

論 文

単層有機感光体に適する電荷発生顔料の研究

中沢 享*, 水田 泰史*, 川原 在彦*

宮本栄一*, 武藤成昭*

(1994年2月3日受理)

Study of Organic Pigment as Charge Generation Material of Monolayered Organic Photoconductor for Positive Charging Xerography

Toru NAKAZAWA,* Yasufumi MIZUTA,* Akihiko KAWAHARA,*

Eiichi MIYAMOTO* and Nariaki MUTOH*

(Received February 3, 1994)

We report: (i) A pigment of perylene tetracarboxylic diimido derivative, *N,N'*-bis(3,5-dimethylphenyl)-3,4:9,10-perylene bis(carboximido) is a suitable charge generation material for a monolayered organic photoconductor (OPC) for positive charging xerography. (ii) For an improvement of the sensitivity of the monolayered OPC for positive charging, improvement of the electron transport property of OPC film is suggested to be very important, and this electron transport property seems to depend mainly on the nature of pigment, which is used as charge generation material. (iii) Sensitivity of the monolayered OPC is strongly affected by the crystallinity of perylene pigment, lower crystallinity being preferable.

1. 緒 言

有機感光体（以下、OPC: Organic Photoconductorと略す）は、近年電子写真用感光体として広く実用化されている電子デバイスである。著者らは新規な OPC デバイスとして、ホール輸送型のマトリックス中に電荷発生材料（以下、CGM: Charge Generation Material と略す）であるペリレン顔料を均一に分散した单一の感光層により構成される正帯電単層の OPC を開発し、その基本構成および構造について既報にて報告した^{1,2)}。

正帯電型の単層 OPC と負帯電型の積層 OPC の光感度発現の機構を比較すると、感光層の中での電荷移動特性に大きな差異がある。一般的に負帯電型積層 OPC では、電荷発生層/電荷輸送層の界面近傍で発生した電荷のうち、ホールは電荷輸送層に注入されホール輸送剤に

より感光体の表面へと移動する。一方、電子は比較的低抵抗な電荷発生層を $\sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度移動し、感光体基盤に到達することで光感度を発生する。したがって、積層 OPC の機能設計では、感光層における電子の移動特性を考慮する必要は極めて少ない。このように、OPC の中心的存在である積層 OPC では、電子の輸送特性を特に考慮する必要がなかったため、これまでの OPC の研究において電子輸送機能に関する研究は、電荷発生特性、ホール輸送特性等に比べあまり盛んに行われていなかつた。これに対し、著者らが開発した正帯電型単層 OPC では、顔料濃度が 5 wt% 程度と小さいため、感光体に照射される光は表面近傍のみならず感光層内部にまで到達する。そのため、単層 OPC では表面から $6\sim 7 \mu\text{m}$ の感光層が電荷発生領域となり³⁾、発生する電荷のうちホールが基盤まで到達することはもちろんのこと、電子が感光層中を移動し、表面にまで到達することが大きな光感度の実現にとって重要となる。つまり、大きな光感度を有する正帯電型の単層 OPC を設計するためには、感光層中の電子の移動特性の向上が特に要求され、この点が正帯電の単層 OPC を実現する上で解決すべき大きな課題となっていた。

キーワード：単層有機感光体、ペリレン顔料、電子輸送特性、結晶化度

* 三田工業株式会社技術部感光体研究所 (540 大阪市中央区玉造 1-2-28)

Photoreceptor Research Laboratory, Department of Technology, MITA Ind. Co., Ltd., 2-28, 1-chome, Tamatsukuri, Chuo-ku, Osaka, 540 Japan

