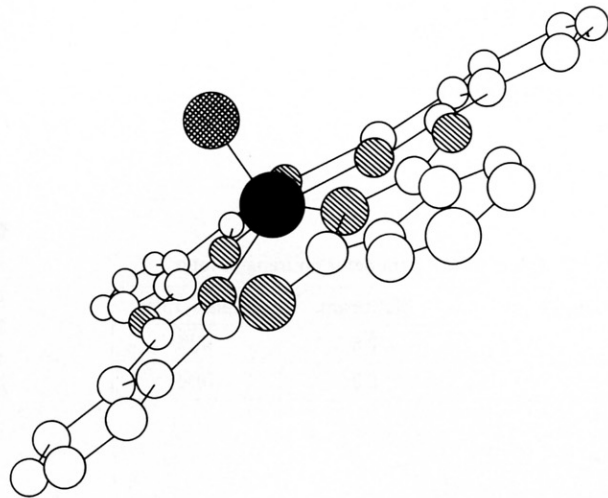


チタニルフタロシアニンの 新規結晶型と電子写真特性

A New Charge Generation Material for Organic Photoconductors: Y-form Titanylphthalocyanine

渡辺一雅
木下 昭
広瀬尚弘
伊丹明彦
事務機器事業本部
サプライ生産事業部
技術部



Abstract:

Recently, the demand for organic photoconductors(OPC) for laser diodes has increased with the spread of laser-beam printers and digital copiers. Many dyestuffs have been studied as possible charge generation materials for these OPC.

We researched titanylphthalocyanine(TiOPc) and found a new crystal form Y, that has high sensitivity to near-infrared radiation. In its X-ray diffraction pattern, Y-form TiOPc is characterized by two peaks 9.6° and 27.2° . The OPC employing this crystal has a sensitivity of $400\text{Vcm}^2/\text{erg}$ and its photoinjection efficiency is 0.82at 780nm.

The high sensitivity of the Y-form TiOPc is apparently caused by the molecular stacking of its J-aggregations. To synthesize TiOPc, we used a new method of synthesis with 1,3-diiminoisoindoline and titanium (IV) alkoxide. We avoided using titanium (IV) chloride, which is generally used, because it produces chloro-substituted TiOPc as a by-product, which interferes with the formation of J-aggregation and causes a loss of sensitivity.

Watanabe, Kazumasa
Kinoshita, Akira
Hirose, Naohiro
Itami, Akihiko
Technology Department
Supplies Production Division
Business Machines Headquarters

1

まえがき

近年、情報化社会の発展にともない、レーザープリンターやデジタルコピーへの需要が高まっている。これらの光源には半導体レーザー（発振波長780nm~800nm）が用いられるが、それに対応する感光体として、従来のSe系無機感光体では対応困難である事から、長波長部に感光域をもつOPCが切望されてきている。

一方、青色の顔料として知られるフタロシアニン¹⁾は1907年にBraunらによって偶然発見され、その後、構造決定など、幾多の研究を経て、1935年にはICIによって銅フタロシアニン²⁾が市場に出された。以来、耐候性堅牢な顔料としてインク、ポリマーへの練り込みなどに用いられ、日本での生産高も年間約12000tと全アゾ染料に匹敵するまでに至っている。

