

## 解 説

## フタロシアニン顔料の合成と画像分野への応用

木村 秀一\*, 榎田 年男\*

(1998.8.3 受理)

## Synthesis of Phthalocyanine Pigments and Application for Imaging Science

Shuuich KIMURA\* and Toshio ENOKIDA\*

## 1. はじめに

画像形成分野において、フタロシアニン顔料はその環境安定性と高耐候性を有する着色材料のため、各印字システムに対応した現像剤の着色材料として、および光半導体特性を利用した有機感光体用電荷発生材料として研究開発されてきた<sup>1)~3)</sup>。

特に、フタロシアニンは光プリンターの光源として使用されるLEDアレイや半導体レーザーの発振波長領域650~850 nmに大きな吸収係数を持ち、電荷発生効率が高く、乾式もしくは湿式で薄膜を容易に得ることができることから、有機感光体用電荷発生材料としての使用量は増加してきた。特に、近年になり画像原稿をデジタル信号として入出力する画像品位の高いデジタル複写機技術の発展がめざましく、フタロシアニンがさらに注目を浴びている。光プリンターとしては、小型化、低コスト化が要求されるので、光源の発振波長や強度のばらつきが大きい安価な汎用光源を使用するため、感光体の感度に余裕のある高感度フタロシアニンが使用されている。また、デジタル複写機は、高品位の画像が要求されるので、感度よりも感光体の安定性が重要である。短波長半導体レーザーを光源として使用している機種が増えているので、単なる感度のみではなく使用環境に対して安定なフタロシアニンが使用されている。

本稿では、フタロシアニン顔料の合成、精製、結晶転移および顔料化に関して説明するとともに、有機感光体(OPC)用電荷発生材料としてのフタロシアニンの分類と、その特性について併せて解説する。

## 2. フタロシアニン顔料の合成

## 2.1 銅フタロシアニン(CuPc)の分類

様々な金属フタロシアニンが知られているが、顔料として使用されているものは銅フタロシアニン(CuPc) C. I. Pigment Blue 15, CuPcに13~16個の塩素や臭素を置換したC. I. Pigment Green 7,36, CuPcをスルホン化してレーキ化したC. I. Pigment Blue 17:1など数種類のみである。色相は緑~青色で鮮やかな色と大きな着色力を有し、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などの耐性が極めて優れていることが特徴である。Table 1に色材に使用されているフタロシアニン系顔料の登録番号を示した。また、染料として使用されるCuPcをスルホン化したC. I. Direct Blue 86などがある。色材以外の用途としては、OPC感光体の電荷発生剤材料として、CuPcの他に無金属フタロシアニン(H<sub>2</sub>Pc)、ガリウムフタロシアニン(GaPcX: Xはハロゲン原子や水酸基)、オキソチタニウムフタロシアニン(TiOPc)が、光ディスクの記録材料としてアルコキシ置換の金属フタロシアニン<sup>4)</sup>がある。

## 2.2 CuPcの顔料製造工程

フタロシアニン顔料の製造は、(1)合成工程、(2)顔料化工程、(3)表面処理工程を経て製造される。Fig. 1にCuPcの代表的な合成経路を示した。

## (1) 合成工程

フタロシアニンの合成方法は使用する原料で分けて、無水フタル酸を用いる尿素法(wyler法とも呼ばれる)とフタロニトリルを用いるニトリル法の2種類が有名である。

## 尿素法

無水フタル酸、尿素、金属塩、触媒、不活性高沸点溶媒を高温で加熱反応させる方法である。この方法はニトリル法に比べて原料が安価であるために、顔料合成に広く用いられている。溶媒はトリクロロベンゼンやニトロ

\* 東洋インキ製造株式会社 筑波研究所  
〒300-4247 茨城県つくば市和台27番地

\* Tsukuba Research Laboratories, Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.  
Wadai 27, Tsukuba, Ibaragi 300-4247 Japan

Table 1 フタロシアニン系顔料の種類

フタロシアニン		C. I. No. (Constitution No.)	C. I. Pigment No. (Generic Name)	既存化学 物質番号
無 金 属	無置換体 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型	7 4 1 0 0	Blue16	(5)-3302
	銅 フ タ ロ シ ア ニ ン			
	無置換体			
	$\alpha$ 型	7 4 1 6 0	Blue15 Blue15:2	(5)-3299 (5)-5216
	$\beta$ 型	7 4 1 6 0	Blue15:3 Blue15:4	(5)-3299 (5)-3299
	$\gamma$ 型	7 4 1 6 0	Blue15:5	(5)-3299
	$\epsilon$ 型	7 4 1 6 0	Blue15:6	(5)-3299
	そのほか	7 4 1 6 0	Blue15	(5)-3299
	ハロゲン置換体			
	モノクロロ	7 4 2 5 0	Blue15:1 Blue15:2	(5)-3300 (5)-5216
	ポリクロロ	7 4 2 6 0	Green7	(5)-3315
	ポリクロロ・ポリブロモ	7 4 2 6 5	Green36	(5)-3318

Constitution No. は化学構造で、Generic Nameは色相で決められている。

ベンゼンなどの芳香族溶媒が使用されたことがあったが、有害な反応副生物を抑えるために、脂肪系溶媒に変更されてきている。触媒は収率に大きな影響があり、現在でもモリブデン酸アンモニウムが最適である。

#### ニトリル法

フタロニトリル、溶媒、金属源、必要に応じて触媒や尿素を添加して加熱反応させる方法である。フタロニトリルは無水フタル酸に較べると反応性が高く、無溶媒でもある程度の純度で合成できるので、この方法が広く用いられた時代もあったが、現在では、フタロニトリルが特定化学物質に指定され、供給元が少なく、高価なために、反応性が低い金属を用いて金属フタロシアニンを合成する場合や特に高純度に合成する必要がある場合にのみ選択される方法である。しかし、色材以外の「高価な」フタロシアニンのほとんど全てはこの方法で合成されているので、現在でも、様々な方法が開発されていて、溶媒を用いるのが一般的である。溶剤ではテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキソド (スルホラン)、カ1級長鎖アルコールが、触媒には1,8-ジアゾビスクロ (5.4.0) ウンデセン-7 (DBU) などの有機強塩基が一

