



Title	アゾ顔料を用いた積層有機感光体の光キャリア発生機構
Author(s)	梅田, 実
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3110201">https://doi.org/10.11501/3110201</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# アゾ顔料を用いた積層有機感光体の光キャリア発生機構

1995

梅田 実

# アゾ顔料を用いた積層有機感光体の光キャリア発生機構

1995

梅田 実

## 目 次

<u>第1章 「緒論」</u>	… 1
序	… 1
1-1. OPC感度向上の変遷	… 1
1-2. 光導電体特性	… 2
1-3. OPC高感度化技術	… 4
1-4. 光キャリア発生機構	… 4
1-5. 有機材料の光キャリア発生モデル	… 5
1-6. 本論文の目的および構成	… 9
参考文献	… 11
<u>第2章 「アゾ顔料におけるキャリア発生増感現象」</u>	… 15
2-1. 緒言	… 15
2-2. 実験方法	… 16
2-3. 結果と考察	… 19
2-3-1. フルオレノンビスマスアゾ顔料を用いた積層感光体の光 キャリア発生	… 19
2-3-2. トリフェニルアミントリスアゾ顔料を用いた積層感光体 の光キャリア発生	… 26
2-3-3. その他のアゾ顔料を用いた積層感光体の光キャリア発生	… 35
2-3-4. アゾ顔料を用いた積層感光体における光キャリア発生の経路	… 39
2-4. 結論	… 43
参考文献	… 44
<u>第3章 「キャリア発生過程」</u>	… 47
序	… 47
3-1. 励起子の種類とキャリア発生	… 47
3-1-1. 緒言	… 47
3-1-2. 実験方法	… 47
3-1-3. 結果と考察	… 49
3-1-4. 結論	… 54
参考文献	… 54
3-2. 励起子の拡散	… 55
3-2-1. 緒言	… 55
3-2-2. 実験方法	… 56
3-2-3. 結果と考察	… 56
3-2-4. 結論	… 64

<b>参考文献</b>	… 64
<b>3-3. 光誘起電子移動</b>	… 65
<b>3-3-1. 緒言</b>	… 65
<b>3-3-2. 実験方法</b>	… 65
<b>3-3-3. 結果と考察</b>	… 67
<b>3-3-3-1. フルオレノンビスアゾ顔料の光誘起電子移動</b>	… 67
<b>3-3-3-2. トリフェニルアミントリスアゾ顔料の光誘起電子移動</b>	… 72
<b>3-3-4. 結論</b>	… 77
<b>参考文献</b>	… 78
<b>3-4. ジェミネート対の解離</b>	… 80
<b>3-4-1. 緒言</b>	… 80
<b>3-4-2. 実験方法</b>	… 80
<b>3-4-3. 結果と考察</b>	… 81
<b>3-4-4. 結論</b>	… 84
<b>参考文献</b>	… 85
<b>3-5. キャリア発生効率に関する考察</b>	… 86
<b>3-5-1. キャリア発生の全素過程</b>	… 86
<b>3-5-2. 高感度化に関する考察</b>	… 87
<b>参考文献</b>	… 88
<b>第4章 「感光体デバイスにおける電荷発生」</b>	… 89
<b>序</b>	… 89
<b>4-1. CTMのCGLへのしみ込み現象</b>	… 89
<b>4-1-1. 緒言</b>	… 89
<b>4-1-2. 実験方法</b>	… 90
<b>4-1-3. 結果と考察</b>	… 90
<b>4-1-4. 結論</b>	… 95
<b>参考文献</b>	… 95
<b>4-2. キャリア発生サイト (CGM/CTM界面) の構造</b>	… 97
<b>4-2-1. 緒言</b>	… 97
<b>4-2-2. 実験方法</b>	… 97
<b>4-2-3. 結果と考察</b>	… 97
<b>4-2-4. 結論</b>	… 104
<b>参考文献</b>	… 104
<b>4-3. アゾ顔料/ポリシラン積層感光体の光キャリア発生に関する応用研究</b>	… 106
<b>4-3-1. 緒言</b>	… 106
<b>4-3-2. 実験方法</b>	… 106
<b>4-3-3. 結果と考察</b>	… 107

4 - 3 - 4. 結論	… 113
参考文献	… 113
<u>第5章 「総括」</u>	… 115
5-1. 第一章から第四章の総括	… 115
5-2. 本論文の総括	… 117
<u>本研究に関する発表論文</u>	… 119
<u>謝辞</u>	… 121

# 第一章 緒論

## 序

近年の有機光導電材料の台頭は種々の有機光電変換デバイスへと発展を見せ、それが材料開発を牽引するという循環を呈している。有機光導電体の応用範囲は、光起電力素子、光センサー、撮像デバイス等多様性に富んでいるが、特に電子写真用有機感光体 (OPC) は感度特性面で無機感光体と同等レベルに達し、半導体レーザー用感光体という実用面では完全に凌駕している<sup>1,2)</sup>。

高感度感光体は従来無機材料の独壇場であったが、最近OPCの高感度化技術の進展<sup>3-6)</sup>は目覚ましく、もっぱら無機感光体が用いられてきた中高速機分野にまで多用されるに至っている<sup>7)</sup>。高感度OPCには、量子効率換算で0.5を越すものが報告<sup>8,9)</sup>されているだけでなく、最近では高電界下で1.0に逼迫するものまで発表されている<sup>10)</sup>。OPCは、なぜこのように高い光電変換効率を達成できているのであろうか。これは、他の有機光電変換デバイス

からOPCを眺めたとき、真っ先に気付くプリ  
ミティブな疑問である。

### 1-1. OPC 感度向上の変遷

OPCの原点はポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK), PVK-トリニトロフルオレノン(TNF)等の単層感光体に遡るが、これらの量子効率は高電界でも高々~ $10^{-2}$ のオーダーである<sup>11,12)</sup>。

1968年林とRegensburgerにより独立にPVK/Se積層感光体が発明され<sup>13,14)</sup>、Seの高いキャリア発生効率によりPVKが増感されることが分かり、量子効率は一桁上昇した(注入増感と呼ばれ、分光感度域も広がる)。Fig. 1-1に、単層感光体と積層感光体の作動のようすを示す。

1977年Menzら<sup>15)</sup>により、また1978年Schlosser<sup>16)</sup>により電荷発生層(CGL)、電荷輸送層(CTL)とともに有機材料からなる積層感光体

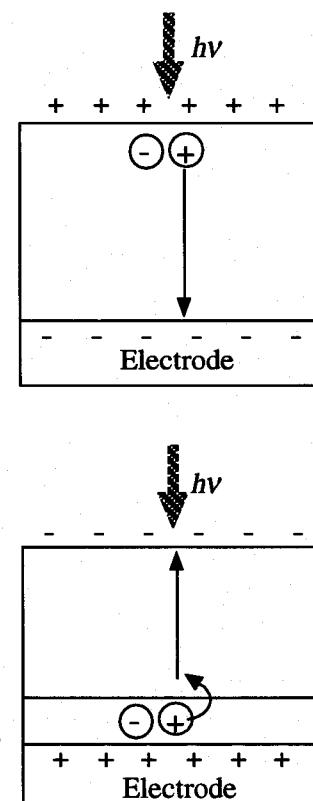


Fig. 1-1. Configuration of single-layer photoreceptor (upper) and dual-layered photoreceptor (lower).

が高い量子効率(高電界で~0.3)を発現できることが報告され、OPCのメリット—高生産性、低価格、無公害性—に高感度が加わった。これを契機に材料開発に拍車がかかり、それ以降の今日に至るOPCの隆盛は周知のとおりである。

PVK/CdSおよびPVK/Se積層感光体においては、CdS, Se層で発生した光キャリアがPVKにRichardson-Schottky型のホール注入をすることが確認されている<sup>17,18)</sup>。しかし、CGLが無機材料から有機材料に置きかわった場合にも同様の機構で光減衰を生じているかについては、十分な議論が尽くされていないように思われる。

## 1-2. 光導電体特性

積層OPCの高感度要因について考える前に、一般の光電変換素子と電子写真用感光体に要求される特性の違いについて整理する。

### A. 電流出力素子

Fig. 1-2に、一般的な光電変換素子の模式図を示す。定電圧Vで素子を駆動する(Vは外部から供給される電圧でも、内部電圧でもよい)とき、外部に取り出せるドリフト光電流密度*i<sub>ph</sub>*は、

$$i_{\text{ph}} = n e \mu V / d \quad (1.1)$$

で表される<sup>1)</sup>。ここに、eは電子の電荷、μはキャリアの移動度、dは素子の厚さであり、またnは*n = ϕ n<sub>ph</sub>*で与えられる定常状態の光キャリア濃度である。ただし、ϕは光電変換効率(量子効率)、n<sub>ph</sub>は吸収されるフォトン数である。一定の入力(V, n<sub>ph</sub>)に対する素子の利得を向上させるには、ϕおよびμを各々大きくすればよいことが分かる。

### B. 電子写真用感光体

電子写真用感光体の場合は、幾分状況が異

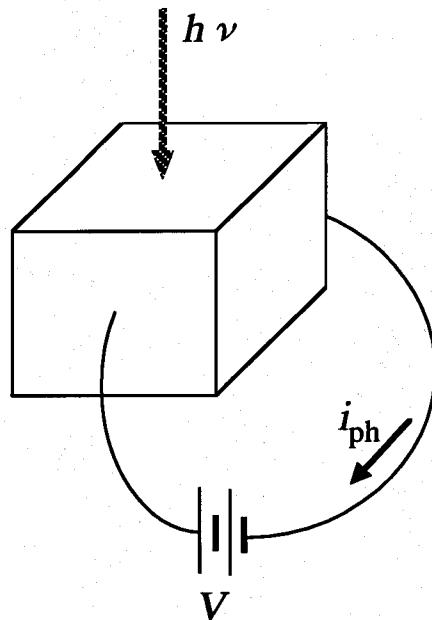


Fig. 1-2. Schematic illustration of an optoelectronic device driven by applied voltage.

なる。Fig. 1-3 に、電子写真プロセスの側面図を示す。感光体にコロナ電荷が付与された後、画像露光が行われるが、次の現像行程に入るまでの時間 ( $t_{ed}$ ) 内に表面電位の光減衰 ( $\Delta V_s$ ) が完了している必要がある。このときの表面電位の光減衰の様子を Fig. 1-3 に示すが、

$$d^2 / \mu V_s < t_{ed} \quad (1.2)$$

と同時に

$$\mu \tau V_s / d > d \quad (1.3)$$

なる関係<sup>19)</sup>を満たしている必要がある。ここに、 $\tau$ はキャリアーの寿命であり、 $d$  は感光層の膜厚を表す。他方、Fig. 1-3において  $\Delta V_s$  で示される表面電位の減衰量は、

$$\Delta V_s = \phi n_{ph} e d / \varepsilon \quad (1.4)$$

で与えられる。ただし、 $\varepsilon$  は感光体の誘電率である。感光体の場合、一定の入力 ( $n_{ph}$ ) に対して利得を向上させる因子は  $\phi$ ,  $d$ ,  $\varepsilon$  であるが、OPC デバイスの  $d$ ,  $\varepsilon$  を大きく変えることは難しいため、実質的感度向上因子は  $\phi$  であることが理解できる。

以上のように、定電圧駆動の光電変換素子の場合は  $\phi$  と  $\mu$  の積が利得に反映されるが、電子写真用感光体の場合は  $\phi$  と  $\mu$  が各々利得とレスポンスという別の特性に反映される。現状の電子写真プロセスにおいては、高移動度・高  $\mu \tau$  積を有する電荷輸送材料 (CTM) が開発され使用されているため、 $\mu \tau$  積に起因する律速過程はない。従って、現状の OPC デバイスにおいては、利得すなわち  $\phi$  のさらなる向上が実用感度に対する最大の課題といえる。

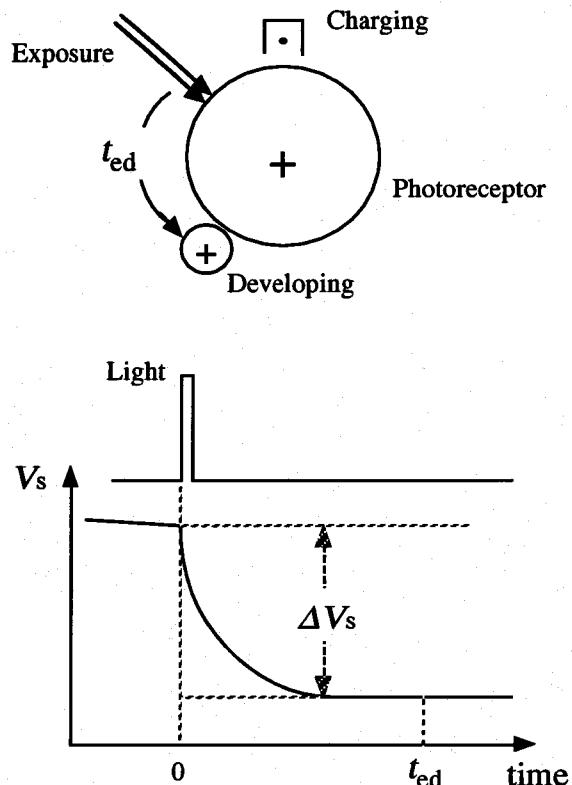


Fig. 1-3. Schematic illustration of a photoreceptor and its photoinduced discharge in an electrophotographic process.

### 1-3. OPC高感度化技術

電子写真用有機感光体が高感度である理由は、次の三つの技術革新に負うところが大である。第一は上述した積層感光体の発明であり、無機／有機および有機／有機ヘテロ界面におけるキャリア注入の発見に基づくものである。第二は電荷輸送層(CTL)への分子分散ポリマーの適用であり、これにより電荷移動度と電荷輸送効率の優れた材料を選択する範囲が飛躍的に向上した。第三は有機顔料を中心とした種々の有機電荷発生材料(CGM)の開発による高感度化技術である。

一般に積層感光体の全量子効率 $\phi$ は、キャリア発生効率 $\phi_g$ 、キャリア注入効率 $\phi_i$ 、キャリア輸送効率 $\phi_t$ の積で表される<sup>20)</sup>が、各効率の向上は上述の三つの高感度化技術に符合する。

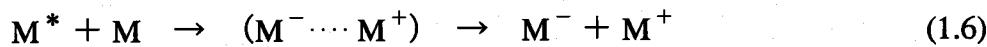
$$\phi = \phi_g \times \phi_i \times \phi_t \quad (1.5)$$

現在の高感度感光体の開発は、ほとんどCGM開発による $\phi_g$ の向上に向けられているが、これはすでに $\phi_i$ 、 $\phi_t$ が各々1近くまで飽和している(第二章参照)ことによると考えられる。従って、全量子効率 $\phi$ の向上のためには、CGMの開発と同時に $\phi_g$ の機構解明にまで踏み込んだ研究開発が要求される。

### 1-4. 光キャリア発生機構

#### A. 無機 vs. 有機材料

OPC以外の光電変換デバイスでは、無機材料と有機材料で変換効率に格段の差がある。このことは、無機材料と有機材料の光キャリア発生機構の違いに起因すると考えられている。前者の光キャリアは、バンド間遷移による直接解離(一段階過程)で発生するのに対し、後者のそれは次式で表されるような、光励起状態( $M^*$ )からジェミネート・ペアの生成と、ジェミネート・ペアからフリー・キャリアへの解離という二段階過程を経て生ずる<sup>21)</sup>。



一般に、固体有機材料における光励起状態は励起子である。このことは、高い励起状態よりも励起子の方が寿命が長く安定であることに起因する。有機材料における励起子は一般的にフレンケル励起子と称され、本質的には最低励起一重項(first excited singlet state:  $S_1$ )あるいは最低励起三重項(lowest triplet state:  $T_1$ )状

態を指し<sup>22)</sup>、ホールと電子が静電引力で強く結びついているため通常は容易に解離できない。

このように、無機材料と有機材料の光キャリア発生機構には歴然とした差が存在しているが、有機材料間においてもその機構に相違が見られる。

### B. フタロシアニン vs. アゾ顔料

積層 OPC の CGL には、種々の染・顔料が用いられているが、実用レベルでは、フタロシアニン (Pc) とアゾ顔料が多数派を占めており双璧である<sup>23-25)</sup>。フタロシアニン単独の量子効率の測定は、 $x\text{-H}_2\text{Pc}$  を用いて均一電界下で行われており<sup>26)</sup>、その値は 0.3~0.01 と有機材料の中では比較的大きい。実際に、Pc / CTL 積層系で Pc 中で生成した光キャリアが CTL へショットキー型の注入をすると報告されている<sup>27,28)</sup>。果たして、フタロシアニンは OPC 以外にも単独で光電変換材料としての試みが数多い<sup>29,30)</sup>。

一方、アゾ顔料については、OPCへの適合性とは裏腹に単独の量子効率測定例もなければ、他のデバイスへの転用例<sup>31)</sup> も極めて少ない。とは云え、アゾ顔料の特徴は、分子を構成するジアゾ成分とカップリング成分の組合せにより多種多様な分子設計が可能<sup>32,33)</sup>な点にあり、これが OPC 用電荷発生材料の開発を牽引してきた原動力のひとつである。

## 1-5. 有機材料の光キャリア発生モデル

有機材料の光キャリア生成については、多種多様な機構が報告されている。そのようすは一つの材料・デバイスに対して一つあるいはそれ以上の機構が発表されており、百家争鳴といった感がある。このようなキャリア発生機構の分類については、Popovic<sup>34)</sup> が先導的な整理を試みているが、本節においては、前節までに述べてきた「励起子」と「光キャリアの二段階発生過程」をキーワードに選び、キャリア発生機構の整理を試みる。Table 1-1 に、結果をまとめて要点をしるした。

### A. 非励起子型

#### (a) Knights-Davis Model<sup>35)</sup>

最低励起一重項 ( $S_1$ ) より高い励起状態 ( $S^*$ ) から、過剰エネルギー (K.E.) を

Table 1-1. Photocarrier generation mechanisms in organics.

	Model	光キャリア生成		代表的材料
		ジェミネートペア形成	フリー・キャリアへの解離	
非励起子型	Knights - Davis	S* からの S1 を経ない自動解離。 過剰エネルギーで r0 を定量化。	$\eta = [1 + v_0^{-1} \exp(F_0 - \beta F^{0.5}) / k_B T]$ $F_0 = (e^2 / \kappa r_0) + eFr_0$ プール・フレンケル型の障壁を越えて分離 <sup>36)</sup>	Se <sup>35)</sup> (トリフェニルアミン) <sup>37)</sup>
	Onsager	S* からの自動解離過程は明確でない。 Knights-Davis の r0 が併用される。	$\phi = \phi_0 \int f(r, \theta, F) g(r, \theta) dt$ で定量化。 解は Bessel 関数で与えられる。	PVK <sup>11)</sup> PVK-TNF <sup>12)</sup> トリフェニルアミン <sup>37)</sup>
緩和励起子型	CT錯体経由	光励起 CT 状態の持つ過剰エネルギーを利用してイオン・ペアを形成。	Onsager モデルを適用	PVK-テトラシアノベンゼン <sup>40)</sup>
	Exciplex 経由	Exciplex の持つ過剰エネルギーによりイオン・ペアを形成。	同上	PVK-ジメチルエフタルト <sup>41)</sup>
励起子型	Internal conversion	S1 から外部電界によって隣接分子間で解離する。	励起子解離が律速であり、電荷分離確率は高電界で 1。	x-H2Pc, β-H2Pc, <sup>42)</sup> TiOPc <sup>43)</sup> HOGaPc <sup>44)</sup>
	Sensitized carrier generation	ヘテロ分子間の電子移動	(Onsager モデルを適用するものもある)	共晶 OPC <sup>46)</sup> ベンズイミダゾールペリレン <sup>47)</sup>
	Schottky 障壁	高電界による光キャリア生成		Al/メロシアニン <sup>49)</sup> Al/x-H2Pc <sup>50)</sup> Al/キナクリドン <sup>51)</sup>
	空間電荷	同上		Al/H2Pc/CTL <sup>52)</sup>
	分子レベルの静電場	Extrinsic 分子との間の静電場が局部的高電界を与えて光キャリア生成。		Pc-O2 <sup>53)</sup> Pc-PVDF <sup>54)</sup>

推進力として拡散しジェミネート・ペアを作る自動イオン化過程であり、励起子を経ずに(励起子になる前に)イオン化するのが特徴である。

ジェミネート・ペア間距離 ( $r_0$ ) は、下式で与えられる。

$$\text{Excess Energy} : \text{K.E.} = (h\nu - \Delta E) + e^2 / k_B T \quad (1.7.a)$$

$$\text{Diffusion Length} : r_0 = (D \cdot t_0)^{1/2} \quad (1.7.b)$$

$$\text{Thermalization Time} : t_0 = \text{K.E.} / h\nu_p^2 \quad (1.7.c)$$

このモデルは、もともと Se に対して提出されたが、部分的に OPC にも適用されている<sup>37)</sup>。

#### (b) Onsager Model<sup>38)</sup>

光励起を経て生じたジェミネート・ペア (距離:  $r_0$ ) がクーロン引力に対し、ブラウン運動と外部電界に基づく力によってフリー・キャリアを生成する確率を定量的に与えるモデルであり、多くの材料系に適用されている。ただし、ジェミネート・ペア生成以前の知見が得られないのが難点であり、この点 Knights-Davis モデルと組み合わせて用いられることが多い。

PVK では、 $r_0$  が吸光度の変化とよく一致し、励起状態が振動緩和を経てジェミネート・ペアを生ずることを示している<sup>11)</sup>。また、低電界にて実験値が計算値を下回る例が多いが、これは二光子解離、再結合、トラップ支配等によると考えられている<sup>39)</sup>。

### B. 緩和励起子型

#### (a) CT-complex 経由の解離<sup>40)</sup>

ドナー分子とアクセプター分子からなる電荷移動錯体 (CT-complex) においては、光励起 CT 状態の持つ過剰エネルギーにより励起子 (この場合ルーズな励起 CT-complex) が解離しジェミネート・ペアを生成する。

#### (b) Exciplex 経由の解離<sup>41)</sup>

Exciplex (異種分子間の励起錯体) の持つ過剰エネルギーを運動エネルギーに変えて、ジェミネート・ペアを生成する。

### C. 励起子型

#### (a) Internal conversion model

Popovic と Menzel<sup>42)</sup> は、フタロシアニン等電界依存性の大きな材料のキャリア生成速度定数を経験的に次式で表した。

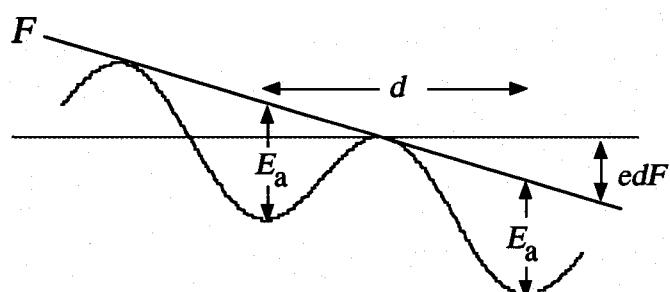


Fig. 1-4. Electric-field-dependent charge transfer with a change of activation energy.

$$k(F) = k_0 \cdot \exp(edF/k_B T) \quad (1.8)$$

式の論拠ははっきりしていないが、隣接分子間距離  $d$  をパラメーターとしている点 Fig. 1-4 に示すモデル<sup>45)</sup> と相似しており、励起子 ( $S_1$  or  $T_1$ ) が電界によつて弱められたポテンシャル障壁を越えて隣接分子間で熱的に解離する過程を説明していると考えられる。

(b) Sensitized carrier generation model<sup>34)</sup>

ピリリウム系染料とポリカーボネートからなる aggregate 相は、それだけでは低いキャリア発生効率しか示さないが、これに低分子電荷輸送材料を相溶させた単層感光層は非常に高いキャリア発生効率を示す<sup>46)</sup>。この結果に基づき、aggregate 相と低分子増感材との間で光キャリアが生じていると考察された。

積層感光体でもベンズイミダゾールペリレン (CGM) は、CTL に用いたベンジン誘導体 (CTM) により増感されているという報告もある<sup>47)</sup>。

(c) ショットキー障壁でのキャリア生成

フタロシアニン層に  $\sim 10^7 \text{ V m}^{-1}$  程度の外部電界を印加すると、光キャリアが生成することが確認されている<sup>26,48)</sup>。外部からの電圧供給がない場合でも、有機材料／金属界面のショットキー障壁に由来する電位勾配は、Al/H<sub>2</sub>Pc<sup>50)</sup> で  $5.6 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ 、Al/キナクリドン<sup>51)</sup> で  $4.2 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$  と推量されており、この高電界によって光キャリアを生成できる。外部電界が不要であるところから、有機太陽電池等の研究に用いられる例が多い。

(d) 空間電荷により強められた電場でのキャリア生成

積層 OPC の電極/CGL (H<sub>2</sub>Pc) 界面に生じた空間電荷により外部電界がさらに強められ、そこで光キャリアを生成する例が報告されている<sup>52)</sup>。

(e) Extrinsic 分子との間の静電場によるキャリア生成

Pc-O<sub>2</sub> 分子<sup>53)</sup>、Pc-ポリフッ化ビニリデン等<sup>54)</sup> の分子間の分極(分子レベルの電場)により、光キャリアが生成すると報告されている。また、Pc-アクセプター分子混合系の光キャリア生成<sup>55)</sup> もこの範疇にあると考えられている<sup>56)</sup>。その一方で、O<sub>2</sub> 分子がショットキー障壁の形成を助長するという報告もあり<sup>57)</sup>、ex-

trinsic 分子の作用は単純ではなさそうである。

Table 1-1 を眺めると、ジェミネート・ペアの生成と、ジェミネート・ペアからフリー・キャリアへの解離全般にわたって定性的解釈を与えるもののがなく(例えば、Onsager モデルは primary quantum yield  $\phi_0$  を説明できない)、Onsager モデルを軸とした組合せのモデルが目立つ。また、高感度材料のキャリア発生機構はほとんどが励起子経由に分類されることも、十分念頭に置く必要がある。一方、対象とされる材料は PVK とフタロシアニンが中心的であり、OPC に多用されているアゾ顔料<sup>58-60)</sup>に関する光キャリア発生モデルは見当らない。

## 1－6. 本論文の目的および構成

### A. 目的

以上概観してきたように、高感度 OPC の要因はほとんど明らかになっておらず、特にアゾ系顔料は実用レベルとして高位置にあるのとは対照的に、そのキャリア発生に関する報告はほとんどない。唯一推測できることは、アゾ顔料の光伝導度が低い事実<sup>31)</sup>から、アゾ顔料が何らかの増感を受けていると考えられる点にある。本論文の目的は、アゾ顔料を電荷発生材料として用いた積層 OPC の光キャリア発生に関して、その極めて高度な光電変換効率の発現機構を詳細に解明することを通して、有機光導電体のさらなる高感度化指針を提出することにある。

### B. 構成

本論文の構成は、以下の通りである。第 2 章では、CGL にアゾ顔料を用いた複数の積層感光体について光キャリア発生効率を厳密に測定した結果、CGL 単層のキャリア発生効率が同じ CGL を有する積層感光体のそれよりはるかに低い事実をつきとめた。このことから、アゾ顔料は CTL によって増感されており、CGL / CTL 界面でキャリア発生することが分かった。比較のため、単体で比較的高いキャリア発生効率を示す無金属フタロシアニンについても同様な実験を行った結果、アゾ顔料系で観測された CTM による増感現象は認められなかった。さらに、アゾ顔料系に関して実験結果をもとに積層感光体の光キャリア発生経路を推定し、いくつかの素反応に分解したモデルを提案した。

第 3 章では、提案されたキャリア発生経路に基づき各素過程について検証・解

析を行った。第3章1節では、アゾ顔料の励起子状態を調べた結果、レンケル励起子とCT-nature励起子に分類できることを見いだし両者が関与するキャリア発生は微妙に異なる事実を見いだした。第3章2節では、アゾ顔料の励起子がキャリア発生サイトすなわちCGL/CTL界面に移動する励起子拡散過程について調べたところ、CGLにCTMがしみこんでいる事実を発見した。その結果、励起子はおよそ50Å移動すればキャリア発生サイトに到達でき、この過程は律速ではないことが明らかになった。第3章3節では、CGM, CTM間の電子移動反応を、アゾ顔料の蛍光のCTMによる消光実験ならびにマーカス理論を適用して解析し、この反応が基底状態のCTMのHOMOレベルから光励起CGMのHOMOレベルへの光誘起電子移動反応であることを明らかにした。第3章4節では、光誘起電子移動により生成したジェミネート・ペアがフリー・キャリアに解離する過程を調べた。その結果、CGM集合体が解離過程に大きく作用していることが明らかになり、ジェミネート・ペアの緩和過程が示唆された。第3章5節では、以上の知見をもとに、全キャリア発生効率を反応速度式により定式化し、感光体の高感度化指針を得た。

第4章では、OPCデバイス内の実際の光キャリア発生に関する諸現象について検討を加えた。第4章1節では、第3章2節で明らかにされたCTMのCGLへのしみ込み現象を解析し、拡散現象に基づいて説明した。第4章2節では、CTMしみ込みの結果現れたCGL内の分子レベルのキャリア発生サイトの構造を、電子移動反応速度論に基づいて解析した。その結果、光誘起電子移動は最接近したCGMとCTMの間で起こること、電子移動は断熱的に生ずることが分かった。第4章3節では、アゾ顔料/ポリメチルフェニルシラン積層感光体のキャリア発生について、その低感度要因を前節までに明らかにされたCTMのしみ込み現象とキャリア発生サイトの構造から分析し、積層感光体のキャリア発生効率向上をめざした。

第5章では、第1章から第4章までを総括した。

## 参考文献

- 1) 横山, 分子機能材料と素子開発 (エヌ・ティー・エス, 1994) p. 688.
- 2) P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems* (Marcel Dekker, 1993) Chap. 11.
- 3) 横山, 電子写真学会誌, 25, 282 (1986) .
- 4) 村山, 電子写真技術の基礎と応用 (コロナ社, 1988) p. 437.
- 5) 村上, 光機能材料 (共立出版, 1991) p. 310.
- 6) 岩岡, 有機系非銀塩感光材料 (学会出版センター, 1992) p. 61.
- 7) 川本, 電子写真学会誌, 27, 320 (1988); 28, 171 (1989); 29, 156 (1990); 30, 222 (1991); 31, 134 (1992); 32, 124 (1993); 33, 149 (1994); 34, 96 (1995) .
- 8) 梅田, 電子写真学会誌, 27, 539 (1988) .
- 9) 村上, 上中, 大塚, 荒牧, 村山, Japan Hardcopy '91 論文集 (電子写真学会, 1991) p. 193.
- 10) (a) 木下, 渡辺, 広瀬, 伊丹, 池内, Japan Hardcopy '89 論文集 (電子写真学会, 1989) p. 103; (b) 織田, 本間, 藤巻, 電子写真学会誌, 29, 250 (1990) .
- 11) P. M. Borsenberger, A. I. Ateya, *J. Appl. Phys.* 49, 4035 (1978) .
- 12) P. J. Melz, *J. Chem. Phys.* 57, 1694 (1972) .
- 13) 林, 特公昭 43-16198 (松下電器) .
- 14) P. J. Regensburger, *Photochem. Photobiol.* 8, 429 (1968) .
- 15) P. J. Melz, R. B. Champ, L. S. Chang, C. Chiou, G. S. Keller, L. C. Liclican, R. R. Neiman, M. D. Shattuck, W. J. Weiche, *Photogra. Sci. Eng.* 21, 73 (1977) .
- 16) E. G. Schlosser, *J. Appl. Photogra. Eng.* 4, 118 (1978) .
- 17) W. R. Salaneck, *Appl. Phys. Lett.* 22, 11 (1973) .
- 18) Y. Fujimaki, I. Shimizu, H. Kokado, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, 119 (1981) .
- 19) 小門, 応用物理, 50, 283 (1981) .
- 20) A. Kitagawara, T. Kitamura, *Advanced Printing of Paper Summaries Japan Hardcopy '88* (The Society of Electrophotography of Japan, 1988) p. 313.
- 21) 電子写真学会編, 電子写真技術の基礎と応用 (コロナ社, 1988) p. 102.
- 22) 横山, 高分子半導体, 三川, 舛林編 (講談社, 1977) p. 95.
- 23) R. O. Loutfy, A.-M. Hor, C.-K. Hsiao, G. Baranyi, P. Kazmaier, *Pure Appl. Chem.* 60, 1047 (1988) .

- 24) 野守, 写真工業別冊 イメージング Part 3, 電子写真学会編 (写真工業出版社, 1988) p.93.
- 25) K.-Y. Law, *Chem. Rev.* 93, 449 (1993) .
- 26) Z. D. Popovic, *J. Appl. Phys.* 52, 6197 (1981) .
- 27) C. F. Hackett, *J. Chem. Phys.* 55, 3178 (1971) .
- 28) 中谷, 半那, 小門, 電子写真学会誌, 23, 2 (1984) .
- 29) J. Simon, J.-J. André, *Molecular Semiconductors* (Springer-Verlag, 1985) .
- 30) 田中, 駒, フタロシアニン (ぶんしん出版, 1991) .
- 31) (a) 吉川, 小島, 鈴木, 橋本, 日本化学会第58回春季年会講演予稿集 (日本化学会, 1989) 4 H05 ; (b) 吉川, 鈴木, 橋本, 日本化学会第58回春季年会講演予稿集 (日本化学会, 1989) 4 H06.
- 32) J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules* (Academic Press, 1976) .
- 33) J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants* (Springer-Verlag, 1980) p.42.
- 34) Z. D. Popovic, *Proceedings of the 9th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies/Japan Hardcopy '93*, (The Society for Imaging Science and Technology and The Society of Electrophotography of Japan, 1993) p. 591.
- 35) J. C. Knights, E. A. Davis, *J. Phys. Chem. Solids* 35, 543 (1974) .
- 36) M. D. Tabak, P. J. Warter, *Phys. Rev.* 173, 899 (1968) .
- 37) P. M. Borsenberger, L. E. Contois, D. C. Hoesterey, *J. Chem. Phys.* 68, 637 (1978) .
- 38) L. Onsager, *J. Chem. Phys.* 2, 599 (1934) ; *Phys. Rev.* 54, 554 (1938) .
- 39) D. M. Pai, R. C. Enck, *Phys. Rev. B* 11, 5163 (1975) .
- 40) M. Yokoyama, S. Shimokihara, A. Matsubara, H. Mikawa, *J. Chem. Phys.* 76, 724 (1982) .
- 41) (a) M. Yokoyama, Y. Endo, H. Mikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49, 1538 (1976) ; (b) M. Yokoyama, Y. Endo, A. Matsubara, H. Mikawa, *J. Chem. Phys.* 75, 3006 (1981) .
- 42) Z. D. Popovic, E. R. Menzel, *J. Chem. Phys.* 71, 5090 (1979) .
- 43) A.-M. Hor, Z. D. Popovic, *Proceedings of the 7th Int'l Congress on Advances in NIP Technologies* (The Society for Imaging Science and Technology, 1991) p. 293.
- 44) A.-M. Hor, Z. D. Popovic, *Proceedings of the 10th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies* (The Society for Imaging Science and

Technology, 1994) p. 236.

- 45) 吉田, 固体物性論概説 第2版 (近代科学社, 1967) p. 86.
- 46) P. M. Borsenberger, D. C. Hoesterey, *J. Appl. Phys.* 51, 4248 (1980) .
- 47) Z. D. Popovic, A.-M. Hor, R. O. Loutfy, *Chem. Phys.* 127, 451 (1988) .
- 48) E. R. Menzel, Z. D. Popovic, *Chem. Phys. Lett.* 55, 177 (1978) .
- 49) A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.* 49, 5982 (1978) .
- 50) R. O. Loutfy, J. H. Sharp, *J. Chem. Phys.* 71, 1211 (1979) .
- 51) M. Tomida, S. Kusabayashi, M. Yokoyama, *Chem. Lett.* 1305 (1984) .
- 52) 中谷, 半那, 小門, 電子写真学会誌, 24, 8 (1985) .
- 53) J. Mizuguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, 713 (1981); 21, 822 (1982) .
- 54) N. Minami, K. Sasaki, K. Tsuda, *J. Appl. Phys.* 54, 6764 (1983) .
- 55) (a) 北村, 小門, 電子写真学会誌, 20, 60 (1982); 20, 116 (1982); 21, 69 (1983);  
北村, 九門, 正田, 今村, 電子写真学会誌, 21, 75 (1983); (b) 中谷, 半那, 小門,  
電子写真学会誌, 24, 2 (1985) .
- 56) 水口, 電子写真学会誌, 26, 216 (1987) .
- 57) M. Martin, J.-J. André, J. Simon, *J. Appl. Phys.* 54, 2792 (1983) .
- 58) 太田, リコ一テクニカルレポート, 8, 14 (1982) .
- 59) 佐々木, 日本化学会誌, 379 (1986) .
- 60) 橋本, 電子写真学会誌, 25, 230 (1986) .

## 第二章 アゾ顔料におけるキャリア発生増感現象

### 2-1. 緒言

高感度有機感光体 (OPC) が示す無機材料なみの高い光電変換効率は、OPC が絶縁破壊寸前の高電界で使用されるとはいえ注目に値する。近年、電荷発生層 (CGL) と電荷輸送層 (CTL) から成り、CGL にアゾ顔料を用いた高感度な積層 OPC<sup>14)</sup> が開発されているが、高感度発現機構については、ほとんど理解されていない。

積層 OPC の光減衰 (PID) の作動機構は Fig. 1-1 に示したように、(i) CGL 中の光キャリア発生、(ii) CTLへのホール注入、(iii) CTL 中のホール輸送の、三つの連続した過程を含む。PID の機構はこのように複雑であるため、積層 OPC の光キャリア発生機構は、電荷発生材料 (CGM) 単体の光キャリア発生機構から推定されるにとどまっていた。CGMとしてのフタロシアニン単独については、光キャリア発生効率が測定され<sup>5)</sup>、キャリア発生機構も調べられている<sup>6-11)</sup>が、アゾ顔料については、その高い実用性にもかかわらず、光キャリア発生に関して顧みられることはなかった。

一方、高感度 OPC には、増感が欠かせない要因と思われる。单層 OPC である aggregate 感光体では、色素とポリマーからなる aggregate 相が電荷輸送材料 (CTM) により増感されている<sup>12,13)</sup>。積層 OPCにおいても、それと同様と思われる CTL による増感が観測されており<sup>14)</sup>、これらのこととは、CGL 単体のキャリア発生が積層 OPC にいつも適用できるものでないことを示している。従って、積層 OPC のキャリア発生は、個々の CGL を CTL と組合せて調べる必要がある。

本章では、代表的な有機感光体用材料であるいくつかのアゾ顔料を例にとり、各々の光キャリア発生機構について検討する。まず最初に、可視光域に光吸収を示すフルオレノン・ビスアゾ顔料 (Azo-FO)<sup>2)</sup> を CGL に用いた積層 OPC の光キャリア発生を、電子写真感光体の光感度特性を測定する最も一般的な xerographic 法から調べた。次に、半導体レーザー光域に吸収をもつトリフェニルアミン・トリスアゾ顔料 (Azo-TPA)<sup>1)</sup> を用いた積層 OPC についても同様な手法に基づき、そのキャリア発生を調べた。次いで、その他のアゾ顔料すなわちジスチリルベンゼン・ビスアゾ顔料 (Azo-DSB)<sup>3)</sup>、アントラキノン・ビスアゾ顔料 (Azo-AQ)<sup>15)</sup> を、単体のキャリア発生機構が十分に研究されている x 型無金属フタロシアニン (x-

$\text{H}_2\text{Pc}$ ) と比較して検討した。さらに、それらの実験結果をもとに、アゾ顔料を用いた積層OPCの光キャリア発生経路を推定し、いくつかの素反応に分解したモデルを提案した。

## 2-2. 実験方法

### A. サンプルの作製

本章で用いた CGM と CTM の化学構造を Table 2-1 に示す。感光体の作製方法は以下に示す通りである。まず、CGM とポリビニルブチラール (PVB) を 10:4 wt. 比で含むシクロヘキサン分散液を作製した。分散液は、Al 電極を有する平均透過率 0 % または 30 % のポリエチレンテレフタレート・フィルム上にブレード塗工し、厚さ 0.1~0.5  $\mu\text{m}$  の CGL を設けた。この上に、CTM とビスフェノール A タイプ・ポリカーボネート (PC) を含むテトラヒドロフラン溶液を、同じ方法で塗工して厚さ 7~37  $\mu\text{m}$  の CTL を設け、積層 OPC を作製した。特に断らない限り、CTL の組成は CTM : PC = 9:10 wt. 比である。

### B. 測定

分光感度と量子効率は、あらかじめコロナ帯電した感光体の表面電位を光照射下で測定する xerographic 法<sup>16)</sup> で行った。感光体の分光感度は、Fig. 2-1 に示す装置で測定した。半透明電極を有し上記のように作製した感光体を移動台に固定し、コロナ発生器の下を通過する際に所定量の負電荷を付与させ、透明プローブの下

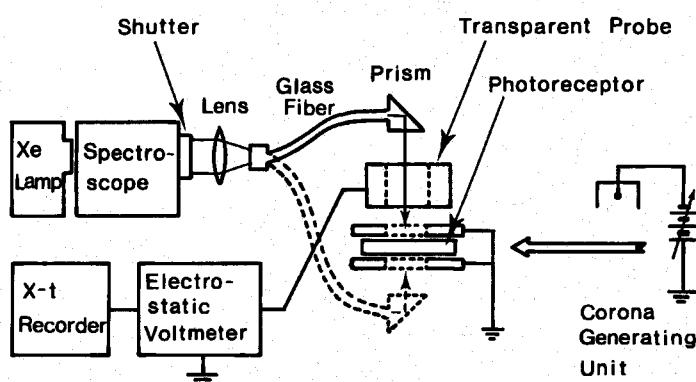


Fig. 2-1. Schematic diagram of experimental apparatus for spectral sensitivity measurement.

Table 2-1. Chemical structures of CGMs and CTM.

略記号	化学構造
Azo-FO	
Azo-TPA	
Azo-DSB	
Azo-AQ	
x-H <sub>2</sub> Pc	
CTM	

まで移動する。500 W キセノン・ランプと分光器(ニコン; P250モノクロメーター)から得られる単色光を、グラスファイバーによって感光体に CTL 側あるいは電極側から光照射した。CTL 側から光照射する場合、露光強度は  $1 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-2}$  とし、また半透明電極側から光照射する場合、光量は半透明電極透過後  $1 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-2}$

となるように調整した。表面電位の減衰は表面電位計で検出し、X-tレコーダー上に記録した。初期の表面電位 ( $-800\text{ V}$  or  $-700\text{ V}$ ) が半分に減衰するのに要する時間  $\Delta t$  を測定し、感度  $S_{1/2}$  を次式から計算した。

$$S_{1/2} = \frac{\Delta V_s}{P \cdot \Delta t} \quad (2.1)$$

ここで、露光強度  $P$  は  $1 \times 10^{-2}\text{ W m}^{-2}$  である。

感光体の量子効率は、Fig. 2-2 に示す装置で測定した。感光体への帶電と露光は、コロナ発生器、光源としてのタンクス滕・ランプ、そして表面電位計を内蔵した静電複写紙試験装置（川口電気；SP-428）で行った。CGLの最大吸収波長近傍の単色光を干渉フィルターで得、CTL側より感光体に照射した。表面電位の光減衰データをプレ・アンプと A/D コンバーター（ヒューレットパッカード；3497A Data Acquisition Unit）を通じてコンピューターに取り込み、量子効率  $\phi$  に換算した。ただし、 $\phi$  は吸収された一個の光子により除かれる表面電荷数として定義され、次の (2.2) 式で与えられる<sup>17,18)</sup>。

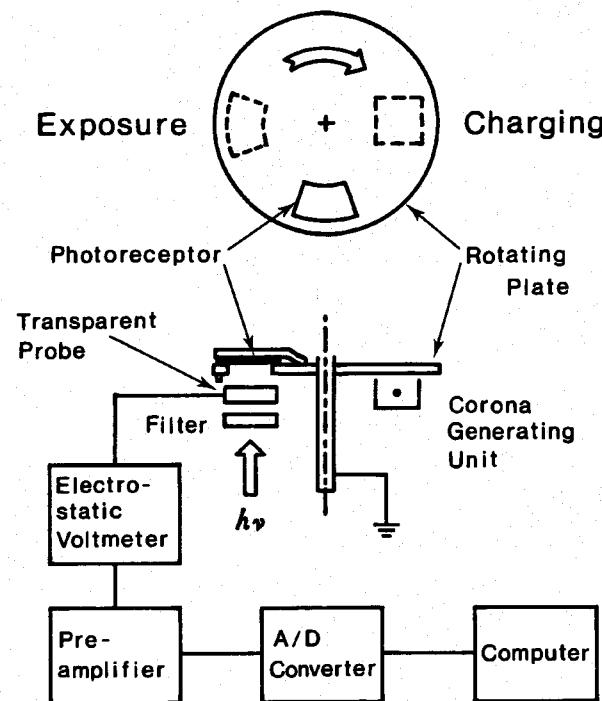


Fig. 2-2. Schematic diagram of experimental apparatus for quantum efficiency measurement.

$$\phi(F) = \frac{C}{e J} \left| \frac{dV_s}{dt} \right|_F \quad (2.2)$$

ここで、 $C$  は感光体の単位面積あたりの静電容量、 $e$  は電子の電荷、 $J$  は単位時間・単位面積あたり吸収される光子数、そして  $F$  は電界強度である。なお、 $C$  は同じ測定装置にてコロナチャージング法<sup>19)</sup>で求めた値を採用した。以上の実験を通して、2次光の短波長成分はシャープカット・フィルターを用いて除去した。照射光強度は、光量計（テクトロニクス；J16）で測定した。

CGL の吸収スペクトルは、CTL を有する CGL を電極から剥離し、CTL 単層を参照サンプルとして用い、分光光度計（島津製作所；UV-3100）で測定を行った。感光体の膜厚は、表面形状測定システム（Sloan；Dektak IIA）で測定した。CGM と CTM のイオン化ポテンシャル（IP）は、大気雰囲気型紫外線光電子分析装置（理研計器；AC-1）で測定した。すべての実験は、室温で行った。

## 2-3. 結果と考察

### 2-3-1. フルオレノン・ビスアゾ顔料を用いた積層感光体の光キャリア発生

#### A. CGL の光吸収と OPC の分光感度

半透明電極を有する上記積層 OPC の分光感度を、Fig. 2-1 に示す測定装置にて  $1 \times 10^{-2} \text{ W m}^{-2}$  の露光量で -800 V から -400 V に光減衰する条件下にて測定した。Fig. 2-3 には、CTL 側および半透明電極側から光照射した場合の分光感度を、CGL の吸収スペクトルとともに示す。分光感度曲線はどちらの方向から光照射した場合でも吸収スペクトルのプロフィールとよく一致し、CGL の吸収光子数が多い程、表面電荷中和量も多くなっていることが分かる。すなわち、CGL バルクで吸収された光子が光キャリア生成に直接関与していることが分かる。表面および裏面からの露光による分光感度のプロフィールがよく一致する結果は、ショットキー障壁で見られるような光子吸収で生じた励起子の拡散過程<sup>20,21)</sup>が光キャリア発生に影響しないことを明確に示している。

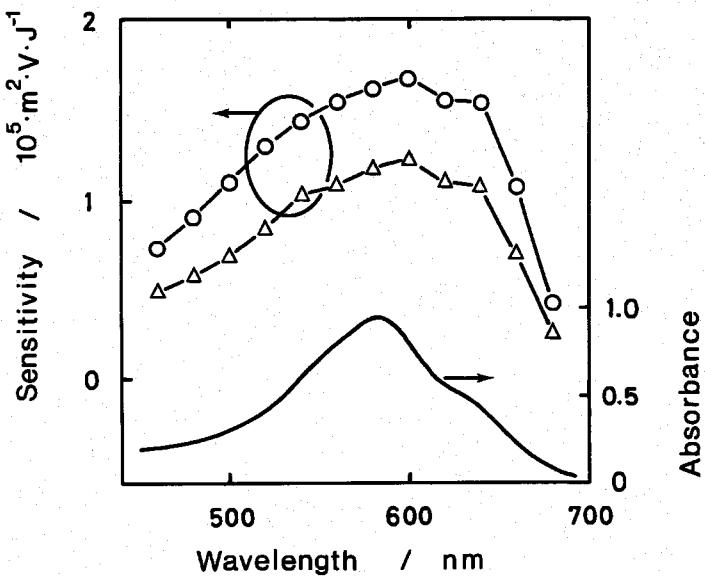


Fig. 2-3. Spectral sensitivity ( $S_{1/2}$ ) of the layered photoreceptor and absorption spectrum of the Azo-FO-based CGL. Illumination through the CTL (○), and the semitransparent electrode (△). The CTL thickness was 17.4  $\mu\text{m}$  and the CGL thickness was 0.17  $\mu\text{m}$ .

## B. 積層 OPC と CGL 単層の量子効率の比較

積層 OPC と CGL 単層の量子効率を Fig. 2-2 に示す装置で測定した。Fig. 2-4 に両サンプルの量子効率を電界に対して示す。

一般に、単層感光体の量子効率  $\phi$  は、

$$\phi = \phi_g \times \phi_t, \quad (2.3)$$

また、積層感光体のそれは、

$$\phi = \phi_g \times \phi_i \times \phi_t, \quad (2.4)$$

で与えられる<sup>22)</sup>。式中、 $\phi_g$  はキャリア発生効率、 $\phi_t$  はキャリア輸送効率、 $\phi_i$  はキャリア注入効率である。

Fig. 2-4 で各量子効率は膜厚に依存していないから、積層 OPC と CGL 単層いずれの光減衰も emission limited<sup>23)</sup> である。また残留電位も生じない結果から、両者の  $\phi_t$  は 1 とおける。さらに、 $0 < \phi_i < 1$  であることを考え合わせると、Fig. 2-4 の結果は、積層 OPC の  $\phi_g$  が CGL 単層の  $\phi_g$  を大幅に上回っていることを示している。これは積層 OPC のキャリア生成が、CGL 単体で生成したキャリアをその

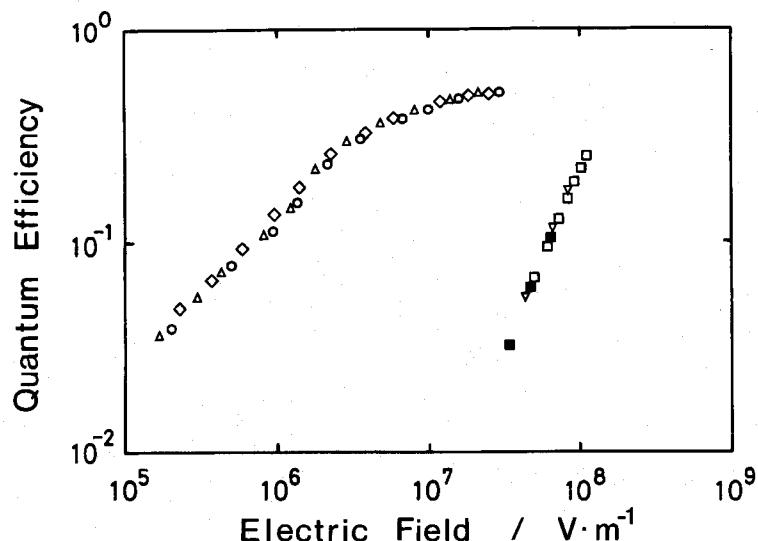


Fig. 2-4. The electric field dependence of the quantum efficiencies. For layered photo-receptor, CTL thicknesses were  $9.6 \mu\text{m}$  ( $\circ$ ) ,  $20.3 \mu\text{m}$  ( $\triangle$ ) ,  $34.2 \mu\text{m}$  ( $\diamond$ ) , illumination intensity was  $5.8 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . For single CGL, thicknesses were  $0.27 \mu\text{m}$  ( $\square$ ) ,  $0.15 \mu\text{m}$  ( $\nabla$ ) , intensity was  $8.3 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . Only filled square ( $\blacksquare$ ) was obtained by positive exposure at  $0.27 \mu\text{m}$  CGL.

ままCTLに注入しているのではなく、CTLによってキャリア発生効率の増感を受けていることを表しているに他ならない。

積層OPCの $\phi$ がCGL膜厚によっても変わらない結果と、CTL中のCTM含有量を増減すると $\phi$ も増減する結果(第3章2節参照)を総合すると、CGLバルクで光吸収により生じたアゾ顔料の励起子がCGL/CTL界面へ拡散し、そこでフリーキャリアを生じていると考えられる。

### C. 光キャリアに関する速度論

ここでは、あえてCGLバルクに生じたフリーキャリアがCTLへ注入し、光減衰を生ずるという前提のもとに検討を進める。最も単純化された動力学モデル<sup>17)</sup>では、CGLに吸収されたフォトンが速さ $\eta J$ でフリーキャリアを生ずる過程と、そのフリーキャリアがCTLへ速さ $k_i n$ で注入する過程と、CGL中のフリーキャリアが速さ $k_r n^2$ で二分子再結合し失活する過程からなる。ここで、 $\eta$ は光子からフリーキャリアへの変換効率、 $J$ は単位面積当たりの光子の吸収速度、 $n$ は単位面積当たりのフリーキャリア数を表し、 $k_i$ と $k_r$ は各々キャリア注入と失活の速度定数で

ある。

フリーキャリアの収支は、光減衰が emission limited の条件下では平衡状態が仮定できる<sup>17,24)</sup>から、このとき、

$$dn/dt = \eta J - k_i n - k_r n^2 = 0 \quad (2.5)$$

が成り立つ。(2.5) 式は、次式

$$n = (\eta J / k_i) \quad (\text{for } k_i n \gg k_r n^2) \quad (2.6.a)$$

$$n = (\eta J / k_i)^{0.5} \quad (\text{for } k_i n \ll k_r n^2) \quad (2.6.b)$$

で表せる。(2.6) 式は両極端の例であるから、実際  $n$  は  $J$  の 0.5~1.0 割の間に比例すると予想される。

一方、 $n$  は実験的に得ることがむずかしいため、その代用値として単位面積・単位時間当たり表面電荷を中和したキャリア数  $N$  を用いる(なぜなら  $N \propto k_i n$ )。この  $N$  は、実験的に (2.7) 式

$$N = \frac{C}{e} \left| \frac{dV_s}{dt} \right|_F \quad (2.7)$$

で求められる。

Fig. 2-5 に  $N$  と  $J$  の関係を両対数プロットで示す。傾きは 1 であり、(2.5) 式におけるキャリアの支出は第二項の  $k_i n$  が支配的で、第三項の  $k_r n^2$  は無視できる程小さいことが分かる。この結果は、前述した CGL / CTL 界面でのフリーキャリア生成モデルで説明できる。すなわち、界面におけるキャリア発生は、同時に CTLへのホール注入をも生じている。一旦 CTLに注入されたホールは電界にそつて効率よく移動するため、CGLに残った電子とは十分に分離され、CGLにおけるホールと電子の二分子再結合が非常に起きにくいと考えられる。

#### D. キャリア発生機構の推定

上の検討から、積層 OPCにおいて  $\phi_i = 1$  が仮定できる。従って、Fig. 2-4 に示される積層 OPC の  $\phi$  は  $\phi_g$  と同等にみなせる。本研究に用いた積層 OPC のキャリア発生過程は、実質的にキャリア注入過程をも含んでいるため、全体の光減衰特性がキャリア発生律速として観測されていると考えられる。

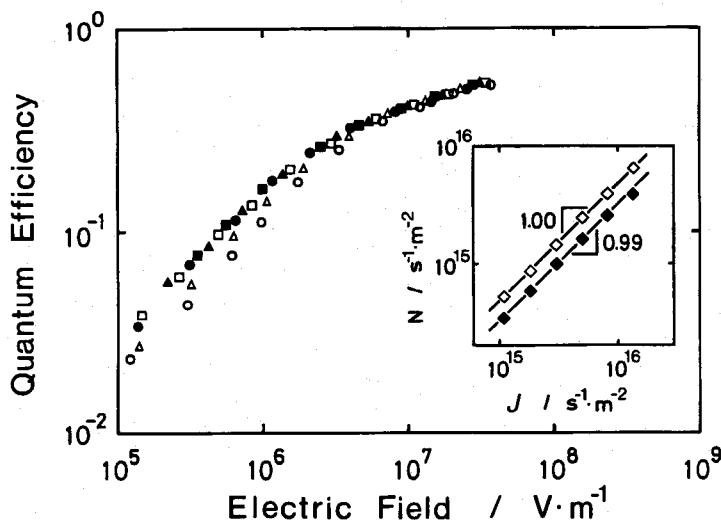


Fig. 2-5. The electric field dependence of the quantum efficiency at the layered photoreceptor. Illumination intensities were  $1.37 \times 10^{16}$  ( $\circ$ ) ,  $8.20 \times 10^{15}$  ( $\triangle$ ) ,  $5.07 \times 10^{15}$  ( $\square$ ) ,  $3.04 \times 10^{15}$  ( $\bullet$ ) ,  $1.83 \times 10^{15}$  ( $\blacktriangle$ ) ,  $1.09 \times 10^{15}$  ( $\blacksquare$ ) photons  $s^{-1} m^{-2}$ , respectively. CTL's thickness was  $20.3 \mu m$ . Inset shows neutralizing rate for surface charges  $N$  versus illuminating rate of incident photons  $J$  at electric fields of  $2 \times 10^7$  ( $\diamond$ ) and  $4 \times 10^6$  ( $\blacklozenge$ )  $V m^{-1}$ .

横山ら<sup>25)</sup>は、同じアゾ顔料をサンドイッチ電極型のセルで電流－電圧特性の測定からアゾ顔料単独の光キャリア発生効率が低いことを示しており、Fig. 2-4におけるCGL単層の結果とよく対応している。彼らは同時に、電極種によらず電極／アゾ顔料界面に電荷の偏りを生じない結果を得ている。著者の実験においても、積層 OPC の xerographic 光減衰は露光開始電位や繰返し光減衰の影響を受けず、従って積層 OPC 中にキャリア蓄積を生じていないことが分かる。

Fig. 2-6 は、露光波長を変えたときの、積層感光体の量子効率を示す。量子効率は、励起波長が変わっても一定である。これは、光キャリア発生が、光吸収により生じた CGM の高い励起状態が緩和されて生じた一定のエネルギー状態から生じていることを示すものであり<sup>26)</sup>、この緩和状態は励起子であると考えられる。このような積層感光体の光キャリア発生機構は、自動イオン化によるとされている Se<sup>27)</sup> や PVK<sup>18)</sup> の機構とは異なるものである。CGL／CTL 積層の吸収スペクトルは CGL 単独のそれと可視域で全く一致しており、CGM と CTM は基底状態で相互作用を持たないことが明らかである。

以上から、本積層 OPC における光キャリア発生は、光励起 CGM と基底状態の

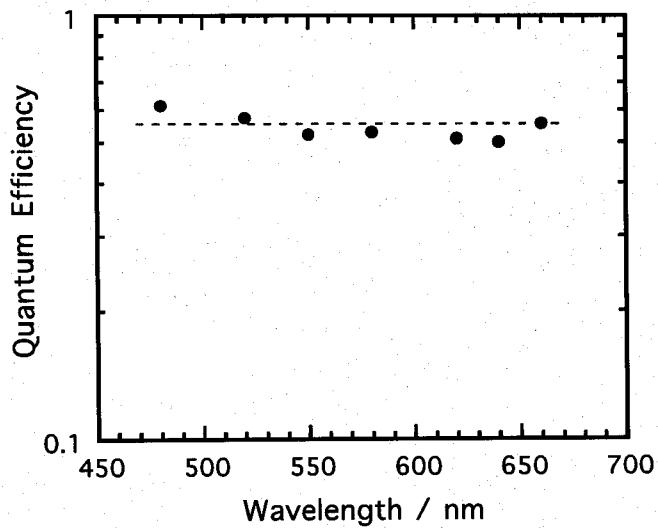


Fig. 2-6. Illumination wavelength dependence of the quantum efficiency at the Azo-FO-based layered photoreceptor. The CTL thickness was 20.3  $\mu\text{m}$ , the CGL thickness was 0.3  $\mu\text{m}$ , and illumination intensity was  $3.1 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . Electric field was at  $2 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ .

CTM間で起こっていると考えられる。イオン化ポテンシャル(IP)を測定したところ、CGMが5.86 eV、CTMが5.39 eVであり、比較的大きなIP差が光励起CGMからCTMへのホール移動を可能にしていると推定できる(Fig. 2-7参照)。

### E. まとめ

フルオレノン・ビスアゾ(Azo-FO)顔料をCGMとして含み可視光に対して高感度を示す積層感光体の光キャリア発生を、xerographic法によるPID特性から調べた。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) 積層感光体の分光感度曲線とCGLの吸収スペクトル曲線の比較から、PIDを生じさせる光子吸収はCGLバルクで起こることが分かる。
- (2) 積層感光体とCGL単層の量子効率の差は、CTLが積層感光体の光キャリア発生を増感していることの証拠であり、光子吸収と光キャリア発生が別のサイトで起こることを表している。
- (3) キャリア注入速度と二分子再結合速度の測定から、光キャリア発生とキャリア注入は、同時に起こっていると考えられる。

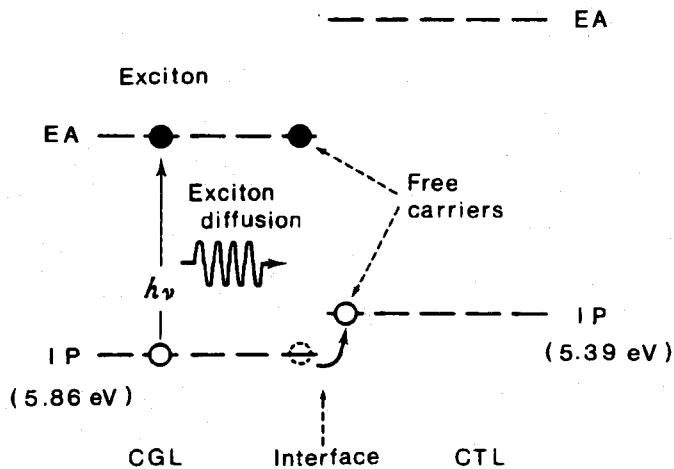


Fig. 2-7. Schematic representation of the photocarrier generation including the hole injection in the layered photoreceptor.

(4) 推算されたエネルギー図から、CGL／CTL界面のキャリア発生機構は、基底状態のCTMのイオン化ポテンシャル準位から光励起されたCGMのイオン化ポテンシャル準位への電子移動反応によって起こることが示された。

## 2-3-2. トリフェニルアミン・トリスアゾ顔料を用いた積層感光体の光キャリア発生

### A. 積層感光体の分光感度と光吸收

Fig. 2-8 に、積層感光体の分光感度と、CGL の吸収スペクトルを示す。2つの分光感度曲線は、感光体を CTL 側 (○) と、電極側 (△) から光照射し得たものである。分光感度曲線のプロフィールは、CGL の吸収曲線とよく一致しており、このことは、CGL で吸収される光子数が多いほど、表面電荷を中和する光キャリアが多く発生することを意味している。

Fig. 2-9 に、CGL の膜厚に対して、CGL の 700 nm における最大吸光度 (Fig. 2-8 参照) を示す。ガラス板上に設けた CGL を用いて測定した Fig. 2-9 のプロットは原点を通る直線に乗り、Lambert の法則に従うことを示す。従って、積層感光体の表面電位減衰を引き起こす光吸収と引き続き生ずる励起子の生成は、CGL バルクで生じていると考えられる。露光方向によらず、Fig. 2-8 に示される分光感度のプロフィールがほとんど一致していることから、ショットキー障壁で見られるような光子吸収で生じた励起子の拡散過程<sup>20,21)</sup> が、光キャリア発生に影響しないことも明らかである。

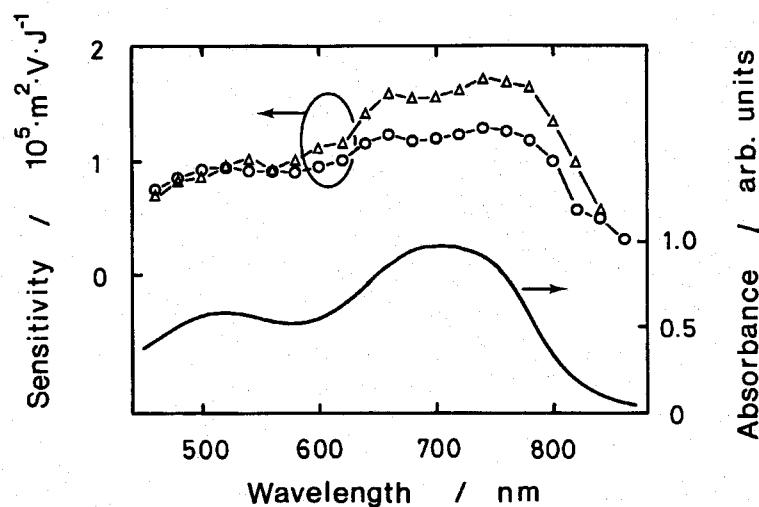


Fig. 2-8. Spectral sensitivity ( $S_{1/2}$ ) of the layered photoreceptor and absorption spectrum of the Azo-TPA-based CGL. Illumination through the CTL (○), and the semitransparent electrode (△). The CTL thickness was 18.5  $\mu\text{m}$  and the CGL thickness was 0.33  $\mu\text{m}$ .

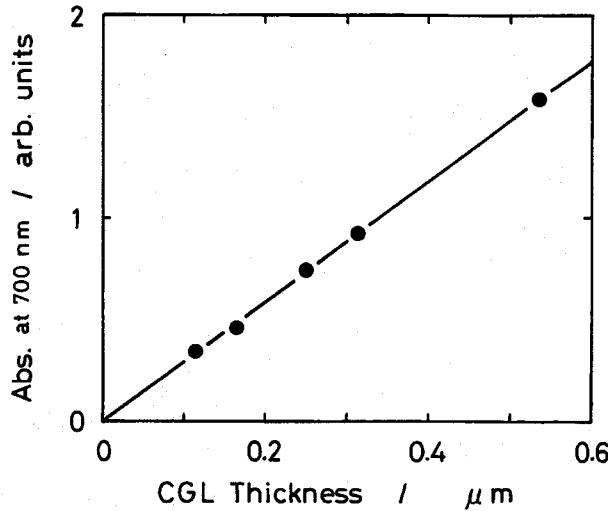


Fig. 2-9. Absorbance of the Azo-TPA-based CGL at 700 nm versus the CGL thickness.

### B. 積層感光体とCGL単層の量子効率の比較

Fig. 2-10 のグラフは、CTL膜厚をパラメーターとした積層感光体と、膜厚をパラメーターとしたCGL単層の、電界に対する量子効率を示す。図において、積層感光体の量子効率がCGL単層の量子効率を大きく上回っている。先に述べたように、単層感光体と積層感光体の量子効率は各々光キャリア発生効率  $\phi_g$  、キャリア輸送効率  $\phi_t$  、キャリア注入効率  $\phi_i$  の積で表される。

$$\phi = \phi_g \times \phi_t \quad (2.3)$$

$$\phi = \phi_g \times \phi_i \times \phi_t \quad (2.4)$$

Fig. 2-10 に示されるように、積層感光体の量子効率はCTLの膜厚に依存せず、CGL単層の量子効率もまたその膜厚と無関係である。さらに、Fig. 2-11 は積層感光体のCGL膜厚をパラメーターとした量子効率の電界依存性を示しているが、量子効率のCGL膜厚依存も観測されない。これらの結果から、感光体中およびCGL単層中の電荷輸送過程は、CGLおよびCTL膜厚の影響を受けないことが分かる。この理由から、感光体とCGL単層のPIDは、両者ともに emission limited 条件<sup>23)</sup>に支配されていることが分かる。さらに、十分な露光後、積層感光体およびCGL単層に残留電位が観測されないことから、キャリア輸送効率  $\phi_t$  は 1 とおける。

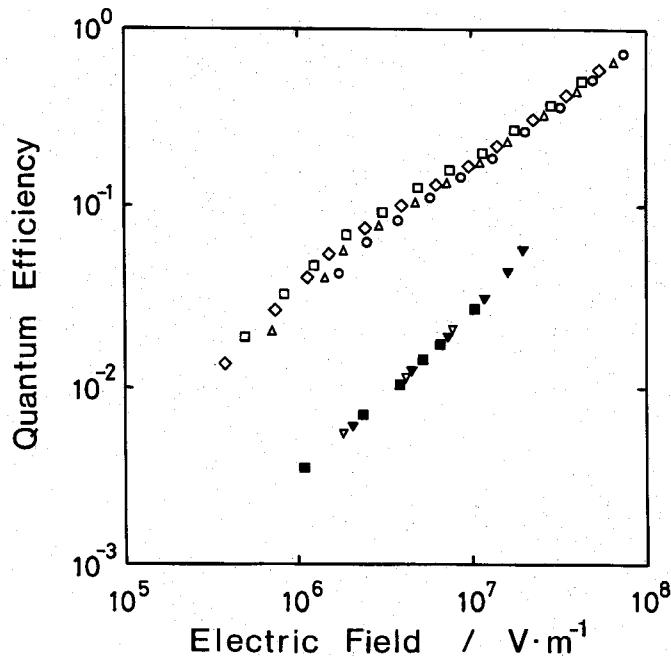


Fig. 2-10. The electric field dependence of the quantum efficiencies. For layered photoreceptor, CGL thickness was 0.24  $\mu\text{m}$ , CTL thicknesses were 7.7  $\mu\text{m}$  ( $\circ$ ), 15.5  $\mu\text{m}$  ( $\triangle$ ), 25.7  $\mu\text{m}$  ( $\diamond$ ) and 37.3  $\mu\text{m}$  ( $\square$ ), and illumination intensity was  $7.1 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . For single CGL, thicknesses were 0.32  $\mu\text{m}$  ( $\nabla$ ,  $\blacktriangledown$ ) and 0.53  $\mu\text{m}$  ( $\blacksquare$ ), and intensity was  $3.8 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . Filled symbols indicate results obtained by positive exposure.

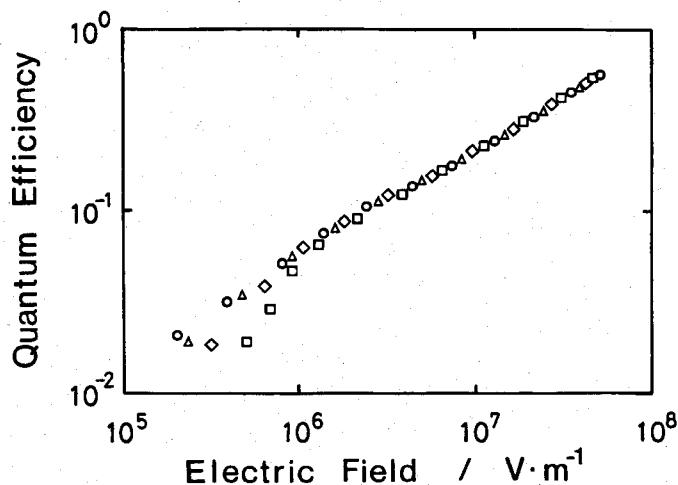


Fig. 2-11. The electric field dependence of the quantum efficiencies at the layered photoreceptors. CTL thicknesses were about 21  $\mu\text{m}$  and CGL thicknesses were 0.08  $\mu\text{m}$  ( $\circ$ ), 0.15  $\mu\text{m}$  ( $\triangle$ ), 0.24  $\mu\text{m}$  ( $\diamond$ ) and 0.35  $\mu\text{m}$  ( $\square$ ), and illumination intensity was  $1.1 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

従って、本CGL単層の量子効率 $\phi$ は、次の(2.8)式で表され、

$$\phi = \phi_g \quad (2.8)$$

また、本積層感光体のそれは、(2.9)式で与えられる。

$$\phi = \phi_g \times \phi_i \quad (2.9)$$

一方、 $\phi_i$ は0から1の間の値しかとりえないから、Fig. 2-10より、積層感光体の $\phi_g$ がCGL単層のそれを大幅に上回っていることが明らかである。換言すれば、CGL単層の $\phi_g$ は小さいが、CTLが光キャリア発生に大きく影響していることが明らかである。このことから、光キャリア発生はCGLで起こるのでなく、CGMとCTMが共存するCGL/CTL界面で起こっていると考えられる。

### C. CTL中のCTM濃度の影響

CGL/CTL界面の光キャリア発生におけるCTLの役割を理解するために、CTL中のCTM含有量を変えた積層感光体を作製し、その量子効率を測定した。結果は、Fig. 2-12に示されるように、CTM濃度が大きくなると量子効率が大きくなる。

積層感光体のキャリア発生効率 $\phi_g$ は、CGMとCTMが接触するときに接触量とは無関係に一定であると仮定すると、Fig. 2-12の $\phi$ のCTM濃度依存は(2.9)式の $\phi_i$ がCGL/CTL界面付近のキャリア移動過程に支配されたものとみなせる。ホッピング伝導に基づくキャリア輸送の移動度 $\mu$ は、次式で表せる<sup>28)</sup>。

$$\mu \propto R^2 \cdot \exp(-2R/R_0) \quad (2.10)$$

ここで、 $R$ はCTL中のCTM同士の平均距離であり、 $R_0$ は長さの単位を持つ定数である。

この仮定下では、 $\phi_i$ と $\mu$ とに比例関係がある<sup>29)</sup>とみなせるから、Fig. 2-12から求められた $\log(\phi R^{-2})$  vs.  $R$ を、電界強度をパラメーターとしてFig. 2-13に示す。図中の点線は、タイム・オブ・フライト(TOF)法によるキャリアのドリフト移動度測定から求められた同じCTLの $R_0 = 1.16 \text{ \AA}$ <sup>30)</sup>から予測される傾きだけを示している。各電界におけるプロットは、直線に乗らず理論値の傾きからも大きくかけ離れている。よって、Fig. 2-12の $\phi$ のCTM濃度依存は、CGL/CTL界面近傍のキャリア移動過程によるものでないことが分かる。その結果、光キャリ

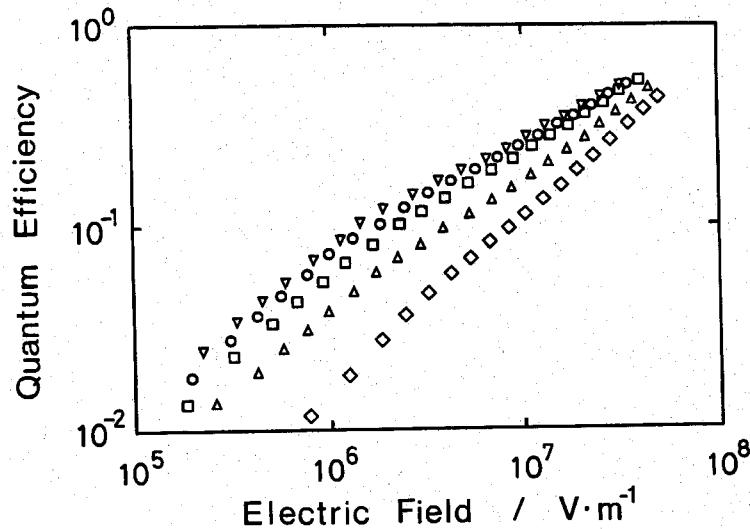


Fig. 2-12. CTL composition dependence of the quantum efficiency at the layered photo-receptor. CTM contents in the CTL were 90.9 ( $\nabla$ ) , 80.0 ( $\circ$ ) , 61.5 ( $\square$ ) , 41.2 ( $\triangle$ ) and 23.1 ( $\diamond$ ) wt %. CGL thickness was 0.12  $\mu\text{m}$ , CTL thicknesses were about 22  $\mu\text{m}$ , and illumination intensity was  $1.0 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

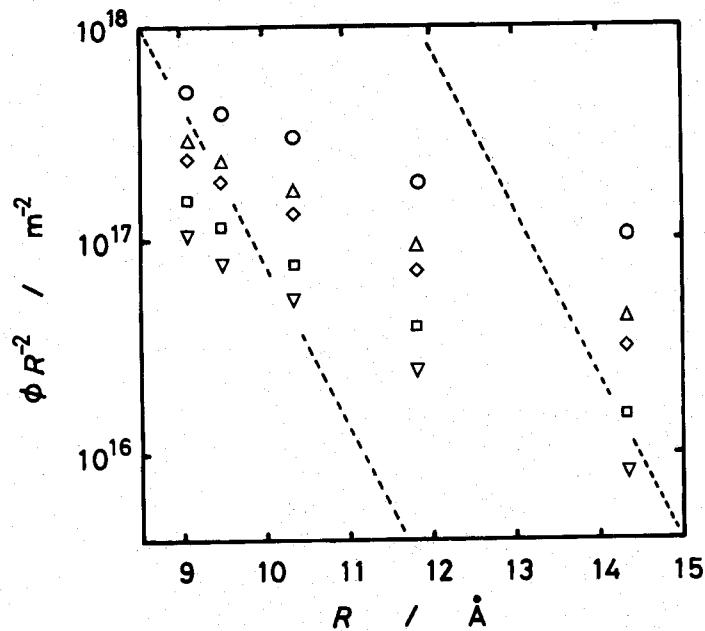


Fig. 2-13. Quantum efficiency dependence on the intermolecular distance of the CTMs in the CTL. Electric fields were at  $2 \times 10^7$  ( $\circ$ ) ,  $7 \times 10^6$  ( $\triangle$ ) ,  $5 \times 10^6$  ( $\diamond$ ) ,  $2 \times 10^6$  ( $\square$ ) and  $1 \times 10^6$  ( $\nabla$ )  $\text{V m}^{-1}$ . The incline of dashed lines indicates that quantum efficiency is controlled by carrier transport process adjacent to the CGL/CTL interface.

ア発生は、CGMに接するCTM量またはCGM近傍のCTM存在確率に支配されていると考えられる。このようにCGL／CTL界面での光キャリア発生を支持する考察は、CGLで光キャリアを生成しCTLに注入するフタロシアニンを用いた積層OPCの光キャリア発生とは明らかに異なる。

#### D. 積層感光体中の光キャリアのキネティクス

Fig. 2-14 には、入射光量をパラメーターとした電界と量子効率の関係を示し、挿入図は、 $N$ と $J$ の関係を示す。挿入図のグラフの傾きは1であるから、図の結果は(2.6.a)式と等価である。このような観測結果から、この積層感光体ではホール注入が支配的に生じ、フリー・キャリアの二分子再結合が起こらないことが分かる。このように、大きな注入速度と極小の二分子再結合速度は、界面で生じた

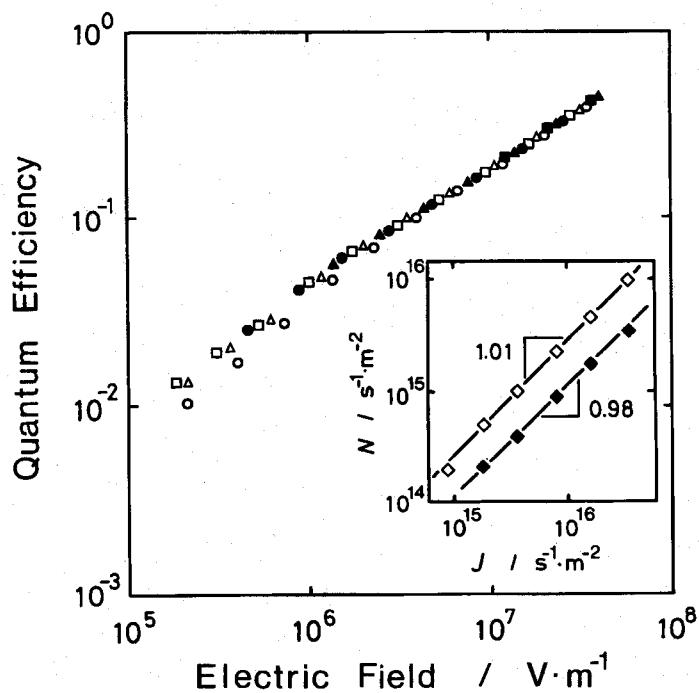


Fig. 2-14. The electric field dependence of the quantum efficiency at the layered photoreceptor. Illumination intensities were  $3.42 \times 10^{16}$  (○),  $1.61 \times 10^{16}$  (△),  $8.04 \times 10^{15}$  (□),  $3.62 \times 10^{15}$  (●),  $1.81 \times 10^{15}$  (▲) and  $8.84 \times 10^{14}$  (■) photons  $s^{-1} m^{-2}$ . The CTL thickness was  $19.5 \mu m$  and the CGL thickness was  $0.12 \mu m$ . Inset shows the neutralizing rate for surface charges  $N$  versus illuminating rate of incident photons  $J$  at electric fields of  $2 \times 10^7$  (◇) and  $4 \times 10^6$  (◆)  $V m^{-1}$ .

ホールと電子が電界によって即座に引き離されることを示唆しており、上述した CGL / CTL 界面での光キャリア発生を強く支持する。

### E. キャリア発生機構の推定

以上の結果より、光子吸収とキャリア発生は別のサイトで起きていることが分かり、CGL バルクで光子吸収により生成した励起子は、CGL / CTL 界面へ拡散し、そこでフリー・キャリアに解離すると考えられる。Fig. 2-15 は、露光波長を変えたときの、積層感光体の量子効率を示す。量子効率は、励起波長が変わっても一定である。これは、光キャリア発生が、光吸収により生じた CGM の高い励起状態が緩和されて生じた一定のエネルギー状態から生じていることを示すものである<sup>26)</sup>。

CGL 単層の可視吸収スペクトルを測定し、Fig. 2-8 に示される CTL を有した CGL のそれと比較したが、差異は全く認められなかった。2つの吸収スペクトルの一一致は、基底状態で CGM と CTM が相互作用を持たないことを表している。CGM と CTM の IP を測定したところ、各々 5.47 eV、5.39 eV であった。IP と電子親和性 (EA) の差は、電気化学的測定<sup>31)</sup> から、CGM で 153 eV、CTM で 2.90 eV であった。これらの値を用いて、本積層 OPC の光キャリア発生をエネルギー・

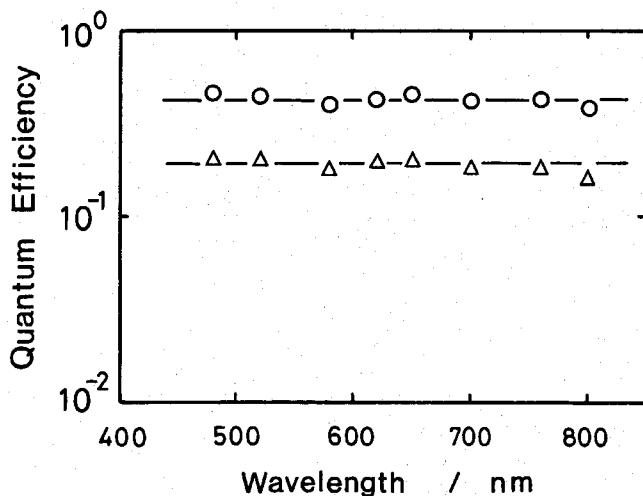


Fig. 2-15. Illumination wavelength dependence of the quantum efficiency at the layered photoreceptor. The CTL thickness was 19.5  $\mu\text{m}$ , the CGL thickness was 0.12  $\mu\text{m}$ , and illumination intensity was  $1.8 \times 10^{15}$  photons  $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ . Electric fields were at  $3 \times 10^7$  ( $\circ$ ) and  $8 \times 10^6$  ( $\triangle$ )  $\text{V m}^{-1}$ .

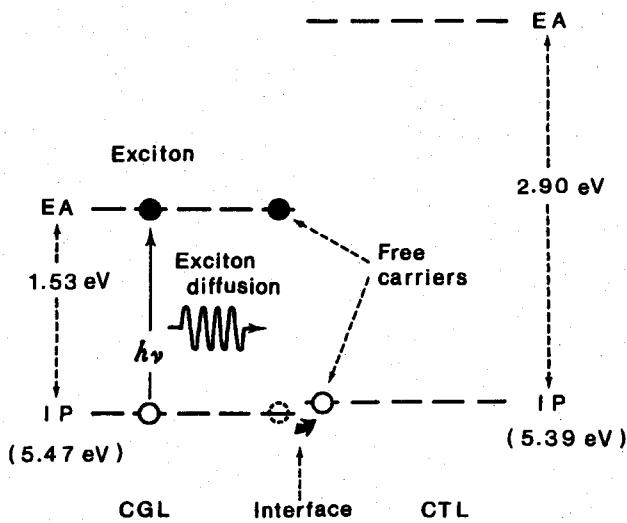


Fig. 2-16. Schematic representation of the photocarrier generation in the layered photoreceptor. Photon absorption and carrier generation occur at different sites, while carrier generation and carrier injection occur at the same time.

スキームで表すと、Fig. 2-16 のようになる。図から、キャリア注入を含む光キャリア発生メカニズムは、基底状態のCTMのイオン化ポテンシャル準位から光励起されたCGMのイオン化ポテンシャル準位への光誘起電子移動反応<sup>32)</sup>に基づくと考えられる。

#### F. まとめ

トリフェニルアミン・トリスアゾ顔料 (Azo-TPA) をCGLに主成分として含む半導体レーザー用高感度積層感光体の光キャリア発生を、xerographic 法によるPID特性から調べた。その結果、次のことが分かった。

- (1) 積層感光体の分光感度曲線とCGLの吸収スペクトル曲線の比較から、光子吸収と励起子生成はCGLバルクで起こり、そしてPIDを生じさせることが分かる。
- (2) 積層感光体とCGL単層の量子効率の差は、CTLが積層感光体の光キャリア発生を増感していることの証拠である。また、光子吸収と光キャリア発生が別のサイトで起こることも分かった。
- (3) 積層感光体の量子効率をCTM濃度を変えて観測したところ、CGMに接しているあるいはCGM近傍のCTMが、光キャリア発生に作用していることが分かった。
- (4) キャリア注入速度と二分子再結合速度の測定から、光キャリア発生とキャリア

注入は、同時に起こっていることが明らかになった。

(5) 推算されたエネルギー図から、CGL／CTL界面のキャリア発生機構は、基底状態のCTMのイオン化ポテンシャル準位から光励起されたCGMのイオン化ポテンシャル準位への光誘起電子移動反応によって起こることが示される。

## 2 - 3 - 3 . その他のアゾ顔料を用いた積層感光体の光キャリア発生

フルオレノン・ビスアゾ顔料 (Azo-FO) およびトリフェニルアミン・トリスアゾ顔料 (Azo-TPA) のキャリア発生は、CTM という extrinsic 分子との間で起きていることが明らかになった。ここでは、果たして他のアゾ顔料を用いた積層感光体でも同様な光キャリア発生を生じているかどうかを、キャリア発生機構の研究が進んでいるフタロシアニンを比較にとって調べる。

ここで用いる CGM は、アントラキノン・ビスアゾ顔料 (Azo-AQ)<sup>15)</sup>、ジスチリルベンゼン・ビスアゾ顔料 (Azo-DSB)<sup>3)</sup> および x 型無金属フタロシアニン (x-H<sub>2</sub>Pc) であり、また CTM は上で用いたものと同じ α - フェニルスチルベン誘導体を使用した (Table 2-1 参照)。

### A. 積層感光体と CGL 単層の量子効率の比較

Fig. 2-17 に各 CGM を用いた積層 OPC の xerographic 量子効率を、CGL 単層の量子効率と比較して示す。PID の測定は、積層 OPC についてすべて emission limited となるように行った。

まず Azo-AQ についてみると、積層 OPC は高感度を示しているが、CGL 単層は表面電位の光減衰を全く生じず低感度である。前出の Azo-FO、Azo-TPA は CGL だけでも幾分か光キャリアを発生していたが、Azo-AQ の場合は単体では全くキャリア発生しない。これは、典型的な extrinsic 機構である。

次に x-H<sub>2</sub>Pc についてみると、CGL 単層 (ただし正帯電の場合) と積層 OPC の量子効率がほとんど同じであることが分かる。すなわち、x-H<sub>2</sub>Pc は単独で比較的高いキャリア発生能を有することが既に報告されており、CGL 中で生成したフリー・キャリアが高効率で CTL に注入していると解釈できる。なお、CGL 単層のキャリア発生効率が正帯電と負帯電のときで同じでないが、Popovic<sup>33)</sup> も同様な結果を得ており、x-H<sub>2</sub>Pc 層内におけるホールと電子との移動度が異なるためと考察される。

Azo-DSB については、CTL による増感現象が観測されるが、Azo-AQ 程端的な extrinsic 機構でなく、また x-H<sub>2</sub>Pc のような intrinsic 機構でもない。すなわち、Azo-DSB は両者の中間的性質を示し、それ単体でもキャリア発生し、CTL との間でもまたキャリア発生していることが分かる。

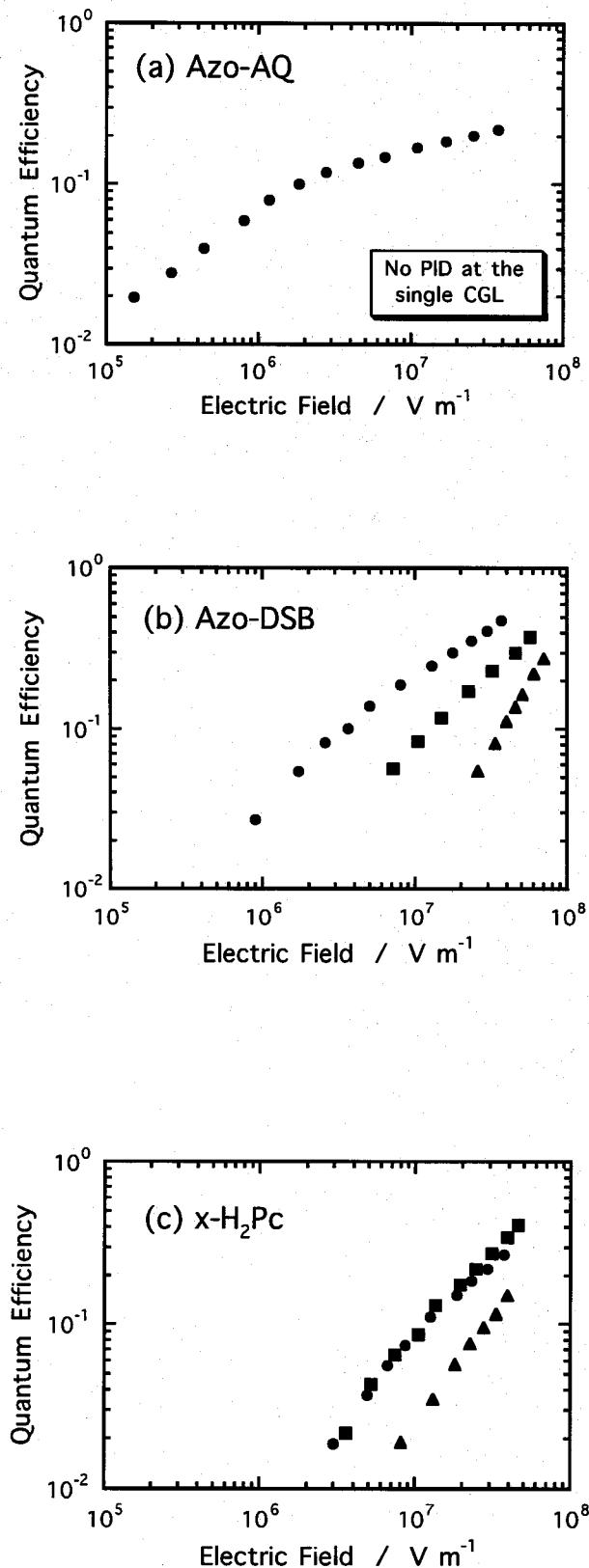


Fig. 2-17. The electric field dependence of the quantum efficiencies for the layered photoreceptors (●) and the single CGLs of negative (▲) and positive (■) exposure.

(a) Azo-AQ-based layered photoreceptor : CGL thickness was  $0.15 \mu\text{m}$ , CTL thickness was  $21.1 \mu\text{m}$ , and illumination intensity at  $520 \text{ nm}$  was  $5.2 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . No PID was detected for the single CGL ( $0.21 \mu\text{m}$ ).

(b) Azo-DSB-based layered photoreceptor : CGL thickness was  $0.35 \mu\text{m}$ , CTL thickness was  $20.4 \mu\text{m}$ , and illumination intensity at  $560 \text{ nm}$  was  $7.9 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . For single CGL, thickness was  $0.35 \mu\text{m}$ , and intensity was  $1.1 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

(c) x-H<sub>2</sub>Pc-based layered photoreceptor : CGL thickness was  $0.31 \mu\text{m}$ , CTL thickness was  $20.7 \mu\text{m}$ , and illumination intensity at  $780 \text{ nm}$  was  $1.6 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . For single CGL, thickness was  $0.27 \mu\text{m}$ , and intensity was  $3.1 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

## B. 量子効率の励起光波長依存性

Fig. 2-18 に、Azo-AQ と Azo-DSB 各々 CGL に使用した積層感光体の量子効率の波長依存性を、CGL の吸収スペクトルとともに示す。いずれの場合も量子効率は励起光波長すなわち励起光エネルギーによらず一定の値を示している。これらのアゾ顔料は、Azo-FO、Azo-TPA の場合と同様、光吸収により高い励起状態に励起されてすぐに最低励起状態にまで緩和し、そこから CTM との間でキャリア発生していると考えられる。最低励起状態はおそらく励起子であり、それが CTM との電子移動の反応種と推定される。

一方、 $x\text{-H}_2\text{Pc}$  のキャリア生成は前章で紹介したように、internal conversion モデル<sup>7)</sup>で説明されており、最低励起状態 ( $S_1$ ) に外部電界が作用しキャリア発生に結びついていることが分かっている。

## C. まとめ

Azo-AQ と Azo-DSB を各々 CGM として用いた積層感光体について光キャリア発生のようすを CGL 単層と比較した。その結果、Azo-FO と Azo-TPA の場合と同様、アゾ顔料と CTL の間でキャリア発生することが明らかになった。この extrinsic 機構は、Azo-FO、Azo-TPA のそれと同じと推定され、CGL / CTL 界面電子移動によるキャリア生成が支配的であることを示している。

比較のため、単体で比較的高いキャリア発生効率を示す無金属フタロシアニンについても同様な実験を行った結果、アゾ顔料系で観測された CTM による増感現象は認められなかった。すなわち、CGL バルクにおける光キャリア生成であることが確認された。

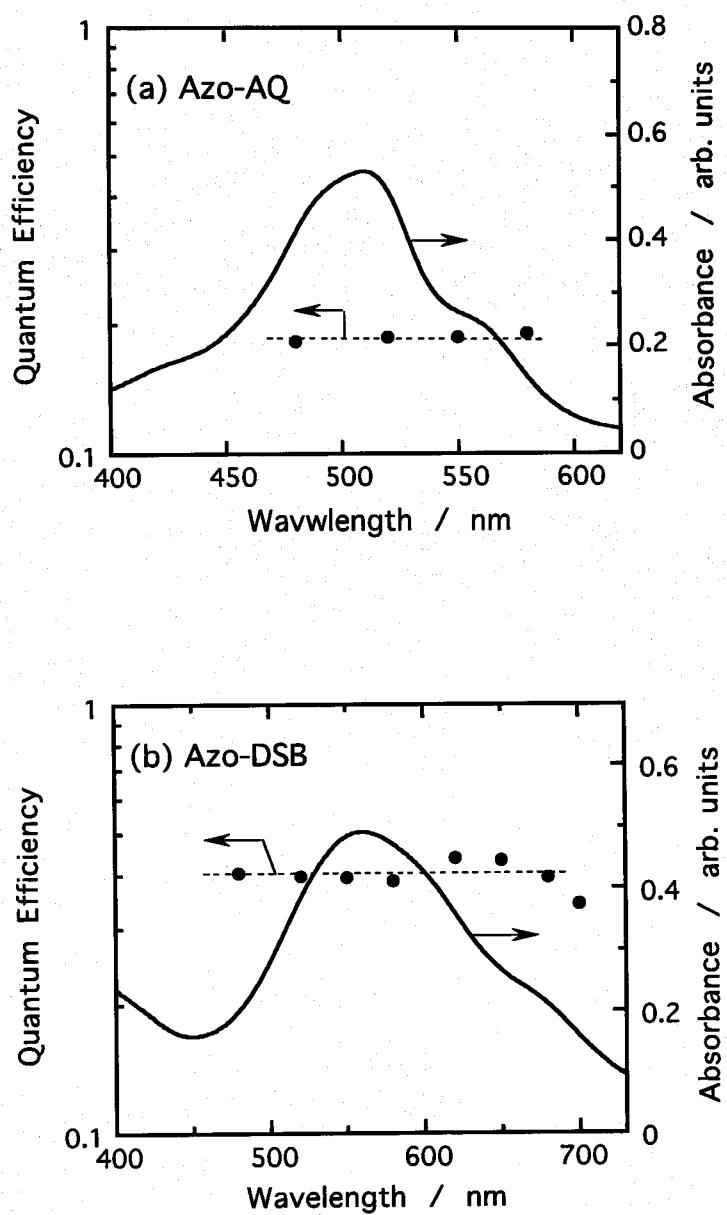


Fig. 2-18. Illumination wavelength dependence of the quantum efficiency at the Azo-based layered photoreceptors and absorption spectra of the CGLs. Electric field was at  $2 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ .

(a) Azo-AQ : The CTL thickness was  $20.5 \mu\text{m}$ , the CGL thickness was  $0.19 \mu\text{m}$ , and illumination intensity was  $3.1 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

(b) Azo-DSB : The CTL thickness was  $24.4 \mu\text{m}$ , the CGL thickness was  $0.19 \mu\text{m}$ , and illumination intensity was  $2.7 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

## 2 - 3 - 4 . アゾ顔料を用いた積層感光体における光キャリア発生経路

アゾ顔料を用いた積層感光体の高い光電変換効率は、CTMというextrinsic分子による増感反応に負うところが大であることが分かった。しかし、このことは中心反応について述べているに過ぎず、CGL / CTL界面というheterogeneous系のキャリア発生を理解する上で、オーバーオールのキャリア発生を素過程に分解し把握しておくことが必要不可欠と考えられる。ここでは、光キャリア発生の全素過程を明確にすることを目的とした考察を行う。

### A. キャリア発生経路

前節までに明らかになった結果を基に、キャリア発生経路を整理すると以下のようになる。

- (i) アゾ顔料を用いた積層OPCの量子効率は、CGL単独のそれを大幅に上回っており、CTLがCGLのキャリア発生効率を増感している。また、キャリア発生サイトは、CGLとCTLが共存するCGL / CTL界面である。
  - (ii) 積層OPCの量子効率は、CGLの吸収波長に依存せず、光キャリア生成に関する光吸収はCGLの膜厚方向の吸収分布と無関係であり(ショットキー・バリアではない)、かつ、光吸収したCGMは高い励起状態から最低励起状態( $S_1$  or  $T_1$ )に緩和してからキャリア発生する(自動イオン化でない)。
  - (iii) CGL膜厚とその最大吸収波長における吸光度の関係は、Lambertの法則に従い、光吸収に際してCGLは均質体とみなせる。従って、CGLにおける光吸収ならびに引き続き起こる励起子の生成は、CGLバルクで起こることが明らかである。
- 以上の結果をもとに、界面キャリア生成を模式的にFig. 2-19に示す。(a) CGLバルクでCGMが光励起される。この励起状態は、即座に最低励起状態に緩和して励起子となる。(b) 励起子はCGL / CTL界面でフリー・キャリアに解離するが、この間に励起子が拡散している(energy migrate)と考えられる。また、CTMはホール輸送型であるから、励起子解離時にホールがCTLへ注入していると考えられる。(c) フリー・キャリアは、外部電界に沿って移動し最終的に表面電荷を中和し表面電位を低下させる。

### B. キャリア発生の全素過程

次に、キャリア発生の素過程を検討する。上で明らかになった結果の要点は、

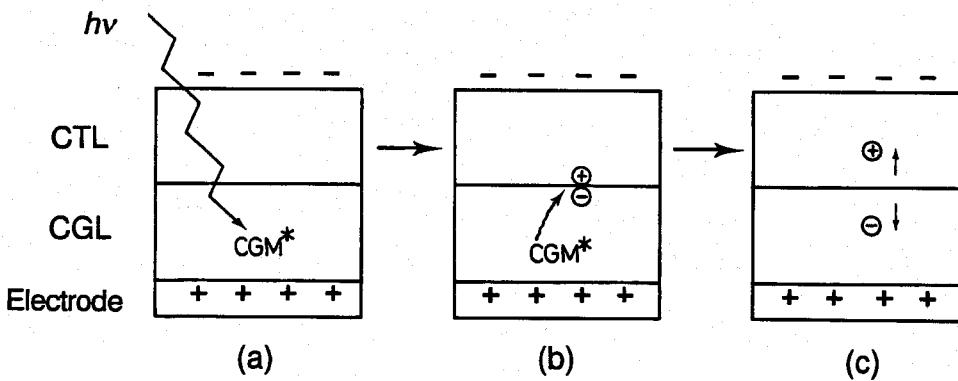
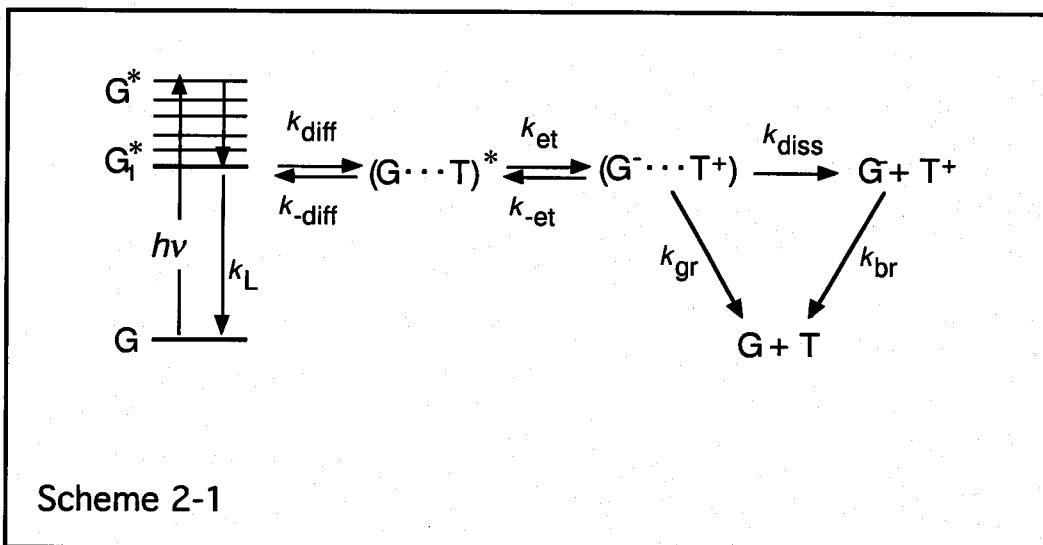


Fig. 2-19. Schematic representation of the photoinduced discharge via extrinsic photocarrier generation at the CGL/CTL interface.

次の通りである。CGLバルクのCGMが高い励起状態( $G^*$ )に光励起されるが、これは最低励起状態( $G_1^*$ )に緩和され励起子となる。励起子は、CGL/CTL界面へ拡散するかあるいは基底状態に失活する。CGL/CTL界面で電子移動反応により励起子はジェミネート・ペアを形成する。ここではまだ、ジェミネート・ペアの存在を確認していないが、現時点では第一章で述べたように有機材料のキャリア発生に関する一般論に基づくものとする。ジェミネート・ペアは、ジェミネート再結合するかあるいはフリー・キャリアに解離する。フリー・キャリアは、二分子再結合するかあるいは表面電荷を中和する(CTLにキャリアの深いトラップはない)。これらをもとに、キャリア発生の全素過程を Scheme 2-1 に示す。



Scheme 2-1

一般に、光励起で生じた高い励起状態 ( $S^*$ ) が最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) に緩和する速度は非常に速く(ピコ秒以内)、非可逆である。よって、この過程は無視できる程速いため律速過程ではない。前節までの結果で、二分子再結合は無視できるほど少ないことが分かったから、Scheme 2-1 は Scheme 2-2 に簡素化できる。これによれば、オーバーオールのキャリア発生速度定数  $k_s$  は

$$k_s = \frac{k_{\text{diff}} k_{\text{et}} k_{\text{diss}}}{k_{-\text{diff}} k_{-\text{et}} + k_{-\text{diff}} k_{\text{diss}} + k_{-\text{diff}} k_{\text{gr}} + k_{\text{et}} k_{\text{diss}} + k_{\text{et}} k_{\text{gr}}} \quad (2.11)$$

で与えられる。Fig. 2-11においてCGL膜厚がオーバーオールの量子効率に影響しない結果は、励起子移動過程が速いことを示しており、 $k_{\text{diff}} \gg k_{\text{et}}$ 、および  $k_{\text{diff}} \gg (k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}})$  が仮定出来る。よって、(2.11) 式は、

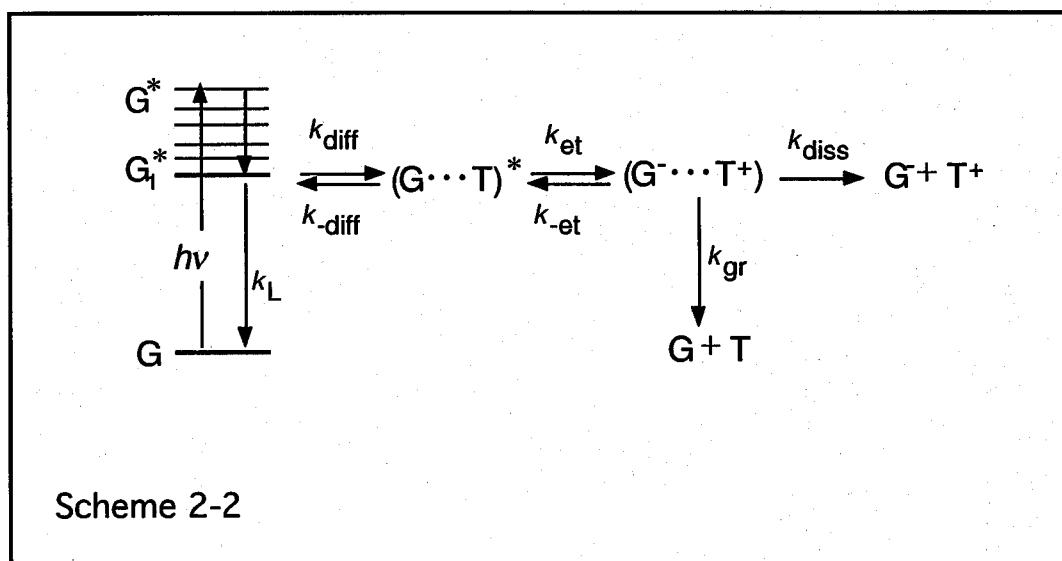
$$k_s = \frac{k_{\text{diff}} k_{\text{et}} k_{\text{diss}}}{k_{-\text{diff}} (k_{-\text{et}} + k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}})} \quad (2.12)$$

となる。

全く同様に、オーバーオールのジェミネート再結合速度定数  $k_r$  は、

$$k_r = \frac{k_{\text{diff}} k_{\text{et}} k_{\text{gr}}}{k_{-\text{diff}} (k_{-\text{et}} + k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}})} \quad (2.13)$$

で与えられる。



一方、オーバーオールのキャリア発生の量子効率は、

$$\phi = \frac{k_s}{k_s + k_r + k_L} \quad (2.14)$$

で表されるから、(2.14) 式に (2.12), (2.13) 式を代入して、

$$\phi = \frac{\frac{K_{\text{diff}} k_{\text{et}}}{k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}}} \cdot \frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{-et}} + k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}}}}{K_{\text{diff}} k_{\text{et}} \cdot \frac{k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}}}{k_{\text{-et}} + k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}}} + k_L} \quad (2.15)$$

を得る。ただし、 $K_{\text{diff}} = k_{\text{diff}} / k_{\text{-diff}}$  である。

(2.15) 式は、必要以上の省略を行わない量子効率を与える式であり、これに基づけば、オーバーオールのキャリア発生過程は、励起子拡散過程、CGL/CTL 界面の電子移動反応過程、ジェミネート・ペアがフリー・キャリアに解離する過程に集約できる。

### C. まとめ

光キャリア発生経路が次の各過程からなると推定された。CGL バルクの CGM が高い励起状態 ( $G^*$ ) に光励起されるが、これは最低励起状態 ( $G_1^*$ ) に緩和され励起子となる。励起子は、CGL/CTL 界面へ拡散するかあるいは基底状態に失活する。CGL/CTL 界面で光誘起電子移動反応により励起子はジェミネート・ペアを形成する。ジェミネート・ペアは、ジェミネート再結合するかあるいはフリー・キャリアに解離する。フリー・キャリアは、二分子再結合するかあるいは表面電荷を中和する。

高い励起状態から励起子を生成する過程は非常に速く不可逆であり、フリー・キャリアが二分子再結合する過程は非常に遅く、いずれも無視できることが分った。以上の知見に基づき各過程の速度定数の大小関係を用い、簡略化したオーバーオールの量子効率を表す速度論式を提出した。

提案されたキャリア発生経路に基づき、オーバーオールのキャリア発生過程は、励起子拡散過程、CGL/CTL 界面の電子移動反応過程、ジェミネート・ペアがフリー・キャリアに解離する過程に集約できることが分かった。

## 2-4. 結論

本章では、CGLにアゾ顔料を用いた複数の積層感光体について光キャリア発生効率を測定した結果、CGL単層のキャリア発生効率が同じCGLを有する積層感光体のそれより明らかに低い事実を見いだした。このことから、アゾ顔料はCTLによって増感されており、CGL／CTL界面でキャリア発生することが明らかになった。比較のため、単体で比較的高いキャリア発生効率を示す無金属フタロシアニンについても同様な実験を行った結果、アゾ顔料系で観測されたCTMによる増感現象は認められず、CGLバルクの光キャリア発生にのみ依存していることが分かる。

アゾ顔料系の実験結果をもとに積層感光体の光キャリア発生経路を推定し、いくつかの素反応に分解したモデルを提案した。この反応経路は、今までに知られている分子ドープした extrinsic 系のキャリア発生経路とは多少異なっている。第3章において、各素過程ごとに詳細な検討を行う。

## 参考文献

- 1) 太田, リコーテクニカルレポート, 8, 14 (1982) .
- 2) 橋本, 電子写真学会誌, 25, 230 (1986) .
- 3) 佐々木, 日本化学会誌, 379 (1986) .
- 4) S. Otsuka, T. Murayama, H. Nagasaka, *Proceedings of the 3rd International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies* (The Society for Imaging Science and Technology, 1986) p. 16.
- 5) Z. D. Popovic, *J. Appl. Phys.* 52, 6197 (1981) .
- 6) J. Noolandi, K. M. Hong, *J. Chem. Phys.* 70, 3230 (1979) .
- 7) Z. D. Popovic, E. R. Menzel, *J. Chem. Phys.* 71, 5090 (1979) .
- 8) R. O. Loutfy, E. R. Menzel, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4967 (1980) .
- 9) J. Mizuguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20, 713 (1981) .
- 10) N. Minami, K. Sasaki, K. Tsuda, *J. Appl. Phys.* 54, 6764 (1983) .
- 11) Y. Fujimaki, *Proceedings of the 7th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies* (The Society for Imaging Science and Technology, 1991) p. 269.
- 12) P. M. Borsenberger, A. Chowdry, D. C. Hoesterey, W. Mey, *J. Appl. Phys.* 49, 5555 (1978) .
- 13) P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Handbook of Imaging Materials* (Marcel Dekker, 1991) p. 379.
- 14) Z. D. Popovic, A.-M. Hor, R. O. Loutfy, *Chem. Phys.* 127, 451 (1988) .
- 15) 橋本, 佐々木, 電子写真学会 第59回研究討論会予稿集 (電子写真学会, 1987) p. 169.
- 16) J. Mort, G. Pfister, *Electronic Properties of Polymers* (Wiley, 1982) p. 215.
- 17) P. J. Melz, R. B. Champ, L. S. Chang, C. Chiou, G. S. Keller, L. C. Liclican, R. R. Neiman, M. D. Shattuck, W. J. Weiche, *Photogra. Sci. Eng.* 21, 73 (1977) .
- 18) P. M. Borsenberger, A. I. Ateya, *J. Appl. Phys.* 49, 4035 (1978) .
- 19) 大田, 電子写真学会誌, 25, 303 (1986) .
- 20) A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.* 49, 5982 (1978) .
- 21) R. O. Loutfy, J. H. Sharp, *J. Chem. Phys.* 71, 1211 (1979) .
- 22) A. Kitagawara, T. Kitamura, *Advanced Printing of Paper Summaries Japan Hardcopy*

'88, (The Society of Electrophotography of Japan, 1988) p. 313.

- 23) J. Mort, I. Chen, *Applied Solid State Science* (Academic Press, 1975) Vol. 5, p. 83.
- 24) J. Mort, *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors* (Academic Press, 1973) p. 493.
- 25) 北村, 横山, 電子写真学会誌, 27, 406 (1988) .
- 26) P. M. Borsenberger, D. C. Hoesterey, *J. Appl. Phys.* 51, 4248 (1980) .
- 27) D. M. Pai, R. C. Enck, *Phys. Rev. B* 11, 5163 (1975) .
- 28) M. Stolka, J. F. Yanus, D. M. Pai, *J. Phys. Chem.* 88, 4707 (1984) .
- 29) Y. Kanemitsu, S. Imamura, *J. Appl. Phys.* 67, 3728 (1990) .
- 30) 吉川, 橋本, 電子情報通信学会技術研究報告, OME 89-36, 55 (1989) .
- 31) R. O. Loutfy, J. H. Sharp, *J. Appl. Electrochem.* 7, 315 (1977) .
- 32) M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer* (Elsevier, 1988) Part A-D.
- 33) Z. D. Popovic, *J. Appl. Phys.* 52, 6197 (1981) .

## 第三章 キャリア発生過程

### 序

第二章で、アゾ顔料／CTMの界面で光キャリア発生することが明らかになり、フタロシアニン等で報告されているバルク型キャリア生成とは全く異なるキャリア発生経路が推定された。本章では界面電子移動によるキャリア発生の各素過程を詳細に解明するため、励起子の種類、励起子の拡散、光誘起電子移動およびジェミネート・ペアの解離を対象とする検討を行った。

### 3-1. 励起子の種類とキャリア発生

#### 3-1-1. 緒言

アゾ顔料をCGLに用いた積層感光体の光キャリアは、CGL／CTL界面で光励起CGMと基底状態のCTM間の電子移動により発生することが明らかになり、この界面反応の反応種は励起子であると考えられた。電場変調吸収(EA)スペクトルは、有機固体材料において励起状態の知見を得る手法として有用であり、これまで、縮合多環化合物<sup>1,2)</sup>、フタロシアニン<sup>3,4)</sup>、共役高分子<sup>5,7)</sup>等の光導電材料および非線形光学材料が研究対象となってきた。最近、intrinsicに光キャリア発生すると考えられているフタロシアニン材料で、励起子と光電導との関連性がEAスペクトルから議論されている<sup>8,9)</sup>。本節では、一連のアゾ顔料ならびにキャリア発生機構が比較的明らかになっているフタロシアニンについてEAスペクトル測定を行いキャリア発生の反応種を明らかにし、キャリア発生初期過程に検討を加える。

#### 3-1-2. 実験方法

CGMおよびCTMは、第2章で用いたものを使用した(Table 2-1参照)。サンプルは、Indium Tin Oxide (ITO) 基板上に厚さ約  $0.1 \mu m$  の顔料分散膜(顔料:PVB = 10:4 wt. 比)をディッピング法により製膜し、その上に真空蒸着法で半透明Al電極を設けたサンドイッチ・セルとした。Fig. 3-1-1 に、EAスペクトルの測定装

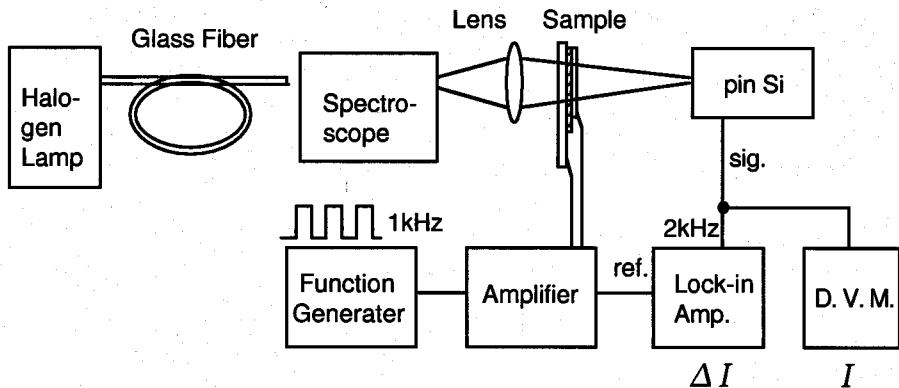


Fig. 3-1-1. Schematic diagram of experimental apparatus for electroabsorption measurement.

置図を示す。

EAスペクトルは、以下のようにして測定した。150 W ハロゲン・ランプと分光器(ニコン; P250 モノクロメーター)より得られた単色光を上記サンドイッチ・セルに照射し、サンプルを透過した光を pin Si フォト・ダイオード(浜松ホトニクス; S3072) 上にフォーカスする。セルの電極に、1 kHz の矩形波交流電圧を印加し、この交流電圧はロック・イン・アンプ(NF回路; LI-575)にロックされる。セルを透過しフォト・ダイオードに結像した光は電流／電圧変換アンプで電圧に変換し、一つは直流電圧計にて透過光強度  $I$  を測定し、今一つはロック・イン・アンプに入力し印加電圧に対する第二高調波成分  $\Delta I$  を測定する。ここで、 $\Delta I / I$  と吸光度の変化  $\Delta A$  との間には

$$\Delta I / I = - \Delta A \quad (3.1.1)$$

の関係がある<sup>2)</sup>。

アゾ顔料層の吸収スペクトルは、ITO上にアゾ顔料層を設けたサンプルと、リファレンスとして ITO を用い、分光光度計(島津製作所; UV-3100)にて測定した。量子効率測定用の積層 OPC および CGL 単層は第2章で述べた方法と同様にして作製し、xerographic 法で量子効率を測定した。ただし、CTL は CTM とポリカーボネートを 9:10 wt. 比で含む THF 溶液よりブレード・コートして形成した。以上の測定は、室温下で行った。

### 3 - 1 - 3 . 結果と考察

#### A. 電場変調吸収 (EA) スペクトル

Fig. 3-1-2 に、各顔料分散膜の EA スペクトルを、各々の吸収スペクトルおよびその一次ないし二次微分スペクトルとともに示す。Fig. 3.1-2 (a) には、x 型無金属フタロシアニン ( $x\text{-H}_2\text{Pc}$ ) の測定結果を示す。1.77 eV (700 nm) より低エネルギー領域で EA スペクトルは、二次微分吸収スペクトルと良く相似している。さらにこの EA スペクトルは全波長領域で、既に報告されているデータ<sup>8)</sup> と一致している。このことから、 $x\text{-H}_2\text{Pc}$  が 2 つの CT-nature 励起子バンド (1.91, 1.61 eV) を持つことが確認できる。

Fig. 3-1-2 (b) は、同様に Azo-TPA の結果を示す。1.94 eV より低エネルギー領域で EA スペクトルは、二次微分吸収スペクトルと良く相似しており Azo-TPA の場合、 $x\text{-H}_2\text{Pc}$  の場合と同様に CT-nature 励起子 (1.85, 1.64 eV) を形成すると考えられる。Fig. 3-1-2 (c) には、Azo-DSB の結果を示す。EA スペクトルはほぼ全波長領域で二次微分吸収スペクトルと良く一致しており、前二者と同様に CT-nature 励起子 (2.28, 1.84 eV) を形成することが明らかである。

次に Azo-FO の結果を、Fig. 3-1-2 (d) に示す。EA スペクトルは全波長領域で一次微分吸収スペクトルと良く一致している。よって、Azo-FO の光励起状態はフレンケル励起子であることが分かる。Fig. 3-1-2 (e) には、同様に Azo-AQ の結果を示す。Azo-FO の場合と全く同様にフレンケル励起子を形成することが分かる。

以上のように、いずれも高感度を示す積層感光体用アゾ顔料であっても、その励起子状態はフレンケル励起子と CT-nature 励起子との 2 種類が存在することが明らかになった。

#### B. Xerographic 量子効率

Fig. 3-1-3 に、各積層感光体および CGL 単層の量子効率を比較して示す。CGL 単層の量子効率を積層感光体のそれと比べると、アゾ顔料を用いた場合は 4 種とも全て CTL によって増感されており、CGM / CTM 間で光キャリア発生することが分かる。一方、 $x\text{-H}_2\text{Pc}$  については、CTL による増感は認められず、CGL 単体で光キャリア発生していることが分かる。

また、アゾ顔料の中でも、単体での光キャリア発生効率に差があることが Fig. 3-1-3 (b) - (e) より明らかである。フレンケル励起子を形成する Azo-FO と Azo-AQ は、おのおの単独でほとんどキャリア発生できないが、これはフレンケル励起

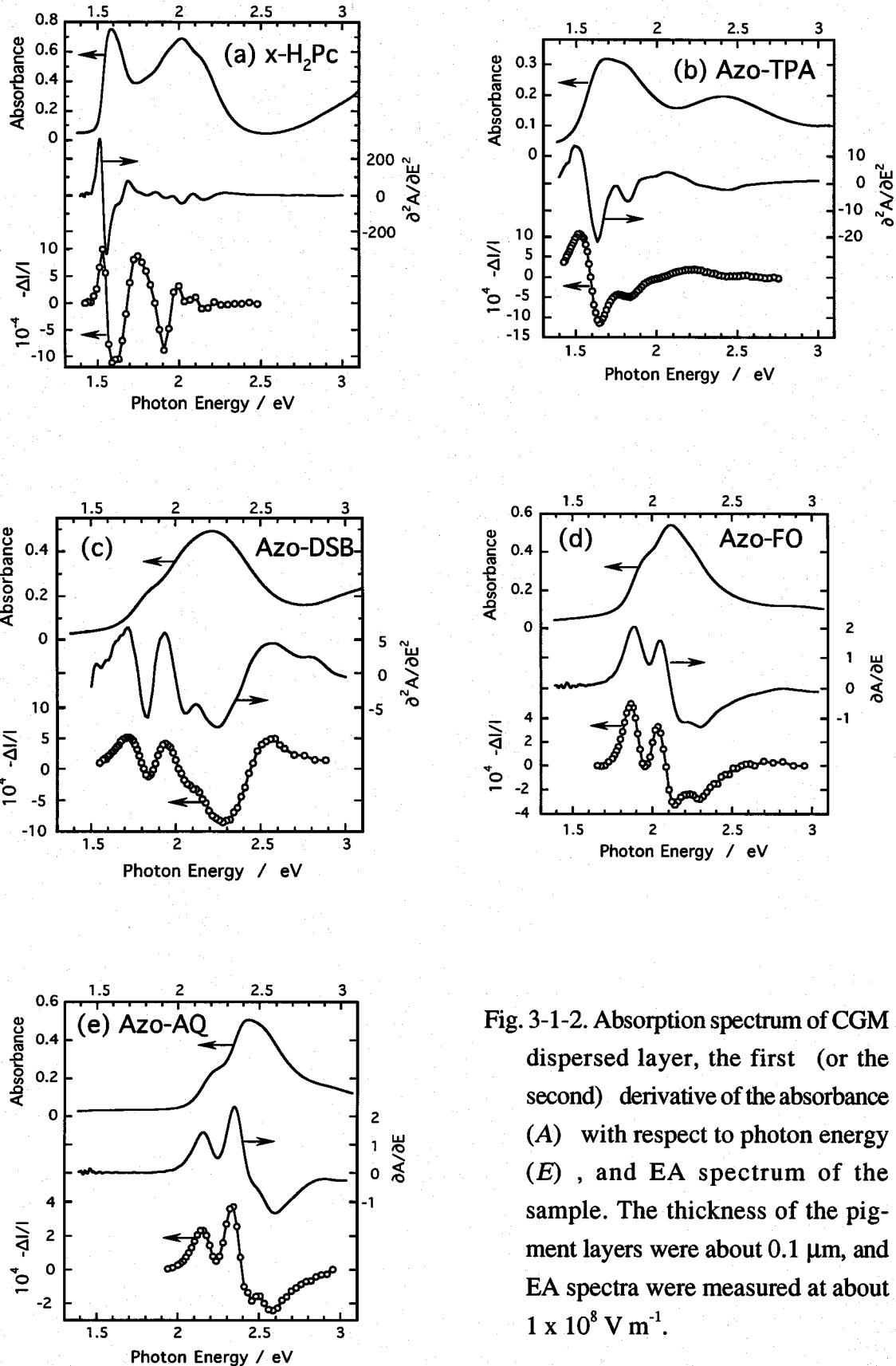


Fig. 3-1-2. Absorption spectrum of CGM dispersed layer, the first (or the second) derivative of the absorbance ( $A$ ) with respect to photon energy ( $E$ ), and EA spectrum of the sample. The thickness of the pigment layers were about  $0.1 \mu\text{m}$ , and EA spectra were measured at about  $1 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$ .

子がホールと電子が強く結合しているため<sup>10)</sup>と説明できる。一方、CT-nature 励起子を形成する Azo-DSB と Azo-TPA は、単体でも幾分かキャリア発生している。この結果は、ホールと電子がおそらく二分子間にわたって存在するため、ホール・電子間距離がフレンケル励起子より長く<sup>10)</sup>、比較的フリー・キャリアに解離しやすいことによると考察される。このようにアゾ顔料単体で観測された励起子種によるキャリア発生効率の違いは、チタニルフタロシアニンの結晶多形においても観測されている<sup>9)</sup>。

### C. 励起子の種類とキャリア発生の過程

まず、フレンケル励起子を生ずる顔料の例として Azo-FO / CTM 積層感光体について考える。この感光体の xerographic 量子効率は、励起波長依存が認められない結果（第二章参照）から、Azo-FO の光励起状態が前出のフレンケル励起子 ( $S_1$  or  $T_1$ ) に緩和した後でキャリア発生反応に関与していると考えられる。Azo-FO は、単体ではキャリア発生しにくいが、積層感光体では CTM との間で高効率でキャリア発生する。本章第三節で述べるように、Azo-FO は CTM と接触すると無電界下で約 56% も蛍光消光し、高効率でジェミネート・ペアを生成する。積層感光体の xerographic 量子効率は、高電界でほぼ一定でその値は蛍光消光率に近い。これらの結果をもとに、フレンケル励起子が関与するキャリア発生スキームを Fig. 3-1-4 に表す。

次に、 $x\text{-H}_2\text{Pc}$  / CTM 積層感光体について考える。 $x\text{-H}_2\text{Pc}$  単独については、すでに Popovic<sup>11)</sup> によって CT 状態を形成した後、外部電界によってフリー・キャリアに解離することが明らかにされている。Fig. 3-1-2 (a) から、CT 状態は CT-nature 励起子であると考察でき、Fig. 3-1-3 (a) からは、CGL 単独で発生したフリー・キャリア（ホール）が CTL へ注入している様子がうかがえる。以上を、文献 11 に基づき Fig. 3-1-5 に示す。

最後に、アゾ顔料の CT-nature 励起子の場合を Azo-TPA / CTM 積層感光体を例にとり考える。この積層感光体においても xerographic 量子効率の励起波長依存が認められない結果（第二章参照）から、Azo-TPA の光励起状態は前出の CT-nature 励起子に緩和した後で、光キャリアを生じていると考えられる。しかし、CT-nature 励起子はフレンケル励起子と違い、単独でもキャリア生成するが、アゾ顔料の場合は、加えて CTM による増感すなわち CGM / CTM 間で光キャリア発生

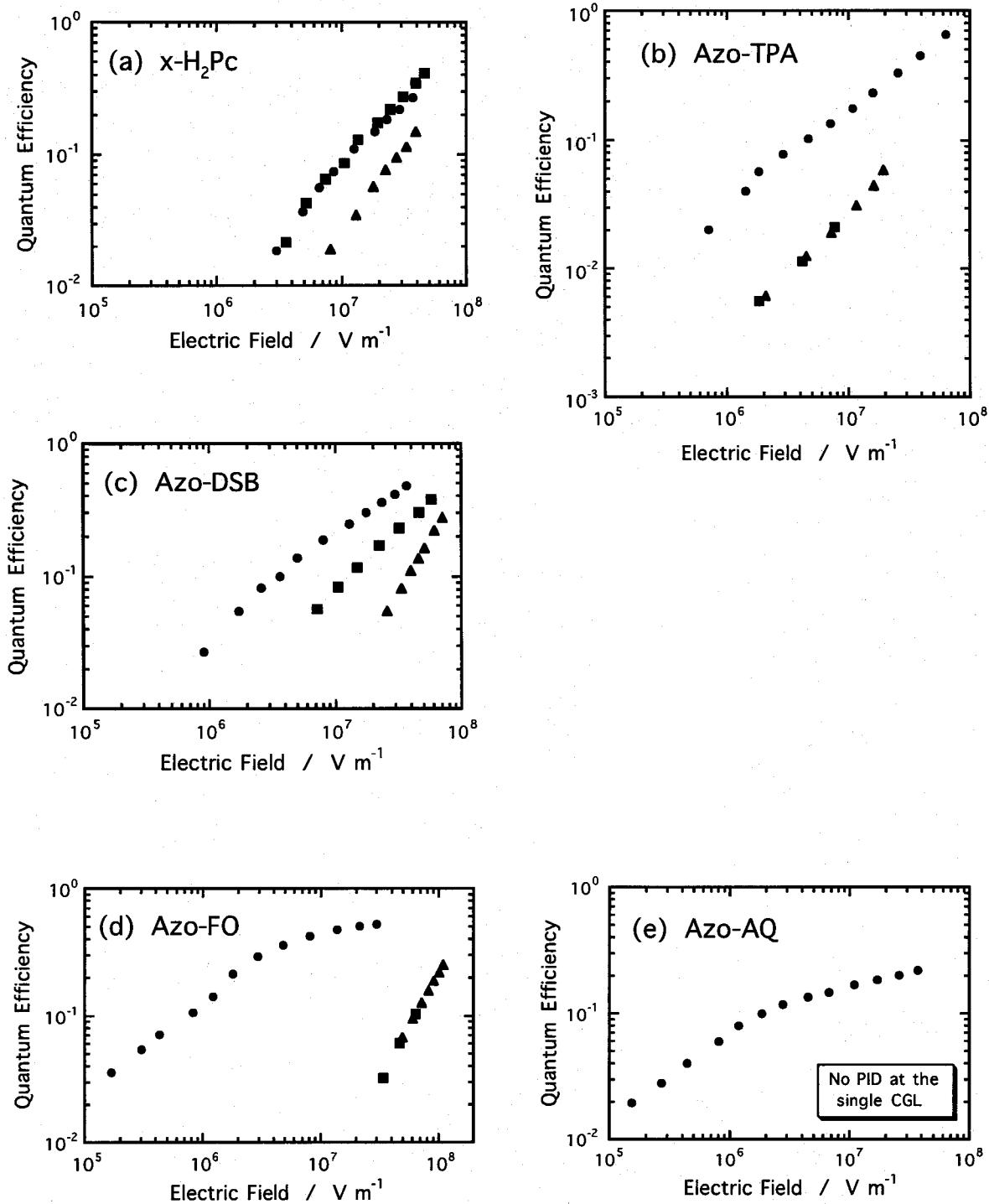


Fig. 3-1-3. The electric field dependence of the quantum efficiency of layered photo-receptors (circles) and single-layer CGLs with positive exposure (squares) and negative exposure (triangles). Experimental conditions are detailed in Figs. 2-4, 2-10, and 2-17.

する。このように、extrinsic と intrinsic の二つの経路で光キャリアを生ずる。以上をもとに、CT-nature 励起子が関与するキャリア発生スキームを Fig. 3-1-6 に示す。

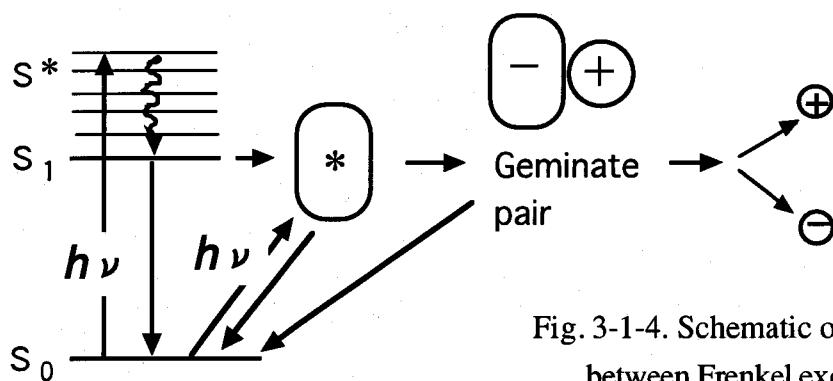


Fig. 3-1-4. Schematic of photocarrier generation between Frenkel exciton (Azo) and CTM.

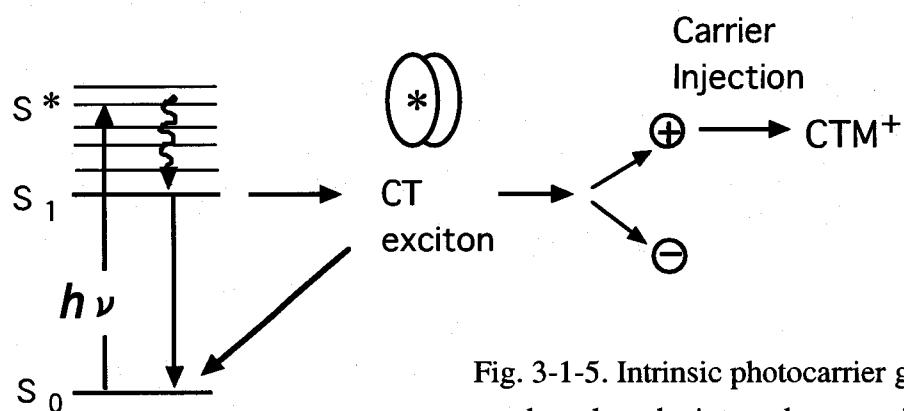


Fig. 3-1-5. Intrinsic photocarrier generation at  $x\text{-H}_2\text{Pc}$  based on the internal conversion model.<sup>11)</sup>

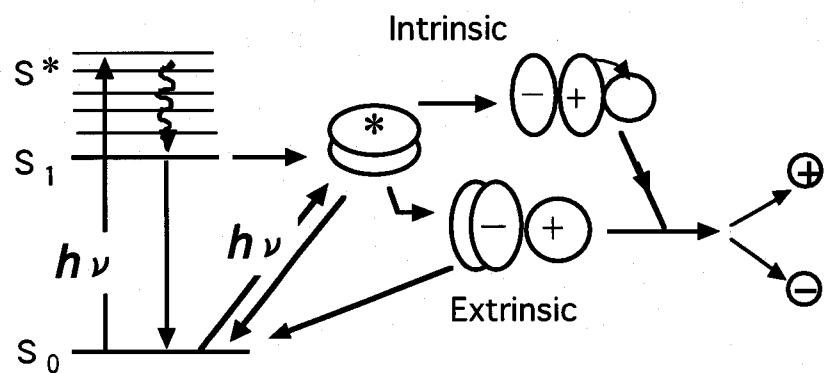


Fig. 3-1-6. Schematic of photocarrier generation between CT-nature exciton (Azo) and CTM.

### 3 - 1 - 4 . 結論

4種のアゾ顔料の励起子は、フレンケル励起子 (Azo-FO、Azo-AQ) と CT-nature 励起子 (Azo-TPA、Azo-DSB) に分類できることが EA スペクトルの測定から明らかになった。これらアゾ顔料は、いずれの励起子も CTM との間で光キャリア発生することが分かっている。一方、CGL 単層での光キャリア発生は、Azo-TPA、Azo-DSB (CT-nature 励起子) が Azo-FO、Azo-AQ (フレンケル励起子) より生じやすい結果が得られた。フレンケル励起子型アゾ顔料を用いた積層感光体の光キャリア生成は、ほとんど CTM との界面で生ずる一方、CT-nature 励起子型アゾ顔料を用いた積層感光体の光キャリア生成は、CGM 単独で生成する経路と CTM の間で生ずる経路の二つの経路が共存することが明らかになった。いずれの場合も、フタロシアニンがバルクで intrinsic に光キャリア発生する機構とは明らかに異なる。

### 参考文献

- 1) L. Sebastian, G. Weiser, G. Peter, H. Bässler, *Chem. Phys.* 61, 125 (1981) .
- 2) L. Sebastian, G. Weiser, G. Peter, H. Bässler, *Chem. Phys.* 75, 103 (1983) .
- 3) Y. Tokura, T. Koda, Y. Iyechika, H. Kuroda, *Chem. Phys. Lett.* 102, 174 (1983) .
- 4) H. Yoshida, Y. Tokura, T. Koda, *Chem. Phys.* 109, 375 (1986) .
- 5) S. D. Philips, R. Worland, G. Yu, T. Hagler, R. Freedman, Y. Cao, V. Yoon, J. Chiang, W. C. Walker, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 40, 9751 (1989) .
- 6) R. G. Kepler, Z. G. Soos, *Phys. Rev. B* 43, 12530 (1991) .
- 7) O. M. Gelsen, D. D. C. Bardley, H. Murata, N. Takada, T. Tsutsui, S. Saito, *J. Appl. Phys.* 71, 1064 (1992) .
- 8) 小野, 小谷, 日本化学会第66秋季年会講演予稿集 (日本化学会, 1993) 4B604.
- 9) T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi, S. Suzuki, T. Iwayanagi, *J. Phys. Chem.* 97, 8026 (1993) .
- 10) J. D. Wright, 分子結晶 (Cambridge University Press, 1987) Chap. 6.
- 11) Z. D. Popovic, *J. Chem. Phys.* 78, 1552 (1983) .

## 3-2. 励起子の拡散

### 3-2-1. 緒言

積層感光体の高感度の発現に際しては、電荷発生層 (CGL) から電荷輸送層 (CTL) への光キャリアの注入増感という技術が機軸となってきた。このキャリア注入という現象は、CGL が単独で光キャリアを発生できることが前提になるが、前章で明らかにされたようにアゾ顔料を CGM として用いた積層感光体のキャリア発生は、CGL / CTL 界面で生ずることから、キャリア注入過程をも含む。

この界面における光キャリアの発生を Fig. 3-2-1 を用いて説明すると、次のようになる。積層 OPC に光照射を行うと、CGL バルクで光が吸収され励起子 ( $G_1^*$ ) が生成する。一般に励起子は拡散する (energy migrate)<sup>1)</sup> から、 $G_1^*$  は CGL バルクから CGL / CTL 界面に拡散し、そこで電子移動反応により光キャリアを発生する。生成したフリー・キャリアは、外部電界にそって移動し、最終的にコロナ帯電された表面電荷を中和する。

一般に、励起子が拡散できる距離は、有機物単結晶でも高々 500 Å 程であり<sup>2)</sup>、LB 膜や蒸着膜など構造的な規則性が低い場合は 60 ~ 200 Å 程度と報告されている<sup>3,4)</sup>。積層感光体の CGL 膜厚は通常 0.1 ~ 0.3 μm 程度で使用されるから、CGL バルクに生じた励起子が CGL 膜厚の距離を移動して果たして高効率で CGL / CTL 界面に到達できるかという疑問が生ずる。以上の数値にもとづけば、CGL に単結晶を用いても結果的に高いキャリア発生効率は望めそうにないが、実際は量子効率換算で 0.5 以上の高効率が得られている。

本節では、CGL / CTL 界面で高い光キャリア発生効率を示す Azo-FO を CGL に用いた積層 OPC を例にとり、高感度の要因としての励起子拡散過程を議論する。

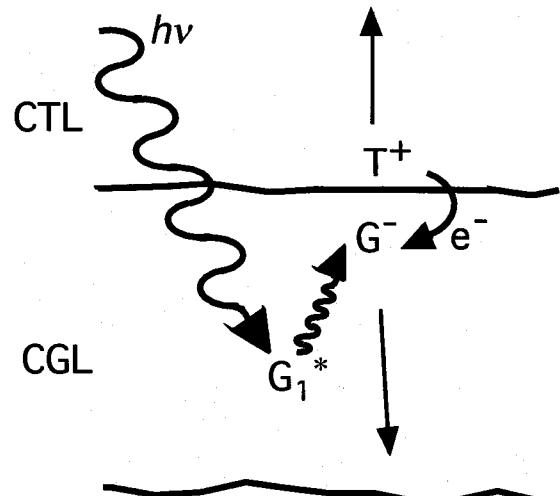


Fig. 3-2-1. Schematic of extrinsic photocarrier generation in layered organic photoreceptor. G and T respectively denote CGM and CTM molecules.

### 3 - 2 - 2 . 実験方法

#### A. サンプル

本節に用いた Azo-FO と CTM の化学構造は第 2 章に示した通りである (Table 2-1 参照)。感光体の作製方法は次に示す通りである。まず、CGM とポリビニルブチラールを 10 : 4 wt. 比で含むテトラヒドロフラン (THF) 分散液をボールミリングにより作製した。分散液は、Al 電極を有したポリエステルフィルム上にロールコート法で塗工され、厚さ  $0.16 \mu\text{m}$  の CGL を形成した。この上に、CTM とビスフェノール A タイプ・ポリカーボネート (重量平均分子量 71000) を含む THF 溶液を、ブレード塗工して厚さ約  $22 \mu\text{m}$  の CTL を設け、積層感光体を作製した。

#### B. 測定

量子効率の測定は、あらかじめコロナ帯電した感光体の表面電位を光照射下で測る xerographic 法で行った。測定装置については、第二章に詳述した通りである。感光体の表面電位の光減衰は、 $580 \text{ nm}$  の単色光 (CGL の最大吸収波長は  $583 \text{ nm}$ ) を CTL 側より感光体に照射し測定した。表面電位の光減衰データを用いて量子効率を算出した。

感光体の断面の観察は、透過型電子顕微鏡 (TEM, 日立; H-500H) で行った。厚さ  $1000 \text{ \AA}$  の感光体の断面切片を、Ultramicrotome (LKB-Producter AB; Ultrotome 8800) により切り出し、コロジオン膜と導電性カーボン層を有する 150 メッシュの銅製ネット上にのせ、TEM 観察に供した。CGM の分散状態は、前出の銅製ネット上に CGL 用塗工液をすくい取り、乾燥した後に TEM 観察した。CGL の吸収スペクトルと感光体の膜厚測定は、第 2 章と同じ装置を用いて測定した。

### 3 - 2 - 3 . 結果と考察

#### A. CGL の光吸収特性と光キャリア発生効率

Fig. 3-2-2 に、CGL 単層サンプルの膜厚と  $583 \text{ nm}$  における最大吸光度の関係を示す。サンプルは、ガラス板上に CGL 用分散液を浸漬塗工して作製した。Fig. 3-2-2 のプロットは原点を通る直線に乘り、(3.2.1) 式で与えられる Lambert の法則に従う。

$$A = \alpha \cdot d \quad (3.2.1)$$

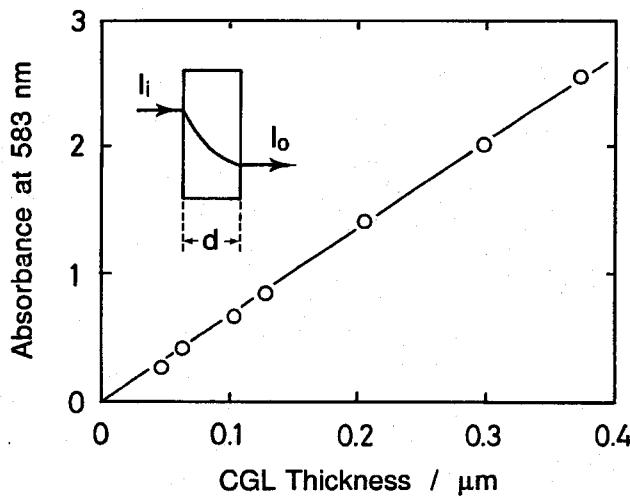


Fig. 3-2-2. Absorbance of the CGL at 583 nm versus the CGL thickness. Inset shows an illustration for light absorption that obeys Lambert's law given by eq. (3.2.1) .

ここに、 $A$  は吸光度、 $\alpha$  は吸光係数、 $d$  は膜厚を表す。一般に、固体分散系の光学特性として反射や散乱を伴う場合が多い<sup>5)</sup>が、Fig. 3-2-2 から本 CGL 薄膜においては反射・散乱はなく光吸收だけであり、かつその光吸收に際しては均質体とみなせることが分かる。従って、CGLにおける光吸收ならびに引き続き起こる励起子の生成は、(3.2.1) 式にそって膜厚方向に分布を有し、CGL バルクで起こることが明らかである (Fig. 3-2-2 の挿入図参照)。

Fig. 3-2-3 に、積層 OPC および CGL 単層の量子効率を CGL 膜厚だけ変えて測定した結果を示す。既にこの実験条件下では、表面電位の光減衰が emission limited になることが第二章で分かっているので、いずれの量子効率もキャリア発生効率だけを表している。それゆえ積層 OPC のキャリア発生効率が CGL 単層のそれを上回っている結果は、CGL バルクで生成した励起子が CGL/CTL 界面でキャリアを生成することを表している。また、積層 OPC の量子効率が、CGL 膜厚に依存しない結果は、CGL バルクが関与するいずれの過程も律速になっていないことを示す。光吸收から励起子生成は通常はピコ秒以内で起こるとされているから除外できるとしても、励起子拡散、CGL 中の電子輸送も律速ではない。使用した CGM は電子伝導型 ( $n$  型) であることが知られている<sup>6)</sup>から、電子輸送効率が高い結果は支持されるとしても、励起子が数 1000 Å もの長距離を拡散できるとは

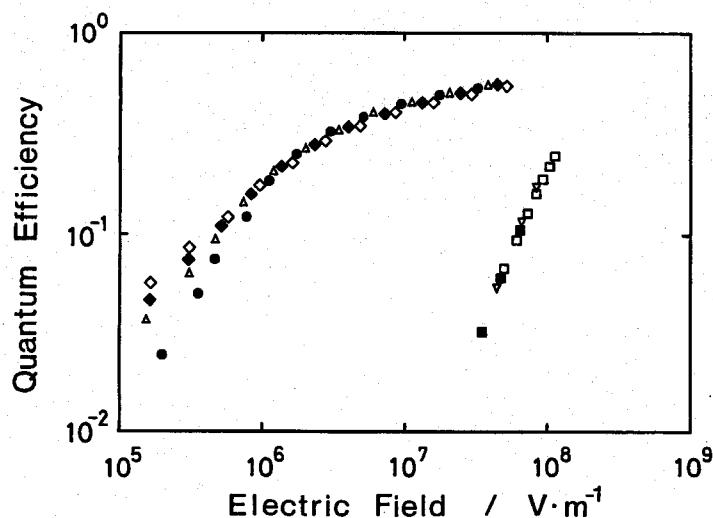


Fig. 3-2-3. The electric field dependence of the quantum efficiencies. For layered photoreceptors, CGL thicknesses before the CTL coatings were 0.09 μm (○), 0.20 μm (▲), 0.30 μm (◇) and 0.49 μm (◆), and CTL thickness was about 22 μm. CTM content in the CTL was 47.4 wt. % and illumination intensity was  $3.8 \times 10^{15}$  photons s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>. For single layer CGL, thicknesses were 0.27 μm (□) and 0.15 μm (▽), and intensity was  $8.3 \times 10^{15}$  photons s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>. The filled square (■) data was obtained with the 0.27 μm single layer CGL sample using a positive surface charge.

上述したように考えにくい。

## B. 励起子拡散距離の推定

CGLバルクで光吸収により生成した励起子は、CGL中を拡散しCGL／CTL界面でキャリアを生成する。界面における励起子の解離が瞬時に起こると仮定すると、CGL膜厚 ( $d$ ) が吸収係数の逆数 ( $\alpha^{-1}$ ) および拡散長 ( $I$ ) より長い場合、キャリア発生の量子効率は次で表される<sup>7,8)</sup>。

$$\phi^{-1} = \phi_0^{-1} \left( \frac{1}{\alpha I} + 1 \right) \quad (3.2.2)$$

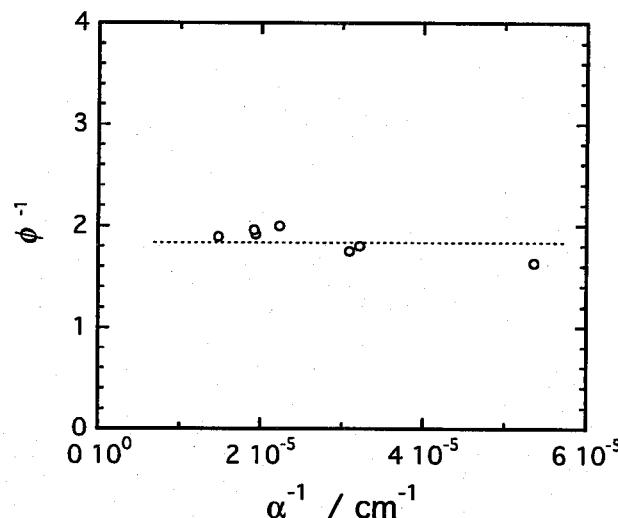


Fig. 3-2-4. Reciprocal photocarrier generation efficiency versus reciprocal absorption coefficient of the CGL at the layered photoreceptor. Experimental data are given in Fig. 2-6.

Fig. 3-2-4 に、CGL 励起波長を変えて測定した積層感光体の xerographic 量子効率の逆数と CGL の吸収係数の逆数の関係を示す。図に示す結果は傾きを持たず、励起子拡散過程がキャリア発生に関与していないことを表している。Fig. 3-2-3 および Fig. 3-2-4 の結果は、励起子拡散距離が数 1000 Å を有に越えることを意味するものであり、この値は上で紹介したこれまでに報告されている励起子拡散長を大きく越えてしまう。

一方、 $\alpha^{-1} \gg I \gg d$  の場合、膜厚方向の距離を  $x$  とすると、

$$\phi(x=0) = \phi_0 \quad (3.2.3.a)$$

$$\phi(x=d) = \phi_0 / 2 \quad (3.2.3.b)$$

となり<sup>7,8)</sup>、量子効率の  $\alpha$  依存性はない。Fig. 3-2-3 および Fig. 3-2-4 の結果はむしろ、このような超薄膜あるいは微結晶のケースを表したものと解釈する方が自然である。この解釈によれば、キャリア発生を生ずる CGL/CTL 界面は CGM 粒子上に存在することになり、CGL/CTL 界面が入り組んだ複雑な構造をとっていることを示唆する。次にこの点について、CGL/CTL 界面を各層の膜質という観点から調べる。

### C. CGM の形態と CGL / CTL 界面の構造

まず CTL から考えると、これは低分子 CTM とバインダー樹脂からなる固溶体であるため、界面近傍もバルクと同様に分子レベルの均質構造であると考えられる。一方、CGL は CGM と樹脂の分散膜であるから構造的には不均質である。Fig. 3-2-5 は、塗工液中の CGM の分散状態を示す TEM 像である。長軸が約  $0.1 \mu\text{m}$ 、短軸が約  $0.01 \mu\text{m}$  の一次粒子が、長軸方向に凝集して二次粒子を形成している。このような分散形態を有してなる塗工液を用いて製膜された CGL は、充填率 100 % であるとは考えられず、むしろ多孔質であると予想される。

以上のように異なる構造特性を持った CGL / CTL 層間の界面を TEM で観察した。Fig. 3-2-6 (a) に積層 OPC の断面写真を示す。CGL / CTL 界面には、特に異常が見られないが、Fig. 3-2-6 (b) の CGL 単層と比べると、CGL がおよそ 2 倍程度に厚くなっている。さらに、Fig. 3-2-6 (a) の CGL 像は、(b) 程に鮮明ではなく、むしろ CGL 単体と CTL の中間的存在のように受け取られる。これらの結果は、多孔性 CGL の中へ CTL を構成する材料がしみ込んだものと解釈でき、積層 OPC の CGL は CGM 粒子と CTM 分子とが共存した構成になっていると推定できる。また、CGL 膜厚が 2 倍になる結果から、相当量の CTM が CGL にしみ込んでいると推測され、おそらく CGM 粒子の回りを CTM 分子が取り囲んでいるものと考えられる。

### D. CGL 中の励起子の拡散

以上より、キャリア発生サイトが CGM 粒子表面にあることが推定できた。励起子の拡散が見かけ上律速になっていないことを示す Fig. 3-2-4 の結果は、本節で明らかになった CGM と CTM が共存する CGL の構造で説明できる。励起子の移動する距離は最大でも CGM 一次粒子以内であるから、キャリア発生効率に影響する励起子拡散効率は、CGL の厚さに依存しない結果が理解できる。

CGM 一次粒子を構成する分子数については、粒子の比重を 1.2 とし、円柱形状を仮定すると、約 7000 個の分子の集合体であると見積もられる。橋本<sup>9)</sup> は、固体状態の CGM がケトーヒドラゾン構造をとることを明らかにした上で、第 2 アミドのカルボニル酸素および水素の水素結合を推進力とする会合体形成が行われていると推察している。一方、Pacansky と Waltman<sup>10)</sup> は、ジスアゾ顔料であるク

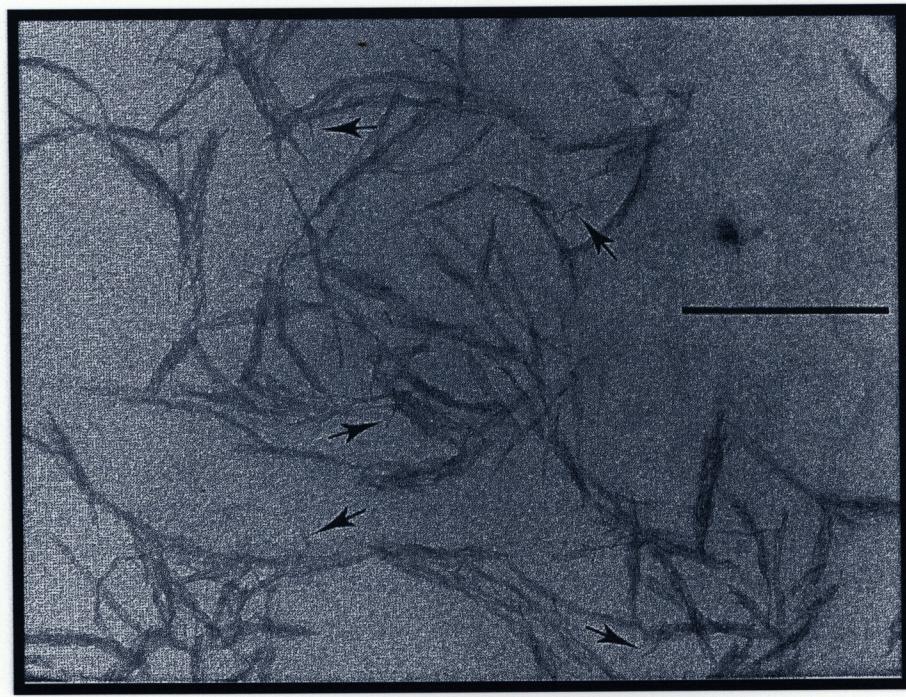


Fig. 3-2-5. TEM micrograph of the dispersed CGM. The arrows indicate typical primary particles. Scale bar, 1  $\mu\text{m}$ .

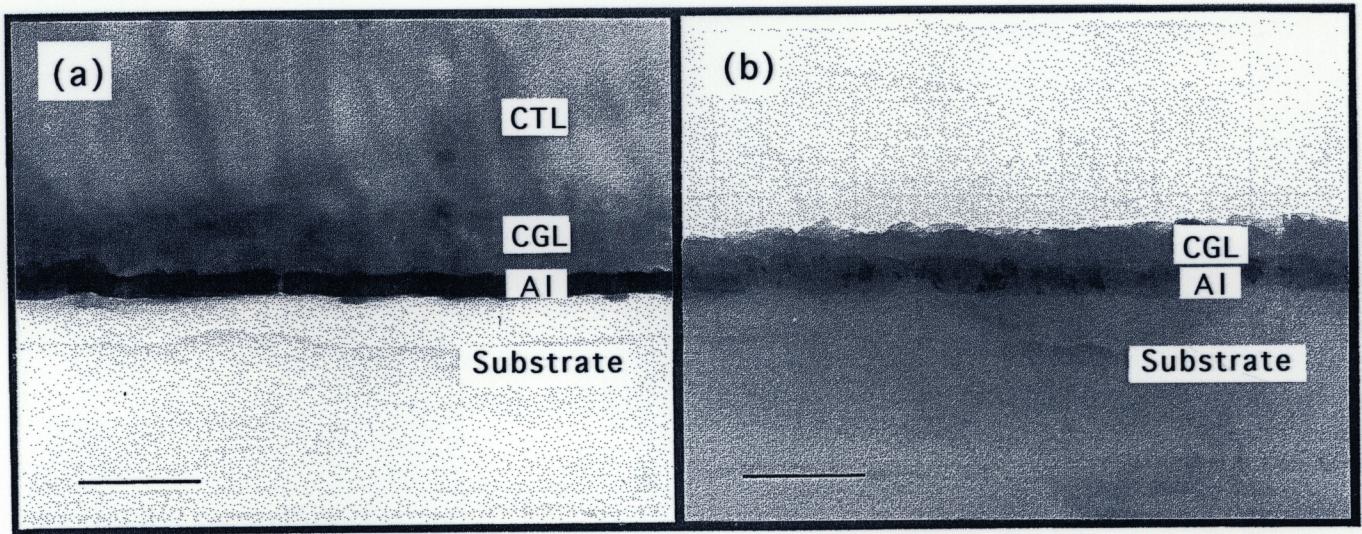


Fig. 3-2-6. Cross-sectional TEM micrographs of (a) layered photoreceptor, and (b) single CGL. CTM content in the CTL was 50 wt.%. Scale bar, 0.5  $\mu\text{m}$ .

ロルダイアンブルーについて、ヒドロキシアゾ構造は光キャリア発生に寄与せず、ケトーヒドラゾン構造だけが関与しており、また前者は会合体を形成しないが後者は高度に会合すると報告している。これらの報告によれば、光キャリア発生に関してケトーヒドラゾン構造が重要な役割を担っていることは分かるが、付随して生ずる会合体についてはキャリア発生との関係についてまで明らかになっていない。最近、Law と Tarnawskyj<sup>11)</sup> は、顔料のX線回折パターンからフルオレノン・ビスアゾ顔料を用いた積層感光体の光感度は、顔料粒子の表面積の増大とともに増加することを示唆している。

励起子は、CGM一次粒子の短軸の半分 ( $50 \text{ \AA}$ ) を移動できれば、実質的にキャリア発生サイトに到達できると考えられる。この距離はアモルファス有機材料において決して長いわけではないが、本感光体における光キャリア発生効率は1ではなく  $0.5 \sim 0.6$  である。従って、CGM粒子表面の光キャリア発生サイト数は、光誘起電子移動反応が律速になる程は、多くはないと考えられる。

以上の結果をまとめて、Fig. 3-2-7 に積層感光体の構成と光キャリア発生のスキームを示す。

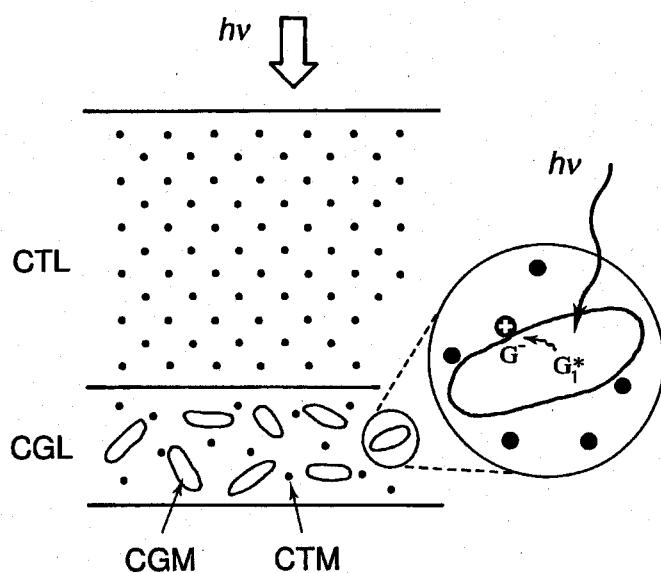


Fig. 3-2-7. Schematic representation of the photocarrier generation in the layered photoreceptor. The existence of CTMs in the CGL is a result of CTM penetration from the CTL. The indicated CGM means the primary particle, while  $G_1^*$  and  $G^-$  denote exciton of the CGM and CGM anion, respectively.

### 3 - 2 - 4 . 結論

CGL／CTL界面で高い光キャリア発生効率を示す Azo-FO を用いた有機感光体を例にとり、そのキャリア発生サイトを構造的観点から探し、高感度要因との関係を調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) CTL 塗工時に CTM が CGL 中へ多量にしみ込む。
- (2) 積層感光体のキャリア発生サイトは、CGL にしみ込んだ CTM 分子と CGM 粒子との界面である。
- (3) CGM 粒子中に生成した励起子は、一次粒子中を拡散により移動すればキャリア発生サイトに到達できる。CGL が厚くても光キャリア発生効率が変わらない結果は、CGL 厚と無関係に一定である短い励起子拡散長による。

### 参考文献

- 1) 大鹿, 分子科学講座 8 分子集合体の量子化学 (共立出版, 1966) .
- 2) B. J. Mulder, *Philips Res. Rep. Suppl.* 4, 44 (1968) .
- 3) A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.* 49, 5982 (1978) .
- 4) A. Désormeaux, J. J. Max, R. M. Leblanc, *J. Phys. Chem.* 97, 6670 (1993) .
- 5) 赤松, 手塚, 染料と薬品, 16, 108 (1971) .
- 6) 吉川, 小島, 鈴木, 橋本, 日本化学会第 58 回春季年会講演予稿集 (日本化学会, 1989) 4IH05.
- 7) B. J. Mulder, *Philips Res. Rep. Suppl.* 4, 16 (1968) .
- 8) J. H. Perlstein, P. M. Borsenberger, *Extended Linear Chain Compounds*, 2nd ed. (Plenum Press, 1982) p. 339.
- 9) 橋本, 電子写真学会誌, 25, 230 (1986) .
- 10) J. Pacansky, R. J. Waltman, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 5813 (1992) .
- 11) (a) K.-Y. Law, I. W. Tarnawskyj, *J. Imag. Sci. Technol.* 37, 22 (1993); (b) K.-Y. Law, I. W. Tarnawskyj, Z. D. Popovic, *J. Imag. Sci. Technol.* 38, 118 (1994) .

### 3-3. 光誘起電子移動

#### 3-3-1. 緒言

有機光電変換デバイスの中でも、有機感光体(OPC)は、唯一実用化が先行している。これは、積層OPCが有する高感度(量子効率換算で~0.5)によるものであり、その値はほかの有機デバイス(太陽電池、光センサー等)に比べて1~2桁大きい。

一般に、有機物の光励起状態はフレンケル励起子( $S_1$  or  $T_1$ )あるいはCT励起子を形成する<sup>1)</sup>が、これらは正孔-電子が強固に結合した状態であり、無機系材料におけるワニア-励起子のように容易にはフリー・キャリアに解離できない。タイトに結合した励起子をフリー・キャリアに解離させるには、次の二通りの方法が想定できる。一つは、励起子を形成する前に高い励起状態から直接イオン化する方法(自動イオン化)であり、今一つは、励起子の解離に際して活性化エネルギーを下げるべく触媒的作用を有する物質を添加する方法である。

本論文で検討しているアゾ顔料をCGLに用いた高感度積層OPCの光キャリア発生は、extrinsicにCGM/CTM界面で発生することが明らかになった。この結果は、アゾ系感光体の光キャリア発生機構が、上述した後者的方式の典型例であることを強く示唆している。

前章で、アゾ顔料/CTM界面のキャリア発生機構は、基底状態のCTMのイオン化ポテンシャル準位から光励起されたCGMのイオン化ポテンシャル準位への光誘起電子移動反応に基づくと推察された。光誘起電子移動反応を同定・解析する手段は多数存在する<sup>2)</sup>が、本節では、蛍光消光法とマーカス理論に基づいたエネルギー・ギャップ則により、アゾ顔料を用いた積層OPCの電子移動過程を調べる。

#### 3-3-2. 実験方法

##### A. サンプル

本節に用いたCGMとCTMは特に断らない限り、第二章に用いたものをそのまま使用した。積層感光体の作製方法は、これまでに述べてきた通りの方法で行った。蛍光消光測定用のサンプルは、電極を持たないCGL単層あるいはCGL/CTL

積層を、無蛍光石英ガラス上に設けた。CGLは、ポリビニルブチラールとCGMを4:10 wt.比で含むシクロヘキサン分散液をディッピング法により石英ガラス上に製膜した。CGL／CTL積層は、ビスフェノールAタイプ・ポリカーボネート(PC)とCTMが10:9 wt.比のTHF溶液から製膜されるCTLをCGL上に積層した。いずれの場合もCGLの膜厚は、583 nmにおける最大吸光度が1.5(膜厚約0.26 μm)になるように作製した。

電極を有するCGL／CTL積層サンプルは、Indium Tin Oxide (ITO)を有するガラス上に前述のCGL(0.15 μm)とCTL(1.9 μm)を順に積層した。その上に対向電極として金(直径8 mm、厚さ300 Å)を蒸着した。Xerographic量子効率測定用サンプルの作製は、第2章に準じた。

## B. 測定

アゾ顔料の発光スペクトルは、超高感度瞬間マルチ測光システム(大塚電子; IMUC-7000)と連続励起光としてAr<sup>+</sup>レーザー(488.1 nm - 200 μW)を使用して測定した。検出部image intensifier tubeは、560 nmのシャープカット・フィルターを用いて励起光から保護した。CGLからの発光は、650~900 nmの範囲を200 msのサンプリングタイムで8回測定し平均値を採用した。CTLの蛍光スペクトルは、分光蛍光光度計(日立; F-3000)を用いて400~700 nmの範囲で測定した。

吸収スペクトルと感光体の膜厚測定は、第2章と同じ装置を用いて測定した。発光寿命は、Yttrium Aluminum Garnet (YAG) レーザー(532 nm - 12 pJ per pulse)とストリークカメラ(浜松ホトニクス; C4334)を用いて測定した。CGMおよびCTMのイオン化ポテンシャル(IP)は、大気雰囲気型紫外線光電子分析装置(理研計器; AC-1)により測定した。量子効率の測定は、xerographic法で行った。CGMとCTMの酸化電位( $E^\circ$ )の測定は、サイクリック・ボルタムメトリーによった。この測定は、支持電解質として0.1 Mのテトラエチルアンモニウム過塩素酸塩を含むアセトニトリル中で、作動電極と対極に白金、参照電極に飽和カロメル電極(SCE)を用いて行った。すべての実験は、室温で行った。

### 3 - 3 - 3 . 結果と考察

#### 3 - 3 - 3 - 1 . フルオレノンビスアゾ顔料の光誘起電子移動

##### A. 無電界下での発光スペクトル

CGL 単層と CTL 単層の吸収スペクトル、および発光スペクトルを Fig. 3-3-1 に示す。Fig. 3-3-2 には、488.1 nm の励起光に対する CGL 単層と CGL / CTL 積層の発光スペクトルの強度を比較し示す。測定に際して、光照射、発光測定とともにサンプル側から行ったが、励起光が CTM を励起しないことは、Fig. 3-3-1 より明らかである。Fig. 3-3-2 で、積層サンプルからの発光は CGL 単層の発光プロファイルと一致しており、発光は CGM から生じていると考えられる。CGM の発光強度は、CTL を積層することにより著しく低下しており、CTL が光励起された CGM に extrinsic に作用していることが分かる。さらに、励起光を同じサンプルの反対側である石英側から照射し、発光を同じ石英側から測定した場合にも Fig. 3-3-2 と同じ結果が得られた。従って、CGM の発光消光が CTL による光散乱でなく、CTL へのエネルギー移動<sup>3)</sup> もしくは CTL との間での電子移動<sup>4)</sup> により生じていることが推測される。

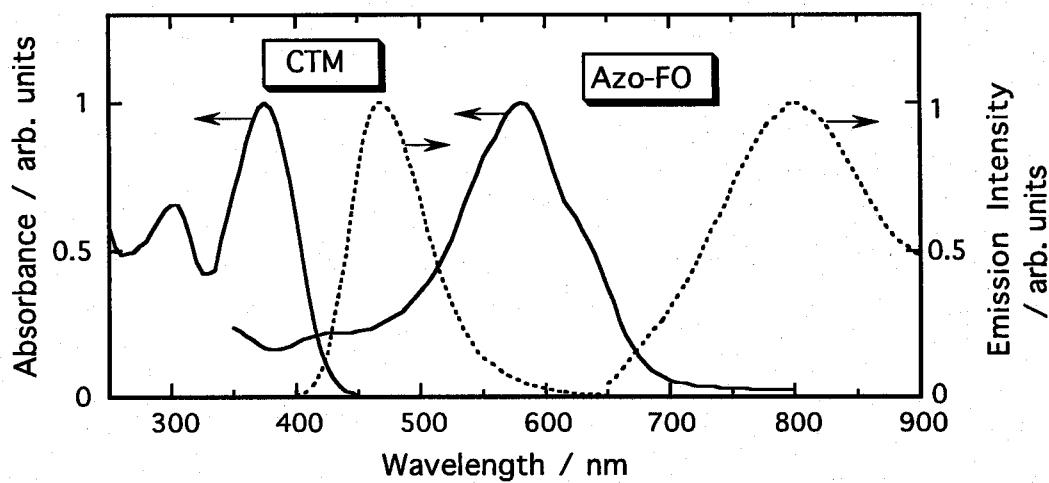


Fig. 3-3-1. Absorption spectra (solid curves) and fluorescence spectra (dashed curves) of the single CGL with  $0.15 \mu\text{m}$  thickness and the single CTL with  $0.3 \mu\text{m}$  thickness. The fluorescence spectra of the CGL and the CTL were taken with excitation at 488.1 nm and 370 nm, respectively.

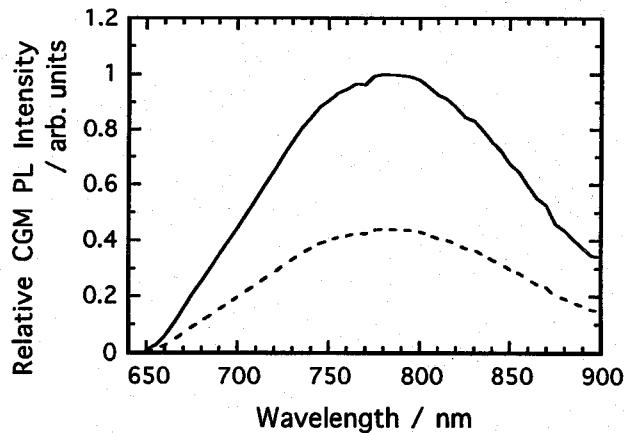


Fig. 3-3-2. CGM photoluminescence (PL) intensity comparison of the single CGL (solid curve) and the layered CGL/CTL (dashed curve). Excitation light intensity was 200  $\mu\text{W}$  at 488.1 nm.

## B. 発光消光メカニズム

CGMからCTLへのエネルギー移動について考察するため、CGL／CTL積層をCGM励起(488.1 nm)により、CTM発光が観測されるかどうかを530～680 nmの範囲で測定した。この励起光はCTLを励起しないことは明らかであり、測定の結果、CTMからの発光(Fig. 3-3-1参照)が検出されず、光励起されたCGMからCTLへのエネルギー移動は否定される。従って、発光消光は電子移動反応によるものと推測される。

CGL／CTL積層の吸収スペクトルを測定したところ、CTLの吸収(Fig. 3-3-1参照)のない440～800 nmの範囲においてCGL単層の吸収スペクトルと一致した。この事実から、CGM—CTM間で電荷移動錯体(CT-complex)は生成していないとみなすことができ、CGMの発光消光はCT-complexの関与するものでないと考えられる。

次に、CGMの発光種を考えるため、発光寿命測定を行った。CGL単層の発光寿命は約200 psであり、CGMの発光が励起三重項状態からではなく、励起一重項状態から起こると考えられる。

IPは、CGL単層およびCTL単層の測定から、CGMで5.86 eV、CTMで5.39 eVである(第2章)。CGMとCTMの基底状態と励起状態のエネルギー差は、次の方法で求めた。吸収と発光スペクトルのピーク波長を、(Fig. 3-3-1)に示すように、

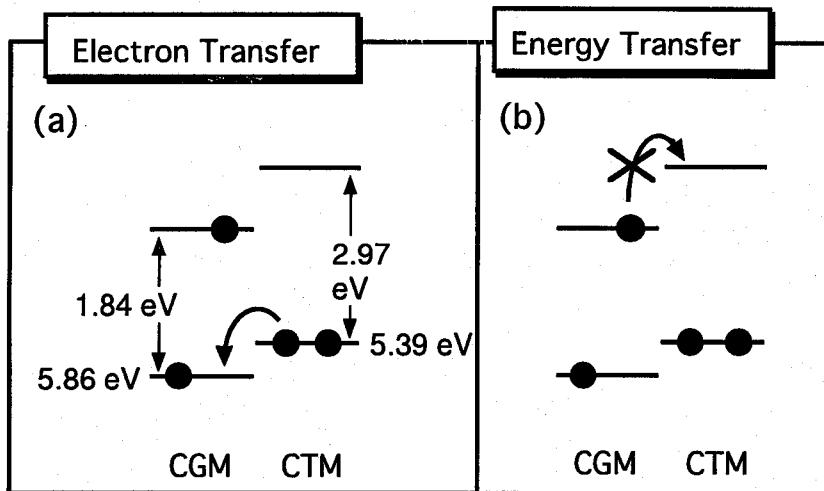


Fig. 3-3-3. Photoluminescence quenching mechanism of the layered CGL/CTL.

(a) Electron transfer occurs from the CTM to the photoexcited CGM.

(b) Neither electron transfer nor energy transfer takes place from the photoexcited CGM to the CTM.

CGMで583 nm, 800 nm, CTMで370 nm, 480 nmである) エネルギー単位に換算し、平均値を得た<sup>5)</sup>。その結果、基底状態と励起状態のエネルギー差は、CGMで1.84 eV、CTMで2.97 eVと求められた。CGMとCTMの基底状態および励起状態の相対的なエネルギーレベルは、Fig. 3-3-3のように表され、発光消光は光励起されたCGMからCTMへの電子移動でなく、基底状態のCTMから光励起されたCGMへの電子移動によると考えられる。

### C. 発光消光効率と光キャリア発生効率の関係

以上、(i) 発光はCGMの励起一重項状態から起こり、(ii) 発光消光は光誘起電子移動に基づくものと考えられた。CGL単層の発光量子効率( $\Phi_G$ )、およびCGL/CTL積層の発光量子効率( $\Phi_{GT}$ )は次式で与えられる<sup>6)</sup>。

$$\Phi_G = k_{ra} / k_L \quad (3.3.1)$$

$$\Phi_{GT} = k_{ra} / (k_L + k_{et}) \quad (3.3.2)$$

ここで $k_{ra}$ 、 $k_{et}$ は、それぞれ輻射遷移(発光)、電子移動の反応速度定数を表し、 $k_L$ は光励起状態のCGMの失活速度定数の総和を示し、 $k_L = k_{ra} + k_{nr} + k_{isc} + \dots$ で

与えられる。ただし、 $k_{nr}$  は無輻射遷移、 $k_{isc}$  は系間交差の反応速度定数を表す。電子移動反応効率 ( $\phi_{et}$ ) は、(3.3.3) 式で表すことができる。

$$\phi_{et} = k_{et} / (k_L + k_{et}) = 1 - \Phi_{GT} / \Phi_G \quad (3.3.3)$$

Fig. 3-3-2 に示す発光強度測定は、励起光量が一定の条件下で行っているため、次式が成立する。

$$\Phi_{GT} / \Phi_G = I_{GT} / I_G \quad (3.3.4)$$

ここで、 $I_G$ 、 $I_{GT}$  は、それぞれ CGL 単層、CGL / CTL 積層の発光強度である。

(3.3.3) 式と (3.3.4) 式から、(3.3.5) 式が導かれる。

$$\phi_{et} = 1 - I_{GT} / I_G \quad (3.3.5)$$

Fig. 3-3-2 の結果に (3.3.5) 式を適用すると、CGL / CTL 積層の  $\phi_{et}$  は、0.56 と求められる。次に、電子移動反応効率とキャリア発生効率の関係を調べる。

#### D. 電界印加時の発光

電界印加時の発光は、無電界時の測定と同じ装置により測定した。励起用のレーザービーム (514.5 nm) は、ビーム・エクスパンダーにより約 30 倍に広げられ ( $1.0 \text{ W m}^{-2}$ )、光が金電極の内側に入るよう、口径 6 mm のマスクを介して ITO 側より照射した。発光は同じ ITO 側より測定した。CTM がホール移動型の材料であるため、電極、CGL、CTL からなる積層 OPC は負帯電の場合のみ光減衰を示す。このため、CGM の発光スペクトルは、直流定電圧電源を用い、ITO 電極を金電極に対してプラス側に 0~120 V を印加した状態で測定した。

電界強度に対する積層 OPC の CGM 発光強度 (600~900 nm の面積) を電子移動反応効率に換算し、第 2 章で測定した xerographic 量子効率と比べて Fig. 3-3-4 に示す。積層 OPC の電子移動反応効率は  $\phi_{et} = 0.56$  で、電界とは無関係に一定であるが、xerographic 量子効率は電界に依存性を示し高電界で電子移動反応効率に近づく。この結果から、アゾ顔料を用いた積層 OPC の光キャリア発生は、電界に依存しない電子移動過程と、電界に依存するフリー・キャリアの生成過程を経ていることが分かる。すなわち、第一ステップで初期の電子移動反応に基づいてフ

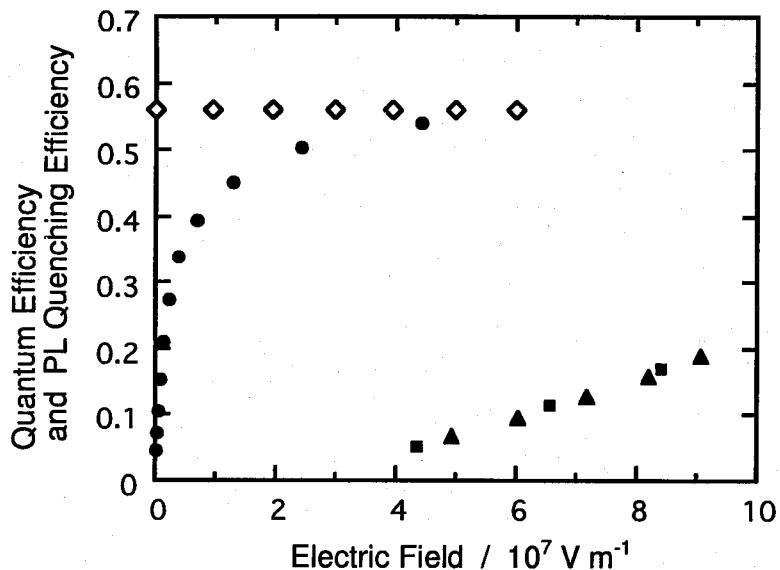


Fig. 3-3-4. The electric field dependence of the quantum efficiency of layered photoreceptor (circles) and single-layer CGLs (triangles and squares) using fluorenone bisazo pigment (see Fig. 2-4), and CTL-induced PL quenching efficiency (diamonds) at the layered CGL/CTL. Excitation light power is  $1 \text{ W m}^{-2}$  at  $514.5 \text{ nm}$ .

リーキャリアの前駆体(ジェミネート・ペア)が無電界下で生成され、第二ステップでジェミネート・ペアが外部電界によりフリー・キャリアに解離する。以上のように、アゾ顔料を用いた積層OPCの光キャリア発生は、第一章で述べたような二段階過程を経て生じていることが、初めて明らかになった。

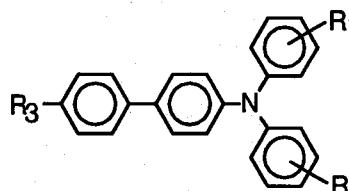
### 3-3-3-2. トリフェニルアミントリスアゾ顔料の光誘起電子移動

#### A. キャリア発生機構

ここでは、Azo-TPA を用いたCGLに対して、Table 3-1 に示す 18 種の CTM<sup>7)</sup> を CTL に使用した積層 OPC を実験に用いた。18 種の CTM のうち 7 個を代表例に選び、Fig. 3-3-5 に積層 OPC と CGL 単独の量子効率を、電界強度に対して示す。図より、emission limited<sup>8)</sup> 条件下で測定された各積層 OPC の量子効率は、電界依存性は示しているが、CTM 種に強く依存しその序列は電界で逆転はしない。この結果は、CTM が光キャリア発生効率に強く影響することを意味する。Fig. 3-3-5 で積層感光体の量子効率は、CGL 単独の量子効率を上回っているから、本実験系の CTL が CGL のキャリア発生効率を増感していることが明らかである。

本実験で使用した CTM はホール輸送型であるから、キャリア発生過程はキャリア注入過程も含む。よって、CGL / CTL 界面のキャリア発生は、Fig. 3-3-6 の挿入図に示すような基底状態の CTM から励起状態の CGM への電子移動反応であると仮定できる。一般に、光誘起電子移動反応 (CS 反応) で生成したジェミネート・

Table 3-1. Carrier transport materials used in this study.

							
CTM	R1	R2	R3	CTM	R1	R2	R3
1	4-OCH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	10	3-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
2	4-OCH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11	3-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
3	4-OCH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	12	3-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
4	4-OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	13	-H	-H	OCH <sub>3</sub>
5	4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	14	3-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
6	4-OCH <sub>3</sub>	-H	CH <sub>3</sub>	15	4-CH <sub>3</sub>	-H	H
7	4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	16	3-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H
8	4-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	17	-H	-H	CH <sub>3</sub>
9	4-CH <sub>3</sub>	-H	OCH <sub>3</sub>	18	-H	-H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

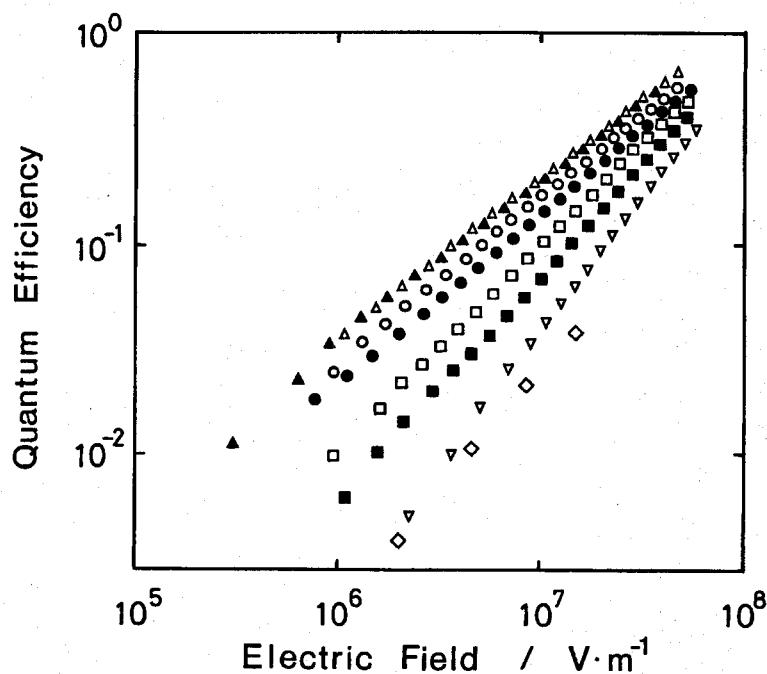


Fig. 3-3-5. The electric field dependence of the quantum efficiency. For layered photoreceptors, CTMs used in the CTLs were 1 ( $\blacktriangle$ ) , 5 ( $\triangle$ ) , 6 ( $\circ$ ) , 7 ( $\bullet$ ) , 9 ( $\square$ ) , 14 ( $\blacksquare$ ) and 16 ( $\nabla$ ) (see Table 3-1) . CGL thickness was  $0.24\text{ }\mu\text{m}$ , and CTL thickness was about  $20\text{ }\mu\text{m}$ . For the single CGL ( $\diamond$ ) , the thickness was also  $0.24\text{ }\mu\text{m}$ . Illumination intensity was  $1.2 \times 10^{16}\text{ photons s}^{-1}\text{ m}^{-2}$ .

ペアは、ジエミネート再結合 (CR反応) を生ずる<sup>9)</sup>が、高電界下ではジエミネート・ペアがフリー・キャリアに解離する確率は1とおける<sup>10,11)</sup>。このような条件下では、キャリア発生効率は、CTMからCGMへの電子移動反応と励起されたCGMの失活反応との競争に基づき、(3.3.6)式で与えられる。

$$\phi = \frac{k_s}{k_s + k_L} \quad (3.3.6)$$

ここに、 $k_s$ は電子移動反応速度定数、 $k_L$ は励起CGMに基づく他の反応を合計した速度定数である。本系において、 $k_L$ は光励起したCGMの発光寿命の逆数  $3.1 \times 10^{10}\text{ s}^{-1}$  で与えられる<sup>12)</sup>。

## B. 量子効率のエネルギー・ギャップ依存(断熱反応)

電子移動反応速度定数にかかる Marcus 式<sup>13)</sup>は、次式で示される。

$$k_s = k_0 \exp \left[ -\frac{(\lambda - \Delta E)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (3.3.7)$$

ここに、 $k_0$  は頻度因子、 $\lambda$  は全再配置エネルギー、 $\Delta E$  は CGM と CTM の酸化電位差で表されるエネルギー・ギャップである。

$$\Delta E = E^{\text{ox}} (\text{CGM}) - E^{\text{ox}} (\text{CTM}) \quad (3.3.8)$$

本節の実験に用いた CTM のサイクリックボルタモグラムは、第一酸化波が典型的な可逆反応を示す。従って、酸化電位  $E^{\text{ox}}$  は、アノードピーク電位とカソード

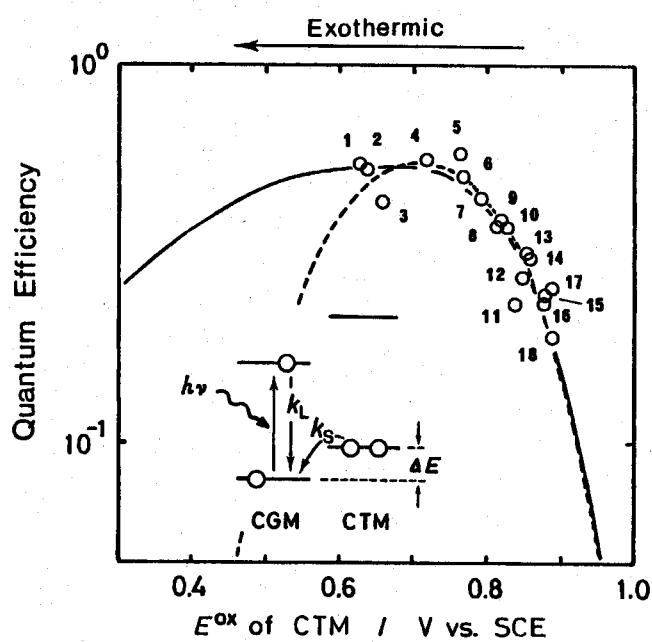


Fig. 3-3-6. The CTM-oxidation-potential dependence of the quantum efficiency at  $4 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ . The numbers in this figure refer to the CTMs used in the CTLs and listed in Table 3-1. The curves are fits in accordance with eqs. (3.3.6), (3.3.7), (3.3.8) (dashed curve), and eqs. (3.3.6), (3.3.8), (3.3.13) (solid curve) using the parameters described in the text. Inset shows an energy scheme of the photocarrier generation process at the CGL/CTL interface.

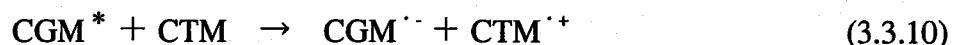
ピーク電位の算術平均で定義される<sup>14)</sup>。Fig. 3-3-6 には、 $4 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ における積層OPCの量子効率をCTMの $E^{\text{ox}}$ に対して示す。この結果に対し、(3.3.6), (3.3.7), (3.3.8) 式を用いて計算結果をフィットさせたものが図中の点線である。このときのフィッティングパラメーターは、 $k_0 = 3.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ,  $\lambda = 0.19 \text{ eV}$ ,  $E^{\text{ox}} (\text{CGM}) = 0.90 \text{ V vs. SCE}$  である。

(3.3.7) 式の全再配置エネルギー $\lambda$ は、 $\lambda = \lambda_v + \lambda_s$  で与えられる。 $\lambda_v$  項は、化学結合の距離と角度の変化を含んだ分子の高周波（いわゆる内圈型）再配置エネルギーである。 $\lambda_s$  項は、周囲の媒体の低周波再配置エネルギーであり、連続誘電体モデルにより次式で与えられる<sup>13)</sup>。

$$\lambda_s = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{r_{DA}} \right) \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (3.3.9)$$

式中、 $n$  は屈折率、 $\epsilon_s$  は周囲の媒体の比誘電率、 $r_D$  と  $r_A$  は各々ドナーとアクセプターのイオン半径、 $r_{DA}$  はイオン間距離を表す。

樹脂中にCGMとCTMが分散された固体系では、CGMとCTM間の光誘起電子移動



における樹脂の役割を理解することが重要である。実際に、CGLに使用する樹脂種を変えると積層感光体の量子効率の値が変化する現象が観測される。バインダー樹脂種に基づく同様な効果がCTL中のキャリアー輸送



について、Marcus 理論により説明されている<sup>15)</sup>。従って、感光層に用いられる電気的に不活性な樹脂は、電子移動に対して剛体溶媒として作用するものと考えられる。ここで用いた感光層の屈折率と比誘電率は、各々 PRETTI 法<sup>16)</sup> とコロナ帯電法<sup>17)</sup> により 1.60~1.64 および 2.8 と求められた。この値は非極性溶媒の値とほとんど同じである<sup>18)</sup> から、(3.3.9) 式の右辺第三項は 0 にはならず非極性溶媒の値に近づく。従って、本感光層は一種の非極性剛体溶媒系と見なすことができる。

### C. 非断熱反応のエネルギー・ギャップ則

(3.3.7) 式の非断熱の限界において、 $k_0$  は

$$k_0 = \left( \frac{4\pi^3}{h^2 \lambda_s k_B T} \right)^{0.5} V^2 \quad (3.3.12)$$

で与えられる<sup>19)</sup>。ただし、Vはマトリックスエレメントである。上で得た  $k_0 = 3.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  と (3.3.12) 式から、 $V = 8.0 \text{ cm}^{-1}$  を得る。一方、マルチフォノン理論によれば、 $k_s$  は次式で与えられる<sup>20)</sup>。

$$k_s = \left( \frac{4\pi^3}{h^2 \lambda_s k_B T} \right)^{0.5} V^2 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{e^{-S} S^j}{j!} \exp \left[ -\frac{(jh\nu_v - \Delta E + \lambda_s)^2}{4\lambda_s k_B T} \right]$$

$$S = \lambda_v / h\nu_v \quad (3.3.13)$$

ただし、 $\lambda_s$  は溶媒再配置エネルギー、 $\lambda_v$  は内圈再配置エネルギー、 $h\nu_v$  は振動モードの平均エネルギーである。(3.3.6), (3.3.8), (3.3.13) 式を用いて計算値を実験値にフィットさせた結果が Fig. 3-3-6 中の実線である。このとき用いたフィッティングパラメーターは、 $\lambda_s = 0.18 \text{ eV}$ ,  $\lambda_v = 0.15 \text{ eV}$ ,  $V = 10.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $h\nu_v = 1400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E^{\text{ex}}(\text{CGM}) = 0.91 \text{ V vs. SCE}$  である。Vの値は、いずれの場合も  $k_B T$  に比べて非常に小さく、電子移動反応は非断熱的に生じていることを示唆している。その一方で、振動周波数 $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$  より小さな値の  $k_0$  に対して断熱反応を想定することも可能である。このようなケースとして、電子移動反応サイト数が少ない場合すなわち CGL/CTL 界面でわずかな CTM しか CGM に接触できない場合が考えられるし、その他のケース<sup>21)</sup> も十分に考慮するに足る。

Fig. 3-3-6において、キャリア発生効率  $\phi$  を電子移動反応理論式に基づいて解析した結果は、断熱的および非断熱的アプローチの両者ともに実験値とよく一致し、CGL/CTL 界面のキャリア発生機構がエネルギー・ギャップ則に従う光誘起電子移動反応によることを端的に示している。この adiabaticity については、これ以上言及できないが、第4章2節で別の角度から検討する。

### 3 - 3 - 4 . 結論

まず、フルオレノン・ビスマゾ顔料 (Azo-FO) を用いた積層OPCの光キャリア発生メカニズムについて、電荷発生層 (CGL) の発光測定から検討を行い、光誘起電子移動について次の知見を得た。無電界において、アゾ顔料を用いた積層感光体のCGL発光が、電荷輸送層を積層することにより extrinsic に 56% 消光されることが見出された。消光メカニズムは、電荷輸送材料から光励起された電荷発生材料への光誘起電子移動反応に基づくものと考察された。この消光率は電界強度に依存せず、光キャリア発生効率は高電界で電子移動反応効率 (0.56) に近づくことから、発光消光は光キャリアの前駆体すなわちジェミネート・ペアの生成と同定された。

次いで、トリフェニルアミン・トリスアゾ顔料 (Azo-TPA) を用いた積層感光体の光誘起電子移動について検討した結果、積層感光体の光キャリア発生効率は、エネルギー・ギャップ則により無理なく説明された。これにより、光吸収により CGL に生じた励起子は、CGL / CTL 界面で IP 準位間の光誘起電子移動によりフリー・キャリアに解離することが明確になった。

## 参考文献

- 1) J. D. Wright, 分子結晶 (Cambridge University Press, 1987) Chap. 6.
- 2) (a) G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* 86, 401 (1986); (b) M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer* (Elsevier, 1988) Part B, Chap. 2.
- 3) N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry* (The Benjamin/Cummings Publishing, 1978) p. 296.
- 4) N. Mataga, T. Asahi, Y. Kanda, T. Okada, T. Kakitani, *Chem. Phys.* 127, 249 (1988).
- 5) B. S. Neoporent, N. G. Bakhshiev, V. A. Lavrov, M. Korotkov, *Opt. Spectrosc.* 13, 18 (1962).
- 6) S. Noda, H. Hosono, I. Okura, Y. Yamamoto, Y. Inoue, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86*, 811 (1990).
- 7) T. Shimada, M. Sasaki, M. Hashimoto, T. Aruga, U. S. Patent 4 898 800, 1990; *Chem. Abstr.* 112, 27986u (1990).
- 8) J. Mort, I. Chen, *Applied Solid State Science* (Academic, 1975) Vol. 5, p. 83.
- 9) (a) N. Mataga, Y. Kanda, T. Okada, *J. Phys. Chem.* 90, 3880 (1986). (b) M. P. Irvine, R. J. Harrison, G. S. Beddard, P. Leighton, J. K. M. Sanders, *Chem. Phys.* 104, 315 (1986). (c) G. Feher, J. P. Allen, M. Y. Okamura, D. C. Rees, *Nature* 339, 111 (1989). (d) W.-S. Chung, N. J. Turro, I. R. Gould, S. Farid, *J. Phys. Chem.* 95, 7752 (1991).
- 10) Z. D. Popovic, E. R. Menzel, *J. Chem. Phys.* 71, 5090 (1979).
- 11) Z. D. Popovic, *J. Chem. Phys.* 78, 1552 (1983).
- 12) (a) T. Tani, T. Suzumoto, K. Ohzeki, *J. Phys. Chem.* 94, 1298 (1990). (b) T. Tani, T. Suzumoto, K. Kemnitz, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.* 96, 2778 (1992).
- 13) (a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24, 966 (1956); (b) *Annu. Rev. Phys. Chem.* 15, 155 (1964).
- 14) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods* (Wiley, 1980) Chap. 6.
- 15) (a) A. V. Vannikov, A. Yu. Kryukov, A. G. Tyurin, T. S. Zhuravleva, *Phys. Status Solidi A* 115, K47 (1989). (b) H.-J. Yuh, D. M. Pai, *J. Imag. Sci. Tech.* 36, 477 (1992).
- 16) T. Kihara, K. Yokomori, *Appl. Opt.* 29, 5069 (1990).
- 17) 大田、電子写真学会誌、25, 303 (1986).

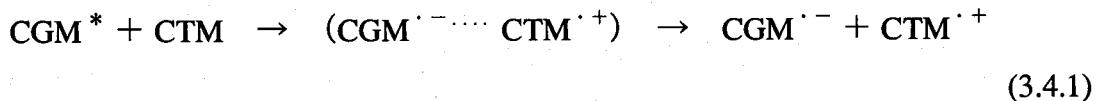
- 18) J. A. Riddick, W. B. Bunker, *Organic Solvents*, 3rd ed. (Wiley, 1970) Chap. 3.
- 19) (a) P. Siders, R. A. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 741 (1981) . (b) R. A. Marcus, P. Siders, *J. Phys. Chem.* 86, 622 (1982) . (c) N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* 30, 441 (1983) . (d) I. Rips, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 87, 2090 (1987) .
- 20) J. Ulstrup, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* 63, 4358 (1975) .
- 21) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811, 265 (1985) .

### 3-4. ジェミネート・ペアの解離

#### 3-4-1. 緒言

クロルダイアンブルーの積層 OPC への適用<sup>1)</sup> 以来、アゾ顔料は高感度感光体用の電荷発生材 (CGM) として最も開発が進んでいる材料のひとつである<sup>2-4)</sup>。高感度アゾ顔料の中には、その凝集形態がキャリア発生に大きく影響することが知られており、また凝集構造をとらないモノアゾ化合物については、光キャリア発生効率が著しく低いことも経験的に知られているが、凝集構造とキャリア発生の関連性に関する報告はない。

一般に、有機化合物における光キャリア発生は、(i) 光誘起電子移動に基づくジェミネート電子-ホール・ペアへの電荷分離、(ii) ジェミネート・ペアからフリー・キャリアへの解離というふたつのステップからなる<sup>5)</sup>。本論文で扱っているアゾ顔料を CGM に用いた積層 OPC の光キャリア発生は、前述の通り CTM との間で extrinsic に生じ、



で示される。

本節では、CGM として低感度しか示さない非会合性のアゾ化合物<sup>6)</sup> を会合性の高感度アゾ顔料 Azo-FO と比較し、各々の積層感光体について上記の二過程に着目したキャリア発生律速過程を調べる。

#### 3-4-2. 実験方法

実験に用いたアゾ化合物 (CGM) の化学構造式を Fig. 3-4-1 に示す。CGL は Al 蒸着したポリエステルフィルム上に、Azo-FO (A) とポリビニルブチラールを 10:4 wt. 比で含む THF 分散液、あるいは Azo-FO (NA) の THF 溶液からブレード塗工により～0.2 μ m の膜厚で製膜した。CTL は、ビスフェノール A タイプ・ポリカーボネート (PC) と CTM を 10:9 wt. 比で含む THF 溶液から同じ方法で CGL 上に～20 μ m 積層した。CGM の吸収、発光スペクトル測定用に、同様の積層構成のサンプルを無蛍光石英ガラス上にディッピング法により設けた。

スペクトル測定は前節の通りを行い、また感光体の量子効率の測定も前出の

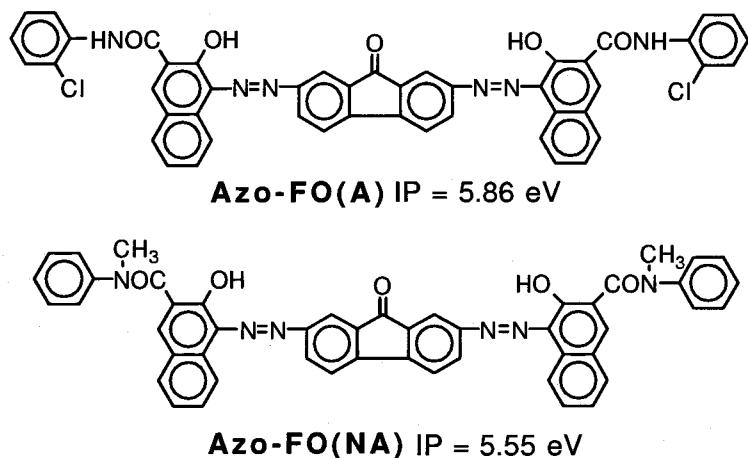


Fig. 3-4-1. Chemical structures of fluorenone-based bisazo compounds (CGMs).

xerographic 法によった。量子効率測定の露光波長は、固体状態のアゾ化合物の最大吸収波長 (Fig. 3-4-3 参照) とし、Azo-FO (A) では 580 nm、Azo-FO (NA) では 570 nm とした。

### 3 - 4 - 3 . 結果と考察

#### A. Xerograph 量子効率の比較

Fig. 3-4-2 に会合性の Azo-FO (A) と非会合性の Azo-FO (NA) を各々 CGM に用いた積層 OPC および CGL 単層 (Azo-FO (A)) の量子効率と電界の関係を示す。Azo-FO (A) を用いた積層 OPC の量子効率は CGL 単層のそれを上回っており、CTL による増感を表している。一方、Azo-FO (NA) を用いた積層 OPC の量子効率は、Azo-FO (A) を用いたそれよりはるかに小さい。Azo-FO (NA) の全量子効率が小さい理由は、(3.4.1) 式に従えば、(i) extrinsic なジェミネート・ペアの生成効率がきわめて小さいか、(ii) ジェミネート・ペアからフリー・キャリアへの解離がごくわずかであるかのどちらかと考えられる。

#### B. アゾ顔料の凝集とキャリア発生の関係

Fig. 3-4-3 にアゾ化合物のオルト-ジクロルベンゼン溶液と積層構成サンプル(固体状態)の吸収スペクトルを示す。Azo-FO (NA) の積層サンプルの吸収スペクトルは、CTM の吸収のない波長域 (460~800 nm) において溶液状態のそれとよい

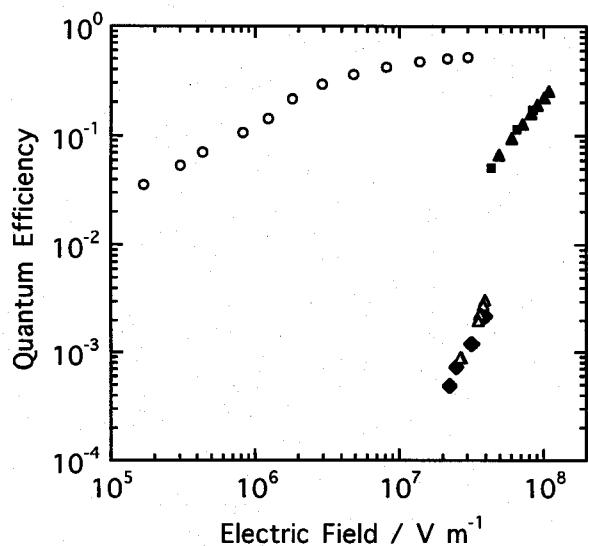


Fig. 3-4-2. The electric field dependence of the quantum efficiency of layered photoreceptors consisting Azo-FO (A) or Azo-FO (NA) , and single-layer CGL consisting Azo-FO (A) . For Azo-FO (A) -based layered photoreceptor (○) , CGL thickness was 0.17  $\mu\text{m}$  and CTL thickness was 20.3  $\mu\text{m}$ , with illumination at 580 nm and an intensity of  $5.8 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . For the single-layer CGL (Azo-FO (A)) , thicknesses were 0.27  $\mu\text{m}$  (▲) and 0.15  $\mu\text{m}$  (■) , with illumination at 580 nm and an intensity of  $8.3 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  . For the Azo-FO (NA) -based layered photoreceptor, CGL thickness was 0.2  $\mu\text{m}$  and CTL thickness was 21.5  $\mu\text{m}$ , with illumination at 570 nm and intensities of  $1.0 \times 10^{17}$  (◆) and  $5.3 \times 10^{16} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$  (△) .

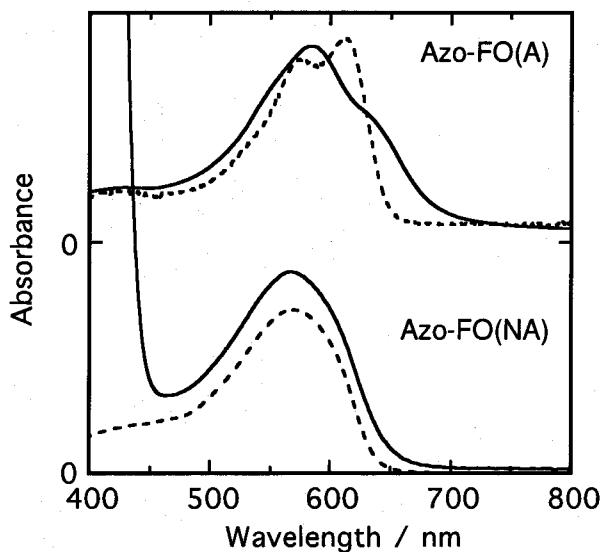


Fig. 3-4-3. Absorption spectra of the Azo-FO (A) and Azo-FO (NA) . Dashed curves were obtained from *o*-dichlorobenzene solution containing  $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  each azo compound. Solid curves are obtained from single-layer CGL for Azo-FO (A) , and layered CGL/CTL structure for Azo-FO (NA) .

一致を示す。このことから、積層感光体（固体状態）中の Azo-FO (NA) の光吸收は単量体吸収に基づくと考えられる。一方、Azo-FO (A) の吸収スペクトルは、固体と溶液とで異なる。橋本は、Azo-FO (A) が固体状態において会合体であることを確認しており<sup>6)</sup>、Azo-FO (A) の固体状態と溶液状態で異なる吸収は、それぞれ会合体と単量体に対応することが分かる。

アゾ化合物の発光 (PL) スペクトルを励起光源に Ar<sup>+</sup> レーザー (514.5 nm, 7 mW) を用いて測定した。発光測定が励起光強度が一定かつCGL膜厚が一定の条件下で行われる場合、電子移動反応効率すなわちジェミネート・ペア形成効率 ( $\phi_{et}$ ) は次式で与えられる。

$$\phi_{et} = 1 - I_{Gr} / I_{Gp} \quad (3.4.2)$$

ここで、 $I_{Gr}$ 、 $I_{Gp}$  はそれぞれ、CGL／CTL 積層サンプル、CTM を含まない CGL／PC 積層サンプルの発光強度である。

Azo-FO (NA) を含む積層感光体の  $\phi_{et}$  は、(3.4.2) 式の計算から～0.74 と求められた。この値は、Azo-FO (A) のそれ (～0.63) よりも大きい。(3.4.1) 式に従えば、全光キャリア発生効率 ( $\phi$ ) は次式で表される。

$$\phi = \phi_{et} \times \phi_{diss} \quad (3.4.3)$$

ここに、 $\phi_{diss}$  はジェミネート・ペアからフリー・キャリアへの解離効率である。 $\phi_{diss}$  は (3.4.3) 式から、上述した  $\phi$  と  $\phi_{et}$  を用いて計算される。以上の値を Table 3-4-1 に記した。

Table 3-4-1. Overall free carrier generation efficiency ( $\phi$ ) , geminate-pair generation efficiency ( $\phi_{et}$ ) and dissociation efficiency of geminate-pair into free carriers ( $\phi_{diss}$ ) of the layered photoreceptor.

	$\phi^{a)}$	$\phi_{et}$	$\phi_{diss}^{a)}$
Azo-FO (A)	0.52	0.63	0.83
Azo-FO (NA)	0.001	0.74	$1.4 \times 10^{-3}$

a) at  $3 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$

### C. ジェミネート・ペアのフリー・キャリアへの解離

Table 3-4-1 の値によれば、Azo-FO (NA) を用いた積層OPCにおけるジェミネート・ペア形成効率は、Azo-FO (A) よりも大きいが、ジェミネート・ペアからフリー・キャリアへの解離効率は非常に小さい。このことから、アゾ顔料の会合状態が、ジェミネート・ペアの解離効率に大きく影響を及ぼしていると考えられる。

固体状態において、Azo-FO (A) のケトーヒドラゾン構造は分子間水素結合に基づき会合する<sup>6)</sup>ことが分かっており、同様な会合が他のアゾ化合物においても報告されている<sup>7,9)</sup>。一方、Azo-FO (NA) は分子内に水素結合を持たず、会合体を形成することができない<sup>6)</sup>。アゾ化合物の会合は、オーバーオールの光キャリア発生効率に関係することが既に報告されている<sup>9)</sup>が、本節の検討によれば、アゾ化合物の会合は最初の反応である電子移動 (ジェミネート・ペア形成) には影響せず、後続のフリー・キャリアへの解離過程に影響する。

ジェミネート・ペアを生成する光誘起電子移動反応は、反応する二分子の電子雲のオーバーラップを必須要件とする。光誘起電子移動により生成した初期のジェミネート・ペアの距離は、約 11 Å 程度と推定される (第4章2節参照)。一方、Fig. 3-4-2 の積層感光体の xerographic 量子効率にオンサガー理論を適用するとジェミネート・ペアの距離はおよそ 130 Å と推定される<sup>10)</sup>。この距離の差は、電子移動反応直後の状態が、ワニアー励起子<sup>11)</sup>のようにさらにルーズな状態に緩和して変化したものと推量される。

### 3 - 4 - 4 . 結論

CGMとして高感度を示す会合性および低感度しか示さない非会合性のフルオレノン・ビスアゾ化合物を用い、ジェミネート・ペアの解離過程について調べた。その結果、アゾ顔料の会合状態が、ジェミネート・ペアの解離効率に大きく影響を及ぼしていることが明らかになった。アゾ顔料の凝集状態に依存するジェミネート・ペアの解離効率の差は、ジェミネート・ペアの距離の差に起因するものと考えられた。

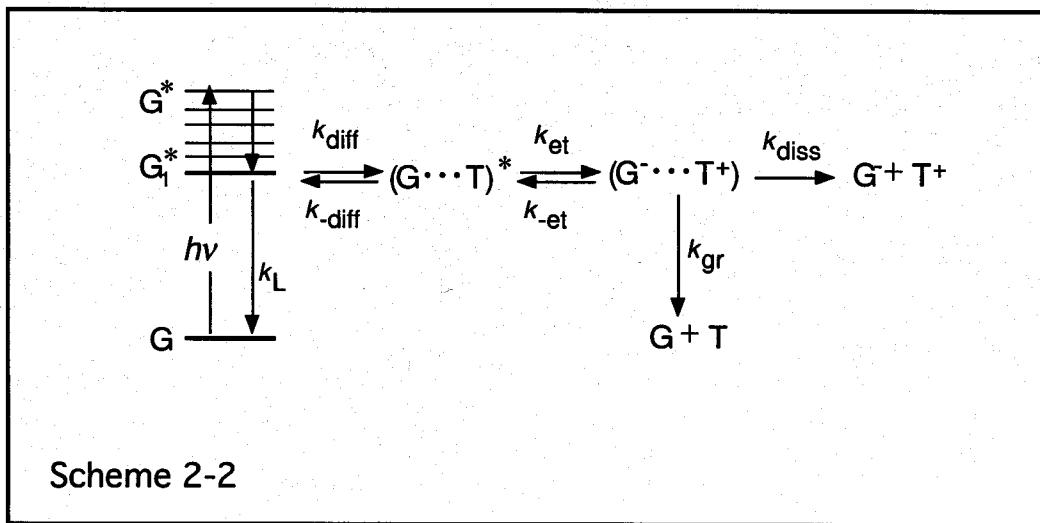
## 参考文献

- 1) P. J. Melz, R. B. Champ, L. S. Chang, C. Chiou, G. S. Keller, L. C. Liclican, R. R. Neiman, M. D. Shattuck, W. J. Weiche, *Photogra. Sci. Eng.* 21, 73 (1977).
- 2) R. O. Loutfy, A.-M. Hor, C.-K. Hsiao, G. Baranyi, P. Kazmaier, *Pure Appl. Chem.* 60, 1047 (1988).
- 3) P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems* (Marcel Dekker, 1993) Chap. 2.
- 4) K.-Y. Law, *Chem. Rev.* 93, 449 (1993).
- 5) P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems* (Marcel Dekker, 1993) Chap. 6.
- 6) 橋本, 電子写真学会誌, 25, 230 (1986).
- 7) 太田, リコ一テクニカルレポート, 8, 14 (1982).
- 8) 佐々木, 日本化学会誌, 397 (1986).
- 9) J. Pacansky, R. J. Waltman, *J. Am. Chem. Soc.* 144, 5813 (1992).
- 10) M. Umeda, T. Niimi, M. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 2746 (1988).
- 11) C. L. Braun, *J. Chem. Phys.* 80, 4157 (1984).

### 3-5. キャリア発生効率に関する考察：高感度指針に換えて

#### 3-5-1. キャリア発生素過程

アゾ顔料を用いた積層OPCのキャリア発生経路は次で表されることが、第2章の考察から明らかにされた。



このスキームによれば、オーバーオールのキャリア発生速度定数  $k_s$  は

$$k_s = \frac{k_{\text{diff}} k_{\text{et}} k_{\text{diss}}}{k_{-\text{diff}} k_{-\text{et}} + k_{-\text{diff}} k_{\text{diss}} + k_{-\text{diff}} k_{\text{gr}} + k_{\text{et}} k_{\text{diss}} + k_{\text{et}} k_{\text{gr}}} \quad (3.5.1)$$

で与えられる。第3章2節の結果で励起子移動過程が律速にならないことが明らかになったから、 $k_{\text{diff}} \gg k_{\text{et}}$ 、および  $k_{\text{diff}} \gg (k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}})$  とおける。よって、(3.5.1) 式は、

$$k_s = \frac{k_{\text{diff}} k_{\text{et}} k_{\text{diss}}}{k_{\text{diff}} (k_{\text{et}} + k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}})} \quad (3.5.2)$$

となる。全く同様に、オーバーオールのジェミネート再結合速度定数を考慮すると、オーバーオールのキャリア発生効率は、(3.5.1) 式と (3.5.2) 式を (2.14) 式に代入して、

$$\phi = \frac{\frac{K_{\text{diff}} k_{\text{et}}}{K_{\text{diff}} k_{\text{et}} + \frac{k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}}}{k_{\text{-et}} + k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}}} + k_L} \cdot \frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{-et}} + k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}}}}{(3.5.3)}$$

で表される。ただし、 $K_{\text{diff}} = k_{\text{diff}} / k_{\text{-diff}}$  である。

### 3 - 5 - 2 . 高感度化に関する考察

(3.5.3) 式を用いて量子効率  $\phi$  の向上について検討を加える。キャリア発生の中心と目される電子移動反応とその逆反応の速度定数の比  $k_{\text{et}} / k_{\text{-et}}$  は、エネルギー・ギャップ  $\Delta E$  を用いて

$$k_{\text{et}} / k_{\text{-et}} = \exp(\Delta E / k_B T) \quad (3.5.4)$$

と表せる<sup>1)</sup>。

例えば  $\Delta E = 0.10 \text{ eV}$  のとき、 $k_{\text{et}} / k_{\text{-et}} = 50$  となり、逆反応は十分に無視できる。エネルギー・ギャップが大きいほどこの傾向は強まる。すなわち、CGM と CTM の IP 差が  $0.10 \text{ eV}$  以上になるような組合せを選択することにより、逆反応（スキーム中の  $k_{\text{-et}}$ ）を抑制でき、高感度化を図ることができると考えられる。

Azo-FO / CTM 積層感光体では、 $k_{\text{et}} / k_{\text{-et}} = 1.8 \times 10^6$  ( $\Delta E = 0.37 \text{ eV}$ ) であるから、全く逆反応が生じていないことが明確であり、これが低電界でも高感度を呈する理由であると考えられる。Azo-TPA / CTM 積層感光体では、 $k_{\text{et}} / k_{\text{-et}} = 12.6$  ( $\Delta E = 0.065 \text{ eV}$ ) であり、逆反応は無視できるほどに小さくない。このことが、Azo-TPA / CTM 積層感光体が低電界で急速に感度が低減する理由と思われる。

通常、このような電子移動反応は、発熱反応 ( $\Delta E \geq 0$ ) であるから、(3.5.4) 式から  $k_{\text{et}} \geq k_{\text{-et}}$  が成立立つ。第3章3節の結果から、光誘起電子移動過程がおそらく律速と考えられる。すなわち、 $k_{\text{et}} \ll (k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}})$  が仮定できるなら、同時に  $k_{\text{et}} \ll (k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}})$  も成立する。

さらに第3章2節から、励起子の拡散過程は擬平衡 ( $K_{\text{diff}} = 1$ ) であると仮定できる。以上に基づけば、(3.5.3) 式は、

$$\phi = \frac{k_{\text{et}}}{k_{\text{et}} + k_L} \cdot \frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{diss}} + k_{\text{gr}}} \quad (3.5.5)$$

と、単純化される。

(3.5.5) 式の右辺第一項は、ジェミネート・ペアを生じる確率であり、右辺第二項はそれからフリー・キャリアに解離する確率である。前者の確率を向上させるには、電子移動反応速度論に基づいて電子移動反応を速くする方法を検討すれば良い。後者の確率においては、 $k_{diss}$  の内容が明確になっていないため、現時点では議論できないが、今後の課題としては、実験的にこれを定式化することが必要である。その他にも、 $k_{et}$ ,  $k_{et}$  の電界依存性など課題は多いが、これらを一つずつ解決することが、OPCを始めとする種々の有機デバイスの高効率化にとって必要不可欠であると考えられる。

## 参考文献

- 1) T. Kikitani, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* 89, 4752 (1985).

## 第四章 感光体デバイスにおける電荷発生

### 序

第二章で、アゾ顔料とCTMの界面で光キャリア発生することが明らかになり、全体のキャリア発生経路が把握できた。第三章では、キャリア発生の各素過程を詳細に検討した。一方、キャリア発生サイトであるCGL／CTL界面構造の分子レベルの解明は、その光電変換特性に及ぼす影響が計り知れない。本章では、OPCデバイス内の光キャリア発生に関する諸問題について工学的見地から検討を加えた。

### 4-1. CTMのCGLへのしみこみ現象

#### 4-1-1. 緒言

湿式塗工法は、OPCデバイスの工業的生産手段として最も広範に使用される方法<sup>1,2)</sup>であり、多種の高感度OPCの作製に実用化されている<sup>3-7)</sup>。アゾ顔料をCGLに用いた積層感光体においては、第2章で明らかにされたように、CGL／CTL界面で光キャリア発生を生ずることがその高感度発現の要因であると認識された。この界面における光キャリア発生の増感機構のエッセンスは、光励起されたCGMと基底状態のCTM間の光誘起電子移動反応によるものであることが第3章3節で明らかにされた。一方、第3章2節から、キャリア発生サイトであるCGL／CTL界面は二次元的でなく、CTL塗工時にCTMがCGLにしみこんで生ずる入り組んだ三次元的構造であることも強く示唆された (Fig. 4-1-1 参照)。本節では、実際

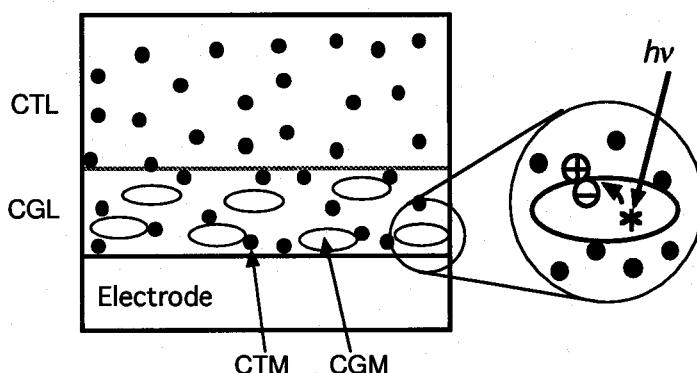


Fig. 4-1-1. Schematic representation of the photoinduced electron transfer at the azo pigment particle/CTM interface.

にアゾ顔料を用いた積層感光体デバイスにおけるキャリア発生サイトが形成される過程を現象論的に探り、かつ高感度の要因との関係を議論する。

#### 4 - 1 - 2 . 実験方法

本節に用いた Azo-FO と CTM の化学構造は第 2 章の Table 2-1 に示した通りである。感光体の作製は第 3 章 2 節に記した通りの方法で行った。蛍光消光測定用のサンプルは、第 3 章 3 節に準じ無蛍光石英ガラス上に形成した。CGL は、ポリビニルブチラールと Azo-FO が 4:10 wt. 比のシクロヘキサン分散液をディッピング法により製膜 ( $0.26 \mu m$ ) した。この CGL の上に、真空蒸着法にて  $0.1 \mu m$  膜厚の CTM 層を設けた。

量子効率の測定、各スペクトルの測定ならびに感光体の断面 TEM 写真観察は、第 2 章、第 3 章で行ったものと同じ方法にて測定した。

#### 4 - 1 - 3 . 結果と考察

##### A. CGM の PL スペクトル

Fig. 4-1-2 に、CGL 単層サンプルおよび CGL / 蒸着 CTM サンプルの CGL から

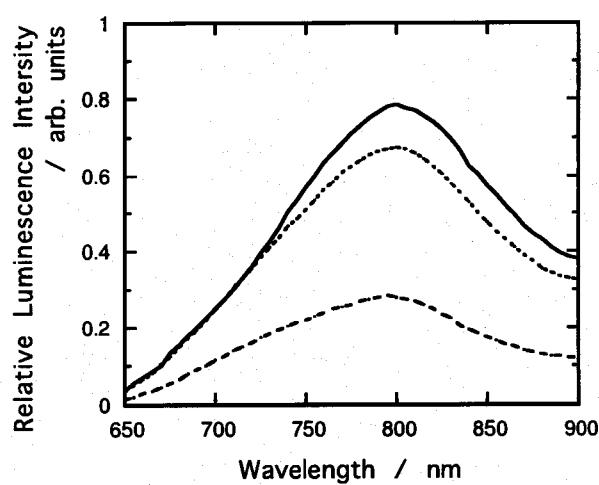


Fig. 4-1-2. The CGM PL spectra of the single CGL (solid curve), the CGL bareing evaporated CTM before (dotted curve) and after (dashed curve) exposure to THF vapor. Excitation light intensity was  $200 \mu W$  at  $488.1 \text{ nm}$ .

の PL スペクトルを示す。CGL 単層に比べ、CTM を真空蒸着法で積層したサンプルで PL 消光は起こっているが、消光量すなわち電子移動反応効率は小さい(図中の点線)。次いで、CGL / 蒸着 CTM サンプルを飽和濃度の THF 蒸気に数秒間暴露すると、PL 強度は大きく低下して(図中の破線)通常の積層感光体のそれと同程度になる。この結果は、真空蒸着法で CTM を設けることにより CGL / CTL 界面を厳密に二次元平面とした場合は、CGM と CTM の接触面積が小さくキャリア発生サイト数が比較的少ないが、これを溶剤蒸気処理することで CTM が CGL にしみ込み CGM に接する CTM 数が増し、キャリア発生サイトが CGL バルク中に三次元的に充分に形成されたためと考えられる。このことは、湿式塗工法で作製される積層感光体において、高分子と低分子 CTM からなる CTL を塗工する間に、多量の CTM が CGL にしみ込み高感度発現に関与することの重要性を意味している。

## B. CTL 形成による CGL 膜厚の膨張現象

ここでは、積層デバイスにおいて、CTL 形成時に CTM あるいは高分子がどのように CGL へしみ込むかを調べる。Fig. 4-1-3 に、CTM と高分子の比率を変えて CTL を形成した際の CGL 膜厚を TEM 写真から求めて示した。ポリカーボネート(PC)だけ塗工した場合でも CGL の厚さは多少は増しているが、低分子 CTM だけの場合は 3.5 倍にまで膨らんでいる。すなわち、ポリカーボネートも CTM も CGL にしみ込むことができるが、CTM の方がしみ込み易いことが分かる。Fig. 4-1-3 において、感光体の CGL の膜厚と CTL の組成との間に直線関係が認められるが、これは CTM とポリカーボネートのしみ込み量に加成則が成り立つことを意味している。この事実は、しみ込み現象が CGL の多孔性に基づく分子ふるいのような効果によるものではなく、CTM と樹脂が各自独立した推進力によって CGL にしみ込むことを表している。

材料により異なるしみ込み量は、次のように拡散で説明することができる。フィックの第一法則によれば、拡散速度  $S$  は次式で表される。

$$S = -D \cdot A_{cs} \left( \frac{dC}{dL} \right) \quad (4.1.1)$$

式中、 $D$  は拡散係数、 $A_{cs}$  は面積、 $(dC/dL)$  は質量濃度勾配を示す。さらに、拡散係数は経験的に (4.1.2) 式で与えられる<sup>8-11)</sup>。

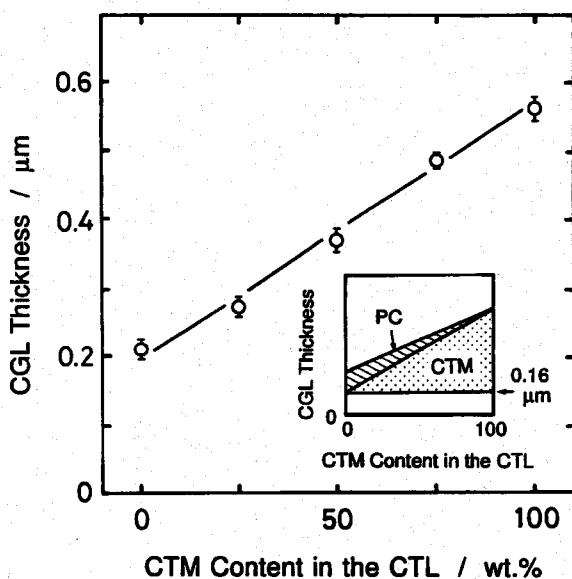


Fig. 4-1-3. Dependence of the CGL thickness on CTL composition for the layered photoreceptor. Thickness of the CGL (before CTL overcoatn) was 0.16  $\mu\text{m}$ . The inset shows an analysis of the penetration of the CTL components (CTM and PC) based on the additive law of diffusion.

$$D \propto M^{-a} \quad (4.1.2)$$

ここで、 $M$ は分子量、また  $a$ は溶質と溶媒の組合せにより決まる定数であり実験的に 0.5~0.6 の範囲にあると報告されている<sup>8-11)</sup>。

拡散に基づいたしみ込み量  $W$  は、(4.1.3) 式で与えられる。

$$W = \int_0^t |S| dt \quad (4.1.3)$$

ここに、 $t$  は塗膜の乾燥時間である。

CTM とポリカーボネート (PC) の濃度が同じとき、両者のしみ込み量の比は、(4.1.1) , (4.1.2) , (4.1.3) 式から、(4.1.4) 式で与えられる。

$$W_{\text{CTM}} / W_{\text{PC}} = (M_{\text{PC}} / M_{\text{CTM}})^a \quad (4.1.4)$$

$M_{\text{PC}}$  と  $M_{\text{CTM}}$  に各々 71000 (重量平均分子量) と 451 を代入し、 $a$  に 0.5 を選べば、 $W_{\text{CTM}} / W_{\text{PC}} = 12.5$  を得る。

一方、Fig. 4-1-3 で CTM および PC だけ塗工した際の各々の CGL 増加分に CGL の空隙率を 10 % とおき加味すると、CTM と PC のしみ込み量の比として 9.8 が得られる。拡散速度から予想されるしみ込み量の比は実験値にかなり近い値であり、しみ込み現象は CTL を湿式塗布してから乾燥するまでの間に拡散を推進力として生じたと説明できる。

### C. CTL 組成がキャリア発生効率に及ぼす影響

Fig. 4-1-4 に、CTL 組成を変えて作製した積層感光体の量子効率を電界に対して示す。CTL 中の CTM 含有量が多くなるとキャリア発生の量子効率も大きくなるが、CTM 含有量の大きなところでは量子効率の増加が飽和する傾向が見られる。一方、Fig. 4-1-3 の結果からは、CTL 中の CTM 含有量が多くなると、CTM の CGL へのしみ込み量は単純に増加する。以上を、まとめて Fig. 4-1-5 に示す。

CGM の基本単位は、一次粒子である。一方、光キャリア発生に関与する光誘起電子移動反応は二分子間の分子軌道のオーバーラップが必須である<sup>12)</sup>から、一次粒子表面に最も近づいた CTM が光キャリア発生サイトであると予測できる。CGL 中の CTM 量が増加すると、CGM 粒子表面のキャリア発生サイトは CTM が低濃度のうち增加するものの、粒子表面が CTM で覆われてしまうとキャリア発生サイトは増加しなくなると考えられる。Fig. 4-1-5 に示される量子効率の増加の飽和現象は、このような理由によるものと推定される。

### D. CGM / CTM 界面のキャリア発生サイト数

励起子は、CGM 一次粒子の短軸の半分 (50 Å) を拡散により移動できれば、実質的にキャリア発生サイトに到達できると考えられる。この距離はアモルファス有機材料において決して長いわけではないが、本感光体における光キャリア発生効率は 1 ではなく 0.5~0.6 である。従って、CGM 粒子表面の光キャリア発生サイト数は、光誘起電子移動反応が律速になる程は多くはないと考えられる。

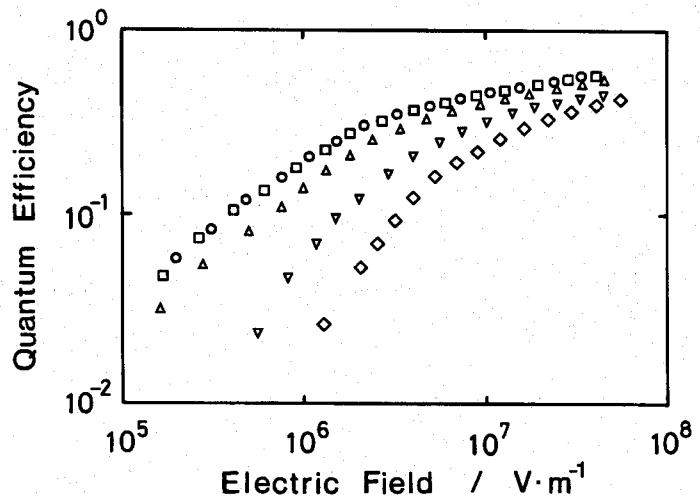


Fig. 4-1-4. Dependence of the quantum efficiency of the layered photoreceptor on CTL composition. CTM contents in the CTL were 80.0 (○), 61.5 (□), 41.2 (△), 23.1 (▽) and 16.7 (◇) wt. %. CTL thicknesses were about 22  $\mu\text{m}$ , CGL thickness before the CTL coating was 0.16  $\mu\text{m}$ , and illumination intensity was  $3.8 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

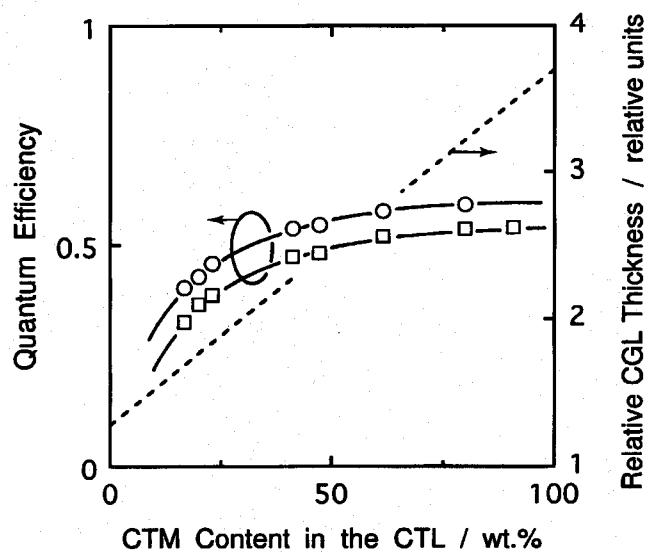


Fig. 4-1-5. Dependence of the quantum efficiency and relative CGL thickness on CTL composition for the layered photoreceptor. For quantum efficiencies, electric fields were at  $4 \times 10^7$  (○) and  $2 \times 10^7$  (□)  $\text{V m}^{-1}$ .

#### 4 - 1 - 4 . 結 論

CGL／CTL界面で高い光キャリア発生効率を示す有機感光体を例にとり、そのキャリア発生サイトを構造的観点から探り、高感度の要因との関係を調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) CTL塗工時にCTMおよびPCがCGL中へしみ込む現象は、拡散を推進力にしていると説明された。
- (2) 積層感光体のキャリア発生サイトは、CGLにしみ込んだCTM分子とCGM粒子との界面である。しみ込みによってキャリア発生サイトを形成したCTM分子数は、CTLに用いたCTM量が50 wt.%以上でほぼ飽和していると推定された。
- (3) CGM粒子中に生成した励起子は、一次粒子中を50 Å程拡散により移動すればキャリア発生サイトに到達できるから、CGLが厚くても光キャリア発生効率が変わらない結果は、CGL厚と無関係に一定である励起子拡散効率によると解釈された。

#### 参考文献

- 1) P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, *Organic Photoreceptors for Imaging Systems* (Marcel Dekker, 1993) Chap. 10.
- 2) 岩岡武彦, 有機系非銀塩感光材料 (学会出版センター, 1992) p. 61.
- 3) P. J. Melz, R. B. Champ, L. S. Chang, C. Chiou, G. S. Keller, L. C. Liclican, R. R. Neiman, M. D. Shattuck, W. J. Weiche, *Photogra. Sci. Eng.* 21, 73 (1977).
- 4) P. M. Borsenberger, A. Chowdry, D. C. Hoesterey, W. Mey, *J. Appl. Phys.* 49, 5555 (1978).
- 5) E. G. Schlosser, *J. Appl. Photogra. Eng.* 4, 118 (1978).
- 6) 大田, 電子写真学会誌, 25, 303 (1986).
- 7) S. Otsuka, T. Murayama, H. Nagasaka, *Proceedings of the 3rd International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies* (The Society for Imaging Science and Technology, 1986) p. 16.
- 8) A. F. Schick, S. J. Singer, *J. Phys. Coll. Chem.* 54, 1028 (1950).

- 9) H. Kobayashi, *J. Polym. Sci.* 39, 369 (1959) .
- 10) T. A. King, A. Knox, W. I. Lee, J. D. G. McAdam, *Polymer* 14, 151 (1973) .
- 11) W. Mandema, H. Zeldenrust, *Polymer* 18, 835 (1977) .
- 12) M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer* (Elsevier , 1988) Part A-D.

## 4-2. キャリア発生サイト (CGM／CTM 界面) の構造

### 4-2-1. 緒言

積層 OPC の CTL への分子分散ポリマー (MDP) の適用は、OPC 用材料の選択の多様性を著しく増しただけでなく、第一章で指摘したように CGL から CTL へのキャリア注入性も高効率化した。アゾ顔料を CGL に用いた積層 OPC の光キャリア発生は、CGL／CTL 界面で生ずるため、キャリア発生と同時にキャリア注入も生じている。

このような extrinsic 光キャリア発生機構<sup>1)</sup> は、マーカス理論に基づく光誘起電子移動であること、キャリア発生サイトは分子レベルのアゾ顔料粒子／CTM 分子界面であること等が明らかになった。さらにその界面は、CTM 分子を含む MDP の塗工時に CTM がアゾ顔料分散層へしみ込んで形成されることも分かった。

本節では、積層感光体デバイスにおいて、CTL の湿式塗工によるしみ込みの結果現れた CGM 粒子／CTM 分子界面の構造をマイクロスコピックな観点から、光誘起電子移動に基づいた速度論的解析結果より論ずる。

### 4-2-2. 実験方法

フルオレノン・ビスマスアゾ顔料 (Azo-FO) とポリビニルブチラール (PVB) を 10:4 wt. 比で含む THF 分散液を作製し、この分散液に任意量の CTM を混入し溶解させ塗工液とした。これを用い、石英基板上にディッピング法で CTM を含有した CGL 単層を設けた。この単層サンプルは、583 nm における CGM の吸光度が、1.0 になるよう製膜した。このサンプルの CGM の蛍光強度 (PL) を、励起光源に He-Ne レーザーを用い第 3 章 3 節と同様、定常状態法で測定した。

### 4-2-3. 結果と考察

#### A. キャリア発生サイトのキャラクタリゼーション

Fig. 4-2-1 に CTM をドープした CGL 単層サンプルの CGM の PL スペクトルを示す。CTM 添加量增加に伴い、CGM の PL 強度の減少が観測される。この PL 消光現象は、エネルギー移動型の消光ではなく、電子移動型の消光であることが第 3

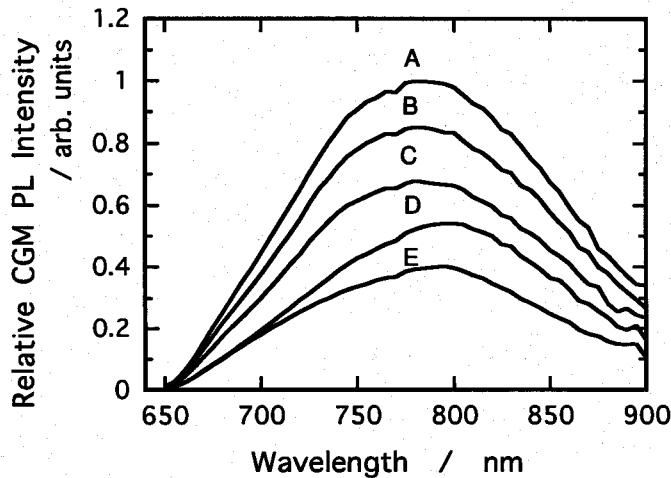


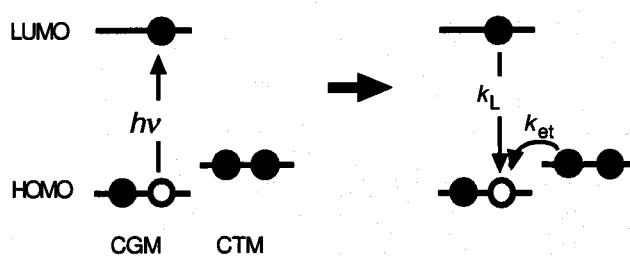
Fig. 4-2-1. Photoluminescence spectra of the AzO-FO-based layers doped with CTM as a function of CTM doping quantity. CTM contents in the layers were A : 0, B : 1.4, C : 6.7, D : 36.4, and E : 68.2 wt %. Excitation light intensity is 1.4 mW at 632.8 nm.

章3節で明らかにされた。このときの電子移動反応効率 $\phi_{et}$ は、励起光強度が一定の条件下において、

$$\phi_{et} = 1 - I_{GT} / I_G \quad (4.2.1)$$

で与えられる。ただし、 $I_G$ はCTMを含まないCGL単層のPL強度、 $I_{GT}$ はCTMを混入したCGLのPL強度である。

一方、電子移動(消光)反応は、光励起CGMの失活反応との競争反応である。



従って、 $\phi_{et}$  は、

$$\phi_{et} = \frac{k_{et}[T][G_1^*]}{k_L[G_1^*] + k_{et}[T][G_1^*]} \quad (4.2.2)$$

で表される。式中、 $k_{et}$  と  $k_L$  は、各々電子移動速度定数と失活反応速度定数の総和であり、 $[T]$  と  $[G_1^*]$  は、各々電子移動に関与する CTM 濃度と光励起 CGM 濃度である。 $(4.2.2)$  式は、Stern-Volmer 型の次式に書き改められる。

$$\phi_{et}^{-1} = 1 + \frac{k_L}{k_{et}} \cdot \frac{1}{[T]} \quad (4.2.3)$$

次に、 $(4.2.3)$  式の電子移動に関与する CTM 濃度  $[T]$  の取り扱いを検討する。CTM をドープした CGL 単層サンプルは、CTM と PVB からなる均一組成と、CGM 粒子とが相分離した形態であると仮定できる。従って、反応種としての CTM 濃度は、この分子分散ポリマー相における CTM 濃度を考えればよい。

CTL に代表されるアモルファス分子分散ポリマーでは、CTM 濃度に関するパラメーターとして平均 CTM 間距離  $R$  が導入され、とりわけキャリアー輸送の研究において多大な成果があげられている<sup>2,3)</sup>。

$$R = (M / N_A \rho x)^{1/3} \quad (4.2.4)$$

式中、 $M$  は CTM のモル重量、 $N_A$  はアボガドロ数、 $\rho$  は比重、 $x$  は CTM 含有率である。

ここで、 $(4.2.3)$  式の  $[T]$  の取り扱いについて、二つの極端なケースを想定する。一つは、CGM 粒子に最接近した CTM 分子だけが反応に関与できる場合であり、このときの  $[T]$  は界面濃度に相当しその代用値として  $R^2$  が用いられる。いま一つは、CGM 粒子との距離に無関係に CTM 分子が反応に関与する場合であり、このときの  $[T]$  はバルク濃度を意味しその代用値として  $R^3$  が用いられる。

Fig. 4-2-1 の CTM による濃度消光の結果を  $(4.2.3)$  式で整理し、 $\phi_{et}$  の逆数を界面濃度の逆数  $R^2$  に対してプロットすると、Fig. 4-2-2 に示すように  $(0, 1)$  を通る直線に乘り、これは  $(4.2.3)$  式を再現している。他方、 $R^2$  の代わりに  $R^3$  を用いてプロットすると、Fig. 4-2-3 に示すようにプロットの直線性が低下するでなく  $(0, 1)$  も通過しない。以上より光キャリア発生は、模式的に Fig. 4-2-4 で表さ

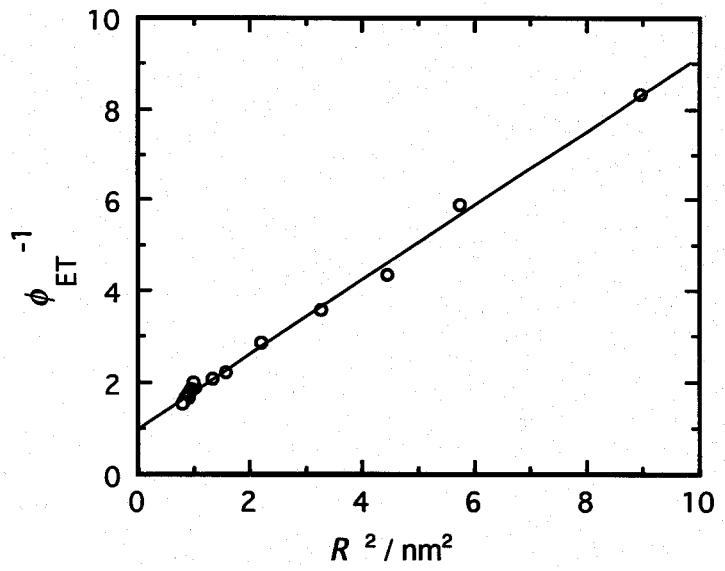


Fig. 4-2-2. Reciprocal electron-transfer efficiency versus the square of the intermolecular distance of the CTMs.

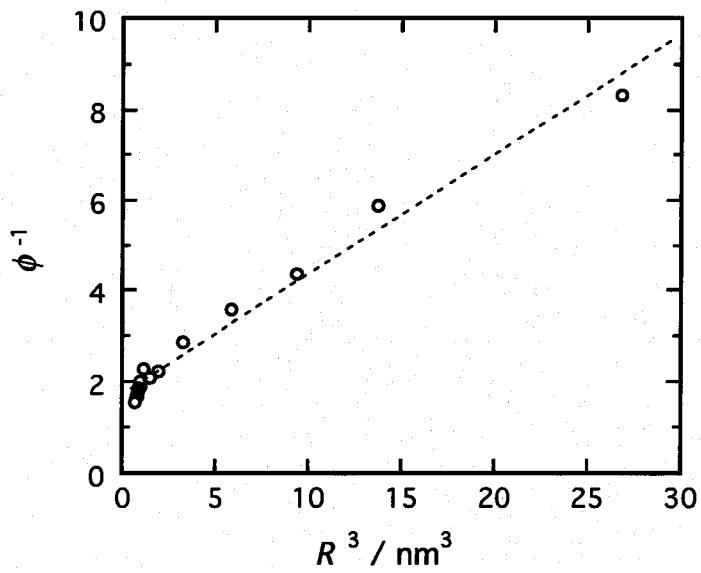


Fig. 4-2-3. Reciprocal electron-transfer efficiency versus the cubic of the intermolecular distance of the CTMs.

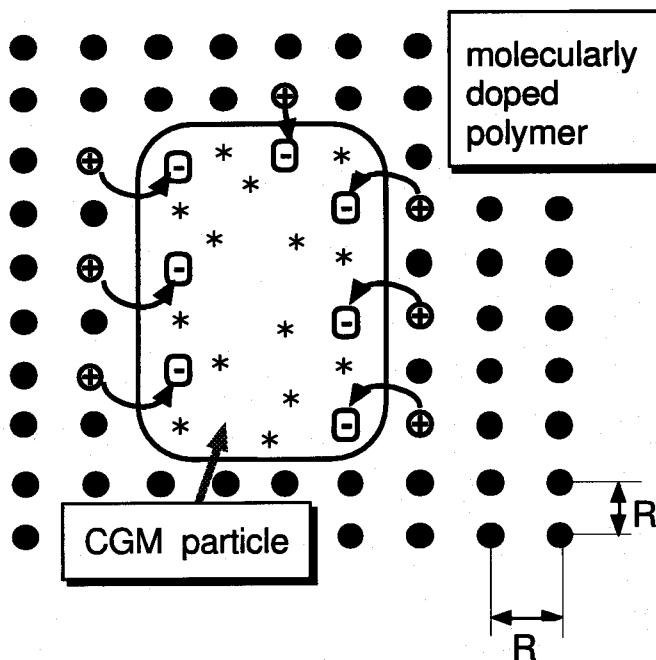


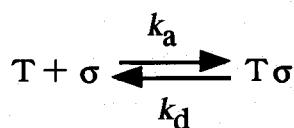
Fig. 4-2-4. Schematic representation of the photocarrier generation site at the CGM/CTM interface.

れるように、CGM としみ込みの結果 CGM 粒子表面に最接近した CTM 分子の間で生ずることが分かる。

次に、CGM 粒子表面に最接近した CTM 分子は、どのような形態で存在しているかを考える。

### B. CTM 分子の CGM 粒子への吸着の可能性

まず、アゾ顔料粒子/CTM 分子界面における反応種としての CTM にラングミュラー型の吸着<sup>4,5)</sup>を仮定する。



ただし、T は CTM 分子、 $\sigma$  はアゾ顔料粒子上の吸着サイトを表し、 $k_a$  は吸着の速度定数、 $k_d$  は脱着の速度定数を表す。すると、吸着等温式は次で与えられる。

$$k_a C_{\text{CTM}} = \theta (k_a C_{\text{CTM}} + k_d) \quad (4.2.5)$$

式中、 $\theta$  は被覆率、また  $C_{\text{CTM}}$  は分子分散ポリマー相中の CTM バルク濃度を表し、 $R^3$  で代用できる。電子移動反応種としての CTM に吸着を仮定すると光誘起電子

移動反応速度  $v_{\text{et}}$  は、

$$v_{\text{et}} = k_{\text{et}} \theta [G_1^*] \quad (4.2.6)$$

で与えられる。式中、 $k_{\text{et}}$  は単位面積当たりの全吸着座数を掛けた電子移動反応速度定数である。

この状況下では、電子移動効率  $\phi_{\text{et}}$  は次式で表される。

$$\phi_{\text{et}} = \frac{v_{\text{et}}}{k_L [G_1^*] + v_{\text{et}}} \quad (4.2.7)$$

ここに、 $k_L$  は光励起アゾ顔料の失活反応速度定数の総和である。(4.2.7) 式は、(4.2.5), (4.2.6) 式を用いて次のように書き直せる。

$$\phi_{\text{et}}^{-1} = 1 + \frac{k_L}{k_{\text{et}}} + \frac{k_L}{k_{\text{et}} K} \cdot \frac{1}{C_{\text{CTM}}} \quad (4.2.8)$$

ただし、 $K$  は  $k_a/k_d$  である。(4.2.8) 式に基づき、Fig. 4-2-3 を今一度見直すと、プロットの直線性が Fig. 4-2-2 に比べて劣っており、MDP相中の CTM 濃度を推進力として吸着した CTM が電子移動反応の反応種とする仮定は否定されるべきと考えられる。

一方、Azo-FO 分散膜に CTM だけを THF 溶液から塗工してしみ込ませたサンプルを CTM を含まない THF に浸漬すると、CTM が完全に洗い流されることがスペクトル測定より確認された。このことから、少なくとも CTM は Azo-FO 粒子上に強吸着していないことが分かる（吸着しても極めて弱い吸着）。また、Fig. 4-2-1 の測定に用いたサンプルの塗工後の乾燥温度を室温～130°C の間で変えて、蛍光消光量（電子移動反応効率）が変わらない結果を予備的実験により得た。このことは、CTM 吸着（および脱着）が熱的活性化エネルギーを伴わないことを表し、従つて吸着は否定される。

以上の考察から、外因的な光誘起電子移動に関与する CTM 分子は、分子分散ポリマー相にランダムに存在する CTM のうち、特にアゾ顔料粒子との吸着による相互作用は持たないが、アゾ顔料と電子雲のオーバーラップ<sup>⑥</sup> を生ずる程度に接近したものであることが分かる。この結果は、銀塩写真で用いられるハロゲン化銀グレインと吸着色素間で生ずる固体系の光誘起電子移動<sup>⑦⑧</sup>との比較において興味

深い。

### C. 光誘起電子移動反応の adiabaticity

最接近した CGM と CTM が反応種であることが分かり、かつ、反応種は吸着していないことが分かった。そこで次に、電子移動反応が断熱的 (adiabatic) であるか非断熱的 (nonadiabatic) であるかを調べる。これは電子移動の速度定数が、反応分子間の距離 ( $R_{GT}$ ) に依存しないか依存するかで調べることができる。非断熱の場合、反応速度定数  $k_{et}$  は次式で表せる<sup>9)</sup>。

$$k_{et} = k'_0 \exp (-a R_{GT}) \quad (4.2.9)$$

式中、 $k'_0$  は頻度因子、 $a$  は正の定数である。本実験系における反応分子間距離  $R_{GT}$  は、

$$R_{GT} = R_G + bR \quad (4.2.10)$$

と表される。ここに、 $R_G$  は CGM に起因する距離であり、 $bR$  は CTM に起因する距離である（理想的な系では、 $b=0.5$  である）。

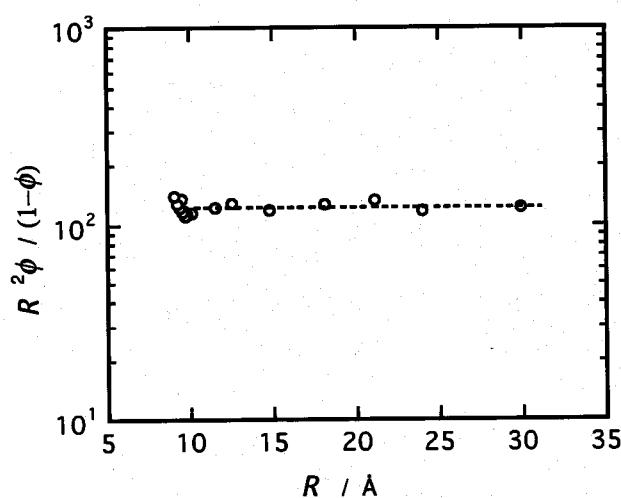


Fig. 4-2-5.  $R^2 \phi / (1 - \phi)$  versus  $R$ . Plots are obtained from the results shown in Fig. 4-2-2.

(4.2.9), (4.2.10) 式を (4.2.3) 式に代入しあつ [T] の代用値として  $R^2$  を選べば、

$$R^2 \cdot \frac{\phi_{\text{et}}}{1-\phi_{\text{et}}} = A_0 \cdot \exp(-a \cdot b \cdot R) \quad (4.2.11)$$

を得る。ただし、 $A_0$  は定数である。

Fig. 4-2-5 には、 $\log_{10} [R^2 \phi_{\text{et}} / (1 - \phi_{\text{et}})]$  対  $R$  のプロットを示すが、傾きは 0 である。すなわち、反応速度定数の二分子間距離 ( $R_{\text{GT}}$ ) 依存はなく、反応は断熱的に生じていることが分かる。このことは、二分子間の分子軌道のオーバーラップが比較的大きいことを示唆しており、 $\pi$  電子雲の広がりが大きいようすがうかがえる。なお、実際の OPC デバイスの CGL 中の光誘起電子移動に関する CGM-CTM 間距離は、およそ 11 Å と見積もられる。

#### 4 - 2 - 4 . 結論

Extrinsic な光キャリア発生を示す積層有機感光体の CGL / CTL 界面の構造を調べた。しみこみの結果現れた CGM 粒子 / CTM 分子界面の構造を解析した結果、キャリア発生サイトとして作用するのは CGM 粒子に最接近した CTM 分子であることが明らかになった。反応種である CTM 分子は、CGM 粒子に吸着していないと考えられ、さらに光キャリア発生に関する光誘起電子移動反応は、断熱的であることも分かった。

#### 参考文献

- 1) Z. D. Popovic, *Proceedings of the 9th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies/Japan Hardcopy '93*, (The Society for Imaging Science and Technology and The Society of Electrophotography of Japan, 1993) p. 591.
- 2) M. Stolka, J. F. Yanus, D. M. Pai, *J. Phys. Chem.* 88, 4707 (1984).

- 3) J. X. Mack, L. B. Schein, A. Peled, *Phys. Rev. B* 39, 7500 (1989) .
- 4) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221 (1916) .
- 5) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361 (1918) .
- 6) M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer* (Elsevier , 1988) Part A-D.
- 7) T. Tani, T. Suzumoto, K. Ohzeki, *J. Phys. Chem.* 94, 1298 (1990) .
- 8) T. Tani, T. Suzumoto, K. Kemnitz, K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.* 96, 2778 (1992) .
- 9) T. Kakitani, *Dynamics and Mechanisms of Photoinduced Electron Transfer and Related Phenomena* (North-Holland, 1992) p. 71.

## 4-3. アゾ顔料/ポリシラン積層感光体の光キャリア発生に関する応用研究

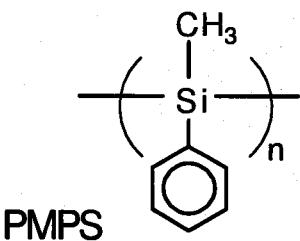
### 4-3-1. 緒言

ポリシランは、 $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  オーダーの高移動度<sup>1,2)</sup> を有する電荷輸送材料として注目を集めており、実際に種々の積層OPCにCTLとして適用されている<sup>2,4)</sup>。ところが、ポリメチルフェニルシラン (PMPS) をCTLに用いた積層OPCの光感度は、ある種のCGMに対して著しく低いことが報告されている<sup>5,6)</sup>。

前章までに、アゾ顔料をCGLに用いた積層OPCにおける一連の光キャリア発生機構の研究から、光キャリア発生がCGL/CTL界面で生じること、その界面は従来予想されていた二次元平面でなく、CTL塗工時にCTMがCGLへ混入して形成される分子オーダーの接触の集合体であること等が明らかとなった。

一方、本章第1節で、分子分散ポリマー (MDP) を用いた積層OPCにおいて、CTMが多量にCGLにしみ込み、その結果CGMとCTMの接触量が増加し、高い光キャリア発生効率を発現していることを見出した。同時に、ポリカーボネート (PC) は低分子CTMほど多量にはしみ込まないことも分かった。以上の結果から、アゾ顔料をCGLに、ポリシランをCTLに用いた場合、高分子ポリシランはCGLにしみ込まず、従って extrinsic 型の積層OPCは低感度であると直観される。

本節では、CGMにAzo-FOを用いCTLにPMPSを用いた積層デバイスにおいて、CGMとポリシランの間で光キャリアを生成しないかどうかを確かめ、積層OPCのキャリア発生効率向上をめざす。



### 4-3-2. 実験方法

本節の実験に用いたAzo-FOと低分子CTMの化学構造は第2章に示した通りであり、またPMPSは重量平均分子量30000のものを用いた。感光体の作製方法は以下に示す通りである。まず、CGMとポリビニルブチラール (PVB) が10:4 wt. 比よりなるCGLを第3章2節と同様にAl電極を有するポリエステルフィルム上にローラーコート法で厚さ0.16 μmで形成した。この上に、PMPSを含むトルエ

ン溶液ないし比較のために CTM とビスフェノール A タイプ・ポリカーボネート(重量平均分子量 71000) を含む THF 溶液を、ブレード塗工して厚さ約  $10 \mu\text{m}$  の CTL を設け、積層 OPC を作製した。特に断らない限り、分子分散ポリマー CTL の組成は CTM : 高分子 = 1 : 1 wt. 比である。蛍光消光測定用のサンプルは、前節の方法と同様に作製した。

量子効率の測定、各スペクトルの測定、IP の測定ならびに感光体の断面 TEM 写真観察は、第 2 章、第 3 章で行ったものと同じ方法にて行った。

#### 4 - 3 - 3 . 結果と考察

##### A. Azo-FO / PMPS 積層感光体の量子効率

Fig. 4-3-1 に、Azo-FO / PMPS 積層感光体の xerographic 量子効率を、CGL 単層および分子分散ポリマー CTL からなる積層 OPC と比較して示す。Fig. 4-3-1において、Azo-FO / PMPS 積層感光体の量子効率は、CGL 単層より幾分大きく多少は増感されているものの、分子分散ポリマー CTL からなる感光体と比べると数分の一程度でしかない。実験に使用した CGM と CTM の IP は、Azo-FO が 5.86 eV、低分子 CTM が 5.39 eV、PMPS が 5.62 eV である。単純にエネルギー・ギャップだけを比較すると、Azo-FO / 低分子 CTM の方が Azo-FO / PMPS より大きく、電子移動反応に有利であるように思われる。しかし、第 3 章 3 節で検討したように、エネルギー・ギャップが 0.2 eV 程で電子移動効率は最大になり、従って、後者の電子移動が不利であるとは考えられない。

Fig. 4-3-2 には、Azo-FO / PMPS 積層感光体の CGL と CTL に各々低分子 CTM を混入させた (Azo-FO : CTM = 1 : 1 or PMPS : CTM = 1 : 1) 場合の量子効率を示す。いずれの場合も、CGL あるいは CTL に低分子 CTM を混入しないときと (Fig. 4-3-1 の □ のプロット) 比べて、感度が大幅に向上了している。

以上の結果は、「しみ込みモデル」によれば、次のように説明できる。Fig. 4-3-1 で Azo-FO / PMPS 積層感光体の感度が低い理由は、高分子である PMPS が CTL へ浸透しにくく、両者が CGL / CTL 界面の狭い二次元的領域でしか接触できないことに起因すると考えられる。一方、Fig. 4-3-2 に示される CTL の PMPS に低分子 CTM を添加した CTL を有する積層感光体の量子効率が高い理由は、通常の分子分散ポリマー CTL の場合と同様に低分子 CTM が CGL に多量にしみ込むこと

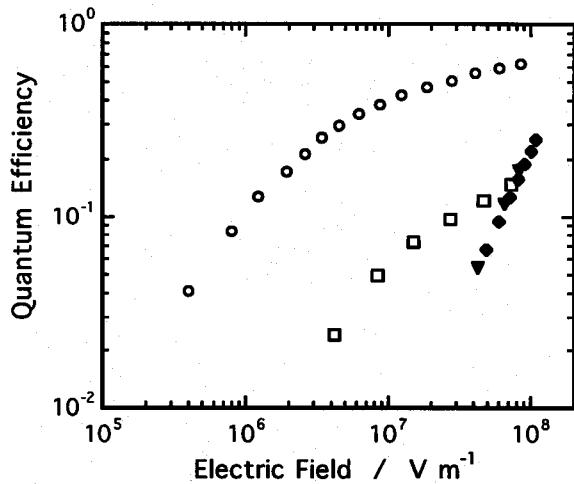


Fig. 4-3-1. The electric field dependence of the quantum efficiencies for the layered photoreceptors and the single CGLs. For layered photoreceptors, CGL thickness was  $0.16 \mu\text{m}$ , PMPS-based-CTL thickness was  $8.8 \mu\text{m}$  ( $\square$ ) , CTM doped PC-based-CTL thickness was  $10.3 \mu\text{m}$  ( $\circ$ ) , and illumination intensity at  $580 \text{ nm}$  was  $5.8 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . For single CGL ( $\blacktriangledown$  ,  $\blacklozenge$ ) , experimental conditions are detailed in the caption of Fig. 2-4.

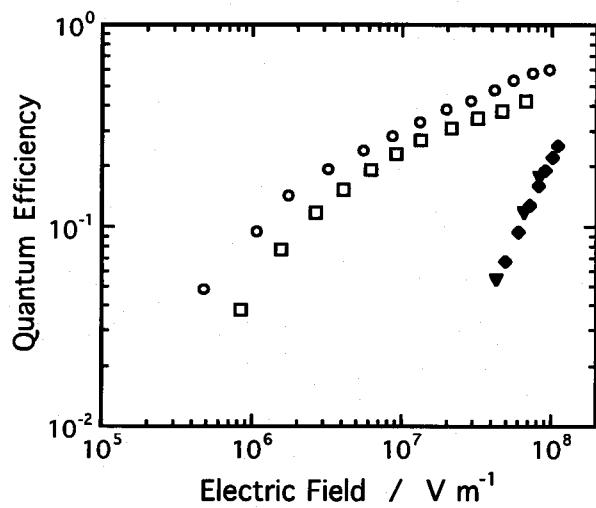


Fig. 4-3-2. The electric field dependence of the quantum efficiencies for the CTM-doped Azo-FO/PMPS layered photoreceptors. Open circles ( $\circ$ ) were obtained by the photoreceptor containing the CTM in the PMPS-based CTL ( $8.8 \mu\text{m}$ ) with  $0.16 \mu\text{m}$ -thick CGL, and open squares ( $\square$ ) were obtained by the photoreceptor containing the CTM in the CGL ( $0.27 \mu\text{m}$ ) with  $14.4 \mu\text{m}$ -thick CTL (PMPS) . Illumination intensity at  $580 \text{ nm}$  was  $5.8 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . For single CGL ( $\blacktriangledown$  ,  $\blacklozenge$ ) , experimental conditions are detailed in the caption of Fig. 2-4.

によると考えられる。また、CGLに低分子CTMをあらかじめ混入した感光体が高感度である理由もCGL中のCGMとCTMの接触量の多さで説明できる。CGLに低分子CTMを添加した感光体の量子効率は、CTLに用いたときの値よりも小さいが、これはCGLに添加した低分子CTMがCTL(PMPS)塗工時にCTL側へ「しみ出し」てしまい、実質的なキャリア発生サイト数が減少したためと考えられる。

次に、Fig. 4-3-3にAzo-FO / PMPS積層感光体のCGLにPMPSをCGMに対し1:1 wt.比で添加した場合の量子効率を示す。低分子CTMを用いなくても低分子CTMを用いた感光体と比較して遜色のない高感度が得られる。この結果から、Azo-FOとPMPSの間でも、Azo-FOと低分子CTMの間と同様に、extrinsicなキャリア発生を生じることが明らかになり、これまで報告されていた低感度はextrinsicメカニズムに起因するCTMのしみ込み現象の少なさで説明できる。

## B. 高分子CTMのCGLへのしみ込み

Al電極を有するポリエステル・フィルム上に、ローラー・コート法で均一なCGL(0.155 μm)を設けた。このCGL上に各CTLを湿式塗布・乾燥した後のCGL

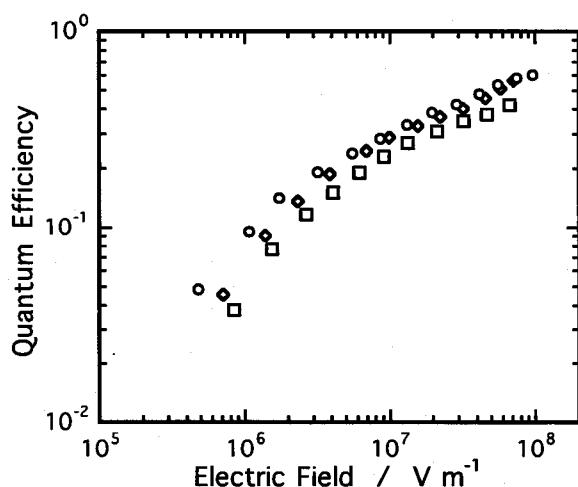


Fig. 4-3-3. The electric field dependence of the quantum efficiencies for the Azo-FO/PMPS layered photoreceptors. Diamonds ( $\diamond$ ) were obtained by the photoreceptor containing Azo-FO and PMPS in the CGL (0.21  $\mu\text{m}$ ) in combination with 11.2  $\mu\text{m}$ -thick CTL (PMPS). Illumination intensity at 580 nm was  $5.8 \times 10^{15} \text{ photons s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . The other symbols (○, □) are the same data shown in Fig. 4-3-2.

膜厚を、透過型電子顕微鏡 (TEM) による断面写真から測定した。ただし、膜厚は断面写真の CGL 面積から換算した平均膜厚である。結果を Table 4-3-1 に示すが、PMPS ( $M_w=30000$ ) は、ポリカーボネート (PC) 単独と同程度に CGL へしみこんでいることが分かる。

Table 4-3-1. CGL thicknesses and quantum efficiencies of layered photoreceptors.

CTL (約 10 $\mu\text{m}$ )	CGL膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	CGL厚增加比	$\phi$ (at $5 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$ )
CGMのみ	0.155	1.00	—
CTM:PC = 1:1	0.287	1.86	0.57
CTM:PMPS = 1:1	0.324	2.09	0.51
PMPS	0.224	1.45	0.13
PC	0.231	1.50	—

PMPS 単独の CTL の場合、ある程度しみこんでいるにもかかわらず、量子効率 ( $\phi$ ) は比較的小さい。この結果によれば、低分子 CTM が CGL にしみ込むとき、CTM は Azo-FO 粒子に対して自由な配置 (position) をとることができると予想されるが、高分子 PMPS がしみ込むと、高分子の立体効果によって PMPS は Azo-FO 粒子に対して自由に接することができず、実質的に有効なキャリア発生サイトは十分に形成されないと推定される。

### C. Azo-FO の蛍光消光

ガラス基板上に CGL 単層 (Azo-FO : PVB=1:1)、さらに PMPS 3  $\mu\text{m}$  を積層したもの、および Azo-FO : PMPS = 1:1 混合単層膜を形成した。各サンプルの 633 nm 光励起に対し、800 nm における Azo-FO のフォトルミネッセンス (PL) 強度を測定した。

結果を Fig. 4-3-4 に示すが、PL 強度はサンプルの 633 nm における吸光度に対してプロットした。吸光度が、0.4 以下の範囲でかなり良好な直線関係が認められ

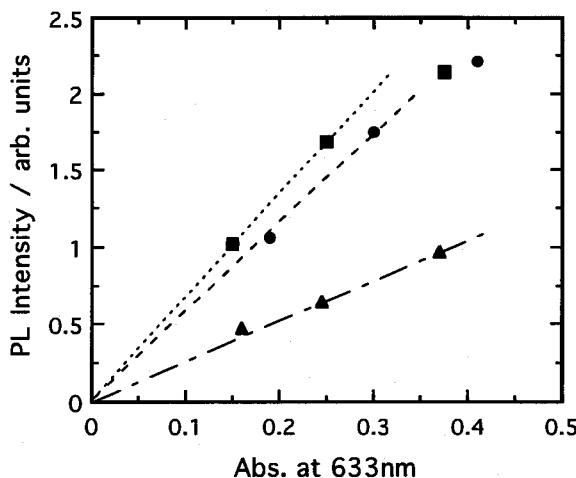


Fig. 4-3-4. Photoluminescence intensities versus absorbance of the Azo-FO single layer (■), the layered Azo-FO/PMPS (●), and the single Azo-FO containing PMPS (▲) at 633 nm.

ており、(3.3.1) 式を用いて電子移動反応効率を求める。ただし、 $I$  は図中の直線の傾きを用いた。 $\phi_{et}$  は、Azo-FO / PMPS 積層で 0.062、また P226 と PMPS の混合単層で 0.547 である。この結果から、高分子 PMPS のしみ込みに依存するキャリア発生サイト形成は効果的でないことが分かる。

#### D. CGL 中の樹脂量の影響

次に、CGL に用いたバインダー樹脂 PVB が高分子 CTL に及ぼす影響について調べる。CGL における Azo-FO : PVB 比を、1 : 1, 1 : 0.4, 1 : 0 の三水準とり、CGL を形成した。この上に分子分散ポリマー CTL および PMPS 単独の CTL を設け、各積層 OPC の量子効率を測定した。

Fig. 4-3-5 は、CTL が CTM と PC からなる場合 (MDP) の結果であり、CGL 中の PVB 含有量が多くなっても、量子効率の低下の程度は著しくはない。一方、Fig. 4-3-6 は、CTL が PMPS だけの結果であり、CGL 中の PVB 含有量が多くなると、感光体の量子効率が著しく低下する。

これらの結果から、CGL に用いた PVB は Azo-FO と CTM の接触に対して阻害

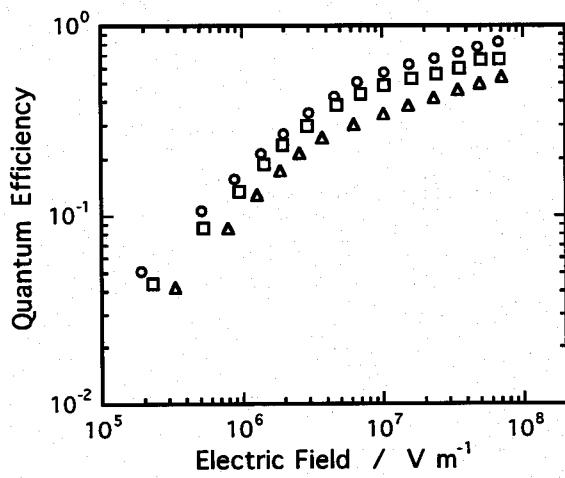


Fig. 4-3-5. The electric field dependence of the quantum efficiencies for the layered photoreceptors. The weight ratio of Azo-FO : PVB in the CGLs were 1:0 (○), 1:0.4 (□), 1:1 (△), and CTL was comprised of CTM and PC. CGL thicknesses were 0.10 μm, 0.12 μm, 0.19 μm, respectively, and CTL thickness was 10.5 μm. Illumination intensity at 580 nm was  $5.6 \times 10^{15}$  photons s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>.

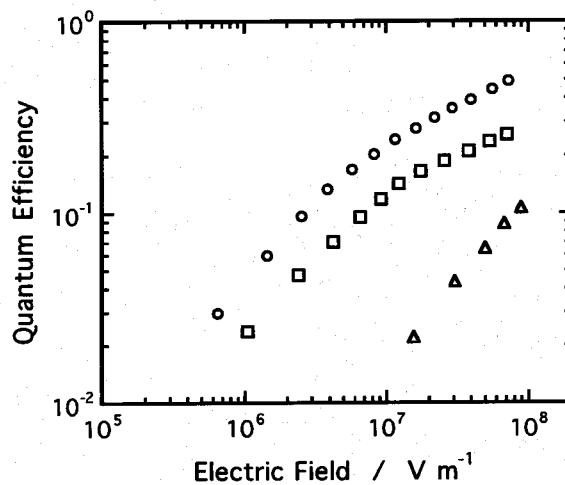


Fig. 4-3-6. The electric field dependence of the quantum efficiencies for the layered photoreceptors. CTL was 11.0 μm-thick PMPS, and other conditions are the same as in Fig. 4-3-5.

因子として働くことが分かる。低分子CTMを用いた分子分散ポリマーでは、CTMは比較的自由度を持ってAzo-FOと接することができるが、高分子PMPSの場合は、Azo-FOとの接触が著しく制約を受けていると考えられる。これは、上述したようにPMPSは高分子の持つ立体効果によって接触の自由度が低下することに起因すると推定される。

#### 4 - 3 - 4 . 結論

アゾ顔料を有する電荷発生層(CGL)と高分子CTM(PMPS)で構成される積層OPCの光キャリア発生について検討した結果、単純な積層構成では高感度は発現されなかつたが、Azo-FOとPMPSを混合しCGMとCTMの接触を増やすことで初めて高効率で光キャリアを生成することが見出され、CTMしみ込みによる分子レベルのCGM/CTM界面(キャリア発生サイト)の形成が高感度OPCに不可欠であることが傍証された。

#### 参考文献

- 1) J. Pfleger, I. Kmínek, S. Nespurek, *IEEE Trans. Electrical Insulation* 27, 856 (1992).
- 2) M. Stolka, H.-J. Yuh, K. Mcgrane, D. M. Pai, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 25, 823 (1987).
- 3) K. Yokoyama, M. Yokoyama, *Chem. Lett.* 1005 (1989).
- 4) T. Enokida, R. Hirohashi, R. Kurata, *J. Appl. Phys.* 70, 3242 (1991).
- 5) 横山, 野津, 横山, 電子写真学会誌, 29, 138 (1990).
- 6) 竹内, 玉城, Japan Hardcopy '91 論文集(電子写真学会, 1991) p. 309.

## 第五章 総 括

光導電体としての有機材料の研究開発は、多様なデバイス応用が期待されるところから、工学分野では重要な位置にある。情報分野に展開した電子写真用有機感光体 (OPC) は、感度特性面で無機感光体と同等レベルに達したが、高感度 OPC が高電界下で発現する高い光電変換効率は、分子レベルでの機構解明がほとんどなされてこなかった。

本研究は、OPC の基礎物性と実用特性の乖離を踏まえて、実用化されている高感度感光体の中でも報告例が全くないアゾ顔料を電荷発生材に用いた積層感光体をとりあげ、その光キャリア発生機構について、感度設計指針の提出を目的として検討したものである。その結果、光キャリアはアゾ顔料と電荷輸送層に使用した電荷輸送分子 (CTM) との間で extrinsic に発生し、その中心反応は分子レベルの光誘起電子移動反応であることが明らかになった。さらに、積層デバイスのマイクロスコピック構造において、アゾ顔料と CTM 分子の接触がキャリア発生効率に大きく影響していることが明らかになった。

本章では、この研究の主要な結果をまとめるとともに、今後の課題を含む本研究全体の総括を述べる。

### 5-1. 第一章から第四章の総括

第1章「緒論」では、本論文の主題であるアゾ顔料を CGM として含む積層感光体の光キャリア発生機構を選定した理由について述べた。また、光キャリア発生機構を研究するに先立ち、これまでに報告してきた有機材料におけるメカニズムを独自の視点からまとめて整理を行った。

第2章「アゾ顔料におけるキャリア発生増感現象」では、CGL にアゾ顔料を用いた複数の積層感光体について光キャリア発生効率を厳密に測定した結果、CGL 単層のキャリア発生効率が同じ CGL を有する積層感光体のそれよりはるかに低い事実をつきとめた。このことから、アゾ顔料は CTL によって増感されており CGL / CTL 界面でキャリア発生することも明らかになった。比較のため、単体で比較的高いキャリア発生効率を示す無金属フタロシアニンについても同様な実験を

行った結果、アゾ顔料系で観測されたCTMによる増感現象は認められなかった。さらに、アゾ顔料系の実験結果をもとに積層感光体の光キャリア発生経路を推定し、素反応に分解したモデルを提案した。

第3章「キャリア発生過程」では、提案されたキャリア発生経路に基づき各素反応について検証・解析を行った。第3章1節では、アゾ顔料の励起子状態を調べた結果、フレンケル励起子と CT-nature 励起子に分類できることを見いだし、両者が関与するキャリア発生は微妙に異なる事実を見いだした。第3章2節では、アゾ顔料の励起子がキャリア発生サイトすなわち CGL / CTL 界面に移動する励起子拡散過程について調べたところ、当初予想し得なかった CGL に CTM がしみ込む事実を見いだした。励起子は、およそ 50 Å 移動すればキャリア発生サイトに到達でき、この過程は律速でないことが明らかになった。第3章3節では、CGM-CTM 間の電子移動反応を、アゾ顔料の CTM による蛍光消光実験・マーカス理論を適用して解析し、この反応が基底状態の CTM の HOMO レベルから光励起 CGM の HOMO レベルへの光誘起電子移動反応であることを明らかにした。第3章4節では、光誘起電子移動により生成したジェミネート・ペアがフリー・キャリアに解離する過程を調べた。その結果、CGM集合体が解離過程に大きく作用していることが明らかになり、ジェミネート・ペアの緩和過程が示唆された。第3章5節では、以上の知見をもとに、全キャリア発生効率を反応速度式により定式化し、感光体の高感度化指針を得た。

第4章「感光体デバイスにおける電荷発生」では、OPCデバイス内の実際の光キャリア発生に関する諸現象について検討を加えた。第4章1節では、第3章2節で発見された CTM の CGL へのしみこみ現象を解析し、拡散現象に基づいて説明した。第4章2節では、CTM しみこみの結果現れた CGL 内の分子レベルのキャリア発生サイトの構造を、電子移動速度論に基づいて解析した。その結果、光誘起電子移動は最接近した CGM と CTM の間で起こること、CTM は CGM 粒子に吸着していないこと、電子移動は断熱的に生ずることなどが分かった。第4章3節では、アゾ顔料 / ポリメチルフェニルシラン積層感光体のキャリア発生について、その低感度要因を前節までに明らかにされた CTM のしみこみ現象とキャリア発生サイトの構造から分析し、積層感光体のキャリア発生効率向上をめざした。

## 5-2. 本論文の総括

本研究を簡潔にまとめると次のような。

- (1) アゾ顔料をCGLに使用した積層感光体の光キャリア発生は、アゾ顔料とCTLに使用したCTMとの間でextrinsicに生ずることが分かり、分子レベルの反応素過程の理解が進展した。
- (2) キャリア発生効率向上のためのOPCの設計指針として、分子レベルのCGMとCTMの接触量を増やし、CGM-CTM間のエネルギー・ギャップを適正化すればよいことが分かった。

科学としてのOPCは、複合領域に属する。これは、OPCが有機分子で構成され、光化学・光物理過程を経て生じた表面電位の減衰を、電気信号として作像に用いるからである。このように、OPCデバイスに対する切り込み方・切り口は多数あるが、本研究においては産業上有用なアゾ顔料という素材に着目し、そのキャリア発生機構の光化学・光物理的見地からの解明を通して、OPCの高感度化設計指針を得た。

OPCは、唯一実用化に成功した有機光電デバイスであり、他の有機デバイスを牽引すべき立場にある。本研究のアゾ顔料系感光体における高感度発現のひとつの重要な因子は、「励起子の解離」である。これは、アゾ顔料に限ったものでなく、第1章のTable 1-1から分かるように高感度OPCはほとんど励起子を経由してキャリア発生しており、このことは十分に留意すべきである。Table 1-1に挙げられた励起子解離モデルは、すべて intrinsic / extrinsic, homogeneous / heterogeneous 系の違いはあるにしても、電子移動反応で説明が可能である。その統一的理解を得るためにには、電界の効果も考慮した電子移動モデルからのアプローチが今後必要になると予想される。

いまひとつ重要な因子は、電子移動からフリー・キャリアの生成を含む励起子解離の「反応場」の提供である。本研究のアゾ系感光体では、CGMとCTMの接触が解離反応場として作用することが分かったが、同時にアゾ顔料の会合性もフリー・キャリア生成に関して重要な役割を担っていることが明らかになった。これらのこととは、分子の性質や挙動の研究から分子集合体の研究への発展性を示しており、分子結晶と高次構造体に二極化した方向性が示唆されるが、後者が複雑化したものは生物である。

本研究に用いたOPCでは、光吸収サイトとキャリア発生サイトが異なっているが、これは光合成プロセスに投影できるように思われ興味深い。光合成では、アンテナ・クロロフィルにおける光吸収、反応中心へのエネルギー移動、反応中心でのキャリア発生・分離といったステップを踏むところから、アナロジカルな見方が適用できると思われる。有機光導電体に対する生物学的アプローチは、今後有用となる可能性を秘めている。

今後のさらなる有機デバイスの発展のため、光電変換機能・機構を系統的に研究し構築してゆくことが不可欠である。OPCを含めた有機光導電体の研究にとつて本論文が多少なりとも貢献できることを願って本研究を結ぶ。

## 本研究に関する発表論文

- 1) 梅田, "積層型有機感光体の Photoinjecton Efficiency に及ぼす電荷発生材の効果", 電子写真学会誌 27, 539 (1988).
- 2) M. Ueda, T. Niimi, and M. Hashimoto, "Photocarrier Generation in a Layered Organic Photoreceptor Containing Azo Pigment", *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 2746 (1990).
- 3) M. Ueda and M. Hashimoto, "Study of Photocarrier Generation Mechanism in a Layered Photoreceptor: Triphenylamine Trisazo Pigment/Molecularly Doped Polymer", *J. Appl. Phys.* 72, 117 (1992).
- 4) M. Ueda, T. Shimada, T. Aruga, T. Niimi, and M. Sasaki, "Energy Gap Dependence of the Photocarrier Generation Efficiency in Layered Organic Photoreceptors", *J. Phys. Chem.* 97, 8531 (1993).
- 5) M. Ueda and T. Niimi, "Photocarrier Generation Site in a Layered Photoreceptor Based on Azo Pigment: Xerographic and Structural Investigations", *J. Imag. Sci. Technol.* 38, 281 (1994).
- 6) M. Ueda and T. Niimi, "Extrinsic Photocarrier Generation at Fluorenone Bisazo Pigment/α-Phenylstilbene Derivative Interface", *Jpn. J. Appl. Phys.* 33, L1789 (1994).
- 7) M. Ueda and M. Yokoyama, "Electroabsorption of Photoconductive Azo Pigments", *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, L44 (1995).
- 8) M. Ueda, "Extrinsic Photocarrier Generation Mechanisms in Layered Organic Photoreceptors", *Proceedings of the 10th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies*, The Society for Imaging Science and Technology, New Orleans, 1994, p. 239.

## 関連論文

- 1) T. Niimi and M. Umeda, "Photoluminescence Quenching Study of the Photocarrier Generation Mechanism in a Layered Photoreceptor Containing Azo Pigment", *J. Appl. Phys.* 74, 465 (1993).
- 2) T. Niimi and M. Umeda, "Photocarrier Generation Site in a Layered Photoreceptor Based on Azo Pigment: Effect of Wet-Coated Formations", *J. Appl. Phys.* 76, 1269 (1994).
- 3) T. Niimi and M. Umeda, "Molecular Aggregation Induced Photocarrier Generation in Layered Photoreceptors Incorporating Azo Compounds", *Advanced Materials* 7, 481 (1995).

## 謝 辞

本論文は、1987年から1994年までの間に株式会社リコーにおいて実施した研究成果をまとめたものであり、数多くの方々のご指導、ご協力を得て達成することができたものであります。

本研究の当初から、暖かいご指導、ご協力を賜り、本論文をまとめるにあたり終始変わらぬご指導を賜りました、大阪大学教授・横山正明先生に心から深く感謝申し上げます。本研究を進めるにあたり、多大なご指導、ご協力を賜りました大阪大学教授・福住俊一先生、大阪大学教授・城田靖彦先生に心から深く感謝申し上げます。

企業における長期の研究開発に暖かい励ましを賜りました恩師であります東北大学名誉教授・前秋田大学教授・故 外島忍先生、東北大学教授・内田勇先生に心より深く感謝申し上げます。また、本研究に興味を持っていただき有益なご助言をいただきました物質工学工業技術研究所首席研究官・立矢正典先生、Eastman Kodak 社・P. M. Borsenberger 博士、D. S. Weiss 博士、Xerox 社・M. E. Scharfe 博士、Z. D. Popovic 博士、A. R. Melnyk 博士、D. M. Pai 博士、K.-Y. Law 博士を始めとする多くの方々に感謝申し上げます。

本研究の機会を与えていただきました株式会社リコー代表取締役・昼間健治副社長に心より深く感謝申し上げます。長期にわたる研究に終始暖かいご援助をいただきました取締役・飯田正明化成品事業本部長に心より深く感謝申し上げます。また、本研究に終始暖かいご援助と機会をいただきました化成品事業本部・唐沢修一副本部長、化成品技術研究所・遠藤勝利所長に深く感謝申し上げます。本研究にひとかたならぬご援助をいただきました画像技術開発センター・平倉浩治副所長に深く感謝申し上げます。そして、本研究の開始から論文をまとめるまでの長期にわたり絶大なご援助ならびに叱咤激励を賜りました化成品技術研究所・太田正文室長に深く感謝申し上げます。本研究の当初において、多大なご援助を賜りました RS 事業部・橋本充次長研究員(当時)、関謙二課長研究員に深く感謝申し上げます。さらに、共同研究者として材料合成から物性測定の広範囲にわたり長期間多大なご助力をいただきました佐々木正臣課長研究員、有賀保博士、島田知幸氏、新美達也氏に深く感謝致します。本研究を行うにあたりお世話になりました株式会社リコー化成品事業本部ならびに中央研究所の皆様に心より深く感謝致します。