

# チタニルフタロシアニンの新規結晶型と電子写真特性…第二報

A New Charge Generation Material for Organic Photoconductors:  
Y-form Titanylphthalocyanine (2)

渡辺 一雅\* 木下 昭\* 伊丹 明彦\*  
Watanabe, Kazumasa Kinoshita, Akira Itami, Akihiko

In the research of highly sensitive carrier generation materials for use in OPC's, Y-form Titanyl phthalocyanine (Y-TiOPc) has been found to exhibit extremely high sensitivity as we reported in 1989. In this paper, we will present a summary of the following investigations: (1) Titanyl-Vanadyl phthalocyanine mixed crystal can form Y-form crystal with properties similar to Y-TiOPc; (2) Y-TiOPc is a crystal containing water molecule which plays an important role in carrier generation; (3) many  $\alpha,\beta$ -diol compounds can also form new polymorphs with TiOPc. Among the many polymorphs of TiOPc so far discovered, Y-TiOPc has been found to be the best compound for use as a carrier generation material.

## 1 はじめに

近年、プリンターやデジタルコピーの光源に用いられる半導体レーザーに感応する感光体素材としてチタニルフタロシアニン（以下TiOPc）が注目を集め、その結晶多型が盛んに研究されている。我々は89年に光量子効率0.94と言う高感度な素材、Y型TiOPcを発表し<sup>1-5)</sup>(Fig.1)、この結晶型が同じTiOPcで既存の結晶型であるA型と比べて4倍も感度が優れている事を見出だした。(Fig.2)我々はその後もこのY型TiOPcの高感度の原因を探るべく検討を続けており、外部に発表した件数は現在（92年）までに延べ11件に及ぶ。詳細は文末の学会発表文献に譲るとして、ここにそれらの概要を記す。

## 2 混晶<sup>6)9)</sup>

### 2.1 混晶の合成

Y型TiOPc関連研究のひとつとして、我々は高感度の原

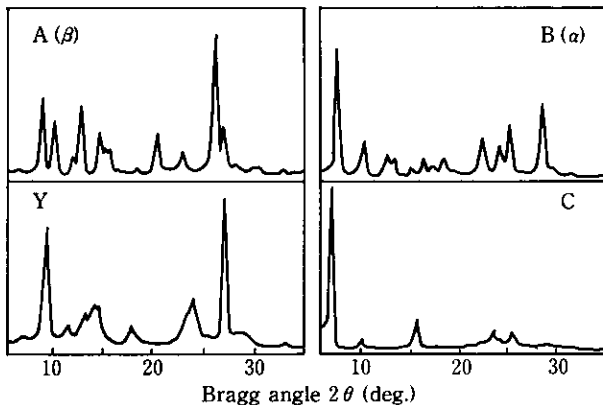


Fig.1 X-ray diffraction patterns of TiOPc polymorphs

因が結晶型とそれに基づく凝集構造にあると考え、まず最初にフタロシアニンの中心金属を変えてチタニウム以外の原子で同様にY型結晶を形成する事を試みた。フタロシアニン分子は一般に平面構造と思われるがFig.3に示すように、大きく分けて4つの型が存在する。TiOPcの属するタイプIVの立体構造の物を中心に2個のCu、3個のAl、

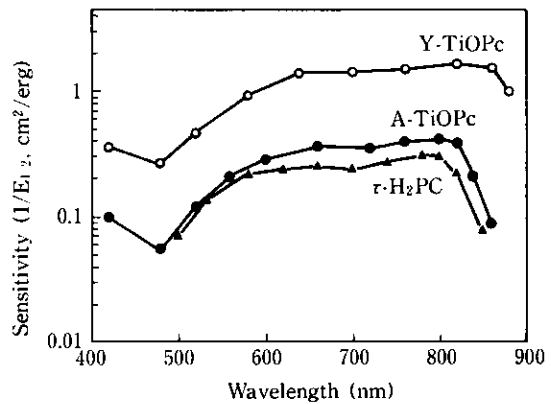


Fig.2 Spectral sensitivity of Y-TiOPc

Type	M
(I) 	H <sub>2</sub> , Cu
(II) 	Al, Ga, In
(III) 	Si, Ge
(IV) 	Ti V, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo

Fig.3 Phthalocyanines used for the experiment

\*情報機器事業本部 機器開発統括部第一開発センター

In, 4 個のGa, Siフタロシアニン等それぞれについてY型結晶への結晶変換処理を試みたが我々が検討した範囲ではいずれも単独ではY型結晶は得られなかった。次の手段としてTiOPcと他のフタロシアニンとの混晶についてY型結晶が得られるか検討を加えた。TiOPcと異種のフタロシアニンを硫酸に溶かして均一に混合し、水に注いでアモルファス化した。次いでY型TiOPcを形成する条件で結晶変換処理を行った。しかし前述のフタロシアニンの多くはTiOPcとY型混晶すら形成することはできず、それぞれを単独で処理した場合の結晶型の混合物でしかなかった。(Fig.5) 唯一、TiOPcと極めて近い立体構造を有するバナジルフタロシアニン(以下VOPc)(Fig.4)のみが特異的にY型混晶を形成することが判った。混晶のTi-V組成と結晶型の関係をFig.6に示す。実験に使用された標準的なY型化条件ではVOPc単独ではB型にしかならない。しかしTiOPcが増加すると徐々にY型の割合が増え、VOPc濃度が50%以下では完全なY型結晶を形成する。

## 2.2 混晶の性質

結晶転移点……Fig.7に50%TiO-VOPcY型混晶(以下、50%混晶)の示差走査熱量分析(DSC)の結果を示す。昇温速度は30°C/分である。比較データとしてY型TiOPcの例を示した。混晶もほぼTiOPcと同様の熱特性を示し100°C

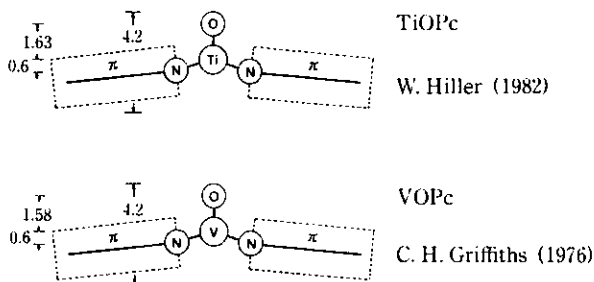


Fig. 4 Molecular structure of TiOPc and VOPc

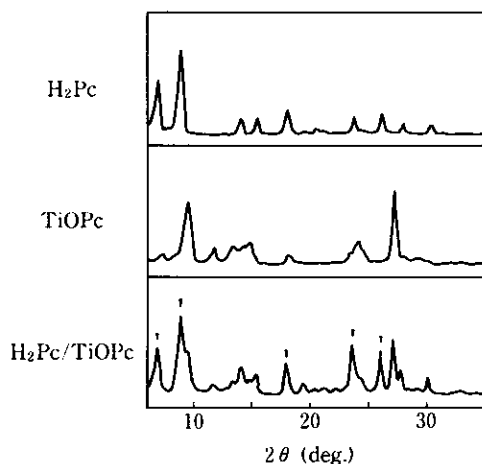


Fig. 5 Crystal forms of H<sub>2</sub>Pc and TiOPc

C付近の吸熱ピークそして200°C以上に結晶転移を伴う発熱ピークが見られる。詳細にみると混晶の発熱ピークはTiOPcより低い温度にありTiO-VOPc混晶はTiOPc単独に比べて熱的に不安定であることを示す。また、この結晶転移点は組成によって決定される単一のピークであることから混晶が単なる混合物とは異なっている事がわかる(Fig.8)。

赤外吸収スペクトル……Fig.9に示す。拡散反射法により±0.25cm<sup>-1</sup>の分解能で測定した。フタロシアニン類の赤外吸収スペクトルは結晶型によって異なっていることが知られているが、961cm<sup>-1</sup>に位置するTi=Oの吸収はY型結晶特有の物である。一方V=Oの吸収は既存のB型では1003cm<sup>-1</sup>に現れるのに対して50%混晶では994cm<sup>-1</sup>に現れ、しかもTiOPc濃度の増加に伴い低波数シフトしている。

