

論 文

単層有機感光体光疲労現象のメカニズム

中沢 享*, 水田 泰史*, 川原 在彦*

宮本栄一*, 武藤 成昭*

(1994年8月12日受理)

Photoinduced Electrical Fatigue Phenomenon of Monolayered Organic Photoconductor for Positive Charging Xerography:

Mechanism of Change of Xerographic Properties

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

Eiichi MIYAMOTO* and Nariaki MUTOH*

(Received August 12, 1994)

Although the methods of solving the problem are now known, monolayered organic photoconductor shows lowering of xerographic efficiency due to the photoreaction products of the charge transport material — a so-called photoinduced fatigue phenomenon with the illumination of white light from a white fluorescent lamp. With this photoconductor, were investigated the reasons of the increases of a residual potential and the decrease of the xerographic gain. To conclude: (i) Optical density of the film being very high, hole traps, which are formed by the photoreaction during the fatigue process, are located near the surface. (ii) Also on xerographic exposure, light absorption and charge generation takes place in this near surface region. (iii) Field strength in this region is depressed after fatigue due to the trapped holes. Consequently, efficiency of charge generation decreases and xerographic gain becomes lower. Trapped holes make residual potential higher. In contrast, double layered type organic photoconductor, having charge generation site deep at the bottom of the layer, indicated little decrease of charge generation efficiency even after the illumination with a white fluorescent lamp.

1. 緒 言

複写機、レーザープリンタ等に広く用いられている有機感光体（以下、OPC：Organic Photoconductorと略す）は、有機材料により構成される光電デバイスである。このような有機デバイスの実用例は少なく、OPCの光電物性には幅広い関心が寄せられ、研究が盛んに行われている。これまでに報告されている研究は、OPCを構成する材料やその物性に関するものが多く、特にOPCの中心的構成要素である電荷発生材料（以下、CGM：Charge Generation Materialと略す）や電荷輸送材料（以下、CTM：Charge Transport Materialと略す）等

キーワード： 単層有機感光体、光疲労現象、残留電位、電荷発生効率

* 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

の材料開発やそれに伴う物性理論¹⁾、そして感光層の接着樹脂の光電的物性や摩耗物性に関する研究^{2,3)}が大部分を占めている。これらの研究の成果は OPC の高感度化・高寿命化へと結びつき、従来、セレンやアモルファスシリコンに代表される無機系感光体に比べ劣っていた OPC の光感度は飛躍的に特性が向上し、無機系感光体に比べて遜色ない水準に達してきている。また、寿命に関しても無機系感光体を上回る水準まではいかないが、実用化された初期の OPC に比べ約 10 倍以上の寿命を有するものが商品化されてきている。

これら OPC の基礎物性に加え、近年、感光体の実用特性の安定性に関する研究が盛んに行われている。その中でも特に、OPC への光照射により感光体としてのゼログラフィック特性が変化する、いわゆる光疲労現象に関する研究は盛んに行われている。OPC を実際に用いる場合、使用環境から受ける光の影響は大きな問題となる。感光体は画像形成プロセスにおける露光、除電以外にも、機械への装着、機械の保守作業等により、太陽光、

蛍光灯等の種々の光に曝されることが多く、そのためこれらにより特性が変化しないことが強く要求される。しかし、OPCは主に紫外線の影響により光疲労現象を起こすことが多く、この問題の解決は開発上の重要な課題となる。

OPCの光疲労現象は、主にOPCを構成するCTMの光反応に由来するものと考えられ研究が行われている。その原因となる化学反応に関する研究の代表的なものとして、以下のものが挙げられる。

- ・スチルベン誘導体の光二量化反応⁴⁾。
- ・ベンズアルデヒドヒドラゾン誘導体のインダゾール誘導体へ光環化反応⁵⁾。
- ・アゾ顔料のヒドラゾン誘導体との共存下における可視