フタロシアニン類はその光電特性が古くより、知られていたが、1964年に至り、分散された顔料の状態³⁾で、電

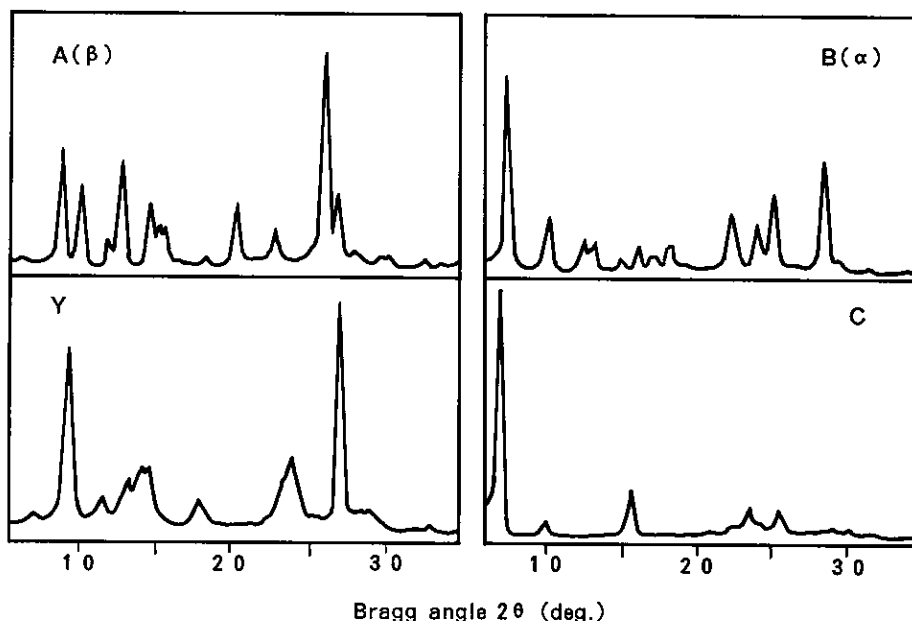


Fig.1 TiOPc polymorph X-ray diffraction patterns

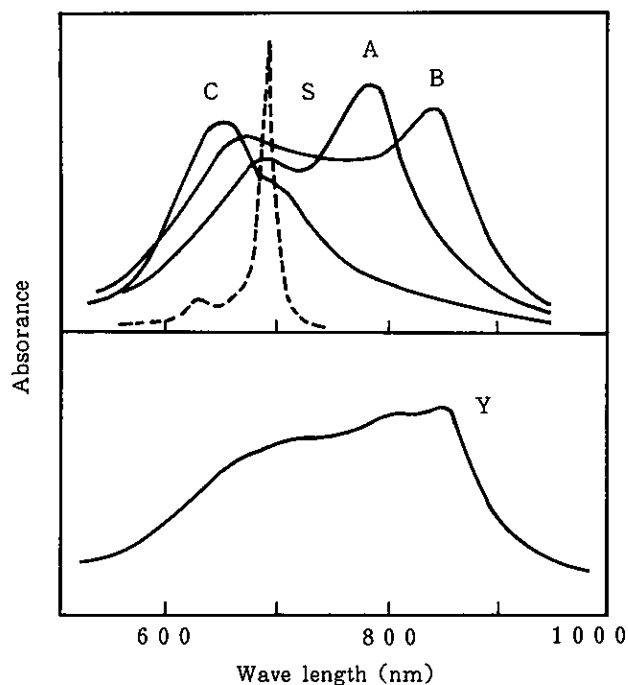


Fig.2 TiOPc absorption spectra

子写真用感光体として優れた性質をしめすことが発表された³⁾。その後、無金属フタロシアニンX型³⁾、 ϵ 型⁴⁾、銅フタロシアニン ϵ 型など、様々なものが発表されている。我々はその中で、チタニルフタロシアニンに注目して検討を進め、Y型という新規結晶型を得た。

これで感光体を作成したところ、0.82と言う極めて高い光量子効率を示した。これらの結果はすでに幾つかの学会⁶⁾で報告済みであるがここにその概要を記す。

2

TiOPc素材

2.1 結晶型

……チタニルフタロシアニン概要……

チタニルフタロシアニンを電子写真感光体に使うことは各社ですでに検討されており、現在までにA、B、C型、無定型、および、それらの混合型⁷⁾が発表されている⁸⁾。我々が追試して得たそれら結晶型と今回開発したY型結晶¹⁰⁾のX線回折図をFig.1に示す。また、それぞれの顔料を分散して得た膜の分光吸収スペクトルと比較のためクロロナフタレン溶液中の吸収スペクトル(S)をFig.2に、そして

下引層のない感光体を作成し帯電後、白色露光して測定した電子写真特性をTable 1に示す。

Y型結晶は $2\theta=9.6^\circ$ と 27.2° に大きなピークを持つことが特徴である。そして、LEDから、半導体レーザーに対応する780nm~820nmにかけて十分な分光吸収をもち、電子写真特性は他の結晶型に比して、特にその感度が著しく優れている。

Table 1 Crystal-Forms and Electrophotographic properties of TiOPc Photoreceptor without Undercoating

