

有機感光体用材料技術

中村 洋一 (なかむら よういち)

北川 清三 (きたがわ せいぞう)

鈴木 信二郎 (すずき しんじろう)

特集2

1 まえがき

近年、プリンタ、複写機、ファクシミリ、印刷機などの感光体を搭載した電子写真応用機器では、デジタル化、カラー化、ネットワーク化の進展に伴い、官公庁・企業向け、個人向けともに情報量が多く密度の高い原稿が増え、かつその出力数も増えている。

このような市場動向に伴い、感光体にはさらなる高感度化、高速応答化、高解像度化、高安定化が求められている。同時に小型化、低価格化も求められている。富士電機ではこれらのさまざまな要求に応えるため種々の特徴ある有機感光体を製品化している。

本稿では、これらの有機感光体に関する基礎技術である材料技術と化学技術の概要、特徴、進歩について紹介する。

2 有機感光体

有機感光体 (OPC : Organic Photoconductor) は、感光体表面の電位差を利用して画像を形成するが、原理的には電位の極性は正極性・負極性のいずれでも差し支えない。

OPC の画像形成電位の極性が正極性であるものを正帯

電型 OPC と呼び、負極性であるものを負帯電型 OPC と呼ぶ。図1に負帯電積層型 OPC，図2に正帯電単層型 OPC の層構成と動作原理を示す。

負帯電積層型 OPC は、まずアルミニウム管などの導電性基体上に樹脂などから成る下引き層 (UCL : Under Coat Layer) を設ける。その上に電荷発生材料 (CGM : Charge Generation Material) と樹脂などから成る電荷発生層 (CGL : Charge Generation Layer) を設け、さらにその上に電荷輸送材料 (CTM : Charge Transport Material) の一種である正孔輸送材料 (HTM : Hole Transport Material) と樹脂などから成る電荷輸送層 (CTL : Charge Transport Layer) を設けた機能別積層構造である。

正帯電単層型 OPC は、アルミニウム管などの導電性基体上に必要により樹脂などから成る UCL を設ける。その上に CGM, HTM, CTM の一種である電子輸送材料 (ETM : Electron Transport Material) と樹脂などから成る単層の感光層を設けた構造である。

また、正帯電積層型 OPC も開発されており、正帯電単層型 OPC の下引き層と感光層の間に、HTM と樹脂などから成る CTL を設けた構造などである。

感光層表面をコロナ放電方式や接触帯電方式で帯電させ

図1 負帯電積層型 OPC の層構成

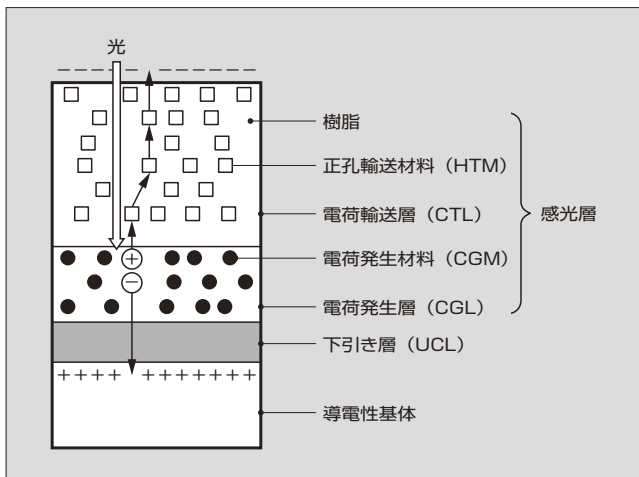
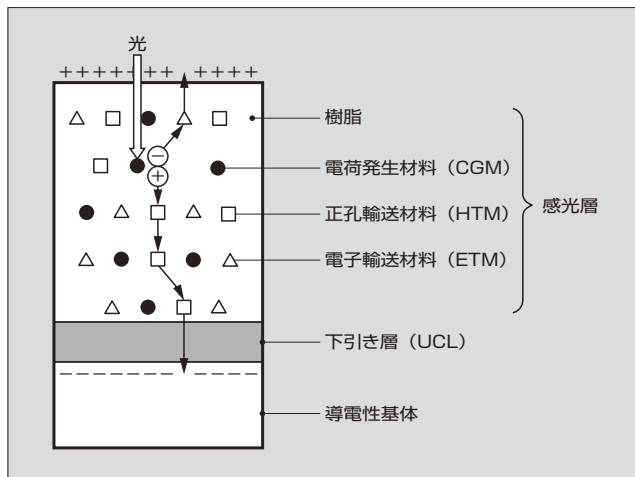