般的になりつつあるようである。金属源は金属塩が一般的ではあるが、有機金属錯体<sup>5)</sup>が使われる場合もある。

アルコキシ置換の金属フタロシアニンの合成はあらかじめ必要な置換基を有するフタロニトリルを合成してニトリル法で合成される。このほかの原料として、フタロニトリルの替わりに1, 3-ジイミノイソインドリンを使用して、さらに反応性を高め環化を行うインドリン法もある。

#### (2) 顔料化工程

合成したフタロシアニン類は色が不鮮明でそのままでは色剤として使用することができない。これは合成時の結晶成長により粒子が10~100 $\mu$ mと巨大化しているためである。粒子径を物理的・化学的な方法により0.02~0.2 $\mu$ mまで微細化して形状を整えなければならない。フタロシアニンは様々な結晶型をとることがあり、それぞれ発色する色が微妙に違うので、同時に結晶型も整える必要がある。例えば、CuPcの $\beta$ 型は黄みの青、 $\alpha$ 型は赤みの青、 $\epsilon$ 型はさらに赤みの強い赤で色濃度が高いなどの特徴がある。この粒子、結晶型を整える工程を顔料化工程と呼ぶ。

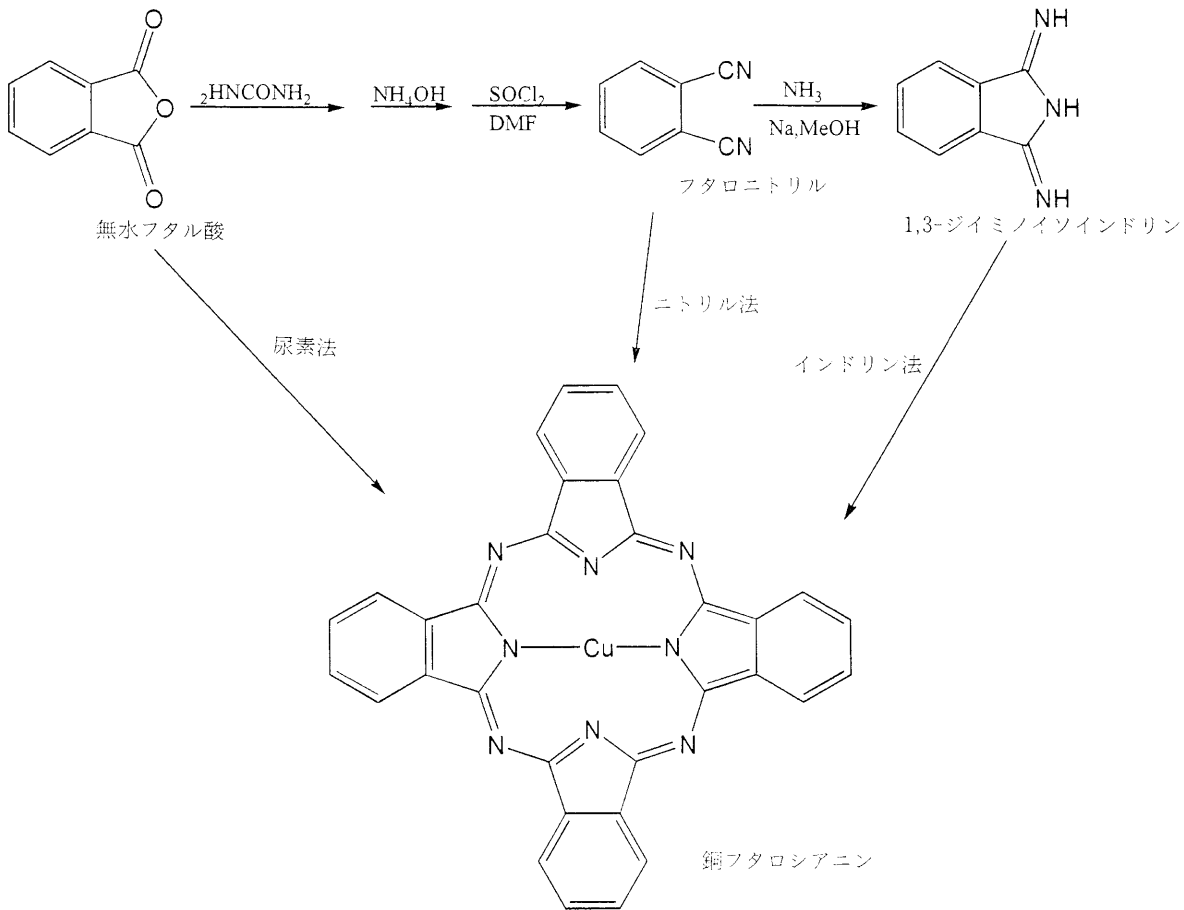


Fig. 1 CuPcの合成経路.

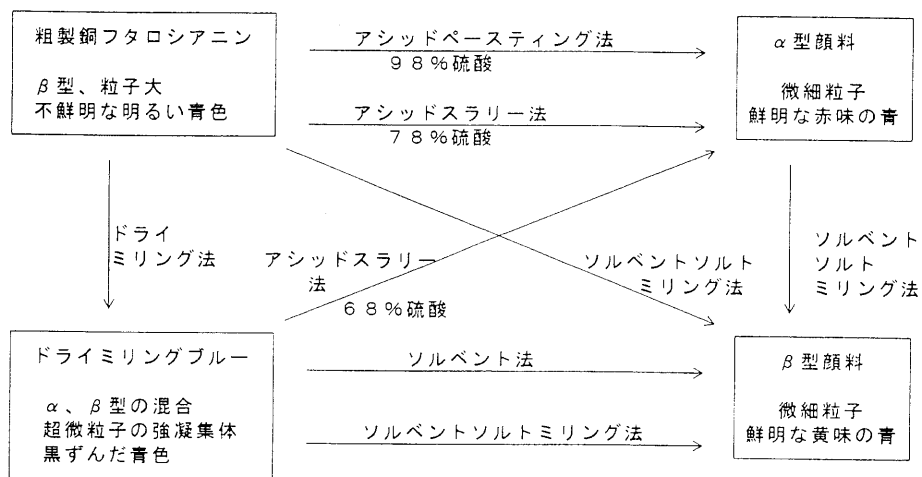


Fig. 2 CuPcの顔料化方法.