Crystal form	Dark-Decay (DD) (%)	Sensitivity (Lux·sec) $E_{600/100}$
Y	20.8	0.31
A	22.5	1.28
B	32.3	0.70
C	48.3	3.50

Sensitivity ($E_{600/100}$)=Amount of exposure needed to damp surface potential from-600v to-100v

Dark-Decay (DD) (%)=(V_a-V_i)/ $V_a \times 100$

V_a ...Surface potential upon completion of charging

V_i ...Surface potential 5 seconds after completion of charging

2.2 合成

チタニルフタロシアニン (以下、TiOPcと略) は1963年R.Taubeらによってリチウムフタロシアニンからの金属交換によって初めて作られた¹¹⁾。1965年にはB.P.Blockらによって四塩化チタンとフタロジニトリルから合成できることが発見された。(Fig.3,a法) この方法は経済的に優れた方法であり、現在でもチタニルフタロシアニン合成の主流となっている。しかしながら、追試した結果、この方法では、副反応として、フタロシアニン環の塩素化が起り、予想以上にTiOPc-Clが生成して来ると判った。元素分析の結果によれば、Fig.3に示した(a)法合成品は0.4~0.6wt%の塩素を含有している。これはTiOPc-Clに換算すると、約7モル%に相当する。

これらの不純物は結晶の配列に悪影響をあたえ、性能劣

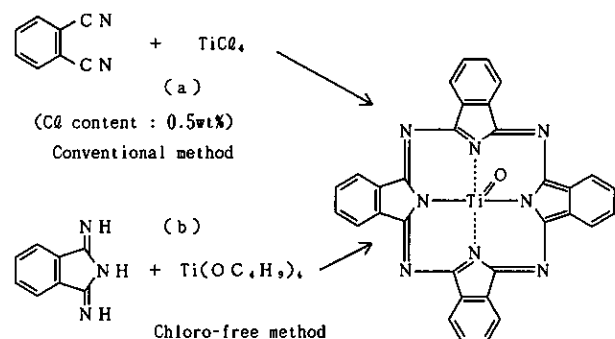


Fig.3 Method of TiOPc synthesis

化の原因となる。(これについては、後述する)

不純物として混入してくる塩素化TiOPcの影響を探るため、我々は4-クロルフタル酸から出発して4-クロルフタロジニトリルを合成し、ついでa法に従って反応させて、すべてのベンゼン環に塩素原子が置換された、TiOPc-Cl4を作った。Fig.4(a)また、クロルフタロジニトリルを10mol%、あらかじめ原料に(フタロジニトリル)まぜておき、同様に反応させて、塩素含量2.5%品(TiOPcCl換算40モル%)を合成した。ついで、これら塩素置換体を高濃度に含むTiOPcに対して色々な結晶変換条件を試みた。しかしながら、後者はC型結晶しか形成せず、また前者テトラクロル-TiOPcはそれに類似した結晶(準C型Fig.4(b))しか現れず。Y型はおろか、A、B型すら得ることは出来なかった。このことから我々は不純物の結晶形成に与える影響はかなり大きいと判断し、フタロシアニンの合成条件として、イソインドリン誘導体を中間体とするb法を採用した。(クロルフリー処方Fig.3)合成したTiOPcは任意の結晶型に変換するため、一旦、アシッドペースト処理を行ってアモルファス状態にした後、溶媒で処理して、結晶変換を行い、濾過、メタノール洗浄して目的の結晶型を得た。