図2 正帯電単層型 OPC の層構成



中村 洋一

有機感光体用材料の研究・開発および製造に従事。現在、富士電機デバイステクノロジー株式会社半導体開発営業本部開発統括部画像デバイス開発部グループマネージャー。日本化学会会員。



北川 清三

セレン感光体の開発および有機感光体の開発に従事。現在、富士電機デバイステクノロジー株式会社半導体開発営業本部開発統括部画像デバイス開発部チームリーダー。日本画像学会会員。



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、富士電機デバイステクノロジー株式会社半導体開発営業本部開発統括部画像デバイス開発部チームリーダー。

たのち露光すると、CGMで正負両電荷が発生する。正電荷はHTM間を移動して負帯電型の場合には感光層表面に、正帯電型の場合にはCTLやUCLを通過して基体に達する。一方、負電荷は負帯電型の場合にはUCLを通過して基体に、正帯電型の場合にはETM間を移動して感光層表面に達する。これにより感光体表面電荷が中和され、未露光領域との電位差により静電潜像が形成される。この後、トナー（粉末着色樹脂インク）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ハードコピー化される。

3 材料技術・化学技術

3.1 OPC材料

表1にOPCの主要材料を示す。UCL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成っている。

OPCが広く市場に受け入れられるためには、機能材料、膜形成材料、添加剤などの材料個々の機能はもとより、相

互にバランスよく設計することも必要であり、OPC材料技術の難しさの一つとして挙げることができる。

富士電機では独自の材料技術により市場動向に合致することだけでなく、市場を切り開き先取りした新しい機能を提供している。

(1) UCL材料

UCL材料には、導電性基体との接着性、導電性基体表面の平滑化、電荷のブロッキング性、塗り重ねる層の塗布性、UCL塗布液の安定性などの多様な機能が求められる。これらの機能を導電性材料、膜形成材料、添加剤などで実現している。

富士電機では、新規高機能な膜形成材料を独自の分子設計技術により開発・採用しており、さらなる高耐湿性、高耐リーク性の実現を目指し、引き続き新材料の開発を進めている。

(2) CGL材料

CGL材料には、UCLとの接着性、露光光に対する高い量子効率、電荷のブロッキング性、塗り重ねる層の塗布性、CGL塗布液の安定性などの多様な機能が求められる。これらの機能を電荷発生材料、膜形成材料、添加剤などで実現している。

富士電機では高機能、高安定な電荷発生材料を独自の合成反応技術・プロセス制御技術により開発・採用している。さらなる高感度化、カラー用ガンマ特性へ適合を目指し、引き続き新材料の開発を進めている

(3) CTL材料

CTL材料には、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、CTL塗布液の安定性などの多様な機能が求められる。これらの機能を電荷輸送材料、膜形成材料、添加剤などで実現している。

富士電機では塗布液およびOPCの劣化を抑制する添加剤や、耐刷性を向上する添加剤を独自の分子設計技術により開発・採用している。さらなる高耐刷化、高画質化を目指し、引き続き新材料の開発を進めている。

