



技術解説

## 電子写真プロセスにおける有機感光体

横山 正明\*

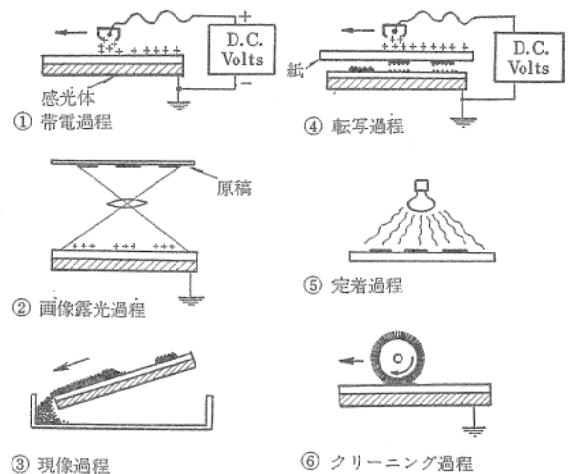
## 1. はじめに

氾濫する情報の記録にわれわれが日常広く利用している複写機には、電子写真(electrophotography)と呼ばれる複写技術が用いられている。この複写方式は、古く1938年に C. F. Carlson によって発明されたものであるが、その後この方式の心臓部である感光体の光導電性材料の開発、光導電現象自体の基礎的研究、電子写真プロセスの改良、複写機システムとしての開発など、材料の化学をはじめとする物理、電気、光学、機械など多くの技術の集大成として、現在の形の複写機に発展してきた。現在では、より鮮明で高速な複写技術を目指して研究開発が行なわれている。またコンピューターの出力機器としてのレーザープリンター、ファクシミリなどの情報記録への応用も進められている。

本稿では、電子写真プロセスの概要を述べ、電子写真における有機感光体の開発の現状を紹介する。

## 2. 電子写真プロセスの概要

第1図に電子写真の原理を示した。第1の過程は、一般の銀塩写真でいえば、感光乳剤を塗ってフィルムを作ることに対応し、電子写真法では感光体の表面を一様に、たとえばプラスに帯電する。第2の過程は露光で、書類に光をあて、反射してくる光を感光体上に結像する。光の照射部分(書類の文字のない白い部分に対応)の感光体は、光導電性のために電気が流れ、はじめに帯電していたその部分の電荷が消失し、静電潜像が感光体上に形成される。次に

図1 電子写真の原理<sup>2)</sup>

トナーと呼ばれる黒い炭素粒子と熱軟化性ポリマーの混合粒子を、電気的引力によって潜像部分に吸着させて現像する(過程③)。次の過程(④)で、普通紙の上に写し取り(転写)、トナーに含まれていた熱軟化性ポリマーを融かして紙に定着(⑤)する。感光体表面のクリーニング過程(⑥)を経て、複写が完了する。

電子写真技術は大別すると、感光処理した紙に直接複写する方式(エレクトロファックス法、この方式をCPC法(Coated Paper Copy)ともいう)と、第1図のようにトナー転写により普通紙に複写する方式(ゼロックス法<sup>1)</sup>、この方式をPPC法(Plain Paper Copy)という)に分類できる。現在は後者のPPC法が主流である。

第2図に実際の複写機における電子写真プロセスを示す。中央の光導電体(感光体)ドラムが回転することによって、第1図の①から⑥のプロセスが高度に組み込まれている。第3図は、①から⑥のプロセスで感光体の表面電位が変化の様子を示したものである。光照射部分(実線)は、光導電性によって露光過程②において