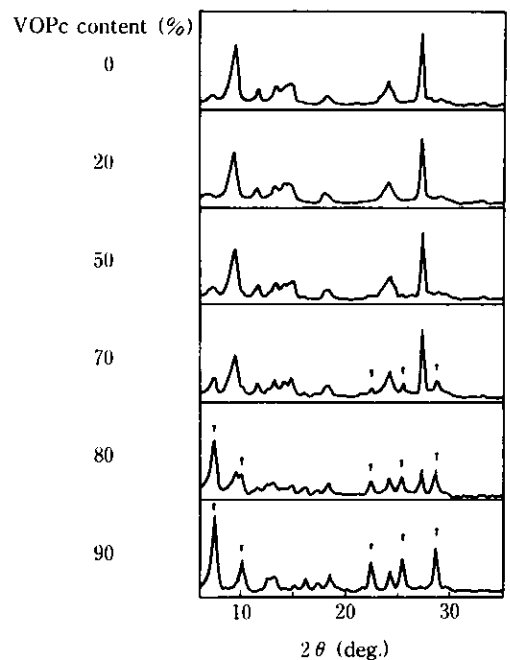


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of mixed crystals (TiOPc/VOPc) in various compositions  
VOPc content = VOPc/(VOPc+TiOPc)

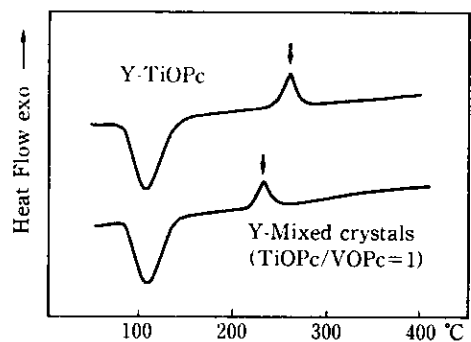


Fig. 7 DSC curves of TiOPc and mixed crystals

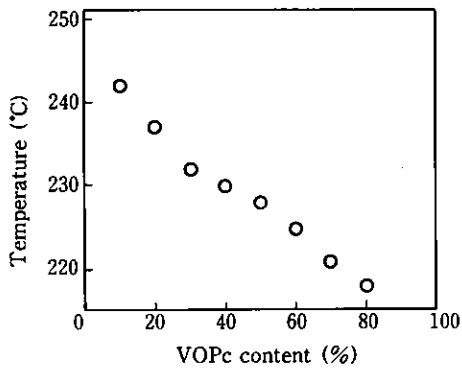


Fig. 8 Composition dependence of transition temperature of mixed crystals  
 $VOPc \text{ content} = VOPc / (VOPc + TiOPc)$

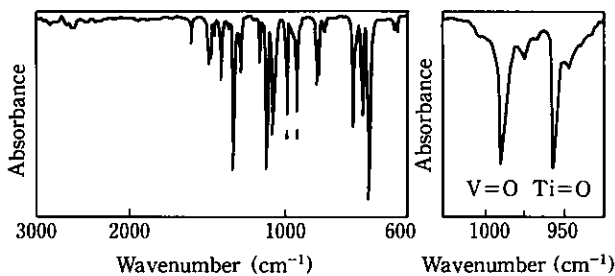


Fig. 9 Infrared spectrum of mixed crystals (TiOPc/VOPc=1)

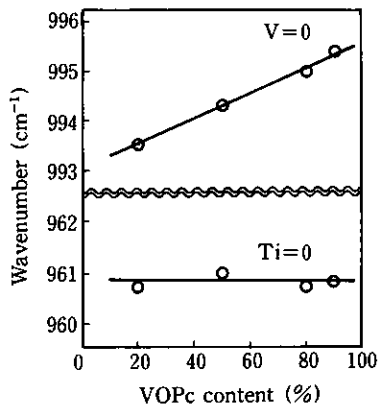


Fig. 10 Composition dependence of IR absorption of mixed crystals (TiOPc/VOPc)  
 $VOPc \text{ content} = VOPc / (VOPc + TiOPc)$