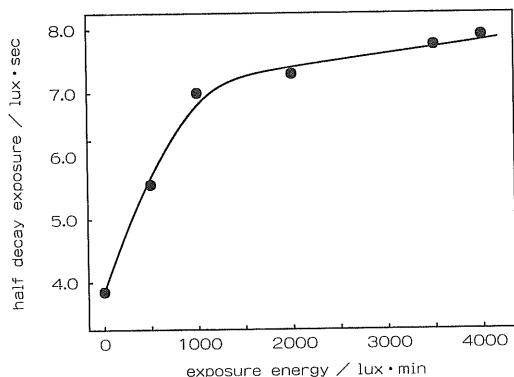


図1 白色光照射による単層OPCの光感度の変化

Fig. 1 Change of sensitivity (half decay exposure) of monolayered OPC which consists of 8 weight part of perylene pigment (see Fig. 3(a), charge generation material), 75 weight part of IPCH (see Fig. 2, charge transport material), and 100 weight part of polycarbonate (see Fig. 3(b), binder resin) upon a white fluorescent light irradiation.

光照射による光消色反応⁶⁾。

・カルバゾールヒドラゾン誘導体の光異性化反応^{7,8)}。

これらの光疲労現象を支配する光反応に関する多くの研究例に比べて、光疲労現象により感光体の特性が変化する機構を解明した研究は少ない。Pacanskyらはベンズアルデヒドヒドラゾン誘導体の光反応により生成するインダゾール化合物とヒドラゾン化合物のイオン化ポテンシャルを比較し、感光層中のホールトラップが原因となっているであろうことを報告している程度である⁹⁾。

我々が行った正帯電型単層有機感光体¹⁰⁾(以下、単層OPCと略す)の開発においても、CGMおよびCTMのみを結着樹脂に分散し構成したものでは、図1に示したように、白色蛍光灯を1,000 luxの強度で照射すると照射光量の増加に伴い大きく光感度が低下する光疲労現象を示し、開発過程で解決すべき大きな問題となった。この光疲労現象を解決するため原因となる光反応を研究した結果、CTMとして用いたカルバゾールヒドラゾン誘導体(図2, anti-form, 以下、IPCH: 9-isopropyl-9H-carbazole-3-carbaldehyde diphenylhydrazoneと略す)が紫外光を吸収することにより、anti-synの異性化反応を起こすことに由来することが明らかとなり(図2)⁸⁾、感光層中でのこの光反応を抑制することで、単層OPCの光疲労現象は解決することができた¹⁰⁾。ここまででの研究で、光疲労現象に関与する光反応は明らかにできたが、光疲労により感光体としての光感度が低下するメカニズムの詳細は解明できていおらず、OPCの光疲労機構の全容を解析するまでの研究課題となっている。

IPCHの光反応により生成するsyn-体のイオン化ポテンシャル(以下、Ip : Ionization Potentialと略す)はanti-体に比べ約0.1 eV小さく、このIpのギャップが光疲労原因と考えられる⁸⁾。感光層中にトラップが形成された場合、ホールの輸送特性が低下し、その影響で感度が低下すると一般的には考えられるが、単層OPC

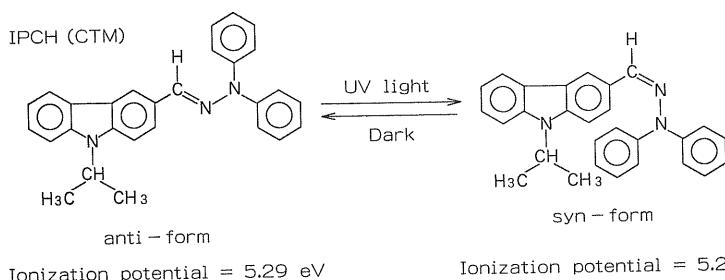


図2 電荷輸送材料として用いたカルバゾールヒドラゾン誘導体の光反応とイオン化ポテンシャルの変化

Fig. 2 Photoisomerization reaction of IPCH as charge transport material (CTM) upon UV-light irradiation. Values of ionization potential were measured by atmospheric photo-electron spectroscopy method.¹¹⁾
IPCH: 9-isopropyl-9H-carbazole-3-carbaldehyde diphenylhydrazone.

