

有機感光体用材料技術

Material Technology for Organic Photoconductors

鈴木 信二郎 SUZUKI Shinjiro

朱 豊強 ZHU FengQiang

北川 清三 KITAGAWA Seizo

富士電機では、高感度化、高安定化などの画像形成機能への要求、ならびに消費電力の低減や原材料の使用量の低減、製品のライフサイクル全体での環境負荷の軽減に対応した有機感光体を提供している。有機感光体の開発においては、個々の要求性能に合致した機能材料、高分子材料、添加剤などの材料開発が必須であり、独自の分子設計技術や化学合成技術を用いて最適な材料設計を進めている。最近の事例として、石油系溶剤に対するクラック耐性や高温環境下における電位安定性の向上、正帯電感光体用に最適な正孔輸送材料や膜形成材料の開発などがある。

Fuji Electric provides customers with organic photoconductors (OPCs) to meet demands for higher sensitivity and stability in image-forming function, and to reduce power consumption, the amount of raw materials and overall environmental impacts in the product lifecycle. In organic photoconductors development, it is essential to develop materials that can meet the various performance requirements such as functional materials, polymer materials, additives, etc., and we are advancing the development of optimal materials using our own molecular design technology and chemical synthesis technology. Some recent examples of our development include crack-resistance against petroleum solvent, and improved electric potential stability in hot environments, as well as optimal hole transport materials and film-forming materials optimized for positively charged photoreceptors.

1 まえがき

富士電機では、小型プリンタ用の小径 A4 サイズから、高速複写機用の大径 A3 サイズ、さらにはプロッタ用の長尺 A0 サイズまで、お客さまのニーズに合わせてさまざまな感光体を提供している。

感光体を用いるプリンタ、複写機などの電子写真応用機器には、従来の画像形成機能への要求（高感度化、高安定化など）とともに、消費電力の低減、原材料の使用量の低減ならびに製品のライフサイクル全体での環境負荷の軽減が求められている。富士電機ではこれらのさまざまな要求に対応するために、材料設計の自由度が高い有機材料を各種組み合わせた有機感光体を開発し、製品化を進めている。

本稿では、有機感光体の設計・製造に関する基礎技術である材料設計技術、有機感光体の層設計技術および富士電機の有機感光体の特徴について述べる。

2 有機感光体の層構成

有機感光体 (OPC : Organic Photoconductor) は、感光体表面の電位差を利用して用紙上に画像を形成するために用いられる有機デバイスである。OPC 表面に付与される電位は正・負双方の方式があり、表面電位が正のものを正帯電型 OPC、負のものを負帯電型 OPC と呼ぶ。

2.1 負帯電型 OPC の層構成

図 1 に、負帯電型 OPC の層構成および動作原理を示す。負帯電型 OPC は、アルミニウム管などの導電性基体の上に、樹脂などからなる下引き層 (UCL : Under Coat Layer) を設け、その上に電荷発生材料 (CGM : Charge Generation Material) と樹脂などからなる電荷発生層

(CGL : Charge Generation Layer)、および電荷輸送材料 (CTM : Charge Transport Material) の一種である正孔輸送材料 (HTM : Hole Transport Material) と樹脂などからなる電荷輸送層 (CTL : Charge Transport Layer) を順次積層した構成となっている。

負帯電型 OPC では、まず、感光体表面をコロナ放電あるいはローラなどによる接触帯電で負に帯電させる。次に、露光光により CGL 中の CGM で発生した正負両電荷のうち、正電荷は CTL を通過して表面に到達、負電荷は UCL を通過して基体に達することにより、感光体表面に静電潜像が形成される。この後、トナー（粉末状着色樹脂インク）による潜像の可視化と、トナーの紙への転写・加熱溶融定着を経てプリントが完成する。

