

スチリルトリフェニルアミン誘導体 CTMを用いたOPCの耐久性

The Durability of OPC Using Styryl-triphenylamine Derivatives as CTM

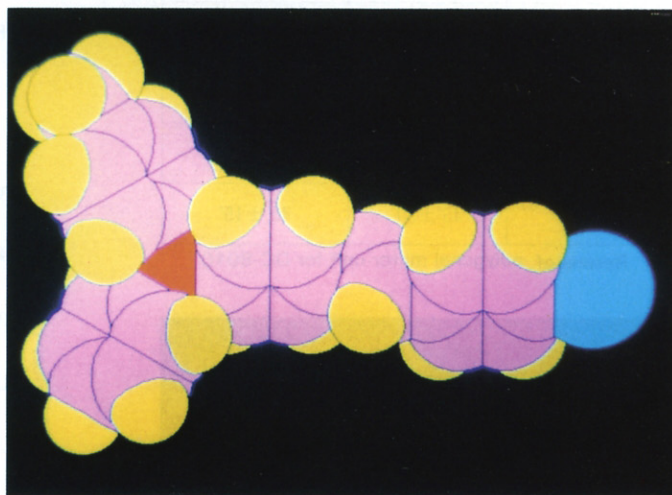
竹内茂樹

平野 明

藤巻義英

事務機器事業本部

サプライ生産事業部 技術部



Abstract:

Recently, OPCs have been used in electrophotographic printers as well as plain paper copiers. But, despite their importance, the mechanism of the deterioration of their photosensitivity is not well understood. We investigated the ozone degradation mechanism of OPC photosensitivity using a styryl-triphenylamine derivative as CTM. In this, we studied the decomposition of CTM by ozone and the influence of the decomposition products upon photosensitivity in connection with hole traps. We found that the ionization potential of the triphenylamine aldehyde derivative produced by ozone exposure was smaller than that of CTM, and that it therefore deteriorated the photosensitivity of the OPC. Moreover, we observed a change in the TOF spectra by the addition of the triphenylamine aldehyde derivative to the CTL. Through this study, we developed a novel approach to the determination of substituents for high-durability CTMs.

Takenouchi, Shigeki

Hirano, Akira

Fujimaki, Yoshihide

Technology Department

Supplies Production Division

Business Machines Headquarters

1

まえがき

近年、OPCは静電乾式普通紙複写機（PPC）のみならずレーザープリンターにも用いられるようになり、その応用範囲はますます拡がりつつある。コニカでも1984年にU-Bix1200複写機でOPCを採用して以来、OPCはPPCのみならずレーザープリンターやデジタル複写機にまで使われるようになってきた。

このような流れの中でOPCの耐久性向上は高感度化と並んでOPCを開発する上で重要な課題であるにもかかわらず、未だに解決されずに残されている部分が少なくない。特に、繰り返しコピーを行った場合に生じる感度低下、残留電位上昇は正規現像で地カブリとなって現れOPCの寿命を決定する重要な因子となっているが、その劣化機構の詳細については十分に解明されていない。現在までに感光体通過電流、光、あるいはコロナ帯電で発生するオゾンなどの活性物質の曝露による電気特性の劣化の重要性が認識されるようになり、この問題への対策として劣化防止剤の添加による耐久性向上がある程度成功を取めている^{1,2}。しかし劣化防止剤の機能は、本来、自らがオゾンなどの活性物質と優先的に反応もしくは吸着し、他の物質を守ることにあるため、劣化防止剤がひとたび使い尽くされれば、その時点で劣化防止効果は消失してしまう³という欠点がある。そこで更なる高耐久化のためには劣化しにくいOPC素材の選択は不可欠であり、そのためにはOPCの劣化機構についての知見をOPCの設計に反映させていかなければならない。

ここでは重要性が特に注目されているオゾンによる劣化に焦点を絞り、スチリルトリフェニルアミン誘導体をCTMとしたOPCの感度劣化機構について検討した結果を報告する。更にオゾン分解生成物の感度、残留電位への影響をホールトラップと結びつけて論じ、CTL中のホール輸送過程への影響についても言及する。

2

実験

2.1 材料と試料の作製

電子写真特性の評価に用いたOPCの層構成を図1に示す。Al基体またはAl蒸着されたPETベース上に塩化ビニル酢酸ビニル系共重合樹脂を下引層（UCL）として乾燥膜厚 $0.1\mu\text{m}$ に塗工した。次に4,10-ジブロムアンスアンスロンをポリカーボネート樹脂の溶液中に分散した液を用いてCGLを $1\mu\text{m}$ 厚に塗工した。更にTable.1に示したCTMとポリカーボネート樹脂とを溶媒に溶解し、この溶液を用いてCTLを $20\mu\text{m}$ 厚に塗工した。最後に残留溶媒を除くために 90°C で1時間乾燥を施した。またCTL中の不純物の電子写真特性への影響を調べるためにTable.2に示した物