\* 横山正明 (Masaaki YOKOYAMA), 大阪大学, 工学部, プロセス工学専攻, 助教授, 理博, 有機半導体物理化学

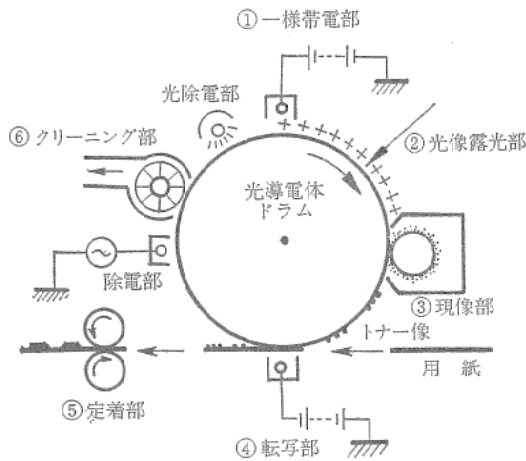


図2 実用電子写真複写機における複写プロセス

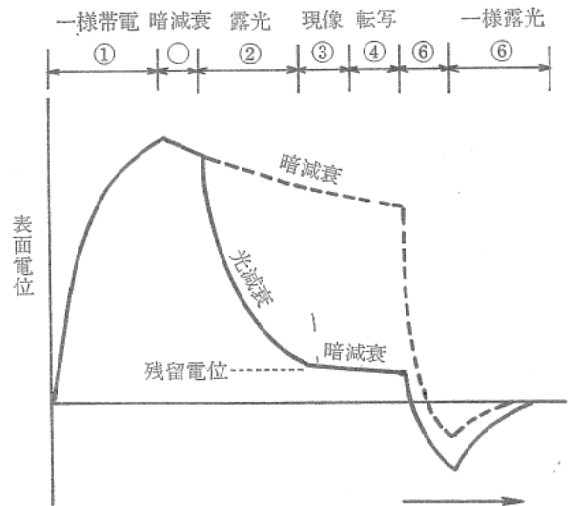


図3 電子写真プロセスにおける感光体表面電位の変化<sup>3)</sup>

表1 電子写真用感光体とその特徴

分類, 材料	成型技術	構成	キャリア	膜厚	特徴
アモルファス・カルコゲナイド a-Se a-As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , a-Se-As-Te	真空蒸着 (ドラム)	単層 多層	正孔	~50 $\mu$ m	<ul style="list-style-type: none"> <li>感度・耐久性に優れ, 多く使用されている.</li> <li>耐熱性・機械強度が低いのが欠点.</li> <li>毒性.</li> </ul>
II-IV族微結晶-樹脂分散系 ZnO (色素)-樹脂 CdS-樹脂	混合 ↓ 分散	単層	電子	~20 $\mu$ m	<ul style="list-style-type: none"> <li>感度良好.</li> <li>焼結型では耐久性が高い.</li> <li>不均質系であり生産管理が難しい.</li> </ul>
有機光導電材料 光導電性高分子 有機分子-樹脂固溶体	塗布 ↓ 乾燥 (焼結) (ドラム シート)	単層 多層 (機能 分離型)	正孔	10~15 $\mu$ m	<ul style="list-style-type: none"> <li>次代の感光体として多くの研究努力が払われている.</li> <li>安定性</li> <li>耐久性などに問題あり.</li> </ul>

急速に減衰する (光減衰). 一方, 未照射部分は, 破線のように減衰せず表面電位が保たれている (暗減衰). 現象過程③において両者の差が大きいことが要求される.

一般に感光体に要求される性能は, 次のようである.

- (i) 高感度の光導電性材料
- (ii) 暗減衰の小さい材料
- (iii) 残留電位 (現象過程③での実線の電位) の小さい材料
- (iv) 繰返しによる経時変化のない感光体
- (v) 材料としての耐久性

(i)はとくに高速化につながり, (ii)および(iii)はおもに画質に影響する. (iv)は複写機の安定性をきめる要因である. 実用の観点から, (v)は複写機の寿命, 耐刷性の向上に重要である.

