

# 有機感光体の評価技術 — 潜像評価と材料設計 —

Organic Photoconductor Evaluation Technology: Latent Image Evaluation and Material Design

寺崎 成史 TERASAKI Seishi

長谷川 知貴 HASEGAWA Tomoki

会沢 宏一 AIZAWA Koichi

電子写真装置の印字品質向上には、帯電および露光後に、感光体に形成される電気潜像の再現性を向上することが重要である。感光体上の電気潜像形成機構の解明を目的として開発した、微小面積表面電位測定プローブ法、および静電気力顕微鏡法による潜像測定結果では、電荷移動度が低い低移動度感光体の方が精細な潜像電位が得られている。潜像幅の広がりには電荷移動度の異方性に起因することを明らかにした。高移動度かつ高解像度となる感光体には、塗布膜中での凝集・配向の制御か、樹脂との相互作用により移動度の異方性が生じる材料選択が必要となる可能性がある。

In order to improve the printing quality of electrophotography devices, it is important to improve the reproducibility of the electrical latent image formed on the photoconductor after charging and exposure. The results of latent image measurements using a micro area surface potential probe (MASPP) and an electrostatic force microscope (EFM) (developed to clarify the electrical latent image structure on the photoconductor) have demonstrated that low-mobility photoconductors, having low charge mobility, obtain more detailed latent image electrical potential. We clarified that expansion of latent image width is caused by anisotropy of charge mobility. A photoconductor with high mobility and high resolution requires choosing the materials in which the anisotropy of charge mobility occurs by regulating cohesion and orientation in the dipping layer, or by interacting with the resin.

## 1 まえがき

電子写真装置は小型化、高速化、カラー化が進んでおり、感光体に対しては高耐久かつ印字品質の向上に関する技術的要求が高まっている。印字品質とは、解像度、階調性、濃度均一性などを指す。感光体においては帯電-露光プロセスを経て形成される電気潜像をいかに再現性よく形成させられるかが印刷品質を向上する上で重要である。

微小面積表面電位測定プローブ (MASPP: Micro Area Surface Potential Probe) は、検知レーザー光を照射して感光体表面電位を誘導電流から測定する原理を応用した。富士電機は、これを用いた潜像形状の評価結果を報告している<sup>(2)~(5)</sup>。また、静電気力顕微鏡 (EFM: Electrostatic Force Microscope) を応用した表面電位測定方法を開発し、従来不可能だった感光体上の電気潜像を顕在化させた測定結果を報告している<sup>(9)</sup>。電荷輸送材料の移動度と電気潜像の再現性には相関関係があり、電荷移動度が高い高移動度感光体は潜像の広がりが大きくなることを示した。本稿では膜厚方向と表面に沿った方向の移動度の異方性に着目し、感光体膜中での機能材料の構造モデル立案とその検証を通じて、

高移動度感光体で高解像度を実現するための材料設計について考察した。

## 2 MASPP 法による静電潜像測定

### 2.1 測定装置および測定方法

図1に、MASPP法による潜像測定装置の構成を示す。まず、帯電および所定の書込みレーザー露光を行った感光体と、感光体表面に対向して設置した透明電極でキャパシタを形成させる。次に、透明電極側から検知レーザー光 (直径5μm, 10μmピッチ) を当て、表面電位の局部的減衰に伴う誘導電流を測定する。感光体表面電位と誘導電流との相関式を用いて換算することにより、書込みレーザー露光による潜像電位プロファイルが得られる。

### 2.2 測定用サンプル

直径24mmのアルミニウム素管に次に示す材料からなる電荷発生層 (CGL: Charge Generation Layer) と電荷輸送層 (CTL: Charge Transfer Layer) とを積層したサンプルを作製した。

