

複写機用有機感光体

國司 徹(くにし とおる)

井口 靖(いぐち やすし)

佐藤 勝博(さとう かつひろ)

1 まえがき

有機感光体は、低コストおよびメンテナンスフリー化をねらった感光体周囲プロセスのユニット化により市場に受け入れられた。しかし最近では、機能分離型構造と有機材料の多様性により、感度性能や耐久性能の向上が著しく、低・中速機用感光体から高速機用感光体へとの用途が拡大している。富士電機はこのような市場の要求を満たす複写機用有機感光体を、プリンタ用有機感光体に引き続き開発したので以下にその概要を紹介する。

2 製品の概要

複写機用有機感光体は、低・中速機用（40枚/分以下）および高速機用（40枚/分以上）の2タイプがある。この複写機用有機感光体の代表的な基本特性を表1に示す。また、層構成は図1に示すように、アルミニウム素管に下引き層（UCL：Under Coat Layer）を形成し、この上に電荷発生層（CGL：Carrier Generation Layer）を形成し、さらにこの上に電荷輸送層（CTL：Carrier Transport Layer）を形成した機能分離型積層感光体である。

3 特徴

3.1 有機感光体の構成材料と機能

各層の構成材料とその機能を表2に示す。UCLとしては、アルミニウムの陽極酸化皮膜または浸漬塗布した樹脂層である。この層の機能は正孔のアルミニウム基板からの注入を阻止（ブロッキング）し、暗部帶電位の減衰を抑え帶電能（電荷保持能）の向上を図る。これらのUCLは、電荷が蓄積しないように材料、膜質・膜厚を最適化することが重要である。また、UCLはこの上に浸漬塗布するCGLの塗布性を向上させる機能もある。CGLのような顔料の分散した塗布液を塗布する場合の塗布表面としては、金属表面よりも表面エネルギーの小さい金属酸化表面や樹脂表面のほうが塗布が容易で収率の利点がある。

CGLは電荷発生材料（CGM：Carrier Generation Material）と結着樹脂とから成り、この結着樹脂を溶剤に溶解しCGMである有機顔料を安定に分散させた塗布液に浸漬塗布・乾燥して製造する。この有機顔料の電荷発生能（量子効率）が、感光体電子写真特性のなかで最も重要な感度性能を決めている。普通紙複写機の場合には、可視光領域（波長領域：450～600nm）で電荷発生能が高い材料を採用することがポイントとなる。また、結着樹脂の機能としては膜形成能のない有機顔料を結着して膜形成し、UCLと接着することにある。この結着樹脂と溶剤は、顔料を溶液中に安定に分散させ、さらにこの分散安定性の経時変化（顔料の凝集など）が製造上無視できるように選択することが重要である。

CTLは電荷輸送材料（CTM：Carrier Transport Ma-

図1 層構成

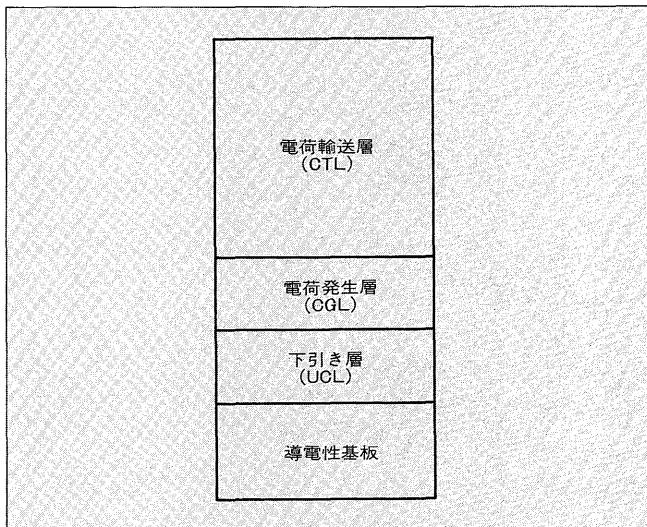


表1 基本特性

| タイプ | 帯電位(V) | 保持率(5秒後)(%) | 感度(ix·s) | 残留電位(V) | 膜厚(μm) |
|--------|--------|-------------|----------|---------|--------|
| 高速機用 | -852 | 94.9 | 0.65 | -21 | 35.7 |
| 中・低速機用 | -846 | 93.7 | 0.99 | -33 | 26.7 |



