

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550178
 研究課題名（和文） 高性能有機感光体材料の構造解析と光電導機構の考察
 研究課題名（英文） Crystal structure analysis of high-performance organic photoconductors and a preliminary study of the mechanism of photoconduction in them

研究代表者
 千住 孝俊（SENJU TAKATOSHI）
 横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究教員
 研究者番号：70322097

研究成果の概要：複写機やレーザープリンターに用いられる有機感光体の光電導機構の解明を目的として、感光体材料として用いられる有機顔料の単結晶育成、X線構造解析、ならびに構造を基礎とした電子構造と分子間相互作用の研究を行った。ペリレンイミド誘導体の新規な構造を複数明らかとし、これらにおいては固体状態における励起分子間の共鳴相互作用が電子状態において重要な役割を果たすことを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：電子写真・有機感光体・結晶構造・光電導・励起子

1. 研究開始当初の背景

オフィス等において、コピー機やレーザープリンターは欠くべからざるものとなっている。昨今ではモノクロ機に加えカラー機も大幅に増え、また個人ユースを前提とした非常に安価なものから大規模オフィス用の高級機まで幅広い製品の選択の幅がある。コピー機やレーザープリンターにおいて光学的にスキャンした画像を電子的に紙媒体上に再現する技術は、一般に電子写真方式（Electrophotography）と呼ばれている。その技術は企業間の長年の熾烈な開発研究の

結果、ある意味成熟していると言える。

本研究ではこのような電子写真方式において重要な役割を果たす有機感光体の光電導機構の解明を最終的な目標とし、構造解析を基礎とする研究を行った。通常有機感光体には色材としても工業的にも利用されている有機顔料が数多く用いられている。有機顔料は熱・光に極めて安定で各種の有機溶剤に難溶であり、実用的な安定性は非常に堅牢な無機化合物に匹敵するほど高い。また、電子的には半導体的性質を示すため、有機半導体の範疇に属する。一方で、有機物であるため

機械的な旋断応力に対しては基本的にやわらかく、微細化などの加工が非常に容易であるという特徴を有する。現在の有機感光体ではその多くが機能分離積層型感光体という方式が用いられている。この方式においては電極となるアルミニウム基板上に光照射により電荷を発生する電荷発生層 (charge generation layer)、電荷輸送層 (charge transport layer) が順次積層されている。コロナ放電や帯電ブラシなどの帯電器により一様に静電気を帯電させた感光ドラム表面に、スキャナーで読み取った画像に基づきレーザーや LED アレイで光を照射する。光は電荷発生層において感光体材料である有機顔料により吸収され、分子を励起し、正電荷と負電荷が対をなす励起子を生成する。この励起子が解離することで電荷が発生し、これが電荷輸送層を経てドラム表面に達することで表面電荷を中和する。このような過程により、光照射を受けた部分では表面電荷が中和されるが、光照射を受けていない部分には電荷が残存し、静電潜像が形成される。この静電潜像に対して電荷を帯びた粒子であるトナーを付着させ、これを紙に転写、さらに定着させることで紙面上に像 (画像ないしは文字) が得られる。このような基本原理は Chester F. Carlson が 1937 年にこの電子写真プロセスを発明して以来大筋では変わっていない。

2. 研究の目的

一般に有機感光体としては吸収係数が大きく、量子収率が高いものが使われる。中でもチタニルフタロシアニンの Y 型結晶相の電子写真感度は他の材料に比較して極めて高く、多くの有機感光体製品として実用化されている。しかしながら、チタニルフタロシアニンに限らず、なぜこれらの有機感光体材料が高い電子写真特性を示すかについては明らかになっていない。そこで我々は、有機感光体における光電導機構解明を目標とした研究を行った。

有機顔料は固体状態では通常結晶であるため、結晶構造が分からなければ固体中における電子状態や光電導機構を知ることができない。したがって、単結晶構造解析により正確な結晶構造を知ることが必要である。しかしながら、ここでいくつかの問題点が浮上する。その一つは、有機顔料が溶剤に極めて難溶であるという特徴を有するため、通常の有機物の単結晶育成法として最もよく用いられる再結晶法を用いることができないということである。このため、気相での昇華法による単結晶育成を行わざるを得ないことが多い。また、有機顔料は通常安定な結晶構造が複数存在し、結晶化の過程でその条件によりいずれかが生成する、すなわち多形が存