(a) CGL

○チタニルフタロシアニン

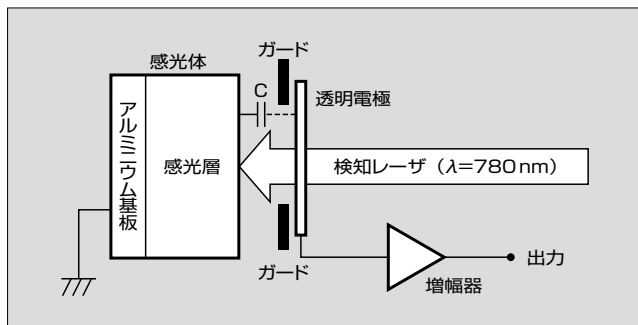


図1 MASPP法による潜像測定装置の構成

表1 各サンプルの移動度と感光体特性

電荷輸送材料	移動度 [10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> / (V·s)]	E <sub>300</sub> * [μJ/cm <sup>2</sup> ]	E <sub>100</sub> * [μJ/cm <sup>2</sup> ]	V <sub>15</sub> * [-V]
低移動度	5.4	0.14	0.27	13
高移動度	73.3	0.12	0.25	14

\* E<sub>300</sub>: -600Vから-300Vへの減衰に必要な光量  
E<sub>100</sub>: -600Vから-100Vへの減衰に必要な光量  
V<sub>15</sub>: 5 μJ/cm<sup>2</sup>露光後の残留電位

○ポリビニルブチラル樹脂

(b) CTL

○電荷輸送材料 (CTM: Charge Transfer Material)

○Z型ポリカーボネート樹脂

CTMは、高移動度、低移動度の2種類を用い、電荷移動度と潜像との関係を調査した。表1に、CTM各サンプルの移動度および感光体特性を示す。

### 2.3 測定結果と考察

#### (1) CTL電荷移動度依存性

高移動度CTMを使用したサンプルは、低移動度CTMを使用したサンプルと比較して潜像深さが浅く、潜像幅が約1.5倍となっている(図2)。本現象については、CTMの違いにより、後述する深さ方向と水平方向の移動度差が

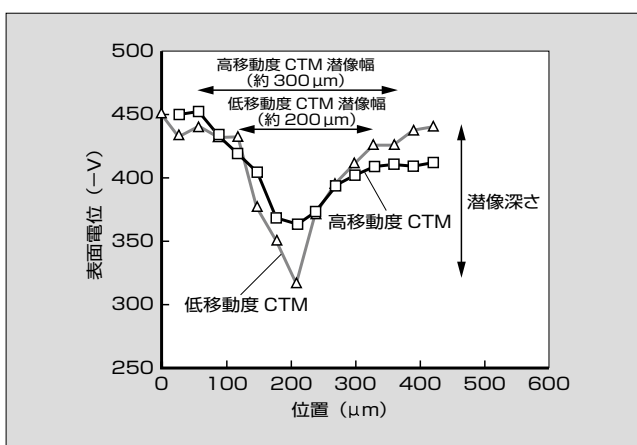
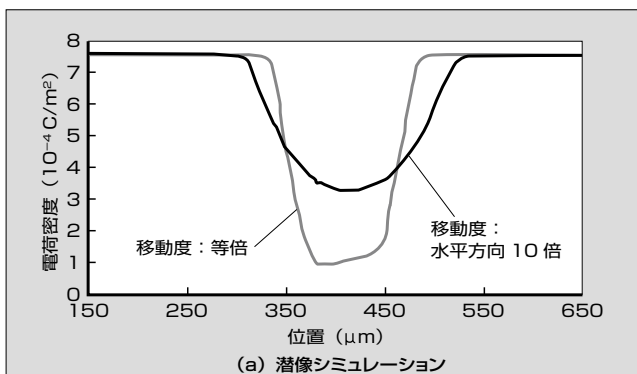
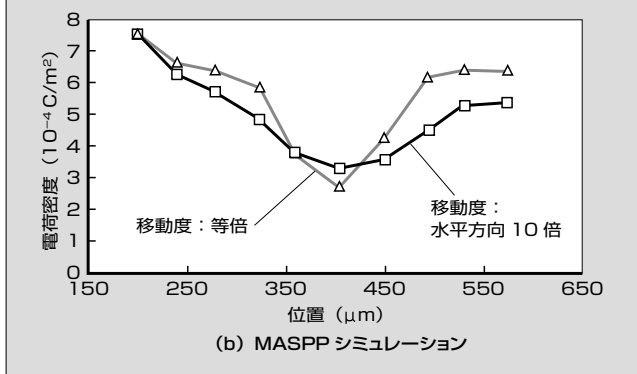


