{-4}[\text{cm}]$, $F = 1.7 \times 10^{16}[\text{photos}/\text{cm}]$ 를 대입하면 0.034의 효율을 구할 수 있다.

또한 PVCz의 정공의 이동도(μ_d)는 초기 표면 전위(V_0), 초기 전압 감쇠율($(dV/dt)_0$) 및 시료의 두께(L)로

부터 식(3)에 의해 계산된다.

$$\mu_d = \frac{2L^2(dV/dt)_0}{V_0^2} \quad (3)$$

여기서 초기 전위 V_0 를 285[V]로 하면 $1.1 \times 10^{-11} [\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{sec}]$ 가 구해진다.

4) 잔류전위(residual potential) 특성

잔류 전위란 노광 후에도 표면 전위가 0으로 떨어지지 않고 계속해서 남아있는 전위를 말한다. 본 연구에서는 광을 조사한 후 2초 후의 감광체의 표면 전위를 측정하였다. 측정 결과를 그림 13에 나타내었다. 시료의 잔류 전위는 전하 수송층의 두께가 증가할수록 증가함을 보였다. 잔류 전위 증가의 원인은 전하 수송층을 이동하는 전하가 전하 수송층 두께가 증가함에 따라 트랩되는 확률이 커지기 때문으로 생각된다.

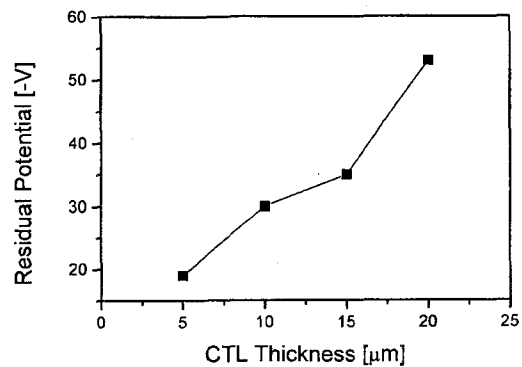


그림 13. CTL 두께에 대한 잔류 시간 특성
Fig. 13. Residual potential characteristics vs. CTL thickness.

IV. 결 론

유기 광전도성 박막으로써 전하 수송층/전하 생성층의 기능 분리형 이중층 구조를 가지는 시료를 제조하였다. 장벽층인 Al₂O₃를 Al 기판 위에 만든 후, 전하 생성층으로써 플라즈마 중합법에 의한 프탈로시아닌 박막을 제조하였고, 전하 수송층으로써 Poly 9-Vinylcarbazole(PVCz)을 dip-coating법으로 그 위에 제조하여 감광 특성 및 광전도 특성을 검토하였다. H₂Pc 진공 증착막은 613.6[nm]와 694.8[nm]에서 예리한 두 개의 흡수 피크가 나타나 플라즈마중합 H₂Pc 박막에서는 600~700[nm] 사이에서 폭이 넓고 둔한 하나의 피크만이 관측되었다. PVCz의 대전성을 측정한

결과 인가 전압과 PVCz의 두께가 증가할수록 표면 전위가 증가하였다. 또한 암 감쇠 속도도 PVCz의 두께와 함께 증가하였는데 이는 두께의 증가와 더불어 전하 수송층 내에서 생성되는 전하의 수가 증가되기 때문으로 생각된다. PVCz표면에 코로나 대전시 유도되는 전하량은 표면 전위가 $-600[V]$ 일 때 $134[nm/cm^2]$ 로 다른 재료에 비해 매우 우수한 특성을 보였다. 광 감쇠 특성에서 PVCz의 두께가 증가함에 따라 광 감쇠 시간과 잔류 전위가 증가하였다. PVCz의 두께가 $15[\mu m]$ 일 때 플라즈마중합 H₂Pc의 전하 생성 효율은 0.034이었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 유한대학 학술 연구비 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] D. M. Pai, "Organic Photoreceptors in Electrophotography", J. Noncrys. Solids 59/60, 1255-1263 (1983)
- [2] Y. Kanemitsu and S. Imamura, "A Photoacoustic study of photo injection process in double-layered organic photoconductors", J. Appl. Phys. 63, 239-241 (1988)
- [3] K. Arishima, H. Hiratsuka, A. Tate and T. Okada, "Electrophotographic photoreceptor with high sensitivty in the near-infrared region", Appl. Phys. Lett. 40, 279-281 (1982)
- [4] S. Grammatica and J. Mort, "Infrared sensitive organic photoconductor" Appl. Phys. Lett. 38, 445-446 (1981)
- [5] Y. Kagami, K. Yamada, T. Yamauchi, J. Gong and Y. Osada, "Preparation, Structure and Electric Properties of Plasma-Polymerized Metal-Containing Organic Thin Films" J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Sym. 46, 289-314 (1990)
- [6] H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press (1985)
- [7] H. Schroeder, "Physics of Thin Film" Academic Press (1975)
- [8] J. H. Sharp and M. Abkowitz, "Dimeric Structure of a Copper Phthalocyanine Polymorph" J. Phys. Chem. 77, 477-481 (1973)

저 자 소 개

朴 球 範(正會員) 第35卷 D編 4號 參照

현재 유한대학 전기과 부교수