

電子写真用有機感光体の高性能化に関する研究

2000年12月

博士(工学)

佐藤 徹哉

豊橋技術科学大学





①

電子写真用有機感光体の高性能化に関する研究

2000年12月

博士(工学)

佐藤 徹哉

豊橋技術科学大学



論文題目：『電子写真用有機感光体の高性能化に関する研究』

要旨：

近年、新しい材料開発によって有機感光体(OPC:Organic Photoconductor)の高感度化が進み、電子写真感光体として次第に速いプリンタや複写機にも幅広く用いられるようになってきている。また小型プリンタで小口径ドラムが採用され1枚あたりのサイクル数が増えたこと、地球環境保護の観点からも、さらなる長寿命化が期待されている。

本論文は、保護層を用いた長寿命化技術を中心とした OPC の高機能化に関する研究であり、6章から構成されている。

第1章では本研究の背景・目的・論文の構成を述べた。

第2章では、OPCの生産工程に最も容易に適合させることが可能と考えられる塗布型の保護層(OCL:Overcoating Layer)によるOPCの長寿命化を目的として、OCLの材料組成と膜物性の関係、および電子写真プロセス中で認められるトナーフィルミングや解像度低下などの主要な課題との関係について述べた。特に解像度低下現象について、OCLの抵抗低下によってOPC表面抵抗が低下し、表面電荷が移動することによる静電潜像の変化であるとするモデルを提案し、計算機シミュレーションとOCL抵抗率の実測によりモデルの妥当性を実証した。

第3章では、硬く、赤外域で透明で、高抵抗、化学的に安定、低摩擦係数などOCLに適した特徴を有するダイヤモンド状カーボン(DLC:Diamond-like Carbon)膜を、熱や光に弱く導電性にも乏しい有機デバイスであるOPC上に、OPC本来の特性を劣化させることなく成膜するため、レーザアブレーション法による成膜検討を通して良質なDLC膜を得るための必要条件を検討し、その知見を元に新たにパルス化超音速分子線成膜法(PSMBD:Pulsed Supersonic Molecular Beam Deposition)法を提案した。これにより、高硬度(石英の約3倍)、赤外域で透明( $E_g=1.6\text{eV}$ )、高抵抗( $\rho=10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ )で、化学的安定性(フッ酸:硝酸=1:1に不溶)にも優れたDLC膜を、市販のOPC上にOCLとして形成し、著しい長寿命化が図れることを実証した。

第4章では、逆積層型正帯電OPCにおける電荷発生層(CGL:Carrier Generation Layer)の劣化現象を解決できる組成について述べた。また高感度で安定なデジタル感光体用の電荷発生材料として注目されている $\alpha$ 型オキシチタニウムフタロシアニンの、塗料における分散安定性と、OPCとしての静電特性につ

いて検討し、新規な分散助剤の添加と熱硬化型CGLの採用により、課題であったCGLの塗膜ムラと、高温高湿環境で繰り返し使用した時の帯電電位低下、カブリ状画像ノイズ増加を著しく抑制出来ることを述べた。

第5章では、耐光性、静電特性に優れるテトラフェニルブタジエン誘導体を電荷輸送材料として用いたOPCの課題であったクラックについて、その発生率と、加熱乾燥・冷却条件との関係を調べ、加熱処理後の冷却速度を一定以上とすることで、クラックの発生率を大幅に改善できることを述べた。

第6章では、本研究で得られた成果を総括し本論文を結んだ。



Abstract of the thesis for doctorate:

"A Study on the Development of the Organic Photoconductor for Electrophotographic Photoreceptor"

Much expectation is placed on longer life of the Organic photoconductor (OPC) since OPCs have been used widely in moderate-speed copiers/printers recently. The other backgrounds include the fact that the number of cycles of the printing with a small size OPC drum is far more than the one for a conventional drum, and also the fact that the reduction of the industrial waste is expected to cope with the movement for environmental preservation.

In the present article, some major achievements for the development of OPC including the overcoating layer (OCL) technologies for longer life are discussed.

In Chapter 1, the background, the objectives, and a brief introduction of this study are described.

In Chapter 2, the development of a coated OCL is described since the coating of a layer from the paints is most desirable technique for the fabrication of OPCs in the sense of the compatibility with other layers. The relationship between the material compositions of the OCLs and the OCL film properties, and major troubles in the practical electrophotographic apparatus including toner filming and decrease of the print image resolution (image blurring) are reported. Especially, the present author proposes a model for image blurring, which is determined by the surface resistance of the OPC. And the model has been supported by the consistence of the results, i.e. the results of the computer simulation based on the proposed model with those of the OCL resistive measurement in a practical electrophotographic system.

In Chapter 3, the diamond-like carbon (DLC) films with the diamond-like properties (i.e. extreme hardness, transparency in the infra-red (IR) region, high resistivity, chemical inertness, and low frictional coefficient) were examined to facilitate the use as the OCL on the OPCs without causing any degradation of OPC properties. This is because the OPCs are generally vulnerable to high temperature and light exposure and are also insufficient in electrical conductivity. A laser abrasion technique has been adopted in order to figure out what are the important points for fabrication of the DLC films with satisfactory properties. Then, it is concluded that the accelerated cations play an

important role for the deposition of the DLC films. The pulsed deposition must be crucial in fabricating the DLC without increasing the electric charge. With these considerations, the author has invented a novel deposition technique named Pulsed Supersonic Molecular Beam Deposition (PSMBD), in which source gas feeding is pulsed. Using this method, the DLC OCL was deposited, which has diamond-like properties of extremely high hardness (about 3 times higher than the quartz), is transparent in the IR region ( $E_g=1.6$  eV), has high resistivity ( $\rho=10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ ), and is chemically inert (examined by the mixture of the hydrofluoric acid and nitric acid) on the OPCs without resulting in any degradations. The outstanding long life has been demonstrated with the OPC, which has the DLC OCL using a practical electrophotographic printer.

In Chapter 4, the improved composition of the Carrier Generation Layer (CGL) for the inverted multi-layered positive charging OPCs is reported. Also, an improved composition for the CGL with  $\alpha$ -form oxotitanium phthalocyanine ( $\alpha$ -TiOPc) was described. Co-dispersion technique of  $\alpha$ -TiOPc with the polydimethylsiloxane treated hydrophobic silica serves well to reduce the uneven thickness of the CGL. Also, the improvement of the stability of the electrophotographic properties has been discussed with some improved compositions.

In Chapter 5, a novel manufacturing process that features the rapid cooling after the CTL curing, has been introduced to eliminate the cracks on the CTL. It is proved as quite effective for the CTL with tetraphenylbutadiene derivatives as a carrier transport material, which is expected to be useful because of its high stability to light exposure and high carrier transport capability.

In Chapter 6, this article is concluded with a brief review on the significance of these achievements, and some comments for future progress of the study in this field are added.



# 目次

略号一覧

第1章 序章	1
1.1.研究の背景	1
1.2.研究の目的	8
1.3.論文の構成	9
第1章の参考文献	10
第2章 塗布型保護層による電子写真用有機感光体の高耐刷化	12
2.1.序論	12
2.2.塗布型保護層による機械的高耐刷化の材料組成と膜物性依存性	12
2.2.1.塗布型保護層検討のための基本組成	13
2.2.2.保護層の機械的耐刷寿命	14
2.2.3.トナーフィルミング	18
2.3.電子写真感光体の解像度低下現象の計算機シミュレーション	23
2.3.1.静電潜像の計算機シミュレーション	23
2.3.1.1.計算機シミュレーションの考え方	24
2.3.1.2.シミュレーション条件の設定	26
2.3.1.3.計算プログラム例	26
2.3.1.4.計算機シミュレーションの結果	28
2.3.2.画像ボケのシミュレーション結果と実験との比較	31
2.3.2.1.実機での画像評価試験	31
2.3.2.2.保護層の抵抗変化	33
2.3.3.保護層の抵抗低下の原因に関する考察	36
2.4.塗布型保護層の負コロナ帯電劣化のメカニズム	37
2.4.1.実験条件	38
2.4.2.実験結果と考察	39
2.4.2.1.負コロナ帯電劣化の部位	39
2.4.2.2.負コロナ帯電劣化の要因	41

2.4.2.3.負コロナ帯電劣化メカニズムの検討	41
2.5.塗布型保護層の表面自由エネルギー制御	45
2.5.1.油性染料添加による表面抵抗の安定化	46
2.5.2.フッ素系グラフトポリマーによる表面改質	48
2.5.3.疎水化シリカによる表面改質	53
2.5.3.1.気相合成シリカ粉末の疎水化処理	53
2.5.3.2.保護層の表面自由エネルギーの評価	54
2.6.結論	58
第2章の参考文献	60
第2章に関する発表	61
第3章 ダイヤモンド状カーボン膜の電子写真感光体用保護層への応用	63
3.1.序論	63
3.2.ダイヤモンド状カーボン膜の有機感光体用保護層としての適用可能性	64
3.3.レーザアブレーション法によるダイヤモンド状カーボン膜の作製	67
3.3.1.レーザアブレーション法の概要	67
3.3.2.レーザアブレーション法によるカーボン膜の成膜実験	68
3.3.3.カーボン膜質の基板温度依存性	70
3.3.4.作製したカーボン膜の評価	73
3.3.5.考察	75
3.3.6.まとめ	79
3.4.Pulsed Supersonic Molecular Beam Deposition(PSMBD)法による ダイヤモンド状カーボン膜の作製	80
3.4.1.PSMBD法によるダイヤモンド状カーボン膜成膜の考え方	80
3.4.2.PSMBD法によるダイヤモンド状カーボン膜成膜実験	81
3.4.3.PSMBD法により作成したダイヤモンド状カーボン膜の評価	82
3.4.4.PSMBD法によるダイヤモンド状カーボン膜のまとめ	86
3.5.市販の有機感光体ドラムでのダイヤモンド状カーボン膜保護層の検証	86
3.6.結論	90



第3章の参考文献	91
第3章の研究成果に関する発表	95
第3章に関連するその他の発表	95
第4章 電子写真用有機感光体の電荷発生層に関する研究	96
4.1.序論	96
4.2.逆積層型正帯電有機感光体における減感現象の改善	97
4.2.1.実験	97
4.2.2.露光後電位上昇のメカニズム	98
4.2.2.1.露光後電位上昇量のオゾン暴露量依存性	99
4.2.2.2.露光後電位上昇量の保護層膜厚依存性	100
4.2.2.3.露光後電位上昇量の電荷発生材料依存性	101
4.2.2.4.露光後電位上昇量の電荷発生層乾燥温度依存性	101
4.2.3.露光後電位上昇抑制対策	102
4.2.4.まとめ	103
4.3.α型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の分散性と有機感光体静電特性の検討	104
4.3.1.実験	104
4.3.1.1.α型オキシチタニウムフタロシアニン顔料の合成	104
4.3.1.2.有機感光体サンプルの作製	105
4.3.1.3.塗膜ムラ(顔料の凝集)の評価	106
4.3.1.4.高温高湿環境での安定性評価	106
4.3.2.結果と考察	107
4.3.2.1.塗膜ムラ(顔料の凝集)の抑制	107
4.3.2.2.高温高湿環境での安定性向上	108
4.3.2.2.1.帯電電圧の繰り返し安定性	108
4.3.2.2.2.カブリ状ノイズの抑制	111
4.3.2.3.高温高湿環境での帯電性低下・カブリ発生のメカニズム	112
4.3.3.まとめ	114
4.4.結論	115

第4章の参考文献	117
第4章の研究成果に関する発表	118
第5章 電子写真用有機感光体の電荷輸送層に関する研究	119
5.1.序論	119
5.2.実験	120
5.2.1.有機感光体サンプルの作製	120
5.2.2.クラックの評価	121
5.2.3.電荷輸送層膜物性および表面物性の評価	121
5.3.結果と考察	121
5.3.1.電荷輸送層クラックの有機感光体作製条件依存性	121
5.3.2.冷却速度の電荷輸送層物性に与える影響	124
5.4.結論	125
第5章の参考文献	126
第5章の研究成果に関する発表	126
第6章 結論	127
6.1.本論文の総括	127
6.2.今後の展開	132
第6章の参考文献	134
謝辞	137
本論文に関する査読付き出版論文一覧	139



略号一覧

略号	フルスペル	日本語	備考(説明)
$\alpha$ -TiOPc	$\alpha$ -type oxotitanium phthalocyanine	$\alpha$ 型オキソチタニウム フタロシアニン	電荷発生材料(CGM) の一種
CG 塗料	CGLを塗布形成するための塗料		
CGL	Carrier Generation Layer	電荷発生層	光を吸収し 電子・正孔対を発生する層
CGM	Carrier Generation Material	電荷発生材料	CGL内に分散されていて光を吸収し電子・正孔対を発生する材料
CGM-A	アシッドペーストでアモルファス化し、 アセトニトリルで $\alpha$ 化した $\alpha$ -TiOPc		電荷発生材料(CGM) の一種
CGM-B	乾式ミリングでアモルファス化し、 クロロホルムで $\alpha$ 化した $\alpha$ -TiOPc		電荷発生材料(CGM) の一種
CT 塗料	CTLを塗布形成するための塗料		
CTL	Carrier Transport Layer	電荷輸送層	正孔を輸送する層
CTM	Carrier Transport Material	電荷輸送材料	CTL内に固溶していて 正孔を輸送する材料
DDCS 疎水 シリカ	Dimethyl dichlorosilane 疎水シリカ	ジメチルジクロロシラン 疎水シリカ	ジメチルジクロロシランを用いて疎水化処理を行った 気相合成シリカ微粒子
DLC 膜	Diamond-like Carbon 膜	ダイヤモンド状カーボン膜	
dpi	dot per inch	インチ当たりドット数	解像度の単位
DPPD	N,N'-diphenyl-p-phenylene diamine	N,N'-ジフェニル p-フェニレンジアミン	酸化防止剤の一種
H/H 環境	High temperature /High humidity 環境	高温高湿環境	(特記無き場合 33°C・90%RH)
HMDS 疎水 シリカ	Hexamethyl disilazane 疎水シリカ	ヘキサメチルジシラザン 疎水シリカ	ヘキサメチルジシラザンを用いて疎水化処理を行った 気相合成シリカ微粒子
LL 環境	Low temperature /Low humidity 環境	低温低湿環境	(特記無き場合 7°C・20%RH)
LBP	Laser Beam Printer	レーザービームプリンタ	反転現像方式の PC用プリンタ等を指す
N/N 環境	Normal temperature /Normal humidity 環境	常温常湿環境	(特記無き場合 20°C・50%RH)
OCL	Overcoating Layer	保護層	最表面に形成して OPCを保護する層
OPC	Organic Photoconductor	有機感光体	有機層塗布型の 電子写真感光体
PPC	Plain Paper Copier	普通紙複写機	通常のアナログ 複写機を指す
PSMBD 法	Pulsed Supersonic Molecular Beam Deposition 法	パルス化超音速 分子線成膜法	本論文で提案した 新しいDLC膜成膜方法
RH	Relative Humidity	相対湿度	
$\tau$ -H2Pc	$\tau$ -type metalfreephthalocyanine	$\tau$ 型無金属 フタロシアニン	電荷発生材料(CGM) の一種
V0	帯電電位		帯電工程後の 電子写真感光体の表面電位
VL	露光後電位		露光工程後の 電子写真感光体の表面電位

第1章 序章

1.1. 研究の背景

近年、社会の情報化が進展するにつれて、情報の伝達方法としてのヒューマンインターフェースの重要性がますます高まっている。種々の情報を最終的に人間に伝える代表的なヒューマンインターフェースとしては、テレビ受像機やパソコンモニタ等のディスプレイ機器、および新聞雑誌や書籍等のプリント物がある。一般にプリント物はディスプレイ機器のように動画を表示することは出来ないが、一旦プリントされた情報は半永久的に紙面に残り、どこにでも持ち歩いていつでも参照できる利点があり幅広く用いられている。プリント方法としてはその目的用途に応じて種々の印刷法をはじめ、銀塩写真や、電子写真方式、インクジェット方式、熱転写方式、感熱方式、静電記録方式等の方式が幅広く用いられている。

これらのプリント方式の中でも特に電子写真方式は、1938年にC.F. Carlsonによって発明されて以来<sup>1,2)</sup>活発に研究が進められ、今日ではオフィスから家庭に至る幅広い範囲で用いられている。