図2 負帯電感光体の潜像形状のCTMの移動度に対する依存性



(a) 潜像シミュレーション



(b) MASPPシミュレーション

図3 潜像形状のシミュレーション結果

認められることに起因すると考えられる。

#### (2) 潜像形状のシミュレーションおよび考察

CTLの移動度が静電潜像形状に与える影響についてのシミュレーションでは、CTLの移動度が移動度の大小によらず、深さ方向と水平方向で異なる条件設定をした場合、潜像深さと潜像幅の変化が再現すると報告されている(図3)。

この結果は、高移動度かつCTL中での電荷移動が等方性を持つCTMを用いることができれば、高速かつ高解像度の感光体を提供できることを示唆している。

### 3 EFM法による表面電位測定

#### 3.1 測定装置および測定方法

図4に、EFM法の原理を示す。直流バイアス  $V_{DC}$  と交流バイアス  $V_{AC}\sin\omega t$  を印加したカンチレバーを帯電させた試料上に接近させる。カンチレバーのたわみ量は、探針の静電誘導により発生する静電気力によって生じる。これを光てこ法で検出し、平行平板モデルを用いた計算式から試料表面電位を求めることができる。

#### 3.2 測定用サンプル

CTL中の電荷の移動を評価するため、2.2節と同一の材料構成からなる膜厚  $5\mu\text{m}$  のCTLをアルミニウム平板上に塗布してサンプルを作製し、図5に示すようにCTL表面にアルミニウムを真空蒸着して電極を形成した。電極A、B、Cにはそれぞれ異なる電源を接続し、潜像を想定

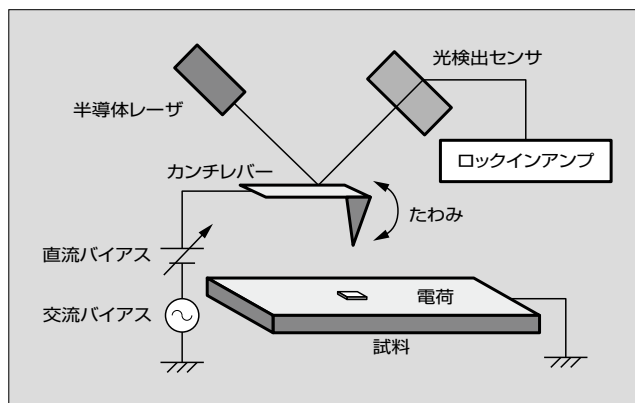


図4 EFM法の原理

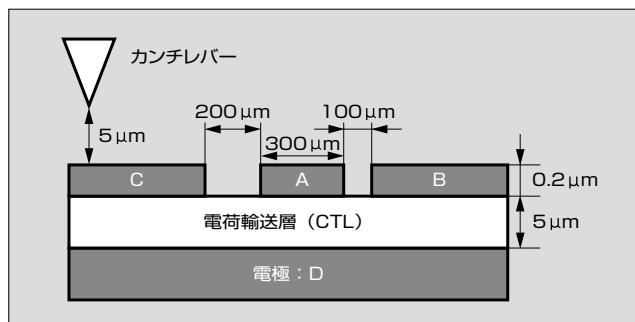


図5 EFM法用サンプルの構造

した電位分布を付与する。カンチレバーとサンプル表面との距離は5μmとし、水平方向に2μmピッチで移動させながら測定した。

### 3.3 測定結果と考察

電極 A, B には、感光体の一般的な印加電界 30 V/μm に相当する -150 V を印加し、電極 C には電圧を印加しない場合の測定結果を図 6 に示す。低移動度サンプルと比較して、高移動度サンプルでは水平方向に電荷分布が広がっていることが分かる。