2.2 正帯電型 OPC の層構成

図 2 に、正帯電型 OPC の層構成および動作原理を示す。

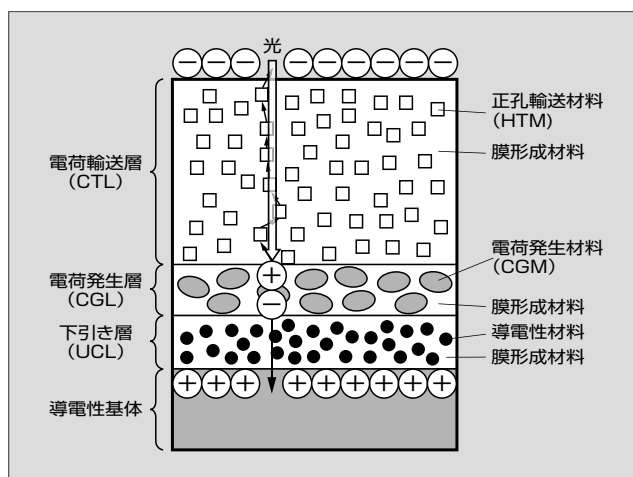


図 1 負帯電 OPC の層構成および動作原理

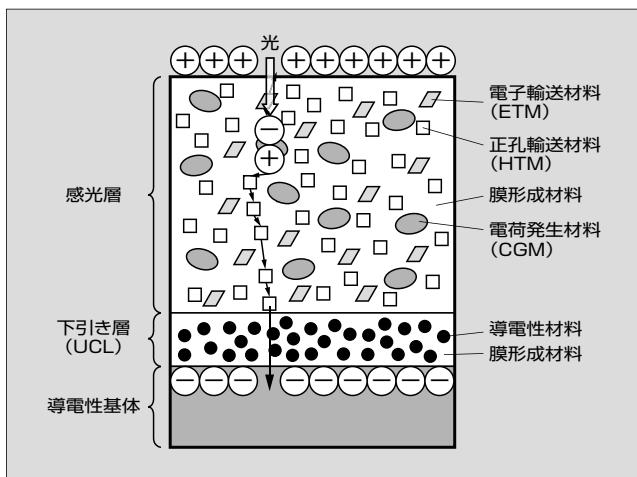


図2 正帯電 OPC の層構成および動作原理

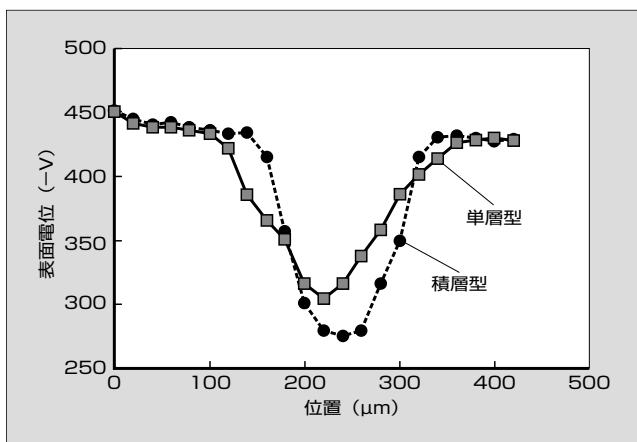


図3 正帯電型 OPC 静電潜像比較

正帯電型 OPC も、アルミニウム管などの導電性基体上に、必要に応じて樹脂などからなる UCL を設け、その上に CGM, HTM および CTM の一種である電子輸送材料 (ETM: Electron Transport Material) と樹脂などからなる感光層を設けた構成となっている。

正帯電型 OPC では、負帯電と同様の方式で感光体表面をプラスに帯電させる。次に、露光により感光層中の CGM で発生した正負両電荷のうち、負電荷は ETM 間を移動して表面に到達、正電荷は HTM 間を移動して基体到達することにより感光体表面に静電潜像が形成され、以降は 2.1 節で記載したプロセスを経てプリントが完成する。

正帯電型 OPC では負帯電型 OPC と比較して電荷発生位置が表面近傍で、表面に移動する負電荷の移動距離が短いことから、静電潜像の再現性に優れている^{(1)~(3)}。この特長をさらに生かすために、図 2 の感光層と下引き層の間に HTM と樹脂などからなる CTL 層を設け、感光層の機能を分離した正帯電積層型感光体では、MASPP 測定において、より再現性に優れた静電潜像を形成することが確認

〈注 1〉 MASPP (Micro Area Surface Potential Probe) 測定: 微小面積表面電位測定プローブ測定 (289 ページ “有機感光体の評価技術” 参照)

されている⁽⁴⁾ (図 3)。図中積層型の潜像部電位は位置方向の潜像広がりが狭く、潜像部電位の再現が良い。

③ 材料設計技術

表 1 に OPC の主要材料を示す。UCL の構成材料、CGM, HTM, ETM などの機能材料、各種樹脂などの膜形成材料、およびさらなる高機能を付与する添加剤などからなっている。OPC の製品化に際しては、トナーやクリーニング部材および帯電部材などの OPC 周辺部材に対する適合性を考慮した設計が必要である。また、機能材料、膜形成材料、添加剤など個々の材料の性能改善や機能向上だけでなく、全体のバランスを考慮した最適化層設計も重要となっている。

