

# 有機感光体及び磁性トナー

## Organic Photoconductors and Magnetic Toners

近年、有機感光体は、無機感光体に迫る高感度が得られるようになり、製造コスト低減の可能性が大きいことから注目を集めている。半導体レーザー用長波長感光体は、これまでに例が少なく、特に、有機材料の適用に興味をもたれていた。一方、保守性の良い現像剤として磁性トナーがあるが、有機感光体と磁性トナーとは適合が困難とされていた。

本論文では、最近試作した高感度有機感光体、及びこれに適合できる磁性トナーについて報告する。開発した感光体は3種で、450~800nmに感光域をもつ。特に、750nm以上に高感度な材料は極めて例が少ない。本感光体及び磁性トナーを用いた半導体レーザープリンタモデル装置により、プリントが可能であることを確認した。

森下泰定\* *Hirosada Morishita*  
 齊藤 進\*\* *Susumu Saitô*  
 渋谷郁紀\*\*\* *Ikutoshi Shibuya*  
 原田英樹\*\*\*\* *Hideki Harada*

### 1 緒 言

近年、電子写真技術は複写機だけにとどまらず、コンピュータ周辺及び端末機としての高速レーザープリンタ、更にはオフィスオートメーション化の基幹技術の一部であるワードプロセッサ、ファクシミリなど広範に適用されるに至っている。完成したプリントを得るには装置内に多くの材料が必要であり、各々高度の機能が要求されるが、最も重要なものに感光体と現像剤がある。

感光体として、これまでセレン、酸化亜鉛や硫化カドミウムなどの無機光導電性物質が用いられてきた。これに対し、有機光導電材料は成形加工性に優れるため、製造コストの低減を図れるという長所がある。更に、機能分離形など材料上の工夫により、従来の無機材料並み以上の高感度が可能になった。複写機あるいはガスレーザープリンタなどの可視光を用いる領域では、既に有機材料に一部置き換わりつつある。一方、小形固体素子で高速変調可能な半導体レーザーは、今後の小形・多機能プリンタの光源として有望であるが、発振波長が長波長光に限られるため、従来適当な感光体がなかった。日立製作所は、このような可視光、及び長波長光に対して、機能分離形の多層構造による有機光導電体の試作を行なった。

現像剤は、従来トナー及びキャリアの2種を混合した二成分現像剤が主として用いられてきた。これに対し、両者を一体化した一成分現像剤（磁性粉を混入するため、通常磁性トナーと称される。）は、トナーとキャリアの混合比を使用中に常時制御する必要がなく、保守性に優れている。しかし、有機光導電体に適用することは、現像性、転写性の点でなかなか難しい。そのため、磁性トナーの材料につき検討を行ない、これらの問題点の克服を図った。

### 2 機能分離形有機光導電体の感光機構

電子写真感光体に必要な、暗所での表面電荷保持能力と光による電荷発生の2機能を別材料で受け持たせる機能分離形の方法は、性能向上に対し有効である。両者を混合して一層とする方法もあるが、通常はこれらの材料を別層として積層する方法が採られる。二層形感光体の断面図を図1に示す。導電性の基板上に光を吸収して電荷を発生するCGL(Charge Generation Layer:電荷発生層)及びこの電荷が移動する

CTL(Charge Transport Layer:電荷移動層)の二層が積層されている。この感光体を用いた電子写真記録工程を図2に示す。暗所での帯電後、情報光を照射して電荷発生層に電荷を発生させる。この電荷は、帯電による電場に従って電荷移動層に注入され、層中を移動して表面に静電潜像を形成する。潜像は現像剤で現像され、紙に転写される。紙は転写後定着されてプリントが得られる。

電荷発生層には、有機顔料あるいは無機材料の蒸着膜の1 $\mu\text{m}$ ないしはそれ以下の薄膜が用いられる。膜が厚すぎると特性が低下することが多い。極めて脆弱なため、電荷発生層を下層とする図1に示した構成が採られるが、原理的には逆構造でもよい。電荷移動層は、暗所でも十分な電荷を保持するため、10 $\mu\text{m}$ 程度の厚さの電荷移動に關与する物質と結着のための樹脂との混合層である。この層は、電荷発生層へ光を供給するために、目的の波長に対しては透明でなければならない。また光照射後、電荷発生層から電荷を受け入れ、かつ表面へ移行させるために、適当なエネルギー準位、キャリア易動度が必要である。