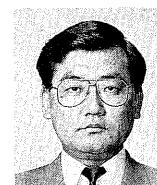
國司 徹

昭和63年入社。感光体の開発、設計に従事。現在、松本機器製作所感光体部。



井口 靖

昭和59年入社。感光体の開発、設計に従事。現在、松本機器製作所感光体部。



佐藤 勝博

昭和55年入社。感光体の開発、設計に従事。現在、松本機器製作所感光体部主査。

terial) と接着樹脂とから成り、これらを溶剤に溶解した塗布液に浸漬塗布・乾燥して製造する。このCTMの移動度が、感光体電子写真特性である感度性能および高速応答性能を決めている。また機能分離型積層感光体では、CGLからCTLへのキャリヤの注入効率が感度性能に大きく影響する。このキャリヤの注入効率はCGLとCTLの界面状態や電界に依存するが、基本的にはCGMとCTMのイオン化ポテンシャルの差の小さい材料を選択することが重要である。接着樹脂の機能としては膜形成能のないCTMを接着して膜形成し、CGLと接着することにある。ま

表2 層構成材料と機能

| 層 | 構成材料 | 機能 |
|-----|----------------|--|
| CTL | CTM | <ul style="list-style-type: none"> 電荷輸送能（移動度） CGMとの適合性（注入効率） 化学的安定性 |
| | 接着樹脂 | <ul style="list-style-type: none"> 膜形成 耐久性（耐刷性、機械強度） CTMとの均一性（相溶性） |
| CGL | CGM | <ul style="list-style-type: none"> 電荷発生能（量子効率） |
| | 接着樹脂 | <ul style="list-style-type: none"> 膜形成 UCLとの接着 CGMとの分散均一性（塗布液分散性） |
| UCL | アルミニウム酸化膜または樹脂 | <ul style="list-style-type: none"> 正孔の注入阻止（ブロッキング） CGLの塗布性 |

図2 分光感度特性

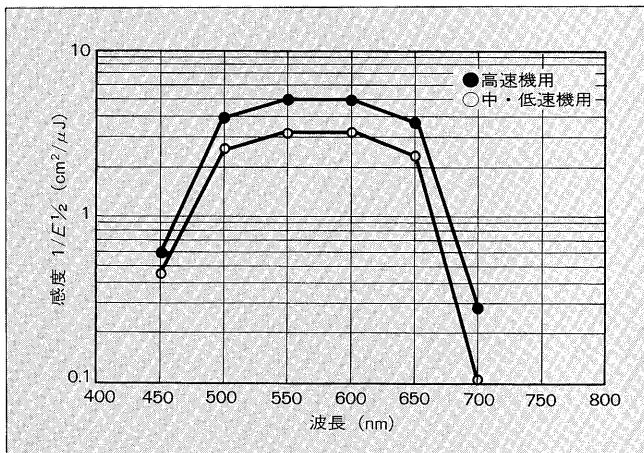
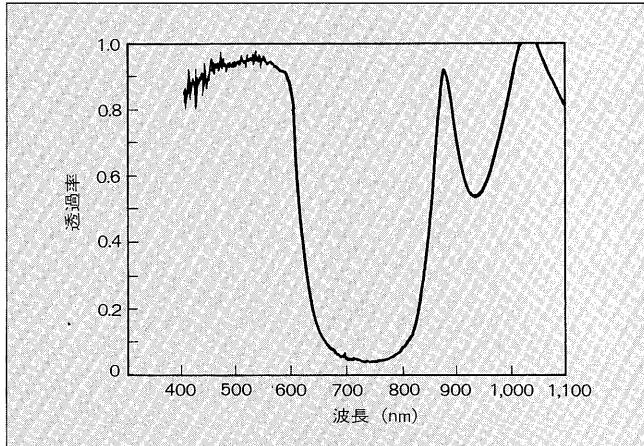