通常、すべての用途に対して、顔料化は不可欠な工程であるが、色材用途のCuPcでは合成時の装置などの工夫により、合成と顔料化を同時に行うことが研究されている<sup>6)</sup>。

顔料化の代表的な工程について説明する。硫酸に溶解して結晶を析出させるときに微小化する硫酸法、機械的な力で微小化する粉碎法、反対に微小すぎる粒子を大き

くしながら整形する溶剤法がある。これらの方法は結晶型の転換を伴うことが多いので、必要な結晶型にそろえる必要もあり、実際にはこれらの組合せであることも少なくない。CuPcの顔料化方法とその特徴について Fig. 2に示した。

## 硫酸法

### アシッドペースティング法

色材では $\alpha$ 型フタロシアニンを得るための最も一般的な方法である。粗製フタロシアニンを5~15倍の濃硫酸に溶解し、約30~50倍の水中に激しく攪拌しながら注入して微細なフタロシアニンの結晶を析出させる方法である。溶解条件、析出条件により析出粒子の大きさが制御できる。この方法はCoPc、NiPc、TiOPcなどの硫酸中で脱金属および分解のおそれのない他のフタロシアニンにも応用できる。

### アシッドスラリー法

フタロシアニンは適当な濃度の硫酸中で硫酸塩を析出する事がある。CuPcの場合は62%以上の硫酸中で硫酸塩を精製する<sup>7)</sup>。生じた硫酸塩を多量の水中で加水分解して微細化した $\alpha$ -CuPcを得る。高濃度の硫酸中で濾過できるので、精製効果が大い、精製する粒子の大きさの制御範囲が広いという特徴がある。しかし、アシッドペースティング法に比べると、特殊な装置、高度な技術が必要であるため、色剤用途の顔料に用いられることは少なく、脱金属反応も起こしやすいので、適応できるフタロシアニンはアシッドペースティング法よりも少ない。

## 粉碎法

### ソルベントソルトミリング法

磨砕剤である塩と有機溶剤の存在下、粗製(クールド)CuPcから顔料化された $\beta$ -CuPcを得る顔料化方法である。磨砕による微細化と有機溶剤による結晶成長、 $\beta$ 型への結晶転移が同時に行われて、粒子形状が均一になることが特徴である。

塩は食塩、無水硫酸ナトリウムなどの水溶性の無機塩が、有機溶媒には多価アルコールのような水溶性で粘性の高い溶媒が用いられる。一般的には、ニーダーが粉碎に用いられる。

### ドライミリング法

粗製フタロシアニンを機械的な力を加えて微細化する方法である。ソルベントソルトミリング法より粒子を微細化するエネルギー効率が高いが、結晶転移、形状のばらつきなどの問題があり、そのままでは顔料としては使用できない。CuPcの場合ではドライミリングの後には $\alpha$ 型と $\beta$ 型の混合状態になるので、他の顔料化方法で $\beta$ 型に転換する。装置はボールミルなどの分散機を用いる場合が多い。

### ソルトミリング法

ソルベントミリング法はドライミリング後の粒子調整に用いられることが多い。また、高ハロゲン化CuPcの粒子調整にも一般的に用いられている。

(70)

溶剤には芳香族系、アルコール系、エステル系、エーテル系などの溶媒を用いるが、単純な攪拌では針状粒子になるので、組合せ、装置上の工夫により粒子の大きさを制御する必要がある。また、溶剤の種類によって結晶型が異なる。

### (3) 表面処理工程

微細化した顔料粒子は、不安定な状態で凝集力が強く、粒子状態までの分散は難しく、また、分散状態を保つことは難しい。そこで、色材としての顔料は、分散を容易にして分散状態を安定にするため様々な方法で表面処理が施されている。このため、顔料は「純粋な」色素ではない場合がほとんどである。表面処理は大まかには表面に極性基を付加することで行われる。表面処理の方法は粒子の表面で反応させて極性基を付与する表面反応法と極性基をもった化合物を表面に吸着させる表面吸着法があるが、フタロシアニンは表面吸着が容易なので表面吸着法が主に用いられる。界面活性剤、分散樹脂、フタロシアニンにあらかじめ置換基を導入した顔料誘導体などを前記の顔料化工程時に添加して吸着させる場合が多い。

## 3. 電荷発生材料としてのフタロシアニン

### 3.1 顔料粒子と顔料分散

フタロシアニンの合成の際に生じる副生成物、不純物、残留溶媒、大気中から混入するガスは光導電性に影響を与える<sup>8)9)</sup>。現在までに数多くの種類のフタロシアニンの結晶形が発見され、有機感光体に応用されてきたが、使用するフタロシアニンの種類、結晶型、結晶粒子径、不純物の種類と量、および塗液分散法や塗工方法の違いにより電子写真特性や画像特性に大きな影響を及ぼしていた。有機感光体の電荷発生層は、真空蒸着または樹脂分散液の塗工により形成される。真空蒸着後の薄膜は無定型もしくは低結晶性であり、蒸着後の熱処理や溶媒処理により顔料粒子を再配列して、吸収ピークが長波長シフトして高い光導電性を示している<sup>10)</sup>。これに対して、顔料の樹脂分散系では、顔料および樹脂を溶媒中で分散するので、使用する顔料の結晶型、粒子径や不純物が直接影響を及ぼす。

電荷発生層を樹脂分散液により形成する際に使用されるフタロシアニンは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下に微粒子化したものを使用する例が多い。顔料分散の本質は(1)顔料表面の空気や水をビヒクルに置き換える濡れの過程(2)顔料の凝集体を機械的エネルギーで破碎して微細化する過程(3)微細化した粒子を分散した状態で安定に保つ過程に分けてとらえることができる。濡れが不良または凝集度が強いと顔料粒子のビヒクル中への微細化は進まな