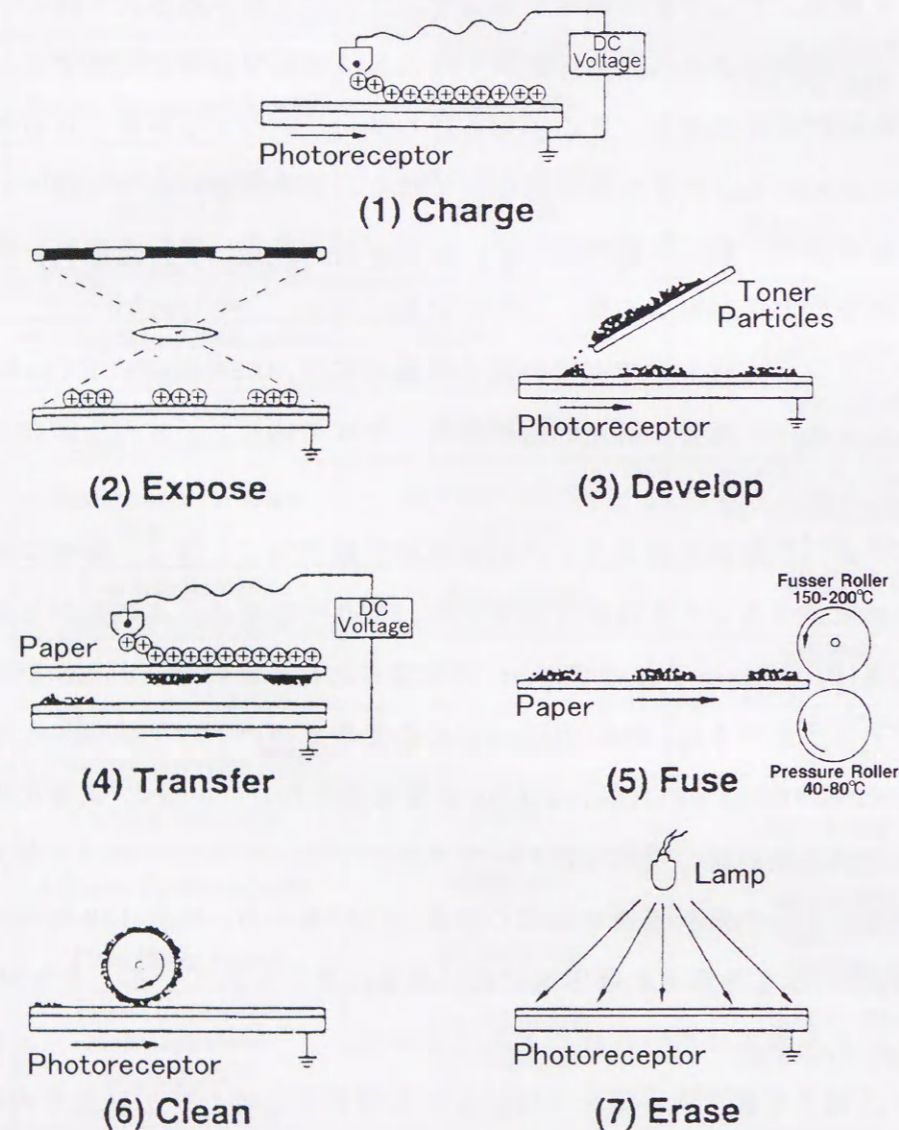
電子写真方式は、印刷法のように印刷原版を作製することなく、即時に文書あるいは画像情報を複写することを目的に開発され、1950年にゼロックス社からはじめての普通紙複写機(PPC: Plain Paper Copier)が発売された。その後、さらに装置の小型化と複写の高速化が進められ、1963年にははじめてのデスクトップ機(Xerox813)、1964年には毎分60枚の高速PPC(Xerox3600)が発売された。<sup>3)</sup>小型化・高速化の流れは今日に至るまで引き継がれ、現在ではパーソナルコンピュータにつないで各人の机上に設置する小型プリンタが低価格で幅広く普及している一方、毎分180枚のプリントが可能で超高速PPCも発売され軽印刷に近い用途に用いられている。またカラーPPC、カラープリンタも幅広く用いられるようになった。

このように電子写真方式が幅広く用いられる理由は、他のプリント方式と比較して多くの特徴を有するからに他ならない。印刷法と比較すると印刷原版の作製が不要であるため、即時性に優れるという大きな利点がある。またインクジェット方式等の他の即時性を有するプリント方式と比較すると、プリント速度が速く、普通紙にプリントが可能で、ランニングコストも安い、などの利点があげられる。<sup>3-6)</sup> また特に近年

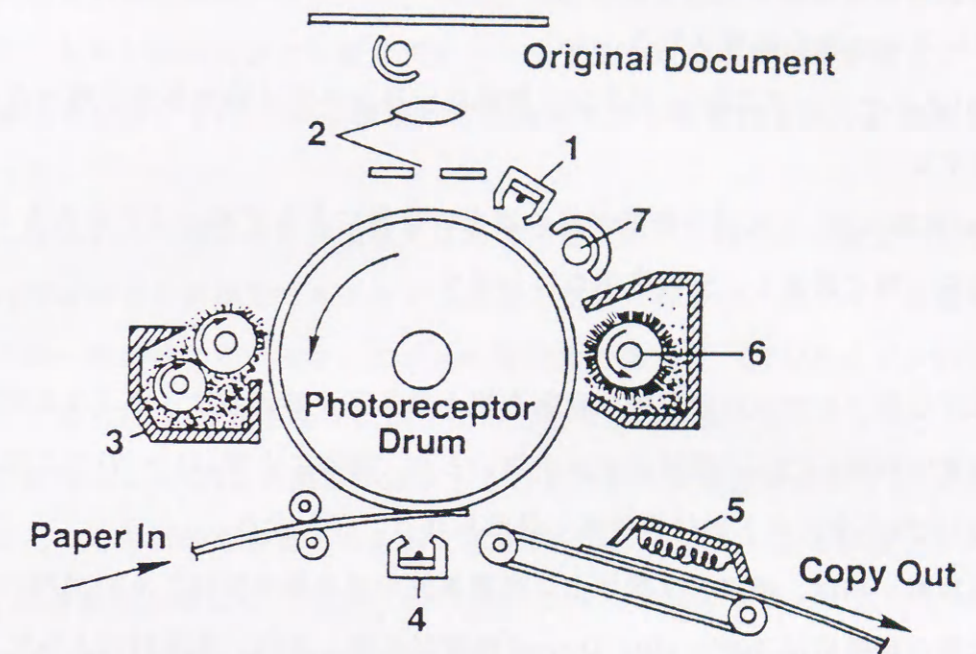


になって、半導体レーザーの普及に伴い、小型のレーザービームプリンタ (LBP: Laser Beam Printer) や、デジタル PPC、あるいは普通紙 FAX との複合機等も登場し、ますます電子写真方式が広範囲のプリントに用いられるようになってきている。<sup>7.8)</sup>

第 1.1.1 図に電子写真方式の各プロセス説明図を、第 1.1.2 図に実際の電子写真装置内での各プロセス配置図を示す。



第 1.1.1 図 電子写真方式の各プロセス説明図



第 1.1.2 図 電子写真装置内での各プロセス配置図

各プロセスの概略を図中に示した番号順に以下に述べる。<sup>3-6)</sup>

- (1) Charge (帯電工程) :** 電子写真感光体 (Photoreceptor) を帯電させる工程で、金属細線に高電圧を印加して発生させたコロナ放電を利用した帯電器などが用いられる。帯電極性は電子写真感光体が光導電性を示す極性で用いられる。
- (2) Expose (露光工程) :** 像情報に対応した露光を行い、光照射部分の帯電を感光体の光導電性により打ち消し、電荷パターン (静電潜像) を得る。アナログ PPC では原稿に照射された光の反射光を光学的に感光体上に導き、デジタル PPC や LBP では半導体レーザーを用いて像情報に対応した光照射を行う。
- (3) Develop (現像工程) :** 帯電したトナー粒子を用いて静電潜像を可視化する。アナログ PPC では感光体帯電極性と逆極性に帯電したトナーを用い、デジタル PPC・LBP では同極性に帯電したトナーを用いることで、感光体上の像情報部分にのみトナー粒子が付着した状態を得る。
- (4) Transfer (転写工程) :** プリント用紙を感光体に対抗させ、裏面からトナー粒子と逆極性に帯電させることにより、感光体上のトナー像をプリント用紙上に移動させる。



(5) Fuse(定着工程) : プリント用紙に転写されたトナーを溶融させることで、プリント用紙にトナー像を固着させる。

(6) Clean(クリーニング工程) : プリント用紙に転写されずに感光体上に残ったトナーを除去する。

(7) Erase(除電工程) : 次回の帯電が先の露光の有無によらず均一に行われるように、感光体を一様に露光し、先の帯電を打ち消す。

この電子写真プロセスの中心的な役割を担う電子写真感光体は、第 1.1.2 図に示すように通常は円筒(ドラム)形状のものが用いられ、周囲に上記(1)~(7)の工程が配置され、(5)以外の全ての工程に繰り返し供せられることとなる。

電子写真感光体は、導電性支持体上に光導電性の感光層を設けたものが用いられるが、感光層の暗抵抗は  $10^{13} \sim 10^{14} (\Omega \cdot \text{cm})$  程度が必要とされ、光照射によって  $10^{10} \sim 10^{11} (\Omega \cdot \text{cm})$  程度に低下することが望ましいとされている。<sup>5)</sup> C.F. Carlson が最初に用いた電子写真感光体は、アントラセン、アントラキノン、あるいはこれらと硫黄との溶融体からなる有機感光体(OPC: Organic Photoconductor)であったが<sup>5)</sup>、その後はより高感度・長寿命の得られるセレンや酸化亜鉛を用いた電子写真感光体が幅広く用いられてきた。

このような中で、より高感度・長寿命を得るため、新しく感光体の機能を、①光を吸収して電荷(電子・正孔)を発生する機能と、②帯電を担うとともに、露光部においては①で発生した電荷を輸送して帯電を打ち消す機能に分けて、それぞれを①電荷発生層(CGL: Carrier Generation Layer)と、②電荷輸送層(CTL: Carrier Transport Layer)に担わせて、積層した構成の感光体が幅広く用いられるようになった。これらは機能分離型積層感光体と呼ばれ、この構成により OPC の感度・寿命は大幅に向上した。<sup>5)</sup> 一般に CGL は電荷発生物質(CGM: Carrier Generation Material)のバインダー樹脂への分散膜、CTL は電荷輸送物質(CTM: Carrier Transport Material)のバインダー樹脂への固溶膜であり、いずれも溶剤にバインダー樹脂とともに分散または溶解させた塗料から浸漬塗工法(DIP法)で成膜することができ、量産性に優れる他、種々の CGM、CTM の中から目的に合った材料を選択して用いることで、多様な特性の要

求に応えやすい等の特徴がある。この改良により高感度化と長寿命化が実用域に達したことで、セレン系感光体と比較して低コストで且つ無公害である特徴により、導電性支持体上に CGL/CTL の順に積層した有機感光体が低速機を中心に採用されるようになった。

しかしながら、一般にセレン系感光体が正帯電で用いられるのに対して、これらの OPC は CTM が正孔移動型であるため負帯電で用いられるが、負コロナ放電は不安定で帯電の均一性が得にくいほか、オゾンの発生量も多く<sup>9)</sup>、CTL のオゾン劣化が避けられないため CTL の表層を徐々に削りながら使用する仕様となっている。その結果、繰り返し使用により CTL の膜厚が減少するため次第に帯電性能が低下し、また表面傷の大きなものも局所的な帯電不良あるいはクリーニング不良による画像ノイズの原因となり、長寿命化が難しく、コピーコストやメンテナンスサイクルの点でも中・高速機に搭載するには十分なものが得られていない。また薄層の CGL が下層となるため基材の影響を受けやすく、基材からの局所的な電荷注入による画像ノイズなどが問題となりやすいなどの欠点もある。

これらの問題点を解決するために、従来から各方面で正帯電 OPC に関する検討も行われており、大きく分けてこれまでに単層型<sup>10,11)</sup>、CTL 上に比較的厚膜の CGL を形成する逆積層型<sup>12,13)</sup>、CTL/CGL 上にさらに保護層(OCL: Overcoating Layer)を形成する逆積層保護層型<sup>14,16)</sup>などが検討されている。このうち単層型と逆積層型はいずれも CGM を含む感光層を削りながら使用する仕様であり、感光層の設計の自由度が小さいのに対して、OCL を有する逆積層保護層型の正帯電 OPC は、従来の負帯電型機能分離積層 OPC と同様の CTL・CGL 設計が可能であり、最も高耐久性と高感度が得られる可能性が高く期待されている。第 1.1.1 表にこれらの各種 OPC の構成と特徴、課題を併せて示す。

第 1.1.1 表に示す感光体の内、(1)~(3)の感光体はいずれも CTM または CGM を含む感光層が表面に露出しており、電子写真プロセス内での使用により劣化するため表面を少しずつ削りながら使用する仕様とならざるを得ない。このため原理的に長寿命化が困難であるだけでなく、表面層となる層は電荷発生あるいは輸送という感光体としての機能以外に、電子写真プロセス中での安定性も考慮した設計を行う必要があった。



第 1.1.1 表 各種 OPC の構成と特徴・課題

名称	構成	特徴と課題
(1) 積層型 感光体		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 帯電極性は負帯電に限定されるが現在最も幅広く用いられている。</li> <li>・ CTL を削りながら使用する仕様とならざるを得ず長寿命化が困難。</li> </ul>
(2) 単層型 感光体		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 一回の塗布で作製でき、最も低コストで正帯電 OPC を実現できる。</li> <li>・ 機能分離型でないため材料選択の自由度が少ない。</li> <li>・ 感光層を削りながら使用する仕様とならざるを得ず長寿命化が困難。</li> </ul>
(3) 逆積層型 感光体		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ CTL 上に CGL を設けた逆積層構成とすることにより、正帯電 OPC が実現できる。</li> <li>・ CGL をやや厚膜化して削りながら使用する仕様とならざるを得ず長寿命化が困難。</li> </ul>
(4) 逆積層保護 層型感光体		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ CTL 上に CGL を設けた逆積層構成とすることにより、正帯電 OPC が実現できる。</li> <li>・ 薄層 CGL を保護するため OCL を設けた構成で、最も CTL/CGL の設計自由度が大きく、高感度化・長寿命化が可能。</li> <li>・ 電子写真プロセスに適合した OCL の開発が課題。</li> </ul>
(5) 積層保護層 型感光体		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ CGL 上に CTL を設けた通常の積層型負帯電 OPC にも、OCL を設けることにより、CTL の設計自由度が増し、高感度化・長寿命化が可能となる。</li> <li>・ 電子写真プロセスに適合した OCL の開発が課題。</li> </ul>

一方、(4)(5)に示す感光体は最表面に OCL を有するため、CGL・CTL が直接電子写真プロセスに暴露されることが無く、本来の電荷発生・電荷輸送機能のみを最適化した材料選択が可能となり、最も高感度で且つ安定な静電特性が実現しやすいものと考えられる。また表面を削りながら使用する仕様では無いため、長寿命化しやすい特徴がある。

しかしながら、このように OCL を有する OPC においては、電子写真プロセス中で十分な機械的保護特性を果たすだけでなく、種々の電子写真プロセス固有のストレスに対する耐久性を有する OCL 開発が重要であると考えられるが、本研究の着手時点では OCL の処方設計において担わせるべき機能や、その機能を得るために必要な膜物性、あるいはその膜物性を得るための材料組成などについてはほとんど報告が無い状態であった。

また CGL に関しては、OPC の高感度化を目的として種々の新しい CGM の研究が報告されているが、そのほとんどが(1)に示す負帯電 OPC 構成で一定の CGL 組成を用いて、CGM のみを種々の材料に変更した場合の感度特性を報告したものであり<sup>17)</sup>、CTL 上に CGL を積層した逆積層構造で正帯電 OPC 構成とした場合の課題や、CGM の分散塗料化や CGL 組成の感度以外の特性に与える影響についての報告はほとんど無いのが現状であった。

また CTL に関しては、CGL の高感度化と併せて応答速度の高速化を図り、より高速な電子写真プロセスで用いるための検討がなされる一方で、(1)に示す負帯電 OPC 構成で表面層となるため、その機械的耐摩擦磨耗特性の改善により長寿命化を目指した検討も行われている。<sup>18,19)</sup> しかしながら、そのほとんどが一定の CTL 成膜条件で、種々の CTM あるいは種々のバインダ樹脂を用いて静電特性あるいは機械的耐摩擦磨耗特性の改善を目指したものであり<sup>20)</sup>、成膜条件に関する報告例はほとんど無いのが現状であった。



## 1.2. 研究の目的

1.1. で述べた背景に鑑み、本研究の最終的な目的を電子写真プロセスに用いる OPC の高機能化、特に高品質の画像を長期間にわたって種々の環境においても安定して維持するという意味での長寿命化と定めた。

これを達成するため、本研究ではまず第 1.1.1 表における(4)(5)の OPC の実現に必須の要素技術である OCL について検討する。最も生産性に優れ既存の OPC 製造工程に取り込みやすいと考えられる塗布型保護層について、機械的保護特性と電子写真プロセスへの適合性を検討する。電子写真プロセス中で発生するトナーフィルミングや画像ボケ等の課題についてそのメカニズムを解明し、OCL の膜物性として設計指針を得ることを目的とした。

また、OCL として理想的な膜物性を有すると考えられるダイヤモンド状カーボン(DLC: Diamond-like Carbon)膜に関して、一般に光や熱に弱く導電性も低い有機物である OPC 上に、OPC を劣化させること無く室温で良質な DLC 膜を得ることの出来る成膜方法を検討する。これらの検討を通して得た知見を基に新たに提案した DLC 膜成膜方法である PSMBD(Pulsed Supersonic Molecular Beam Deposition)法について、実際に電子写真プロセス中での OPC 保護特性について検証する。

また本研究では、CGL に関して、第 1.1.1 表の(4)に示す逆積層保護層型構成で用いた場合の検討を行う。また CGM として新たに高感度が比較的安定して得られる  $\alpha$  型オキソチタニウムフタロシアニン( $\alpha$ -TiOPc)を用いた場合の検討を行う。