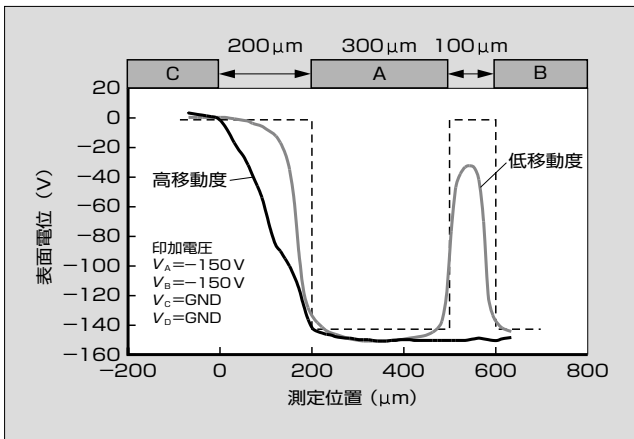


図6 EFM 法による表面電位分布

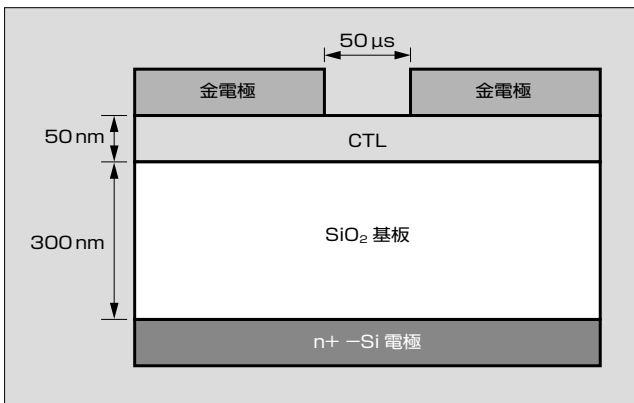


図7 FET 法サンプルの構造

表2 TOF 法と FET 法による電荷移動度

電荷輸送材料	TOF移動度 [10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> / (V·s)]	FET移動度 [10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> / (V·s)]	TOF/FET比
CTM-1	35.0	14.6	2.4
CTM-2	4.9	0.1*	49.0
CTM-3	13.0	47.1	0.3
CTM-4	13.0	0.1*	130.0
CTM-5	13.0	3.5	3.7
CTM-6	13.0	5.7	2.3

\* FET 特性が現れなかったため、FET 移動度を 0.1 とした。

## 4 高移動度・高解像度材料設計

### 4.1 深さおよび水平方向各電荷移動度測定

深さ方向についてはタイムオブフライト (TOF) 法<sup>12)</sup>、水平方向については図 7 に示すサンプル構造による電界効果トランジスタ (FET) 法により、それぞれ電荷移動度の測定を行った。FET 法においては、Au-SiO<sub>2</sub> 間に電圧 V<sub>d</sub> を、Au-Au 間に電圧 V<sub>g</sub> を印加し、計測された電流値から水平方向の移動度を測定した。

各種 CTM について、TOF 法と FET 法で測定した電荷移動度を表 2 に示す。

CTM-3 ~ CTM-6 は、TOF 移動度は一致しているものの、FET 移動度には大きな差が認められる。この結果から、材料構造の違いにより、深さ方向と水平方向の電荷移動の機構が異なるか、あるいは電荷移動を妨げる何らかの機構が生じると考えられる。

### 4.2 移動度異方性発生機構

CTM が CTL 中でランダムな向きで均一に分散している場合、移動度は等方的であると考えられることから、移動度異方性が生じる原因として、図 8 に示すような CTM が CTL 膜内で凝集し配向性が生じるモデルを考えた。