このことはVOPcのY型結晶配列がTiOPcの存在によって安定化されている事を示唆する (Fig.10)。

電子写真性能……Fig.11に示す積層感光体を作成し表面電位を600Vから100Vに低下させるに必要な露光量E600/100をもって感度を評価した。CTMにはスチリルトリフェニルアミン化合物を使用した。Fig.12に混晶の組成とそれから得られるOPCの感度との関係を示す。VOPcの比率が高くなってB型結晶が混入する領域になると感度が悪化

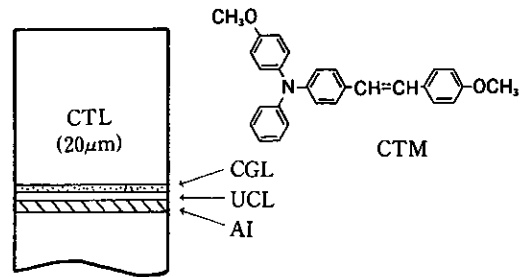


Fig. 11 Constitution of double layered photoreceptor

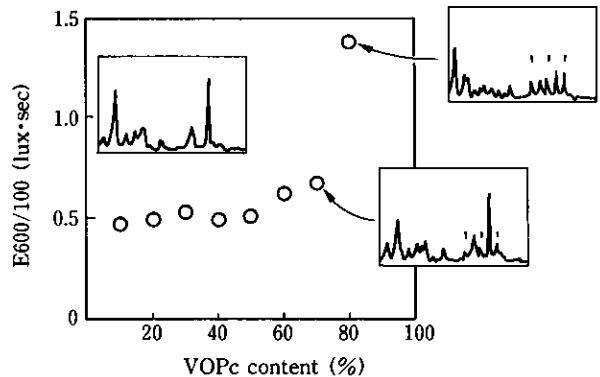


Fig. 12 Composition dependence of sensitivity of OPC with mixed crystals (TiOPc/VOPc) as CGM  
 $VOPc \text{ content} = VOPc / (VOPc + TiOPc)$

するものの、Y型を保っている範囲では組成に影響なく一定の高感度を示している。このことは電子写真性能を決定するのは中心金属の種類よりも結晶配列であり、混晶においてもY型の結晶配列が優れた性能を有している事を示唆する。また分散物の吸収スペクトルを見るとY型TiOPcと同様に最大吸収波長が850nmに長波長シフトしておりY型TiOPcと同様の凝集構造を取っているものと推測される (Fig.17)。

### 3 Y型結晶の物性と水の影響<sup>(7)(8)(11)</sup>

ついで我々はY型結晶の物理的 basic 性質からのアプローチを試みた。熱分析を行うとY型結晶は混晶も含め、230~250°Cに結晶転移を伴う発熱ピークがある他、100°C付近に吸熱ピークがあるのが特徴である。(Fig.7) この内、吸熱ピークは100°C以上に加熱するとその直後は消失し大気中に放置すると再び出現するなど可逆平衡にある事から大気中の成分の吸脱着によるものと推測される。脱離したガスの分析結果から水分子の脱着に基づくものである事を確認した。

#### 3.1 水の存在と光伝導特性

Y型結晶に存在する水分子の光電導特性に与える影響を調べるためガラス基盤上にAu電極 (厚さ250Å) を蒸着し、その上にY型TiOPcをブチラールバインダー中に分散塗布