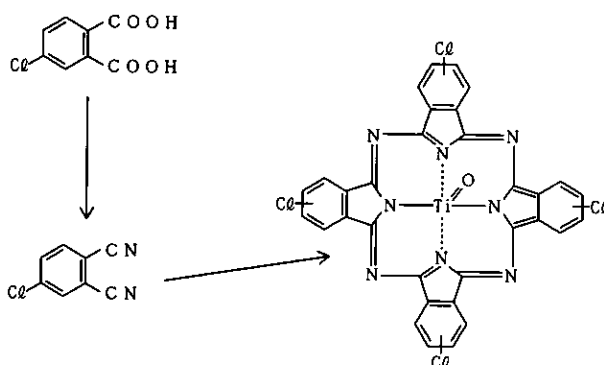


Fig.4(a) TiOPc-Cl4 synthesis

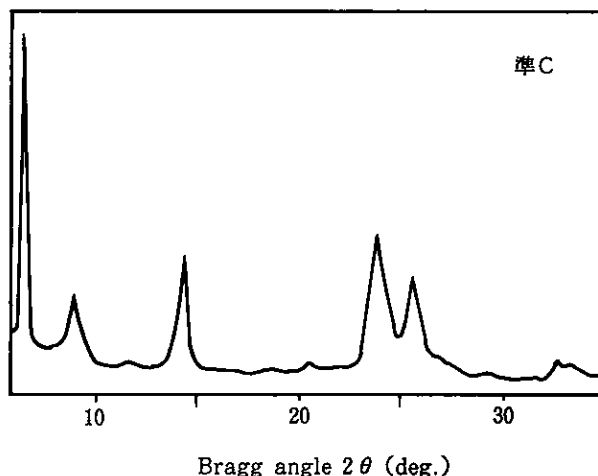


Fig.4(b) TiOPc-Cl4 X-ray diffraction pattern.

2.3 Y型TiOPcの諸特性

2.3.1 Y型結晶の熱特性

結晶の熱安定性を見るため、示差走査熱量分析を行った。結果をFig.5に示す。測定は、窒素気流下にて50℃/分の昇温速度で行った。

110℃付近の吸熱ピークは窒素気流下では一度しか現れないが、空气中で昇降温を繰り返すと可逆的に何度も観測される。このことから、このピークは酸素または水の脱吸着に基づくものと考えている。結晶転移には無関係である。結晶転移をしめす発熱ピークは270℃付近に現れる。これを確認するため、オープン中で加熱した。300℃でY型はA型に変換したものの、200℃では20時間後も何の変化も起きなかった。従って、通常の電子写真プロセスに使用するかぎり、Y型は充分安定であると言える。

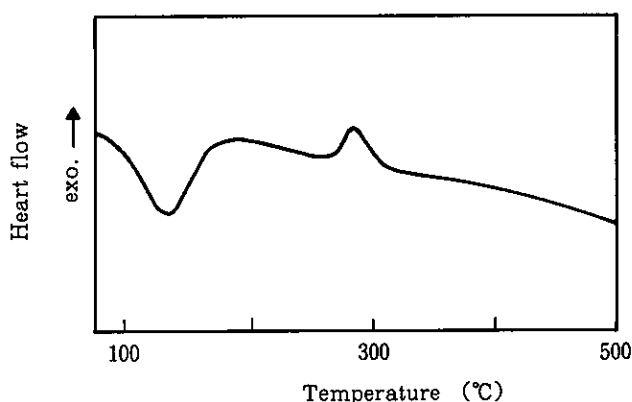


Fig.5 TiOPc Y-form differential scanning calorimeter curve.

2.3.2 Y型結晶の電子写真特性

Y型TiOPcの電子写真特性を次のようにして評価した。

——感光体の作成——

ポリエステル支持体上に、蒸着アルミニウム、下引き層、キャリア発生層 (CGL)、キャリア輸送層 (CTL) の順に

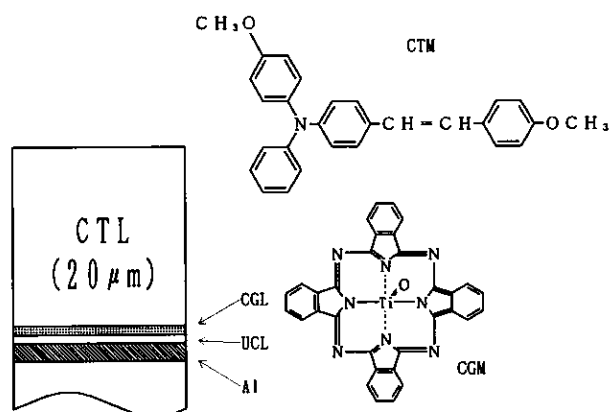


Fig.6 Photoreceptor structure.

