

# 高移動度電荷輸送剤の分子設計

Molecular Design for High Drift Mobility Charge Transport Material

広瀬 尚弘\*

Hirose, Naohiro

早田 裕文\*

Hayata, Hirofumi

藤巻 義英\*

Fujimaki, Yoshihide

The relationship between the drift mobility of the charge transport materials (CTM) and the molecular orbitals has been investigated using molecular orbital calculations. As a result, spreading the area of the resonance structure has enhanced the drift mobility of CTMs. Furthermore, changing the introduction position of the methyl substituents into the triphenylamine moiety gives a different HOMO density map, and changes the drift mobility. We have found that it is important to spread the area of the HOMO density map of the CTM for enhancing the drift mobility of CTMs.

## 1 はじめに

複写機・プリンター用感光体は、従来のセレン系感光体から、安価で環境に優しい OPC (有機感光体) になってきている。この変化は、低速機から始まり、現在毎分 70 枚以上の印字速度の高速機にも適用できる感光体の開発が進んでいる。このような高速機への搭載を可能にする OPC を開発するためには、従来より速い移動度を持つ電荷輸送材料が必要となる。

一方、電荷輸送剤の構造と移動度との相関因子としては、すでに幾つかの仮説が提案されてきた。しかしながら、それらは分子構造式のみで考えられてきたものが多く矛盾することが多かった。そこで今回、我々は電荷輸送剤の分子軌道計算を行い、移動度と HOMO (最高被遷軌道) の空間的な広がりが相関していることを見出した。<sup>1)</sup> さらに、今回得た分子設計指針を使って、高速 OPC に適用できる高移動度電荷輸送剤を開発したのでここに報告する。

## 2 移動度の測定と分子軌道計算

電荷輸送剤としては、現在までに、千件以上の特許が公開され、数十種類の有機化合物が実用化されているが、そのほとんどは、分子中に窒素原子を有する構造である。中でもメチル置換トリフェニルアミン構造を有するものは、移動度および耐久性の点で優れたものであることが知られている。<sup>2)</sup> そこで我々は、このメチル置換トリフェニルアミン系電荷輸送剤の中から、Table 1 に示した 12 種を合成し、移動度を測定すると共に、その分子軌道を計算した。構造式中の記号、o (オルト位)、p (パラ位)、3 (3 位) 等はメチル基の置換位置を表していて、Table 1 の記号に対応している。

移動度の測定は、一般によく使われるタイムオブフライト法によりおこなった。<sup>3)</sup> バインダー樹脂としてはビス

\* 情報機器事業本部 機器開発統括部 第一開発センター

フェノール-2-ポリカーボネート、電荷発生剤として Y 型チタニールフタロシアニン<sup>4)</sup> を用い、光源としてキセノンフラッシュを使用した。測定の結果を、一般によく用いられている式 (1) に従い Fig.1 (次ページ) の例の様にグラフに

$$\mu \propto R^2 \exp(-2R/R_0) \quad (1)$$

整理した。式 (1) 中、R は電荷輸送剤の平均重心間距離、 $\mu$  は移動度、 $R_0$  はキャリアの局在半径を表している。Fig.1 の横軸は平均重心間距離 R、縦軸は移動度  $\mu$  を平均重心間距離 R の二乗で割った値である。いずれの電荷輸送剤においても、平均重心間距離が狭まるにつれて、移動度は速くなり、ほぼ平行な直線が得られた。そこで、このグラフより、実用的な濃度に相当する平均重心間距離である 12 Å (Fig.1 の点線上) での移動度  $\mu$  を計算し、Table 1 にその値を示した。これによって、数値が大きいほど移動度が速い電荷輸送剤であることを示している。

一方、各化合物の分子軌道計算は、MOPAC Ver. 6.01 (AM-1) により行った。

Table 1 The structures of the CTMs

Position	p	p'	o	$\mu$ ( $10^6$ cm <sup>2</sup> /Vsec)
CTM				
TPA1	Me	Me	Me	0.229
TPA2	Me	Me		0.097
TPA3	Me			0.079
TPA4			Me	0.056
TPA5	Me		Me	0.053

Position	p	o	$\mu$ ( $10^6$ cm <sup>2</sup> /Vsec)
CTM			
TPB1	Me		6.3
TPB2	Me		3.7

Position	p	3	$\mu$ ( $10^6$ cm <sup>2</sup> /Vsec)
CTM			
STPA1	Me	Me	2.8
STPA2	Me		2.0
STPA3		Me	1.3

Position	p	3	$\mu$ ( $10^6$ cm <sup>2</sup> /Vsec)
CTM			
PSTPA1	Me		2.8
PSTPA2	Me		0.7