また本研究では、CTL に関して、CTM として新たに静電特性と耐光性に優れるテトラフェニルプタジエン誘導体を用いた場合の検討を行う。

一般に、有機材料を用いたデバイスの特性は材料そのものを変更することで大きく改善されることがあり、より多くの材料を検討することでより良い特性のデバイスを実現できることも少なくない。このため多くの研究がより多くの材料を検討することに主眼をおいてなされている。しかしながら、本研究では、アプローチとして用いる材料系は固定し、主として組成比や成膜条件を変更することで膜物性を変化させ、電子写真感光体の寿命を決定する各種の課題と各層膜物性との相関を明らかにすることを目指した。

## 1.3. 論文の構成

本論文は全体で 6 章からなり、第 1 章では本研究の背景と本研究の目的について述べた。

第 2 章では最も生産性に優れ既存の OPC 製造工程に取り込みやすいと考えられる塗布型保護層について、機械的保護特性と電子写真プロセスへの適合性を検討した結果について述べる。電子写真プロセス中で発生するトナーフィルミングや画像ボケ等の課題について、OCL 膜物性との関係を明らかにし、メカニズムの考察を行った結果について述べる。

第 3 章では OCL として理想的な膜物性を有すると考えられる DLC 膜に関して、一般に光や熱に弱く導電性も低い有機物である OPC 上に、OPC を劣化させること無く室温で良質な DLC 膜を得ることの出来る成膜方法を検討した結果について述べる。これらの検討を通して得た知見を基に新たに提案した DLC 膜成膜方法である PSMBD 法について、実際に電子写真プロセス中での OPC 保護特性を検証した結果について述べる。

第 4 章では、CGL の高機能化に関して、逆積層保護層型正帯電 OPC 構成で用いた場合の課題と対策について述べる。また CGM として新たに高感度が比較的安定して得られる  $\alpha$ -TiOPc 顔料を用いた場合の、塗料組成と、 $\alpha$ -TiOPc 顔料の分散性や OPC としての帯電安定性との関係を検討した結果について述べる。

第 5 章では、CTL の高機能化に関して、CTM として新たに静電特性と耐光性に優れるテトラフェニルプタジエン誘導体を用いた場合の、成膜方法の膜物性および OPC としてのクラック不良に与える影響について検討した結果について述べる。

第 6 章では、本研究の中で得られた知見を総括し、今後期待されることを述べて本論文を結ぶ。



## 第1章の参考文献

- 1) C.F. Carlson : United States Patent No.2221776(1940).
- 2) C.F. Carlson : United States Patent No.2297691(1942).
- 3) R.M. Shaffert : "Electrophotography", 5th impression, Focal Press(1980).
- 4) M. Scharfe : "Electrophotography Principles and Optimization", Research Studies Press Ltd.(1984).
- 5) 村上嘉信 : 「電子写真用感光材料」 in 「光機能材料」高分子学会編, 共立出版(株), 310-349(1991).
- 6) P.M. Borsenberger and D.S. Weiss : "Organic Photoreceptors for Xerography", Marcel Dekker, Inc., New York(1998).
- 7) 大塚重徳、臨護 : 「高感度 OPC」, 電子写真学会誌, 31(2), 149(1992).
- 8) 宮崎元 : 「デジタル作像技術ー感光体ー」, 電子写真学会誌, 32(3), 282(1993).
- 9) 山崎憲明 : 「電子写真のコロナ放電装置の課題」, 静電気学会誌, 12(6), 418(1988).
- 10) I. Ogawa, K. Mito and S. Otuka : Japan Hardcopy'88, 66(1988).
- 11) T. Nakazawa, N. Muto and M. Tsutsumi : Japan Hardcopy'88, 70(1988).
- 12) N. Chanh Khe, S. Yokota and K. Takahashi : Photogra.Sci.&Eng., 28, 191(1984).
- 13) 江藤嘉彦, 工藤浩一, 玉城喜代志, 武居良明 : 電子写真学会第59回研究討論会, 184(1987).
- 14) K. Yamamoto, R. Igarashi, I. Takegawa and F. Ojima : SPSE The 2nd International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, Advance Printing of Paper Summaries, 115(1986).
- 15) 中谷要, 吉田武史, 花谷靖之, 池田利光 : 電子写真学会第64回研究討論会, 54(1989).
- 16) 中谷要 : 「積層正帯電型有機感光体の設計」, 東京工業大学博士論文(1992).
- 17) 例えば, 橋本充 : 「フルオレン系ビスアゾ顔料の電子写真感度」, 電子写真学会誌, 25(3), 10(1986)., 榎田年男, 廣橋亮, 中村高遠 : 「オキシチタニウムフタロシアニンの結晶多形とそれらを用いた電子写真感光体」, 電子写真学会誌, 29(4), 373(1990).
- 18) R.E. Cais, M. Nozomi, O. Murakami and M. Kawai : "Mechanical Properties and Abrasion Resistance of Organic Photoconductor", Proceeding of the Japan Hardcopy '92, 213(1992).

- 19) 川井道生, 鳥海明子, 臨護, 村上修, 藤岡清利, R.E. Cais : 「有機光導電体における電荷輸送層のレオロジーと耐摩耗性」, Japan Hardcopy '94 予稿集, 233(1994).
- 20) 例えば, 村山徹朗 : 「PPC 用有機感光体材料」, 電子写真学会誌, 25(3), 70(1986).



2.1. 序論

電子写真感光体として OPC が各種の PPC や LBP で一般的に用いられるようになって以来、その高耐刷化（長寿命化）が期待されている。OCL を設けることによる高耐刷化もその一方法であるが<sup>1-4)</sup>、特に CGL や CTL と同様の浸漬塗工法（ディップ法）で OCL を塗布形成することが出来れば、既存の量産プロセスに容易に取り込むことが可能となり期待が高まっていた。

ディップ法とは被塗布対象を塗料中に浸漬させた後、一定の速度で引き上げることによって、一定の膜厚の塗膜を被塗布対象物上に形成する膜形成方法であり、電子写真用 OPC の製造方法として工業的に幅広く用いられている方法である。<sup>5)</sup> この方法によれば、①塗料タンク、②浸漬・引き上げロボット、③加熱乾燥炉、から成る極めて簡単な設備で、大面積に均一な成膜が実現できる特徴がある一方、膜組成物は溶剤中に溶解または分散された塗料として供給されなければならない制約がある。特に OCL は基材上に、CGL・CTL が形成された後、最後に最表面層として形成されるため、下層を溶解または侵食しない塗料組成とする必要があり、塗料化溶剤は事実上アルコール系溶剤に限定される。

第2章では、このような期待を背景として、①ディップ法により塗布形成可能であり、且つ②PPC・LBP での実使用時において耐刷寿命を向上できる、OCL 開発指針の確立を目指して、主として劣化メカニズムの現象論的理解と、その材料組成、膜物性との関係を調べた結果について述べる。

2.2. 塗布型保護層による機械的高耐刷化の材料組成と膜物性依存性

本セッションでは、塗布型保護層の機械的摩擦摩耗特性と材料組成・膜物性の関係から、PPC・LBP での実使用時における高耐刷化のための指針を得た結果について述べる。

2.2.1. 塗布型保護層検討のための基本組成

OCL の機械的高耐刷化と材料組成・膜物性の関係を知るための基本組成として、シリコーンとウレタンを選んだ。いずれも市販のアルコール塗料として入手可能で相溶性にも優れている。本論文で用いたシリコーン塗料は、メチルシラノールとコロイダルシリカから成る。ここで用いたメチルシラノールは、 $Si(OH)_x(CH_3)_{4-x}$ ,  $x=2-3$  で表されるメチルシラノールモノマーが数個オリゴマー状に部分縮合したものである。OCL 塗布後、熱処理により脱水縮合して硬化するので、本 OCL 組成においても膜を硬化させる成分として採用した。一方、ウレタン塗料は、ウレタンエラストマーから成る熱可塑性樹脂である。このため保護層組成においては膜に弾性を与え強化させる成分として採用した。使用した材料の本論文中での名称（英名）、組成、形式、製造メーカを第 2.2.1 表に示す。メチルシラノールとシリカはそれぞれ膜の硬化と、摩擦係数を独立に変化させる実験に用いた。

OCL 塗布形成用塗料は上記の材料を種々の固形分重量比で混合し、1-ブタノール（n-BuOH）で希釈して得た。組成にシリカを加える場合は、超音波ホモジナイザーを用いて十分に塗料中に分散して用いた。本論文中で OCL の材料組成はこれらの材料の重量比で記述する。OCL サンプルはこのようにして調液した塗料を用いて、ガラス基板上にディップ法により種々の膜厚で形成し、120℃、1 時間の加熱乾燥を行った。また実際に PPC/LBP の中で使用することの出来る OPC ドラム上にも同様に OCL を形成した。

第 2.2.1 表 OCL 材料一覧

名称（英名）	組成	型式	製造メーカ
ウレタン (urethane)	ポリプロピレングリコール、 ジイソシアネート	オレックス XQ-5006L	三井東圧 化学(株)
シリコーン (silicone)	メチルシラノール:コロイダル シリカ=3:2(重量比)	XR31-2100	東芝 シリコーン(株)
メチルシラノール (methysilanol)	メチルシラノールモノマー	XR31-A2105	東芝 シリコーン(株)
シリカ (silica)	気相合成疎水化シリカ 超微粒子	エアロジル R974	日本 エアロジル(株)



評価は鋼球摩擦摩耗試験として、摩擦摩耗試験機（新東科学㈱製、HEIDON-14型）を用い、OCLサンプル表面の約1cm幅を繰り返し摩擦した。鋼球は直径10mmの高炭素クロム鋼球を用い、荷重1.0g、摩擦速度60mm/sで用いた。鋼球による繰り返し摩擦摩耗試験後のOCLサンプルは摩耗形態と膜の破壊状態を光学顕微鏡で観察し、摩耗量は摩耗断面を表面粗さ計（東京精密㈱製、surfcom）で測定した。OCLサンプルの硬度はダイナミック薄膜微小硬度計（島津製作所㈱製、DUH-200型）を用いて測定した。この測定は通常のピッカース硬度等が膜の塑性変形のみを測定するのに対して、微小荷重に対する膜の弾性変形と塑性変形を合わせた変形の押し込み硬度を測定する。

OCLサンプルの表面潤滑性は、通常のPPCやLBPで用いられるウレタンクリーニングブレードとの動摩擦係数を回転式摩擦トルク試験機（新東科学㈱製、HEIDON-20型）を用い、速度60mm/s、ブレード線圧力30g/cmで測定した。

実際のOPCドラム上に形成したOCLサンプルは、通常の2成分現像とクリーニングブレードを有するPPC（松下電器産業㈱製、FP-1510）、LBP（松下電器産業㈱製、FP-L136）に搭載して連続プリント試験を行った。連続プリント試験後のOCLサンプルは光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察した。

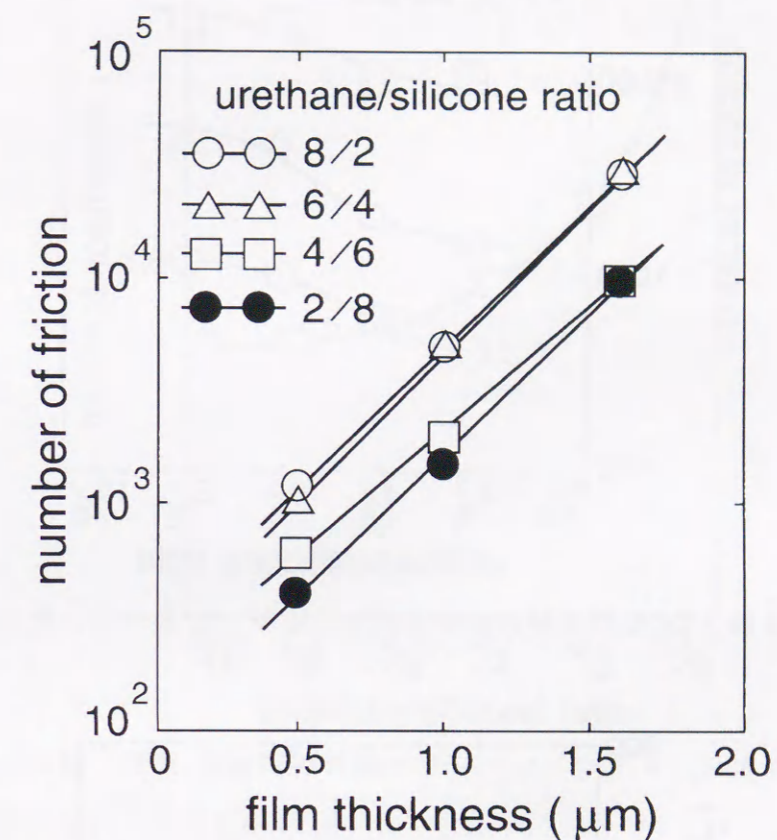
### 2.2.2. 保護層の機械的耐刷寿命

一般にOPCはPPC・LBP中で用いられると、帯電・露光後トナー現像され、複写用紙へ転写後、残留したトナーをクリーニングする工程を経て、再度帯電される電子写真プロセスに繰り返し暴露されることになる。この過程においてOPCは次第に機械的に摩耗して膜厚が減少し、やがては十分な帯電性が得られなくなって寿命を迎える。このため保護層には第一に機械的な耐久性が求められる。

鋼球摩擦摩耗試験の結果、OCLサンプルの機械的膜寿命は摩耗によらず、はじめは部分的に膜強度の低い部分にひびが入り、それが次第に広がることによる割れ・はがれによって決まっていることが観察された。また実際のPPC・LBPによる連続プリント試験においても全く同様の現象が観察された。

鋼球摩擦摩耗試験での膜寿命（膜に割れ・はがれが生じるまでの摩擦回数）とOCL膜厚の関係を第2.2.1図に示す。いずれの組成においても膜寿命は膜厚の増加とともに

に指数関数的に向上していることがわかる。



第 2.2.1 図 OCL の機械的膜寿命の膜厚依存性

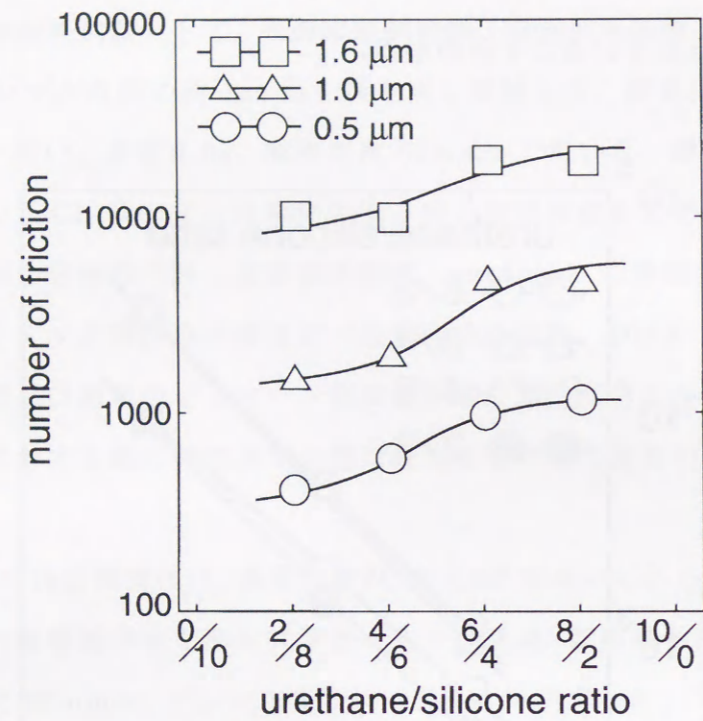
ここでOCLの膜寿命を決める主な要因としては、

- (1) OCL の硬度
- (2) OCL の表面潤滑性
- (3) OCL の繰り返し摩擦による内部応力に対する膜強度
- (4) OCL と下地との接着性

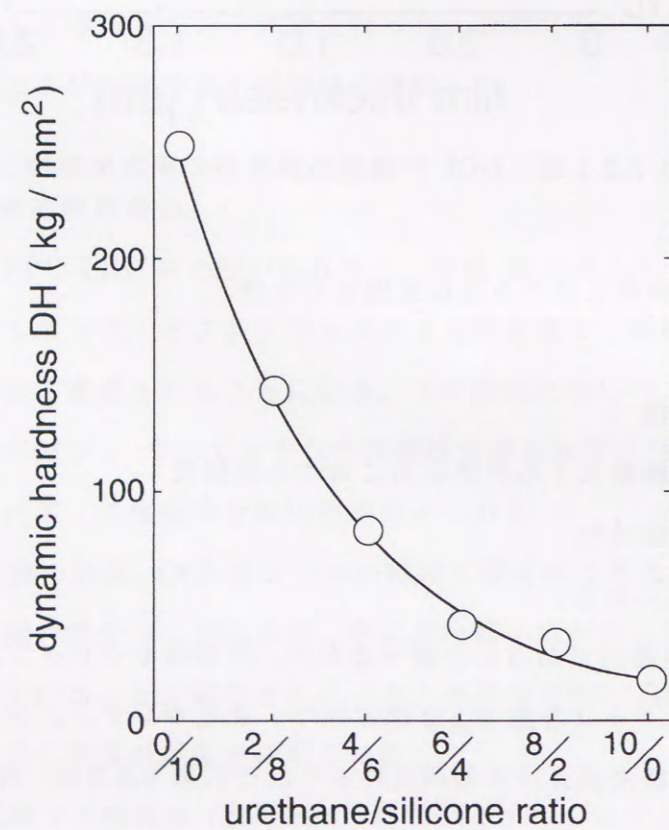
の4つの要因が考えられる。

いずれの要因が主要因であるかを調べるため、膜寿命をウレタン/シリコーン比に対してプロットしたグラフを第2.2.2図に示す。またウレタン/シリコーン比を変化させた場合の、膜の硬度および表面潤滑性をそれぞれ第2.2.3図、第2.2.4図に示す。