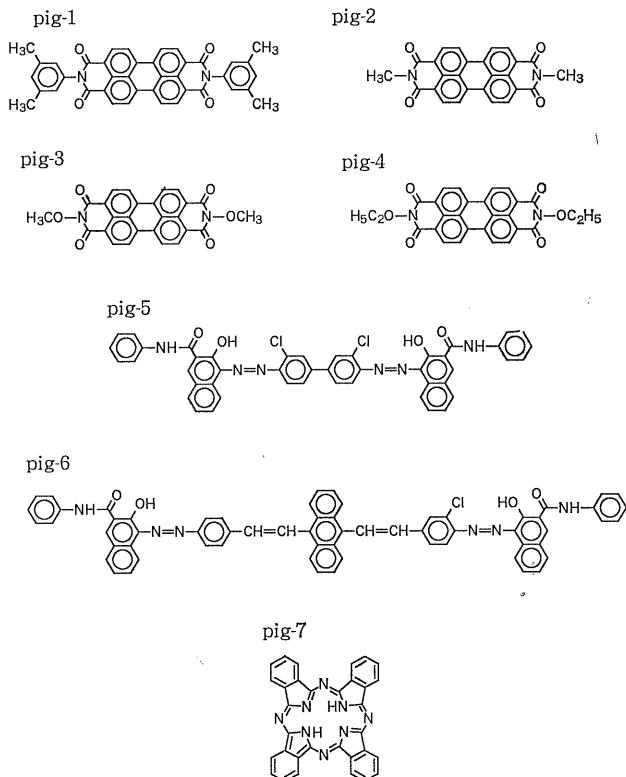


図1 本研究で用いた電荷発生材料の構造式

Fig. 1 Structural formulae of pigments (pig-1~pig-7) as charge generation material examined in this study.

単層 OPC の研究の経緯を振り返ってみると、研究の初期においては、ポリビニルカルバゾール (PVCz) / トリニトロフルオレノン (TNF) の固溶体系に代表される OPC が数多く研究された⁴⁾。この系では、電子は TNF により輸送されると考えられるが、感度・安定性等が十分ではなく、本格的な実用化には至らなかった。その後、単層 OPC の研究は CGM 顔料を結着樹脂中に分散した単層 OPC が研究の中心となった。その代表例としてはチアピリリウム色素とポリカーボネートの共晶凝集体分散型感光体が挙げられる⁵⁾。この時期に行われた単層 OPC では、感光層に電子を輸送する機能を持つ物質は特に積極的には添加されておらず、このような単層 OPC では、一般的に CGM が感光層中の電子移動に寄与していると考えられている⁶⁾。そのため、正帯電型でかつ単層の OPC の研究を進める上で、この目的に適した CGM 顔料を設計することが、極めて重要な課題となることは容易に推察できる。しかし、このような点に重点をおいた研究報告は少なく、高感度な単層 OPC を開発するためには、この分野における研究の発展が大いに期待されている。

本報では、OPC の電荷発生顔料である種々の化合物を、正帯電型単層 OPC 用の CGM として比較研究した。その結果、積層 OPC 用の CGM 顔料としてはジシアゾ系顔料ならびにフタロシアニン顔料が大きな光感度特性を示すのに比べ、単層 OPC 用の CGM 顔料としては、結晶化度が低く無定型に近い *N,N'*-bis(3,5-di-methylphenyl)-3,4 : 9,10-perylene bis(carboximido) (図1, pig-1) が特に優れた特性を示すことが明らかとなった。

同一材料により単層 OPC と積層 OPC を作成し、それら両者の光感度を比較した結果、単層 OPC の光感度は、単に CGM 顔料の電荷発生効率の大きさのみに支配されるのではなく、顔料を分散した感光層中の電子の移動特性によっても大きく影響を受けることが示唆された。

2. 実験

2.1 電荷発生顔料試料と OPC 構成材料

実験に用いた CGM (電荷発生材料) の構造式を図1に示した。ペリレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体