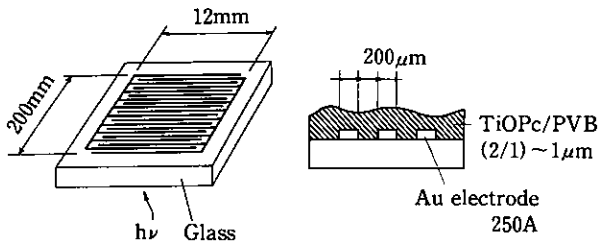


Fig. 13 Thin film of Y-TiOPc for photoconductivity measurement

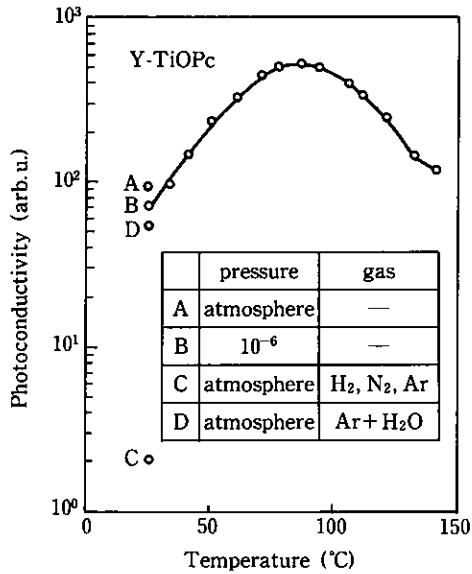


Fig. 14 Temperature dependence of photoconductivity for the thin film of Y-TiOPc

Initial (point A), under  $10^{-6}$  torr (point B), heated to  $140^{\circ}\text{C}$  and returned to room temp. in dry gas (point C) and returned in wet gas (point D)

してFig.13に示すセルを作った。これに波長800nm、照度  $10\mu\text{w}/\text{cm}^2$ の光を照射しつつ環境を変えて光電流を測定した。Fig.14に電流の相対値と温度の関係を示す初期値A、これを  $10^{-6}$ トルまで減圧すると電導度は少し減少してBとなる。ついで加熱すると  $90^{\circ}\text{C}$ まで光電流は増加するが、それ以上では水の脱離に伴ってかえって減少する。室温まで戻すと光電導度はCまで低下する。乾燥した窒素ガス、水素ガスを流しても光伝導度は変化せず (C)、チャンパー内に調湿したアルゴンガスを流すとDまで復帰し加熱前の値Bとほぼ同等となる。この事からY型TiOPcにおいては吸着した水分子が光励起子の解離を促進するなど特殊な働きをするものと考えられる。このように重要な働きをする水ではあるが、粒子表面に吸着されたものか結晶内部に存在するものかは不明である。粒子表面を疎水化処理してその熱特性の変化を見た。

### 3.2 疎水化処理

Y型粒子を加熱脱水直後にチタンカップリング剤 (tris-

stearyloxy titanium (IV) iso-propoxide) の四塩化炭素溶液に投入して表面を疎水化処理した。疎水化の程度は顔料粒子をメタノール-水混合液に浸析して濡れ性を見て確認した。疎水化処理した顔料粒子を空気中で1時間放置して大気中の水分と平衡にした後、DSCを測定したが結果は加熱脱水処理前のもので変化はなく  $100^{\circ}\text{C}$ 付近に水の脱離を示す吸熱ピークが同様に見られた。この実験からY型結晶における水分子は結晶内部に存在すると考えられる。

## 4 TiOPc付加化合物

以上のようにY型結晶は水を溶媒和した結晶 (以下、付加体) である公算が強い事が判った。では水以外の極性化合物でも同様にTiOPcと付加体を形成し得るのか否か、検討を加えた。

### 4.1 合成

TiOPcを硫酸に溶かし、水に注いで結晶を析出させ、水洗乾燥してアモルファス粉末とし、これを用いて極性溶媒のスクリーニングを行った。乾燥TiOPc粉1部、各種極性溶媒6部そして補助溶媒としてオルトジクロロベンゼン (ODB) 12部を混合し、室温からその還流温度に至る種々の温度で処理した後メタノールに注いで結晶を得た。得られた付加化合物をTable1に示す。また補助溶媒としてODBに代えてテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メタクリル酸n-ブチル、メチルエチルケトンも使用し、その影響を見た。