### 3. 実用感光体

第1表に現在実用化されている感光体の種類とその特徴をあげた. 第4図には市販複写機における感光体材料の内分けを示した. 非晶質 Se を中心とする非晶質カルコゲナイドが, 現在最も広く用いられている. 次いで, ZnO あるいは CdS 微結晶を樹脂に分散した無機感光体,

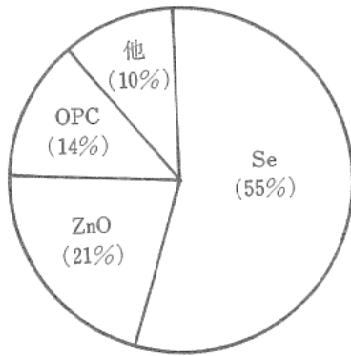
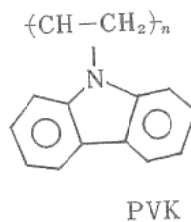


図4 1980年ハノーバーフェアにおける展示複写機の感光体材料の内分け<sup>4)</sup>

および光導電性高分子を用いた有機感光体あるいは光導電性有機化合物を樹脂に分散した有機感光体が実用化されている。最近では、太陽電池などで話題の多いアモルファスシリコンが登場しており、生産コストなどの問題を除けば、感度・耐久性に優れ、無公害であることから、この分野でも注目をあびている材料である。有機感光体は、有機材料のもつ化合物のデザイン、合成の容易さ、ポリマーを用いることによる低コスト大面積フィルムの容易さなどから、多くの研究努力が払われている。

#### 4. 有機感光体

1959年にポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK)が、大きな光導電性を示し、複写機感



光体としての実用化の可能性が報告されて以来、従来の無機光導電材料に代って、フィルム形成能をもつ有機光導電性高分子材料への期待が高まり、有機感光体の開発研究がスタートした。しかし、PVK だけでは感度不足と感光波長域が紫外光領域 (<350nm) であるため、実用には到らなかった。この光導電性ポリマーが実用に到ったのは、それから10年後の1971年にIBM社から、PVK に電子受容性化合物であるTNF (2, 4, 7-トリニトロフルオレノン)

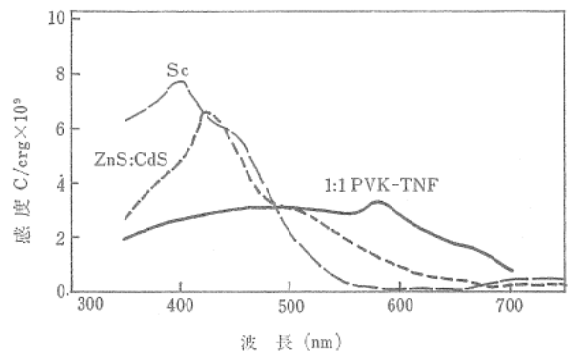
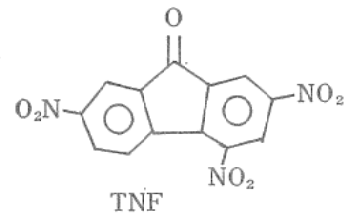


図5 PVK-TNF (1:1) 感光体 (20μ), 非晶質 Se 感光体 (50μ) および ZnS:CdS (25μ:70% CdS) 感光体の電子写真分光感度<sup>5)</sup>



を添加すると電荷移動(charge transfer, CT)錯体が形成され、感度、分光特性が著しく向上する増感技術が報告<sup>5)</sup>されてからである。このPVK-TNF (1:1) 有機感光体の分光感度を、非晶質 Se および ZnO:CdS 樹脂分散系と比較して第5図に示した。PVK-TNF 感光体は、無機系感光体に比べてやや感度は劣るが、広範囲にわたる分光感度をもつため、白色光照射に対して十分な実用感度を持っている。これを契機に有機色素ならびに顔料による増感、無機材料との組み合わせによる増感など多くの増感技術の開発と機能分離型と呼ばれる新しい有機感光体が開発された(後述)。

