

# OPCの解像度に及ぼす窒素酸化物の影響

The Effects of Nitrogen Oxide on the Resolution of Organic Photoconductors

伊丹明彦\*  
Itami, Akihiko

桑原美詠子\*  
Kuwabara, Mieko

Image blurring under nitrogen oxide atmosphere in Organic Photoconductor (OPC) has been reported in this paper. This mechanism is considered to be originated from the decrease of the surface resistivity of OPC, which was caused by the oxidation of the charge transport material (CTM) with nitrogen oxide. It is found that addition of anti-oxidization material to OPC and designing of CTM chemical structure is very effective to protect the image blurring in nitrogen oxide atmosphere.

## 1 はじめに

現在複写機、プリンターに使用される感光体の主流となっている有機感光体（OPC）は無機感光体に比べてコストや環境適性に優れる反面、強度や化学的安定性に劣ることから数多くの改良研究がなされてきた。特に電気特性に影響する化学的安定性については素材の設計技術や添加剤技術の進歩により、劣化要因となる光やオゾンに対する安定性は飛躍的に向上した。

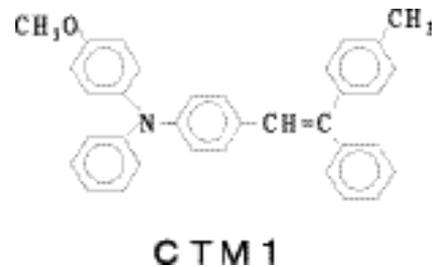
しかしながら近年複数の特定ユーザーから冬季に集中して解像度が低下する（画像ボケ）といったクレームが報告されるようになった。これまで高温環境における紙粉や放電生成物等の吸着に起因する画像ボケの例は報告されていた<sup>1)</sup>が、低湿となる冬季にのみ発生するという報告例はなく、更にこの現象が使用コピー数にほとんど依存していない特徴を有していたことから新たな発生原因が存在すると考え、我々は原因解析から着手することとした。

まず収集した市場情報から発生箇所は寒冷地に多く、複写機の設置されている同一室内で石油ストーブが共通に使用される環境にあることが判明した。更に現地調査を行ったところ、クレーム発生箇所の $\text{NO}_x$ 濃度は通常基準レベルを大幅に上回っていたことも明らかとなった。この情報をもとに行った実験室での $\text{NO}_x$ の暴露試験で同様の現象が認められたことから、この画像ボケがストーブから発生する窒素酸化物（特に $\text{NO}_2$ ）に起因するものであることが確認された。本報告では窒素酸化物による画像ボケの発現メカニズムとこの現象を抑制するためのOPCの素材選択の考え方について解説する。

## 2 画像ボケの発現メカニズム

### 1) 実験

感光体は導電性支持体上に $0.3\mu\text{m}$ のポリアミド樹脂からなる中間層、アゾ顔料をブチラール樹脂に分散した膜厚 $0.3\mu\text{m}$ の電荷発生層の上に下記構造式で表される電荷輸送物質（CTM1）をBPZ型ポリカーボネート樹脂に対して75重量%の濃度で均一に分子分散して形成した膜厚 $20\mu\text{m}$ の電荷輸送層を設けた積層型OPCである。



$\text{NO}_2$ の暴露実験は $\text{NO}_2$ 濃度計を設置した容器中に感光体を静置し、 $\text{NO}_2$ ガスを導入しながらファンを回転させ、容器内を $50\sim 100\text{ppm}$ の濃度に保持して20分間の暴露を行った。暴露後の分光吸収や解像度は値が経時で変化するため、暴露終了時点からの経時データを採取して比較した。

吸収スペクトルの測定は自記分光光度計U-3500（日立製作所社製）を用い、陰イオンの分析はイオンクロマトグラフDX-500（DIONEX社製）を、イオン化ポテンシャルは表面分析装置AC-1（理研計器社製）を用いた。

また分子軌道計算は分子軌道計算プログラム「MOPAC Ver.6」を用いてPM3法で計算した。電荷密度の値は電子電荷を単位とした無単位の値である。

\*ODカンパニー  
機器サプライ生産事業部 第1開発センター

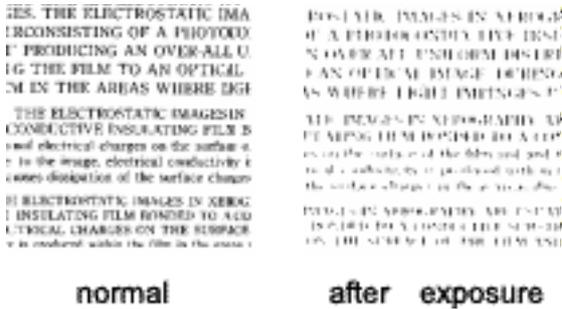


Fig. 1 Image blurring by nitrogen dioxide

## 2) 発現メカニズム

問題のあったOPCドラムに対して窒素酸化物であるNOとNO<sub>2</sub>の暴露実験を行ったところ、NO<sub>2</sub>雰囲気下において顕著な画像ボケが発生した。(Fig. 1)