### 4.2 結果

NH基やOH基を有する多くの溶媒類を用いて結晶変換を試みたが、これらの溶媒類ではTiOPcに付加して新規結晶型を与える事は無く、単に既存の結晶型であるA、B、C型結晶およびそれらの混合結晶が得られるのみであった。その中でエチレングリコール、プロピレングリコールなど隣接OH基を持つ化合物 (以下、隣接ジオール化合物) のみが特異的にTiOPcとの付加化合物を作ることが判った、結晶型は既存のいずれとも異なっていた。(Table1 XRD) またOH基を有する化合物でもOH基が隣接していないもの (1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオールなど) を用いた場合は我々が実験した範囲では付加化合物は得られなかった。これらの付加化合物の形成がもつばらジオール化合物の存在自体によるものであって、補助溶媒であるオルトジクロロベンゼンが関与しないことは補助溶媒をODB以外に変えても結晶型に変化が認められない事から明らかである。補助溶媒の種類によって影響を受けないことはY型結晶の形成過程と同様である。付加し得る溶媒は隣接したOH基を有していればよく、2,3-ブタンジオールや1,2-ヘキサジオールのように立体障害の予想されるもの、1,2-シクロヘキサジオールのように環状の化合物、更にはカテコールのような芳香族までがTiOPc

Table 1 Diol compounds and their adducts with TiOPc

Diol compound	b. p.	reac. temp.	TG		DSC		XRD Main peaks (and sub) of XRD(2 $\theta$ )CuKa
			temp.	found (calc)	( )	CR.	
Ethylene Glycol	197 °C	30 ~ 160 °C	344 °C	5.0% ( 5.1)	(+)	AB	7.4, 11.0, 18.0, 20.2, 26.6, 29.0
1, 2-Propanediol	192 °C	30 ~ 70 °C	348 °C	6.4% ( 6.2)	(-)	B	26.6 (12.9, 16.2, 24.4)
		115 ~ 160 °C	351 °C	6.5%	(-)	B	7.3, 26.6 (6.1, 6.9, 15.9, 24.5)
1, 2-Butanediol	192 °C	30 °C	346 °C	7.4% ( 7.2)	(-)	B	26.2 (9.1, 9.6, 12.6, 16.2)
		70 ~ 115 °C	349 °C	7.5%	(-)	B	9.0, 26.2 (9.3, 14.0, 16.3, 22.1)
2, 3-Butanediol	184 °C	30 ~ 160 °C	339 °C	7.5% ( 7.2)	(-)	B	9.5, 26.3 (9.2, 15.2, 19.0, 23.8)
1, 2-n-Hexanediol	223 °C	30 ~ 70 °C	339 °C	10.0% ( 9.3)	(-)	B	7.1, 7.9, 26.0 (10.9, 14.4, 16.7)
		115 ~ 160 °C	336 °C	10.2%	(-)	B	7.1, 24.1, 27.4 (13.9, 15.9, 21.3)
1, 2-Cyclohexanediol	225 °C	30 ~ 160 °C	333 °C	10.0% ( 9.2)	(-)	B	7.7, 16.1, 16.4, 25.9 (12.2, 18.7)
3-Methylcatechol	127(bp <sub>12</sub> )	40 ~ 70 °C	428 °C	10.1% ( 9.7)	(-)		8.3, 27.0 (7.4, 13.8, 19.5)
		115 ~ 165 °C	420 °C	11.0%	(-)		7.8, 15.7, 27.2 (11.0, 18.7, 23.1)
1, 2, 6-n-Hexanetriol	178(bp <sub>5</sub> )	30 °C	287 °C	10.8% (10.6)	(-+)	B	7.1, 13.0 (12.1, 17.7, 22.9, 25.7)
		70 ~ 165 °C	288 °C	10.6%	(-+)	B	11.4, 17.0 (8.6, 19.1, 22.7, 28.5)
Glycerol	290 °C	30 ~ 70 °C	343 °C	( )	(-)	B	9.3, 16.5, 27.1 (12.4, 26.3)
		115 ~ 165 °C	327 °C	7.3% ( 7.4)	(+)	B	9.3, 27.0 (12.3, 24.5, 24.8)
Diglycerol	220(bp <sub>10</sub> )	70 °C	335 °C	6.5% ( 6.7)	(+)		7.0, 27.3, 15.6 (23.5, 25.6)
		115 ~ 165 °C	335 °C	7.2%	(+)		19.8, 27.4 (8.5, 17.4, 19.4, 22.8)

TG ...temp:start temperature of thermal elimination. found: quantity of thermal elimination found.

calc :calculated quantity of thermal elimination (diol/TiOPc=1/2, diglycerol/TiOPc=1/4)

DSC... ( ):(+) exothermic, (-) endothermic CR:Crystal form after heated to 350 °C under argon atmosphere.