3.1 分子構造設計

OPC の材料開発においては、化学理論に基づいた分子構造設計を行う必要があり、富士電機では、コンピュータを活用した分子構造設計技術を確立し、システム化している。さらなる OPC の高機能化を目標として、機能材料、膜形成材料、添加剤などの新規開発に適用している⁽⁵⁾。

感光体に対する要求特性の重要項目の一つである耐久性に、最も関連するものが CTL の膜形成材料である。この材料については、図 4 に示すように摩耗量と非常に高い相関を示す物性値を見だし、CTL 材料の分子構造開発に活用している。シミュレーションによる検証ならびに最適な樹脂の分子構造を計算し、試作確認を行うことにより開発期間の短縮を図っている。

3.2 合成技術設計

分子構造設計を行った OPC 材料を合成する際には、いわゆるグリーンケミストリーの観点からも極力高純度で高

表 1 OPC の主要材料

層		構成材料	
感光層	電荷輸送層 (CTL)	正孔輸送材料 (HTM)	アリールアミン類, ヒドラゾン類, スチルベン類など
		電子輸送材料 (ETM)	アゾキノン類など
		膜形成材料	ポリカーボネート類, ポリエステル類など
	電荷発生層 (CGL)	添加剤	感光体特性改善材料, 膜形成補助材料など
		電荷発生材料 (CGM)	フタロシアニン類, アゾ類など
		膜形成材料	ポリ酢酸ビニル類, ポリケタール類など
下引き層 (UCL)	添加剤	感光体特性改善材料, 膜形成補助材料など	
	導電性材料	金属酸化物類など	
	膜形成材料	ポリアミド類, ポリエステル類, メラミン類など	

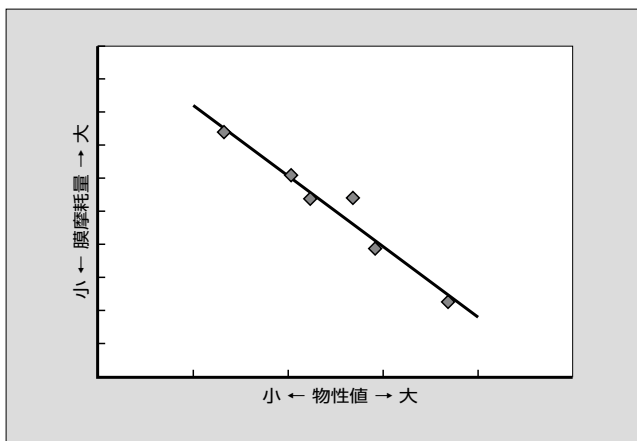


図4 膜摩耗量とある物性値との相関関係

収率となる合成反応を選択する必要がある。そのためには、目的の分子を単純な構造の前駆体に分解し、目的の化合物を得るための効率的な合成経路を検討する必要がある。また、目的の化合物を高純度、高収率で合成するためには、適切な触媒を採用することも重要である。富士電機では、鈴木カップリング反応⁽⁶⁾などの革新的反応において適切な触媒を採用し、高機能・高収率かつ安全性に優れた合成反応を確立している。

化学合成時においては、電機メーカーならではのプラント技術、プロセス設計技術を用いながら、再結晶、カラム、蒸留、昇華などの精製技術を駆使して必要な機能・品質の維持、向上を図っている。

4 各機能層の材料設計

4.1 UCLの材料設計

UCLには、導電性基体との接着性、基体側からの注入電荷のブロッキング性、光散乱性、上層であるCGLを浸漬塗布する際の塗布均一性、塗布液の安定性などの多様な機能が求められる。導電性材料、膜形成材料、添加剤などを組み合わせ、さまざまな分散技術を用いてこれらの機能を実現している。

使用環境や周辺部材の変化が装置側のプロセスコントロールで補正される一方、ファーストプリント^(注2)が重要な複写機用OPCと実使用環境が過酷なプリンタ用OPCとではUCLに求められる機能が異なる。富士電機では、要求機能に合わせ最適な材料を開発・採用することにより、各装置に適合したUCLを開発している。