(ペリレン顔料, pig-1~4) は大日精化工業社製のものを用い、アゾ顔料 (pig-5~6) は栗田化学研究所製のものを使用した。なお、無金属フタロシアニン (pig-7) は山陽色素社製の β 型結晶のものを用いた。OPC 試料作製に用いたその他の物質の構造式を図 2 に示した。電荷輸送材料 (以下, CTM: Charge Transport Material と略す) には 9-isopropyl-9H-carbazole-3-carbaldehyde diphenylhydrazone (図 2(a)), 以下 IPCH と略す) を使用し、単層 OPC のマトリックス樹脂および積層 OPC の電荷輸送層のマトリックス樹脂にはポリカーボネート (図 2(b), 三菱ガス化学社製) を用いた。積層 OPC の電荷発生層の結合樹脂にはポリビニルブチラール樹脂 (商品名 Slec-BH1, 積水化学製) を用いた。

2.2 OPC 試料の作製

単層 OPC 試料は前報と同様の要領により作製した²⁾。乾燥後の感光層膜厚は 20 μm とした。

積層 OPC の作製法を以下に示す。CGM 顔料を THF 中超音波により 2 分間分散し、そこに CGM と樹脂の固形分比が 2/1 になるようにポリビニルブチラールの THF 溶液を加え、更に 1 分間超音波分散を行い電荷発生層塗布液を作製した。この塗布液を用い、アルミニウム基板上にバーコート法により乾燥後膜厚が 0.3 μm になるよう塗布し、100°C 20 分間の熱処理を行い電荷発生層を形成した。その上に、IPCH とポリカーボネートを重量比 75/100 で THF に溶解し調製した電荷輸送層塗布液を用い、バーコート法により乾燥後膜厚が 20 μm となるよう塗布し、100°C 20 分間の熱処理を行い積層 OPC を作製した。なお、感光体試料は一昼夜放置後測定試料として用いた。

2.3 OPC の電子写真感度の測定

OPC 試料の電子写真特性の測定は、静電複写紙試験装置 (Model EPA-8100, 川口電機社製) を用いて行った。電子写真感度は、コロナ放電により帶電させた感光体にハロゲンランプを光源に用いた白色光を照射し、感光体の初期帶電電位が 1/2 に減衰するのに必要な露光量 (半減露光量) により評価した。測定上、感光体の初期帶電電位は、単層 OPC では +650 V, 積層 OPC では -650 V に設定し、露光光源であるハロゲンランプの照射強度は 10 lux とした。

2.4 顔料物性の測定

CGM, CTM のイオン化ポテンシャルの測定は、大気下光電子分析装置 (AC-1 M, 理研計器製) により行った⁷⁾。CGM の X 線回折パターンは、CuK α 線を線源に用い、X 線回折装置 (RINT-1100, リガク社製) により測定した。顔料の結晶化度は、回折ピークの強度を P 、バックグラウンドの強度を B とした場合、 $(P-B)/B$ で与

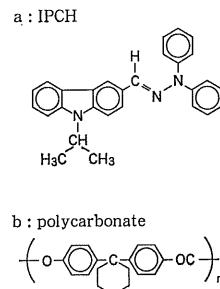


Fig. 2 Structural formulae of the components of monolayered OPC.

a : 9-isopropyl-9H-carbazole-3-carbaldehyde diphenylhydrazone, b : poly(4,4'-cyclohexylidenediphenyl carbonate)

表 1 各種電荷発生材料 (図 1 中, pig-1~7) を用いた単層 OPC の光感度

Table 1 Photosensitivities of monolayered OPC using pigments in Fig. 1 for charge generation material.

Pigments	Photosensitivity* [lux·s]
pig-1	3.88
pig-2	6.16
pig-3	4.70
pig-4	6.28
pig-5	5.52
pig-6	7.51
pig-7	7.89

* Photosensitivity: half decay exposure

えられる相対値を用い比較した⁸⁾。結晶化度を表すために、本研究では $2\theta = 13.9^\circ$ の回折ピークから算出される値を採用した。

3. 結果と考察

3.1 種々の電荷発生顔料と正帶電型単層 OPC の電子写真感度

OPC の CGM としては多環縮合系化合物、アゾ化合物、フタロシアニン系化合物等が広く用いられている。これらの中で、図 1 に構造を示した 7 種の代表的な化合物を用いた単層 OPC を作製し、その光感度を評価した。