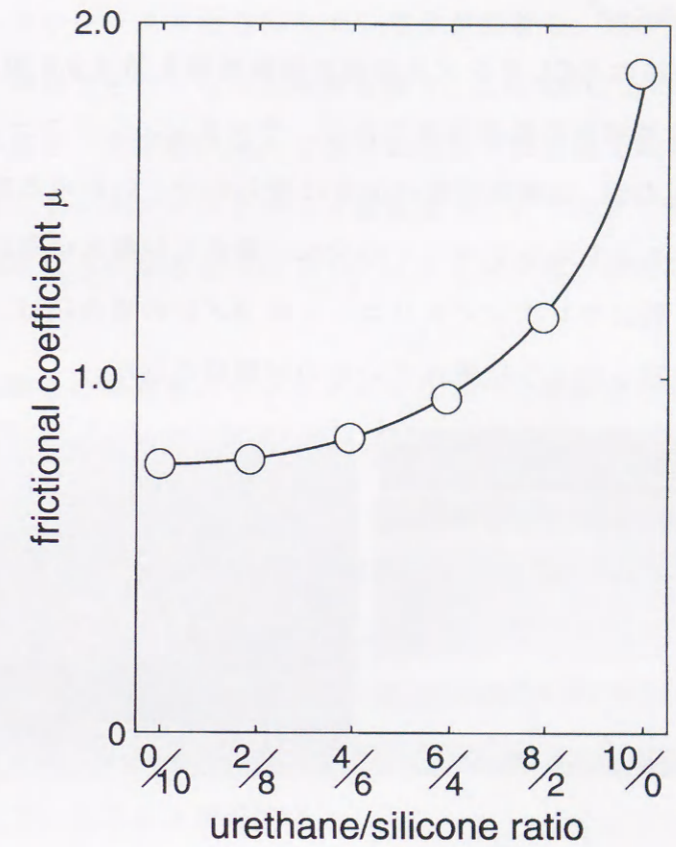




第 2.2.2 図 OCL の機械的膜寿命のウレタン/シリコーン比依存性



第 2.2.3 図 OCL 硬度のウレタン/シリコーン比依存性



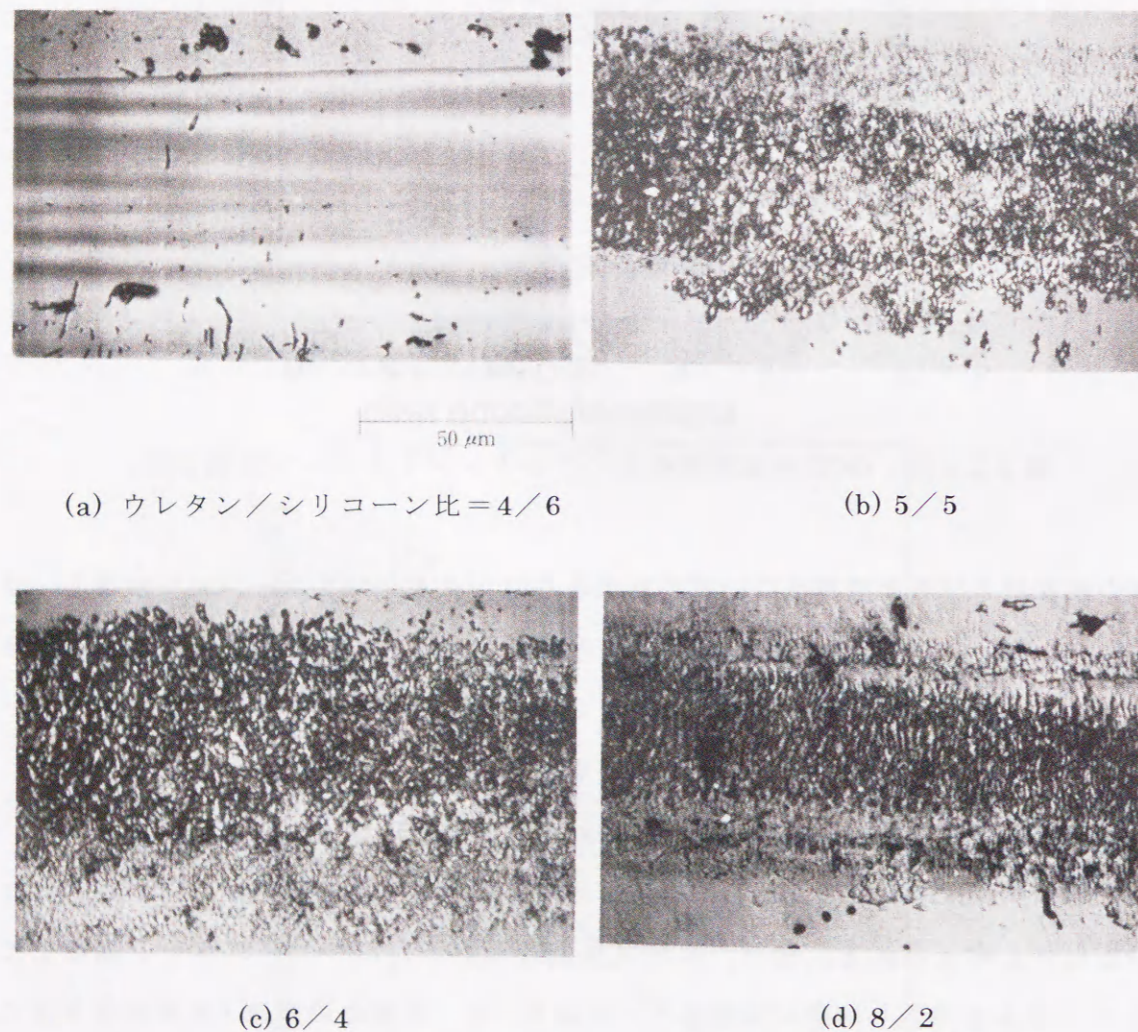
第 2.2.4 図 OCL 表面摩擦係数のウレタン/シリコーン比依存性

膜の硬度および表面潤滑性はいずれも大きくウレタン/シリコーン比に依存し、ウレタンが少なくシリコーンが多いほど、膜の硬度が高く、表面潤滑性にも優れる結果となった。一方、膜寿命のウレタン/シリコーン比依存性は小さいが、逆にウレタンが多くシリコーンが少ないほど長寿命な結果となった。また膜の硬度、表面潤滑性、下層との接着力はいずれも膜厚に依存しない一方、膜寿命は大きく膜厚に依存していることから、(3)OCL の繰り返し摩擦による内部応力に対する膜強度が主要因となっているものと考えられる。他方、ガラス基板の代わりにポリカーボネート基板上に OCL サンプルを作製し同様の試験を行った結果でも、膜寿命の膜厚・膜組成依存性に違いは認められず、下層との接着力が主要因でないことを支持した。



### 2.2.3. トナーフィルミング

鋼球摩擦摩耗試験後の OCL サンプル表面の摩耗形態を第 2.2.5 図に示す。いずれも 10,000 回の繰り返し摩擦後の表面写真である。ウレタン/シリコーン比で 4/6 よりもシリコーンの多い OCL の摩耗形態は非常に滑らかで、いわゆる磨き摩耗となっているのに対して、5/5 よりもシリコーンの少ない場合には激しい荒れ摩耗となっているのが観察された。特にウレタン/シリコーン比 8/2 の場合には、鋼球による摩擦方向と直角にしわが寄ったように荒れているのが観察された。



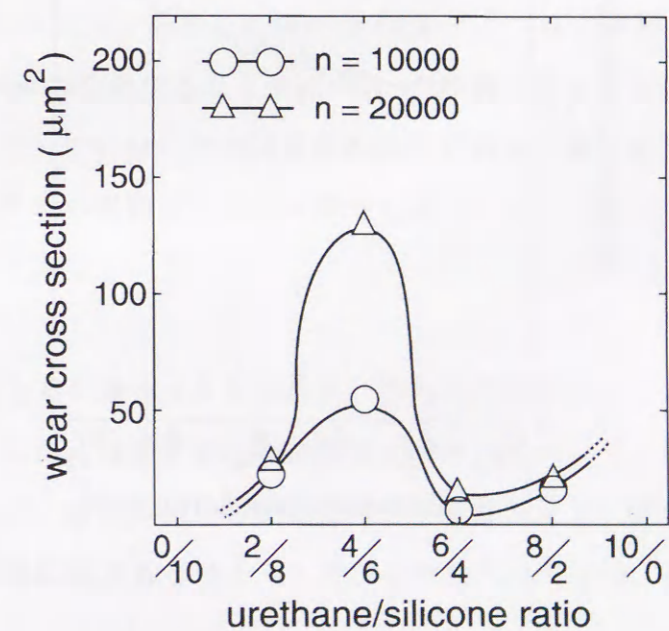
第 2.2.5 図 鋼球摩擦摩耗試験後の OCL 表面写真

一方、実際の PPC・LBP での連続プリント試験においても、ウレタン/シリコーン比 5/5 以上でフィルミングが発生した。ここでフィルミングとは、OPC 表面にトナ

ーあるいはトナー中のワックスなどのトナー成分が固着し、電子写真プロセス中のクリーニング工程で除去できなくなった現象を指す。この OPC 上に形成した OCL サンプル表面の摩耗形態を、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察した結果、鋼球摩擦摩耗試験と同様にウレタン/シリコーン重量比 5/5 で大きく摩耗形態が変化し、荒れた表面の凸部に引っかかるようにしてフィルミング物が固着していることがわかった。

鋼球摩擦摩耗試験後の摩耗量のウレタン/シリコーン比依存性を第 2.2.6 図に示す。摩耗断面積から求めた摩耗量は、ウレタン/シリコーン比 5/5 を境に大きく変化していることがわかる。また OCL のメタノール (CH<sub>3</sub>OH)、ジクロロメタン (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) に対する耐溶剤性を第 2.2.2 表に示す。耐溶剤性もまたウレタン/シリコーン比 5/5 を境に大きく変化していることがわかる。これは膜がウレタン主体で構成されている場合には、ウレタンがエラストマーであるため耐溶剤性を持たないのに対して、シリコーン主体で構成されている場合には、加熱乾燥時にメチルシラノールの脱水縮合反応により熱硬化していることと対応する。

これらの結果から、OCL の摩耗形態が磨き摩耗となりトナーフィルミングを起こさないためには、凝着切断の摩擦摩耗プロセスにおいて、表面にしわが寄るといふ形のエネルギー緩和が起こらないだけの十分な硬化が重要と考えられる。



第 2.2.6 図 摩耗量のウレタン/シリコーン比依存性

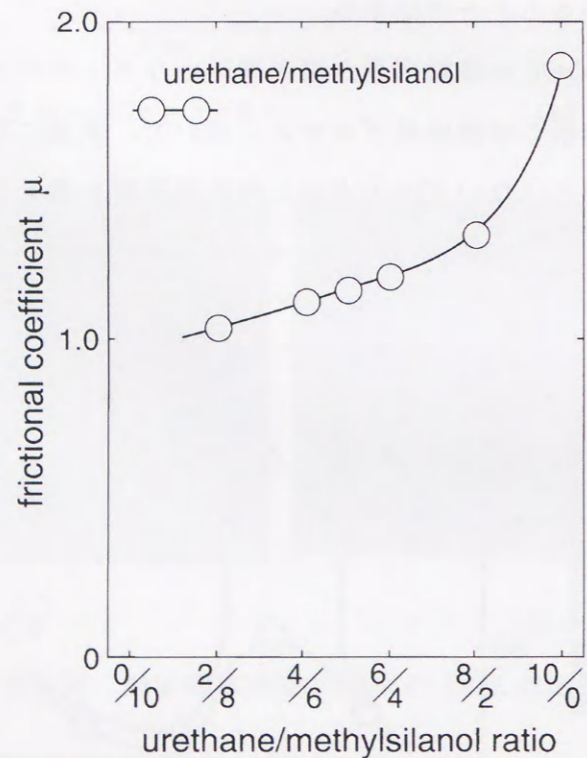


第 2.2.2 表 OCL の耐溶剤性のウレタン/シリコン比依存性

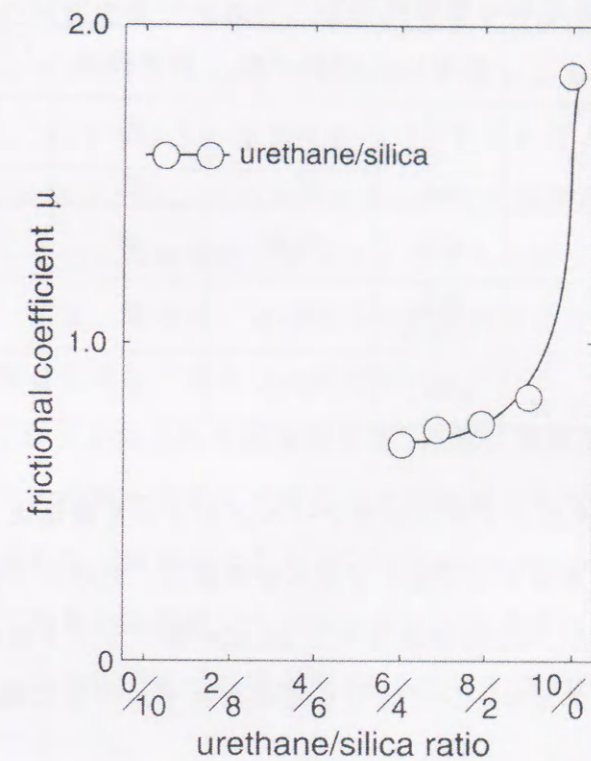
溶剤	ウレタン/シリコン比 (重量比)				
	2/8	4/6	5/5	6/4	8/2
CH <sub>3</sub> OH	inert	inert	swell	soluble	soluble
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	inert	inert	swell	soluble	soluble

他方、トナーフィルミングに与える OCL の表面潤滑性の影響を検討するため、上記実験で用いたシリコン (メチルシラノールとコロイダルシリカが 3 対 2 の重量比で混合されたもの) の代わりに、シリカを含まないメチルシラノールのみを用いて、同様に鋼球摩擦摩耗試験および実際の PPC・LBP による連続プリント試験を行った。

ウレタンとメチルシラノールを種々の重量比で混合したサンプルでの実験では、ウレタン/メチルシラノール比 6/4 よりもメチルシラノールが多い場合には、摩耗形態での荒れは見られなかったが、PPC・LBP での連続プリント試験では激しいトナーフィルミングが観察された。これらの OCL サンプルの摩擦係数は、第 2.2.7 図に示すように、第 2.2.4 図に示したシリカを含む場合と比較して高い。



第 2.2.7 図 ウレタン/メチルシラノールから成る OCL の摩擦係数



第 2.2.8 図 ウレタン/シリカから成る OCL の摩擦係数

これらの実験結果から、膜が十分硬化していて摩耗形態が荒れない場合であっても摩擦係数が高いとトナーフィルミングが発生することがわかった。

一方、ウレタンにシリカを分散した組成の OCL サンプルの摩擦係数を第 2.2.8 図に示す。シリカを 10wt% 分散することで、OCL の摩擦係数を大幅に低下させることが出来るが、膜が硬化していないため鋼球摩擦摩耗試験後の摩耗形態は大きな荒れ摩耗となり、PPC・LBP での連続プリント試験でも激しいトナーフィルミングが観察された。

以上の結果をまとめて第 2.2.3 表に示す。これらの結果から、トナーフィルミングを起こさないためには、凝着切断の摩擦摩耗プロセスにおいて、表面にしわが寄るという形でのエネルギー緩和が起こらないだけの十分な硬化と、摩擦係数が低いことの両方が必要と結論できる。



第 2.2.3 表 OCL の摩耗形態と摩擦係数のトナーフィルミングに与える影響

OCL 組成	重量比	摩耗形態	摩擦係数	PPC・LBP でのトナー フィルミングの有無
ウレタン/シリコーン	2/8 ~4/6	平滑	低	無し
	5/5	粗い	低	有り
ウレタン/ メチルシラノール	6/4	平滑	高	有り
ウレタン/シリカ	9/1 ~6/4	粗い	低	有り
ウレタン/ メチルシラノール/シリカ	4/6/1	平滑	低	無し

本結論を基に、ウレタン/メチルシラノール/シリカを重量比 3/7/3 とした組成で膜厚 1.0 μm の OCL を有する OPC ドラムを作製し、前述の PPC・LBP を用いた連続プリント試験を行った。A4 用紙縦送りで 50,000 枚プリント後においても、OCL に割れ、はがれやトナーフィルミングは全く認められず、十分な機械的耐刷寿命が得られることを確認した。

本セッションでは、ウレタン/シリコーン系材料を用いて塗布型 OCL サンプルを作製し、種々の組成でその機械的特性を膜寿命とトナーフィルミングの観点から検討し以下の知見を得た。