図3 赤色光カットフィルタ透過特性



た、CTMとの相溶性（膜中のCTMの均一性）が選択の重要な要素となる。さらに、感光体の耐久性能（耐刷性）を決めているので、マシンプロセスでの摩耗量の少ない材料を選択することも重要である。

3.2 複写機用有機感光体の特徴

富士電機の複写機用有機感光体は、低・中速機および高速機に搭載可能な感光体であり、特長としては次の四つがある。

- (1) 高感度
- (2) 高速応答
- (3) 高耐刷
- (4) 高信頼性

3.2.1 高感度

普通紙複写機は露光源として可視光を利用しているため、感光体としては波長領域450~600nmで高感度なことが要求される。この波長領域で電荷発生能の高い材料であるアゾ顔料を採用している。アゾ顔料をCGMとして使用した複写機用有機感光体の分光感度特性を図2に示す。この分光感度特性により普通紙複写機の露光源としてハロゲンランプを使用する場合には、ランプの色温度にもよるが、赤色原稿の再現性が悪くなる。このため、露光源に

図4 ダイナミック感度特性

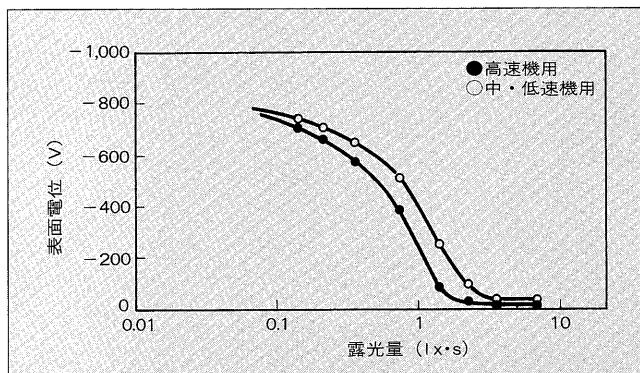


図5 応答性 (5 °C)

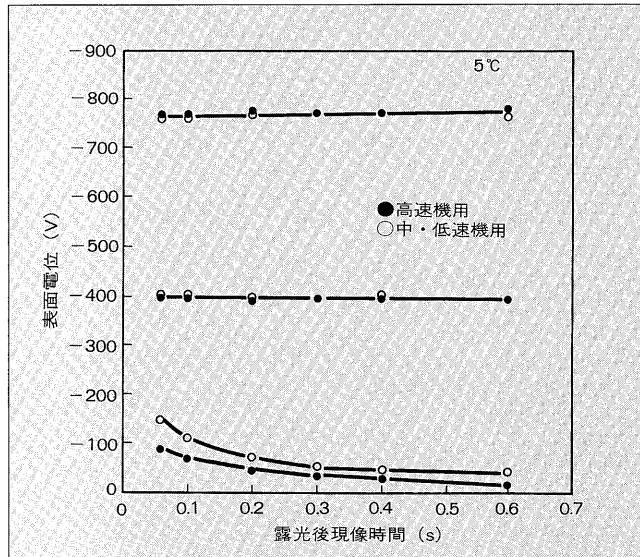
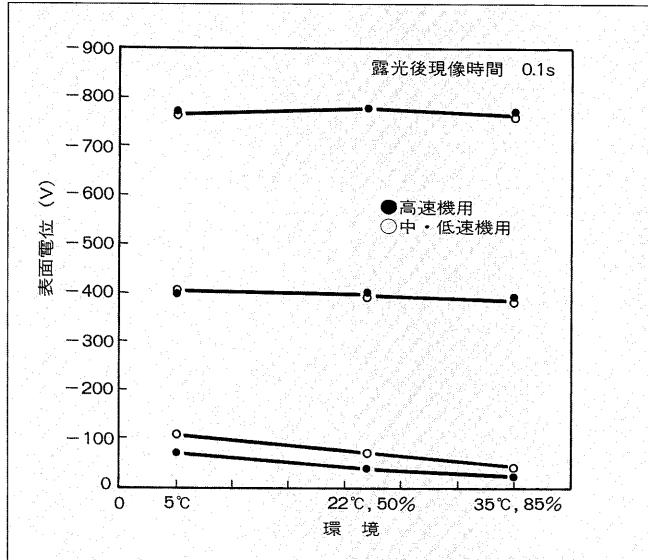