##### 4.1. 有機感光体の動作原理<sup>6)</sup>

PVK-TNF 電荷移動錯体増感感光体を例にとり、有機感光体の動作原理を第6図に図解した。PVK の側鎖のカルバゾール (Cz)基は、TNF と混合すると多少の電子が電子供与性 Cz 基から電子受容性 TNF に移動し、電荷移動錯体を形成し黒褐色に着色する。これが像露光の光を吸収して CT 錯体の励起状態になると、完全に電子移動が起こった状態になり、Cz<sup>+</sup> (Cz のカチオンラジカル、すなわちホール)と TNF<sup>-</sup> (TNF のアニオンラジカル、すなわちエ

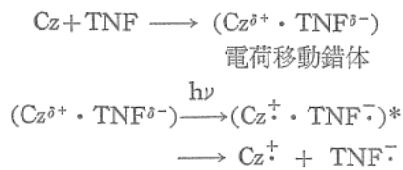
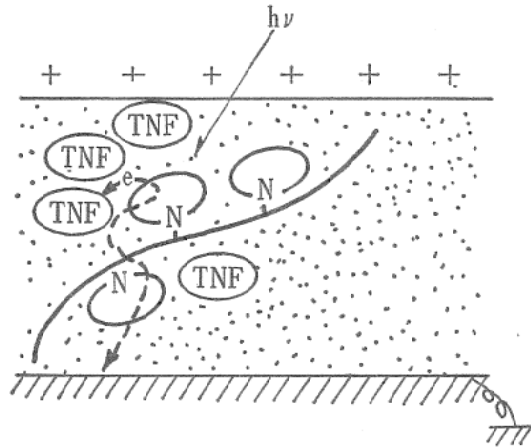


図6 有機感光体の動作原理

レクトロン)を生じる。もし感光体表面が図のようにプラス帯電していると、 $Cz^{\cdot+}$ のホールはポリマー側鎖のCz基を伝って対極基板に向かって移動する(光電流)。また  $TNF^{\cdot-}$ も系内にTNFが十分多く存在するとTNF分子を伝わって移動し、表面の帯電プラス電荷を打ち消し、第3図で示したように照射部分の表面電位を低下させることになる。

#### 4.2. 実用有機感光体に見る増感技術

光電導は、上述のように、光照射によってホールおよびエレクトロンのキャリア(電荷担体)を発生させるキャリア生成過程とそのキャリアを運ぶ輸送過程の二つの基本的な過程から成っている。現在は前者のキャリア生成における増感に努力が払われている。第2表に実用化された有機感光体の代表例を示す。またこれらの実用有機感光体の構成を、感光体というデバイスの観点から分類すると、第7図に示すように3種に大別される。同図の(1)は単層型と呼ばれるもので、先に述べたPVK-TNF系(第2表(1))が対応する。その他有機色素を分散した光導電性ポリマーの増感感光体がこの範疇に属する。第2表の(2)、(3)、(4)および(6)は、第7図の(2)のデバイス構成をもっている。この型の感光体は、積層型(Layered Photoconductor)と呼ばれ、光電導の二つの基本過程、キャリア生成(Charge Generation, CG)とキャリ

表2 実用化された有機感光体の代表例<sup>4)</sup>

	有機感光体材料	開発メーカー
(1)	PVK-TNF	IBM
(2)	<chem>Cc1ccc(cc1)N(N)C(=O)c2ccc(cc2)N(C)C</chem> CT材	Kalle(西ドイツ)
	<chem>Cc1ccc2c(c1)C(=O)N(C)C(=O)c3ccccc32</chem> CG材	
(3)	<chem>Cc1ccc(cc1)N(N)C(=O)C=Cc2ccc(cc2)N(C)C</chem> CT材	IBM
	<chem>Cc1ccc2c(c1)C(=O)N(C)C(=O)c3ccccc32</chem> CG材	
(4)	<chem>Cc1ccc(cc1)N(N)C(=O)C=Cc2ccc(cc2)N(C)C</chem> CT材	リコー
(5)	<chem>Cc1ccc(cc1)N(N)C(=O)C=Cc2ccc(cc2)N(C)C</chem> CT材	Kodak
	ClO7 + ポリカーボネート CG材	
(6)	PVK CT材	松下電器産業
	Se-Te-As CG材	