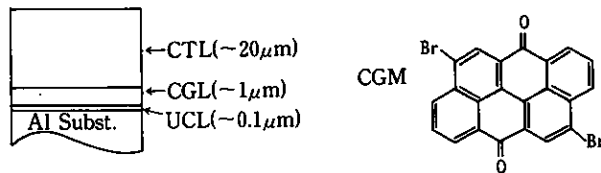


Fig. 1 The fabrication of OPC

Table 1 Styryl-triphenylamine derivatives

	R ₁	R ₂	I _p (eV)
CTM1	4-OCH ₃	4-OCH ₃	5.42
CTM2	4-OCH ₃	3, 5-diCH ₃	5.45
CTM3	4-CH ₃	4-CH ₃	5.45
CTM4	4-CH ₃	3, 5-diCH ₃	5.51
CTM5	4-OCH ₃	4-Cl	5.55
CTM6	4-CH ₃	4-Cl	5.60

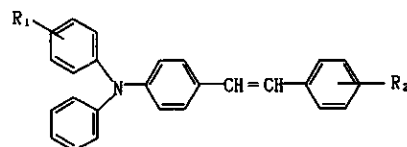


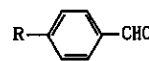
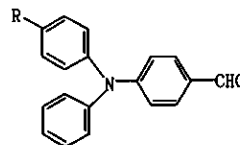
Table 2 Aldehyde substituted products

R	I _p (eV)
-H	5.35
-CH ₃	5.30
-OCH ₃	5.28

R	I _p (eV)
-Cl	~6.0
-CH ₃	~5.80

(a) Triphenylamine aldehyde substituted products (TPAA)

(b) Benzaldehyde substituted products (BA)



質を適宜CTL塗布液中に添加して感光体を作製した。

TOF (time-of-flight) 測定用の試料はスライドガラス上にAl電極、CGLとしてSeを順次蒸着したのち、CTLを約 $10\mu\text{m}$ 厚に塗工し、最後にAu電極を半透明に蒸着して作製した。CTLは感光体試料と同一の組成で作製した。

2.2 評価及び測定法

Table.1、2に示したイオン化ポテンシャル I_p は表面分析装置AC-1(理研計器株式会社)にて測定した。Table.1に示すように、電子供与性の $-\text{CH}_3$ 基、 $-\text{OCH}_3$ 基の置換によって I_p は減少し、電子吸引性の $-\text{Cl}$ 基では I_p は増大する傾向があり、ほぼハメット則に従っている。このように分子骨格を変えることなく置換基によって I_p を変化させることができるので、各種のCGMの I_p に合わせてCTMの I_p を選べば、帯電能と感度ともに満足できるOPCを構成することが可能となる。そのため、置換基修飾によりスチリルトリフェニルアミン誘導体CTMは同一骨格であっても

幅広い適用範囲を持つと考えることができる。

OPCの感度についてはU-Bix1550複写機(コニカ株式会社)の現像位置に表面電位計のプロープを設置して評価した。この場合、OPCの初期帯電電位600Vを100Vにまで減衰させるのに必要な露光量 $E_{\text{照}}$ を測定して、感度の評価とした。

ホールドリフト移動度 μ は過渡光電流を測定する通常のTOF測定法によって求めた。試料はTOF波形測定時には一定の電圧に保たれ、パルス光により生じたキャリアシートの先頭は一定の電場の中でドリフト移動する。励起光源としてはパルス幅2.4nsの N_2 レーザーLA02(JOBIN-YVON社)を用いた。励起光は試料のAu電極側から入射し、TOF信号である過渡光電流は抵抗Rによって電圧に変換され、この電圧をオシロスコープで観測した。抵抗Rはキャリア走行時間 t_f が測定系のRC時定数より充分長くなるように選び、過渡光電流がキャリア移動状態に直接対応するようにした。

また、UV及び可視光吸収測定には自記分光光度計330型(株式会社日立製作所)を用い、IRスペクトル測定にはSX-5赤外吸収測定装置(Nicolet社)を用いた。

3

結果及び考察

3.1 感度劣化の要因

まずオゾンが感度劣化に及ぼす影響を調べるため、Table.1に示したCTM6を使ったOPCで、機内オゾン濃度を変化させたときに光減衰曲線(PIDC)を測定した。オゾン曝露を充分行うために繰り返しコピーを5000回行い、初期のPIDCと比較して感度劣化の傾向を調べた。Fig.2に示すようにオゾン濃度を増加させるとPIDCの低電位の放電効率が減少し、感度低下が顕著になる。逆に、コロナ帯電電流など他の条件を全く同一として排風条件のみによってオゾン濃度1ppmまで低減すると、殆ど感度劣化は認められない。このようにオゾン濃度と感度劣化には相関