図6 応答性の温度特性



赤色光（波長 600nm 近傍より長波長領域）カットフィルタが必要である。図 3 に示す波長透過特性をもつ赤色光カットフィルタを、露光光源に使用したときのダイナミック感度特性を図 4 に示す。

図2、図4に示すように、今回開発した高速機用は低・中速機用より30%以上高感度となっている。このような高感度化を達成するためには、次のような材料の最適設計が必要である。

- (1) CGM である有機顔料の顔料化
 - (2) CGL と CTL 間のイオン化ポテンシャルの整合化
 - (3) 高い電荷輸送能（高移動度）の CTM の開発
 - (4) CTL 膜厚の厚膜化 [(3)は必要条件]

この中で(1)の顔料化とは、有機顔料の結晶構造、粒子の形状・大きさや顔料の表面状態を最適化することによって、電荷発生能の向上を図ることである。

3. 2. 2 高速応答

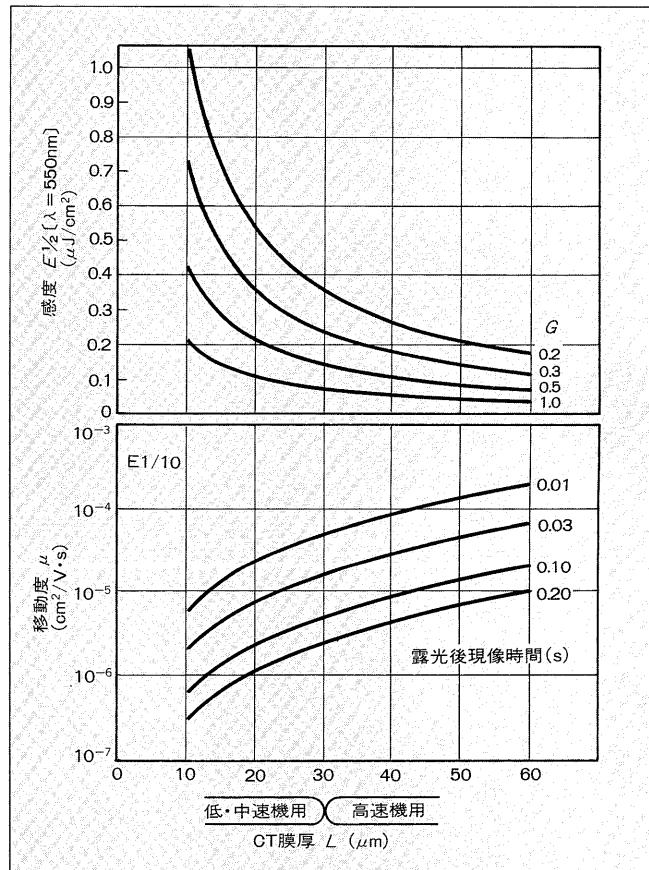
有機感光体はセレン系感光体のタイプ4(Se/Te)と比較すれば、分散形伝導のためタイプ5(As₂Se₃)と同様に移動度が速くない。キャリヤ走行時間が露光後現像時間と同程度となる状況が生じれば、見掛け上の残留電位の上昇となってしまう。したがって、CTLの移動度により感光体周速、つまり複写機の複写速度が制限を受けることになる。この露光後、現像時間に対する露光部電位を応答性と呼ぶ。また、低温では移動度が遅くなるため応答性は悪化する。

複写機用有機感光体の応答性を図5、図6に示す。図5は低温(5°C)での露光後現像時間に対する露光部電位の変化を示したもので、高速機用は膜厚が35μmでも低・中速機用と同等以上の応答性である。図6は露光後現像時間が0.1秒の時の露光部電位の温度依存性を示したもので、安定した特性を示している。