積層した感光体を作った。CGLはY型TiOPcをバインダー樹脂中に分散して塗布し、膜厚0.3μmとした。CTLはキャリア輸送物質 (CTM) をポリカーボネート樹脂中に75対100の重量比で溶解して塗布し、膜厚20μmとした。

使用したCTMの構造と感光体をFig.6に示す。

——評価——

評価には川口電気社製静電記録紙試験装置[EPA-8100]を用いた。

ダイナミック方式において帯電および白色光露光を行い、表面電位を600Vから100Vまで低下させるに必要な露光量E600/100を求めた。また、帯電直後の表面電位Vaとそれから5秒後の表面電位Viから下記の式に従って、暗減衰率DDを求めた。

$$DD = (V_a - V_i) / V_a \times 100 (\%)$$

分光感度の測定は電子写真学会測定基準にしたがってスタティック方式で行った。測定光強度0.1μW/cm²において、表面電位を500Vから250Vまで低下させるに必要な露光エネルギーから感度を算出した。量子効率ηは分光感度測定と同じ条件で行い、照射光として分光感度の極大波長光を用い、表面電位1400V付近からスタートさせてdv/dtを測定し、暗減衰速度を補正した後、次式によって求めた。

$$\eta = C |dV/dt| / eI$$

(Cは静電容量、eは電気素量、Iは入射光子数)

静電容量は誘電率を3.2とし、感光体の厚さ20.1μmを用いて計算した値、141pF/cm²を用いた。この値は別途求めた、Q-V特性からの実測値と一致している。

——結果——

Fig.7に得られた感光体の分光感度を記載する。840nmにて、400V·cm²/ergという高い感度を示す。比較のため、τ型無金属フタロシアニン (H₂Pc) をCGMとした感光体

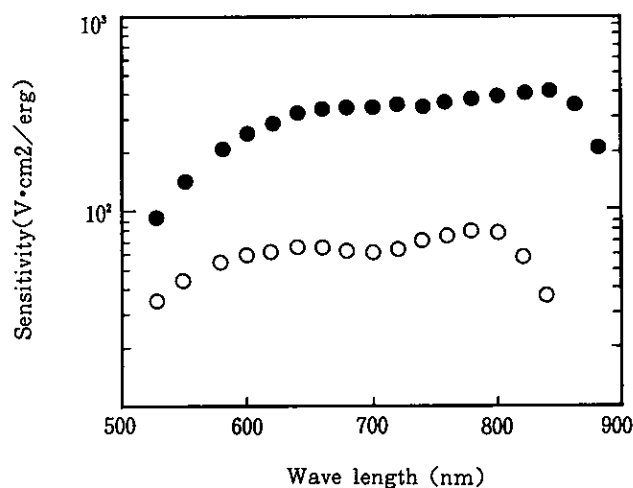


Fig.7 Spectral sensitivity.

(●) Y-TiOPc, (○) τ-H₂Pc

の結果を同時に載せた。840nmにおける、光量子効率の電界依存性をFig.8に示す。高電界領域において0.94という高い量子効率をしめす。

780nmにおけるLD感光体用の他のCGMとの比較をTable 2にあげる。Y型が飛び抜けて優れている。

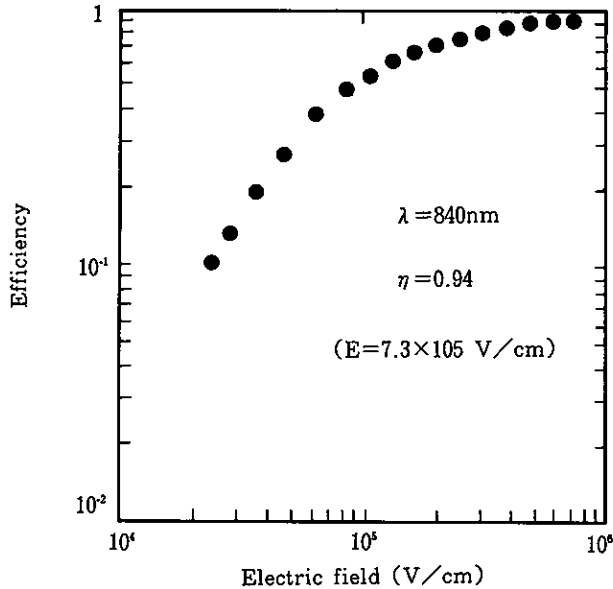


Fig.8 Photoinjection efficiency

$$\eta = |dv/dv| / e I$$

Table 2 Sensitivity (780nm) and Quantum Efficiency

CGM	Sensitivity at 780nm (V cm ² /erg)	Quantum Efficiency
Y-TiOPc	362	0.82
A-TiOPc	90	0.20
B-TiOPc	108	0.24
τ -H ₂ Pc	80	0.18