4.2 CGLの材料設計

CGLには、UCLとの接着性、露光光に対する高い量子効率、帯電の保持性、CTLの塗布性、塗布液の安定性などの多様な機能が求められる。これらの機能をCGM、膜

〈注2〉ファーストプリント時間：1ページ目のデータを受信開始してから、印刷を終え、用紙を排出完了させるまでに要する時間をいう。

形成材料、添加剤などを組み合わせ、さまざまな分散技術を用いて実現している。富士電機では、顧客の行う装置設計に応じた低・中・高感度それぞれに対応したCGMを、独自の合成技術やプロセス制御技術により開発・製品化している。

近年は、カラー機などの高精細画像出力に対応し、光干渉による印字濃度の不均一性の抑制の要求が高まっている。富士電機では、UCLでの光散乱性の制御と合わせ、CGLでの光吸収率を高め、干渉を抑制したCGMの開発を進めている。一般にCGLで膜厚調整やCGM配合比率などの調整により、光反射率を低下させると帯電の保持率は低下するが、干渉抑制型CGMを使用した場合には、高い保持率と良好な画像品質を維持しながらOPCの低光反射率を実現している。

4.3 CTLの材料設計

CTLには、CGLとの接着性、帯電の保持性、電荷の注入性、注入された電荷の輸送性、耐刷性、耐オゾン性、耐油脂性、塗布液の安定性などの多様な機能が求められる。これらの機能をHTM、膜形成材料、添加剤などを組み合わせて実現している。

小型化、省資源、リサイクルなどOPCが搭載されるプリンタ・PPCの環境負荷軽減志向の高まりにより、特に耐刷性に対する要求が高まっている。図5に、富士電機のCTL用膜形成材料の耐摩耗性比較を示す。現在でもそれほど耐刷性が要求されない単機能小型プリンタなどに広く使用されているビスZ型ポリカーボネート樹脂や、耐久性の高い特殊構造を持つ含む第3世代ポリカーボネート樹脂を製品に展開している。2012年度からは、さらに耐久性の高い第4世代ポリカーボネート樹脂の製品展開を進めるとともに、3.1節で述べた分子シミュレーション技術を駆使して、約2倍以上の耐久性を持った第5世代の新構造型樹脂の開発と製品化を検討している。

また、感光体には、使用環境由来の物質や帯電ローラ、現像ローラなどの周辺接触部材に含まれる物質に対する耐久性も求められる。富士電機では、HTMや膜形成材料などの材料開発において、これらの外的要因の影響を受けに