高速応答性を向上させるためには、次の点を考慮して材料の選定をしなければならない。

- ### (1) 高移動度 CTM

図7 膜厚と感度・移動度(応答性)



- (2) CTM の高純度化
 (3) トラップにならない添加剤の選択

(2), (3)は CTM に対して不純物、添加剤がトラップ準位にならない、すなわちイオン化ポテンシャルが CTM の準位よりも浅い準位とならないことが必要条件となる。

3. 2. 3 感光体膜厚と感度・移動度（高速応答性）

機能分離型積層感光体の光減衰特性（PIDC）は、帯電特性がコンデンサモデルで扱え、また電荷発生が薄い CG-L 内に限定されるので、セレン系と同様なモデル解析が可能である。

帶電した感光体の放電特性、すなわち感光体の表面電位の光減衰特性は次式で与えられる。

$$-C \cdot dV/dt = e \eta I_{ab} = eGI_{in} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

C : 感光体の静電容量

V : 感光体の表面電位

t : 時間

e : 電氣素量

η ：量子效率

G : ゼログラフィックゲイン

I_{ab} : 単位時間、単位面積あたりの吸収フォトン数

I_{in} ：単位時間、単位面積あたりの入射フォトン数
 ここで、量子効率 η は感光体の吸収したフォトンあたりのキャリヤペア生成効率であるのに対して、ゼログラフィックゲイン G は入射したフォトン数に対する効率である。この η 、 G は一般的には電界依存性をもつため電界の累乗で近似される ($\eta \propto G \propto (V/L)^n$ 、 L ：感光体の膜厚)。

これより半減衰露光量 $E_{1/2}$ で示す感度が計算できる。ゼログラフィックゲイン G をパラメータとして膜厚 L に対する波長 550nm の半減衰露光量感度 $E_{1/2}$ を計算した結果を図 7 に示す。ここで電界依存性の累乗を 0.4、比誘電率を 3.1とした。これより感光体の膜厚を厚くすることにより高感度化が可能となる。しかし、副作用として応答性が悪くなる。これは露光により CGL で発生したキャリヤが、現像までの時間に表面への輸送が完了しない状況となってしまう場合である。

そこで感光体膜厚と応答性の関係について簡単な解析をしてみる。CTL を走行する一番速いキャリヤの走行時間よりも短い時間で、かつ感光体の表面電荷を完全に中和するのに十分なキャリヤを発生するような条件、すなわちフラッシュ露光の条件を仮定する。さらに簡略化のため、光生成キャリヤの数と表面電荷の数は等しいとし、また移動度の電界依存性の累乗を 1 とする。このような条件では次式が成立する。

$$V(t) = V_0 \frac{2}{3} \left[\frac{t_{\tau}(E_0)}{t} \right]^{1/2} \dots \quad (2)$$

$V(t)$: 時間 t (露光後現像時間) の表面電位

$t_T(E_0)$: 初期電界 E_0 で生成された最も速いキャリヤの走行時間。膜厚を L , 移動度を μ とすれば,

$$t_T(E_0) = L / (\mu E_0)$$

これから、感光体膜厚に対してフラッシュ露光により初期表面電位を1/10まで減衰させるのに必要な移動度が計算できる。この関係を、露光後現像時間をパラメータとして計算した結果を図7に示す。この図から、感光体膜厚を厚くすることにより高感度化をねらうには、高移動度なCMMを適用して、かつ複写機のプロセスにより決定される露光後現像時間内にキャリヤが十分応答しなければならない。この膜厚を厚くすることは、後で述べる耐刷性向上のためにも非常に有効な手段である。すなわち膜の摩耗量が同等であっても、全膜厚に対しての変化率としては小さくできるためである。