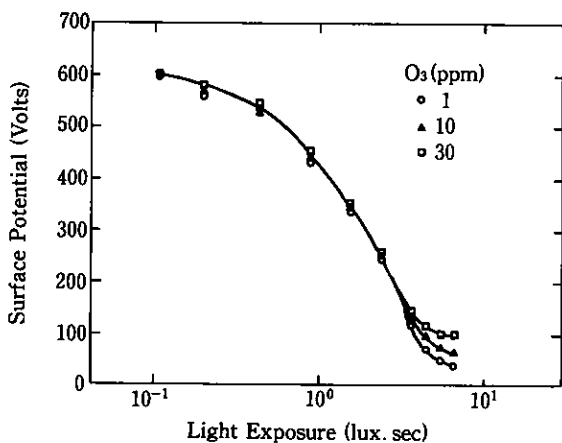


Fig.2 The effect of ozone-exposure on PIDC

があり、オゾン OPC周辺から除去すると感度劣化はなくなることから、コロナ帯電によって発生するオゾンが感度劣化の支配因子となっていると考えられる。

更にCTLを0.2 μ m厚に塗工して、オゾン曝露によるCTMの吸収スペクトルの変化を測定した。Fig.3に示すようにオゾン曝露時間が増加すると、CTMの吸収ピークの高さが減少する。吸収のピークの高さはCTMの濃度に比例するため、この結果はオゾン曝露によってCTMが分解消失していることを示している。

以上の結果の他にCGMである4,10-ジブROMアンスアンシロンはオゾン曝露に対して堅牢であることを考え併せると、スチリルトリフェニルアミン誘導体CTMを用いたOPCの感度劣化はコロナ帯電によって発生するオゾンによるCTM分解に起因すると考えられる。

3.2 オゾン分解生成物の感度への影響

古くから、オゾンは不飽和炭化水素との反応において親電子試薬として作用し、電子密度の高いC=C二重結合を攻撃することが知られており、特にオレフィンとオゾンとの反応はCriegee機構⁴⁾として有名である。また芳香族アミン化合物であるp-フェニレンジアミン類などは高分子のオゾン劣化防止剤として使用されるほどオゾンとの反応性が高いが、アミノ基に置換する芳香環が増加するとその反応性は著しく低下する傾向を示すことが指摘されており、更にトリフェニルアミン置換体は電極酸化されても、そのカチオンラジカルはかなり安定であること

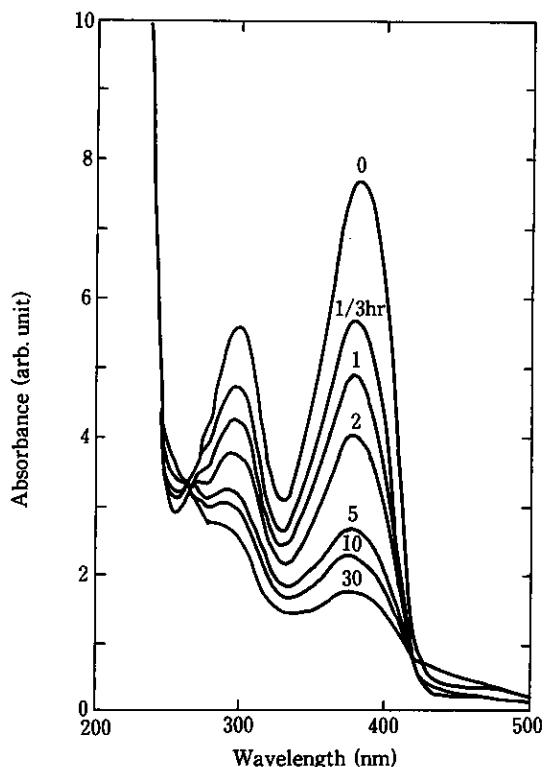


Fig.3 The change of the absorbance by ozone exposure CTM6 was used. sample thickness: 0.2 μ m. ozone concentration: 100ppm.

が調べられている。このことはスチリルトリフェニルアミン誘導体のトリフェニルアミン部分は、窒素原子を有しその電子密度は高くなっているにもかかわらず、酸化反応に対してかなり安定であり、オゾンによる分解はスチリル部分で発生している可能性を示唆している。

そこでCTMのオゾン分解反応がどのように進行しているのか把握するため、オゾン曝露前後でIRスペクトルを測定し、CTM分子のオゾンとの反応部位の同定を行った。Fig.4に示すようにオゾン曝露前後でIRスペクトルは変化し、 960cm^{-1} の $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の吸収の減少と 1650cm^{-1} 付近の $\text{C}=\text{O}$ の吸収の増加が認められた。

この結果はCTMのオゾン分解がFig.5のように進行し、CTM分子のスチリル部分が開裂されていることを示し、その結果、トリフェニルアミン置換体 (TPAA) とベンズアルデヒド置換体 (BA) が生成することを示している。