二層形感光体の光感度には、特に電荷発生層と電荷移動層間のキャリア注入効率が最も支配的な因子であることが指摘

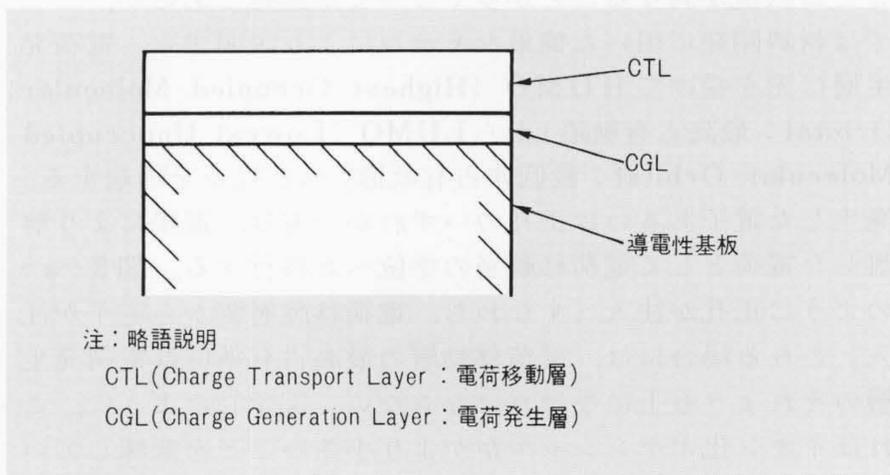


図1 有機光導電体の断面図 二層構造をしており、導電性基板(AIなど)の上に、光を吸収して電荷を発生する電荷発生層、及びこの電荷の移動を行なう電荷移動層が積層されている。

\* 日立製作所日立研究所 \*\* 日立製作所中央研究所 工学博士 \*\*\* 日立化成工業株式会社茨城研究所 \*\*\*\* 日立金属株式会社熊谷工場

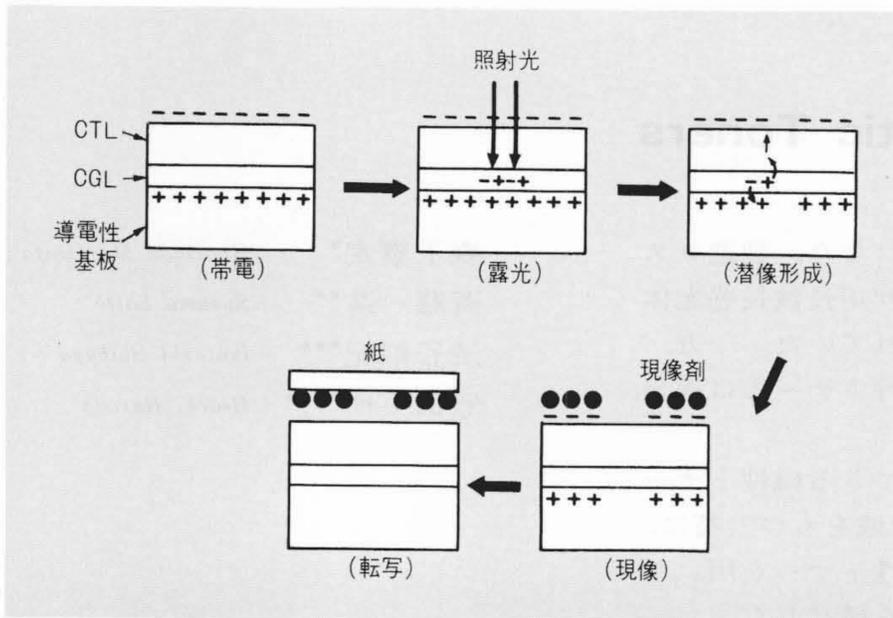
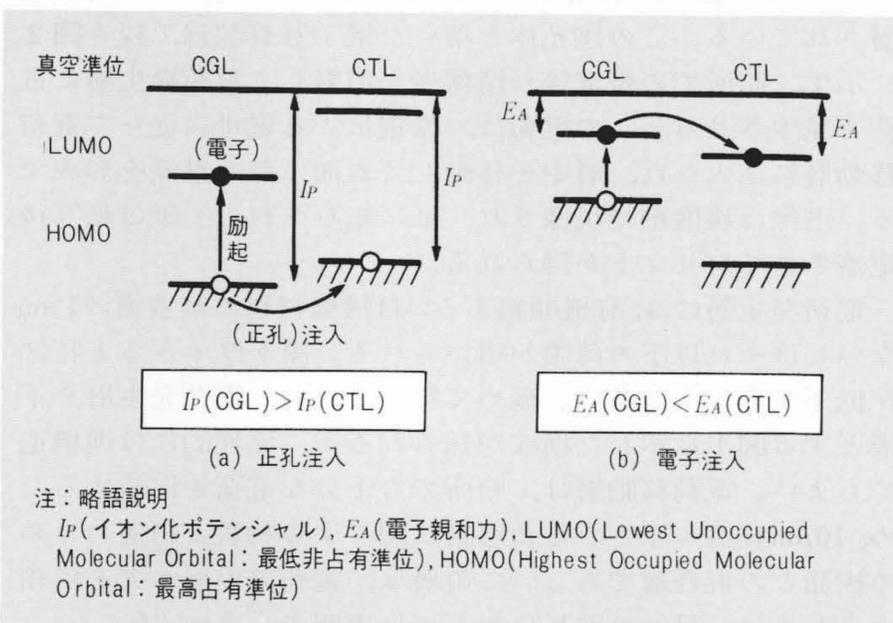