3. 2. 4 高耐刷

感光体の耐久性能、すなわち寿命は耐刷性とも呼ばれ、コピー枚数で表される。感光体の耐刷性は、大きく分けると次の二つの要因により決定される。

- (1) 電気特性の劣化（全面的な画像障害）
 - ・帶電能の低下……………コピー濃度低下
 - ・感度の低下……………コピー地かぶり
 - ・残留電位の上昇……………コピー地かぶり
 - (2) 表面の劣化（部分的な画像障害）
 - ・傷
 - ・異物付着（トナー、紙粉などのフィルミング）

感光体の使用方法は表面を削りながら、すなわちリフレッシュしながら使用することが要求される。このような使用方法では、削り量が大き過ぎると感光体膜厚の減少により(1)の電気特性の劣化が耐刷性を決定し、逆に削り量が小さ過ぎると(2)の表面の劣化のフィルミングの確率が高く

図8 耐刷性

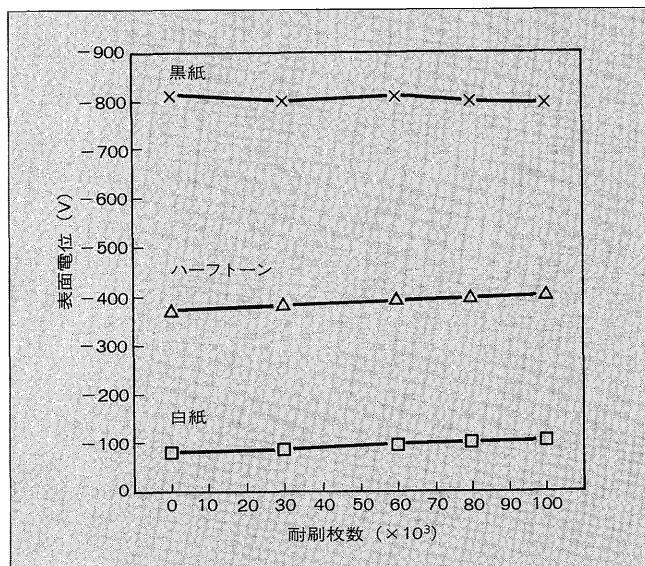
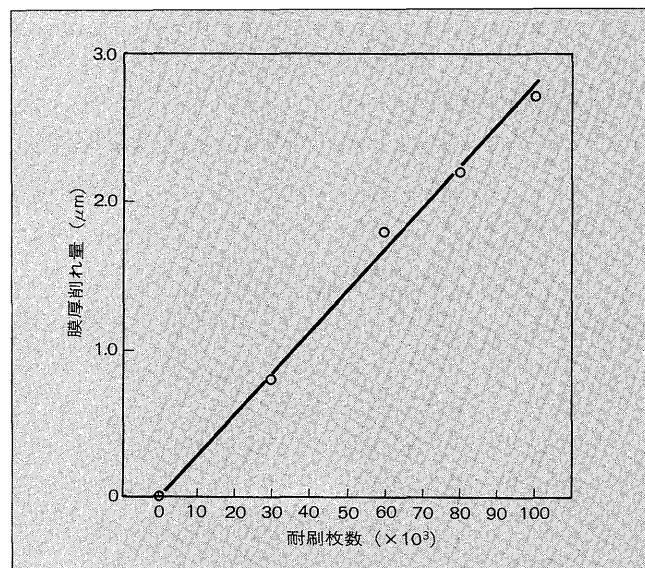


図9 膜削れ



なることが耐刷性を決定する。したがって、感光体と複写機プロセスとの適合性が耐刷性を決めていると言える。

感光体として耐刷性を向上するためには次の方法がある。

- (1) 膜削れ
 - ・感光層の厚膜化
 - ・機械的強度に優れる接着樹脂
 - (2) 有機機能材料の変化
 - ・酸化防止用添加剤（オゾン、紫外光、熱、電流など）

(2)は有機材料の弱点であるが、有機機能材料は複写機の中で光、オゾン、温度、感光層内電流などにさらされており、化学的变化が発生すれば劣化物質によりトラップを形成し、電気特性の劣化につながる。