在することが多く、このことが実験上の問題になることも多い。すなわち、電子写真感度を示す結晶相が結晶育成により得られるとは限らない。実際、チタニルフタロシアニンの場合には気相からの単結晶育成では主に I 型、II 型といった電子写真特性を示さない結晶相が得られ、製品に用いられる電子写真特性を示す Y 型結晶相は得られない。熱分析による検討の結果、Y 型結晶相は結晶中に水分子を含むことが示唆されている。このことは気相育成では Y 型を得ることが難しいということを意味する。従って、水分を含んだ溶液からの再結晶法が育成の一つの可能性として考えられるが、顔料が一般的にもつ難溶性のために再結晶法による結晶育成は困難を極める。このように、有機感光体の構造研究には解決しがたいジレンマが存在する。本研究ではこれらの困難を予め承知した上で、高い電子写真特性を示す有機感光体材料の単結晶育成と構造解析を行い、光電導機構に対しての知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

高い電子写真感度を有する有機顔料である Y 型チタニルフタロシアニンの結晶構造については従来からさまざまな研究がなされている。これまでは X 線構造解析に用いることのできる大きさの単結晶を育成することが困難であるために、主に粉末ないしは薄膜を用いた研究が主体であった。構造解析については粉末法による構造解析についてのいくつかの報告がある。しかしながら、分子構造として構造解析が既知の他の結晶相の分子構造を固定した状態で Rietvelt 解析を行うなどの問題点もあり、Y 型の構造は現在でも未知である。我々は Y 型チタニルフタロシアニンが結晶中に水を含むという熱分析の結果を重視し、水を少量含む有機溶剤からの再結晶法による結晶育成を試みた。チタニルフタロシアニンは溶剤に極めて難溶であるため、再結晶を行うにはできるだけ高い溶解度を有し、高温まで安定な溶媒を用いることが必要である。これらの条件を満たすのは極性溶媒として知られるジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの極性基を分子内に有する高沸点溶媒か、分子量の大きな分岐アルコールなどである。そこで、水を少量添加したこれらの溶媒にチタニルフタロシアニン顔料の微細粉末を少量加え、これをオートクレーブに封入し結晶育成を試みた。オートクレーブを用いて密閉系とすることで高温における溶媒の蒸散を抑制することができる。また、高温状態で長時間保持することで溶剤に難溶なチタニルフタロシアニンをできるだけ溶媒に溶解させることが可能である。高温で長時間保持した後は温度制御器により 1 時間に 1°C

以下の極めてゆっくりした速度で温度を下げ、再結晶法によって所望の結晶相が育成されるかどうかを試した。

一方、平面状の大きな π 共役系を有するペリレイミド顔料は従来アナログコピー機の感光体や赤色レーザーを用いたレーザープリンターの感光体として用いられている。分子の中央部のペリレン骨格を共通とし、イミド基上の置換基を変えることにより多数の誘導体が存在する。その中でもイミド基上にベンジル基を有する一連の誘導体は高い電子写真特性を示すことから実用化に向けて様々な検討が行われた。ベンジルイミドペリレンは溶剤には難溶ではあるもののチタニルフタロシアニンに比べれば比較的高い溶解度を有するため、溶液からの再結晶法ならびに気相での昇華法による結晶育成を試みた。気相育成に際しては、サンプルを入れたパイレックスガラスチューブを油拡散ポンプで高真空に排気し封管した後に、これを温度帯域を有する電気式ヒーター内に挿入し、温度勾配によって高温側からサンプルを昇華させ、低温側で析出させて単結晶を育成した。一般に溶液法に比べると気相育成によって生成する単結晶は微小なものが多いため、できるだけ良質でサイズの大きな結晶を得るために、溶液の濃度、温度勾配、加熱時間などの実験上のパラメーターを検討し、最適な結晶育成条件を探索しながら育成を行った。

単結晶育成のためのサンプルについてはいずれも文献の方法に従い合成を行い、昇華精製を行ったものを用いた。

得られた単結晶の構造解析には株式会社リガク製のイメージングプレート単結晶自動X線構造解析装置 R-AXIS RAPID-Fを用いて回折データを収集した。結晶の大きさが小さいため、線源は Cu K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)を用い、液体窒素で冷却し -180°C において測定を行った。封入管式ではあるが、全反射コリメーターを用いてX線の強度を増大させていることも一つの特徴である。また、回折データの解析は直接法 (SHELXS97) による近似構造を得た後に、SHELXL97 を用いた最小二乗法による構造の精密化を行った。吸収補正は数値的な補正法である東らによる ABSCOR を用いた。

電子状態についての実験的研究については紫外可視顕微分光光度計による偏光反射スペクトルの測定を行った。その他の物性に関しては顕微フーリエ変換赤外分光光度計、示差走査熱量分析、蛍光分光光度計などを用いて実験を行った。