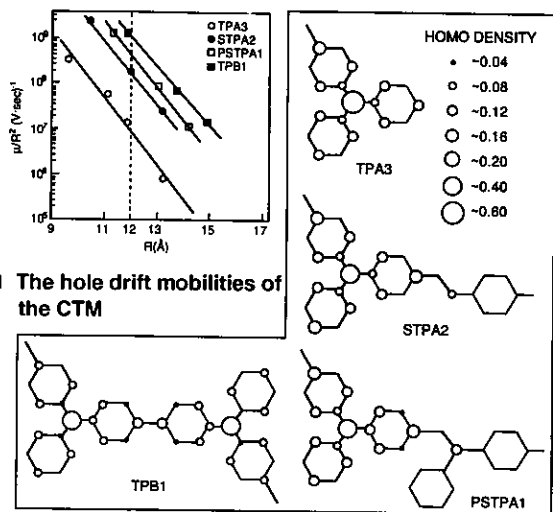


Fig. 1 The hole drift mobilities of the CTM

Fig. 2 The HOMO density maps of the CTM

### 3 移動度とHOMOの電子密度図

電荷輸送剤の分子軌道計算の結果として、数多くの情報を得ることができるが、<sup>5)</sup> 種々検討の結果、HOMO (最高被遷移動) の分布状態と移動度との間に関連性が大きいことを見出した。すなわち、HOMOの空間的な分布が広がっているほど移動度は速いということである。そこで、我々はさらに、この結果を実際の電荷輸送剤の分子設計に役立てるために、どのような分子構造がHOMO (最高被遷移動) の分布を広げるのかを考察した。以下に、その結果について述べる。

HOMOの分布は、より分かりやすくするために、式(2)を用い、Fig.2の様なHOMOの電子密度図(HOMO density maps)を作成し示した。式(2)において、 $fr$ は

$$fr = 2(C_{HOMO})^2 \quad (2)$$

HOMOの電子密度、 $C_{HOMO}$ は各原子軌道の係数である。HOMOの電子密度図は、各原子上のHOMOの電子の存在確率を表したものと見え、言い換えれば、HOMOの分布状態を表している。また、図中の円の大きさはHOMOの電子密度の数値に対応していて、円の大きさが大きいほど、各原子上のHOMOの電子密度は大きいことを示している。

#### 3.1 分子骨格による違い

Fig.2は、分子骨格は異なるが、メチル基は同じパラ位にある電荷輸送剤のHOMOの電子密度図である。また、各図の下の記号はChart.1の分子構造に対応している。

移動度の早さは、TPB1 (テトラフェニルスタイルベン骨格)、PSTPA1 ( $\beta$ -フェニルチリルトリフェニルアミン骨格)、STPA2 (スチリルトリフェニルアミン骨格)、TPA3 (トリフェニルアミン骨格)、の順に速く、HOMOの電子密度の空間的な広がりによく対応している。この広がりには分子構造における共役系の拡大によるものと考

えられる。

#### 3.2 3位およびオルト位のメチル基の効果

Fig.3は、スチリルトリフェニルアミン骨格および $\beta$ -フェニルチリルトリフェニルアミン骨格において、スチリル基の付いているベンゼン環部の3位にメチル基が付いているものと付いていないものを比較したものである。すなわち、PSTPA1とSTPA2はトリフェニルアミン部のパラ位にメチル基を有し、STPA3とPSTPA2はトリフェニルアミン部の3位(スチリル基の隣の位置)にメチル基を有している。PSTPA1、STPA2、STPA3、PSTPA2と図の左上から、移動度の速い順に並んでいる。

それぞれの電荷輸送剤のHOMOの電子密度の空間的な広がりやの違いは、矢印で表したHOMOの電子密度の大きさによく表れており、移動度とよく対応している。このHOMOの電子密度の違いは、各原子の立体構造に起因していると考えられることができる。

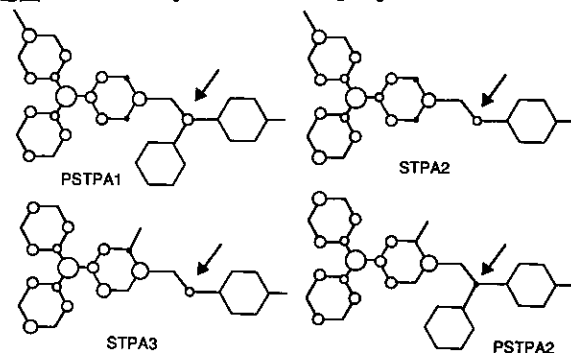


Fig. 3 The HOMO density maps of the CTM

Fig.4は $\beta$ -フェニルチリルトリフェニルアミン骨格のメチル置換位置の異なる分子(PSTPA1とPSTPA2)の分子軌道計算の結果として得られた立体構造である。3位のメチル基の立体的な効果によりスチリル基がねじれている。PSTPA1のねじれ角は $20^\circ$ 、PSTPA2のねじれ角は $57^\circ$ である。このねじれに対応して、PSTPA2のHOMOの電子密度はよりトリフェニルアミン部側に偏っ