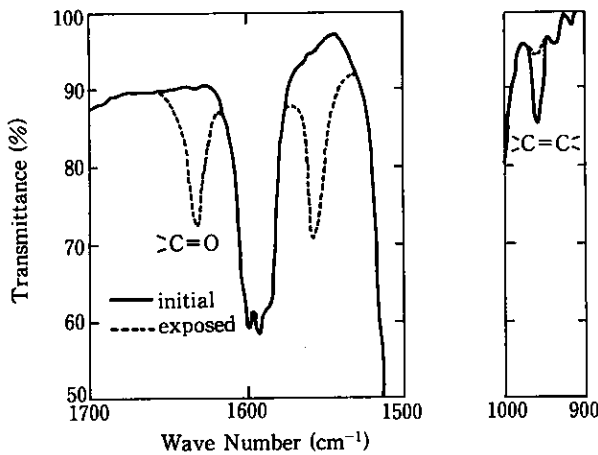


Fig.4 The change of IR spectra by ozone exposure, ozone concentration: 100ppm, exposure time: 1hr

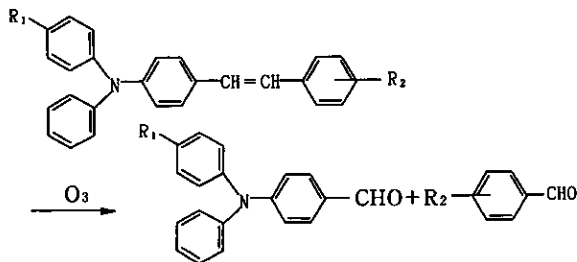


Fig.5 The reaction scheme of ozone decomposition of CTM

CTMのオゾン分解が感度に影響を及ぼす要因としてCTMがオゾン分解しCTL中のCTM濃度が減少してホールの輸送能の低下する要素とCTMのオゾン分解生成物がホール輸送能に変化をもたらす要素の2つが挙げられる。

複写機の中でOPCが使われる場合、オゾン濃度は最高30ppm程度、10000コピーを行ったときにはその曝露時間は20時間程度である。この条件下でのオゾン曝露によるCTMの吸収スペクトルの変化から $20\mu\text{m}$ 厚のCTL中のCTM

濃度を予想するとたかだか数%である。しかし、この程度のCTM濃度の減少ではFig.1に示したようなPIDCでの低電位側の放電効率の減少は認められない。このことから、CTMのオゾン分解による感度の減少はCTMの濃度の減少に基づくものではなく、オゾン分解生成物に起因すると推論できる。

そこでオゾン分解生成物の感度への影響を調べるためFig.5及びTable.2に示したTPAAとBAをCTLに添加して感度の測定を行った。

始めにBAの影響を調べるためCTL中にCTMに対してBAを2%添加して感光体試料を作製し、その感度を測定した。Table.3に示すようにBAは感度に対して全く影響を及ぼさなかった。このためオゾン曝露によってCTL中にBAが生成されても感度が減少することはない、BAが感度劣化の要因となっていないと考えることができる。

Table 3 The effect of the benzaldehyde substituents (BA) on the photosensitivity

CTM		substituents of benzaldehyde R	sensitivity E_{90}^{90} (lux sec)
R ₁	R ₂		
4-OCH ₃	4-OCH ₃	no additive	3.8
		CH ₃	3.8
		Cl	3.8
4-CH ₃	4-CH ₃	no additive	3.9
		CH ₃	3.9
		Cl	3.9
4-CH ₃	3,5-diCH ₃	no additive	3.9
		CH ₃	3.9
		Cl	3.9
4-CH ₃	4-Cl	no additive	4.0
		CH ₃	4.0
		Cl	4.0

次にTPAAをCTLに添加して、その感度への影響を調べた。添加したTPAAはCTMのオゾン分解反応がFig.5に示したスキームに従ったときに生成するTPAAとした。またこのTPAAを添加しない場合、CGLを同一処方としても I_p が大きいCTMほど E_{90}^{90} は増加する傾向を示した。これはCTMの I_p が増加するとCGLからCTLへのキャリア注入効率が低下するためと考えられる。そこでCTM間のTPAA添加効果を比較するため、TPAAを添加した場合の E_{90}^{90} (add) と無添加時の E_{90}^{90} の比をとってプロットした(Fig.6)。その結果、BAを添加した場合は異なりTPAAの添加は無添加時に比べて感度低下を引き起こし、更にCTMと添加物であるTPAAのイオン化ポテンシャル差

$$\Delta I_p = I_{p\text{CTM}} - I_{p\text{add}} \quad \dots (1)$$

が増加すると、感度の低下へのTPAA添加効果が顕著になる傾向を示した。ここで $I_{p\text{CTM}}$ はCTMのイオン化ポテンシャル、 $I_{p\text{add}}$ は添加物のイオン化ポテンシャルを表す。