い。また、分散安定性が不良であれば再凝集が起こる。顔料分散に使用される分散機は、エネルギー作用形態から見るとせん断と衝撃に分類され、ミルベースの粘度も分散機の条件を支配する重要な因子である。また、塗液を分散安定化させるためには、顔料分子が分散体中で樹脂と吸着層を形成する。フタロシアニン粒子においてはb軸に垂直な面(010)面に $\pi$ 電子が現れる確率が高いので、極性面を持ったフタロシアニン粒子表面が、ファンデルワールス力でこの面に吸着して、樹脂の極性部分と結合することにより安定な吸着層を形成している。

### 3.2 フタロシアニンの結晶型と電子写真特性

フタロシアニンには結晶多形が存在し電荷発生材料として使用された例が数多く報告されているが、それぞれの結晶型に関する認識が一致していない場合がある。特に、粉末X線回折線の強度は、結晶性や粒子の配向形態により大きく影響を受けるので、結晶形に関する情報が粉末X線回折線からのみの場合は結晶形の判別に注意する必要がある。つまり、同一の配向状態(結晶形)においても結晶性の違いでピーク幅が異なり、結晶形状の違いでX線回折線ピークの強度比が変化することもある。

フタロシアニンの結晶形の特定法としては、X線結晶構造解析により単結晶の結晶構造を決定する方法がある<sup>11)</sup>。多結晶ではリートベルト法による計算で結晶構造を推定している。電荷発生材料として有効な材料は多結晶性である場合が多く、構造解析の有効な手段になっている<sup>12)~18)</sup>。

感光体の感度に影響を及ぼす光励起後のキャリア生成に関してはフタロシアニン分子の凝集状態が重要な解析因子である。それは、キャリア生成の過程では、強い電場依存性の中でのS1状態からの分子間電子移動過程とイオン対解離過程の熱的活性化段階があり、キャリア生成の効率を上げようとするれば、S1状態や励起イオン状態の非局在化させるような分子形態が必要になるからである<sup>19)20)</sup>。そのため、各研究者はそれらの分子形態(結晶形)の制御と感光体への応用について多くの研究開発を行っている。

電荷発生材料として実用化されたフタロシアニンはCuPc、H<sub>2</sub>Pc、TiOPcなどがある。CuPcは古くから多くの結晶型が報告されているが、筆者らが解析した結果、以下の5種類に分類されることが判った<sup>21)</sup>。1)  $\beta$ 型(安定型)、2)  $\alpha$ 型(準安定型)、3)  $\delta$ ,  $\epsilon$ , R, X型(中間型)、4)  $\gamma$ ,  $\rho$ 型(低結晶性 $\alpha$ 型)、5)  $\pi$ ,  $\delta\sigma$ 型(結晶成長型)。CuPcの代表例な結晶形の粉末X線回折図をFig. 3に示した。その中で、最も光導電性のある $\epsilon$ -CuPcが1970年代から80年代にかけて光プリンター

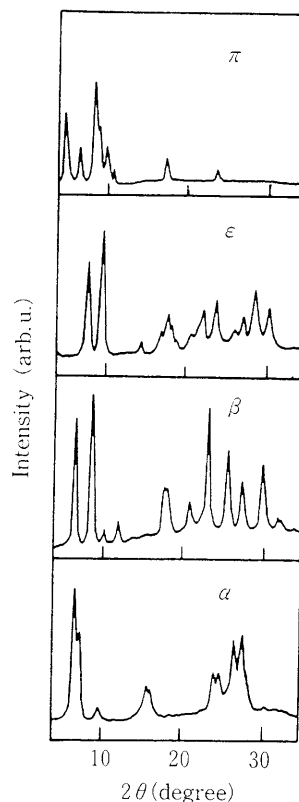
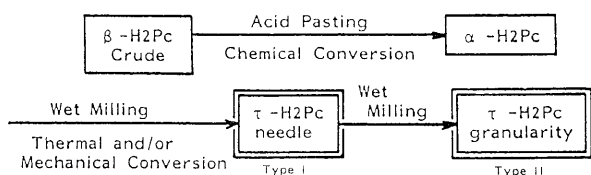
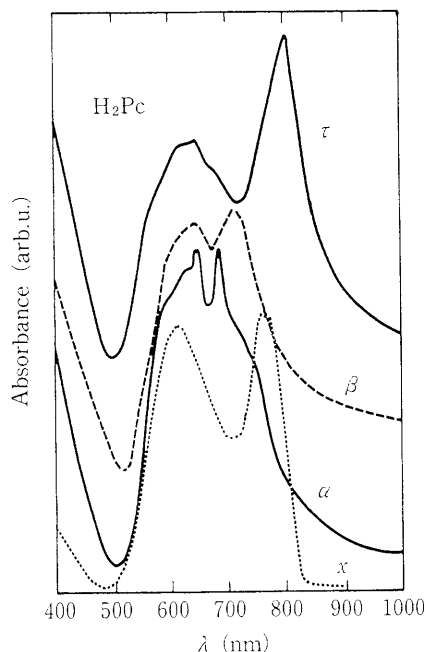


Fig. 3 CuPcの粉末X線回折図。

用途に開発された<sup>22)~25)</sup>。 $\epsilon$ -CuPcは赤味の青色を有する有機顔料として色材用途に使用されているが、筆者らにより感光体用途として改良され市場化に至った<sup>24)25)</sup>。電荷発生材料に $\epsilon$ -CuPc、電荷輸送材料にヒドラゾン誘導体を使用した積層型感光体において、770 nmの露光に対する半減露光量感度は21 (erg/cm<sup>2</sup>)であった。また、可視光領域に感度を有するフタロシアニンとして $\alpha$ -CuPcに数重量%のニトロ化置換体をドープした特殊 $\alpha$ -CuPcの開発も行われた<sup>24)26)27)</sup>。

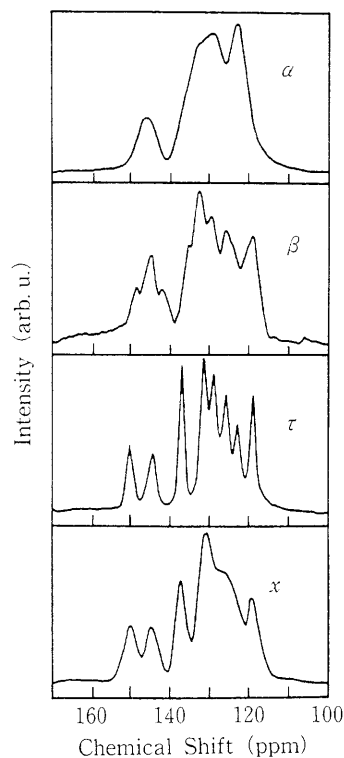
特殊 $\alpha$ -CuPcは、 $\beta$ -CuPcとニトロ化置換体とを濃硫酸などの無機酸に溶解させ、その後大量の水中に注水するアシッドペースティング法により製造された。この特殊 $\alpha$ -CuPcを電荷発生材料に使用した場合、低い電気抵抗値が予想される $\alpha$ 型の低結晶性物にも係わらず高い帯電性を示した。電荷輸送材料としてヒドラゾン誘導体を使用した積層型感光体において、600 nmの露光に対する半減露光量感度は8~12 (erg/cm<sup>2</sup>)であった。少量のニトロ化置換体による高感度化と高い帯電性に関する解析は充分ではないので詳細は説明できないが、銅原子とニトロ化置換体との特殊な相互作用であると推測されている。

H<sub>2</sub>Pcは以下の四種類の結晶形が報告され、1)  $\beta$ 型(安定型)、2)  $\alpha$ 型(準安定型)、3) X,  $\tau$ 型(中間型)、X-H<sub>2</sub>Pc<sup>28)</sup>と $\tau$ -H<sub>2</sub>Pc<sup>29)~31)</sup>が高い光導電性を持つ電荷発

Fig. 4 H<sub>2</sub>Pc の結晶転移工程.Fig. 5 H<sub>2</sub>Pc の吸収スペクトル

生材料として実用化された。Fig. 4 に  $\tau$ -H<sub>2</sub>Pc の結晶転移工程を示した<sup>30)</sup>。X-H<sub>2</sub>Pc は乾式で結晶転移させる場合が多く、 $\tau$ -H<sub>2</sub>Pc とは異なった転移方法で調整される。 $\tau$ -H<sub>2</sub>Pc は製造条件により棒状粒子 (Type I)、球状粒子 (Type II) まで作製できる。Fig. 5 に  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\tau$ , X-H<sub>2</sub>Pc の吸収スペクトルを示した。 $\tau$ -H<sub>2</sub>Pc の最大吸収波長は 800 nm 以上までであり、半導体レーザーの発振波長領域に十分対応可能である。筆者らは、中間結晶である  $\tau$ -H<sub>2</sub>Pc を原料から一段で合成する直接合成法を提案した<sup>31)</sup>。また、H<sub>2</sub>Pc の結晶型解析のために固体高分解能 C-NMR スペクトル測定を行ったところ興味ある結果が得られた<sup>30)32)</sup>。その結果を Fig. 6 に示す。 $\alpha$  型は内部水素原子の早い交換反応に起因する線幅の大きな 4 本の化学シフトが観測され、 $\beta$  型は配向分子の核スピンの十分に局在化できる距離に Pc 分子が存在する事を示唆している。 $\tau$  型は 8 本の明確な化学シフトが確認され、それぞれの炭素原子に帰属された<sup>33)</sup>。X 型は  $\tau$  型に類似した化学シフトであったが、 $\tau$  型に比べてベンゼン環の重なりが大きく、磁気交換反応が早い状態であると推測できた。また、加藤らは H<sub>2</sub>Pc の時間分解 IR スペクトルにより、暗時において  $\alpha$  型は電子移動の容易

(72)

Fig. 6 H<sub>2</sub>Pc の固体高分解能 C-NMR スペクトル

な形態であり、 $\tau$  型は  $\beta$  型と分子の電子移動が阻害され、暗伝導率が小さく保たれている原因であると結論できる。これらは、高い暗伝導率<sup>32)</sup> や感光体の低い帯電性<sup>30)</sup>、リーベルト法による H<sub>2</sub>Pc の結晶構造解析の結果と一致している。

ブタジエン誘導体を CTL に使用した OPC 感光体としては、 $\tau$ -H<sub>2</sub>Pc の棒状粒子 (Type I) を CGL に使用した場合の半減露光量感度は 5 (erg/cm<sup>2</sup>)、球状粒子 (Type II) では 3 (erg/cm<sup>2</sup>) であり、X-H<sub>2</sub>Pc の場合は 5~10 (erg/cm<sup>2</sup>) であった。

三価もしくは四価金属を中心を持つフタロシアニンも多くの開発が行われ、その中でも、TiOPc が高感度材料として最も注目を浴びてきた。TiOPc は Hiller らにより構造解析され、 $\beta$  型 (Phase I) と  $\alpha$  型 (Phase II) が報告された<sup>34)</sup>。その後、多くの研究者により TiOPc の結晶形が研究された。筆者らも検討した結果、TiOPc の結晶型を以下の 5 種類に分類した。1)  $\beta$ , A 型 (安定型)<sup>35)</sup>、2)  $\alpha$ <sup>36)</sup>、B 型 (準安定型)、3) m<sup>37)</sup>、C 型 (H 凝集型)、4) r<sup>36)</sup>、Y<sup>39)40)</sup> 型 (J 凝集型)、5) アモルファス (非結晶型)<sup>42)</sup>。TiOPc の代表的な結晶型の粉末 X 線回折図を Fig. 7 に示した。現在、各研究者により様々な呼び方をしているが、有機顔料の慣例からいえば顔料の結晶形はギリシャ文字で呼ぶことが常識であることを伝えておきたい。1) と 2) は単結晶の構造解析から  $\beta$ =A 型、 $\alpha$ =B 型であるが、3) と 4) は、それぞ

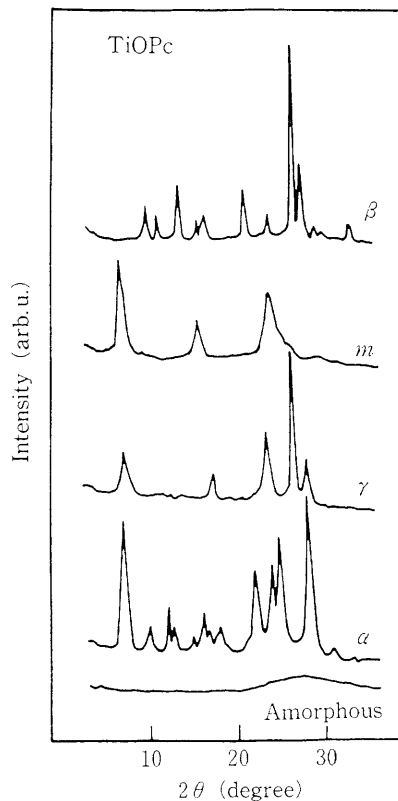


Fig. 7 TiOPc の代表的な結晶型の粉末 X 線回折図.

れ異なる角度 ( $2\theta$ ) の粉末 X 線回折ピークが観察されることから見て、Pc 面の配向状態は類似しているが軸間の距離が異なる結晶形ではないかと推測される。

感光体の電荷発生材料に使用する TiOPc の合成と結晶転移に関する報告がされている<sup>42)~45)</sup>。TiOPc も、1) 合成と精製、2) 結晶転移、3) 顔料化の工程を経て作製する。Pc の結晶転移は、熱、有機溶剤、機械的歪力もしくは衝撃力により起こるが、TiOPc などの三価もしくは四価金属 Pc は、CuPc などの二価金属 Pc とは異なり、有機溶剤の極性に依りて多くの結晶配向性を示す。TiOPc は、チタン塩化物もしくはチタンアルコキシドなどとフタロニトリルなどを不活性溶剤下で加熱攪拌して粗製 TiOPc を得る。金属塩化物を使用した場合、TiOPc が塩素化されることもあるが、合成溶剤の種類や合成条件を変えて純粋な TiOPc を合成できる。その合成条件や精製条件により  $\alpha$  型および  $\beta$  型の TiOPc を選択的に得る。CuPc や  $H_2Pc$  では、溶剤で精製した後の粗製物は  $\beta$  型を示しているが、TiOPc では二種存在することが特徴である。それ以外の結晶型は粗製 TiOPc をアシッドペースティングなどの処理でアモルファス状態にしてから、溶剤とともに結晶転移させて目的の結晶型を得る。アモルファス状態をさらに保持するために、電子写真特性に影響を及ぼさない各種誘導体を添加する方法もある<sup>41)</sup>。結晶転移や顔料化の際に溶剤

を使用するので、その工程中に併せて精製をしている場合が多い。そのため、単なる結晶型のみで OPC としての感度を表現して良いのか、高い化合物純度のため高感度になっているのか区別する必要がある。また、OPC 感光体の量子効率、使用する顔料、正孔輸送材料、計算因子により大きく異なるので注意をする必要がある。

TiOPc の結晶型は Hiller ら<sup>34)</sup> により  $\alpha, \beta$  型が、岡ら<sup>46)</sup> により Y 型が Rietveld 法で解析された。 $\alpha$  型は三斜晶系で TiOPc 分子が交互に向き合った配向、 $\beta$  型は単斜晶系で ab 面で TiOPc 分子が交互に向き合った配向、Y 型は  $\beta$  型と同じ単斜晶系であるがさらに J 凝集した配向をしている。その配向のため、励起状態での安定化と水の吸着による電子移動もしくはイオン対解離の促進があり、その結果高い感度を示すと推測されている<sup>44)</sup>。

TiOPc の固体状態での ESR スペクトルにより、結晶型や分子中の Ti の電子状態を、TiOPc のイソインドール窒素原子と Ti=O の磁気的な状態を解析できる<sup>42)43)47)</sup>。固体中の分子は気体や液体のような自由度がなく、分子の自由回転はできないので、ESR スペクトルの g 因子と超微細構造は結晶中の異方性に依存する。TiOPc の代表的な結晶型の ESR スペクトルを Fig. 8 に示した。TiOPc の伝導体に起因する大きな微分信号により、全ての結晶型で大きなローレンツ曲線をひく。g 因子の数値は、 $\beta$  型の最も大きな結晶配向規則性とアモルファスの不規則性を反映していた。アモルファス TiOPc の超微細構造は伝導体のキャリアの微分信号のみ現れている。これは、TiOPc 分子の電子/正孔信号が一定の方向性を持たず、Ti に起因する信号が測定できなかった。 $\alpha$  型のスペクトルは<sup>47)</sup>、Ti の核スピン  $I=7/2$  に起因する 8 本の超微細分裂を観測できた。この結果は Ti の磁気状態が一定方向を有するために磁気情報が相殺されず、Ti 本来の磁気共鳴線が観測されたことを示す。それに対して、 $\beta$  型は Ti=O が上下交互に配列した構造のために核スピンの相殺され、共鳴線の観測が困難になっている。

また、固体高分解能 C-NMR スペクトルにより TiOPc の結晶型解析も行われているので参考にされたい<sup>48)</sup>。

Pc を使用した感光層のキャリア発生や輸送機構の解析法として、熱刺激電流法<sup>49)~51)</sup> や時間走行 (TOF) 法<sup>52)~55)</sup> により光キャリアのトラップ機構の解析がされている。熱刺激法により、感光層のトラップ機構と感光層中に存在する TiOPc の結晶型、結晶粒子径との関係を考察した。その結果、OPC 感光体でしばしば観測されるように、キャリアの捕獲によるキャリア移動の阻害

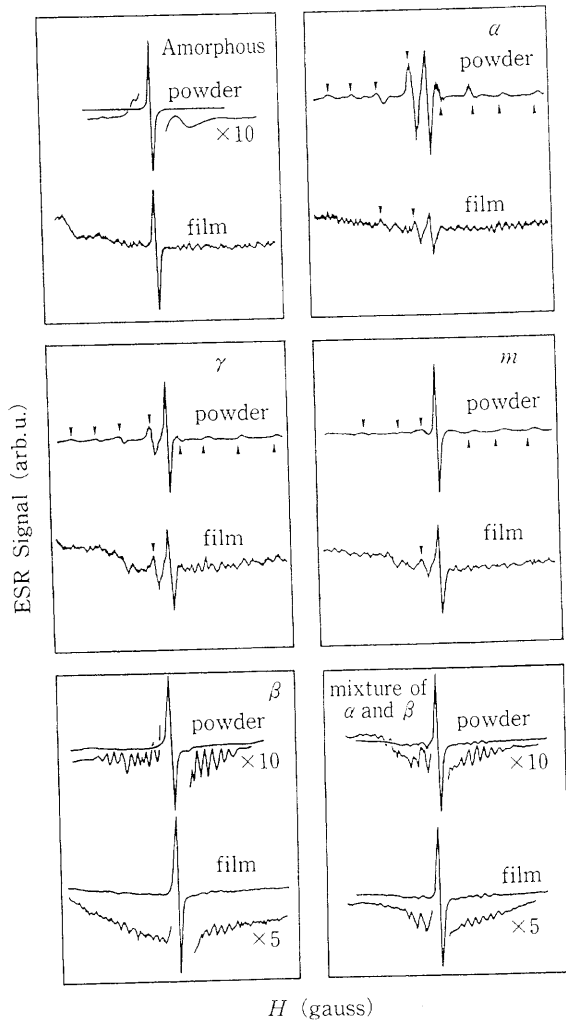


Fig. 8 TiOPc の ESR スペクトル.

は、TiOPc 顔料粒子間の相互作用に起因する深い主トラップ準位とエネルギー的に広く分布した比較的浅いトラップの存在が原因の一つであり、トラップ準位の深さは電子吸引性物質の添加により減少させることも示されている。H<sub>2</sub>Pc や TiOPc を含有した感光層のキャリア輸送特性の報告も TOF 法により行われている。筆者らは、 $\gamma$ -TiOPc/樹脂比を変えた試料についてドリフト移動度の、電界強度、温度依存性を調べた。240~340 K の温度領域で移動度は  $10^{-4} \sim 10^{-7}$  (cm<sup>2</sup>/V·s) であり、顔料分散系の感光層においても、電界強度、温度に関して分子分散系で観測される Gill の実験式で表現できることを示した。

Fig. 9 に代表的な TiOPc を電荷発生材料に使用した積層型 OPC 感光体の分光感度を示す。分光感度曲線の形状は TiOPc 薄膜の光吸収特性に依存し、感度は TiOPc のキャリア発生効率、CGL から CTL への注入効率、CTL のキャリア輸送効率に依存する。OPC 感光体の感度の例としては、 $\gamma$ -TiOPc/ブタジエン誘導

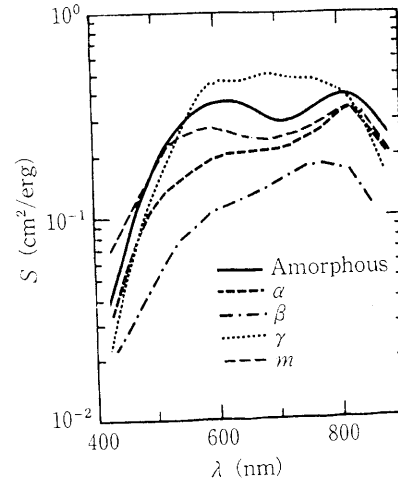


Fig. 9 TiOPc 感光体の分光感度.

体<sup>56)57)</sup>の組み合わせで半減露光量感度=1.8 (erg/cm<sup>2</sup>) を示している。その他、高い量子効率を有する  $\gamma$ -TiOPc など/スチリル誘導体の組み合わせで 1.0 (erg/cm<sup>2</sup>) 以下の高感度を達成した OPC 感光体もある。

現在、これら各結晶型の TiOPc を初めとする Pc と適切な正孔輸送材料と組み合わせて、光プリンターやデジタル複写機用の OPC 感光体として多くの開発が行われている。

#### 4. まとめ

低感度で耐刷性も 1000 枚以下であった OPC 感光体が、この 20 年で極めて高感度になり 10 万枚以上の長寿命を持つまでに至ったことは隔世の感がある。ここまで来るためには、数多くの研究・開発者により、材料やプロセスなどの開発や工夫がなされ、その集大成として現在の隆盛に至っているものと思われる。今後は、培った材料やプロセスを基にして、さらなる開発と新しい概念による印刷システムの構築を期待したい。

#### 参考文献

- 1) J. F. Byrne: US Patent-3357989 (1967).
- 2) P. J. Brach et al.: US Patent-3708292 (1971).
- 3) J. W. Weigl, J. Mammino, G. L. Whittaker, R. W. Radler and J. F. Byrne: "Current Problems on Electrophotography", Walter de Gruyter (1972), p. 287.
- 4) 特開昭 62-39286 号, 特開平 3-202395 号, 特開平 5-25179 号.
- 5) J. Yao, H. Yonehara and C. Pac: Bull. Chem. Soc. Jpn., **68**, 1001-1005 (1995). C. C. Leznoff, M. Hu and K. J. M. Nolan: Chem. Commun., 1245-1246 (1996).
- 6) 特開平 2-110165 号, 特開平 3-84067 号.
- 7) 番匠吉衛他: 化工, **65**, 2013-2017 (1962).
- 8) H. J. Wagner, R. O. Loutfy and C.-K. Hsiao: J. Mater. Sci., **17**, 2781 (1982).
- 9) T. Kitamura, S. Imamura and M. Kawamata: J. Imaging Sci., **14**, 136 (1988).