ではこのトラップの存在領域が電荷の発生領域に一致し存在するため、電荷発生特性にも大きく影響を及ぼすものと予想される。そこで、单層 OPC の光疲労による電荷発生特性の変化に特に着目し、その機構の解明を試みた結果、单層 OPC の光疲労現象には、電荷発生効率の低下が大きく影響していることが明らかとなった。

2. 実験

2.1 单層 OPC の構成

本研究で用いた单層 OPC を構成する化合物の構造を図3に示した⁹。CGMとしては、*N,N'*-bis(3,5-dimethylphenyl)-3,4:9,10-perylene bis (carboximido) (図3(a), 以下、ペリレン顔料と略す)を、CTMにはIPCH (図2, anti-form)を、そして結着樹脂にはpoly(4,4'-cyclohexylidenediphenyl carbonate) (図3(b), 三菱ガス化学製, 以下、PC樹脂と略す)を用いた。

单層 OPC 試料は以下の要領により作製した¹²。IPCHおよびPC樹脂を重量比75:100でテトラヒドロフラン(以下、THFと略す)中に溶解させたものに、THF溶媒中超音波分散を2分間行ったペリレン顔料を、CGM重量がPC樹脂100重量部に対し8重量部となるよう添加し、更に超音波分散を2分間行い、感光体塗布液とした。この感光体塗布液を、表面に8μmのアルマイト層を形成したアルミニウム基板上にバーポート法により、乾燥後の感光層膜厚が20μmとなるよう塗布し、100°C 20分間の熱処理を行い、1昼夜暗所に放置後感光体試料とした。

負帯電積層 OPC は、ペリレン顔料をポリビニルブチラール樹脂 (Slec-BM1, 積水化学製) の THF 溶液中、CGM:樹脂を1:1の重量比で分散したものを塗布液とし、单層 OPC と同一種の基板上にバーポート法により、乾燥後の膜厚が0.5μmとなるよう塗布し電荷発生層を形成した。100°C 20分間の熱処理後、IPCH および PC 樹脂を重量比75:100で THF 中に溶解した塗布液を、バーポート法により、乾燥後膜厚が20μmとなるよう電荷発生層上に塗布し電荷輸送層を形成した。100°C 20分間の熱処理を行い、1昼夜暗所に放置後感光体試料とした。

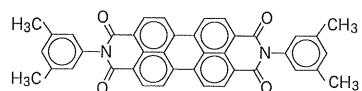
2.2 感光体特性の評価

感光体特性の評価は、静电複写紙試験装置(川口電機製, Model EPA-8100)により行った。

感光体の残留電位は、感光体表面電位を600Vに帶電させた後、ハロゲンランプを光源として10luxの白色光を5秒間照射した時の感光体表面電位を測定し評価した。

ゼログラフィックゲイン(光电変換の量子効率)の測

a : perylene pigment (CGM)



b : polycarbonate

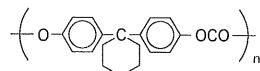


図3 单層 OPC の構成材料

Fig. 3 Structural formulae of the components of monolayered OPC.

a : *N,N'*-bis (3,5-dimethylphenyl)-3,4:9,10-perylene bis (carboxyimido).

b : poly(4,4'-cyclohexylidenediphenyl carbonate).

定は、感光体表面電位光減衰曲線の初期の傾きより算出される光電流量に基づき算出した¹³。

なお、感光体の光疲労特性を調査するための照射光源には市販の白色蛍光灯を、450 nm より長波長光を照射する際の光源には市販の黄色蛍光灯を使用した。

2.3 過渡光電流の測定

感光体の過渡光電流は、通常の Time-of-Flight 法により測定した。試料は、アルミニウム基板上に乾燥後膜厚が7μmになるよう塗布作製した感光層に、金電極を蒸着したサンドイッチセル構造のものを使用した。測定に使用した感光層試料は、IPCH を PC 樹脂中に 75/100 の重量比で分子分散したものを用いた。測定を行なう際、感光層試料には外部電源により 300 V を印加して行い、光源には窒素レーザーのパルス光を使用し、金電極側から照射した。