図2 感光体の記録工程 本図は、負(-)帯電感光体の場合を图示している。転写後、感光体はクリーニングされ、トナーの付着した紙は定着されてプリントとなる。



注：略語説明  
 $I_p$  (イオン化ポテンシャル),  $E_A$  (電子親和力), LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: 最低非占有準位), HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital: 最高占有準位)

図3 電荷発生層から電荷移動層への電荷注入モデル 光励起でCGL(電荷発生層)中に発生した電荷(電子及び正孔)は、外部電場によりCTL(電荷移動層)へと注入される。注入電荷の種類により、上図の(a)又は(b)の関係が必要となる。

されている<sup>1)</sup> キャリヤ授受に関する正確な機構解明は、材料ごとに状況が異なることが多くなかなか困難であるが、ここでは材料開発に用いた簡単なモデルにより説明する。電荷発生層は光を受けてHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital: 最高占有軌道) からLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: 最低非占有軌道) へと電子を励起する。発生した電子あるいは正孔のいずれか一方は、電場により解離した電荷として電荷移動層の準位へと移行する。図3(a)のように正孔が注入(すなわち、電荷移動層側から電子が注入)される場合には、電荷移動層の最高占有準位は電荷発生層のそれよりも上になければならない。図示したように、これはイオン化ポテンシャル $I_p$ がより小さいことを意味している。逆に電子が注入される同図(b)の場合は、各層の最低非占有準位間に上下関係が必要で、電荷移動層の電子親和力は電荷発生層のそれよりも大きいことが必要となる。実際に電荷発生層を一定として、イオン化ポテンシャルを変えた幾つかの電荷移動物質を電荷移動層として組み合わせた場合の光感度の測定結果を図4に示す<sup>2)</sup>。縦軸の感度は半減露光量( $E_{50}$ )

で、光源は白色光を用いている。数値小が高感度を意味する。確かにイオン化ポテンシャルと光感度には明白な相関性が得られており、感光機構に対するキャリヤ注入過程の重要性が示された。

### 3 可視光及び長波長光用感光体

光感度の向上に電荷移動層に用いる物質のイオン化ポテンシャルないし電子親和力は有用な指標である。これらは分子構造、特に置換基の種類によって適当に選択することができる。電子供与性の置換基、例えばメトキシ基(-OCH<sub>3</sub>)などのアルコキシ基、ジメチルアミノ基(-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)などのジアルキルアミノ基の導入は、イオン化ポテンシャル低減に有効である。実際の分子のイオン化ポテンシャル、及び電子親和力は、簡便には、電荷移動吸収、ポーラログラフ酸化還元電位、あるいは分子軌道法計算によって定めることができる。このように電荷移動物質のエネルギー準位は定められるが、電荷移動層とするには、更に結着剤である樹脂との相溶性、物質としての安定性も必要である。複写機用感光体の場合には、電荷移動層は可視光全域にわたり透明であることが必要で、着色錯体を作らないために樹脂の選択にも注意を要する。一般にイオン化ポテンシャルの低い系統の物質のほうが、電子親和力の大きい物質よりも樹脂との相溶性が良好なことが多く、実際これまで発表されている二層形感光体はすべてこの方法を用いている。他方、電荷発生層の物質については、電荷移動層ほど有効な開発指針は定まっていない。市販品ないしこれを改良した有機顔料が用いられる。溶剤に溶けやすい染料の系統は特別な錯体を形成するもの以外は、電荷発生層として有効なものは少ない。また、無機材料、特にカルコゲナイドの薄膜は有機電荷移動層と組み合わせると良好に動作するものが多い<sup>2)</sup>。