以上のように、耐刷性能はプロセス依存性の強い特性である。複写機用有機感光体の耐刷性試験結果の一例を図8, 図9に示す。図8は耐刷による電気特性の変化であり、図9は耐刷による膜削れの様子である。

表3 信頼性試験

| 項目 | 試験条件 |
|---------------------|---|
| 強光疲労回復試験 | 蛍光灯下 1,000 lx, 10min |
| 耐 O ₃ 試験 | 19ppm, 11時間 |
| 高温放置試験 | 45°C, 1,000時間 |
| 高温・高湿放置試験 | 60°C, 90%RH, 1,000時間 |
| 低温放置試験 | -20°C, 1,000時間 |
| 温湿度サイクル試験 | -20°C, 1時間 → 常温常湿, 0.5時間 → 45°C, 1時間 → 常温常湿, 0.5時間 → -20°C, 1時間 [5サイクル] |

3.2.5 高信頼性

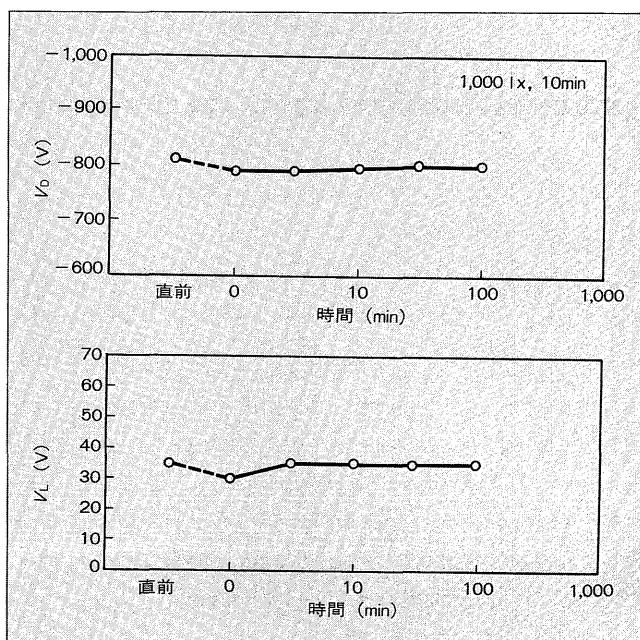
感光体の信頼性としては、表3に示す信頼性試験を行っている。強光疲労回復試験はメンテナンス時に感光体が光にさらされる場合を想定したもので、試験結果を図10に示す。1,000 lx, 10min の蛍光灯にさらされてもほとんど電位的な影響はない。また耐O₃試験は複写機中でのコロナ放電で発生するオゾン雰囲気を想定した試験である。表3に示す温・湿度加速試験を定期的に行い、信頼性を確認している。

4 あとがき

以上、低・中速機および高速機に搭載可能な複写機用有機感光体について紹介した。有機感光体の特性向上は著しく、高速機用はすでにタイプ5 (As₂Se₃) を超える感度となっているが、耐刷性については及ばないのが現状である。今後は有機材料の多様性による層設計の自由度の高さを最大限に生かして、高量子効率、高移動度、耐摩耗性の材料の探索による性能向上に努めたい。

さらに、今後の複写機の動向としては、デジタル化、カラー化、システム化があり、プリンタ、ファクシミリとの融合がある。そしてこれらの光源としては、LD、LED、ELなどそれぞれ長所・短所を持っている。また、これら

図10 強光疲労回復試験結果



光源の短波長化も盛んである。このようなニーズ、動向にマッチした特色のある有機感光体を、材料の多様性を生かし、プロセスとのマッチングを図りながら開発してゆく所存である。

参考文献

- (1) Scharfe, M. : Electrophotography Principles and Optimization, John Wiley & Sons (1984)
- (2) Nabeta, O. et al. : Light-induced Fatigue in Organic Photoreceptor, Proceedings of Hard Copy and Printing Materials, Vol.1253 (1990)
- (3) Oriksa, H. et al. : Organic Photoreceptor Using a New Azo Pigment, SPIE/IS & T's Symposium on Electronic Imaging Science and Technology (1992)



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