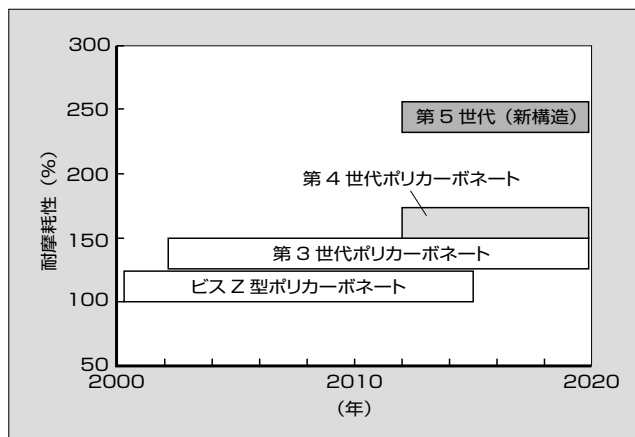


図5 CTL用膜形成材料の耐摩耗性

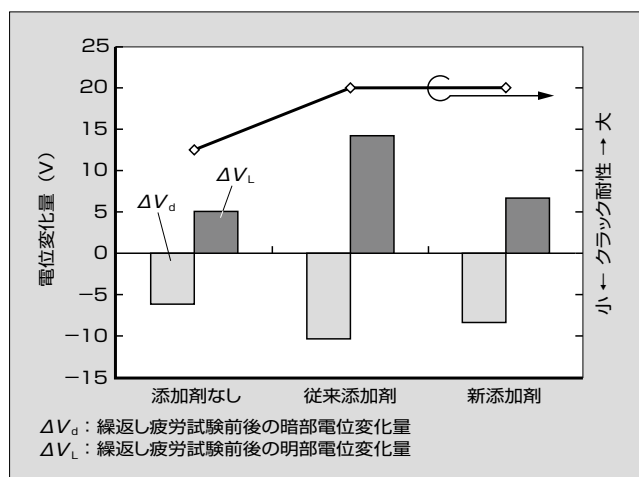


図6 クラック耐性と電位変化量

表2 主要仕向け先国の環境関連法令

実施国/機関	環境関連法令	
日本	化学物質	新規化学物質の審査および製造等の規制に関する法律 (化審法) 既存化学物質名簿
	製品	資源有効利用促進法
米国	化学物質	有害物質規制法 (TSCA: Toxic Substances Control Act)
	製品	既存化学物質リスト (TSCA Inventory)
EU	化学物質	REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) 規則 欧州既存商業化学物質リスト (EINECS: the European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances)
	製品	電気・電子機器の含まれる特定有害物質の使用制限に関する欧州議会及び理事会指令 (RoHS: the Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)
中国	化学物質	新規化学物質環境管理弁法 中国現有化学物質名録
	製品	電子情報製品汚染規制管理弁法

くい設計にするとともに、最適な添加剤を設計し、HTMや膜形成材料との組合せの設計自由度を高めている。

図6に、最近開発した添加剤を適用したOPCの石油系溶剤に対するクラック耐性と、高温(60℃)環境下における電位変化量を示す。従来型添加剤では、添加量を増やすと高温環境下で帯電-露光を連続的に実施した場合、添加剤なしと比較して電位変化量が増加する傾向が認められた。新添加剤では、クラック耐性を維持しながら同一条件における高温高湿環境下での電位変化量が小さい。すなわち電位安定性が向上しており、より設計自由度の高いOPCの提供が可能となっている。

4.4 正帯電OPCの材料設計

正帯電OPCは、電荷発生と電荷輸送の機能を併せ持つ層設計が必要であり、負帯電OPC用材料として紹介してきたCGM, HTM, 膜形成材料, 添加剤の他にETMを組

み合わせて実現している。ETM以外の材料は、基本的な機能としては負帯電OPC用と共通のものが使用できるが、富士電機では正帯電感光体用に最適なHTMや膜形成材料を独自に開発し、各種要求に応えるOPCを提供している。

5 環境関連法令への対応

新しく導入するOPC用材料は安全性の確認が不可欠であり、仕向け先各国の法令ならびに富士電機独自の規定に対応した安全性の確認を、開発の要所で第三者機関により実施している。

表2に、主要仕向け先国の環境関連法令を示す。国際的な環境への関心が高まる中で、新規法令の発効や法令の改正が頻繁にあり、その都度速やかに対応していく必要がある。富士電機では、環境負荷の軽減を図ったOPCを提供するとともに、塗布液劣化抑制添加剤などを開発し、適用することで、廃棄物低減など製造面でも環境負荷に配慮している。

6 あとがき

プリンタやPPCなどの電子写真応用製品は、今後も性能向上、機能向上を図りながら紙媒体への出力機器として安定的な市場拡大が見込まれている。これらの製品に必須である有機感光体(OPC)の材料設計技術、層設計技術および富士電機の有機感光体の特徴について述べた。

今後も、OPC材料の機能向上とともに環境負荷の軽減に対応したOPCを提供していく所存である。

参考文献

- (1) 竹嶋基浩, 会沢宏一. 1ドット潜像電位の評価. 日本画像学会 Japan Hardcopy. 2001, p.281-284.
- (2) Aizawa, K. et al. A study of 1-dot latent image potential. Proceeding of NIP17 International Conference on Digital Printing Technologies. 2001, p.572-575.
- (3) 会沢宏一ほか. 潜像解析技術の検討. 日本画像学会 Imaging Conference JAPAN 2008 Fall Meeting. 2008, p.33-36.
- (4) Lin, C. W. and Nozaki, T. Proceedings of IS&T's 11th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies. 1995, p.138.
- (5) 人見美也子. 新化学発展協会高分子ワークショップ活動成果報告書(2008-2009年度)第3期ソフトマテリアル統合シミュレーターOCTAの活用研究. p.24-25.
- (6) Suzuki, A. Organoborane coupling reactions (Suzuki coupling). Series B: Physical and Biological Sciences. 2004, vol.80, no.8, p.359-371.



鈴木 信二郎

有機感光体用材料の開発および製造に従事。現在、富士電機株式会社半導体事業本部光半導体事業部感光体部課長補佐。



北川 清三

セレン感光体、負帯電および正帯電有機感光体の開発に従事。現在、富士電機株式会社電子デバイス事業本部光半導体事業部感光体部課長補佐。日本画像学会会員。



朱 豊強

有機感光体用材料の開発に従事。現在、富士電機株式会社電子デバイス事業本部光半導体事業部感光体部。工学博士。





*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。