実際に試作した可視光用感光体1及び2の分光感度を、従来の二層形感光体と比較して図5に示す。縦軸の感度は各波

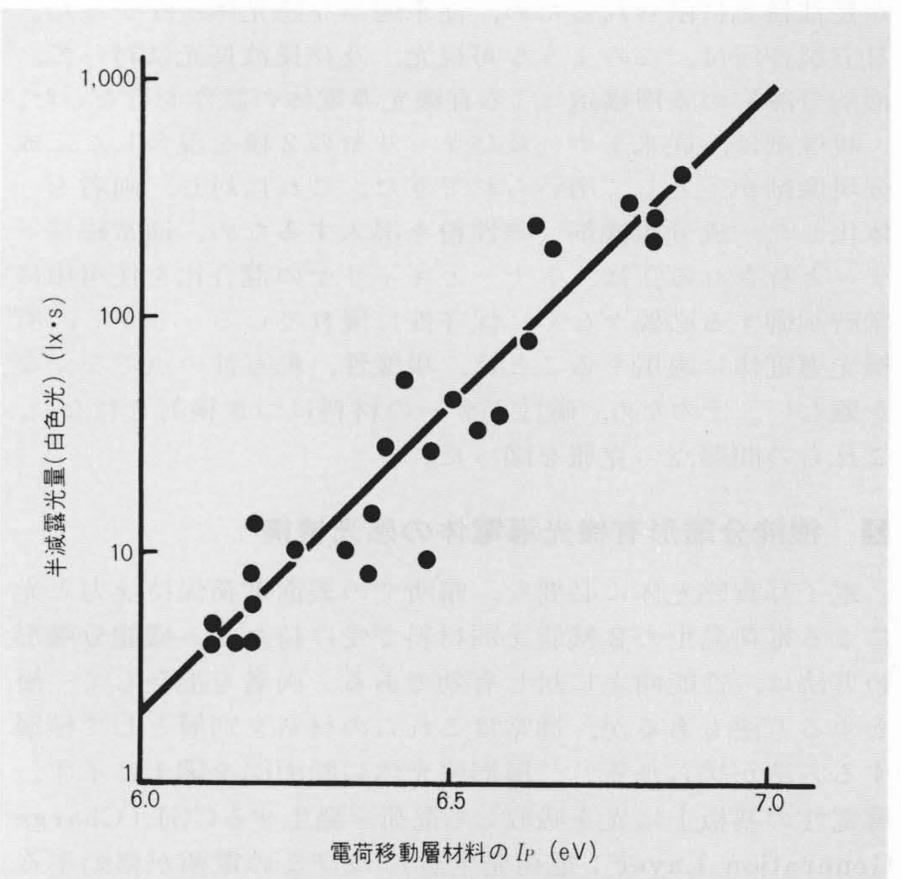


図4 光感度と電荷移動層の材料のイオン化ポテンシャル $I_p$ の関係 半減露光量は、感光体の帯電圧が半減するのに要する露光量で、数値小が高感度を意味する。

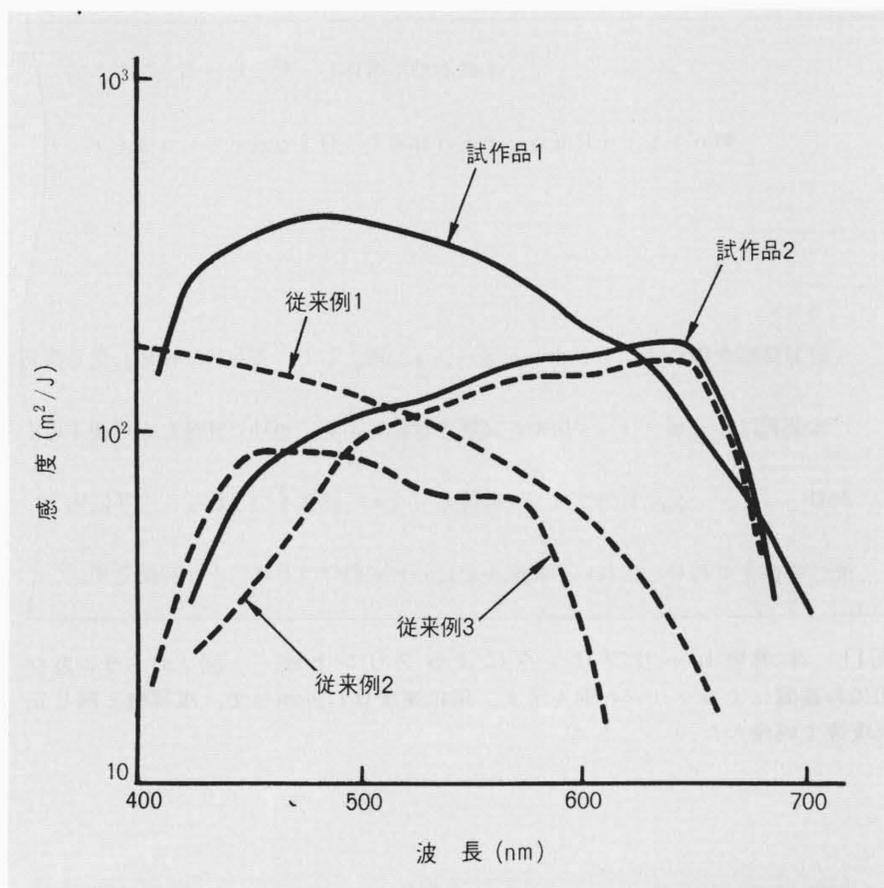


図5 可視光用試作品の分光感度 感度は、半減露光量の逆数で表示してある。従来の感光体に比べ、高感度が図られた。いずれの試作品も複写機用に適用できるが、特に試作品1は、He-Cdレーザ、試作品2は、He-Neレーザに適合した分光感度を示している。