これらの結果はCTMと添加物の I_p の関係とホールトラ

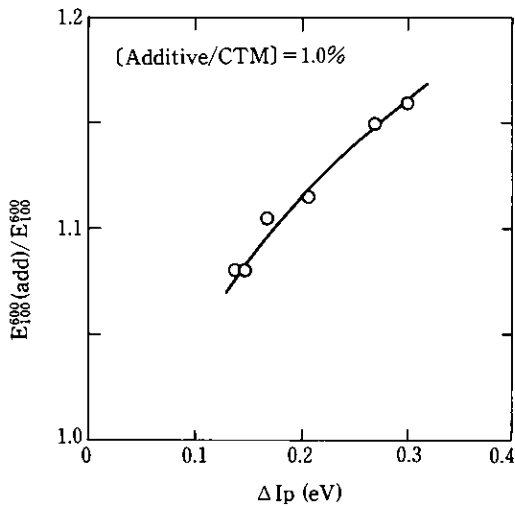


Fig. 6 The effect of the addition of TPAA
 E_{1000}^{add} : added TPAA to CTL
 E_{1000}^{not} : not added

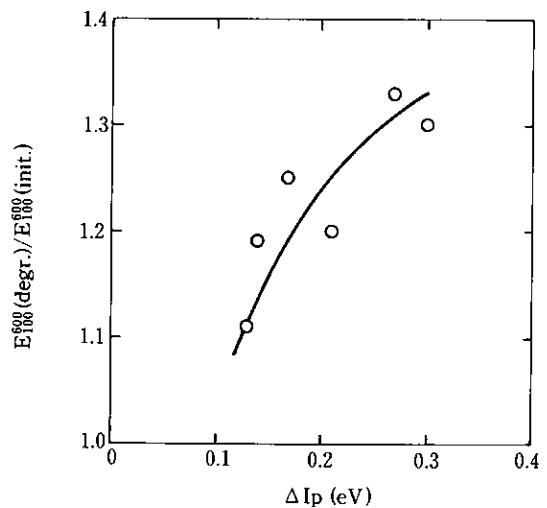
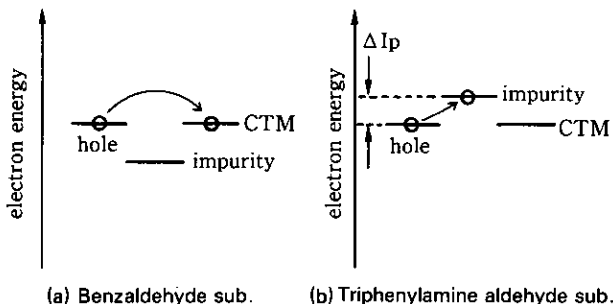


Fig. 8 Relation between the degradation of photosensitivity and ΔI_p



(a) Benzaldehyde sub. (b) Triphenylamine aldehyde sub.
 Fig. 7 The schematic diagram of hole trap mechanism

7, 18, 19) ップを結びつけると説明できる。Table.1, 2 からわかるようにBAの I_p はCTMの I_p より大きいため、BAはCTM間を移動するホールに対しては、トラップとして機能しないと考えることができる (Fig.7)。しかしTPAAの I_p はCTMの I_p より小さいため、TPAAはホールトラップとして作用し、更に ΔI_p が増加するとTPAAのトラップ作用は増加すると考えることができる。この考えはFig.6に示した実験結果と一致した傾向になっている。

実際にTable.1に示した置換基を変化させた6種類のCTMを用いたOPC試料にて10000コピー行い、感度劣化の相違を調べた。CTMとオゾン分解によって生成されるTPAAの I_p の差である ΔI_p と感度劣化との相関を調べると、Fig.8に示すように、ほぼFig.6と同様の傾向を示し、 ΔI_p が感度劣化量を支配することがわかる。更にオゾン曝露時の吸収スペクトルの変化からCTMの分解量を推定するとCTMの置換基による相違は数%の誤差範囲で一致し、置換基によってCTMのオゾン分解量は殆ど影響受けないと考えられる。そのため、置換基による感度劣化の相違はオゾンによるTPAA分解量の違いによるものではなく、CTMとTPAAのイオン化ポテンシャル差 ΔI_p の違いに基づくものであると考えられる。

3.3 CTL輸送過程への不純物の影響

CTLのキャリア輸送過程への不純物添加の影響は高分子バインダー中にCTMを入れた系で研究されており、G.Pfister⁷⁾たちはNIPCへのTPA添加によるホールドリフト移動度 μ の低下を指摘し、D.M.Pai⁸⁾たちはPVKへのTPD添加による μ の低下を指摘している。更にH.-J.Yuh⁹⁾たちはTPDへのPPR添加による μ の低下とそれに伴うガウス型伝導から分散型伝導への転移に起因するTOF波型の変化を報告している。これらの系で共通することは不純物の I_p がCTMの I_p より小さくホールトラップとして機能していることである。この点は我々の系でオゾン分解生成物が感度低下させる場合と同一の原理に基づくものと考えられる。