2.3.3 Y型結晶の太陽電池

Y型TiOPcの一つの応用例として有機太陽電池の可能性をテストした。資料はY型TiOPcをポリビニルブチラール樹脂中に分散して塗布液を作り、これをITOガラス上にブレード塗布して厚さ0.3 μ mの膜を得た。さらに、この上に半透明になるようにAlを蒸着してサンプルを作成した。(Fig.9)得られたサンプルについて暗時および光照射時(670nm, 8.4 μ w/cm²)における、V-I特性を測定し、開放端電圧 (Voc)、短絡光電流 (Isc) およびFill Factor (F.F.)、光電変換効率を求めた。

Fig.10に暗時および光照射時におけるV-I特性を示す。暗時には整流特性を示し、Al/TiOPc界面でショットキーバリアを形成している事がわかる。

また、光照射時に光起電力効果が確認され、Voc=0.89v、Isc=0.57 μ A/cm²、F.F.=0.21、光電変換効率 η =1.3%、Al透過光に対する光電変換効率 η' =9.1%が得られた。これは、X型無金属フタロシアニンの η' =6.0%と比較して高い^{13,14)}。更にこれに30%のトリニトロフルオレノン (TNF) をドープさせた試料で光電変換効率 η' を求めた。(Fig.11) 低照度領域において20%と有機物としては驚異的な値を示す。

3

考察

Y型TiOPcが優れた性質をしめすことに対して、若干の考察を試みる。電子写真プロセスは、表面を帯電させた感光体に光を照射すると、光の当たった色素より光電子と正孔が生成し、それが移動して表面電荷を中和することから成り立つ。色素がその高い光電変換効率を持つためには生成した励起イオン対が直ちに失活することなく、ある程度、安定に存在し光電子と正孔を放出することが必須である。(Fig.12) それには単分子構造であるよりも、

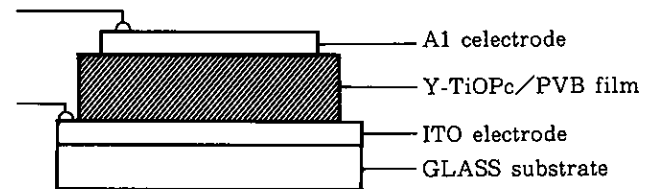


Fig.9 Solar electrode element

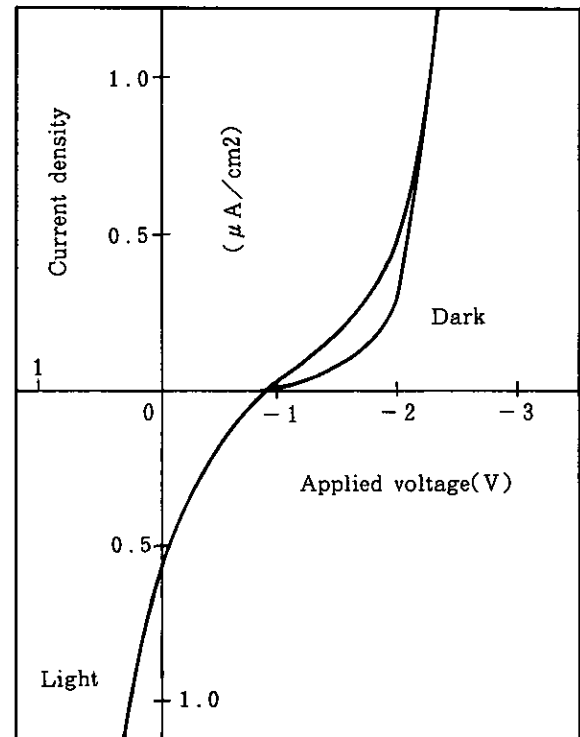


Fig.10 Current-voltage characteristics of the element.