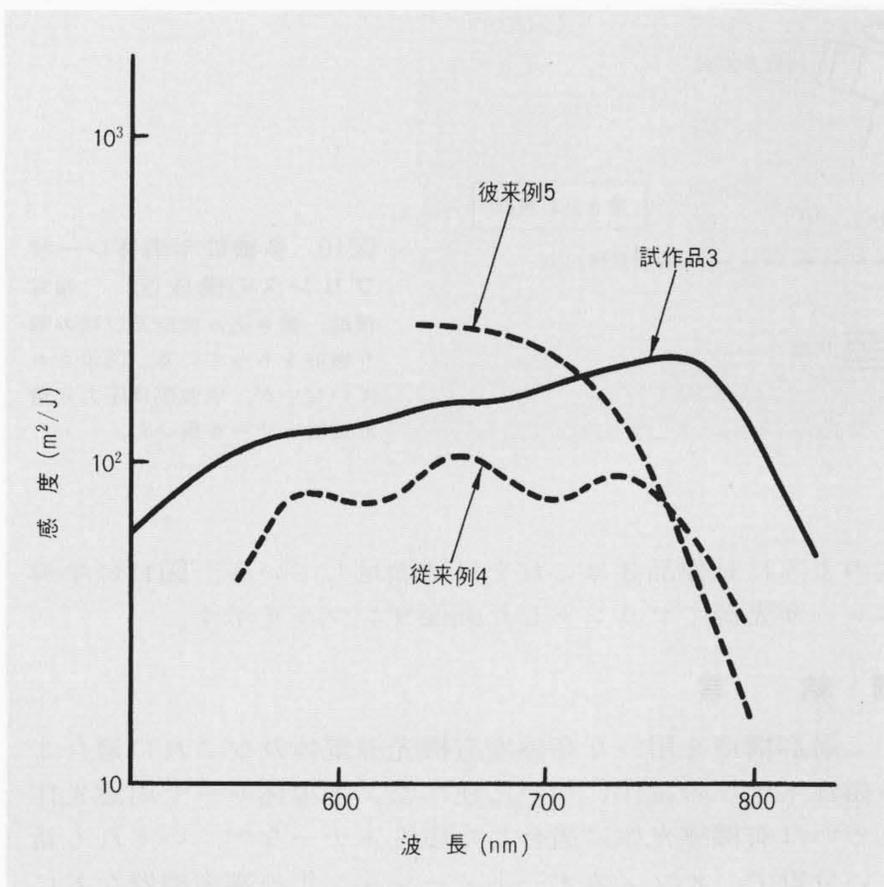


図6 長波長用試作品の分光感度 感度は半減露光量の逆数で表示してある。半導体レーザの発振波長は750nm以上が普通であるが、試作品3はこの領域に高感度である。

長の半減露光量の逆数( $\frac{1}{E_{50}}$ )で表わしてある。試作品1及び2とも複写機用として十分な可視光全域にわたる感度を示すが、各々、He-Cdレーザ(442nm)、He-Neレーザ(633nm)に適した感度極大をもち、レーザプリンタ用感光体としても利用できると考えられる。

図6に長波長用に試作した感光体3の分光感度を示す。半導

体レーザの発振する750nm以上の領域には、まだあまり報告例はない。従来例5は、無機材料であるが参考として示した。

図7に、二層形有機光導電体を塗工したドラムの外観を示す。長波長用材料が塗工されており、半導体レーザを用いた後述のプリント実験に用いたものである。