NO<sub>2</sub>環境下で特異的に発生すること、またWeissによりトリアリールアミンとNO<sub>2</sub>との反応によりトリアリールアミンのカチオンラジカルが生成する<sup>2)</sup>ことが報告されていることから、上記画像ボケの原因がOPC表面に存在する電子供与性のCTMと、一電子を受け取ることで亜硝酸イオンとして安定化するNO<sub>2</sub>との間で起こる電子移動反応に起因すると考えた。



上記反応メカニズムを検証するためNO<sub>2</sub>暴露直後のCTMの吸収スペクトルを測定したところ、Fig. 2に示すように500nm付近にCTMのカチオンラジカルに由来する新たな吸収ピークが出現した。

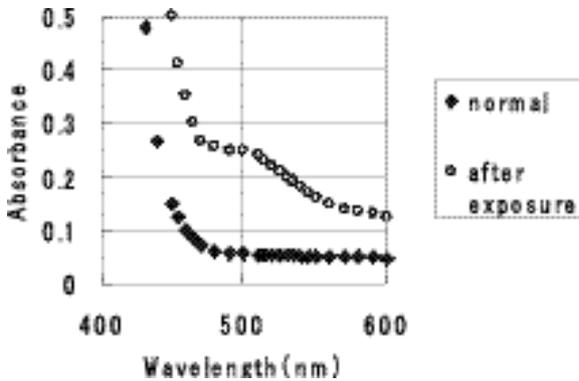


Fig. 2 Formation of cation radical of CTM

更に画像ボケの発生したOPCの感光層から炭酸水溶液を用いて抽出した陰イオンをイオンクロマトグラフで分析したところ、多量のNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンが検出されたことから、NO<sub>2</sub>との反応により生成したCTMのカチオンラジカルはNO<sub>2</sub><sup>-</sup>をカウンターイオンとして感光層中、特に表面近傍に固定化されると考えられる。

これらの結果から冬季に集中して起こる画像ボケの発生原因はストーブ等の使用により室内中に高濃度で存在するNO<sub>2</sub>とOPC表面に存在するCTMとの間で生成したイオン対がOPCの表面抵抗を下げることにより発生したと考えられる。

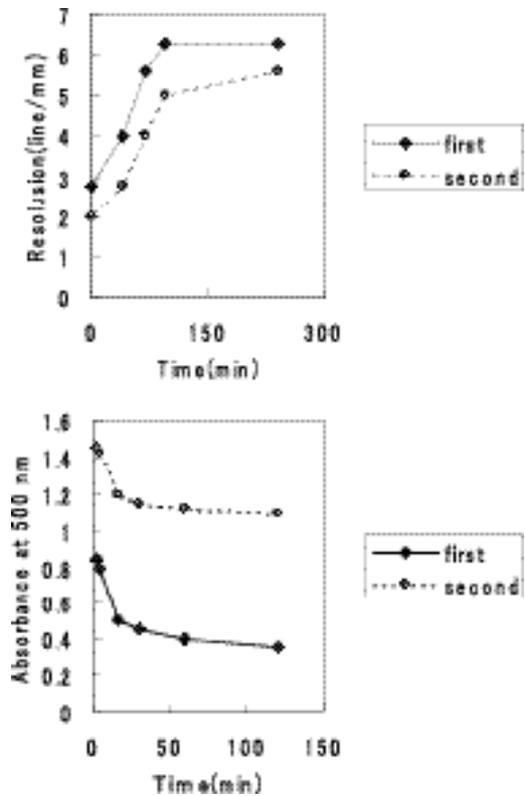
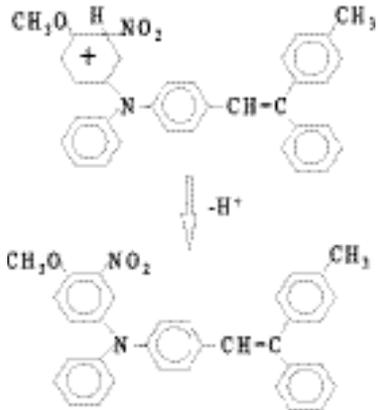
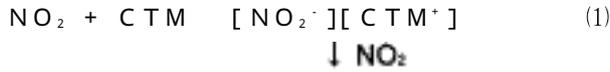