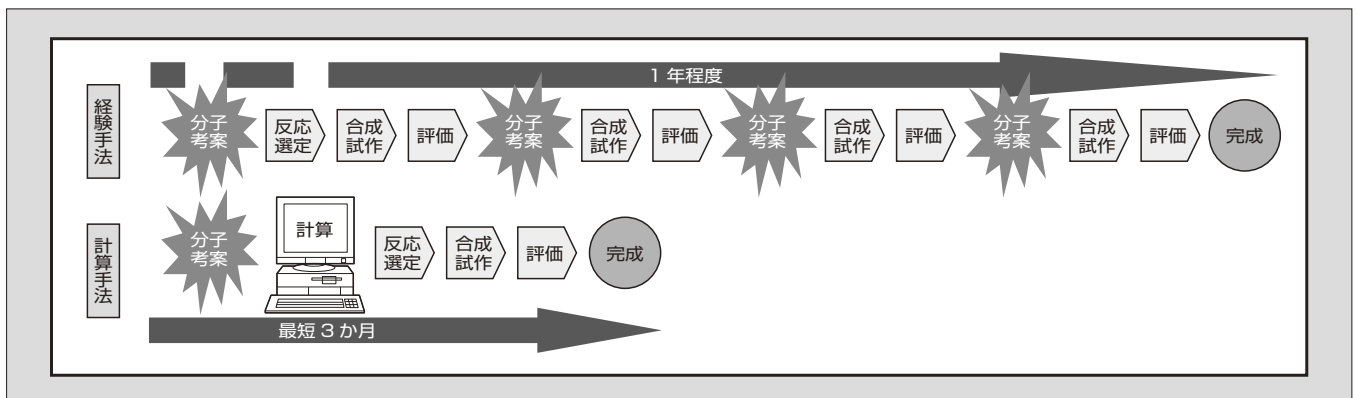
表1 代表的なOPC材料

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、ヒドラソン類、スチルベン類、ベンジジン類など
		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、ポリスチレン類など
	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、塗布液劣化抑制材料など
		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、塗布液劣化抑制材料など	
	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	
	添加剤	感光体特性改善材料、膜形成補助材料、塗布液劣化抑制材料など	

3.2 分子設計技術

図3に分子設計の流れの一例を示す。従来は経験によっ

図3 分子設計の流れの一例



て分子設計を行い確認を行ってきた。

近年コンピュータ分子設計技術は計算アルゴリズムの改良やコンピュータの高速化により実用域に達してきている^{(1),(2)}。富士電機では分子設計システムを導入し、OPC 材料に合わせた独自のハードウェア構成、ソフトウェア改良、パラメータ設定、データ解析によりコンピュータ分子設計技術を確立し、開発期間の短縮を図っている。さらなる OPC の高機能化を目指し、機能材料、高分子材料、添加剤などの新材料の開発に適用している。

3.3 合成技術

(1) 合成反応技術

分子設計した OPC 材料は化学技術により合成されるが、極度高純度、高収率な合成反応を選択する必要がある。

例えば、最終目的物からさかのぼって原料を選ぶレトロシンセシス⁽³⁾（逆合成法）などの合成経路設計技術や新規触媒を用いた鈴木反応などの革新的高反応性、高純度、高収率である合成反応が発展してきている。

富士電機では鈴木反応の重要な要素である触媒についても、適切な触媒を採用することにより高機能、低コスト、合成反応温度の急上昇を抑制した安全な合成反応を確立している。

(2) プロセス制御技術

合成時のプロセス制御については、化学用材料合成の視点から電子用材料合成の視点に見方を変える必要がある。

図 4 に合成反応時の温度制御の一例を示す。設定値に対して反応安定時温度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の条件では所定の機能の OPC 材料が合成できなかったが、同 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の条件では高収率で所定の機能の材料が得られている。