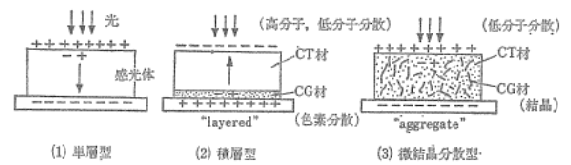


図7 有機感光体デバイスの分類

ャー輸送(Charge Transport, CT)の機能を分離した構造をとっている。すなわち、入射した光はCT層を透過しCG層まで達する。CG層にはキャリア生成効率の高い有機色素または顔料が樹脂に分散されており、そこで生成した電荷(たとえば第7図(2)ならばホール)がCT層に注入され、効率よく表面まで電荷が移動して表面電荷を打ち消す。第2表の(6)の場合は、CG層に真空蒸着した非晶質Seが用いられている。このように、CG機能とCT機能を分離した機能分離型積層感光体は、現在の有機感光体の主流となっている。積層型では製造プロセスが煩雑になるにもかかわらず実用化されるのは、光照射で生成したエレクトロンとホールのうち一方のキャリアをCT層に注入し、両者の再結合を防いで表面電荷の打ち消しに有効に利用できる構造になっている(デバイスによ

る増感) こと, および CG 材, CT 材としてそれぞれ効率のよい材料を選択できることによる。

第3の感光体構造は微結晶分散型と呼ばれるもので, 第2表(5)の実用感光体が対応する。CG材として用いたチアピリリウム塩が, バインダーとして用いたポリカーボネート樹脂と共晶体を形成して, 感光体内部に微結晶分散状態として存在する。またポリカーボネート樹脂にはホール輸送材として, トリフェニルメタン誘導体が分子状に分散されている。光照射で共晶体内部に生成したキャリアのうちホールを共晶体結晶界面で受けとり, 対極に輸送して感光体として動作する。

実用の有機感光体には, 上述のように, 電荷移動錯体, 色素または顔料による化学的な増感技術のほかに, 感光体デバイス構造の点からも最大の効率をあげるように高次の増感設計がなされているのが特徴である。これらの高度な製造技術は有機化合物ならではの芸当と思われる。

## 5. おわりに

以上, 電子写真プロセスの概要と実用有機感光体の開発の現状を紹介した。有機感光体のも

つ最大の課題は, 耐刷性, 耐久性の問題である。非晶質 Se が5~10万枚の耐刷枚数をもつのに対し, 有機感光体では5千~2万枚程度である。しかし有機の場合は, フレキシブルなシートとして提供できるので, たとえばドラム内部にロールとして貯え, 随時新しい感光体面を供給するなどの対策を講じることにもできる。すでに概観したように, 有機感光体にみる高度な技術は, 今後の材料の開発によってこの課題もいずれは克服するものと思われる。

最近のこの分野の技術開発は目覚ましいものがあり, さらに増加の一途をたどる情報に対処できる複写技術が開発されることと思う。

## 文 献

- 1) 乾式複写のことを Xerography という。ギリシヤ語で“dry”を意味する“xērós”を用いた合成語。
- 2) R.M. Schaffert, “Electrophotography”, Focal Press, London (1975).
- 3) 高橋英男, 「記録用材料と感光性樹脂」, 学振142委員会, 学会出版センター (1979), 第2章。
- 4) 森下泰定, 角田 敦, 化学と工業, 34, 85 (1981).
- 5) R.M. Schaffert, IBM *J. Res. Develop.*, 15, 75 (1971).
- 6) 横山正明, 三川 礼, 電子写真, 19, 3 (1981).