- (1) OCL 膜寿命は摩耗でなく、割れ・はがれによって決まる。
- (2) OCL の割れ・はがれに至るまでの機械的膜寿命は OCL 膜厚とともに指数関数的に向上し、主として繰り返し摩擦による内部応力に対する樹脂強度が膜寿命を決めている。
- (3) トナーフィルミングを起こさないためには、凝着切断の摩擦摩耗プロセスにおいて、表面にしわが寄るといった形のエネルギー緩和が起こらないだけの十分な硬化と、摩擦係数が小さいことが必要である。

### 2.3. 電子写真感光体の解像度低下現象の計算機シミュレーション

近年、小型のパーソナル PPC や LBP が低価格で普及し、多様な環境で使用される機会が増えたことで、これまで以上の高い信頼性が要求されるようになってきている。また、パソコンおよび各種パソコンソフトの画像処理や中間調再現の高機能化により、出力装置であるプリンタにも高解像度が要求されるようになってきており、電子写真感光体の特性として、感度/帯電性/応答性等の静電特性の安定性や、機械的耐刷性だけでなく、高解像度を安定して得ることが期待されている。<sup>6-8)</sup>

すなわち、像露光工程で記録された画像信号を、忠実に現像領域まで搬送する役割、静電潜像担持体としての役割を安定して得ることが必要である。そこで本セッションでは、一般に『画像流れ』、『画像ボケ』あるいは“image blurring”と呼ばれる電子写真感光体の解像度低下現象を計算機シミュレーションの手法により検討し、さらにその結果を先のセッション 2.2. で述べた塗布型 OCL を有する OPC での実験結果と比較検証した結果について述べる。

#### 2.3.1. 静電潜像の計算機シミュレーション

電子写真感光体の静電潜像担持体としての役割とは、表面電荷分布として記録された画像信号を忠実に現像工程まで搬送することである。例えば 400(dpi) の解像度で複数ラインの静電潜像を感光体上に記録すると、感光体表面にはおよそ  $1 \times 10^5$  (V/cm) の電界が横方向(面内方向)に発生する。ここで感光体の表面抵抗が小さいと表面を微小な電流が流れ、露光後現像工程までの搬送中に、非露光部の表面電荷が露光部に移動し、現像後の画像に異常を来す。

この表面電荷移動による静電潜像の変化と現像画像の関係を、LBP で一般的な反転現像の場合を例にとって第 2.3.1 図に示す。

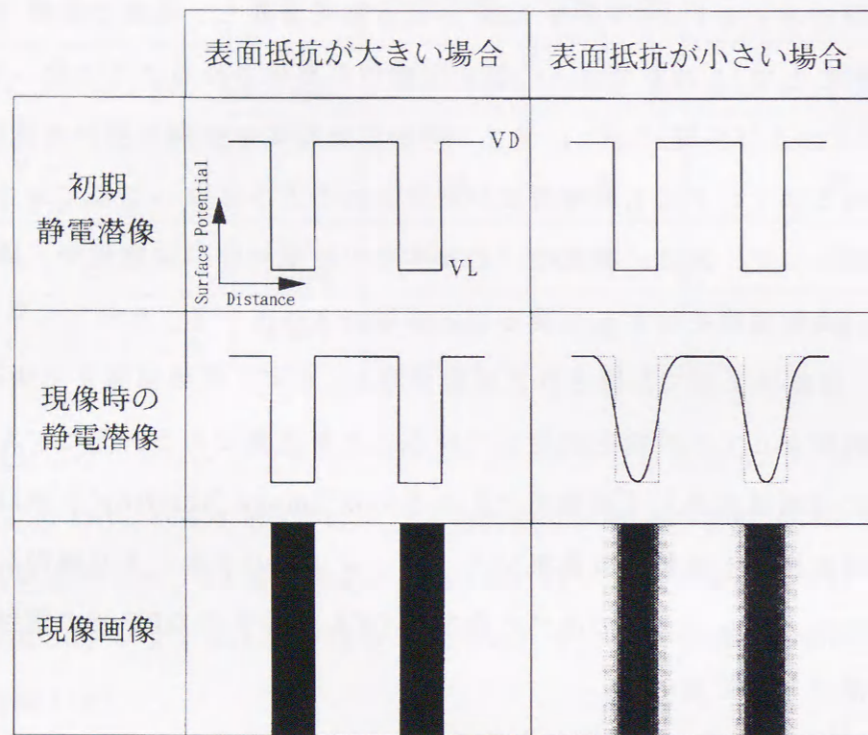
感光体の表面抵抗が十分大きいと、露光-現像間の時間で表面電荷が移動することもなく、画像信号に忠実な静電潜像を現像工程に搬送することができる。

一方、表面抵抗が小さいと、この間に非露光部の電荷が露光部に一部移動し、表面電荷分布が変化する。この結果、記録した静電潜像の端部がぼやけたり、細かな静電潜像は潰れてしまい、画像信号に忠実な静電潜像が得られず解像度が低下する。

すなわち静電潜像担持体の役目は、電子写真装置中で電荷の横方向への移動の無い



状態（十分に高い表面抵抗）を安定して維持することにあると言える。

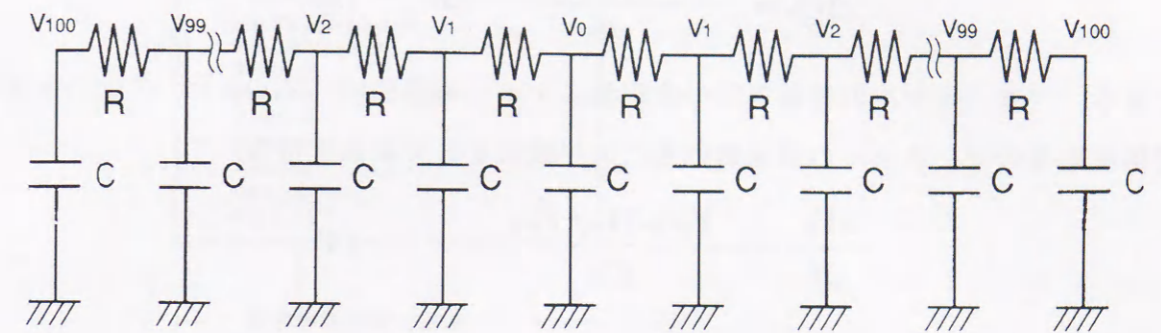


第 2.3.1 図 表面電荷移動による静電潜像の変化と現像画像の関係

### 2.3.1.1. 計算機シミュレーションの考え方

上述のように電子写真感光体の解像度低下は、原理的に電子写真感光体の表面抵抗に支配されることは明らかであるが、取り扱いの対象が極めて高い表面抵抗領域で直接的な実測も容易でなく、具体的にその関係が調べられた報告は無かった。一方、電子写真感光体を平面的に小さなセル（微小区域）に分割して考えると、個々のセルは表面抵抗と特定の関係が記述できるので、この微小区域で微小時間  $\Delta t$  に起こる表面電荷の移動を順次計算することによって、静電潜像変化のシミュレーションが行える。

また静電潜像を直線に限定すれば、感光体表面の電界は面内で直線状静電潜像と直角方向にのみに働くため、表面電荷の移動を一次元的に取り扱うことができ、計算が簡便である。本論文で述べる計算機シミュレーションのモデルは、静電潜像が左右対称になるように  $V_0$  の位置を設定し、左右  $N$  個ずつ合計  $2N+1$  個のセルを設定した回路モデルであり、 $N=100$  の場合、第 2.3.2 図のようになる。



第 2.3.2 図 静電潜像変化の回路モデル

記号は次の通りである。

$C$  : セルの静電容量 (F)

$R$  : 隣り合ったセル間の抵抗 ( $\Omega$ )

$V_0 \sim V_N$  : 各セルの表面電位 (V)

各セルの静電容量  $C$  は、厳密には静電潜像の端部で電気力線の回り込みによるいわゆるエッジ効果の修正が必要となり、全てのセルで同一の値とはならない。しかし、本セッションでは静電潜像の解像度が表面での電荷移動により律速される特殊な場合のシミュレーションを想定しているので、簡単化のため一定の値を用いた。この仮定により、超高解像度の静電潜像を取り扱う上で限界が生じるが、本セッションで取り扱う解像度では問題とならない。

このモデルにおいて、微小時間  $\Delta t$  に  $n$  番目のセルに  $n-1$  番目のセルから移動する電荷  $\Delta Q$  は、

$$\Delta Q_{n-1 \rightarrow n} = \frac{V_{n-1} - V_n}{R} \Delta t \quad (1)$$

同様に、微小時間  $\Delta t$  に  $n$  番目のセルに  $n+1$  番目のセルから移動する電荷  $\Delta Q$  は、

$$\Delta Q_{n+1 \rightarrow n} = \frac{V_{n+1} - V_n}{R} \Delta t \quad (2)$$

と記述できる。すなわち微小時間  $\Delta t$  当たりの  $n$  番目のセルの表面電荷量の変化量  $\Delta Q_n$  は、



$$\Delta Q_n = \frac{V_{n+1} - 2V_n + V_{n-1}}{R} \Delta t \quad (3)$$

となる。一方、各セルの表面電位の変化量  $\Delta V_n$  との間には、 $\Delta Q_n = C \cdot \Delta V_n$  の関係があるので、各セルの表面電位変化の一般式として次式を得る。

$$\frac{dV_n}{dt} = \frac{V_{n+1} - 2V_n + V_{n-1}}{CR} \quad (4)$$

### 2.3.1.2. シミュレーション条件の設定

実際に計算を行うために決定しなければならない数値を以下に述べる。

過渡現象の時定数は(4)式より  $CR$  となるので、計算の微小時間  $\Delta t$  は時定数  $CR$  の  $1/100$  の時間とした。

セルの大きさは記録する静電潜像の大きさと比較して十分小さいことが望ましいが、セルを小さくするとセルの面積に比例して静電容量  $C$  が小さくなり、時定数  $CR$  も小さくなる。すなわち計算の微小時間  $\Delta t$  が小さくなり、計算の繰り返し回数の大幅な増加となる。そこで本セッションでは、400(dpi)程度の静電潜像を表現するのに最低限必要な  $10(\mu\text{m}) \times 10(\mu\text{m})$  とした。

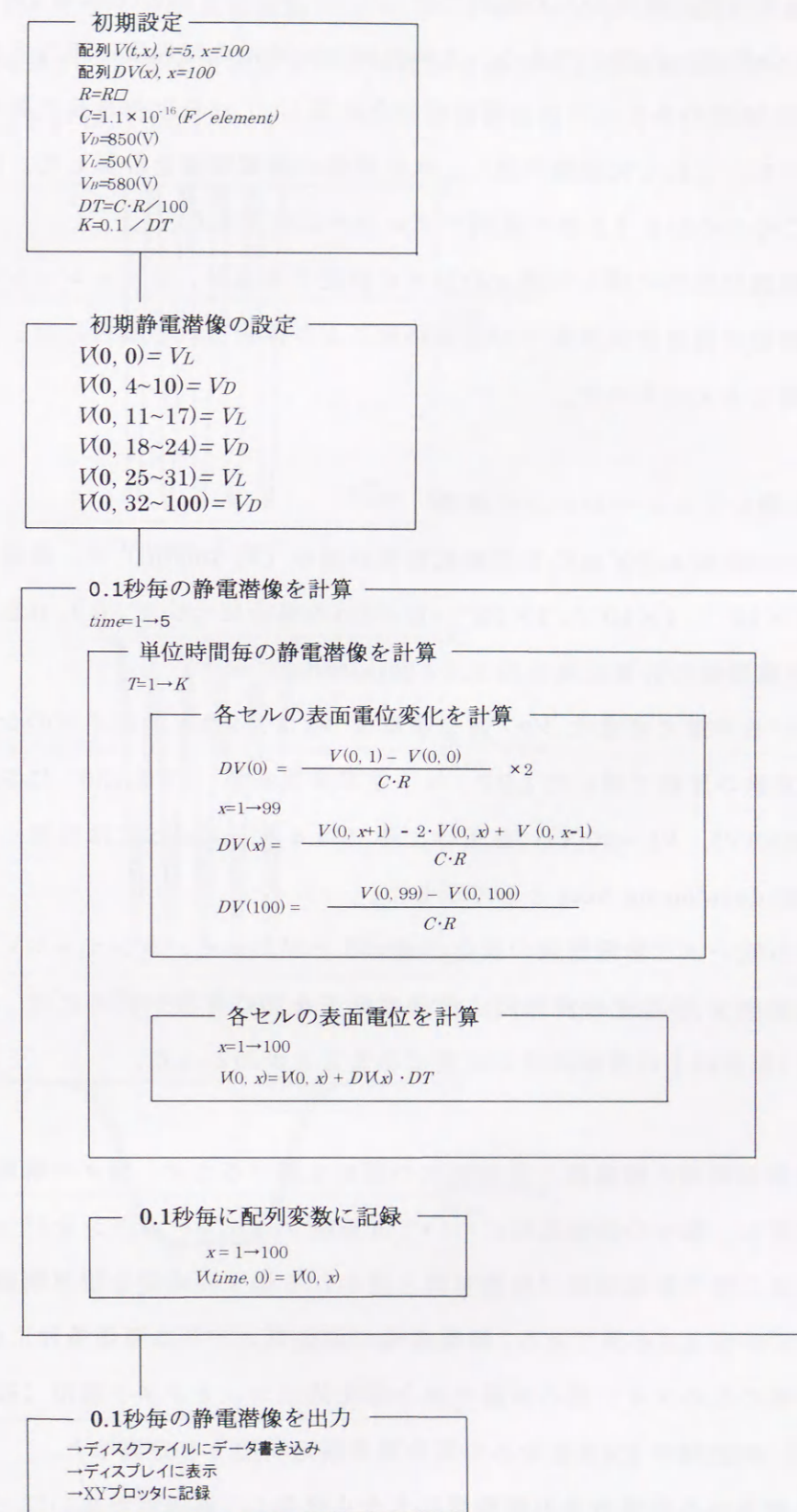
セル間の抵抗  $R$  は平均的に幅  $W=10(\mu\text{m})$ 、距離  $L=10(\mu\text{m})$  での抵抗値と考えられるので、 $R=R_{\square} \times W/L$  より、表面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega/\square$ ) と同じ値となる。

静電容量  $C$  は別途有機感光体の表面に電極を蒸着し、直流電圧を印加した場合の充放電特性から求めた値  $C=1.1 \times 10^{-16}$  (F/element) を用いた。

セルの数  $N$  は実際にシミュレーションを行った結果の静電潜像において、表面電荷の移動が  $N$  番目のセルまで及ばないように設定する必要がある。本シミュレーションでは  $N=100$  とした。

### 2.3.1.3. 計算プログラム例

本シミュレーションの計算の概略を第 2.3.3 図に示す。初めに初期設定として、表面抵抗  $R_{\square}$ 、セルの静電容量  $C$ 、非露光部電位  $V_D$ 、露光部電位  $V_L$ 、現像バイアス電圧  $V_B$  を設定した。また  $DT$  は微小時間、 $K$  は 0.1 秒間の計算回数である。



第 2.3.3 図 本シミュレーションの計算の概略



次に初期静電潜像を簡単のため矩形で設定した。第 2.3.3 図の例は幅  $70(\mu\text{m})$  の静電潜像を 5 ライン設定した場合である。これは約 360(dpi) の解像度に相当する。計算は (4) 式から単位時間の各セルの表面電位変化を計算し、これを反映させた各セルの表面電位を計算する。これを K 回繰り返して、0.1 秒毎の静電潜像を計算した。計算結果は必要に応じて 0.1 秒から 1.0 秒の範囲でプロッタに出力した。

初期静電潜像は矩形に限らず種々の分布を設定できるが、シミュレーションの対象となる静電潜像の解像度が表面での電荷移動により律速される場合には、ほとんど計算結果に影響を与えなかった。

#### 2.3.1.4. 計算機シミュレーションの結果

幅  $70(\mu\text{m})$  の矩形 5 ラインの初期静電潜像の場合 (約 360dpi) で、表面抵抗がそれぞれ  $R_{\square} = 1 \times 10^{14}$ 、 $1 \times 10^{15}$ 、 $1 \times 10^{16} (\Omega / \square)$  の場合について、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 秒後の静電潜像の計算結果を第 2.3.4 図(a)(b)(c)に示す。