このモデルの検証のために、2.3 節で記述した高移動度

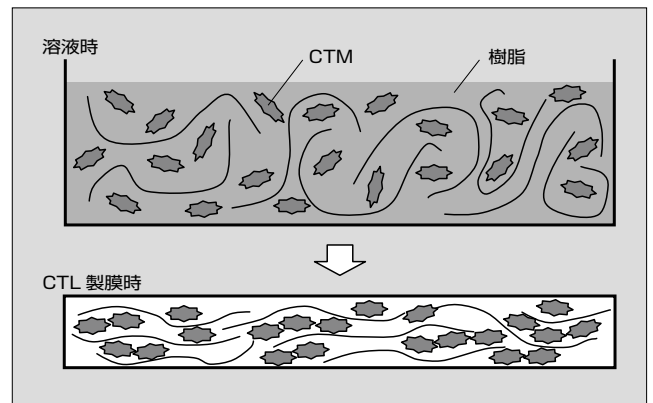


図8 CTL 製膜時の CTM 凝集・配向モデル

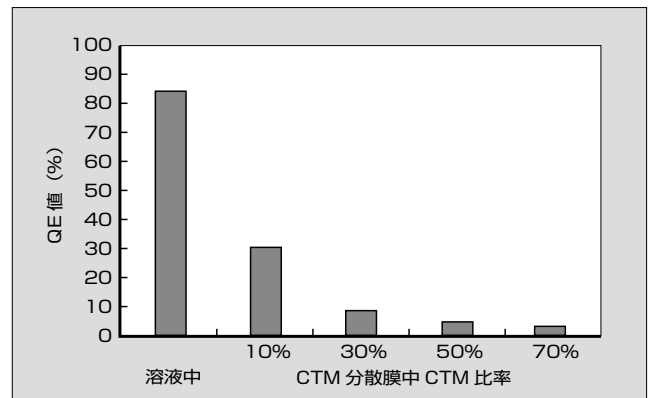


図9 高移動度 CTL の QE 値の CTM 濃度依存性

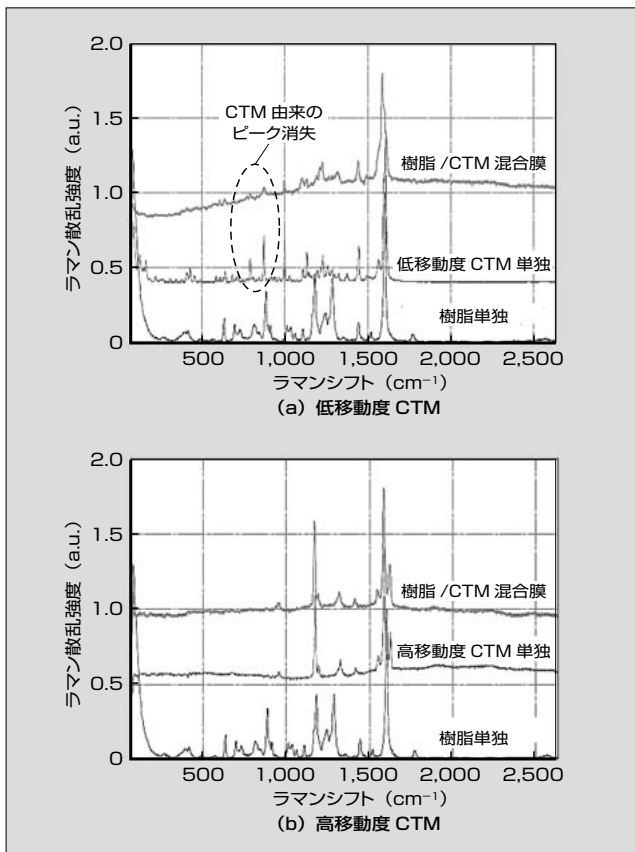


図10 ラマンスペクトル測定結果

CTM に対し、蛍光量子収率 (QE) および赤外反射吸収測定を行い、CTL 膜中で CTM の凝集および配向度合いの調査を試みた。

### (1) QE 測定

図9に、CTM 濃度を変化させた場合の QE 測定結果を示す。相互作用の低い溶液中と比較して CTM 分散膜における QE 値は大幅に低下しており、さらに CTM 濃度の増加に伴い QE 値の減少傾向が認められる。これは分子間相互作用の増大に伴う濃度消光が起こり、CTM の凝集が生じていることを示唆している。