光疲労による過渡光電流波形の変化の測定は、半透明金電極上に白色光を照射する時間を順次変化させてゆき、その経過時間ごとに光電流を測定した。照射光量は、感光層上に金電極を蒸着しているところから、2,000 luxとした。測定は、1回目の測定値は採用せず、それ以後5回の測定値の平均を実験値とした。なお、光電流量は過渡光電流波形におけるピーク電流値(波形におけるショルダ地点の電流値)により定義した。

3. 結果と考察

3.1 单層 OPC の光疲労現象とホールトラップの分布

IPCH を CTM として用いた单層 OPC の光疲労現象は、図2に示したような IPCH の光異性化反応により、感光層中に anti-体に比べ Ip が約 0.1 eV 小さい syn-体が生成し、この Ip のギャップが光疲労原因と考えられる⁸。ホール輸送に関し Ip の小さい物質が感光層中

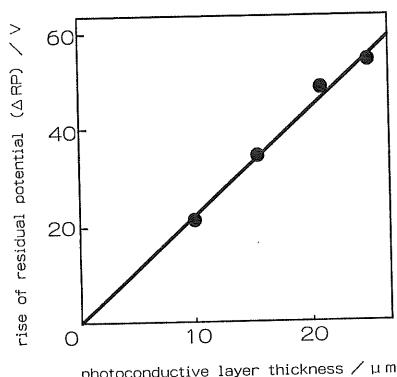


図 4 単層 OPC に白色螢光灯を照射した時の残留電位の変化 (照射光量: 1,000 lux, 1 分間)
 $\Delta RP = (\text{光照射後の 残留電位}) - (\text{光照射前の 残留電位})$.

Fig. 4 Change of the residual potential of monolayered OPC upon a white fluorescent lamp irradiation (1,000 lux, 1 min) as a function of the thickness of the layer.
 $\Delta RP = (\text{residual potential after light irradiation}) - (\text{residual potential before irradiation})$.

に生成すると、これはトラップとして作用する。異性体間の I_p の差は約 0.1 eV と比較的小さいが、常温の熱励起エネルギーが約 0.25 eV であることを考えると、表面起電位の減衰等に伴い感光体に印加される電界が弱まるとときにトラップとして大きな影響を及ぼすものと推察される。また、異性体間の構造の変化は、電荷移動に重要な役割を果たす波動関数の重なりに変化をもたらすものと考えられ、この点もトラップの生成に影響しているものと考えられる。

光疲労現象により単層 OPC 中に生成するトラップサイトの分布は、感光層中に均一に分子分散している IPCH の光反応により形成されるから、IPCH の光反応の分布状況とは一致すると考えて良い。IPCH は感光層中で均一に分布しているから、吸光量は表面が最も多く、それより内部に入るほど指数的に減少する。測定の結果、IPCH の最大吸収波長である 343 nm の吸光係数は、感光層 1 μm あたり 3 以上であり、この領域で 99.9% 以上の光が吸収されることから、空間電荷の原因となるトラップサイトは感光層の表面近傍に局在化するものと考えられる。

田中の報告によると、感光層の疲労により生成するトラップの分布状態が感光体の残留電位と膜厚の関係から推察できる¹⁴⁾。すなわち、正帯電の感光体においてホールトラップが感光層表面に局在化して存在する場合、感光体の疲労による残留電位の上昇量 ΔV_R はコンデンサ類似のモデルから、

$$\Delta V_R = e [T] L / \epsilon \quad (1)$$

e : 電荷素量, $[T]$: 光疲労により感光層表面に生成するトラップの表面密度, L : 感光層膜厚, ϵ : 感光層の誘電率

で表され、残留電位の変化量は感光層膜厚に 1 次で比例する。一方、ホールトラップが感光層に均一に分布した場合、残留電位の上昇量 $\Delta V_R'$ は、

$$\Delta V_R' = (e [T'] / 2\epsilon) L^2 \quad (2)$$

$[T']$: 光疲労により生成する感光層中のトラップの体積密度

で表され、疲労による残留電位の上昇は感光層膜厚の 2 乗に比例する。単層 OPC の光疲労による残留電位の変化現象にこの理論を適用し、先に述べたホールトラップが感光層の表面近傍に局在するという仮説を実験的に確認した。

