
解像度低下抑制機能を有するホール輸送材料 (ASドナー) の開発

Hole Transport Materials with Resolution Maintenance Function for Organic Photoreceptor

島田 知幸* 池上 孝彰**
Tomoyuki SHIMADA Takaaki IKEGAMI

要 旨

電子写真方式における有機感光体の解像度低下の原因は、主に帯電器などから発生する酸性物質によるものである。したがって、この対策には酸化防止剤が感光層中に添加されている。しかしながら、一般的な酸化防止剤の添加では、感度低下や残留電位上昇といった電子写真特性への副作用を引き起こすので、画像品質と更なる長寿命化を両立させるためには不十分である。このことから、われわれは酸除去 (Acid Scavenge) 機能をもち、かつ電子写真特性に悪影響を与えないホール輸送材料であるASドナーを新たに開発した。ここでは、ASドナーの最適分子構造検討と、これを用いた有機感光体の特性について報告する。

ABSTRACT

The resolution degradation of an organic photoreceptor is caused by acid materials which mainly generate from the charger etc. in an electrophotographic system. The antioxidant is added in the photoconductive layer to solve the superscription problem. However, since the addition of general antioxidant causes the side effects for electrophotographic characteristics, such as decreasing sensitivity and increasing residual potential, it is difficult that high image quality could be compatible with longer shelf life. Therefore, we have developed new hole transport materials (AS donor) which have acid scavenge function and do not have a bad influence upon the electrophotographic characteristics. In this paper, we discuss about optimum molecular structures of AS donor and report the characteristics of organic photoreceptor including AS donor.

* 研究開発本部 先端技術研究所
Advanced Technology R&D Center, Research and Development Group

** 画像エンジン開発本部 機能材料開発センター
Functional Material Development Center, Imaging Engine Development Division

1. 背景と目的

近年、電子写真装置に用いられている有機感光体は、その耐久性の進歩が目覚ましく、カラー軽印刷市場向けの高速機にまで適用範囲を広げつつある。このような市場で用いられる有機感光体には高い信頼性確保のため耐摩耗性を著しく付与する必要があり、表面保護層を設置するなどの検討がなされている¹⁾。しかしながら、低摩耗にした有機感光体は、帯電部から発生する窒素酸化物 (NOx) などの酸性物質の表面残留蓄積が著しく、表面抵抗の低下による解像度低下の画像問題が起りやすくなる^{2, 3)}。われわれもアルミナ微粒子を保護層に分散させたFR-OPC (Filler-Reinforced OPC) 感光体⁴⁾の採用により大幅な耐摩耗性の向上を実現したが、酸性ガス雰囲気下において解像度低下を誘発しやすいという課題があり、更なる高耐久化を検討する上での懸念事項となっていた。このような解像度低下への対策としては酸化防止剤の添加があり、特にヒンダードアミン系光安定化剤などのアミン系化合物の添加が効果的であることが知られている⁵⁾。この抑制要因は塩基性のアミン部位による酸性物質の中和効果であると考えられる。しかしながら、従来からのアミン系酸化防止剤の添加では光感度の低下、残留電位上昇等の副作用を引き起こすため多量に添加することはできず、今後要求されるハイボリュームプリントに対応できる安定性、信頼性を得ることは難しい。このことから、われわれはコンビナトリアルケミストリー手法を用いて様々な第三級アミン系酸化防止剤を合成、評価し、解像度低下抑制機能を持ち、かつ電子写真特性に悪影響を与えない最適アミン構造の探索を試みた⁶⁾。その結果、分子中のアミン置換基構造により解像度低下抑制効果は異なり、電子写真特性と解像度低下抑制効果の両方を満足するアミン構造は限定されることがわかった。

そこで、われわれはこの知見をもとに解像度低下の原因である酸性物質を除去 (Acid Scavenge) する機能を持ち、かつ電子写真特性に悪影響を与えない第三級アミン系ホール輸送材料 (ドナー) をASドナーと名付け、その最適分子構造の探索をおこなった。ここでは

ASドナーの最適分子構造検討とこれを用いた有機感光体の特性に関し報告する。

2. 実験

2-1 感光体作製

一般的な機能分離型の有機感光体ドラムの上に、ASドナー、主なホール輸送を担う材料 (メインドナー) としてFig.1に示す α -フェニルスチルベン化合物、ビスフェノールZタイプ・ポリカーボネートが1 : 7 : 10 (重量比) の組成にアルミナ微粒子を添加した厚さ約5 μ mの保護層を設け、評価用FR-OPC感光体を作製した。

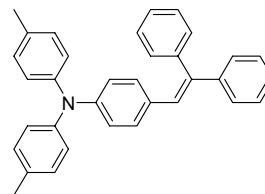


Fig.1 Structure of α -Phenylstilbene compound.