### (2) ラマン分光測定

CTM と Z 型ポリカーボネート樹脂との相互作用の有無を検証する目的で、2.3 節に記載したものと同一の高移動度材料単独、低移動度材料単独、および CTL 膜のラマン分光測定を行った。測定結果を図10に示す。

高移動度 CTM は単体・樹脂/CTM 混合膜のピークが良く一致している。低移動度 CTM は CTL の  $800\text{ cm}^{-1}$  から  $1,000\text{ cm}^{-1}$  の範囲の CTM 由来ピークが消失しており、Z 型ポリカーボネート樹脂との相互作用により構造変化が生じている可能性がある。

### (3) 考察

これらの結果から、今回測定した高移動度 CTM においては、CTL 製膜時に図8に示すような凝集・配向が生じ、それによる移動度の異方性が生じることで潜像幅が拡大していると考えられる。また、今回測定した低移動度 CTM においては、ポリカーボネート樹脂との相互作用により移

動度の異方性が生じ、潜像幅が縮小している可能性が考えられる。

## 5 あとがき

MASPP 法および EFM 法による潜像電位の計測結果から得られた潜像幅の差異が、CTL 膜中での CTM の凝集・配向あるいは樹脂との相互作用によって生じる移動度異方性に起因する可能性があることについて述べた。

本結果より、高移動度と高解像度を両立し得る感光体の材料設計の可能性を導き出した。

高速・高解像度に対応する感光体を提供できるよう、今後もさまざまな材料についての評価データを蓄積し、最適な材料設計についての指針を見いだしていく所存である。

## 参考文献

- (1) C. W. and Nozaki, T. Proceedings of IS&T's 11th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies. 1995, p.138.
- (2) 竹嶋基浩, 会沢宏一. 1ドット潜像電位の評価. 日本画像学会 Japan Hardcopy. 2001, p.281-284.
- (3) Aizawa, K. et al. A study of 1-dot latent image potential. Proceeding of NIP17 International Conference on Digital Printing Technologies. 2001, p.572-575.
- (4) 会沢宏一ほか. 1ドット潜像電位評価技術. 富士時報. 2004, vol.77, no.4, p.299-304.
- (5) 会沢宏一ほか. 潜像解析技術の検討. 日本画像学会 Imaging Conference JAPAN 2008 Fall Meeting. 2008, p.33-36.
- (6) 上原利夫ほか. 静電気力顕微鏡を用いた高電圧電位分布測定の検討. 日本画像学会 Japan Hardcopy. 2000, p.72-75.
- (7) 上原利夫ほか. 静電気力顕微鏡における表面電位測定法. 静電気学会年会. 2003, p.49-52.
- (8) 上原利夫ほか. 静電気力顕微鏡における表面電位測定法. 日本画像学会 Japan Hardcopy 2004 Fall Meeting. 2004, p.41-44.
- (9) 会沢宏一ほか. 静電気力顕微鏡法による潜像解析技術の検討. 日本画像学会 Imaging Conference JAPAN 2009 Fall Meeting. 2009, p.29-32.
- (10) 吉井雅子ほか. 微小面積表面電位測定における計測潜像のシミュレーション. 日本画像学会 Imaging Conference JAPAN. 2010, p.275-278.
- (11) 会沢宏一, 長谷川知貴. 有機感光体の評価技術 - 潜像評価 -. 富士時報. 2010, vol.83, no.4, p.301-306.
- (12) 川口剛司ほか. 有機感光体材料の解析・評価技術. 富士時報. 1996, vol.69, no.5, p.283-286.



### 寺崎 成史

有機感光体用材料の開発および製造に従事。現在、富士電機株式会社電子デバイス事業本部光半導体事業部感光体部課長。日本化学会会員。



**長谷川 知貴**

有機感光体の開発に従事。現在、富士電機株式会社技術開発本部先端技術研究所基礎技術研究センター材料基盤技術部。日本画像学会会員。



**会沢 宏一**

アモルファスシリコン感光体、有機感光体、感光体評価技術の開発に従事。現在、富士電機株式会社電子デバイス事業本部光半導体事業部感光体部開発担当部長。日本画像学会会員、応用物理学会会員。





\*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。