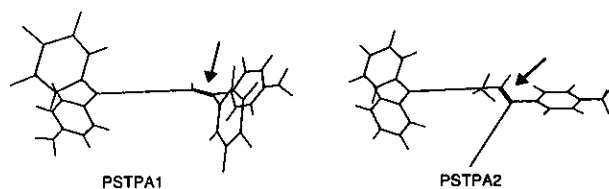


Fig. 4 The steric conformation of the CTM

た分布になっている。(Fig.3)このねじれは、スチリル基の $\beta$ 位にフェニル基を持たないスチリルトリフェニルアミン骨格(STPA2とSTPA3)では少なく、結果として、移動度もあまり変わっていない。

この立体的なねじれのHOMOの電子密度に与える効果と移動度との関係は、オルト位にメチル基を持つ分子(TPA3とTPA4、TPB1とTPB2)にも同様に表れている。<sup>1)</sup>

### 3.3 パラ位のメチル基の効果

Fig.5は、同じトリフェニルアミン骨格でパラ位のメチル基の数が違う3種類の電荷輸送剤のHOMOの電子密度の等高線図である。図中、左からメチル基の数は、3個、2個、1個と少なくなっている。また、移動度もメチル基の数が減るにつれて遅くなっている。

このHOMO電子密度の等高線図は、コンピュータのアウトプットとして直接得られる図である。図中の3つの電荷輸送剤は、分子骨格の立体的な構造自体は酷似しているので、これまでような平面図に直さずに等高線図を直接比較しても、HOMOの電子密度の広がりや移動度とが対応していることがよくわかる。すなわち、メチル基の数が増加するにつれて、HOMOの電子密度は広がり、移動度は向上している。

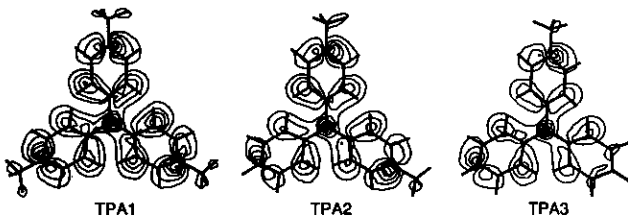


Fig. 5 The HOMO density of the CTM

### 4 ビススチリル系電荷輸送剤 (まとめに代えて)

分子軌道計算と移動度の比較検討より、電荷輸送剤の移動度を向上させるためには、HOMOの空間的な分布を広げることが重要であることを見出した。そして、HOMOの空間的な分布を広げるためには、以下のような分子構造であることが必要であることがわかった。

- (1) 共役系が広がっていること
- (2) HOMOの広がりを阻害するような立体構造をとらないこと
- (3) パラ位にメチル基があること

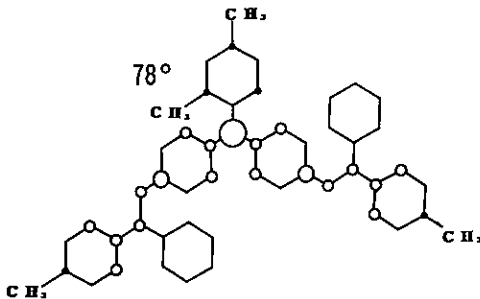


Fig. 6 The HOMO density map of BSTPA

以上のような分子設計の指針を得て、毎分70枚以上の高速機に適用できる新たな電荷輸送剤として、Fig.6のビススチリル系電荷輸送剤BSTPAを開発した。このBSTPAは、トリフェニルアミン部に2個のスチリル基を導入することによって共役系が拡大している。また、トリフェニルアミン部のパラ位およびオルト位の両方にメチル基を有している。

移動度は、実用的な平均重心間距離である12 Åと比較して $2.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{v. sec}$ とTable 1中でもっとも移動度の速いTPB1の35倍、同じ重量濃度43%（実用濃度）と比較しても4倍と、大幅に向上した。BSTPAのHOMOは、Fig.6の示すとおり、共役系が拡大した効果以上にスチリル基の部分までよく広がっている。これは、いままでのトリフェニルアミン系電荷輸送剤においては移動度を減じる方向に働いていたオルト位のメチル基によるねじれの効果（ねじれ角 $78^\circ$ ）を逆用できたものと考えられる。

さらに、BSTPAと従来のアゾ系電荷発生剤との組合せで感光体を作製し、70枚機において良好な画像を得ている。

### 謝 辞

本研究を行うに際して、分子軌道計算に関して助言をしていただいた二宮英隆氏、台場信一氏、飯塚宏之氏に感謝致します。また、素材合成に協力していただいた安部直人氏、光井昭造氏、キャリアー移動メカニズムに関して助言をしていただいた木下昭氏に感謝致します。

### ●参考文献

- 1) N.Hirose, H.Hayata, Y.Fujimaki: IS&T's 8th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, 256(1992)
- 2) 竹内, 平野, 藤巻: Konica Tech. Rep., 2, 50(1989)
- 3) Y.Kanemitsu, H.Funada, Y.Masumoto: J. Appl. Phys. 71, 300(1992)
- 4) 渡辺, 木下, 広瀬, 伊丹: Konica Tech. Rep., 3, 108(1990)
- 5) K. Fukui: "The quantum chemistry", 378(1968)