#### 4 有機光導電体用磁性トナー

従来用いられてきた二成分現像剤と磁性トナーの現像方法とを比較して、図8に模式的に示す。二成分現像剤の場合、トナーはキャリアとの摩擦で生じた電荷による静電力で現像する。磁性トナーでの現像機構はまだ明確ではないが、誘導帯電や分極による静電力が寄与しているものと考えられ、キャリアを必要としない。ただし、このために内部に磁性粉を含有している。感光体から紙に転写されたトナーは、熱あるいは圧力により定着されるが、磁性トナーはヒータ不用の圧力定着形トナーを作るのに特に適した方法でもある<sup>3)</sup>



図7 長波長用有機光導電体を塗工したドラム 各々、直径260mm及び120mmである。

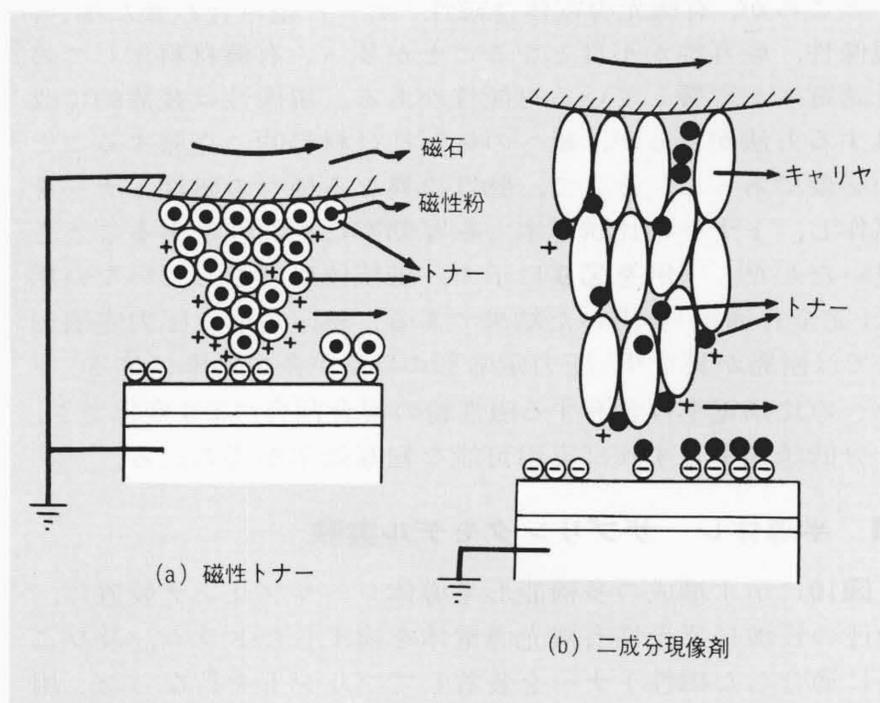


図8 磁性トナー及び従来の二成分現像剤の現像方法 負(-)帯電の感光体に対して模式的に図示してある。磁性トナーの場合、通常感光体の帯電極性に無関係に、帯電部分だけ現像される。