と付加化合物を与える。また詳細に見るとエチレングリコールのような対称型のジオール化合物は室温から還流温度まで広く同一の結晶型を与えるのに対して、1,2-ブタンジオールのような非対称型のジオールは低温型と高温型の2種の結晶型を与える。しかし、いずれの結晶もジオール/TiOPcの付加モル量比は1/2のままである。この現象は私見ではあるが、僅かに補助溶媒に溶解しているTiOPc分子がジオール化合物を取り込みながら顔料粒子表面に沈着-溶解の平衡を繰り返しつつ新規結晶を作っていく形成機構を裏付けるものと考えている。

#### 4.3 熱分析 (TG、DSC)

これらの化合物は加熱すると付加したジオール化合物を放出する。TGを測定するとほとんどが340 °C付近に重量減少が認められ、その減少量は付加したジオール化合物/TiOPcの比率を1/2モル比と計算した値とよく一致する。(Table 1, TG) 3個のOH基を持つ1,2,6-ヘキサントリオールでもこの比率は1/2に一致しており孤立した第三のOH基は付加体形成に寄与しないと考えられる。また重量減少の始まる温度を見るとY型TiOPcについての水分子と異なり、いずれも対応するジオール化合物の沸点よりも100 °C近くも高く、しかも芳香族であるカテコールを除けば約340 °C付近と共通している。この事は昇温速度の影響(10 °C/分)を考慮してもジオール化合物が単に結晶間に存在しているだけでなくTiOPcと何らかの相互作用がある事を示唆する。DSCの測定結果をFig.15に示す。ジオール化合物とTiOPcの付加体は結晶転移に対応する熱

変化のピーク位置がTGの重量変化位置とほとんど一致しており、多くは付加した溶媒の脱離と同時、もしくはその直後に結晶転移が生じている。不活性ガス中で350 °Cに加熱してこれらの結晶の多くが溶媒の脱離後直ちにB型に転移することを確認した。これに対してY型結晶ではTGの重量減少と結晶転移の熱変化が一致せず、水分子の脱離に対応する100 °C付近の吸熱の後も結晶型は維持され、250 °C付近の発熱ピークの後にA型に転移する。吸熱ピー