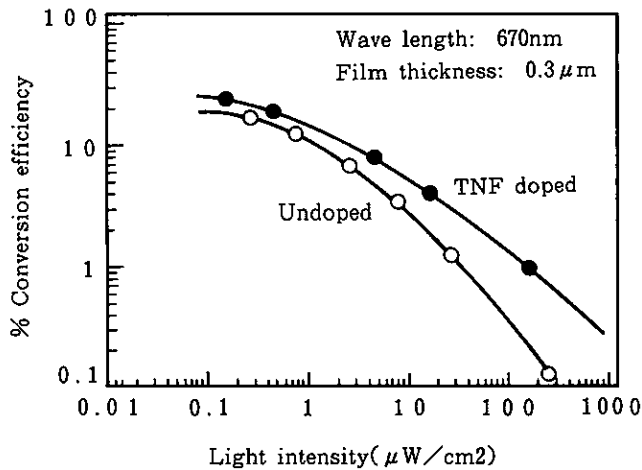


Fig.11 Power conversion efficiency η' vs light intensity (through Al electrode)

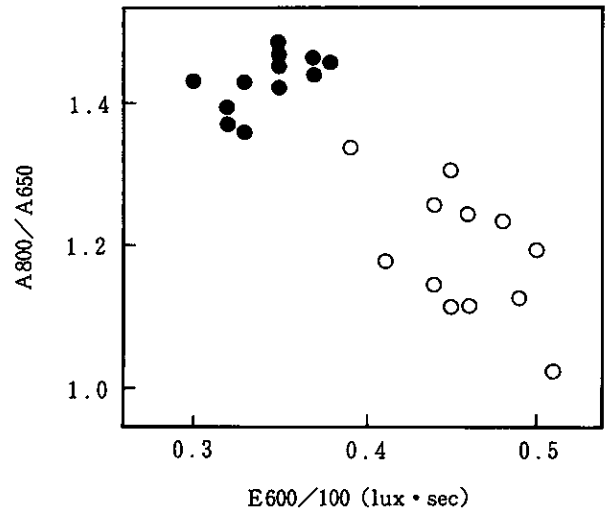


Fig.13 Absorbance ratio vs. sensitivity (●) Cl-free, (○) Cl-contained

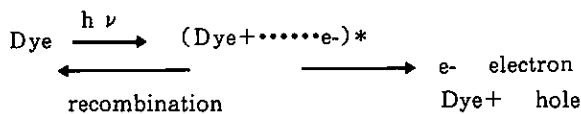


Fig.12 Free-electron and free-hole generation

何らかの分子集合体（凝集）構造を持ったほうが有利であると考えられる。

TiOPcを分散、塗布した分光吸収スペクトルをFig.2に示す。スペクトルは結晶型によって異なり、その吸収極大が溶液吸収のピーク（690nm）より短波長にあるものC型と長波長にその極大をもつA、B、Y型の2種類あることがわかる。これは結晶中の色素の分子配列の仕方を反映しているものと推測される。

この吸収波長が長波または短波にシフトする現象はシアニン色素などで知られるJ凝集およびH凝集の特徴と一致している。

分散物の吸収スペクトルが長波にシフトしたA、B、Y型の感度がよく、J凝集構造の形成が電子写真特性に良い影響を与えることがTable 1より推測される。

さらにY型に関してはこのJ凝集体の発達と感度との間に相関が見られた。すなわち、合成法及び処理条件の異なる幾つかのY型TiOPcについて、分光吸収の長波長領域（790～860nm）と短波長領域（630～650nm）との吸光度比A800/A650を求め、電子写真感度E600/100との関係をFig.13にプロットした。

長波長部の吸収が大きいほど高感度になっている。J凝集構造の発達が感度に寄与することが判る。また同時にこの図はTiOPc合成においてクロルフリー処方が優れていること、四塩化チタンを使う合成法での不純物がJ凝集体の発達を阻害する傾向にあり、その結果電子写真感度