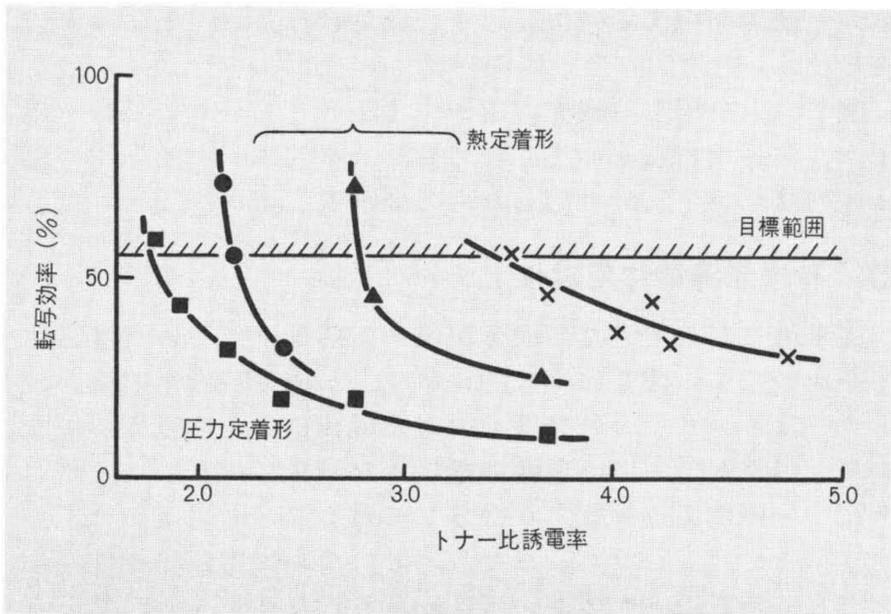


図9 磁性トナーの比誘電率とトナー転写効率の関係 有機光導電体及び抵抗値処理をしない用紙を用いた結果を示している。無機感光体ないしは抵抗処理紙の場合は、転写効率は高くなる。

多機能型半導体レーザー・ビーム・プリンタ

Multi-Functional Diode-Laser Beam Printer

計算機端末用やオフィスオートメーション用として、多目的に使用し得る情報本装置はレーザープリンタ技術を発展させたもので、当社で開発した可視半導体レーザーを用いた。 (1) 高品質のプリンタ機能、(2) 画像をコンピュータ等に出力機能、を備えており、これらの機能を組合わせて動作させることが可能です。