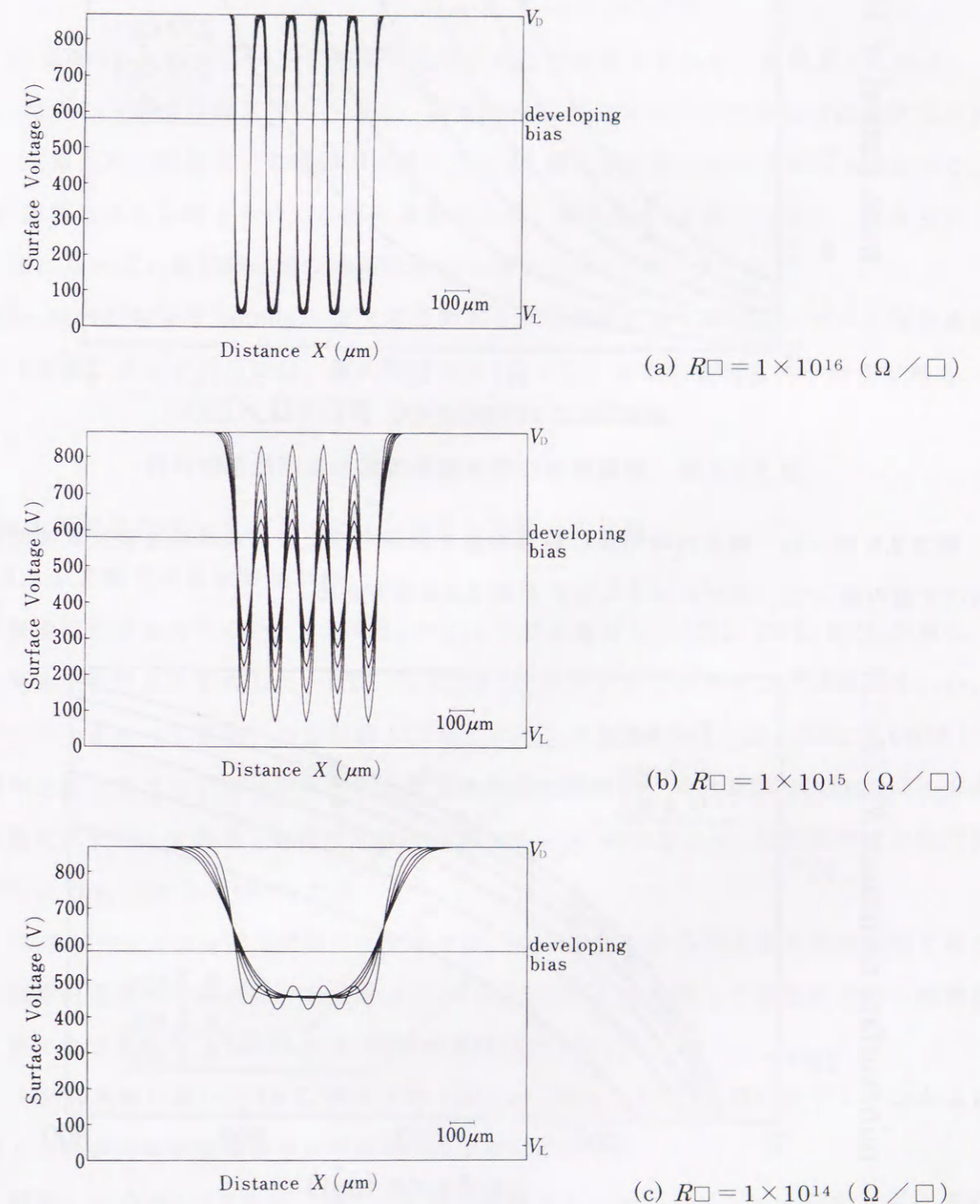
計算に用いる非露光部電位  $V_D$ 、露光後電位  $V_L$  は、2.3.2. 画像ボケのシミュレーション結果と実験の比較で用いた LBP (松下電器産業(株)製、FP-L136) における標準的な値 ( $V_D = 850(\text{V})$ 、 $V_L = 50(\text{V})$ ) を用い、第 2.3.4 図(a)(b)(c)には現像バイアス電圧  $V_B = 580(\text{V})$  を developing bias として示した。

表面抵抗が低いほど静電潜像の変化が速いことがわかる。本シミュレーション結果から、露光後 0.4 秒程度の現像時に解像度低下を起こさないためには、およそ  $1 \times 10^{15} (\Omega / \square)$  程度以上の表面抵抗が必要であることがわかった。

また初期静電潜像の解像度と表面抵抗の関係を調べるため、種々の解像度で初期静電潜像を設定し、種々の表面抵抗について計算機シミュレーションを行った。この結果から、現像工程で静電潜像が解像可能と思われる最大の時間を限界解像時間  $\tau$  としてまとめたのが第 2.3.5 図である。静電潜像の解像可/不可は現像条件に依存するが、ここでは簡単のためライン間の非露光部と露光部のコントラスト電位 (初期  $V_D - V_L = 800 \text{ V}$ ) が初期の  $1/2$  となる時間を限界解像時間  $\tau$  と定義した。

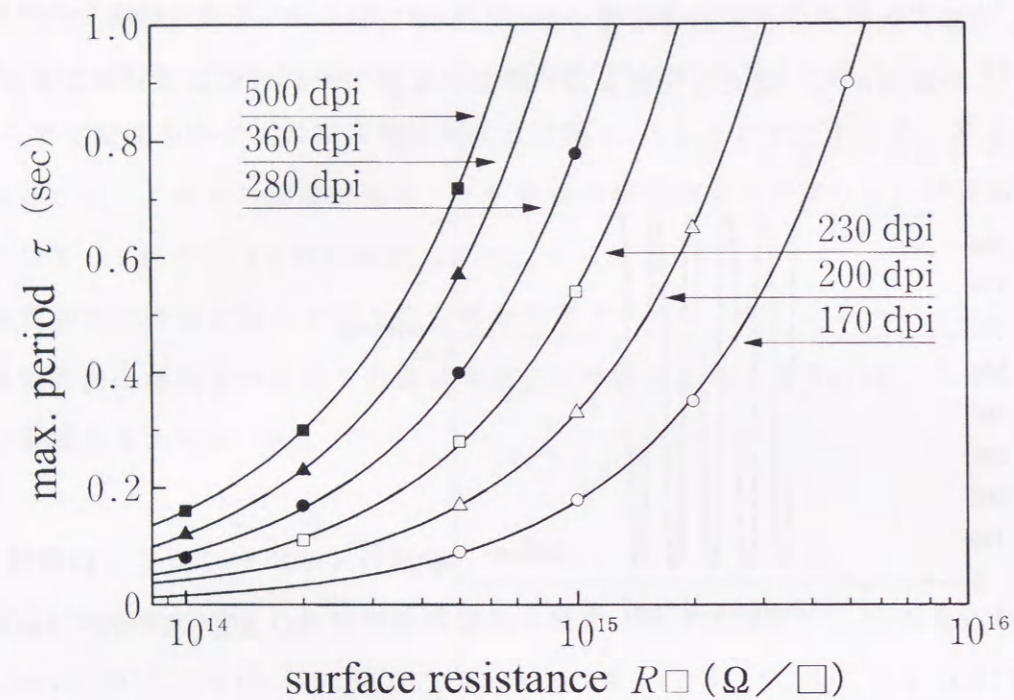
結果は記録される静電潜像の解像度に大きく依存し、解像度が高いほど短時間で限界解像時間に達する。また第 2.3.5 図において、実線は計算機シミュレーションの結果

として得られたデータの回帰直線であり、シミュレーションの結果とよく一致している。この結果から、露光後現像までの時間が 2 倍であれば最低限必要な表面抵抗も 2 倍となることがわかった。



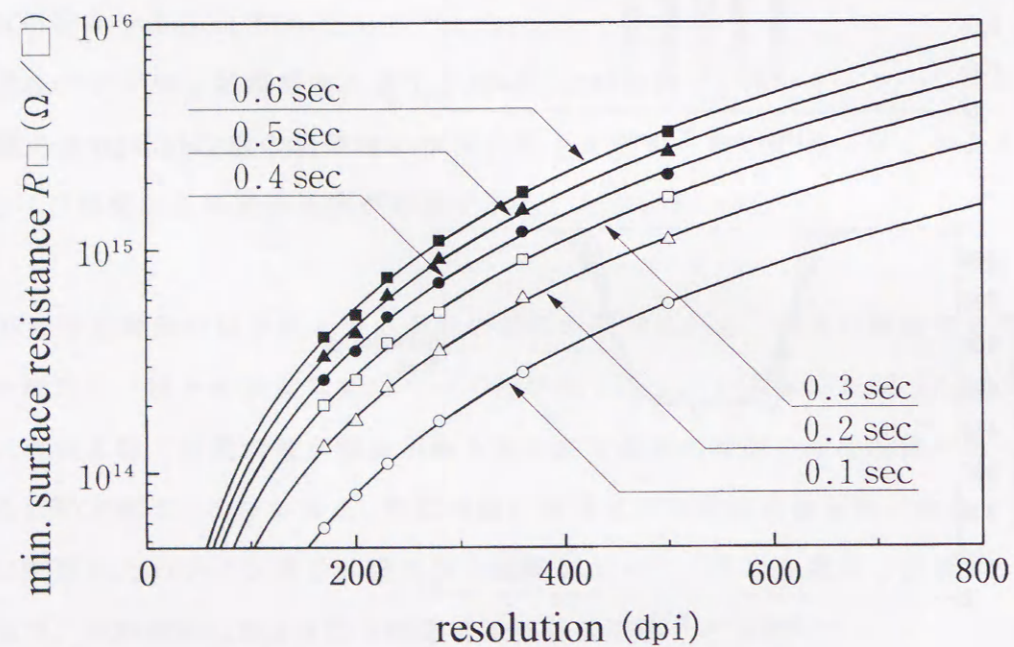
第 2.3.4 図 静電潜像の計算機シミュレーション結果





第 2.3.5 図 静電潜像の限界解像時間の表面抵抗依存性

第 2.3.5 図から、特定の時間後に静電潜像を解像するために最低限必要な表面抵抗  $R_{\square}$  を読み取って、再プロットしたのが第 2.3.6 図である。



第 2.3.6 図 最低必要表面抵抗の解像度依存性

第 2.3.6 図の実線はべき乗回帰線であり、シミュレーションの結果と一致している。この結果から、電子写真プロセスの露光解像度が 2 倍で記録された場合には、4 倍の表面抵抗が必要であることがわかった。

計算機シミュレーションの結果から得られた知見をまとめると次のようになる。

- (1) 露光から現像工程までの時間と、静電潜像を保持するのに必要な表面抵抗は比例し、露光から現像までの時間が 2 倍になれば、最低限必要な表面抵抗も 2 倍となる。
- (2) 静電潜像を保持するのに必要な表面抵抗は、解像度の 2 乗に比例し、解像度が 2 倍になれば、最低限必要な表面抵抗は 4 倍となる。
- (3) 一般的な解像度 360(dpi)、露光現像時間 0.4 秒程度の電子写真プロセスで解像度低下を起こさないためには、概ね  $1 \times 10^{15}$  ( $\Omega/\square$ ) 以上の表面抵抗が必要である。

### 2.3.2. 画像ボケのシミュレーション結果と実験との比較

#### 2.3.2.1. 実機での画像評価試験

画像特性評価用の OPC ドラムは、アルミニウム基材上に CTL、CGL、OCL の順に、浸漬塗工法により形成した。CTL は CTM (テトラフェニルブタジエン誘導体) の、ポリカーボネート樹脂への分散膜 (CTM/バインダ重量比=1/1)、CGL は CGM ( $\tau$  型無金属フタロシアニン) のメラミン変性熱硬化型樹脂への分散膜 (CGM/バインダ重量比=3/2) であり、膜厚はそれぞれ約  $20(\mu\text{m})$ 、約  $0.2(\mu\text{m})$ 、乾燥条件はそれぞれ  $80^{\circ}\text{C}/1\text{hr}$ 、 $120^{\circ}\text{C}/1\text{hr}$  である。

OCL はセッション 2.2 で述べたウレタン/シリコンから成る塗布型保護層を種々の固形分重量比で混合し、1-ブタノール (n-BuOH) で希釈した塗液を用いて浸漬塗工法により形成し、 $120^{\circ}\text{C}/1\text{hr}$  の乾燥を行った。

今回の実験に用いた OCL 膜厚は約  $1.0(\mu\text{m})$  である。OCL に用いたウレタンおよびシリコンの材料組成をそれぞれ第 2.3.1 表に示す。

作製した OPC ドラムは、通常の 2 成分現像とクリーニングブレードを有する PPC (松下電器産業(株)製、FP-1510)、LBP (松下電器産業(株)製、FP-L136) に搭載して常温常湿 (N/N) 環境で A4 縦送りで連続プリント試験を行い、その後高温高湿



(H/H:33℃/90%RH) 環境に一晩放置後の画像を評価した。

第 2.3.1 表 OCL 材料 (ウレタン/シリコン) の組成

名称 (英名)	組成	型式	製造メーカー
ウレタン (urethane)	ポリプロピレングリコール、ジイソシアネート	オレックス XQ-5006L	三井東圧化学株
シリコン (silicone)	メチルシラノールモノマー:コロイダルシリカ=3:2(重量比)	XR31-2100	東芝シリコン株

OCL 組成としてウレタン/シリコン比を変化させ、N/N 環境で A4 縦送り 5,000 枚の連続プリントを行った後、H/H 環境で一晩放置後の画像評価結果を第 2.3.2 表に示す。

第 2.3.2 表 5,000 枚プリント後の H/H での画像評価結果

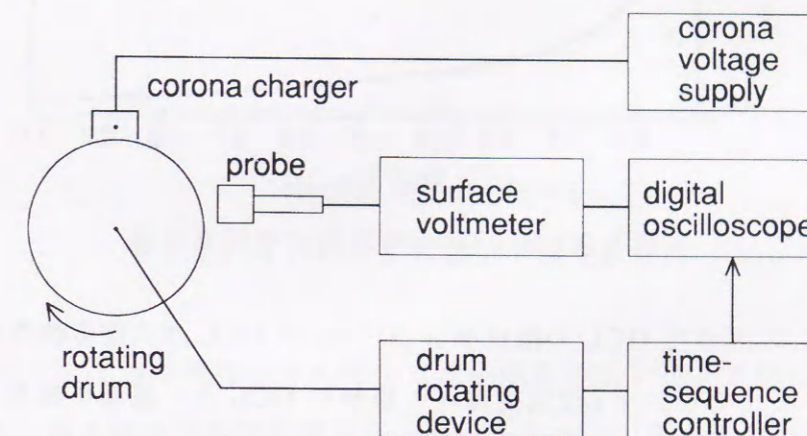
	ウレタン/シリコン (重量比)					
	0/10	2/8	4/6	5/5	6/4	8/2
解像度低下 (画像ボケ) の有無	有り	有り	有り	有り	無し	無し

ウレタン/シリコン比 6/4 よりもウレタンが多い場合には正常な画像が得られたが、5/5 よりもシリコンの多い場合には、連続プリントした A4 幅に対応して解像度低下 (画像ボケ) が見られ、シリコンのみの場合に最も大きく解像度が低下した。

この解像度低下は連続プリントに用いた紙幅に対応してのみ発生することから、何らかの紙成分が関与しているものと考えられるが、OCL 表面を 0.1~0.2(μm) 研磨しても回復せず、また感光体を 120℃ で 1 時間加熱することで完全に回復する。これらの結果から、本解像度低下現象は、紙成分中のタルクなどの填料やトナーなどの不揮発成分の OCL 表面への付着によるものでなく、紙成分中のイオンなど揮発成分が OCL 内部に吸着したことによるものと考えられる。

### 2.3.2.2. 保護層の抵抗変化

PPC・LBP での連続プリントによる OCL の抵抗変化を調べるため、アルミニウム基材上に OCL のみを形成し、PPC・LBP に搭載して同様の実験を行った。電子写真プロセスとしては露光、現像は行わず、帯電、紙への転写のみのプロセスで、N/N 環境で 5,000 枚の試験を同様にを行った。OCL の抵抗変化はサンプルに対して非破壊で繰り返し任意の場所を測定できること、および測定の実験精度が高いことなどの理由で、帯電後の暗減衰から求める方法を用いた。測定に用いた装置の概略を第 2.3.7 図に示す。帯電器には通常のコロナ帯電器を用いている。



第 2.3.7 図 OCL 抵抗測定系統図

アルミニウム基材上に OCL のみを形成したサンプルは、帯電させながら約 60(rpm) で回転させ、表面電位計 (Trek 社製 344) を用いて、帯電および回転を同時に停止した後の暗減衰曲線を測定した。測定した暗減衰曲線の一例を第 2.3.8 図に示す。

表面電位  $V_s$  の暗減衰曲線の各電圧における傾き  $\frac{dV_s}{dt}$  は、OCL の単位面積当りの静電容量を  $C(F/m^2)$ 、OCL 内を伝導する単位面積当りの電流を  $i$  とすると、

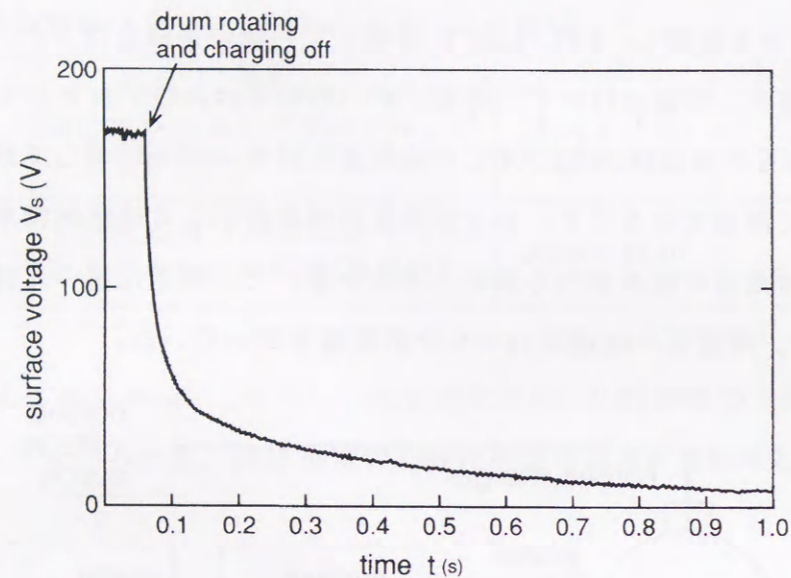
$$C \frac{dV_s}{dt} = i \quad (5)$$

と表され、OCL の抵抗率  $\rho (\Omega \cdot cm)$  は、OCL の比誘電率を  $\epsilon_s$  とすると、

$$\rho = \frac{V_s}{\epsilon_s \epsilon_0 \frac{dV_s}{dt}} \quad (6)$$



と表される。このようにして求めた抵抗率  $\rho$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) は、通常のオーミック電極を用いた電圧電流特性から求めた値とは異なるので注意を要する。