種々膜厚を変化させ作製した単層 OPC に、1,000 lux の照射強度で 1 分間白色光を照射した時の残留電位変化量を図 4 に示した。測定結果から明らかのように、この両者は良好な一次の相関を示しており、光疲労による単層 OPC の残留電位の変化は式(1)の関係に従っている。従って、光疲労により生成するホールトラップは、感光層の表面近傍に局在化すると考えてよいことが確認された。

3.2 光疲労による単層 OPC の電荷発生効率の変化

これまでの研究例では、感光体の光疲労現象が CTM の光反応に起因する場合、電荷発生と電荷輸送の機能を分離した積層 OPC では、その原因としてはホールの輸送特性の低下が主なものであると考えられている。一方、単一の感光層中に電荷発生と電荷輸送の機能を持たせた単層 OPC でも、光疲労現象により感光層中に生成したホールトラップの影響は同じなのであろうか。

この点について、光疲労により生成したホールトラップに捕捉された正の空間電荷が、感光体の光電現象に及ぼす影響を単層 OPC と積層 OPC で比較して考えてみた。なお、積層 OPC のモデルとしては、図 5 に示した単層 OPC と同一の CGM および CTM により構成される積層 OPC を用いた。

まず単層 OPC と積層 OPC の光感度の発生機構を考えてみる。図 6(a)に示したように、単層 OPC では感光層表面ほど多く電荷が発生し、表面から 5 μm で 99% 以上を占める¹⁵⁾。一方、積層 OPC では、電荷発生層中の特に電荷輸送層との界面近傍でほとんどの電荷は発生する。両者の機能を比較すると、単層 OPC では電荷発生領域と光疲労によるホールトラップに捕捉された正の空間電荷の存在箇所が一致することから、光疲労現象の影響が電荷発生プロセスにも関係することが予測され

る。感光体の表面電位を一定にした場合、表面の帶電極性と同極性の空間電荷が感光層中に存在すると、この影響により空間電荷が存在する領域の電界強度は弱められてしまう。電荷発生効率 (η) は電界強度を E とすると、電界強度により変化はするものの概略的には、

$$\eta \propto \exp(E^{1/2}/kT)$$

k : ボルツマン定数, T : 絶対温度

の関係となり¹⁶⁾、電界強度が小さくなると電荷発生効率は減少する。従って、单層 OPC では光疲労現象により

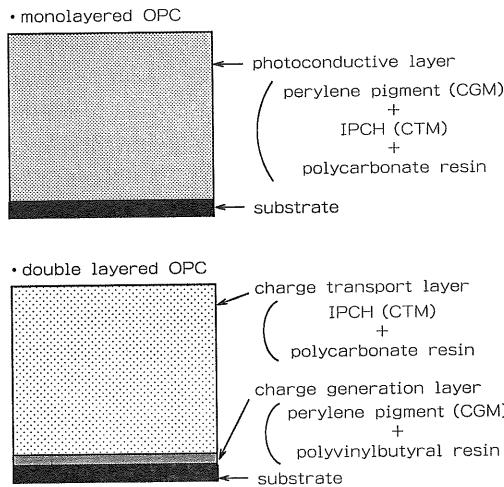


図 5 本研究で用いた单層 OPC と積層 OPC の層構成と材料構成

Fig. 5 Structures of monolayered and double layered OPCs.

Materials which function for charge generation and charge transport were common to both OPCs.

電荷発生効率の低下もおこるものと予測した。

そこで、この予測を確認するため、CGM および CTM を同一とし層構成のみ異なる单層 OPC と積層 OPC の光疲労前後のゼログラフィックゲイン変化を測定し比較した。表 1 に示した測定結果から、单層感光体のゼログラフィックゲインは光疲労により大きく低下するが、積層 OPC ではその変化幅が極めて小さい。ゼログラフィックゲインの測定値には、光減衰初期における電荷発生、電荷注入、電荷輸送の 3 因子が含まれているが、今回の実験では構成材料が同じであり、また、IPCH の光反応により生成する異性体は CGM からのホールの注入に対し障壁を形成しないことから、電荷注入特性が光疲労によるゼログラフィックゲインの変化の主因とはならないと考えてよい。次に、電荷輸送、特にホールの輸送については、单層 OPC と積層 OPC の輸送系は同一材料で構成したことから、光疲労がホール輸送を低下させることによるゼログラフィックゲイン変化への影響は、

表 1 光疲労による单層 OPC および積層 OPC のゼログラフィックゲインの変化

Table 1 Change of the xerographic gains of monolayered OPC and double layered OPC upon white fluorescent lamp irradiation (1,000 lux, 1 min).