図11 半導体レーザープリンタによるプリント例 図7のドラム及び図10の装置によるプリント例を示す。用紙速度は112mm/sで、複写機と同じ正規現像で現像した。

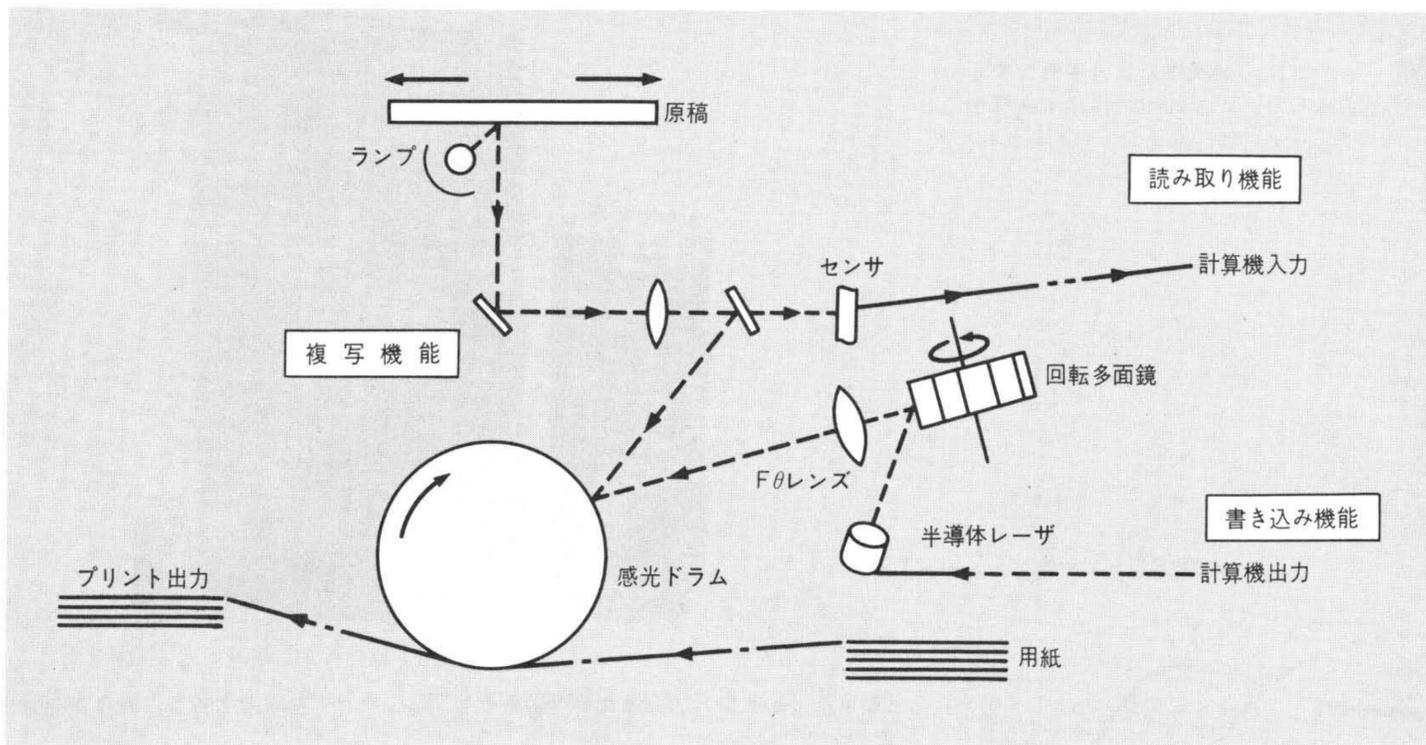


図10 多機能半導体レーザープリンタの構成図 複写機能、書き込み機能及び読み取り機能をもっている。図示されていないが、現像剤は圧力定着形磁性トナーを用いた。

ところが、有機光導電体は磁性トナーと組み合わせた場合、現像性、転写性が不良となることが多い。有機材料としての低誘電率が影響している可能性がある。現像性は装置的に改良する方法があるが、紙への転写性は材料的に克服することが必要であった。そこで、物性の異なる種々の磁性トナーを試作し、トナーの比誘電率と転写効率に相関性があることを見いだした。一例を図9に示す。抵抗値処理をしていない用紙(完全普通紙)を用いた結果である。熱定着形と圧力定着形とでは樹脂が異なり、圧力定着形のほうが多少効率は劣る。トナーの比誘電率は含有する磁性粉の混合割合により変化でき、十分低誘電率とすれば実用可能な転写効率を得られる。

### 5 半導体レーザープリンタモデル実験

図10に示す構成の多機能形半導体レーザープリンタ装置に、前述の長波長感光性有機光導電体を塗工したドラム、及びこれに適合した磁性トナーを装着してプリントを行なった。用紙速度は112mm/sで、圧力定着方式を用いている。複写機能及び書き込み機能を両立するために、白色光ランプ及び半導体レーザーの2種の光源に感度が必要であるが、図6の分光感

度のように試作品3はこれをほぼ満足している。図11に半導体レーザー光源でプリントした画像サンプルを示す。

### 6 結 言

二層形構造を用いた高感度有機光導電体及びこれに適合する磁性トナーの試作について述べた。半導体レーザー用感光体あるいは有機感光体に適合した磁性トナーなど、いずれも新しい分野で、オフィスオートメーション化の端末機器などに有効に利用できるものと考えている。

終わりに、本材料の開発及び装置構成に御協力をいただいた関係各位に対し、深謝の意を表わす次第である。

### 参考文献

- 1) P. Melz, et al.: Photogr. Sci. Eng. 21, 73 (1977)
- 2) A. Kakuta, et al.: TAPPI Printing Reprography Testing Conf. Proc. p. 149 Rochester, NY. (1979)
- 3) 原田: 日本学術振興会, 情報科学用有機材料第142委員会合同研究会資料, p. 7 (昭54-6)