2-2 特性評価

光感度特性は自社開発のLBPシミュレータにて測定した。測定条件は、線速160mm/sec, 露光~現像時間100msec, 解像度400dpi, 除電光40 μ Wである。

酸性物質による解像度低下評価はNOxガス暴露試験装置にてNO/NO₂=40ppm/10ppm (Total 50ppm) の濃度で1日間感光体を暴露し、暴露終了直後、RICOH imagio MF2200にて画像を出力し、ライン解像力 (line/mm) の平均を出した。

ドナーの酸化電位 (E_{ox}) はポテンショスタットを用い、サイクリックボルタンメトリーにより測定した。三電極式セルを使用し、電極は作用電極と対極に白金を、参照電極には飽和カロメル電極を、また、電解液は支持電解質として過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムを含む0.1Mアセトニトリル溶液を用いた。

各ASドナーのアミン部位の静電ポテンシャル計算は、半経験的分子軌道法計算（MOPAC2000）によりおこなひ、計算手法としてPM5法を使用した。

3. 結果と考察

3-1 ASドナー分子構造

数十種類におよぶ様々な分子構造のASドナーに関して評価、解析をおこなった。アミン構造の中でもトリアルキルアミン構造は高い解像度低下抑制効果を示した⁶⁾。しかしながら、この構造をもつASドナー（Fig.2）は空气中で容易に酸化され、変質しやすいものであった。また、これらを添加したFR-OPC感光体は静電疲労にともなう電子写真特性の悪化が非常に大きかったため、トリアルキルアミン構造は開発の初期段階で検討対象外とした。このことから、物質としての安定性と良好な電荷輸送能を持たせる意味からアリールアミン構造を⁷⁾、また、解像度低下抑制機能の意味からアルキルアミン構造をASドナーの必須構造単位と考え、最適分子構造の検討をおこなった。

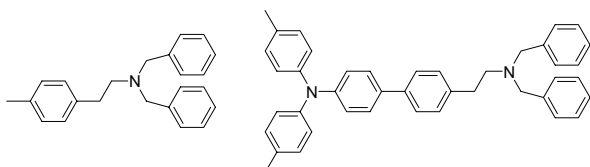


Fig.2 Example of trialkylamine derivatives.

当初は高い電荷輸送能を持たせるため分子構造中にトリアリールアミン構造を導入し⁸⁾、かつ解像度低下抑制効果のあるジアルキルアミノ基を置換させて、電荷輸送能と酸除去機能をそれぞれの構造に担わせた構造を検討した。すなわちFig.3(a)に示すような分子構造のASドナーである。これらはジアルキルアミノ基の導入により解像度低下抑制には大きな効果があったが、期待に反して光感度特性は悪い結果であった。電荷輸送能を担うアリールアミノ基と解像度低下抑制能を担うアルキルアミノ基を、一つのアミン部位が併せ持った分子構造のFig.3(b)に示すASドナーの評価から、

メインドナーとの混合系においては、高感度発現のためにはトリアリールアミン構造はASドナーの必須構造単位ではないとの見解が得られた。

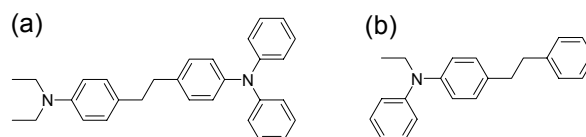


Fig.3 Example of AS donor molecular structures.

3-2 解像度低下抑制効果

Fig.4にはASドナー分子構造中のアミノ基の置換基種とNOx暴露後のライン解像力の関係を示した。ただし評価機のライン解像限界は5.6 line/mmである。

アミノ基の置換基により解像度低下抑制効果は異なり、その効果はジアルキルアミノ基>ベンジルアルキルアミノ基>ジベンジルアミノ基>アルキルアリールアミノ基>ジアリールアミノ基の順であった。

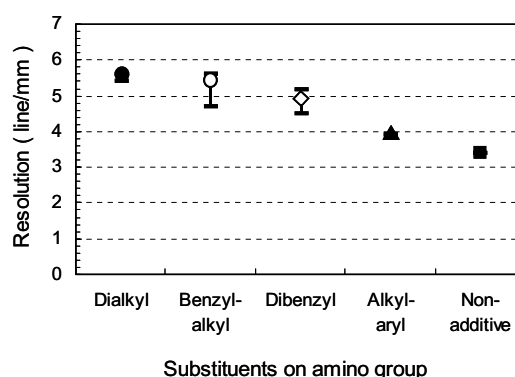


Fig.4 Relationship between resolution after NOx exposure and substituents on amino group.