また、スペクトルの同定のために、非経験的分子軌道計算による構造最適化と時間依存密度汎関数法による計算を GAUSSIAN 03 を用いて行い、併せて半経験的分子軌道計

算 INDO/S によるスペクトル計算を CAChe 3.9 を用いて行った。

4. 研究成果

高い電子写真特性を示すチタニルフタロシアニンの Y 型は熱分析の結果、結晶中に水を含むという報告がなされている。そこで、我々は水を少量添加した各種の有機溶剤からの再結晶法による結晶育成を試みた。中心金属をチタンからマグネシウムに変えたマグネシウムフタロシアニンにおいては水分子がマグネシウムに配位した 5 配位錯体を与えることが以前に報告されていることから、水は単なる結晶水として結晶中に含まれるのではなく中心金属のチタンに配位しているものと推定している。現在までのところ、溶媒、温度条件、水分量などの種々のパラメーターを様々に変化させながら Y 型の育成条件を探索しているが、主に得られるのは I 型ならびに II 型という電子写真感光体では用いられていない結晶相であることが明らかとなっている。また、気相育成においても I 型、II 型が得られている。一方で、合成で得られた粗精製物の粉末については粉末 X 線回折の回折ピーク位置から Y 型であることが確認できている。今後、感光体の工業製品の製造プロセスを参考に、I 型ならびに II 型から Y 型への変換についてもあわせて検討を重ねる予定である。

一方、チタニルフタロシアニンの他にも高い電子写真感度をもつことが知られているベンジルイミドペリレン化合物について、多数の誘導体を合成し、そのうちの 7 つの誘導体の結晶構造を解析することができた。このうちの 5 種は既に報告がなされているものであったが、今回改めてより高精度での解析を実施することができた。また、残りの 2 種は今回初めて結晶育成と構造解析に成功した。これらは結晶の色と結晶構造の間に相関がある。このことは結晶中での分子間相互作用が電子状態に影響していることを示唆している。実際、構造解析のデータを詳細に見てみると結晶中で積層分子間のペリレン部位の重なりが大きいものや、比較的小さいものなど、置換基によって様々な結晶構造が見られる。これらの単結晶を用いた可視域の偏光反射スペクトルでは結晶構造の差異に対応したスペクトルの長波長化や短波長化が観測され、これは積層分子間の分子重なりに応じて分類することが可能である。これらのことから、これらのベンジルイミドペリレン化合物における光学スペクトルの挙動は大きな吸収係数を有するペリレン分子間の遷移双極子同士の相互作用 (励起分子間の共鳴相互作用) により説明することが可能であることが分かった。

さらに、補足的ではあるが本研究期間中に、

発光能を有するビスアゾメチン色素の特異な光学スペクトル形状の発現理由を励起スペクトルと吸収スペクトルの関係から明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① 水口 仁, 千住 孝俊, 鈴木 茂, 「微発光性を有する厚膜試料の吸収スペクトルとその問題点」, 日本写真学会誌, 査読有, 71, 2008, 81-85.
- ② Takatoshi Senju, Jin Mizuguchi, "The Electronic Structure of C. I. Pigment Red 209", Dyes and Pigments, 査読有, 76, 2008, 760-764.
- ③ Takatoshi Senju, Naoko Nishimura, Jin Mizuguchi, "Polymorph of 2,9-Dichloroquinacridone and Their Electronic Properties", The Journal of Physical Chemistry A, 査読有, 115, 2007, 2966-2970.
- ④ Takatoshi Senju, Masataka Sakai, Jin Mizuguchi, "Cohesion of γ -quinacridone and 2,9-dimethylquinacridone in the solid state", Dyes and Pigments, 査読有, 75, 2007, 449-453.

[学会発表] (計3件)

- ① 水口 仁, 千住 孝俊, 鈴木 茂, 「ビスアゾメチン色素の厚膜蒸着膜で形成されたJ会合体について」, 日本化学会第88春季年会, 2008年3月26日, 東京.
- ② Takatoshi Senju, "Crystal structure of bis(benzylimido)perylene derivatives", ICISH '08, 2008年1月14日, 中華人民共和国広東省湛江市.
- ③ 水口 仁, 千住 孝俊, 鈴木 茂, 「ビスアゾメチン色素の厚膜蒸着膜で形成されたJ会合体について」, 第100回日本画像学会研究討論会, 2007年11月22日, 京都.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

千住 孝俊 (SENJU TAKATOSHI)

横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究

教員

研究者番号 : 70322097

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし