

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5200637号
(P5200637)

(45) 発行日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日(2013.2.22)

(51) Int. Cl.		F I	
G03G	5/05 (2006.01)	G03G	5/05 102
G03G	5/047 (2006.01)	G03G	5/047
G03G	5/147 (2006.01)	G03G	5/147
G03G	5/06 (2006.01)	G03G	5/06 312
G03G	5/07 (2006.01)	G03G	5/06 313

請求項の数 6 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-100649 (P2008-100649)	(73) 特許権者	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成20年4月8日(2008.4.8)	(74) 代理人	100090527 弁理士 館野 千恵子
(65) 公開番号	特開2009-251386 (P2009-251386A)	(72) 発明者	有賀 保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(43) 公開日	平成21年10月29日(2009.10.29)	(72) 発明者	鳥居 昌史 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
審査請求日	平成22年12月17日(2010.12.17)	(72) 発明者	筒井 恭治 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 デバイス、有機半導体ナノファイバー、吐出液、デバイスの製造方法および感光体の製造方法

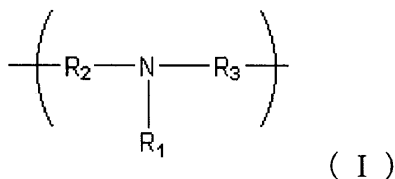
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エレクトロスプレー法により形成された電荷輸送機能を有する層が設けられ、
前記電荷輸送機能を有する層は、電荷輸送機能を有する有機半導体ナノファイバーを用いた層であり、

前記有機半導体ナノファイバーは電荷輸送機能を有する化合物を含有し、
前記電荷輸送機能を有する化合物が下記式(Ⅰ)で表される2価の基を含む繰り返し単位を有することを特徴とするデバイス。

【化1】

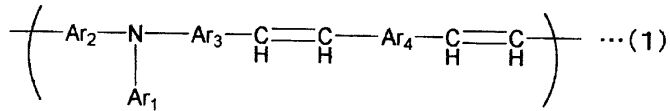


[ただし、上記式(Ⅰ)中、R₁は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換のアルキル基またはアルキレン基であり、R₂~R₃は置換もしくは無置換の単環式、非縮合多環式または縮合多環式の2価の芳香族炭化水素基を表し、同じ構造でも、異なった構造でもよく、またそれぞれが複素環であってもよい。]

【請求項 2】

前記電荷輸送機能を有する化合物が下記式(1)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 に記載のデバイス。

【化 2】



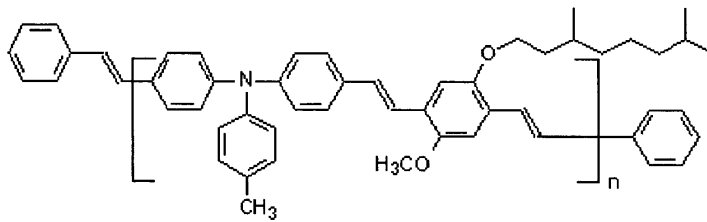
[上記式(1)中、Ar₁は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、Ar₂、Ar₃はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の単環式、非縮合多環式または縮合多環式の2価の芳香族炭化水素基を表し、Ar₄は置換もしくは無置換のベンゼン、チオフェン、ピフェニル、アントラセン、ナフタレンの中から選択される2価基を表す。]

10

【請求項 3】

前記電荷輸送機能を有する化合物が下記(1-1)式で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のデバイス。

【化 3】



20

(1-1)

(ただし上記式(1-1)において、nは1以上の値である)

【請求項 4】

前記デバイスは少なくとも光電荷発生材を有するデバイスであって、前記光電荷発生材が前記電荷輸送機能を有する有機半導体ナノファイバーを用いた層に接するように設けられていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のデバイス。

30

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のデバイスに用いられる有機半導体ナノファイバーを製造するための吐出液であって、重量平均分子量が5万以上である電荷輸送機能を有する化合物が有機溶媒に溶解又は分散されていることを特徴とする吐出液。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のデバイスの製造方法であって、

電荷輸送機能を有する有機半導体ナノファイバーのシートに電荷発生材を含有する含有液を塗布する工程を有し、前記含有液は、前記有機半導体ナノファイバーを実質的に溶解しないことを特徴とするデバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、エレクトロスプレー法により使用される材料の無駄がなく効率的に得られる感光体を含む光電変換デバイス等の発明に関する。

また、本発明は、有機半導体の電荷輸送に係る特性を十分に発揮させるための高分子有機半導体の溶解液あるいは電荷輸送機能を有した化合物とバインダーの混合溶解液をエレクトロスプレー法により吐出して形成されるナノファイバー(有機半導体ナノファイバー)、この混合溶解液などを含む吐出液、デバイスの製造方法およびデバイスの1つである感光体の製造方法に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

エレクトロスプレー法は機能材料の溶解液または分散液を、導電性の基体とその溶解液または分散液を放出するノズルとの間に高電圧を印加しながら、その基体に吹き付ける方法である。この方法は帯電した溶解液などが細かいナノオーダーレベルの液滴となって互いに分離し、その液滴が基体に付着して均一な層を作成するので有用である。

一方、エレクトロスプレー法において、機能材料の分子量があるレベルより大きな高分子化合物において、ある程度高粘度な吐出液が極微細なファイバー状となって基体に付着する方法が、エレクトロスピニング方法と呼ばれている。極微細なナノオーダーのファイバーが形成されるためエレクトロスピニング法は特に注目されている。

【 0 0 0 3 】

上記したエレクトロスプレー法を電子機能素子に応用した例として、特許文献 1 には、ビニル系導電性高分子の前駆体を、揮発性溶媒を含む溶液に溶解し、次いでエレクトロスピニング法により前記前駆体の繊維を作製し、この前駆体の繊維を熱処理してビニル系導電性高分子繊維を製造する発明が記載されている（特許請求の範囲など）。

また特許文献 2 には、色素増感型太陽電池において、電解質を介して色素増感型半導体電極と対面配置される対向電極を、この半導体電極と対向する面に、エレクトロスピニング法により形成された繊維状カーボンが担持された発明が記載されている（特許請求の範囲など）。

また特許文献 3 には、エレクトロスピニング法により形成された絶縁性多孔質膜を有する色素増感型太陽電池用セパレータの発明が記載されている（特許請求の範囲など）。

さらに特許文献 4 には、透明導電層を有するプラスチックフィルムおよび透明導電層上に積層された多孔質金属酸化物層からなり、該多孔質金属酸化物層が金属酸化物不織布からなる色素増感型太陽電池用電極の発明が記載されている（請求項 1 など）。

しかしながら、上記いずれの公報にも、電荷輸送機能を有するデバイスに関する発明は、示唆されていない。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 3 3 0 6 2 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 6 - 3 3 1 7 9 0 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 6 - 3 3 1 7 9 1 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 7 - 4 8 6 5 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明は、エレクトロスプレー法を用いて有機 E L 素子 (Organic Electro-Luminescence Device)、有機トランジスタ、有機太陽電池あるいは電子写真用感光体等の有望なデバイスを得ることを目的としている。

また本発明の有機半導体ナノファイバー（以降、単に「有機半導体」ということがある）は電荷輸送機能が必要なデバイス、特に光電変換デバイスに有用に使用できるような発明を創出することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明は上記した目的を達成するためになされたものである。より具体的には以下の課題を解決する手段を有する。なお、本発明において「ナノファイバー」と言うのは、繊維径がナノメートル（数ナノメートル～数百ナノメートルの径の）オーダーの繊維状の物質を指す意味で用いられている。このような繊維の繊維長は特に制限されない。

1) エレクトロスプレー法により形成された電荷輸送機能を有する層が設けられ、前記電荷輸送機能を有する層は、電荷輸送機能を有する有機半導体ナノファイバーを用いた層であり、前記有機半導体ナノファイバーは電荷輸送機能を有する化合物を含有し、前記電荷輸送機能を有する化合物が下記式 (I) で表される 2 価の基を含む繰り返し単位を有することを特徴とするデバイスである。

10

20

30

40

50

記含有液は、前記ナノファイバーを実質的に溶解しないことを特徴とするデバイスの製造方法である。

【発明の効果】

【0013】

本発明によって、エレクトロスプレー法を用いて有機EL (Organic Electro-Luminescence Device) 素子、有機トランジスタ、有機太陽電池あるいは電子写真用感光体等の有望なデバイスを提供することができる。

また本発明のナノファイバーは電荷輸送機能が必要なデバイス、特に光電変換デバイスに有用に使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明のデバイス特に光電変換デバイスである電子写真感光体を例にすると、現今では電子写真感光体は浸漬塗工法とスプレー塗工法の2種類により大別される製造方法を用いて製造されている。

これらの方法以外に、エレクトロスプレー方法を感光体に適用する場合、以下の点で有望であると本発明者は考えている。

- 1) 通常のスプレー塗工方法あるいはインクジェット方法よりも滴が細くなるため、より均一な膜(均一な層)が形成可能である。
- 2) 浸漬塗工のように余分な液(有機溶剤)を必要とせず、塗工される材料だけあればよく、自然環境に与える負荷が少なくやさしい。
- 3) 乾燥が早いいため、下層がエレクトロスプレー塗工液で溶解する層であっても溶解して乱れる(溶解などにより物性が悪化する)などの影響が少ない。
- 4) 高分子材料を使用した場合、その処方によってはファイバー状のものが作製できる可能性がある。

【0015】

これらの感光体あるいは有機太陽電池等のデバイスの効率アップのために、従来から以下のような要求がされている。このため、エレクトロスプレー法を用いて感光体を製造する場合においても以下の要求を考慮する必要がある。

- (1) 画像に影響のないように、均一に塗工されること。
- (2) 光電荷発生効率の高いこと。
- (3) 発生した電荷は残留することなく確実に移動すること。

【0016】

また、感光体の電荷発生効率あるいは有機化合物を用いた太陽電池の電荷発生効率を上げるためには、光を吸収した電荷発生材が電荷輸送材に電荷発生材で発生した電荷対の一方を速やかにかつ確実に渡し、その渡された電荷が確実に輸送されることが必要である。

この電荷発生材と電荷輸送材のそれぞれの含有層が平面的に接触している場合、電荷発生材層と電荷輸送材層の接触面積が小さければ電荷発生効率は低い。

通常の場合、電荷輸送層の塗布時に電荷発生層に電荷輸送層の電荷輸送材が浸み込むと両者の接触面積が大きくなり電荷発生効率は増大する一方、両者が混在するため光吸収直後の電荷発生効率は大きくても分離した電荷がトラップされるため、トータルとしての電荷発生効率が低下する。

【0017】

このため、電荷発生材と電荷輸送材は互いの接触面積が大きくなるようにしながら、電荷発生材と電荷輸送材とが連続層をなしている構成とすることが望ましい。

そのような連続層をなす感光体により、電荷発生材の電荷が確実に電荷輸送層に流れる。導電性基体上に電荷発生層と、さらにその上に電荷輸送層を設けた感光体の場合であれば表面側(基体側に対し、逆側(上記の場合、電荷輸送層の側))を、本明細書中、「表面側(おもてめん側)」と呼ぶに流れる。

【0018】

このように、感光体を含む光電変換デバイスを製造する方法の1つとして、公知のイン

10

20

30

40

50

クジェット法よりも本発明で用いられるエレクトロスプレー法を用いることにより、均一な層を製造することができ、しかも下層（エレクトロスプレー塗工を行う際にすでに基体上に塗工されている層）に影響を与えない発明を提供できる可能性がある」と本発明者は考えた。

【0019】

また本発明者は、エレクトロスプレー法により製造した有機半導体の極微細なナノファイバーを用いて、電荷の発生、分離、移動などの基本的な機構をより高率的にする方法を考え出した。すなわちナノファイバーが存在すれば図1に示す電荷の移動が速やかになるであろうと考えた。

以下、本発明のデバイスを光電変換素子の一例である感光体について説明するが、本発明は、太陽電池など他の光電変換素子にも有効に適用できる。

【0020】

高分子を含む液をエレクトロスプレー（ESD：Electro Spray Deposition）すると、細かい液滴となって、基体（被塗工物）に付着するか、あるいは、ナノファイバーとなるかは、高分子の分子量および液の粘度（すなわち液処方）に依存する。

すなわち液に含まれる高分子の分子量が大きいほど、あるいは液粘度が高いほど、また、ノズル電極と基体との距離が長いほど、ファイバー状となりやすい。

【0021】

まず、ファイバー状となる場合について説明する。

感光体のうち電荷発生層は主として電荷発生材を含有する層であり、この電荷発生材単独では光電荷発生効率が悪い。

上層の電荷輸送層の塗工時に、電荷発生層に電荷輸送層を形成するための電荷輸送層塗工液由来の電荷輸送材が浸透し、電荷発生材と電荷輸送材が接触することによって、両者（接触領域）で光電荷発生後に電荷対が分離し初めて効率的な電荷発生が行われると考えられている。

このため、エレクトロスプレー法を用いて作製した高分子の半導体（すなわち高分子電荷輸送材）のナノファイバーをまず作製し、このナノファイバーを電荷発生材と接触させる手法を見出した。

すなわち、エレクトロスプレー法により作製したナノファイバーは極めて微細であるため表面積が大きく、電荷発生層と電荷輸送性のナノファイバー（電荷輸送機能を有するナノファイバー）が効率よく接触し、かつ、ナノファイバーは長距離（電荷発生層の厚さがせいぜい1 μ m程度であり、ナノファイバーの繊維軸径はナノオーダーであるがその長さはミリ単位以上の長さ）につながっている。このため電荷はこのように長距離につながっているナノファイバー内を輸送されればよく、途中で電荷がトラップされることが極めて少なくなる。

【0022】

このようなナノファイバーを用いた感光体の作成方法は、まず、導電性基体の上に電荷発生層を設け、その上に電荷輸送層を設けるタイプ（順層タイプ）の感光体の場合、導電性基体上にまずナノファイバーのシートを作製する。次いでその上に電荷発生材を含む塗工液を塗工して、電荷発生層を設け、さらにその上に電荷輸送層を設ける。なお、この上層の電荷輸送材は、ナノファイバーと同材料であっても異なる材料であってもよい。

使用されるナノファイバーは極微細繊維が集合したシート体からなるため濾紙のような役目をし、電荷発生材はこの濾紙のようなナノファイバー上に均一に塗布される。

このためナノファイバーがない場合には、電荷発生材である顔料が塗布時に部分的に集合してダマ状となる。これにより点状の帯電異常を引き起こす場合がある。一方、ナノファイバーが存在する場合にはそれを防止できる可能性がある。

【0023】

後述するように、ナノファイバーのない場合には大きな円状の塗布ムラが発生する。一方ナノファイバーのある場合には大きな塗布ムラは発生しなくなったのが確認された（図13～14参照）。

10

20

30

40

50

またナノファイバーは連続相（ファイバーであるため、繊維方向には前記したように長距離で連続）であるということから、発生した電荷のトラップを防止できる可能性がある。

その状態のイメージを図1に示す。

【0024】

図1(A)は電荷発生層12において（低分子あるいは高分子の）電荷輸送材11の浸み込みが無い状態を表している図である。この図に示されるような場合には、電荷発生材2と電荷輸送材11とが平面接触状態となっており、したがって電荷発生効率は低い。なお図中、13は電極（導電性支持体）である。

また図1(B)は電荷発生層12において（たとえば低分子の）電荷輸送材11が電荷発生層12に浸み込んでいる状態を表している図である。この図に示されるような場合には、接触面積は大きいと同時にトラップも存在している状態となっており、全体的な電荷発生効率（すなわち初期の電荷対発生効率が高くともトラップによる電荷消滅率が大きいため取り出す電荷の最終的な効率）が小さいと考えられる。

図1(C)はナノファイバー1の形状の高分子半導体材料を電荷輸送材として電荷発生層12に設けた層構成を示している図である。この図に示されるような場合には、電荷発生材2と接触面積が大きく、ナノファイバー1自体が連続した電荷輸送性を有しているため、電荷のトラップも少ない。

【0025】

また図2は、塗工時にしばしば電荷発生材2が集合して均一塗工のできない場合（図2(A)の場合）と、できる場合（図2(B)）を示す概念図である。図2(B)に示すように、ナノファイバー1の電荷輸送材を用いると、均一に塗工できる。

【0026】

電荷発生材2は粒子状のものである。この粒子（顔料）状の電荷発生材2はナノファイバー1の電荷輸送材がシート状に形成され、そのシートの上に載置する構成となる。この際、図3に示すように、ナノファイバー1自体が電荷発生層12上の電荷輸送層11と接触するので電荷はスムーズに上部の電荷輸送層11に流れていくことになる。図3中、11は保護層、14は下引き層であり、13(14)は電荷発生層12が導電性支持体に直接または下引き層を介して導電性支持体上に設けられていることを意味している。

【0027】

なお、ナノファイバー1を導電性支持体（基体）13上に作成した後に、電荷発生材2（電荷発生層12）をナノファイバー1上に塗工して形成する場合、ナノファイバー1が溶解してくずれないようにする。このため、電荷発生材2の塗工液にはナノファイバー1を溶解しない溶剤を用いることが好ましい。本発明では、たとえば実施例に示すように、ナノファイバー作成液は、有機溶媒を使用し、電荷発生材塗工液は水系溶媒を使用したか、これらの溶媒は前記したのと逆でもよい。また、電荷発生材2（電荷発生層12）は蒸着により作成してもよい。

【0028】

また本発明では電荷発生層12の上層の電荷輸送層11の層形成ではナノファイバー1が溶解する液を使用することもできる。実際に使用した場合、電荷発生材2の浸透防止効果のためか、ナノファイバー1の形状はある程度維持された。すなわち、実質的に溶解しない。

【0029】

なお、電荷輸送層11と電荷発生層12を逆の順番で積層した逆層の感光体の場合、例えば電荷輸送層塗工後に、ナノファイバー1をエレクトロスプレー法により作成する。その後ナノファイバーを溶解しない電荷発生材塗工液を塗工して感光体を形成すれば、ナノファイバー1作成後に改めて電荷輸送層を塗布する必要がなく、電荷発生材とナノファイバーが接触した構造が維持できる。

【0030】

また別の方法として、導電性基体上に電荷発生材料とナノファイバーを同時に塗工する

10

20

30

40

50

方法が挙げられる。具体的には、電荷発生材塗工液をスプレー塗工するのと平行して、エレクトロスプレー方法によりナノファイバーを吹き付ける方法がある。換言すると、基体に電荷発生材塗工液をスプレー塗工しながら、その基体にエレクトロスプレー方法によりナノファイバーを吹き付ける方法がある。いずれにせよナノファイバーシートの際間に電荷発生材粒子が混合（混入）するが、ナノファイバー自体は連続相を形成しているので、電荷の移動が確実に理想的な光電変換素子が得られる（電荷がトラップなどによって消滅せずデバイスとして有効に利用できる）ことになる。電荷発生材自体もナノファイバー状に形成されればさらに好ましい。

電荷発生材 2 を高分子半導体の溶液に分散して、エレクトロスピニング法によりナノファイバー 1 自身の内部に電荷発生材 2 を含有することも可能である。

このように、電荷発生とその後の電荷分離がトラップされずに発生した電荷の輸送がスムーズに行われるために、連続相のナノファイバーは理想的な効果を示すものである。

【 0 0 3 1 】

このような効果は太陽電池など光電変換素子一般にいえる。

すなわち、電荷輸送材を微細な高分子有機半導体ナノファイバーとすることにより、電荷発生材との接触面積を増大させ、かつ、電荷輸送材がファイバー状の連続相をなすために電荷の移動がスムーズになる。

【 0 0 3 2 】

一方、光電変換デバイスの一例である感光体は、連続使用による耐磨耗性を向上させるために、図 4 に示したように、感光層表面に保護層 1 5 を設けることができる。この場合、保護層 1 5 は、耐磨耗性材料 3（たとえば金属酸化物などの耐磨耗性フィラー）と電荷輸送材とを混合した塗工液を塗工して形成される。塗工する際に、耐磨耗性フィラー 3 が凝集し、部分的に電荷輸送物質の連続性が悪くなる（輸送性が悪化する）ことがある。

この場合でも高分子有機半導体のナノファイバー 1 をシート状に設け、ろ紙のような役目を果たす機能を発揮させておき、そこに耐磨耗性フィラー 3 を塗布すれば、ナノファイバー 1 の連続性を維持（すなわち電荷輸送性を維持）したまま、均一に耐磨耗性フィラー 3 を塗布することが可能となる。この場合も、高分子半導体のナノファイバー 1 が連続相のため電荷の輸送が阻害されにくい。換言すれば、高分子半導体としてのナノファイバー 1 中を電荷が移動する線路となるので、確実にその電荷を輸送できる。

【 0 0 3 3 】

以下、本発明のデバイスの 1 つの光電変換素子において、感光体を例にして、図面に沿って説明する。

図 1 は、導電性支持体 1 3 上に、電荷発生物質を主成分とする電荷発生層 1 2 と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層 1 1 とが積層された構成を採っている。電荷発生層 1 2 と導電性支持体 1 3 の間に中間層を設けてもよい。

図 4 は、図 1 において保護層を設けたものである。

このようにナノファイバー構造を設けることは、

- (1) 電荷発生材あるいは耐磨耗性粒子の均一塗工に有利
 - (2) 電荷輸送層が連続相のため不連続に起因するトラップが防止できる
- という利点がある。

【 0 0 3 4 】

導電性支持体 1 3 としては、体積抵抗 10^{10} ・ cm 以下（たとえば 10^8 ・ cm 以下）の導電性を示すものである。例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板状のもの及びそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭 5 2 - 3 6 0 1 6 号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体 1 3 として用いることができる。

10

20

30

40

50

【0035】

一方、導電性支持体13と電荷発生層12の間に導電性支持体の突起などの影響を覆うため、あるいは、部分的な電荷注入を防ぐため、中間層を設けてもよい。

中間層は一般には樹脂を主成分とするが、この樹脂はその上に感光層を溶媒で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、アルキド樹脂、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、中間層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

10

【0036】

これらの中間層は適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の中間層(の塗工液)に、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。その他、本発明の中間層には、 Al_2O_3 を陽極酸化により設けたものや、ポリパラキシリレン(パリレン)等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ITO(Indium Tin Oxide)、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作成法等で設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。中間層の厚みとしては数 μm 程度の厚さで設けることが可能である。

20

【0037】

電荷発生層12は、電荷発生物質を主成分とする層であり、一般には、電荷発生物質や結着樹脂等を適当な溶剤に分散ないし溶解し、これを導電性支持体13上あるいは中間層上に塗布、乾燥することにより形成できる。

本発明では、この電荷発生層塗工液を塗工する前に、エレクトロスプレー法により作製した高分子有機半導体のナノファイバーの層を設ける発明を含んでいる。

また、電荷発生層12を形成するための塗工と、ナノファイバー1の作製(ESD法)とを同時に行ってもよい。この場合に、電荷発生層スプレー塗工と、ナノファイバーエレクトロスプレー作製とを、(交互に)繰り返して行ってもよい。なお、前記したのと同様に、電荷発生層塗工液はナノファイバーを溶解する溶剤を有してもある程度ナノファイバー構造は維持されるが、ナノファイバーを溶解しない液を溶剤として用いた塗工液であればナノファイバー構造は維持されるので好ましい。本発明の実施例では、ナノファイバーを、有機溶媒を含む吐出液を用いて作成し、電荷発生材は水系溶媒で塗工する例を記載した。

30

【0038】

高分子有機半導体としてはその移動度が $10^{-7} cm^2/V/sec$ 以上のものであれば基本的にはどのようなものでもよいが、吐出液に使用する溶剤に0.1重量%以上の溶解度を有するものが望ましい。また、エレクトロスプレー法(ESD)によりナノファイバー状態となるために、分子量が少なくとも5万を超える高分子(高分子有機半導体)を用いることが望ましい。

40

【0039】

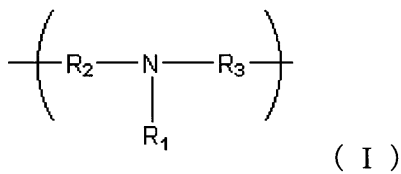
上記した高分子有機半導体としては使用される高分子にアミン構造を有するもの、チオフェン構造を有するもの、フルオレン骨格を有するものなどが例としてあげられる。

中でもアミン構造を有する高分子有機半導体は、安定した電荷移動度を有し、電荷発生剤からの電荷の注入性もよく、光電変換材料として好ましい。

すなわち高分子有機半導体を構成する繰り返し単位中に少なくとも下記式(I)で表される2価の基を含む繰り返し単位を含む高分子有機半導体が選ばれる。

【0040】

【化4】



【0041】

上記式(I)中、 R_1 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換のアルキル基またはアルキレン基であり、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_3$ は置換もしくは無置換の単環式、非縮合多環式または縮合多環式の2価の芳香族炭化水素基を表し、同じ構造でも、異なった構造でもよく、またそれぞれが複素環であってもよい。前記置換芳香族炭化水素基、アルキル基またはアルキレン基は、それぞれ同一でも異なってもよい。このアミン構造を有する繰り返し単位を有する高分子有機半導体は電荷輸送性のナノファイバーとして有望である。

$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ が芳香族炭化水素基である場合、具体例としては、ベンゼン、ジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル及びジフェニルスルホン等の単環式炭化水素化合物基あるいはビフェニル、ポリフェニル、ジフェニルアルカン、ジフェニルアルケン、ジフェニルアルキン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン、1,1-ジフェニルシクロアルカン、ポリフェニルアルカン及びポリフェニルアルケン等の非縮合多環式炭化水素化合物基あるいは縮合多環炭化水素化合物基あるいは9,9-ジフェニルフルオレン等の環集合炭化水素化合物の基が挙げられる。また、複素環基である場合、具体例としてカルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、オキサジアゾール及びチアジアゾール等が挙げられる。これらの基が2価基である場合には当該具体例として挙げた単環式炭化水素化合物の2価基、非縮合多環式炭化水素化合物の2価基、環集合炭化水素化合物の2価基、複素環基の2価基などを挙げるができる。その他、本明細書中に記載する単環式炭化水素化合物基、非縮合多環式炭化水素化合物基、縮合多環炭化水素化合物基、環集合炭化水素化合物基(一価の基でも2価の基でも良い)あるいは置換基として説明されているアルキル基またはアルキレン基を挙げるができる。なおアルキレン基としては、以下のものが挙げられる。

【0042】

例えばC1~C12(炭素数1~12の有機基のこと:以下同様に炭素数1の有機基をC1などと表示する)とりわけC1~C8、さらに好ましくはC1~C4の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、これらのアルキレン基はさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、C1~C4のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、C1~C4のアルキル基もしくはC1~C4のアルコキシ基で、置換されたフェニル基を含有してもよい。具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、i-プロピレン基、t-ブチレン基、s-ブチレン基、n-ブチレン基、i-ブチレン基、トリフルオロメチレン基、2-ヒドロキシエチレン基、2-シアノエチレン基、2-エトキシエチレン基、2-メトキシエチレン基等が挙げられる。

【0043】

このような、アミン構造を有する電荷輸送性物質は一般にイオン化ポテンシャルが小さいため、不純物の存在に対して輸送性キャリアのホールが安定であり、キャリアが不純物にトラップされにくいという電気的特徴がある。また一般にアモルファス状態のため、機械的にも安定したファイバーができたものと思われる。他のホール輸送材はホール輸送のために結晶性が必要なものが多く、たとえば結晶性ポリチオフェン系列のホール輸送材では、結晶になりやすいため、得られるナノファイバーがもろくなりやすい。

以下その一例を一般式(1)に示す。

【0044】

10

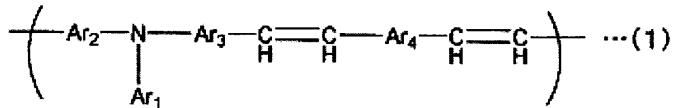
20

30

40

50

【化5】



【0045】

上記(1)式中、 Ar_1 は置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基を表し、 Ar_2 、 Ar_3 はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の2価の単環式、非縮合多環式または縮合多環式芳香族炭化水素基を表す。 Ar_4 はベンゼン、チオフェン、ピフェニル、アントラセン、ナフタレンから選択される2価基を表し、これらは置換基を有していてもよい。

10

2価の縮合多環式芳香族炭化水素基としては、好ましくは環を形成する炭素数が18個以下のもの例えば、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ピフェニレニル基、*a s*-インダセニル基、フルオレニル基、*s*-インダセニル基、アセナフチレニル基、プレリアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、及びナフタセニル基等が挙げられる。

2価の単環式芳香族炭化水素基としてはベンゼン、ジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル及びジフェニルスルホン等々が挙げられる。

2価の非縮合多環式炭化水素化合物としては、ピフェニル、ポリフェニル、ジフェニルアルカン、ジフェニルアルケン、ジフェニルアルキン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン、1,1-ジフェニルシクロアルカン、ポリフェニルアルカン及びポリフェニルアルケン等が挙げられる。

20

2価の縮合多環式炭化水素化合物としては、9,9-ジフェニルフルオレン等が挙げられる。

【0046】

また上記の炭化水素化合物などにおいて有することができる置換基としては、以下のものを挙げることができる

(1) ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基

(2) アルキル基、好ましくは、C1~C12、とりわけC1~C8、さらに好ましくはC1~C4の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基はさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、C1~C4のアルコキシ基、フェニル基又はハロゲン原子、C1~C4のアルキル基もしくはC1~C4のアルコキシ基で、置換されたフェニル基を含有してもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

30

(3) アルコキシ基(-OR1)；R1は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

40

(4) アリールオキシ基：アリール基としてフェニル基、ナフチル基があげられる。これは、C1~C4のアルコキシ基、C1~C4のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有してもよい。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

(5) アルキルメルカプト基(-SR1)；R1は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、*p*-メチルフェニルチオ基等

50

が挙げられる。

(6) -NR₂R₃ : (式中、R₂、R₃はそれぞれ独立に水素原子、上記(2)で定義したアルキル基、又はアリアル基を表わし、アリアル基としては、例えばフェニル基、ピフェニル基又はナフチル基が挙げられ、これらはC1~C4のアルコキシ基、C1~C4のアルキル基、又はハロゲン原子を置換基として含有してもよい。R₂とR₃は共同で環を形成しても良い。またアリアル基上の炭素原子と共同で環を形成してもよい。)具体的には、アミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジ(p-トリール)アミノ基、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。

(7) メチレンジオキシ基、又はメチレンジチオ基等のアルキレンジオキシ基又はアルキレンジチオ基、等が挙げられる。

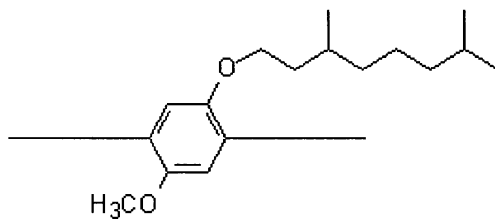
10

【0047】

また前記式(1)において、前記Ar₁はp-トリル基であり、Ar₂およびAr₃はp-フェニル基であり、Ar₄は

【0048】

【化6】



20

【0049】

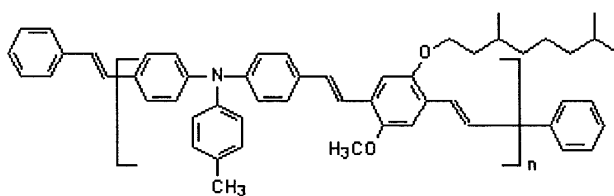
であることが好ましい。

その中でも下記構造(化合物1)のものが高移動度であり、好ましい。その中でも特に下記化合物(1-1)

【0050】

【化7】

30



化合物(1-1)

【0051】

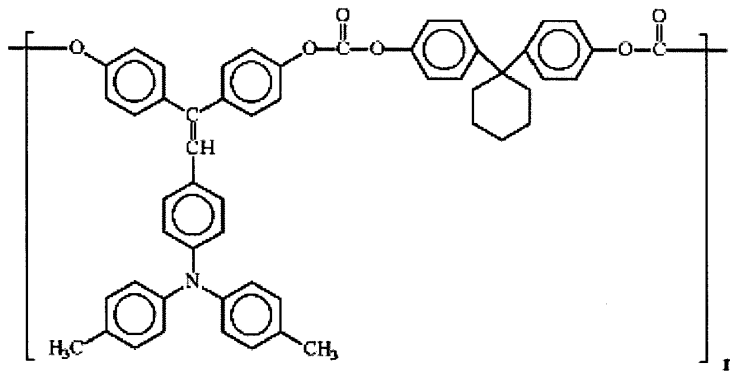
が挙げられる。上記化合物(1-1)において、nは繰り返し単位を表す数であって、1以上の値である(たとえば10以上、具体的にはたとえば50以上)。このような化合物の末端は、重合体の末端を封止するための封止剤を、反応途中または反応後に添加することによって得られる。使用される封止剤としては、ベンジルホスホン酸ジエチル、ベンズアルデヒド等、反応活性基を1個有する化合物が挙げられる。

40

【0052】

その他、前記式(1)には含まれないが、以下のものが挙げられる。

【化 8】



10

化合物(2-1)

【0053】

なお、前記したように、エレクトロスプレー法によりファイバー化するために、ある程度高い分子量が必要である。そのため上記化合物(1)の場合、分子量が5万以上であることが好ましい。上記化合物(2-1)の場合もこれと同様の分子量であることが好ましい。

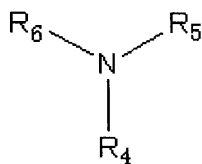
20

これらは単独でもエレクトロスプレー法によりナノファイバーが作製できるので好ましい。

一方、電荷輸送機能を有する材料自体は低分子であってもよい。その場合、ナノファイバーを作製するときは、電荷輸送機能を有する低分子化合物を、各種高分子とともに溶剤に溶解させてエレクトロスプレー法によりナノファイバーを作製する。低分子の場合も、下記アミン構造を有したものが安定した電荷輸送性を有するので好ましい。

【0054】

【化 9】



30

【0055】

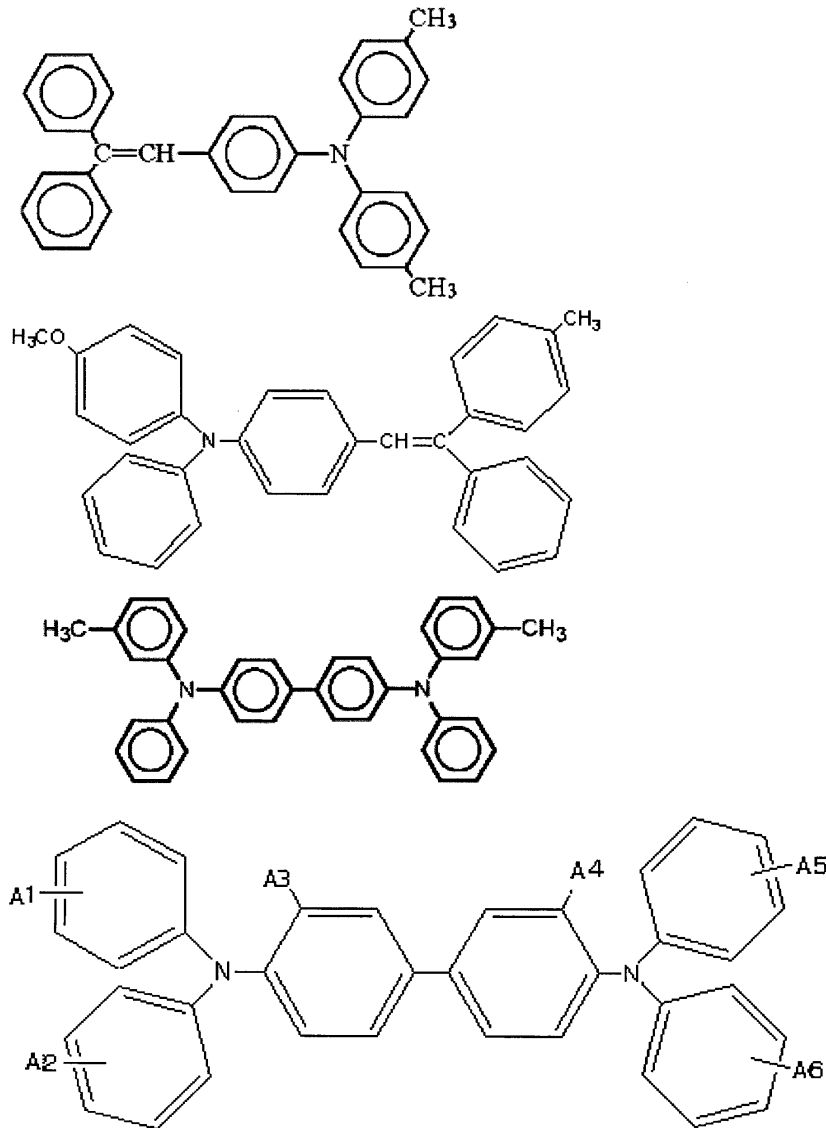
上記式中、 $R_4 \sim R_6$ はそれぞれ独立して、置換または無置換の芳香族基またはアルキル基またはヘテロ原子含有芳香族基であり、同一でも、異なってもよい。なお芳香族基は前記した化1における $R_1 \sim R_3$ と同様の基を含む。

これらの例として以下のものがあげられる。

40

【0056】

【化10】



10

20

30

【0057】

上式中、A1～A6はそれぞれ独立して、水素原子、または前記R₁～R₆基から選択される1つの基である。

これら電荷輸送機能を有する低分子化合物をポリカーボネートあるいはポリスチレンなどの高分子バインダーとともに有機溶媒に溶解させ、エレクトロスプレー法によりナノファイバーを作製することができる。

上記バインダー自体は電荷輸送機能を有しないが、ナノファイバーとしては電荷輸送機能が得られる。

もちろん電荷輸送機能を有する低分子化合物と、電荷輸送機能を有する高分子化合物とを溶解させてエレクトロスプレー法によりナノファイバーを作製してもよい。

【0058】

エレクトロスプレー方法は、液を吐出するノズルと、被印写媒体である基体（ターゲット電極：この場合は感光体の基体）の間に、数kV以上の電圧を印加する。

基体とノズルの距離は1cm以上であることが好ましく、また上限値はESDによって形成する感光体の大きさ、ESD装置の大きさに依存するが、一般に1m以下、たとえば50cm以下（たとえば30cm以下）である。あまり距離が短いと、ターゲットに到着するまでに液体が蒸発せず、微細なファイバーができにくい。

ナノファイバーを形成するための吐出液の速度は数m/秒であるが、感光体のドラムは

40

50

数十rpmの速度でファイバーが感光体に均一に塗布できるようにする。

このようなエレクトロスプレーの実験装置は市販されているものを用いることができる。たとえば、株式会社フューエンスのES-2000(商品番号)などが挙げられる。

【0059】

また、ナノファイバー自体は別に作製し、ファイバーをシート状にしたシート体を感光体ドラム(導電性基体)に巻きつける方法を採用してもよい。

上記高分子有機半導体のエレクトロスプレー用の溶剤としては、高分子有機半導体が溶解する溶剤であればよく、1種でも、2種以上混合して用いることができる。

このような溶剤としては、エーテル系、トルエンなどの芳香族系、アルコール系、ケトン系、ハロゲン系の溶剤を挙げることができる。

ただし、液中の高分子半導体の濃度が、ある程度高くないと、ナノファイバーが作製できずに単なる微小液滴のスプレーが感光体ドラム上に液滴として吹き付けられることになる。このような、ナノファイバーにならなくて微小液滴として付着する場合も、感光体の均一塗工や、乾燥が速いことによる下層に影響を与えない塗工方法として有望である。

【0060】

エレクトロスプレー(ESD)に使用される吐出用ノズルとしては、ガラスキャピラリー22の中に吐出液を充填し、中に白金の電極21をいれてターゲット基板23に対して数kV~数十kVの電圧が印加可能な構造であればよく、このようなノズルでエレクトロスプレーを行う。

白金の電極ワイヤとしては、径が0.1mm~1mmの範囲のものを使用し、ガラス液のための先端20は1mm~3mm直径(以下、単に径と言う)のものを使う(図5(A)参照)。

溶剤によってはキャピラリー22の先端の径が小さいと目づまりしやすいため、図5(B)に示すように、電極21に径の大きなキャピラリー22から液を流すようにしてもよい。

この場合、電極ワイヤの先端部では分散液または溶解液中の分散媒または溶媒の蒸発によって増粘するが、ナノファイバーは問題なく作製できた。ただし、単独のノズルでは時間がかかるため、感光体に短時間でナノファイバーシートを作製するには例えばノズル数は1個/1cm²以上のノズル密度が必要とされる。そのようなドラムにマルチのノズルからエレクトロスプレーを行う方法は知られており、この方法に用いられるような装置は市販されている。

【0061】

[電荷発生層]

電荷発生層は、公知の電荷発生物質をすべて挙げることができる。たとえば、チタニルフタロシアニン、バナジルフタロシアニン、銅フタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、非対称ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料等のアゾ顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、インジゴ顔料、ピロロピロール顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン系顔料、キノン系縮合多環化合物、スクエアリウム顔料等、公知の材料が挙げられる。これら電荷発生層に用いられる電荷発生物質は単独で用いてもよく、また、2種以上混合して用いることも可能である。

【0062】

電荷発生層は、上記した電荷発生物質と、適当な分散媒または溶媒である溶剤を、必要に応じて結着樹脂とともにボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散した電荷発生層分散塗工液を導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。

【0063】

上記した必要に応じて用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、

10

20

30

40

50

ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンゼン、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。このような結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0~500重量部、好ましくは10~300重量部が適当である。結着樹脂の添加は、電荷発生層分散塗工液の分散安定性を阻害しなければよく、電荷発生物質と溶剤との分散前あるいは分散後のどちらでも構わない。

なおこのような樹脂はナノファイバーと電荷発生物質の接触を妨げる可能性があるため、電荷発生層分散塗工液の分散安定性を阻害しない範囲で使用することが好ましく、なるべく少ない量で使用するほうがよい。

10

【0064】

分散媒または溶媒として用いられる溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられるが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

この電荷発生層塗工液に用いられる溶剤は、下層に作製してある高分子有機半導体ナノファイバー自身が高分子であるため短時間で溶解しないのが一般的であるが、すぐに溶解するものは前記したナノファイバーの連続性あるいは濾紙としての効果を阻害するため、望ましくない。

20

【0065】

有機高分子半導体を製造する場合には、ナノファイバー作製液はテトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤あるいは芳香族系、ハロゲン系溶剤を用い、電荷発生層塗工液に使用する溶剤として、ケトン系溶剤、あるいは水やアルコール溶剤（たとえば水系溶剤（水および/またはアルコール溶剤とこれらに混合可能な溶媒を溶剤として使用））が好ましい。もちろん実施例に示すように、ナノファイバーを溶解しない水性の塗工液であればナノファイバー構造を維持するために、より好ましい。

このようにして作製したナノファイバーと電荷発生物質の混合層の膜厚は、0.01~5 μm程度が適当であり、好ましくは0.1~2 μmである。

30

【0066】

[電荷輸送層]

本発明のデバイスとして感光体の場合には、電荷発生層の上に電荷輸送層を設けるが、この電荷輸送層も塗布液を用いて塗布することによって得られる。このような電荷輸送層塗布液も、電荷輸送物質及び結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散して得ることができ、この塗布液（電荷輸送層塗布液）を電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤、滑材等を添加することが可能であり有用である。これらは単独であるいは2種以上併用することができる。

【0067】

この塗布液（電荷輸送層塗布液）で用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上混合して使用しても良い。

40

【0068】

塗布液を塗布するための塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。

この電荷輸送層塗布液も、前記した塗工液と同様に下層の高分子有機半導体のナノファイバー自身が高分子であるため、短時間で溶解はしないが簡単に溶解しにくいものを使用するのがよい。

【0069】

50

電荷発生層、電荷輸送層の塗工は、好ましくは浸漬塗工以外のスプレー塗工、インクジェット法を用いることができ、また乾燥の速いエレクトロスプレー法で作製してもよい。

ナノファイバー作成の前に電荷輸送層を設ける逆層の構成の場合はナノファイバー溶解の問題はない。

【0070】

電荷輸送物質としては、一般に使われる正孔輸送物質と電子輸送物質を挙げることができる。

この電荷輸送物質として、ナノファイバーに使用した物質と共通化すれば、さらに好ましい。

電荷輸送層塗布液にも、結着樹脂を用いることもでき、このような結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂を挙げることができる。たとえば電荷輸送材/結着樹脂 = 3 / 7 ~ 5 / 5 (wt / wt) の比で、溶剂量は塗工方法により異なるがインクジェットであれば粘度が数 mPaS ~ 数十 mPaS 以下が好ましい。

また、電荷輸送層の厚みは、使用するシステム（特に帯電電位等）によって下限値は異なるが、5 μm 以上、40 μm 以下とすることが好ましい。

【0071】

[保護層]

本発明の感光体は、上記した電荷輸送層の上に、耐久性の向上を目的として、保護層を形成してもよい。

この保護層も図2(B)に示すのと同じ要領で、高分子半導体ナノファイバーのシート上に耐磨耗性粒子を分散した液を塗工する。これによりナノファイバーの連続相を維持したまま、ナノファイバーのろ紙としての作用を利用して、耐磨耗性粒子を均一に塗布することができる。

【0072】

このような耐磨耗性粒子としては、有機性フィラー及び無機性フィラーを挙げることができる。有機性フィラーとしては、ポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末、α-カーボン粉末（アモルファスカーボン粉末）等が挙げられ、無機性フィラーとしては、銅、スズ、アルミニウム、インジウムなどの金属粉末、シリカ、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ、ジルコニア、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化カルシウム、アンチモンをドーブした酸化スズ、スズをドーブした酸化インジウム等の金属酸化物、フッ化スズ、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウム等の金属フッ化物、チタン酸カリウム、窒化硼素などの無機材料が挙げられる。

【0073】

前記保護層に含有される結着樹脂は、前述した電荷輸送層に用いられる結着樹脂をすべて使用することが可能である。使用される結着樹脂によってフィラー分散性が影響されるため、フィラー分散性に悪影響を与えないことが重要である。また、酸価を有する樹脂は、残留電位を低減させる上でも有用であり、結着樹脂としてすべてに、あるいは他の結着樹脂と混合させて一部に添加して使用することが可能である。使用可能な樹脂の一例としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、アクリル酸やメタクリル酸を用いた各種共重合体、スチレンアクリル共重合体、ポリアリレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、エポキシ樹脂、ABS（アクリロニトリル-ブチレン-スチレン）樹脂、ACS（アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン）樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリール樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミド

イミド、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、AS（アクリロニトリル - スチレン）樹脂、ブタジエン - スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂あるいは共重合体等が挙げられる。これらの材料は1種単独で用いてもよく、また2種以上混合して用いることが可能である。

【0074】

一方、電荷発生材と電荷輸送材間で光吸収、電荷分離を発生させる太陽電池においても原理的には前記と同じである。

また、電荷輸送物質のナノファイバー構造を維持したまま、電荷発生物質との接触した構造を維持するためには、ナノファイバーをエレクトロスプレー方法により作製したあとに、電荷発生物質を蒸着して作製することもできる。

以上、エレクトロスプレー法（ESD法）のうち、ナノファイバーを形成するエレクトロスピンニング方法について説明した。

【0075】

本発明では、ESD法により製造する場合に、高分子の材料を使用しても、低濃度・低粘度の場合に、ファイバー状にならず、細かい液滴として基体に付着するようにすることもできる。また、光電荷発生剤塗工液のような分散液の場合にも、エレクトロスプレー法を用いると、ファイバーは形成されず細かい液滴として基体に付着することができる。

このようなファイバーでなく微小液滴として付着するエレクトロスプレー法は、感光体の均一層作成・下層に影響を与えない塗工方法として有効である。

インクジェット方法では、浸漬塗工のような大量の液を必要としない利点はあるが、液滴の大きさはインクジェット法ではせいぜい数 μl （ 10^{-12} リットル）程度と大きいいため、この液滴が基体に付着した後に、数十 μm オーダーの大きさになってしまう。

【0076】

一方、エレクトロスプレー法を用いた場合には液敵同士が電荷の反発力により小滴に分離する特徴を有するため、より均一な膜が作製可能となる。また、溶媒蒸発の速度が極めて速いため、下層がエレクトロスプレー用の液に溶解可能な場合でも、下層の溶解を有効に防止することが可能となる。

感光体のうち、電荷発生層、中間層、電荷輸送層、オーバーコート層など電荷輸送機能を必要とする層の均一な形成には、ナノファイバーが生成しない場合も含めるいずれの場合においてもエレクトロスプレー方法が有効である。

特に電荷発生材塗布液の均一塗工には、エレクトロスプレー法は有効と期待される。

【実施例】

【0077】

次に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例によって、限定されて解釈されるものではない。なお部は、重量部を表す。

【0078】

〔実施例1〕

---ナノファイバーの作製

前記化合物（1-1）を特開2004-18831号公報に記載されている方法に従って合成した。

すなわち、100ml四つ口フラスコに、下記化11に示すジアルデヒド0.852g（2.70mmol）及びジホスホネート1.525g（2.70mmol）を入れ、窒素置換した後にテトラヒドロフラン75mlを加えた。この溶液にカリウムt-ブトキシドの1.0mol dm^{-3} テトラヒドロフラン溶液6.75ml（6.75mmol）を滴下し室温で19時間攪拌した後、ベンジルホスホネート及びベンズアルデヒドを順次加え、さらに2時間攪拌した。酢酸およそ1mlを加えて反応を終了し、溶液を水洗した。溶媒を減圧留去し、残渣をテトラヒドロフラン15ml及びメタノール80mlを用いて再沈澱による精製を行ない、ポリマー1.07gを得た。得られた重合体の数平均分子量

10

20

30

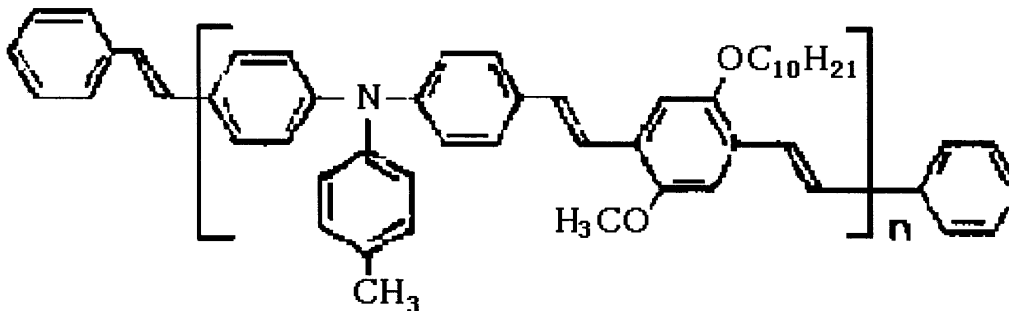
40

50

(M_n)、重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w / M_n)、平均重合度 n の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により行ない、UV 吸収及び示差屈折率を用い、単分散ポリスチレンを標準としてポリスチレン換算の測定値をだした。

【0079】

【化11】



10

【0080】

得られた化合物 (1-1) (数平均分子量 85000、重量平均分子量 282000、 $M_w / M_n = 3.31$ $n = 63$ (平均重合度)) を 1 部と、テトラヒドロフラン 20 部の溶液を作製した (固形分濃度 5 wt%)。この溶液を 0.5 mm 径の白金ワイヤ 21 に 20

20

付着させ、アルミのターゲット 23 に対して最短距離 (L_1) 2.5 cm で、ワイヤ 21 とターゲット 23 の間に 20 kV の電圧を印加させた (図 6 参照)。電源およびシステムは株式会社フューエンスのエレクトロスプレーディポジションシステム エスプレイヤー 2000 を使用した。

その結果、1 μm 以下の直径の化合物 1-1 のナノファイバーが作製された。

偏光顕微鏡で観測すると、クロスニコルで強く光が透過し、アナライザーの角度を変化させると、透過光の強度が変化することから、強く配向しているものと思われる。

図 7 は偏光顕微鏡によりナノファイバーの集合体の一部を撮影した写真である。図中、矢印は先端から他端までが 250 nm であることを示したものである。

【0081】

30

また、図 8 および図 9 はナノファイバーをシート状に形成したシート体であり、これらの偏光顕微鏡写真である。なお図 8 はオープンの条件で、図 9 はクロスニコルの条件で撮影したものである。

これらのナノファイバーの SEM 像 (Scanning Electron Microscope) を図 10 に示す。

この図 10 では、図中の矢印は先端から他端までが 1 μm であり、これらから、およそ 200 nm の径のナノファイバーであることが判る。

アルミ基板をターゲットとして ESD によりアルミ基板上にナノファイバーのシートを作製し、電荷発生材としてのチタニルフタロシアニンのメチルエチルケトン溶液をスプレー塗布したところ、比較的均一に塗工可能であった。

【0082】

40

一方、図 11 のように、先端が 1 mm の内径のガラスの容器 22 に吐出液を入れ、この吐出液を 0.5 mm 径の白金電極 21 に付着させ、アルミのターゲット 23 に対して最短距離 (L_2) 1.5 cm で、白金電極 21 とターゲット 23 の間に 20 kV の電圧を印加して同様にナノファイバーを作製した。こちらの方が連続吐出には好ましい。

【0083】

〔試験例 1〕

前記化合物 (1-1) において、その分子量が $M_n = 8500$ であり、 $M_w = 20000$ のものを用いた以外は、実施例 1 と同様にして ESD 法により吐出させた。微小の滴が飛翔するだけで、ナノファイバーの生成は観察されなかった。

【0084】

50

〔試験例 2〕

前記化合物(1-1)の濃度が0.1wt%の吐出液を用いた以外は実施例1と同様にしてESD法により吐出させた。微小の液滴が飛翔するだけでナノファイバーの生成は観察されなかった。

【0085】

〔実施例 2〕

----電荷輸送性ナノファイバーと光電変換材料の接触した層の作製

実施例1で用いた溶液を使用して、図12に示すように、アルミを蒸着したマイラーフィルム25上に、エレクトロスプレー法で化合物(1-1)のナノファイバ-を6cm×5.5cmの大きさになるように、付着させた。その際に、アルミ蒸着フィルム25と0.5mm径の白金電極21の間に、絶縁性のフィルム(PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム)をマスク24として配置し、その一部に穴をあけて、その穴の部分だけナノファイバ-がアルミ蒸着フィルム25に届くようにした。なお、白金電極21とマスク24との最短距離(L₃)を15cmとし、マスク24とアルミ蒸着フィルム25との最短距離(L₄)を15cmとした。このようにすることにより、電極21とアルミ蒸着フィルム25との間に電界が集中し、パターニングが可能となった。

10

【0086】

次に、以下の処方で作製した水性の光電荷発生剤液をナノファイバーシート上に接するようにブレードコートにより塗布した(ギャップ75μm)。指触乾燥確認後、120で5分間乾燥した。

20

【0087】

<水性光電荷発生剤液作成方法>

蓋つきのガラス瓶に2mm径のジルコニアビーズを入れ、純水を20部、オキシチタニウムフタロシアニン顔料粉末を0.4部、ノニオン系界面活性剤(ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル CAS No. 104376-75-2 商品名ノイゲンEA-177)を0.1部の割合で4時間ミリングして液を作製した。平均粒径をナノトラック粒度分布測定装置UPA(日機装株式会社製)を用いて測定したところ、およそ150nmであった。これを5μmセルロースフィルターでろ過して使用した。

【0088】

本実施例のナノファイバーは有機溶媒に可溶であり、一方、水に難溶なため、この水性の光電荷発生剤液を使用することにより、ナノファイバー形状を保ったまま、ナノファイバーの周りに光電荷発生剤が存在する構造のものが形成できた。また有機溶媒を使用した光電荷発生剤塗工液では光電荷発生剤塗工液の塗工時にナノファイバー構造が多少くずれてしまうことがわかった。

30

【0089】

またナノファイバーを設けることにより、電荷輸送層が均一に塗工により形成しやすいという利点も有している。

すなわち、水性の光電荷発生剤液を直接アルミ上に塗工した場合、図13の写真のように、大きな円状の塗工ムラが発生し易かった。

【0090】

一方、下層にナノファイバー層(ナノファイバー含有層)を設けた場合には、水性電荷発生塗工液を塗布した場合にナノファイバ-間を超えて塗工ムラが広がることのないため、図14の写真のように大きな塗工ムラはできにくく、比較的均一に塗工できるという利点があった。

40

次に、下記組成の電荷輸送液をブレード塗布した(ギャップ125μm)。指触により乾燥確認後120で10分間乾燥した。

【0091】

<電荷輸送層塗工液>

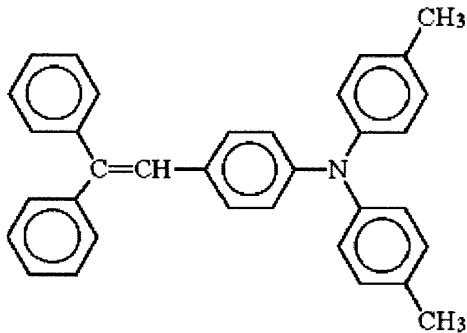
テトラヒドロフラン(THF)を80部と、ポリカーボネートZ(帝人化成社製TS-2050)10部を混合溶解した液32部に、化12の低分子電荷輸送物質(下記構造

50

) 3部を溶解させた。

【0092】

【化12】



10

【0093】

上記のように低分子のTHF溶液を塗布しても、最初に作製したナノファイバーの部分は水性の電荷発生物質で覆われているためか、見た目はナノファイバーの構造を有したままであった。

ナノファイバーを設けない場合と、設けた場合の感光体特性を以下のようにして調べた。

20

【0094】

静電特性測定機：川口電気製作所製EPA8200で測定：5kVで20秒帯電後(電位 V_m)、20秒暗減衰させ(電位 V_0)、 $5.31 \mu x$ の白色光を照射して電位減衰から感度($E1/2 \quad lx \cdot sec$)を求めた。結果を表1に示す。表1に示すように、感度に差はなかったが、残留電位が小さく、ファイバーを通しての移動が有効であるものと思われる。

【0095】

今回の材料の組み合わせではナノファイバーのIP(イオン化ポテンシャル)が低分子電荷輸送材のIPよりも小さいため(理研計器製：大気中光電子分光装置AC-2)で測定すると、ナノファイバー化合物はIPが5.1eV低分子電荷輸送材が5.45eVである。)、両者の間でホールトラップも効いてしまう可能性があるがそれにも関わらず感度は同等であった(表1中のRの単位： $\times E11 \quad \Omega \cdot cm^2$ とあるのは、 $10^{11} \quad \Omega \cdot cm^2$ のことである)。

30

【0096】

【表1】

静電特性データ

Sample No.	V_m	V_0	V_0/V_m	V_{30}	R	$E1/2$
	(V)	(V)		(V)	$\times E11 \Omega \cdot cm^2$	$lx \cdot s$
ナノファイバーなし	766	375	0.49	30	1.22	0.23
ナノファイバーあり	708	323	0.456	25	0.93	0.23

40

【0097】

〔参考例1〕

エレクトロスピンニング法によりナノファイバーの作成時に液の材料濃度が低い(濃度3%以下)と、図15(A)に示すように、一部がナノファイバーにならずに円滴として基体上に付着する。このようにナノファイバー状にならずに小滴の場合でも、インクジェットなどと比べるとESD法による塗工は小滴を作成しやすいため、感光体の均一塗工には有利である。また、下層を溶解し易い塗工液を用いてもエレクトロスプレー方法は乾燥が速いため、下層を乱すことはなかった。

50

【 0 0 9 8 】

〔実施例 3〕

ナノファイバーの形状がよりそのままの状態に保持されるために、実施例 2 の感光体の作成において、図 1 2 に示すように、電荷輸送層を別のアルミを蒸着したマイラ（アルミ蒸着マイラ）2 5 上に形成し、この電荷輸送層をそこから剥がして、ナノファイバーと電荷発生材料の層の上からこれを熱融着させた。この熱融着の際に、軽く押圧して気泡を抜けるようにして、接着界面に気泡が残留しないようにした。

その結果、電荷輸送層塗工液がナノファイバーに与える影響を避けられ、ナノファイバー構造が完全に維持されたものが得られた。

【 0 0 9 9 】

〔実施例 4〕

アルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上に実施例 1 と同様にして電荷輸送層を設けた。その電荷輸送層上に、エレクトロスプレー方法により化合物（1 - 1）のテトラヒドロフラン溶液（5 ~ 1 0 重量 %。ノズル先端部のテトラヒドロフラン溶液は溶媒蒸発により、さらに高粘度状態になっている）を使用してナノファイバーを作製した（印加電圧 2 0 k V、ターゲットまでの距離 1 5 c m、マスク使用）。ナノファイバーを作製したその上に、実施例 1 で用いた水性電荷発生剤塗工液をブレードコートにより塗工後、指触により乾燥確認後 1 2 0 で 1 5 分間乾燥して光電荷発生層を形成した。これによりナノファイバー構造と光電荷発生剤が接触した層を上層に設け、下層に電荷輸送層構造を設けた逆層の構造の感光体が得られた。

本実施例 4 でも、電荷輸送層塗工液がナノファイバーに与える影響を少なくすることができ、ナノファイバー構造が維持された電荷発生層が作成できた。なお図 1 6 は、実施例 4 において電荷輸送層を塗布した上にナノファイバーを形成している図である。この図に示すように、アルミの対極上のアルミマイラ上に電荷輸送層を塗布した長方形のシートがある。

ナノファイバーを吐出するノズル電極は電荷輸送層部（基本的には絶縁体）が設けられる真中の真上にある。図 1 6 は真下方向にナノファイバーが形成されるが電荷輸送層の端の部分は、アルミ対極の方へ液流方向がずれるため、電荷輸送層の端にはナノファイバーが乗らないことを示す写真である。このような場合も中間に絶縁体フィルムでマスクを設けるとマスクの中にだけナノファイバーが吐出される。

【 0 1 0 0 】

このように、電荷輸送部の上にエレクトロスプレー方法でファイバーを作製する場合、電荷輸送層は絶縁層であるため、エレクトロスプレー法による液流はアースされたアルミ側へ流れやすい。そこでノズルはアルミ電極側から距離をおいて配置し、アルミ電極から離れた個所のみ使用する設計とする必要があった。この場合も絶縁体フィルムのマスクは有効である。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 1 】

本発明はエレクトロスプレー法を用いて有機 E L（Organic Electro-Luminescence Device）素子、有機トランジスタ、有機太陽電池あるいは電子写真用感光体等の有望なデバイスを得る可能性を有している。

また本発明のナノファイバーは電荷輸送機能が必要なデバイス、特に光電変換デバイスに有用に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 0 2 】

【図 1】（ A ）は電荷発生層において（低分子あるいは高分子の）電荷輸送材の浸み込みが無い状態を表している図であり、（ B ）は電荷発生層において（たとえば低分子の）電荷輸送材が電荷発生層に浸み込んでいる状態を表している図であり、（ C ）はナノファイバーの形状の高分子半導体材料を電荷輸送材として電荷発生層に設けた層構成を示している図である。

10

20

30

40

50

【図2】(A)は塗工時にしばしば電荷発生材が集合して均一塗工のできない場合であり、(B)はできる場合を示す概念図である。

【図3】粒子状の電荷発生材が、電荷輸送材(ナノファイバー)がシート状に形成された上に載置された構成を示す図である。

【図4】高分子有機半導体のファイバーを含有した保護層が設けられた感光体の1構成例を示す図である。

【図5】(A)は、白金の電極ワイヤに、ガラス製の液だめで囲まれ構成とするノズル(キャピラリーノズル)の例を示す図であり、(B)は、溶剤によってキャピラリーの先端の径が小さいために目づまりしやすいのを解消するための電極に径の大きなキャピラリーから液を流すタイプの例を示す図である。

10

【図6】本発明で使用されるESD法を行うための装置の構成例を示す図であり、Pt電極から基体(ターゲット)への電圧を印加して、Pt電極側を吐出手段としてターゲットへの放出(スプレー)を行うためのESDの例を示す図である。

【図7】実施例1におけるナノファイバーの集合体の一部を偏光顕微鏡により撮影した写真である。図中、矢印は先端から他端までが250nmであることを示したものである。

【図8】実施例1におけるナノファイバーをシート状に形成したシート体の偏光顕微鏡写真であり、オープンの状態で撮影したものである。

【図9】実施例1におけるナノファイバーをシート状に形成したシート体の偏光顕微鏡写真であり、クロスニコルの条件で撮影したものである。

【図10】図8~9のナノファイバーのSEM像(Scanning Electron Microscope)であり、図中、矢印は先端から他端までが1μmであり、およそ200nmの径のナノファイバーである。

20

【図11】図5(A)の例である場合のESD装置の構成例を示す図である。

【図12】アルミを蒸着したマイラーフィルムをターゲット(ターゲット電極)とし、絶縁性のフィルム(PETフィルム)をマスクとして配置し、その一部に穴をあけたからファイバーがアルミ蒸着フィルムに届くようにしてパターニング可能な配置例(ESD法によるパターニング法)を示した図である。

【図13】ナノファイバーのない場合の塗布ムラが発生した例を示す図である。

【図14】ナノファイバーのある場合の塗布ムラが発生しない例を示す図である。

【図15】(A)は、一部がナノファイバーにならずに円滴として基体上に付着した表面の顕微鏡写真であり、(B)は、(A)のクロスニコルの条件で撮影した十字型の暗部を示す図である。

30

【図16】実施例4において電荷輸送層を塗布した上にナノファイバーを形成している図である。

【符号の説明】

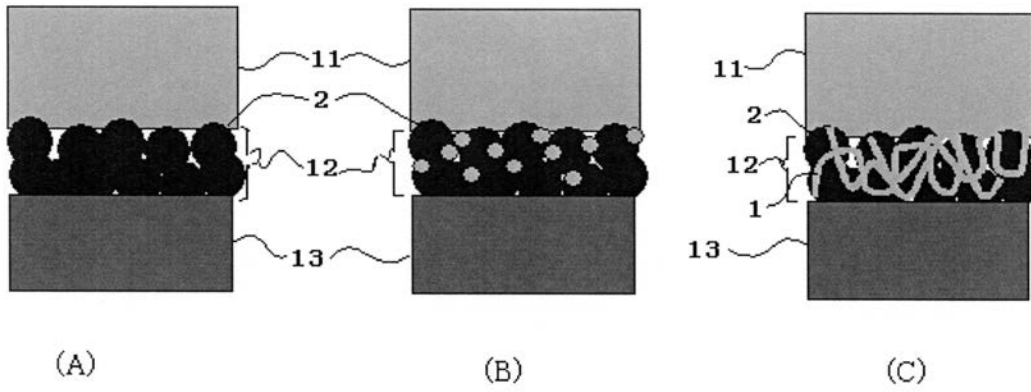
【0103】

- 1 ナノファイバー(高分子有機半導体ナノファイバー)
- 2 電荷発生材
- 3 耐磨耗性フィラー
 - 1 1 電荷輸送層
 - 1 2 電荷発生層
 - 1 3 電極(導電性支持体)
 - 1 4 下引き層
 - 1 5 保護層
- 2 0 ガラス液のための先端
 - 2 1 電極(吐出用電極)
 - 2 2 キャピラリー
 - 2 3 基体(アルミターゲット)
 - 2 4 マスク(絶縁性フィルム(PETフィルム))
 - 2 5 基体(アルミ蒸着PETフィルム)

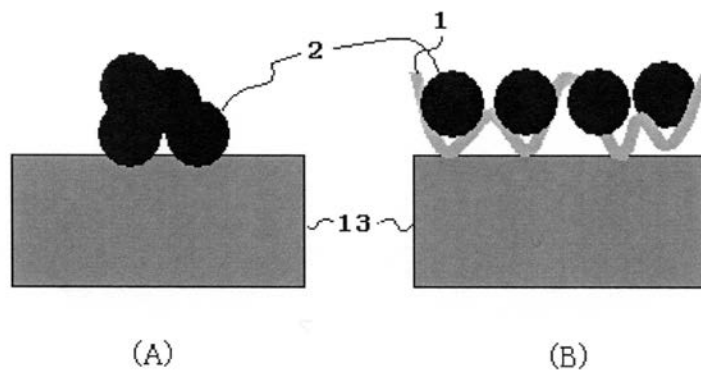
40

50

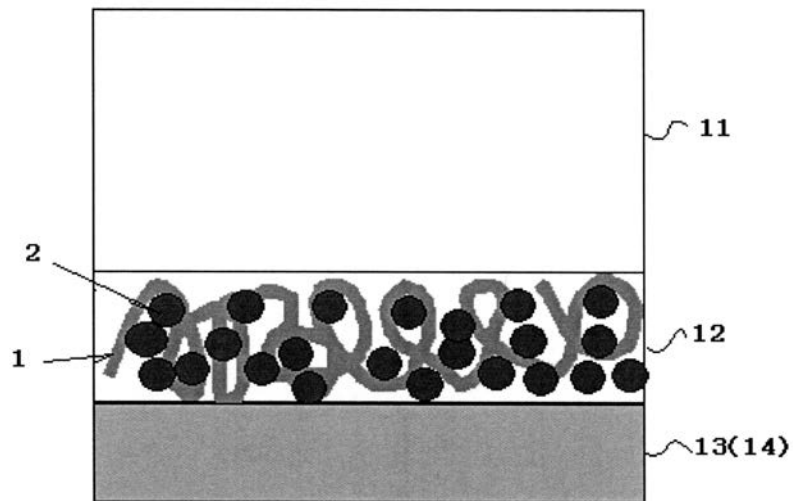
【図1】



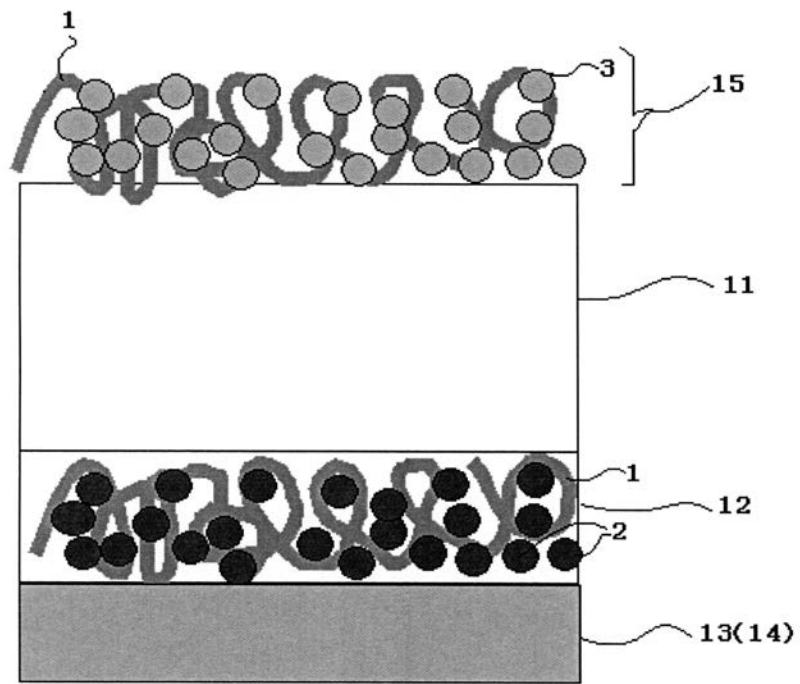
【図2】



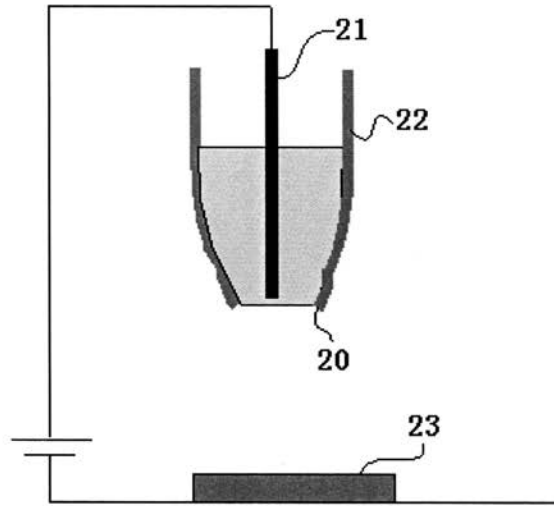
【図3】



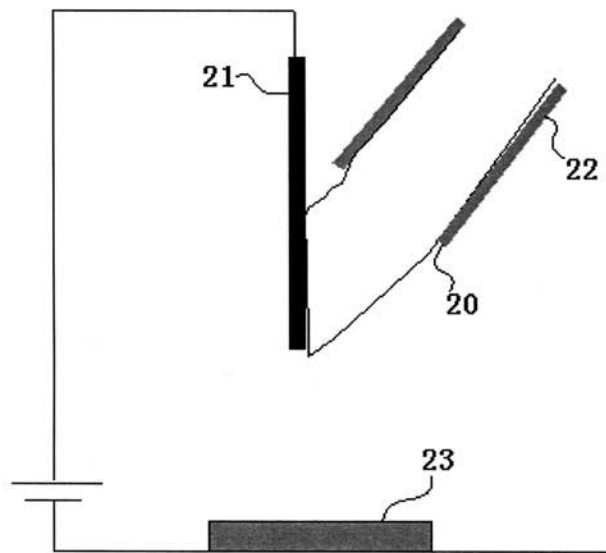
【 図 4 】



【 図 5 】

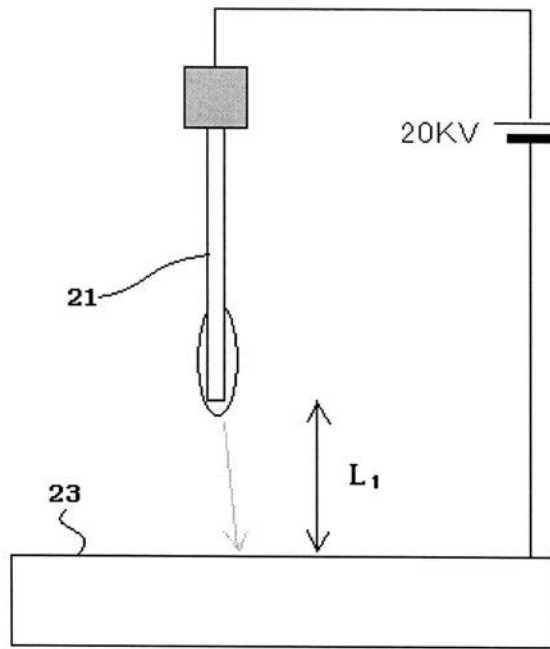


(A)

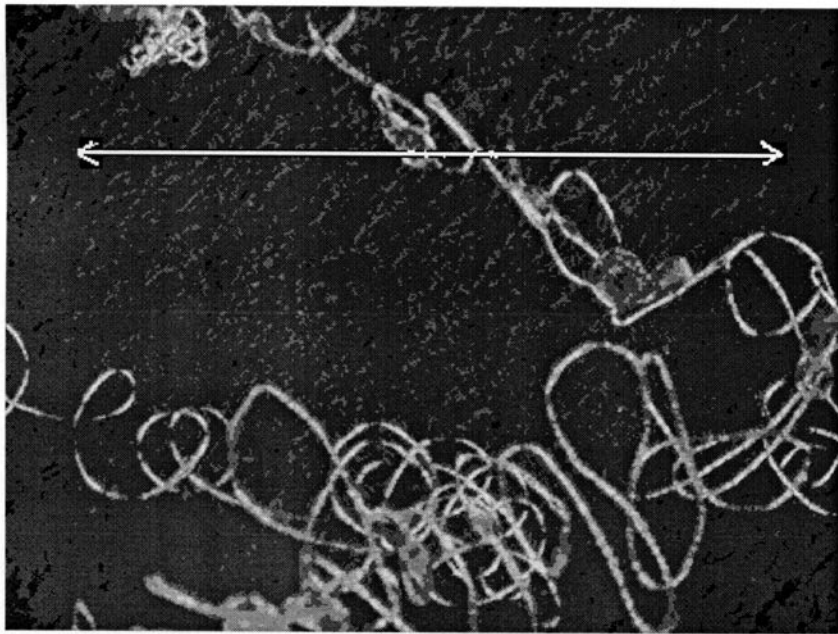


(B)

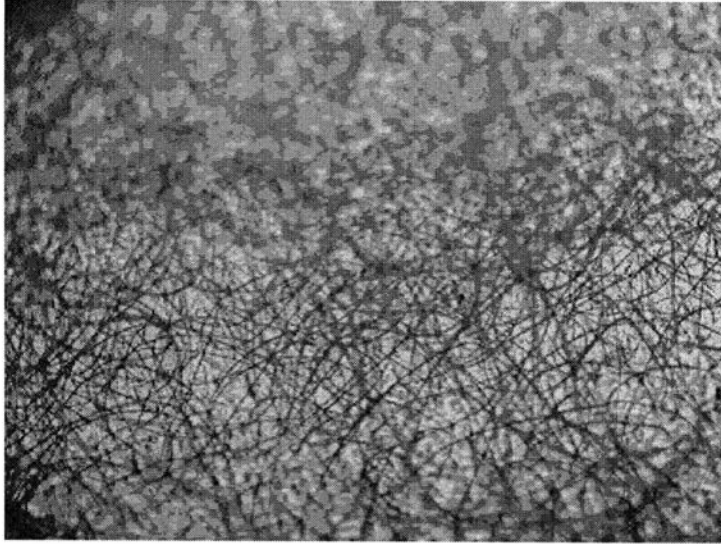
【 図 6 】



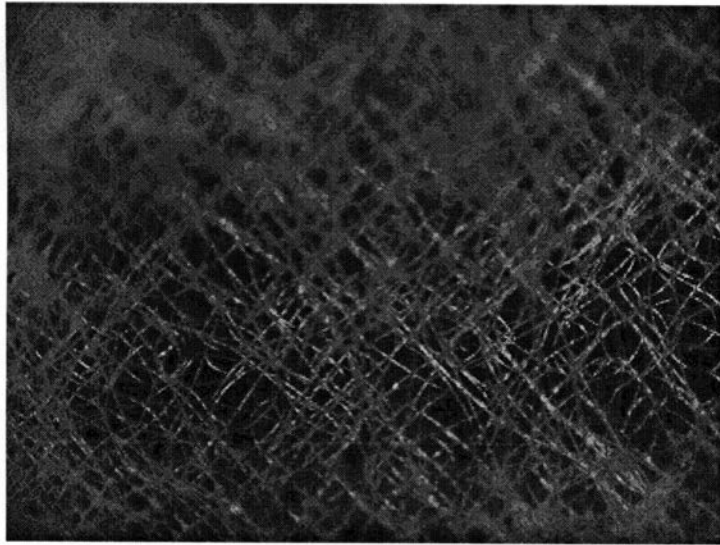
【 図 7 】



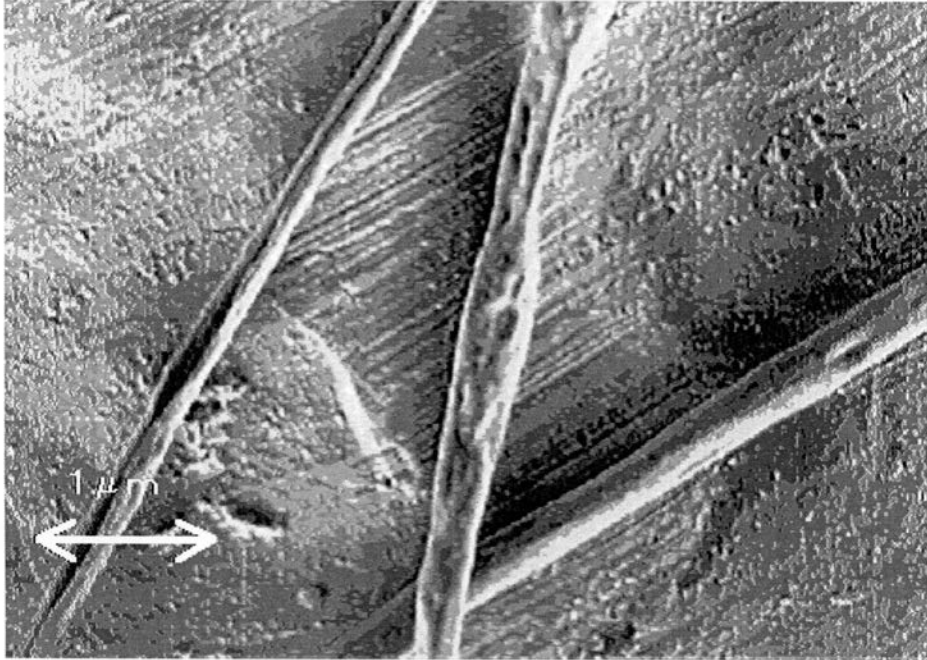
【 図 8 】



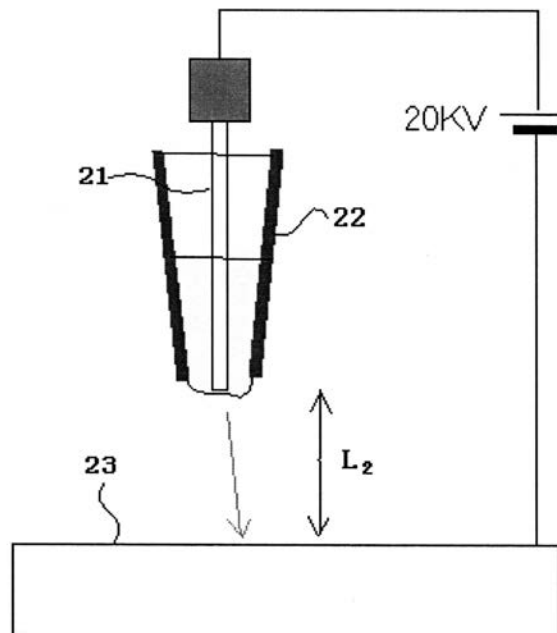
【 図 9 】



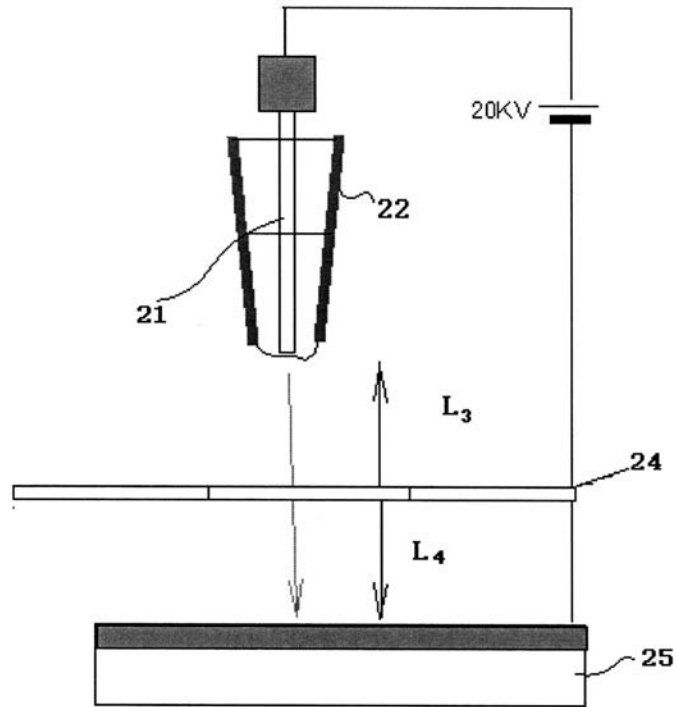
【図10】



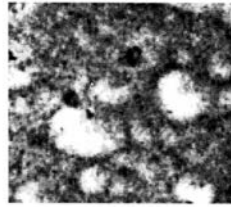
【図11】



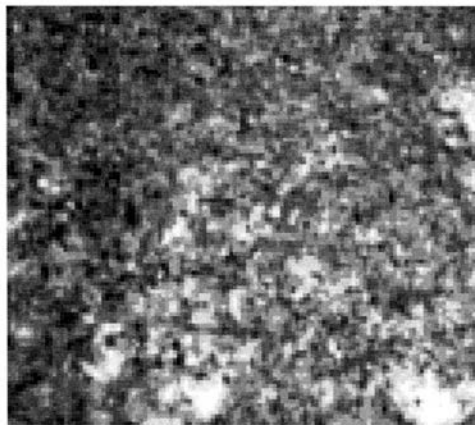
【 図 1 2 】



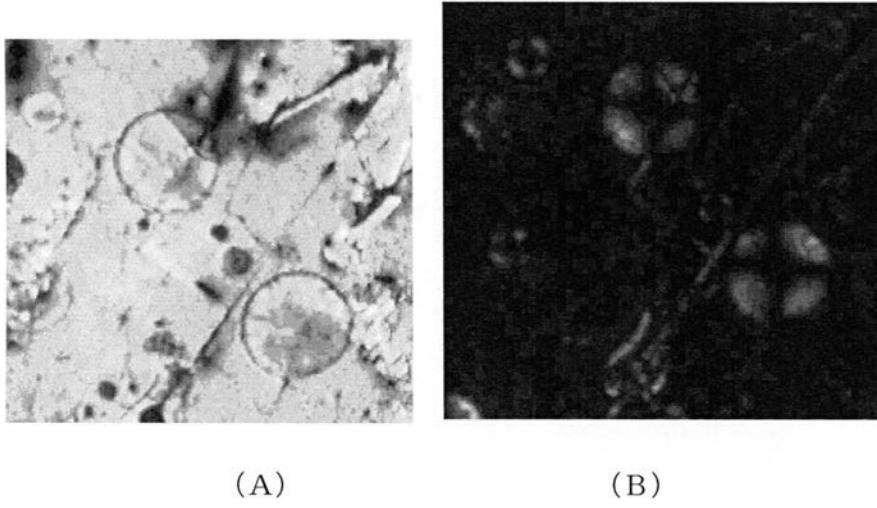
【 図 1 3 】



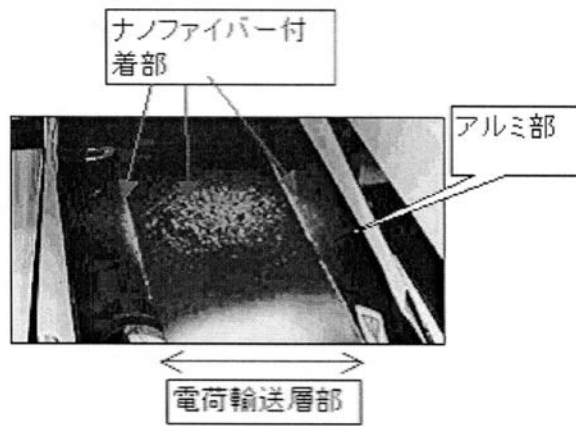
【 図 1 4 】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 L 51/05	(2006.01)	G 0 3 G 5/07	1 0 5
H 0 1 L 51/30	(2006.01)	H 0 1 L 29/28	1 0 0 A
H 0 1 L 51/40	(2006.01)	H 0 1 L 29/28	2 5 0 G
H 0 1 L 51/50	(2006.01)	H 0 1 L 29/28	2 5 0 H
H 0 5 B 33/10	(2006.01)	H 0 1 L 29/28	3 1 0 J
H 0 1 L 51/42	(2006.01)	H 0 5 B 33/14	A
		H 0 5 B 33/22	B
		H 0 5 B 33/22	D
		H 0 5 B 33/10	
		H 0 1 L 31/04	D

- (72)発明者 加藤 拓司
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 松本 真二
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 岡田 崇
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 匂坂 俊也
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 山本 諭
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 後藤 大輔
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 堀内 保
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 毛利 匡貴
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 福田 由紀

- (56)参考文献 特開2007-305507(JP,A)
特開2008-227282(JP,A)
特開2006-331790(JP,A)
特開2007-009398(JP,A)
特開2006-047457(JP,A)
特開2004-018831(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 G 5 / 0 5
G 0 3 G 5 / 0 6
G 0 3 G 5 / 1 4 7
H 0 5 B 3 3 / 0 0
H 0 1 L 3 1 / 0 0