表 1 に示した結果から、単層 OPC の CGM としては、多環縮合系化合物であるペリレン誘導体が相対的に高感度を示し、その中でも特に pig-1 が最も高感度を有することが明らかとなった。一方、積層 OPC の CGM としては、アゾ顔料、フタロシアニン顔料等が高感度を示すことが数多く報告されている。したがって、先の実験結

表 2 pig-1 および pig-5 を電荷発生材料として用い作製した単層 OPC および積層 OPC の光感度の比較
Table 2 Photosensitivities of monolayered and double layered OPC using pig-1 or pig-5 for generation material.

Pigments	Photosensitivity* [lux·s]	
	Monolayered OPC	Double layered OPC
pig-1	3.88	4.89
pig-5	5.52	5.09

* Photosensitivity; half decay exposure

表 3 大気下光電子分光法による pig-1, pig-5 および IPCH のイオン化ポテンシャルの測定結果

Table 3 Ionization potentials of pig-1, pig-5 as charge generation material and IPCH as charge transport material measured by atmospheric photoelectron emission spectroscopy with the use of equipment of AC-1 manufactured by RIKEN Ltd.⁷⁾

Compounds	Ionization potential [eV]
pig-1	5.65
pig-5	5.61
IPCH	5.59

果は、単層 OPC の CGM として適する化合物に求められる特性は積層 OPC の CGM に求められる特性と異なることを示唆するものと考えられる。

3.2 単層 OPC と積層 OPC での光感度の比較

3.1 節で考察した CGM 顔料の光感度特性の OPC の層構成への依存性を検証するため、ペリレン誘導体以外で最も大きな光感度を示したアゾ顔料 pig-5 とペリレン顔料 pig-1 を CGM として用いた積層 OPC の光感度と、それらの顔料を CGM として用いた単層 OPC の光感度とを比較した。なお、積層 OPC の電荷輸送層は同一構成のものを用いた。

以上の測定結果を表 2 に示した。積層 OPC では単層 OPC での結果と異なり、pig-1 と pig-5 の光感度に大きな差異は認められなかった。積層 OPC の光感度を大きく支配する因子として、電荷発生・電荷注入・電荷輸送が重要と考えられる⁹⁾。まず、電荷発生層から電荷輸送層への電荷の注入障壁の存在について考える。pig-1 および pig-5 と CTM である IPCH のイオン化ポテンシャルを表 3 に示したが、これらの測定値から考えると CGM から CTM へのホールの注入障壁はいずれの顔料の場合も存在しないと考えてよい。また、電荷輸送層の構成は同一であるからホールの輸送特性も差異は考えられない。したがって、積層 OPC での光感度の大小

関係は基本的に CGM の電荷発生効率の大小関係を反映していると考えられ、pig-1 と pig-5 では電荷発生効率に大きな差異はないと考えてよいことになる。

次に、単層 OPC の感度を支配する因子を考えてみる。光感度発生に関与する電荷発生・電荷注入・電荷輸送のうち、積層 OPC での実験結果から考えて、単層 OPC でも電荷発生に関し pig-1 と pig-5 に大差はないと考えられる。また、CTM へのホールの注入性については、表 3 から明らかのように CTM である IPCH のイオン化ポテンシャルに比べて、pig-1 および pig-5 のイオン化ポテンシャルは大きく、したがって CGM から CTM へのホールの注入障壁はともに存在しない。次に電荷の輸送のうち、ホールの輸送過程について考えてみる。単層 OPC のように、同一層中に CGM と CTM が共存する系では、CGM と CTM のイオン化ポテンシャルの差がホール輸送特性を低下させる原因となりうるであろうから、単層 OPC ではこの差ができる限り小さいことが好ましいと考えられる。表 3 の結果から、pig-1/IPCH および pig-5/IPCH のイオン化ポテンシャルの差は各々 0.06, 0.02 eV となっている。常温における熱励起エネルギーは 0.025 eV 程度であることを考慮すると、IPCH の中に pig-5 が存在する時の方が pig-1 が存在する時に比べてホール輸送特性への影響は小さいと考えられる。以上、ホールの注入およびホールの輸送に関し、pig-1 と pig-5 の影響を比較してきたが、このかぎりにおいては、pig-5 を用いた単層 OPC の光感度が pig-1 を用いた単層 OPC に劣る原因はないといってよいであろう。