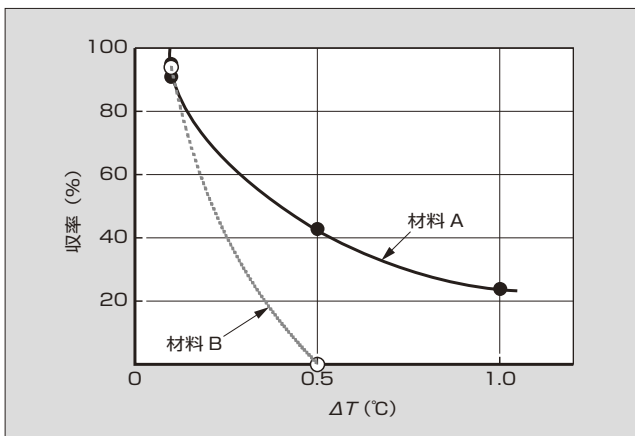
富士電機ではプラント技術、プロセス制御技術を活用し、電機メーカーならではの合成反応の精密なプロセス制御により OPC 材料を生産している。

3.4 精製技術

表 2 に精製技術の一例を示す。精製技術は OPC の機能発現のための重要な技術である。

富士電機では再結晶、カラム、蒸留、昇華などの個々

図 4 プロセスの温度制御と収率の関係



の精製技術を目的に応じて使い分けているほか、クリーンルーム、工場立地条件なども含めて、水、大気雰囲気等の管理にも配慮して品質を維持、向上している。

3.5 材料検査技術

表 3 に材料検査技術の一例を示す。各種のクロマトグラフィー分析技術、光学分析技術、熱分析技術、質量分析技術などを目的に応じて使い分けている。

また、原油由来材料については、アラビア産、スマトラ産、テキサス産、北海産などの原油の産地により見掛け上同一化合物であっても合成反応時や OPC 製造時の挙動が異なることも多く、材料検査が重要である。

富士電機では OPC の機能向上、品質安定、コストダウンには電子用材料の視点での材料検査技術が重要であると考えており、独自の視点も加えた検査項目により厳格に検査している。

3.6 塗布液技術

図 5 に塗布液技術の一つである分散性向上技術の一例を

表 2 代表的な精製技術

精製原理	精製方法
溶解度	再結晶など
吸着脱離分配	活性炭吸着、アルミナ吸着、シリカゲル吸着、ゼオライト吸着、カラムクロマトグラフィーなど
沸点	常圧蒸留、減圧蒸留など
昇華点	減圧昇華など

表 3 代表的な材料検査技術

検査関連技術	検査方法
分離技術	高速液体クロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、ゲル浸透クロマトグラフィーなど
光学分析技術	赤外線吸収スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、X線回折スペクトル、原子吸光スペクトル、レーザ散乱粒度スペクトルなど
熱分析技術	融点、示差走査熱量スペクトルなど
質量分析技術	質量スペクトル、飛行時間型質量スペクトルなど

図 5 塗布液の劣化抑制効果

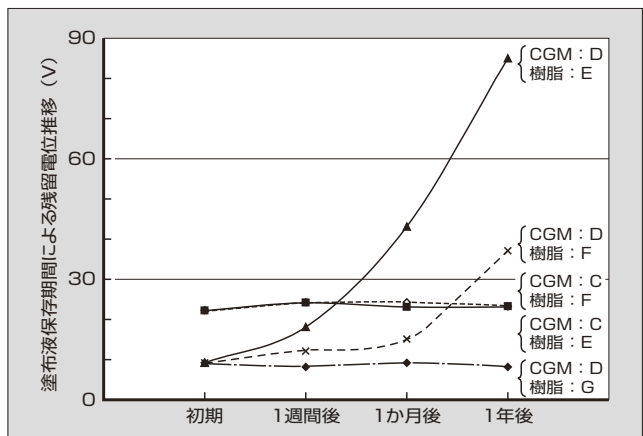


表 4 安全性確認体制

確認段階	確認組織	確認方法
分子設計	富士電機	既知危険分子構造の排除
合成設計	富士電機	原料不純物・副生成物などの確認
塗布液設計	第三者機関	エームズ試験, 急性毒性など
感光体設計	第三者機関	仕向先各国法令に適合する試験方法