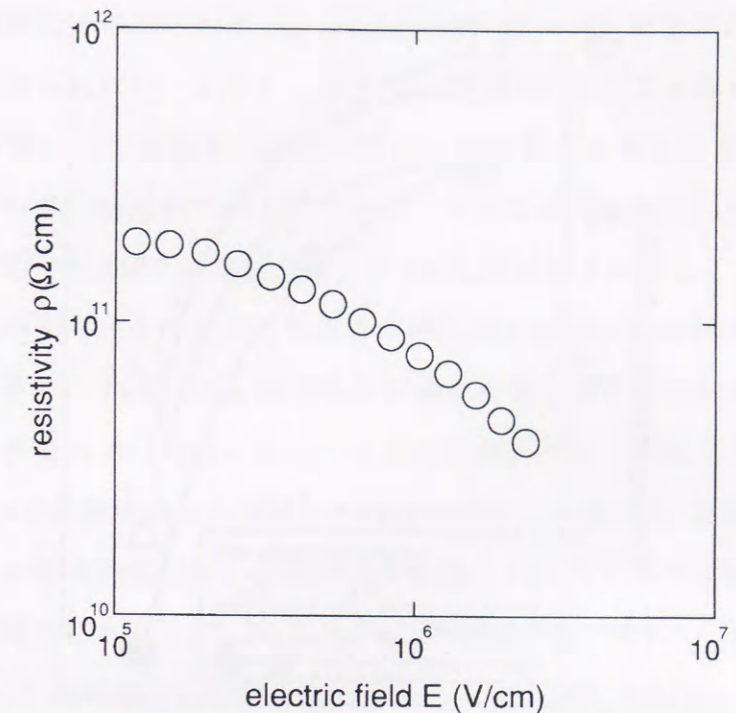
第 2.3.8 図 OCL 帯電後の暗減衰曲線

このようにして求めた OCL の抵抗率  $\rho$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) の OCL 内の電界依存性の一例を第 2.3.9 図示す。ここで  $C$ 、 $\epsilon_s$  は別途種々の膜厚の OCL 上に電極を蒸着したサンプルを用い、充電後外部回路に電流を取り出して、直流に対する静電容量を測定することにより求めた。

実際の感光体表面での静電潜像の電荷漏洩によるボケ・流れなどの画像異常に関係が深いと考えられる感光体の表面抵抗は、OCL 内の伝導が支配していると仮定すれば、通常静電潜像は OCL 膜厚と比較して十分大きいので、電界は OCL 面内ではほぼ平行であり、OCL 膜厚を  $t$  とすると次のように表せる。

$$R_{\square} = \frac{\rho}{t} \quad (\Omega / \square) \quad (7)$$

このようにして求めた表面抵抗は若干の電界依存性を持つが、本実験で用いた画像の解像度 (約 400dpi) の場合、静電潜像のエッジ近傍の電界はおおよそ  $1 \times 10^5$  (V/cm) 程度であるのでその電界での表面抵抗を求めた。



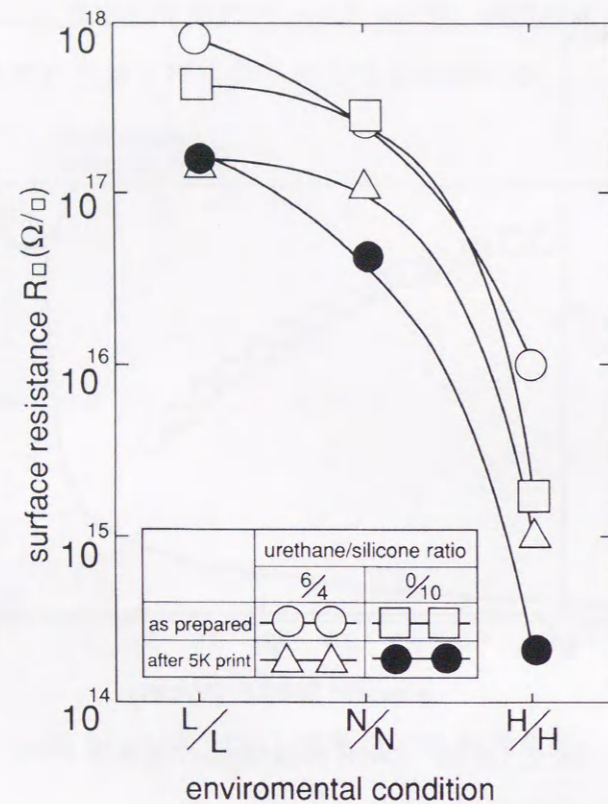
第 2.3.9 図 OCL 体積抵抗の電界依存性

OCL の組成としては解像度低下の発生しない限度のウレタン/シリコン重量比 6/4 の場合と、最も解像度低下の著しかったシリコンのみの場合で実験を行った。それぞれの組成のサンプルでの、初期および 5,000 枚プリント後の各環境での表面抵抗を第 2.3.10 図に示す。表面抵抗は (5) (6) 式から求めた体積抵抗値を、(7) 式で換算した値である。ここで温湿度条件は L/L が  $7^{\circ}\text{C} 20\% \text{RH}$ 、N/N が  $20^{\circ}\text{C} 50\% \text{RH}$ 、H/H が  $33^{\circ}\text{C} 90\% \text{RH}$  である。

解像度低下の発生しない限度のウレタン/シリコン重量比 6/4 の場合の H/H での表面抵抗が約  $1 \times 10^{15}$  ( $\Omega / \square$ ) であり、これが解像度低下が発生しないために最低限必要な表面抵抗と考えられる。

一方、縦送りで用いた A4 の紙幅内では表面抵抗は大きく低下したが、A4 の紙幅外では 5,000 枚プリント後も抵抗は初期と変化していなかった。また、紙幅内の抵抗低下は OCL を  $120^{\circ}\text{C}$  で 1 時間加熱すると完全に回復した。これらの結果から、本 OCL 表面抵抗の低下現象は、紙成分中のタルクなどの填料やトナーなどの不揮発成分の OCL 表面への付着によるものでなく、紙成分中のイオンなど揮発成分が OCL 内部に吸着したことによるものと考えられる。





第 2.3.10 図 初期および 5,000 枚プリント後の OCL 表面抵抗

以上のように、実際の電子写真プロセスで観察される解像度低下現象と、実測した OCL の表面抵抗値から求めた解像度低下が発生しないために最低限必要な表面抵抗は約  $1 \times 10^{15}$  ( $\Omega/\square$ ) となった。これは 2.3.1. で述べた計算機シミュレーションで求めた解像度低下が発生しないために最低限必要な表面抵抗 (約  $1 \times 10^{15}$  ( $\Omega/\square$ )) とよく一致しており、電子写真感光体の解像度低下現象を表面抵抗低下による表面電荷の漏洩であるとした 2.3.1. のモデルを支持するものと考えられる。

### 2.3.3. 保護層の抵抗低下の原因に関する考察

以上のように、塗布型保護層を設けた電子写真感光体において顕著な課題であった N/N 環境での連続プリント後の H/H 環境での画像ボケ現象が、OCL の抵抗低下によって説明できることが明らかになった。そこでさらにこの OCL の抵抗低下の原因について実験事実を基に考察した。

5,000 枚の連続プリントを行った後の OPC ドラム表面の純水接触角は、N/N 環境

で測定すると抵抗低下の見られた A4 紙幅内で約  $82^\circ$ 、抵抗低下のない紙幅外で約  $83^\circ$  であり差は見られない。しかし、純水で一度 OPC ドラムを濡らした後、乾燥室素で水滴を吹き飛ばして接触角を測定すると、抵抗低下の見られた A4 紙幅内で約  $55^\circ$ 、抵抗低下の無い紙幅外で約  $82^\circ$  であり、大きな差が認められた。この著しい接触角低下は先に述べた OPC の解像度低下や OCL 抵抗低下と同じく、 $120^\circ\text{C}$  で 1 時間の加熱を行うと回復し、水で濡らした後も比較的高い接触角を維持する。

一方、実験に用いた Panasonic 複写機用普通紙を純水中に一晩浸漬し、紙成分溶出水を作製すると多量の  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  などのイオンが検出され、連続プリント後の解像度低下の見られる OPC 表面からも XMA、Auger の両方で多量の Cl 元素が検出された。また OCL をこの紙成分溶出水に浸漬後常温乾燥したサンプルの接触角は水で濡らした後で低下する傾向にあり、ここで検出されたような  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  などの紙成分イオンが OCL に吸着して抵抗低下の原因となっているものと考えられる。

さらに、このような紙成分イオンの吸着サイトが OCL のどこにあるのかを調べるため、表面に多量の水酸基を持つコロイダルシリカの代わりに、表面をジメチルジクロロシラン (DDCS: Dimethyl dichlorosilane) で疎水化した DDCS 疎水シリカ (日本エアロジル(株)製、R974) を用いて、同様に OPC の画像評価と OCL の抵抗変化を調べた。DDCS 疎水シリカを用いた OCL では、N/N 環境で A4 縦送り 20,000 枚のプリント後も、H/H 環境での解像度低下も OCL の抵抗低下も全く認められなかった。この結果から、紙成分イオンの吸着サイトは主としてコロイダルシリカ表面の水酸基と考えられること、DDCS 疎水シリカを用いることで本解像度低下現象が大幅に改善できることが検証できた。

### 2.4. 塗布型保護層の負コロナ帯電劣化のメカニズム

本論の塗布型 OCL は電子写真感光体の最表面に形成され、帯電・露光・現像・転写・クリーニングの全ての電子写真プロセスに直接暴露されるため、いずれの工程に対しても十分な耐久性を有することが必要である。これまでに、セッション 2.2. では現像・クリーニング工程における機械的ストレスについて、2.3. では転写工程における紙成分イオンの吸着について OCL 材料組成との関係を調べた。



本セッションではこれらと同様に電子写真感光体劣化の原因となる負コロナ帯電に対する OCL の耐久性について検討した結果について述べる。

電子写真プロセスの中では一般に帯電、転写の両工程で帯電器が用いられる。帯電工程では電子写真感光体表面を帯電させるために帯電器が用いられ、転写工程では感光体上に現像されたトナーを紙に転写するために帯電器が用いられる。帯電器としては比較的簡単な構造で高い帯電性能が得られることからコロナ放電を用いた帯電器（コロナ帯電器）が広く用いられている。帯電・転写に用いられる帯電器の極性は第 2.4.1 表のように大別される。<sup>9-11)</sup>

第 2.4.1 表 帯電器の帯電極性

	露光・現像方式	感光体極性	トナー極性	帯電極性	
				帯電工程	転写工程
普通紙複写機 (PPC:Plain Paper Copier)	原稿からの反射光による直接現像	+	—	+	+
		—	+	—	—
レーザービームプリンタ (LBP:Laser Beam Printer)	レーザーで黒色部分を露光する反転現像	—	—	—	+
		+	+	+	—

一般に負コロナ帯電器は正コロナ帯電器と比較して 10 倍の放電領域を有し、オゾン等に起因する化学的ストレスも負帯電の方が大きい。第 2.4.1 表に示すように PPC においては電子写真感光体に正帯電感光体を用いることによって負帯電器を用いること無く電子写真プロセスを構成することが可能であるが、LBP においては必ず帯電・転写のどちらかの工程で負コロナ帯電器を用いる必要があり、負コロナ帯電に対する耐久性は OCL 開発において重要な検討項目であった。<sup>11)</sup>

#### 2.4.1.1. 実験条件

負コロナ帯電器による OCL の加速劣化試験として、Al 基板上に CTL、CGL、OCL の順に、浸漬塗工法により形成した OPC サンプルを、印加電圧 -5.5(kV) の転写帯電器直上に配置して 12 時間の連続帯電ストレスを加えた。本加速試験におけるオゾン濃度はサンプル位置で約 5(ppm) であった。またサンプル組成は、CTL は CTM (テトラフェニルブタジエン誘導体) の、ポリカーボネート樹脂への分散膜 (CTM/バインダ

重量比=1/1)、CGL は CGM ( $\tau$  型無金属フタロシアニン) のメラミン変性熱硬化型樹脂への分散膜 (CGM/バインダ重量比=3/2) であり、膜厚はそれぞれ 20( $\mu$ m)、0.2( $\mu$ m)、乾燥はそれぞれ 80°C/1hr、120°C/1hr である。OCL はセッション 2.2. および 2.3. で述べたウレタン/メチルシラノール/DDCS 疎水シリカから成る組成とし、固相分重量比 30/70/30 となるように混合し、1-ブタノール (n-BuOH) で希釈した塗液を用いて浸漬塗工法により形成した。乾燥条件は 120°C/1hr、膜厚は 1.0( $\mu$ m) とした。

この様にして作製したサンプルについて、その表面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega/\square$ ) と純水接触角  $\theta$  (deg.) を測定した。表面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega/\square$ ) は、サンプル表面に電極間距離 0.2(mm) の楕円 Au 電極を真空蒸着し、1(kHz) の交流電圧を印加した時の抵抗値から求めた。このようにして測定した表面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega/\square$ ) は、電極を設けることなく静電荷の移動現象から求めた値と異なるので注意を要する。測定環境は温度 10~30°C、相対湿度 20~80%RH の範囲で行った。純水接触角  $\theta$  (deg.) は、自動接触角測定機 (協和界面科学製、CA-Z) を用いて、サンプル表面に対する純水の接触角  $\theta$  を N/N 環境 (約 20°C 40%RH) で測定した。

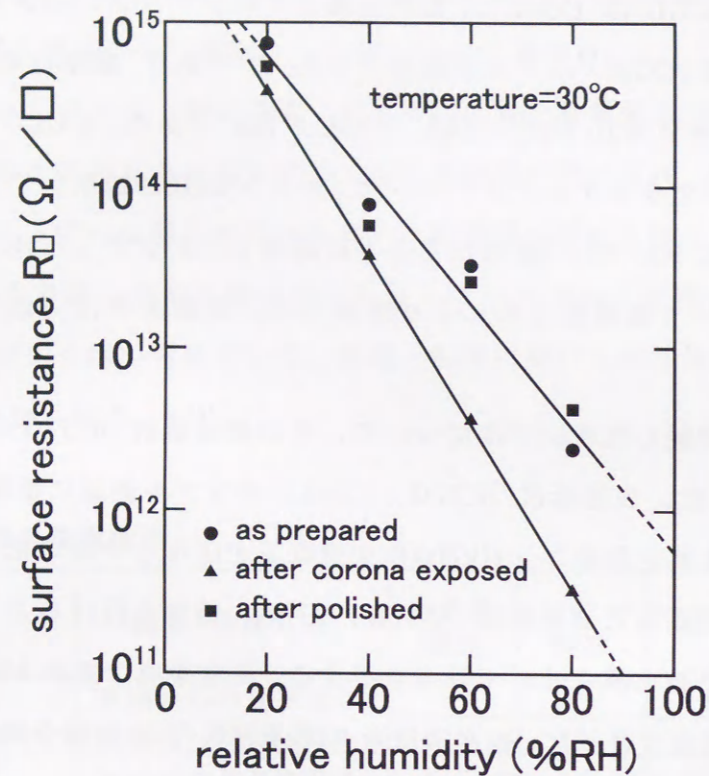
#### 2.4.2. 実験結果と考察

##### 2.4.2.1. 負コロナ帯電劣化の部位

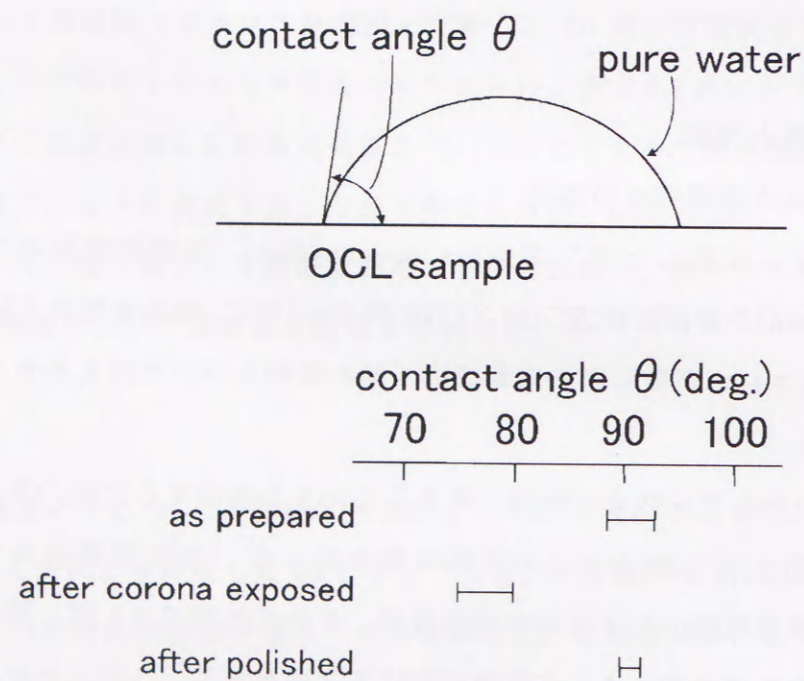
上記のように作製したサンプル (as prepared) と、加速試験後のサンプル (after corona exposed) の表面抵抗  $R_{\square}$  ( $\Omega/\square$ ) を第 2.4.1 図に、純水接触角  $\theta$  (deg.) を第 2.4.2 図に示す。負コロナ帯電により表面抵抗、純水接触角のいずれも大きく低下していることがわかる。