そこでTOF測定によってホールトラップのCTL輸送過程への影響を検討した。更に、 μ の活性化エネルギーはホールトラップのエネルギー準位と直接対応づけることが可能であり、不純物がホールトラップとして機能している確かな根拠となり得る。またTOF測定はキャリア移動の様子について知見を得ることが可能であるという利点を有する。

そこで、TPAAがCTLに添加されたときのTOF波型の変化について検討し、活性化エネルギーの測定を行った。

Fig.9に ΔI_p が0.14eVのCTM1の場合と0.30eVのCTM6の場合の結果を示す。TOF波型の折れ曲がりにはキャリア走行時間 t_r を表し、 μ は

$$\mu = \frac{d^2}{V t_r} \quad \dots (2)$$

で与えられる。ここでdはCTL膜厚、VはCTL印加電圧である。またTOF測定用試料を作製したときと同一の組成のCTLで感光体を作製し、その残留電位 V_R を Fig.10 に示した。

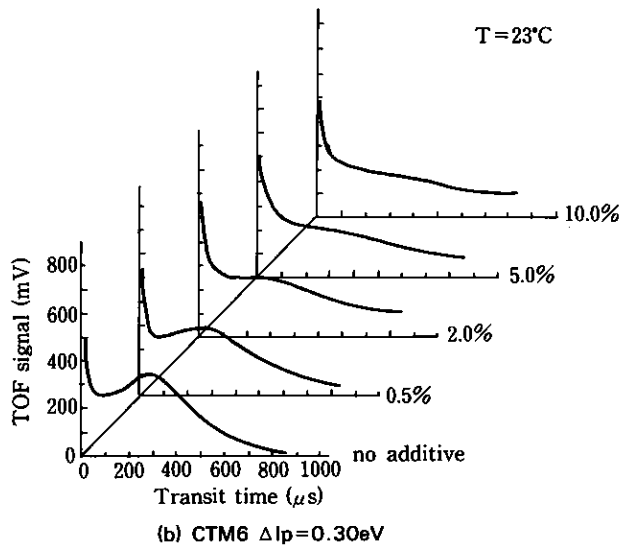
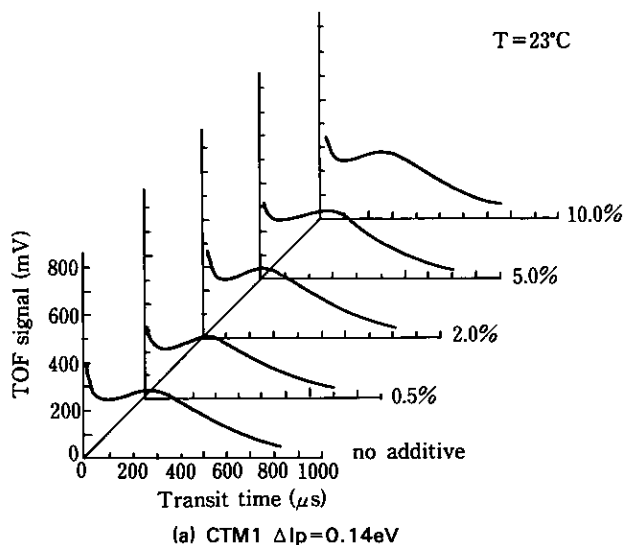


Fig.9 The change of TOF spectra by the addition of TPAA

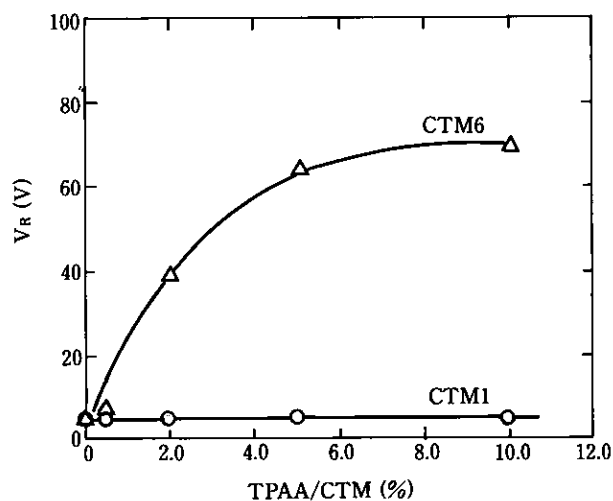


Fig.10 The influence of TPAA on residual potential

ΔI_p が0.14eVの場合はTOF波型と V_R の両者ともTPAAを添加しても殆ど変化を示さなかったのに対して、 ΔI_p が0.30eVの場合にはTOF波型は無添加時の矩形に近い波型からTPAA10%添加時のTOF波型の折れ曲がり方が殆ど認められないものに変化していった。また V_R もTPAA添加によって増加する傾向はCTM6では認められたが、CTM1では認められなかった。これは ΔI_p が0.14eVではTPAAを添加してもCTLのホール輸送過程には殆ど影響を及ぼさないのに対し、 ΔI_p が0.30eVではTPAAの添加によってそれがホールトラップとして働き、添加量を増加するにつれてガウス型伝導から分散型伝導に移っていくことを如実に示している。