本報で述べるような単層 OPC では、積層 OPC とは異なり感光体に照射される光は表面近傍のみならず、感光層内部にまで到達するため、単層 OPC では表面から 6~7 μm の感光層が電荷発生領域となっている。このため、この単層 OPC の光感度は、感光層中の電子の輸送特性により大きく影響をうけるものと考えられる。この考えによれば、単層 OPC における pig-1 と pig-5 の感度差は電子の注入性・輸送性に大きく依存するものと予想される。この点については、既に我々が報告しているように¹⁰⁾、ペリレン顔料がホール輸送材料である IPCH と共存することで、単層 OPC の電子輸送特性が顕著に向上去ることを示す実験結果からも支持されるものと考える。

3.3 ペリレン顔料の結晶化度と電子写真特性

ここまで結果から、ペリレン系顔料が単層 OPC の CGM として優れていることが明らかとなった。しかし、フタロシアニンおよびアゾ顔料等で盛んに研究されているように、CGM 顔料を研究する場合、分子の集合体と

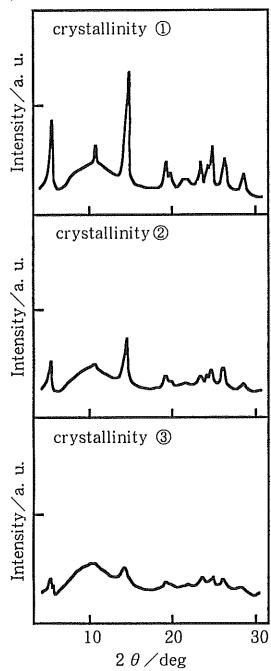


図3 異なる結晶化度を有する pig-1 のX線回折パターン
Fig. 3 X-ray diffraction patterns ($\text{CuK}\alpha$) of pig-1 used in this study to investigate the effect of crystallinity of perylene pigment on the photosensitivity of monolayered OPC.

しての特性と OPC の光感度に及ぼす影響も極めて重要である。既に報告したように、我々はペリレン顔料の結晶型が单層 OPC の光感度に対し大きな影響を与えることを明らかにした¹¹。本項においては、ペリレン顔料の結晶化度と单層 OPC の光感度との関係に着目し実験を行った。

図3に結晶化度を変化させ作製した3種の pig-1 のX線回折パターンを示し、また、これら結晶化度の異なる pig-1 を用いて作製した单層 OPC の光感度の測定結果を表4に示した。結晶化度が小さいほど光感度が大きいという单層 OPC における結果は、結晶化度が大きいほど光感度が大きいという、積層 OPC での結果とは全く異なるものである。アゾ顔料の結晶化度と積層 OPC の光感度に関する研究報告では、結晶化度が大きい顔料を用いるほど電荷発生効率が大きくなり、その結果積層 OPC の光感度は大きくなると報告されている¹²。

このことをペリレン顔料である pig-1 についても確認してみるため、結晶化度の異なる pig-1 をCGMに用いた積層 OPC を作製し、その光感度を測定した。表4に示した結果から確認されるように、pig-1 を用いた場合でも、積層 OPC の光感度は結晶化度が大きいものほど半減露光量が小さく、光感度的に優れていることが明ら

表4 異なる結晶化度を有する pig-1 を用いて作製した单層 OPC および積層 OPC の光感度

Table 4 Photosensitivities of monolayered and double layered OPC using pig-1 having various crystallinities, ①, ②, and ③ shown by the X-ray diffraction patterns in Fig. 3.