Fig. 3 Time dependence of the Resolution and the absorbance of cation radical

## 3) CTMの二酸化

Fig. 3にNO<sub>2</sub>暴露後の経過時間に対する解像度変化及び500nmの吸光度の推移を示す。解像度は暴露直後から放置により徐々に回復し、数時間後には元のレベルに達するが、一度暴露履歴を受けたOPCは解像度低下レベルが拡大する特徴を有する。また吸光度も暴露後経時で減少するが、一旦暴露履歴を受けるとベースラインの上昇が見られ、繰り返しの暴露によって上昇幅は拡大していく。これはCTMに何らかの非可逆変化が起こって

いることを示唆している。そこで暴露履歴を受けたOPCのCTMを分離し、IRスペクトルを測定したところ、新たにニトロ基の吸収が認められ、CTMへのニトロ化反応が起こっていることが判明した。更にニトロ化CTMの添加で500nmの吸光度が上昇することも確認された。

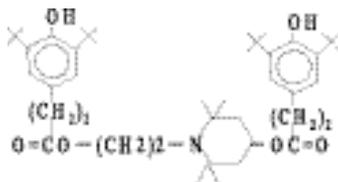


ニトロ化を受けたCTMの増加で解像度の低下が拡大する理由についてはNO<sub>2</sub>基の導入により表面層の極性が高まり、生成するイオン対が更に安定化されるためと推定した。

以上よりこの画像ボケ現象はOPCの表面層にあるCTMがNO<sub>2</sub>存在下でカチオンラジカルの生成と消失を繰り返しながら徐々にニトロ化されて画像ボケを悪化させる蓄積性のある現象であると考えられる。従って使用履歴よりは設置時からのNO<sub>x</sub>暴露履歴により解像度低下レベルが決定される。

#### 4) ラジカル捕捉剤の効果

NO<sub>2</sub>は不対電子を有する常磁性気体であることからラジカルの捕捉剤を併用することで、CTMとの反応を抑制できることが期待される。そこで下記構造式で表されるヒンダードアミン系光安定化剤(HALS)をCTMに対して10%添加し同様のNO<sub>2</sub>暴露試験を行った。



反応の進行をCTMのカチオンラジカルの吸収ピークを指標として追跡したところHALSを添加したサンプルでは吸光度が約1/3に低減した。(Fig. 4)

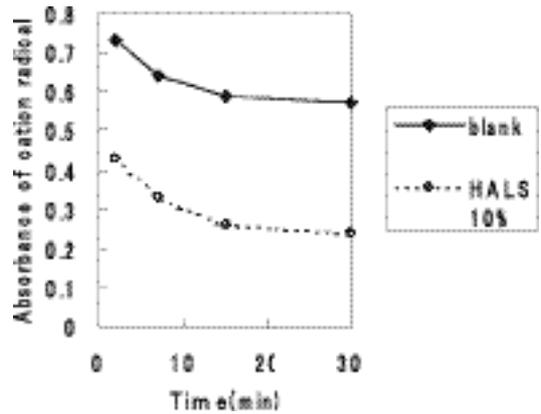


Fig. 4 Stabilization effect of HALS

この結果からもNO<sub>2</sub>とCTMの間で電子移動を伴うイオン対の生成反応が示唆され、この反応を抑制するにはHALS等のラジカル捕捉剤が有効であることがわかる。

### 3 CTM分子構造と反応性

#### 1) トリフェニルアミンの置換基効果

次にCTM1がNO<sub>2</sub>の影響を受け易い理由について考察した。

イオン対生成が画像ボケの原因と考え、CTMのカチオンラジカルの安定性が画像ボケに深く関係してくる。そこで安定性に影響すると予想されるトリフェニルアミン部位の置換基効果に着目した。CTM1の構造を基本としてFig. 5に示すようにRの置換基を変化させてカチオンラジカルの生成量を比較した。NO<sub>2</sub>の暴露実験の結果、カチオンラジカルの生成は置換基の電子供与性が高まるほど有利となることが確認された。これはRの電子供与性で生成したカチオンラジカルが安定化されたためと考えられる。