更にFig.11に示すように ΔI_p が0.14eVではTPAAを添加しても測定した電場および温度範囲内では μ およびその活性化エネルギーに殆ど変化が認められないのに対して、 ΔI_p が0.30eVではTPAA添加によって低温側での μ の低

下と活性化エネルギーの増加が認められた。これは ΔI_p が0.14eVではTPAAはトラップとして働かないのに対して ΔI_p が0.30eVではTPAAはトラップとして機能していることを示している。

不純物がトラップとして作用する場合、 μ の活性化エネルギー $\Delta\phi_{add}$ は

$$\Delta\phi_{add} = \Delta\phi_0 + \Delta I_p \quad \dots (3)$$

で表されると推測できる。ただし $\Delta\phi_0$ は無添加時の活性化エネルギーを表す。TPAA添加によるトラップ効果が顕著に認められるCTM6では $\Delta\phi_{add}$ の実験値は0.65eV程度であるのに対して、計算では $\Delta\phi_0$ は0.28eV、 ΔI_p は0.30eVより $\Delta\phi_{add}$ は0.58eVと概算される。これは実験誤差を考えるとかなり近い値を示していると考えられる。しかしCTM1では(3)式に示すような関係は成り立たず、 ΔI_p が0.14eVあるにもかかわらず、その影響は殆ど認められなかった。これは ΔI_p が0.14eV程度まで小さくなると、ホールトラップ中にホールが捕獲されている時間の総和がCTM間をホッピング移動する時間より充分短いため、トラップの影響がみとめられないと解釈できる。CTM6でもFig.11に示したように高温側では μ の活性化エネルギーへのTPAA添加効果が消失する傾向が認められ、CTM6でも温度と電場によって強くホールを活性化すればトラップの影響が消失することを示唆している。逆にCTM1では低温に冷却あるいは非常に弱い電場条件でしかトラップの効果は出現せず、実際の複写機の中で使われるOPCの条件を考えると無視できる範囲にあると考えられる。

3.4 高耐久CTMの分子設計の考え方

OPCを設計する上でCGM、CTMの素材の選択は重要な要素である。この場合、分子骨格を変えずに置換基導入による化学修飾でCGM、CTMの I_p の適合を図ることは常套手段となっている。しかしCGMに置換基導入すると

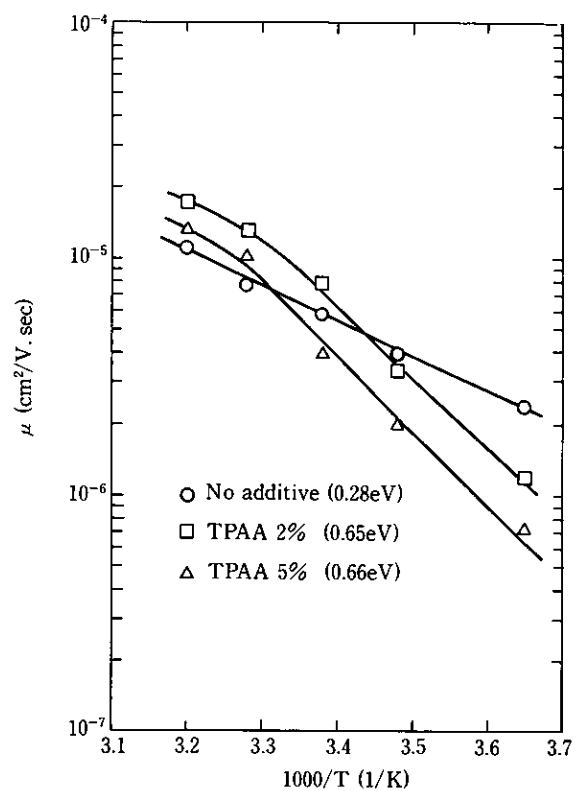
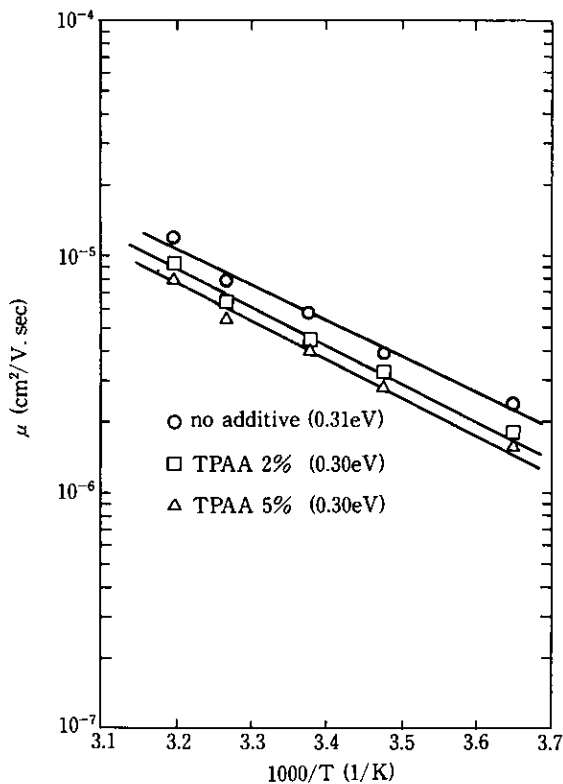