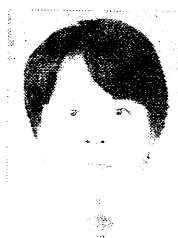


- 10) 榎田年男, 廣橋 亮: Japan Hardcopy '91 論文集 301 (1991).
- 11) F. H. Moser and A. L. Thomas: "Phthalocyanine Compounds", Reinhold Publishing Corp., New York (1963).
- 12) H. M. Rietveld: J. Appl. Cryst., **2**, 65 (1969).
- 13) B. G. Malmros and J. O. Thomas: J. Appl. Cryst., **10**, 7 (1977).
- 14) 角田 敦, 奈良原俊一, 森 靖樹, 渋谷郁紀: テレビジョン学会技術報告 ED 855 (1985).
- 15) K. Oka and O. Okada: J. Imaging Sci., **37**, 13 (1993).
- 16) W. Hiller and J. Strähle: Z. Kristallog., **159**, 173 (1982).
- 17) K. Oka, O. Okada and K. Nukada: Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 2181 (1992).
- 18) 井波かずき, 大門克己, 岡 孝造: Japan Hardcopy '94 論文集 221 (1994).
- 19) J. Noolandi and K. M. Hong: J. Chem. Phys., **70**, 3230 (1979).
- 20) Z. D. Popovic: J. Chem. Phys., **78**, 1552 (1983).
- 21) T. Enokida and R. Hirohashi: Mol. Cryst. Liq. Cryst., **195**, 265 (1991).
- 22) B. I. Knudsen: Acta Chem. Scand., **20**, 1344 (1966).
- 23) J. H. Sharp and M. Abkowitz: J. Phys. Chem., **77**, 477 (1973).
- 24) T. Enokida and R. Hirohashi: J. Imag. Sci. Technol., **36**, 135 (1992).
- 25) 高田益行, 澤田 学: 特公昭 51-1662 号 (東洋インキ).
- 26) 田村信一, 瀬田俊雄, 田中恒雄, 彦坂道途: 特公平 3-26381 号 (東洋インキ).
- 27) 植田秀昭, 野田忠男: ミノルタテクノレポート No. 4, p-21 (1987).
- 28) J. H. Sharp and M. Lardon: J. Phys. Chem., **72**, 3230 (1968).
- 29) 角田 敦, 高野繁正, 榎田年男, 渋谷郁紀, 森 靖樹: 電子写真学会誌, **24**(2), 18 (1985).
- 30) T. Enokida, R. Hirohashi and S. Mizukami: J. Imag. Sci., **35**, 235 (1991).
- 31) T. Enokida and S. Ehashi: Chem. Lett., 179 (1988).
- 32) T. Enokida and R. Hirohashi: Jpn. J. Appl. Phys., **30**(4B), L 768 (1991).
- 33) T. Enokida, R. Hirohashi and N. Morohashi: Bull. Chem. Soc. Jpn., **64**, 279 (1991).
- 34) W. Hiller and J. Strähle: Z. Kristallog., **159**, 173 (1982).
- 35) T. Suzuki, T. Murayama, H. Ono, S. Otsuka and M. Nozomi: U. S. Patent 4, 664, 997 (1987).
- 36) K. Ohaku, H. Nakano and M. Aizawa: U. S. Patent 4, 728, 592 (1988).
- 37) 榎田年男, 倉田隆一郎, 瀬田俊雄, 桂 宏光: 電子写真学会誌, **27**, 533 (1988).
- 38) 榎田年男: 特公 2512081 号 (東洋インキ).
- 39) 鈴木哲身, 村山徹郎, 小野 均: 特公平 7-91486 号 (三菱化学).
- 40) Y. Fujimaki et al.: J. Imaging Technol., **17**, 202 (1991).
- 41) T. Enokida and S. Takano: U. S. Patent 4, 882, 427 (1989).
- 42) 榎田年男, 廣橋 亮, 中村高遠: 電子写真学会誌, **29**, 373 (1990).
- 43) T. Enokida, R. Hirohashi and T. Nakamura: J. Imag. Sci., **34**, 234 (1990).
- 44) 渡辺一雅, 木下 昭, 広瀬尚弘, 伊丹明彦: KONICA TECHNICAL REPORT, **3**, 108 (1990).
- 45) 宮崎 元: 電子写真学会誌, **32**, 282 (1993).
- 46) K. Oka, O. Okada and K. Nukada: Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 2181 (1992).
- 47) H. J. Wagner, R. O. Loutfy and C.-K. Hsiao: J. Mater. Sci., **17**, 2781 (1982).
- 48) T. Enokida: Jpn. J. Appl. Phys., **31**, L 1135 (1992).
- 49) T. Enokida, S. Yamamoto and R. Hirohashi: J. Appl. Phys., **70**, 5000 (1991).
- 50) 山本真也, 榎田年男, 廣橋 亮: Japan Hardcopy '91 Fall Meeting 論文集 96 (1991).
- 51) 田中豊英, 山本真也, 榎田年男, 廣橋 亮: 日本化学会誌, 191 (1996).
- 52) 榎田年男: Japan Hardcopy '92 Fall Meeting 論文集 58 (1992).
- 53) 榎田年男: Japan Hardcopy '92 論文集 157, (1992).
- 54) 児島康則, 北村孝司: Japan Hardcopy '91 Fall Meeting 論文集 92 (1991).
- 55) A. Omote, Y. Itoh and S. Tsuchiya: J. Imaging Sci. Technol., **9**, 271 (1995).
- 56) T. Hagiwara: U. S. Patent 4, 751, 163 (1988).
- 57) T. Enokida and R. Hirohashi: J. Appl. Phys., **70**, 6908 (1991).



木村 秀一

1990年静岡大学理学研究科化学専攻修了, 同年, 東洋インキ製造株式会社に入社. 1993年より現職.



榎田 年男 (正会員)

1980年静岡大学工学部合成化学科卒業. 1982年静岡大学工学研究科合成化学専攻終了, 同年東洋インキ製造株式会社に入社. 1992年千葉大学理工学研究科数理学専攻終了, 現在に至る. 機能性有機顔料, 有機感光体材料, 有機 EL 材料の

開発に従事, 工学博士.