この要因を解析するため半経験的分子軌道法計算により各アミン部位の静電ポテンシャル値を計算した。NOx暴露後ライン解像力との関係をFig.5に示す。

静電ポテンシャルとは簡単には「ある分子のまわりに+1価の電荷を位置させたときにその電荷が感じるポテンシャルエネルギー」のことである。この負の領域の大きさによりプロトン化エネルギー、すなわち塩基性の強弱を定性的に予測することができる。負の絶対

値が大きいほど塩基性が強い。したがってFig.5からはアミン部位の塩基性が強いものほど解像度低下抑制効果が高いことがわかる。また、先ほどの解像度低下抑制効果の順は、アミノ基の塩基性の強弱と関連づけられることがわかり、解像度低下抑制効果はアルキルアミノ基>ベンジルアミノ基>>アリールアミノ基の順序で高いといえる。

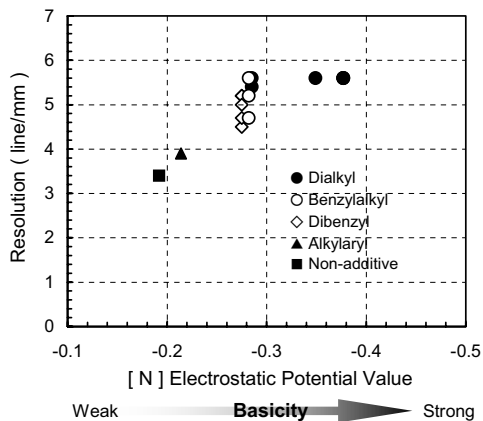


Fig.5 Plots of resolution after NO_x exposure versus calculated value of electrostatic potential at amine position.

3-3 光感度特性

Fig.6に代表的なASドナーを添加した感光体の光感度特性を示した。添加したASドナー種によりその光感度特性は大きく異なり、ほとんど光感度を示さないものも見受けられる。これはメインドナーとASドナーとの混合ホール輸送材料系で感光層を形成しているためである。ドナー混合による輸送特性の変化は多数報告されている^{9), 10)}。混合ドナーの電荷輸送性は、一方がエネルギー的なトラップサイトとして作用するとホール移動が妨げられ、副作用として感度劣化をきたす場合がある¹¹⁾。すなわち、光感度特性の悪化を防ぐためにはメインドナーとのエネルギーレベルのマッチング、言い換えればASドナーが移動ホールの深いトラップサイト形成をしないことが重要である。

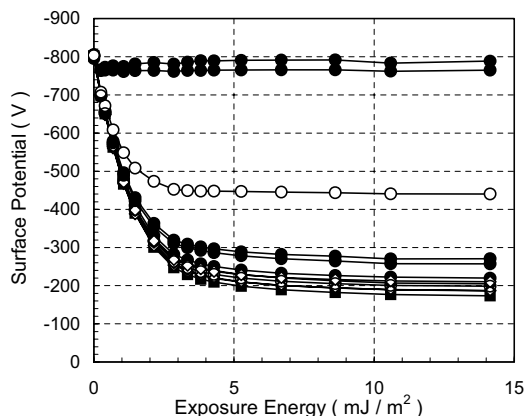


Fig.6 Photo-induced discharge curve of various organic photoreceptors including AS donor.