表 5 環境関連法令等

実施国/機関	環境関連法令等
日本	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
米国	有害物質規制法 (TSCA : Toxic Substances Control Act) 既存化学物質リスト (TSCA Inventory)
EU (欧州連合)	危険な物質の分類, 包装, 表示に関する理事会指令67/548/EECの第7次修正理事会指令92/32/EC 欧州既存商業化学物質リスト (EINECS : the European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances) 電気・電子機器に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	新規化学物質環境管理規則 現有化学物質名簿 電子情報製品生産汚染防止管理弁法

示す。塗布液は塵埃（じんあい）、アルミニウムくず、塗布膜くず、塗布装置くず、水分、酸素などの混入や暴露により、きわめて劣化しやすい環境に置かれている。

富士電機では塗布液劣化抑制技術の開発により、塗布液状態での OPC 材料の劣化も抑制しているので、好ましい材料の選択肢を広くとることができる。これにより OPC の機能向上、品質安定を図った塗布液を完成している。

3.7 安全性技術

表 4 に安全性確認体制を示す。新規 OPC 材料は安全性の確認が不可欠である。

富士電機では仕向先各国の法令等および富士電機の規定により開発の要所で第三者機関により安全性を確認している。

3.8 環境技術

表 5 に主要な環境関連法令等を示す。国際的な環境への関心が高まる中で、EU（欧州連合）、中国の新規法令などをはじめとして、日本においても有機シアノ化合物の新規毒劇物指定などに対応していく必要がある。

富士電機では環境技術についても、環境への負荷が少ない材料、塗布液用劣化抑制添加剤、溶剤回収装置などの開発・採用により、廃棄物などの環境負荷が少ない地球環境に優しい生産を行っている。

表 6 評価技術

評価項目	測定機器など
初期電気特性	感光体電位シミュレータ
光減衰特性	感光体電位シミュレータ
オゾン耐性	感光体電位シミュレータ
強光疲労電気特性	感光体電位シミュレータ
移動度	電荷飛行時間試験機
実機電気特性	市販プリンタなど
転写画像特性	感光体転写シミュレータ
温度湿度環境電気特性	感光体電位シミュレータ
塗布液寿命特性	感光体電位シミュレータ
耐刷特性	感光体耐刷シミュレータ
外観特性	色彩色差計など
表面クラック特性	油脂試験機
感光層密着特性	碁盤目試験機（日本工業規格）

3.9 評価技術

表 6 に感光体評価技術を示す。OPC 材料の開発には適切な評価技術が不可欠である。

富士電機ではセレン感光体以来の電気特性、画像特性、温湿度特性、耐久性などの感光体評価技術を持っており、材料技術と感光体技術を複合した開発も進めている⁽⁵⁾。

4 あとがき

富士電機では独自の材料技術、化学技術を駆使して OPC 材料を開発・生産し、OPC 製品として供給している。

これら OPC 材料の開発・生産は独自のコンピュータ分子設計技術、材料技術はもとより、関係会社および協力会社のプラント技術、プロセス制御技術などの化学技術を結集して行っている。

今後は OPC 材料機能全般のいっそうの向上を図ることにより、OPC 応用機器の画質、使い勝手、コストパフォーマンス、環境対応の向上を通じて、顧客満足度のさらなる向上を図る所存である。

参考文献

- (1) 宮本明ほか, シミュレーションによる材料設計技術, 化学工学, 71, 2007, p.504-508.
- (2) Cramer, C. J. Essentials of Computational Chemistry, Wiley, Chichester, 2005; Second Edition. (ISBN 0-470-09181-9)
- (3) Corey, E. J. Cheng, X. M. The Logic of Chemical Synthesis, Wiley, New York, 1995. (ISBN 0-47111-594-0)
- (4) Suzuki, A. Proceedings of the Japan Academy, Series B: Physical and Biological Sciences. 80 (8), 2004, p.359-371. (ISSN 0386-2208)
- (5) 特許登録番号 USP5837410, KRP455821.



*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。