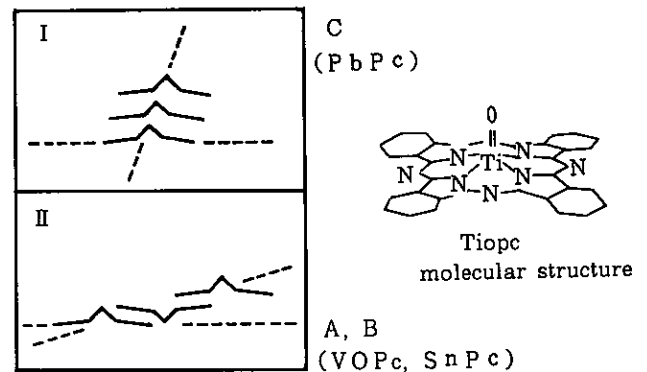


Fig.14 Molecule stacking of shuttle-cock type phthalocyanine

を劣化させている事を示唆している。

一方、TiOPcや鉛フタロシアニン等の分子構造はバトミントンの羽根に似ている事からshuttle-cock型と呼ばれる構造をしており、その分子スタッキングは2つのタイプに分かれると推測される (Fig.14)

Hillerの結晶解析を我々なりに解釈すれば、TiOPcのA型結晶もB型結晶もタイプIIの分子配列になる。これは正にJ凝集型の分子配列であると言えよう。

Y型についてはまだ結晶解析は行っていないが、A、B両結晶型と同様に長波長領域に吸収極大をもつこと、そしてXRDの $2\theta = 27.2^\circ$ のピークは3.3Å間隔の面（芳香族 π 電子雲の厚み）の存在を表すことから、タイプIIであると我々は推測している。

また、Y型の特徴でもある850～860nmの吸収は、TiOPcの中でも最も長波長であり、このことはA、B型よりもさらにスタッキング角の小さいJ凝集構造をとっている可能

性があることを示している。

J凝集構造のスタッキング角は小さいほど光励起状態は安定化され、キャリア生成に有利であると予想されることから、Y型の優れた感度特性はそのような凝集構造によるところが大きいと思われる。

4

あとがき

LD用感光体素材として、チタニルフタロシアニンに注目し、検討を進めた結果、Y型と言う新規結晶を見出した。電子写真感光体にすると極めて高感度であり、光量子効率 0.84 にもなる。また、電子写真ばかりでなく、広く光電変換素子として例えば太陽電池などにもその応用が期待される。この高感度を与える原因としてはTiOPc結晶中の分子配列が重要な因子をしめると思われる。この分子の配列状態について我々は、シアニン色素などと言うJ凝集に類似した構造であろうと推定している。

合成に当たって、我々はTiOPcによく似た構造の不純物こそ結晶中の分子配列を乱すもとであると考え、不純物の混じらない合成法を開発することでその目的を達成することが出来た。最後に太陽電池への応用につきましては藤巻、織田、本間、各氏の報告^{6b)}を掲載させていただきました。厚く御礼申し上げます。

●参考文献

- 1) A.Braun, J.Tcherniac, Chem.Ber.,4.2709(1907)
- 2) 大平省三、木村英雄：色材,60・12,661(1989)
- 3) USP:3816118
- 4) 角田敦、高野繁正他：電子写真学会誌,24・2,102(1985)
- 5) 熊野勇夫：電子写真学会誌,22・2,111(1984)
- 6a) 木下昭他：JapanHardcopy'89論文集,103(1989)
- b) 織田康弘他：第50回応用物理学学会学術講演会予稿集1010(1989)
- c) 藤巻義英他：SPSE'S 5th International Congresson Advances in Non-ImpactPrinting Technologies予稿集24(1989)
- 7) 特開昭 62-67094
- 8) 特開昭 61-239248
- 9) 榎田年男：Japan Hardcopy'88論文集,58(1988)
- 10) 特開昭 63-116158
- 11) R.Taube, Z.Chem., 3. Jg(1963)
- 12) B.P.Block他：Inorganic Chemistry 4,111(1965)
- 13) 南信次：繊維と工業(SENIGAKKAISHI),39・12,458(1983)
- 14) Rafik.O.Loutfy, James.H.Sharp, J.Chem.Phys.71(3),1211(1979)
- 15) W.Hiller, Zeit.Krist., 173(1982)