Fig.7には各ASドナーの酸化電位 (E_{ox}) とLBPシミュレータ特性でLD露光エネルギー4.5mJ/m²における露光後電位 (VL) との関係を示した。グラフ中の縦線はメインドナーのE_{ox}、横線はASドナー無添加感光体のVLレベルをあらわしている。

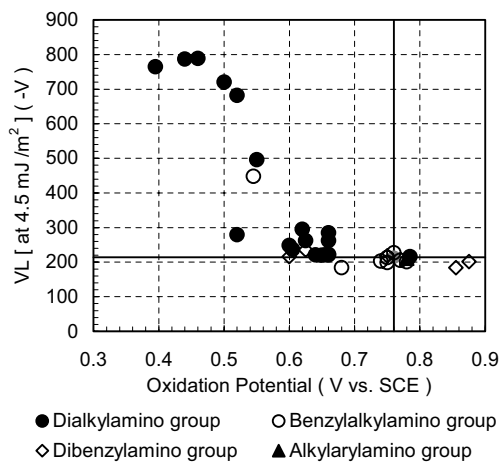


Fig.7 Relationship between AS donor oxidation potential and VL.

なお、E_{ox}はイオン化ポテンシャルと直線的な相関関係があることが確認されている¹²⁾。したがって各ASドナーのE_{ox}の関係は、HOMOエネルギーレベルと相関関係にあると考えることができる。メインドナーのE_{ox}よりも約0.2 (V) 以上小さな値のASドナー添加は光感度特性の悪化をまねくことがわかる。これは先ほ

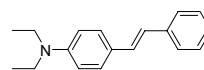
ど述べたようにASドナーがメインドナーのホールトラップとなり、ホール移動を阻害したためと考えられる。また、アミノ基の置換基の種類によりASドナーのEox値は左右される。ジアルキルアミノ基のように塩基性の強い、すなわち解像度低下抑制効果の高い基を分子構造中に有するASドナーのEox値はメインドナーの値よりも小さくなるものが多く、光感度特性を悪化させる傾向にある。このことから解像度低下抑制機能と光感度特性とはトレードオフの関係があるとみられる。

しかしながら、分子構造中にジアルキルアミノ基を有するASドナーの中にもEox値は大きく、感度特性を悪化させないものも見受けられる。これはアミノ基の置換基種以外にEox値に影響をあたえる分子構造因子があることを意味する。置換アミノ基は強いメゾメリー効果(+M効果)を有する置換基であるので、これが二重結合基や芳香環等の π 電子共役系骨格の共鳴位に置換されると分子全体のEox値は非常に小さくなることが考えられる。以下のFig.8に示した分子構造例に従いASドナーを共鳴系、非共鳴系に分類し、Fig.7と同様にそれぞれをプロットしたのがFig.9である。

置換アミノ基が π 電子共役系骨格の共鳴位に置換されていない非共鳴系のASドナーはメインドナーのエネルギーレベル近辺に散らばっており光感度にほとんど影響を与えない。一方、共鳴系のASドナーはすべてメインドナーよりも小さなEox値であり、光感度が著しく悪いものが多いことがわかる。よって、置換アミノ基と π 電子共役系骨格とが広い共鳴構造を形成しないASドナーがメインドナーとのマッチング性に優れるといえる。

ただし、これらは前記Fig.1に示したメインドナーの α -フェニルスチルベン化合物に対するASドナーのマッチング性に関するものである。メインドナーの種類、分子構造が異なる、すなわちホール輸送のエネルギーレベルが変われば当然マッチングするASドナーも変わってくる。

(a) Resonance type



(b) Non-resonance type

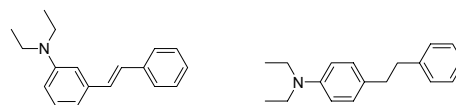


Fig.8 Example of AS donor molecular structures.

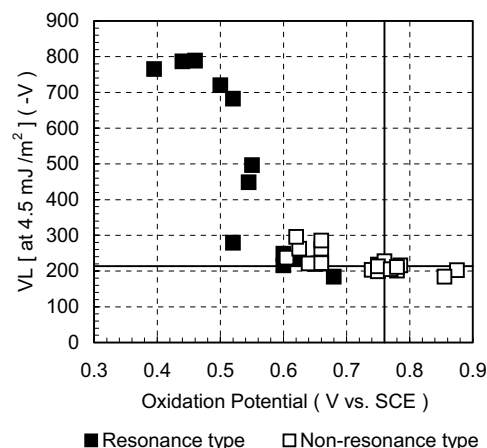


Fig.9 Comparison of resonance type and non-resonance type.