Fig. 11 The effect of TPAA addition on temperature dependence of μ . Applied electric field = 2.0×10^5 V/cm. Activation energies are shown in parentheses.

吸収域や光応答特性などに変化が生じ、感色性や感度に大きな影響を及ぼす場合が殆どであるため、実用上望ましいCGMはほぼ一意的に決められ、選択の余地は少ない。それに対しCGMの I_p に適合するようにCTMの置換基を選択してもCTLの輸送能を損なうことはなく、実際のOPCの処方設計でもCGMを決定したのち適切なCTMを選択する場合が殆どである。しかしOPCの高耐久化を図るためにはこのCTM選択時に耐久性のあるCTMを採用することが重要である。

オゾン分解に対してCTMの高耐久化を図るためには、CTMのオゾンに対する反応性を低減させる方法とオゾン分解生成物がCTLの輸送能に影響しないようにあらかじめCTMを設計しておく方法の二つが考えられる。しかし分子の反応性は分子の構造や分子内の電荷密度分布などと密接に関係しているため、高いキャリア輸送能を保持しつつ反応性を低減させることはかなり難しく、新たにCTMの分子設計に取り組まざるを得ない。

それに比べて後者は置換基の付加位置の選定により達成することができる。例えばスチリルトリフェニルアミン誘導体CTMの場合、3.3で述べたようにCTMとTPAAの ΔI_p を0.14eV程度にまで低減するとTPAAのホールトラップ機能は実質上殆ど生じなくなるため、この条件を満たせばCTMの耐久性向上を図ることができると予想される。そこで、CTMがTPAAとBAに分解しても、TPAA

の I_p が大きくなるように例えばTable.1に示した R_1, R_2 に置換基を導入し、CTMの I_p をCGMに適合させるようにCTMを設計するのが耐久性向上のためには望ましい。このように置換基およびその付加位置を選定することは分子骨格を変更することに比べれば容易で、このため同一骨格のCTMについての知見をそのまま生かして耐久性向上が図れる点に大きなメリットがある。

実際に、CTM1を用いた感光体ではLD対応CGMと組み合わせると10万サイクルにわたって露光部電位の変動が20V以内に収まり、CTM6の場合の50Vに比べて大きく改善されることを確認しており、この考えの正当性を支持している。

4

むすび

スチリルトリフェニルアミン誘導体CTMを用いたOPCのオゾンによる感度劣化について要因解析を行い、CTMより I_p の小さいオゾン分解生成物が感度劣化を引き起こし、更にこの分解生成物はCTLでのホール輸送過程においてトラップ機能を持つことを示した。更に、CTMと分解生成物の I_p の差 ΔI_p が小さい場合はトラップ作用は殆どなくなり、分解生成物がトラップ作用を有さないように置換基およびその付加位置の設定による高耐久CTMの設計の可能性を示した。

謝辞

本実験を行うに際し、素材の合成をして頂いた安部直人氏、光井昭造氏に感謝致します。また、吸収スペクトル及び感光体表面電位の測定を行った齊藤しおり氏に感謝致します。

●参考文献

- 1) 電子写真学会編 電子写真技術の基礎と応用 445 コロナ社(1988)
- 2) 江藤嘉彦他 電子写真学会第59回研究討論会(1987)
- 3) 村上謙吉 日本ゴム協会誌 49.350(1976)
A. Kaeriyama et. al., Die Makromol. Chem. 175.3011(1974)
J. R. Shelton and W. L. Cox, Rubber Chem. Tech. 26.632.643(1953)
- 4) R. Criegee et. al., Chem. Ber. 87.766(1954)
- 5) I. Williams, Ind. Eng. Chem. 18.367(1926)
- 6) E.T.Seo et. al., J. Am. Chem. Soc. 88.3498(1966)
- 7) G. Pfister et. al., Phys. Rev. Lett. 37.1360(1976)
- 8) D.M. Pai et. al., J. Phys. Chem. 88.4714(1984)
- 9) H.-J. Yuh et. al., Phil. Mag. Lett. 55.277(1987)