Crystallinity (cf. Fig. 3)	Photosensitivity* [lux·s]	
	Monolayered OPC	Double layered OPC
①	3.05	5.06
②	1.16	4.39
③	0.51	3.88

* Photosensitivity; half decay exposure

表5 大気化光電子分光法による異なる結晶化度を有する pig-1 のイオン化ポテンシャル測定結果

Table 5 Ionization potentials of pig-1 having various crystallinities measured by atmospheric photoelectron emission spectroscopy.

Crystallinity (cf. Fig. 3)	Ionization potential [eV]
①	5.63
②	5.65
③	5.65

かである。各結晶化度の pig-1 のイオン化ポテンシャルを測定した結果を表5に示したが、イオン化ポテンシャルの顕著な差異は認められない。したがって、先にも述べたように、積層 OPC における光感度の差異は顔料の結晶化度の差による電荷発生効率の差を相対的に示していると考えてよく、ペリレン顔料である pig-1 における結晶化度と電荷発生効率の関係も、積層 OPC に用いた場合はアゾ顔料の研究結果として報告されているように、結晶化度の大きいものほど電荷発生効率が大きくなる結果に一致する。

しかし、单層 OPC では、既に表4に結果を示したように、顔料の結晶化度と光感度の傾向は、上述の積層 OPC における結果とは逆転している。イオン化ポテンシャルの測定結果を考え合わせると、pig-1 と pig-5 の光感度を比較した場合と同様に、電子の移動特性が大きく单層 OPC の光感度の大小に影響を及ぼしているものと予測できる。

4. まとめ

正帶電单層 OPC 用 CGM 顔料として、ペリレン顔料である pig-1 が優れた特性を示すことが明らかとなった。また、顔料の結晶化度と光感度の関係において、結

晶化度が小さいほど単層 OPC の光感度が大きくなるという、これまでにない新しい知見が得られた。この事実を同一の CGM 顔料を用いて作製した積層 OPC との特性比較から解析したところ、単層 OPC の CGM は光感度中の電子移動特性が大きく関与するため、電荷発生効率もさることながら、電子の移動特性が単層 OPC の光感度特性を大きく支配することが示唆された。

謝 辞

本研究を行うにあたり、数多くのペリレン顔料を製作して提供いただきました、大日精化工業株式会社中央研究所第三研究所・細田徹所長、大木茂課長に心から感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 中沢 享, 武藤成昭, 水田泰史, 川原在彦, 宮本栄一, 堤 真洋, 池田利光, 永橋啓一: 日本化学会誌, 1992

- (1992) 1007
- 2) 中沢 享, 水田泰史, 川原在彦, 宮本栄一, 武藤成昭: 静電気学会誌, 18 (1994) 112
- 3) 川原在彦, 水田泰史, 宮本栄一, 武藤成昭, 中沢 享: 第52回応用物理学会学術講演会講演予稿集, No. 3, p. 1077, 応用物理学会 (1992)
- 4) R.M. Schaffert: IBM Res. Develop., 15 (1971) 75
- 5) W.A. Light: USP 3615414 (1971)
- 6) N.C. Khe, S. Yokota and K. Takahashi: Photo. Sci. Eng., 28 (1984) 1911
- 7) H. Kirihara and M. Uda: Rev. Sci. Instrum., 52 (1981) 68
- 8) 馬渕 稔: 特開昭 63-301956
- 9) R.M. Shaffert: *Electrophotography*, p. 408, Focal Press, London (1975)
- 10) T. Nakazawa, A. Kawahara, Y. Mizuta, E. Miyamoto and N. Mutoh: Jpn. J. Appl. Phys., 32, Part 2, (7B) (1993) 1005
- 11) 川原在彦, 水田泰史, 宮本栄一, 武藤成昭, 中沢 享: Japan Hardcopy '91 論文集, p. 317, 電子写真学会 (1991)
- 12) T. Kazami: Ricoh Tech. Rep., 3 (1980) 4