4. まとめ

検討結果から以下の知見が得られた。

ASドナーの解像度低下抑制効果はアミン部位の塩基性が強いものほど高く、アミン置換基種としてはアルキル基>ベンジル基>アリール基の順であった。一方、電子写真特性においては逆にアミン部位の塩基性が強いものほど光感度が低下する傾向であり、アルキル基<<ベンジル基<アリール基の順であった。このように解像度低下抑制効果と光感度特性はトレードオフの関係といえる。

また、混合ドナー系での感度悪化を避けるためにはメインドナーとASドナーのエネルギーレベルのマッチングが必要であり、ここで用いたメインドナーに対しては置換アミノ基と π 電子系共役骨格が広く共鳴しない構造が良好な特性を示した。

以上のように、解像度低下抑制効果と光感度特性はトレードオフの関係であるため、アミン置換基の種類、組み合わせ、更には基本骨格の最適検討をおこない、以下のASドナー分子設計指針を得た。また、Fig.10には最適ASドナー分子構造のイメージ図を示す。

ASドナーの解像度低下抑制効果と光感度特性（メソドナーとのマッチング）の両立には

- i) アミン部位の三つの置換基としてアルキル（もしくはベンジル）基、ベンジル基、及びアリアル基の組み合わせが良い。
- ii) アミン部位と π 電子共役系骨格とで広い共鳴構造を形成しない。

が重要なファクターであることがわかった。

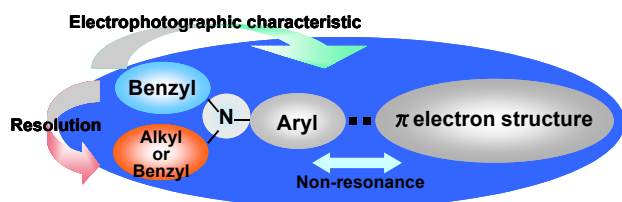


Fig.10 Image figure of optimum AS donor.

われわれはこれらの分子設計指針により、Fig.11に示すASドナーを開発し、実用化した。これにより電子写真特性を損なうことなく従来に比べて酸性物質による解像度低下を抑制することに成功し、FR-OPC感光体の大幅な信頼性向上を実現した。このFR-OPC感光体はデジタルフルカラー複合機RICOH imagio MP C2500、およびその後のシリーズ機に搭載されている。

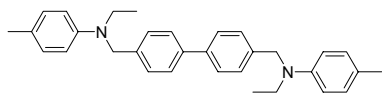


Fig.11 AS donor used practically.

参考文献

- 1) 伊丹明彦, その他: 超高耐久感光体 (メガ OPC) の開発, KONICA TECHNICAL REPORT, 14, (2001), pp.43-46.

- 2) D. S. Weiss : Surface Injection in Corona-Charge Molecularly Doped Polymer Films, J. Imag. Sci. Technol., 34, (1990), pp.132-135.
- 3) 小林稔幸, その他: 有機光導電体の解像度低下機構, Japan Hardcopy '94 論文集, (1994), pp.237-240.
- 4) S. Nohsho, et al. : A High-Endurance Organic Photoreceptor Having a Filler-Reinforced Layer, Proceeding of NIP22 : International Conference on Digital Printing Technologies (Denver, Colorado, USA), (2006), pp.4-7.
- 5) 伊丹明彦, 桑原美詠子: OPC の解像度に及ぼす窒素酸化物の影響, KONICA TECHNICAL REPORT, 13, (2000), pp.37-40.
- 6) 田中裕二, 島田知幸, 池上孝彰: コンビナトリアルケミストリー手法を用いた OPC 酸化防止剤の開発, Japan Hardcopy 2003 論文集, (2003), pp.173-176.
- 7) 高橋隆一, 舛林成和, 横山正明: 有機光導電体材料におけるキャリア輸送能向上のための分子設計, 電子写真学会誌, 25, (1986), pp.236-242.
- 8) 吉川雅夫, 橋本充: 含アミン化合物の移動度測定, 電子情報通信学会技術研究報告, 89, (1989), pp.55-59.
- 9) D. M. Pai, J. F. Yanus and M. Stolka : Trap-Controlled Hopping Transport, J. Phys. Chem., 88, (1984), pp.4714-4717.
- 10) 金光義彦: 光導電性ポリマーのキャリア輸送, 電子写真学会誌, 32, (1993), pp.60-71.
- 11) 藤野正家, 三川礼, 横山正明: 光導電性ポリマーにおけるキャリア輸送, 電子写真学会誌, 23, (1984), pp.86-100.
- 12) T. Shimada, et al. : Electron-Transfer Process in Layered Photoreceptors Containing Azo Compounds, Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, (2000), pp.785-793.