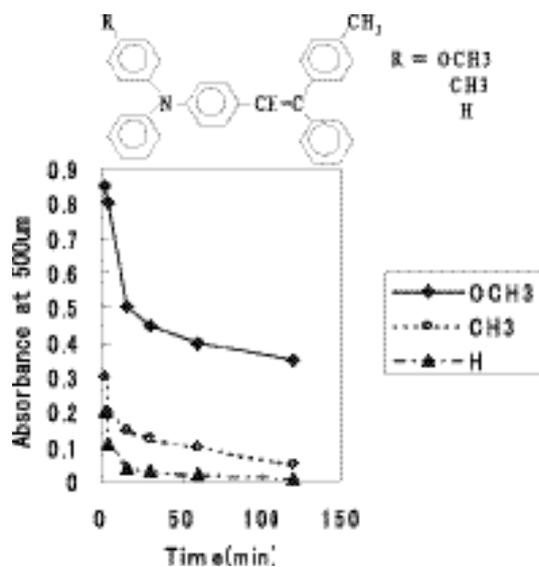


Fig. 5 Substituent effect of triphenylamin unit

更にCTMのカチオンラジカル状態での電荷分布を調べるため、分子軌道計算を行いカチオン状態での各炭素原子の電荷密度を算出した。Fig. 6 に示すようにメトキシ基の置換された炭素原子のオルト位には電荷密度の高い炭素原子が存在し、置換反応が起こりやすい状態にあると考えられる。

従ってCTM1でニトロ化が起こりやすい理由は生成したカチオンラジカルの寿命が長いこと  
生成したカチオン状態において電荷密度の局在化サイトが存在するため  
と考えられる。

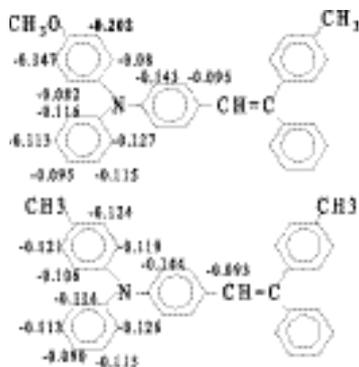


Fig. 6 Net charge distribution of cation

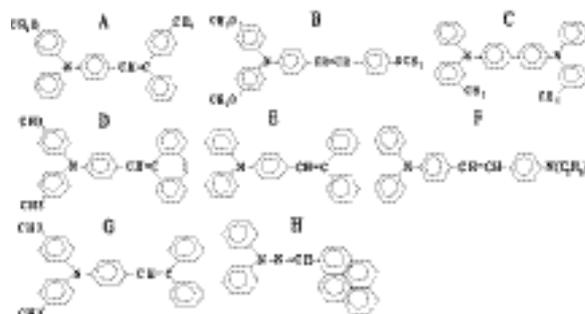
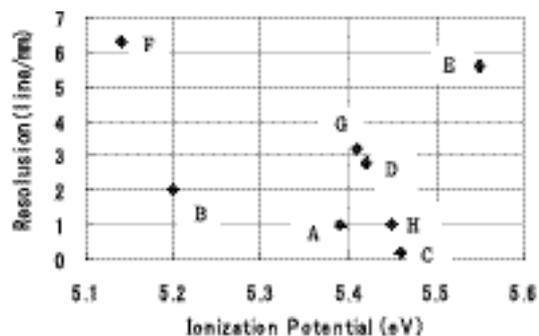


Fig. 7 Image blurring of various CTMs by NO<sub>2</sub>

#### 4 まとめ

各社で実用化されているCTMの分子構造と画像ボケとの関係をFig. 7にまとめた。画像ボケの起こり易さはイオン化ポテンシャル (IP) の序列のみでは説明できず、生成するイオン対の安定性と反応性によって特性が決定する。Fig. 7のFのように分子内に置換アルキルアミノ基を有するCTMでは低いIP値にもかかわらず高い解像度を維持している。これはアルキルアミノ基が反応を抑制する特異的な構造に起因した現象と考えられる。素材の選択にあたっては分子構造に起因する特徴と安定化剤の効果をうまく組み合わせ設計していくことが必要となる。

特定地域で冬季に発生した画像ボケはCTMが環境中のNO<sub>x</sub>とイオン対の生成と消失を繰り返しながら徐々に劣化して起こる現象であることが明らかとなった。今後はCTMの分子設計や添加剤技術を安全設計という立場から考えていくことも重要と考えている。

#### 参考文献

- 1) 小林稔幸、荒谷和、斉藤俊郎、鈴木重雄、岩柳隆夫、JAPAN HARDCOPY論文集'94、237(1994)
- 2) D. S. Weiss, J. Imag. Sci., 34, 132(1990)