	Before irradiation	After irradiation
Monolayered OPC	0.119	0.070
Double layered OPC	0.128	0.116

Monolayered OPC : see Fig. 5(a). Double layered OPC : see Fig. 5(b). CGM and CTM were same with monolayered OPC.

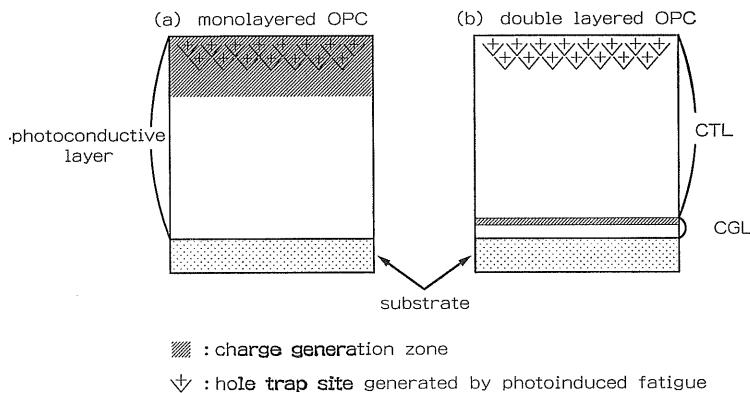


図 6 光疲労により生成するホールのトラップサイトと電荷発生領域の関係

Fig. 6 Charge generation zone and existence of hole trap sites after photoinduced fatigue.

(a) monolayered OPC and (b) double layered OPC. Hole traps exist in a charge generation zone in monolayered OPC, whereas traps are independent of charge generation zone in double layered OPC.

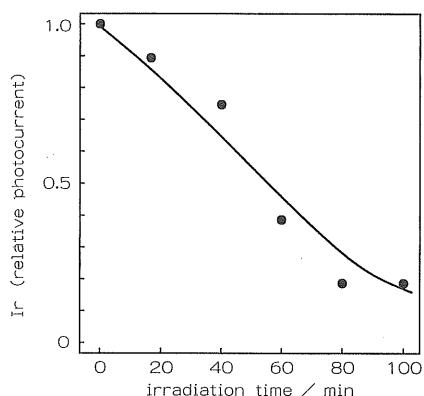


図 7 IPCH の樹脂分散膜の光照射による過渡光電流量の変化
 $Ir = (\text{光疲労後の光電流量}) / (\text{光疲労前の光電流量})$

Fig. 7 Change of transient photocurrent of sandwich type cell the film, which was composed of 75 weight part of IPCH and 100 weight part of polycarbonate, upon 2,000 lux irradiation during 0~100 min with white fluorescent lamp onto the semitransparent gold electrode.

$Ir = (\text{photocurrent of photo-fatigued sample}) / (\text{photocurrent of the sample not fatigued})$.

単層 OPC と積層 OPC との間に極端な差異はない。従って、ゼログラフィックゲインを支配する3つの因子のうち2つについては今回の測定における変化には寄与しないと考えられるから、光疲労現象により認められる単層 OPC の大きなゼログラフィックゲインの低下は、電荷発生効率の低下を大きく反映したものと考えて良いことになる。

この結果により、先に予測した単層 OPC の光疲労現象により感光層中に形成される空間電荷は、その影響が電荷発生機能に及ぶとの予測を支持するものであり、単層 OPC と積層 OPC とでは、光疲労現象による電気特性の変化のメカニズムは異なったものであることが明らかとなった。

3.3 光疲労による IPCH の過渡光電流の変化

CTM の電荷輸送特性を調査する手段として、過渡光電流法が一般的によく用いられる。過渡光電流法の測定原理を考えてみると、レーザーパルス光により CTM を励起し、そこで発生した電荷（ホール）を CTM が輸送する過程を測定するものであるから、一種の単層 OPC のモデルを使用した測定法であると考えてよい。