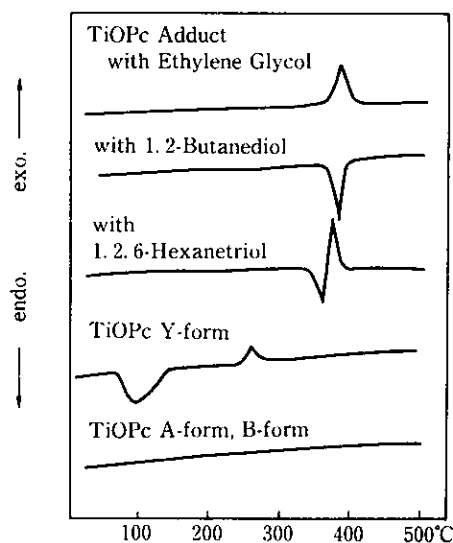


Fig. 15 DSC curves of TiOPc polymorphs and TiOPc adducts with diol compounds

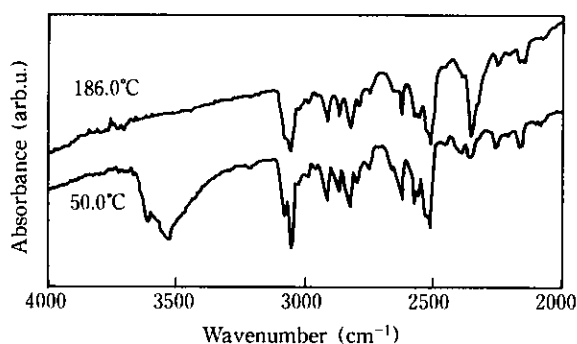


Fig. 16 Infrared absorption spectra of Y-TiOPc at different temperatures

クの後、Y型結晶が水を完全に脱離した事はDSC-IRにおいてOH基の振動の消失から確認された。(Fig.16) このように熱的挙動において若干の差異が見られるものの多くのジオール化合物がTiOPcと溶媒和した結晶を作る事実はY型結晶もまた水を溶媒和した結晶に他ならない事を間接的ではあるが示唆している。

#### 4.4 電子写真性能

一例としてエチレングリコールとTiOPcの付加体の電子写真特性を報告する。Fig.11に示す積層感光体を作り性能評価した結果は780nmにおける感度が $40\text{Vcm}^2/\text{erg}$ に止まり、Y型結晶の水分子に見られたようなキャリア生成促進への効果は見られなかった。また分散物の吸収スペクトルを見ても、エチレングリコールを含んだ結晶ではその最大吸収波長が760nmとY型の850nmに比べて短波長である。(Fig.17)この事は同じ溶媒和した結晶であってもエチレングリコールと水(Y型結晶)ではその凝集構造が異なっている事を示唆している。

## 5 あとがき

我々は高感度なOPCを与える素材であるTiOPcのY型結晶の真因を探るべく検討を続け、その過程で多くのフタロシアニン結晶を得た。しかし現在までのところそれらの中でY型結晶に代わるものは見付かっていない。Y型結晶の結晶配列はチタニルフタロシアニンおよび類似の

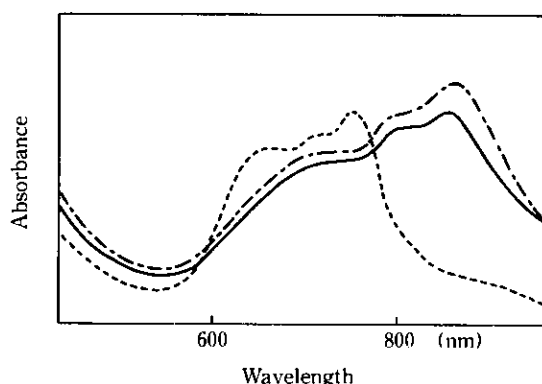


Fig. 17 Absorption spectra of phthalocyanines

----- TiOPc adduct with Ethylene Glycol  
 ————— Y-form TiOPc  
 - · - · - · Y-form Mixed Crystal (TiOPc/VOPc=1)

化合物にのみ許された特異な結晶配列であり、Jタイプの分子配列による励起状態の安定化と結晶内に存在する水分子によるキャリア発生効率促進の認められる優れた結晶配列であると考えられる。<sup>7)</sup>最後に我々が現在(1992.8)までに公表した文献を以下に乗せる。

#### ●参考文献

- 1) 木下他：JapanHardcopy'89 論文集, 103(1989)
- 2) 織田, 本間, 藤巻：第50回応用物理学会予稿集, 1010(1989)
- 3) Y.Fujimaki et al. : SPSE's 5th International Congress on Advance in Nonimpact Printing Technologies, Paper Summaries, 24, (1989)
- 4) 渡辺他：Konica Tech. Rep., 3, 108(1990)
- 5) 織田, 本間, 藤巻：電子写真学会誌, 29(3), 250(1990)
- 6) 伊丹他：Japan Hardcopy'91 論文集 289(1991)
- 7) 木下：電子写真学会技術委員会1991年度第3回研究会要旨集 22
- 8) Y.Fujimaki et al. : IS&T's 7th International Congress on Advance in Nonimpact Printing Technologies, Paper Summaries, 269(1991)
- 9) A. Itami et al. : IS&T's 7th International Congress on Advance in Nonimpact Printing Technologies, Paper Summaries, 302(1991)
- 10) Y.Fujimaki et al. : J. Imag. Tech., 17, 202(1991)
- 11) 渡辺他：JapanHardcopy'92 論文集, 153(1992)