そこで、IPCH を分子分散した膜に白色光を順次照射し、光疲労状態の進行に伴う過渡光電流の変化を測定し、光電流波形から光電流量 (Ir) を算出した結果を図 7 に示す。 Ir は光疲労現象の進行に従って減少してい

る。この結果は、単層 OPC の電荷発生効率がホールトラップの影響により低下したため、過渡光電流の絶対量が減少したことを示すとの考えられる。従って、単層 OPC における光疲労の影響が電荷発生効率に大きく影響するという単層 OPC の光疲労現象のメカニズムは、この結果からも支持された。

4. まとめ

単層 OPC が、電荷輸送材料として用いている化合物の光反応によって、残留電位の上昇、光感度の低下といったゼログラフィック特性に変化を示す光疲労現象の機構の解明を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- ① 電荷輸送材料の反応に関与する光に対し、感光体の吸光度が非常に大きいため、感光体の光疲労現象を支配するホールのトラップサイトは、感光層の表面近傍に局在化した状態で生成する。
- ② 単層 OPC ではこのトラップサイトと感光体の電荷発生領域が一致する。
- ③ 感光層中に捕捉された正の空間電荷の影響により、残留電位が上昇するとともに、表面近傍の電荷発生領域の電界強度が低下する。この電界強度の低下は、電荷発生効率の低下をもたらし、光感度の低下の原因となっている。
- ④ ⑤について、積層 OPC の光疲労現象では認められないことから、この現象は単層 OPC の構造的特徴に由来する特性変化であると考えられる。

5. 謝 辞

本研究における空間電荷の作用に関し、貴重な助言を戴いた株式会社東芝・西沢秀之氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 横山正明：電子写真学会誌, 25 (1986) 282
- 2) R.E. Cais, 臨護, 村上修, 川井道生 : Japan Hardcopy '92 論文集, p. 213, 電子写真学会 (1992)
- 3) 川井道生, 鳥海明子, 臨護, 村上修, 藤岡清利, R.E. Cais : Japan Hardcopy '94 論文集, p. 233, 電子写真学会 (1994)
- 4) 野守弘之 : イメージング Part 3, p. 93, 写真工業出版社 (1988)
- 5) J. Pacansky, R.J. Waltman, R. Grygier and R. Cox : Chem. Mater., 3 (1991) 454
- 6) J. Pacansky, R.J. Waltman and R. Cox : Chem. Mater., 3 (1991) 903
- 7) E. Matsuda, M. Aoto, S. Takahashi, H. Ono and K. Tokumaru : Chem. Lett. (1991) 1129
- 8) T. Nakazawa, Y. Mizuta, A. Kawahara, E. Miyamoto and N. Mutoh : Chem. Lett. (1992) 1125
- 9) 中沢享, 武藤成昭, 水田泰史, 川原在彦, 宮本栄一, 堀真洋, 池田利光, 永橋啓一 : 日本化学会誌 (1992)

- 1007
- 10) 中沢 享, 水田泰史, 川原在彦, 宮本栄一, 武藤成昭 : 日本化学会誌 (1994) 841
 - 11) H. Kurihara and M. Uda : Rev. Sci. Instrum., 52 (1981) 68
 - 12) 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, 17 (1994) 112
 - 13) M. シャーフィー (富士ゼロックス株式会社総合研究所訳) : ゼログラフィーの原理と最適化, p. 120, コロナ社 (1987). (M. Scharfe : *Electrophotography Principle and Optimization*, Research Studies Press Ltd., Herts, England (1984))
 - 14) 田中雅史 : Japan Hardcopy '90 論文集, p. 87, 電子写真学会 (1990).
 - 15) 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)
 - 16) M. シャーフィー (富士ゼロックス株式会社総合研究所訳) : “ゼログラフィーの原理と最適化”, p. 101, コロナ社 (1987). (M. Scharfe : *Electrophotography Principle and Optimization*, Research Studies Press Ltd., Herts, England (1984))