この劣化がサンプルのどの部分で発生しているか検証するため、OCL 表面を #8000 ラッピングテープで約 0.2( $\mu$ m) 表面研磨を行った。表面研磨後のサンプル (after polished) の表面抵抗、および純水接触角は、それぞれ第 2.4.1 図、第 2.4.2 図に示す様に、OCL 表面の研磨により劣化前の値にまで回復する。このことから、負コロナ帯電による劣化が OCL 表面近傍でのみ発生しているものと考えられる。





第 2.4.1 図 負コロナ帯電劣化後の表面抵抗



第 2.4.2 図 負コロナ帯電劣化後の純水接触角

#### 2.4.2.2. 負コロナ帯電劣化の要因

上述の負コロナ帯電劣化の要因が、オゾン等の中性活性種か、あるいはイオン等の荷電種であるかを検証するため、サンプルと負コロナ帯電器間を通気して主として荷電種のみ暴露した場合(通気時のオゾン濃度はサンプル位置で約 1ppm)と、サンプルと負コロナ帯電器間を金属メッシュで電氣的にシールドしてオゾン等の中性活性種のみ暴露した場合とを比較した。その結果、荷電種のみ暴露した場合には、このような劣化が認められない一方、オゾン等の中性活性種のみ暴露した場合には同様の劣化が認められ、負コロナ帯電劣化を引き起こす要因は、帯電を担う荷電種ではなくオゾン等の中性活性種であると考えられる。

#### 2.4.2.3. 負コロナ帯電劣化メカニズムの検討

本論で用いた OCL の負コロナ帯電劣化メカニズムの検討のため、水分子の OCL への吸着エネルギーの評価を行った。一般に、固体表面への気体分子の平衡水分子吸着量  $H_s$  は、水蒸気分圧  $H_p$  に比例した吸着と、固体の表面温度  $T$  によるアレニウスの脱離との均衡により定まる。すなわち、

$$C_1 \cdot H_p = C_2 \cdot H_s \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (8)$$

$H_s$ : 平衡水分子吸着量

$H_p$ : 水蒸気分圧

$E_a$ : 吸着エネルギー

$C_1, C_2$ : 任意の速度定数

のように書き表すことができ、さらに(8)は、

$$\frac{C_1}{C_2 \cdot H_s} = \frac{1}{H_p} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (9)$$

のように書き直すことができ、両辺の対数を取れば、

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_2 \cdot H_s}\right) = \ln\left(\frac{1}{H_p}\right) - \frac{E_a}{kT} \quad (10)$$

となる。



OCL の表面に吸着してイオン化した水分子を媒体として起こるホッピング伝導のホッピング確率が、常温付近ではあまり大きな温度依存性を持たないと仮定すれば、同一表面抵抗値を示す OCL は、同一の平衡水分吸着量  $H_s$  を持つと考えられる。すなわち同一表面抵抗値を示すデータ群においては  $H_s$  は一定であるので、

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_2 \cdot H_s}\right) = C_3 \quad (11)$$

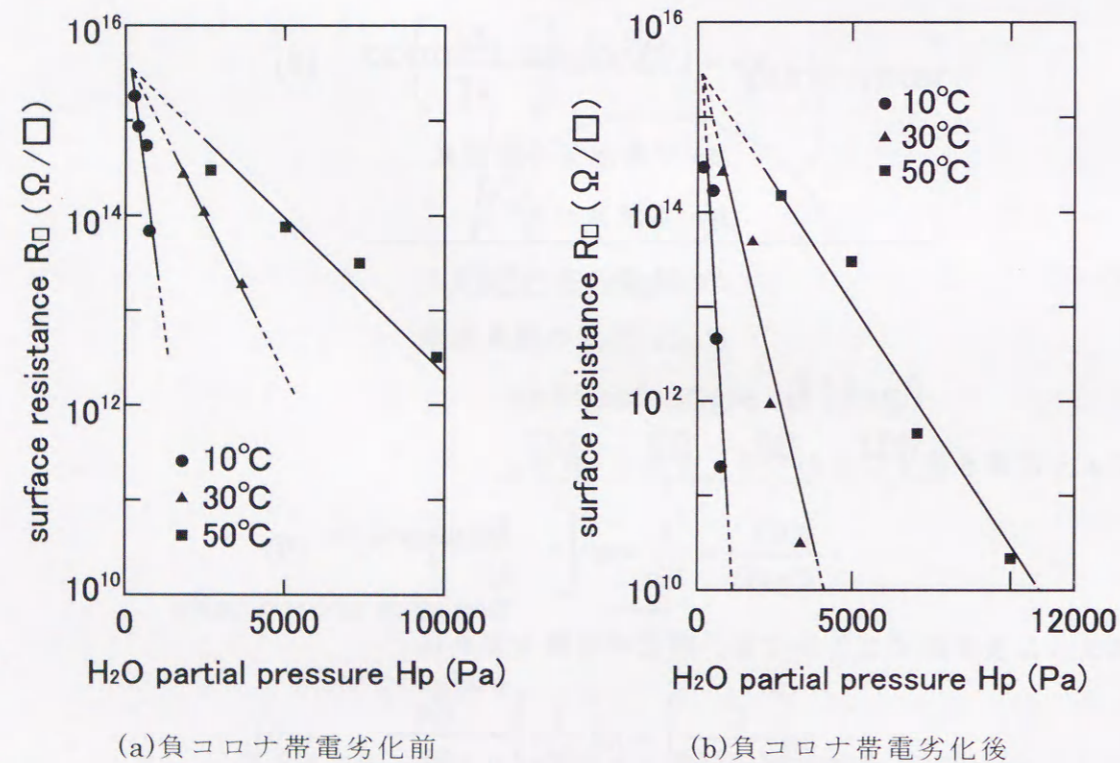
とおけば、

$$\ln\left(\frac{1}{H_p}\right) = \frac{E_a}{kT} + C_3 \quad (12)$$

の関係が得られる。

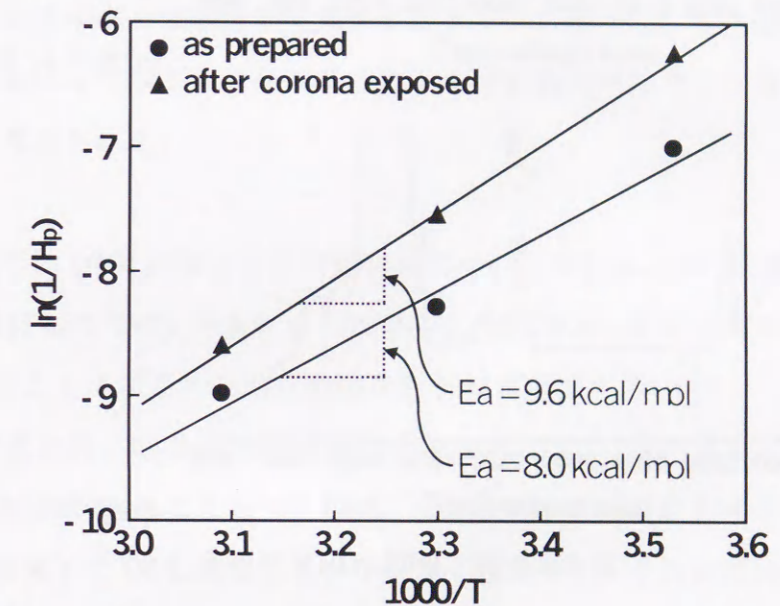
この(12)式より、横軸に温度  $T$  の逆数、縦軸に水蒸気分圧  $H_p$  の逆数の対数を取ったグラフを描けば、その傾きから水分子の OCL への吸着エネルギー  $E_a$  が求められるものと考えられる。

第 2.4.3 図(a)(b)に、負コロナ帯電劣化前・後のサンプルに対して、温度湿度を変えて表面抵抗を測定した結果を示す。



第 2.4.3 図 負コロナ帯電劣化による表面抵抗変化

第 2.4.3 図に示した結果から、各温度において同一表面抵抗値となる水蒸気分圧  $H_p$  を読み取り、第 2.4.4 図にプロットした。第 2.4.4 図において、横軸は各温度  $T$  の逆数、縦軸は第 2.4.3 図から読み取った水蒸気分圧  $H_p$  の逆数の対数である。第 2.4.4 図のグラフの傾きから、負コロナ劣化前の水分子の吸着エネルギーが  $E_a=8.0(\text{kcal/mol})$  であるのに対して、劣化後の吸着エネルギーは  $E_a=9.6(\text{kcal/mol})$  となり、負コロナ帯電劣化によって OCL の水分子吸着エネルギーが増加していることがわかった。

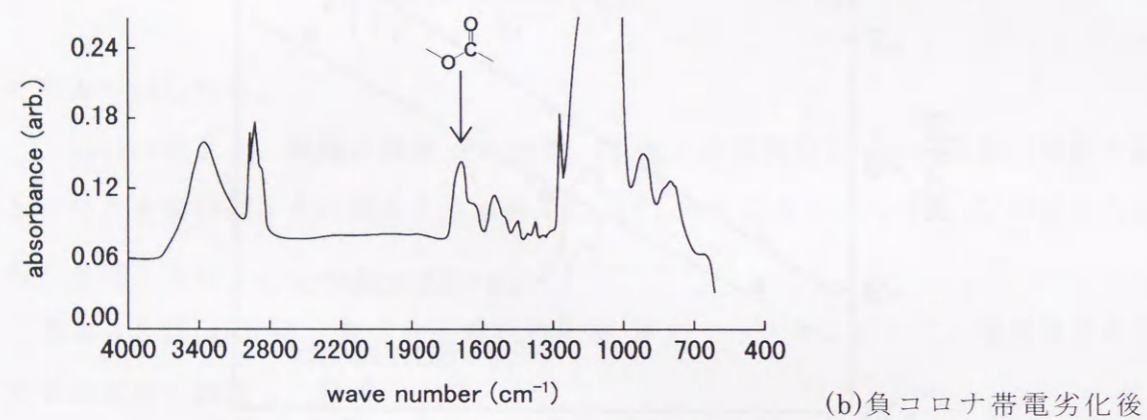
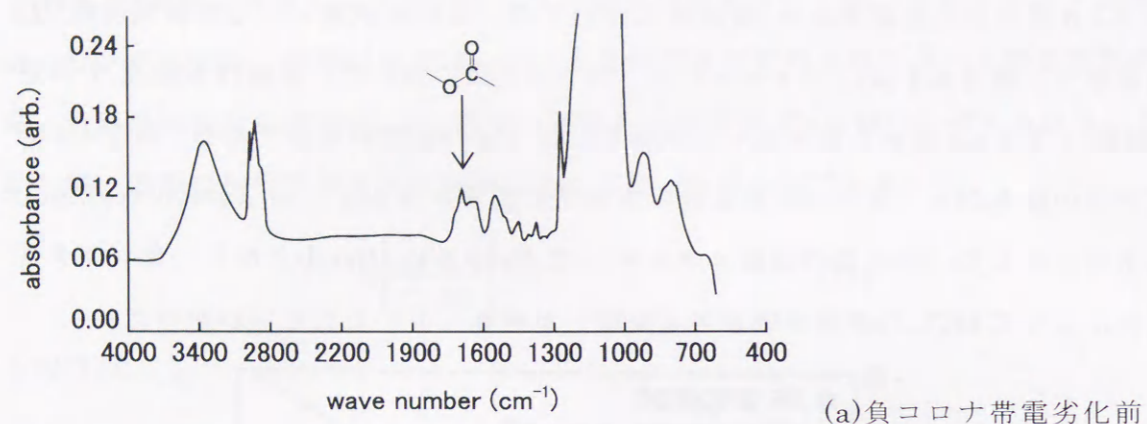


第 2.4.4 図 OCL 表面抵抗が同一となる水分子分圧の温度依存性

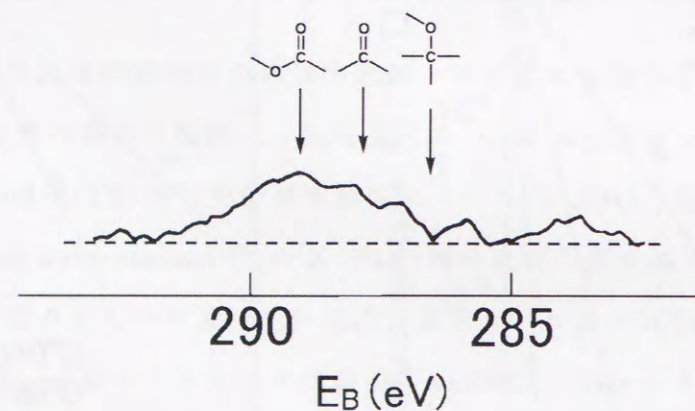
さらにこの水分子の吸着エネルギー増加の材料化学的要因を次のように検討した。サンプルはシリコン基板上に OCL のみを形成し、前述と同様の負コロナ帯電劣化の加速試験を行った後、OCL のフーリエ変換赤外分光分析 (FTIR: Fourier Transform Infrared)、および X 線光電子分光分析 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) を行った。第 2.4.5 図(a)(b)に負コロナ帯電劣化前・後の IR スペクトルを示す。(b)に示した劣化後のスペクトルでは、 $1700(\text{cm}^{-1})$  近傍のカルボキシル基 (RC(=O)OH) による吸収の増大が認められる。

また第 2.4.6 図に、XPS による分析において、OCL の  $\text{C}_{1s}$ -XPS スペクトルの負コロナ帯電劣化前後の差スペクトルを示す。この分析結果においても、負コロナ帯電劣化後の OCL において、カルボキシル基の増加が認められた。





第 2.4.5 図 OCL の IR スペクトル



第 2.4.6 図 OCL の XPS 差スペクトル (負コロナ帯電劣化後-劣化前)

このように、FTIR 及び XPS の両者の分析から、負コロナ帯電劣化後にカルボキシル基の増加が観察されたが、これは、オゾン等の中性活性種に OCL が暴露されることにより、ウレタン主鎖中の炭素-酸素一重結合(C-O)が酸化的分解を起こしたことに

に起因すると考えられる。

炭素-酸素一重結合に比べてより親水性の高いカルボキシル基が増加することによって、OCL の表面にはより大きな水素結合エネルギーで水分子を吸着するサイトが増加することとなる。これが先に述べた水分子吸着エネルギー増加の材料化学的要因と考えられる。

すなわち、親水性の高いカルボキシル基が増加することによって、OCL の表面には大きな水素結合エネルギーで水分子を吸着するサイトが増加し、その結果、H/H 環境下では OCL 表面により多くの水分子が吸着して表面抵抗が低下し、解像度低下の原因となるものと考えられる。

本セッションでは OCL の負コロナ帯電劣化について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 本論で検討した OCL の負コロナ放電による劣化は、オゾン等の中性活性種に暴露されることによるウレタンの酸化的分解に起因する。
- (2) この化学変化は、OCL の表面近傍で発生する。
- (3) このような材料劣化によって、OCL と水分子との水素結合エネルギーが増加し、H/H 環境下で OCL 表面に水分子が多く吸着され、それに伴い表面抵抗が低下して、解像度低下の原因となる。
- (4) このような劣化は OPC と負コロナ帯電器間を通気し、オゾン等の中性活性種を低濃度に抑えることにより、帯電性に影響を与えることなく防止できる。

## 2.5. 塗布型保護層の表面自由エネルギー制御

これまでのセッションで、電子写真プロセス中の各工程に対する OCL の耐久性について検討し、ウレタン/メチルシラノール/DDCS 疎水シリカ、それぞれ固形分重量比 30/70/30 で混合した塗料からディップ法で塗布形成した OCL において良好な耐久性が得られることを確認した。具体的には N/N 環境下における連続プリント試験では OCL の割れ・はがれやトナーフィルミングも無く高耐刷が実現出来ること、N/N 環境下での 5,000 枚プリント後、H/H 環境下で放置した後のプリントにおいても解像度低下が起こらないこと、適切な通気を行った場合には負コロナ帯電器を用いた電子



写真プロセス中でも解像度低下が起こらないことを確認した。

本セッションではさらにより厳しい評価として、H/H環境下で連続プリント試験を行った。連続プリント試験に用いる用紙もH/H環境下で十分に吸水した後に用い、これまでのN/N環境下での連続プリント試験として比較して用紙成分の影響がより大きく寄与するものと考えられる。このような過酷な使用環境においても解像度低下を起こすことの無いように、OCLの表面自由エネルギー制御を行った結果について述べる。

### 2.5.1. 油性染料添加による表面抵抗の安定化

サンプルはこれまでのセッションと同様にAl基材上にCTL、CGL、OCLの順に、浸漬塗工法により形成した。CTLはCTM(テトラフェニルブタジエン誘導体)の、ポリカーボネート樹脂への分散膜(CTM/バインダ重量比=1/1)、CGLはCGM( $\epsilon$ 型無金属フタロシアニン)のメラミン変性熱硬化型樹脂への分散膜(CGM/バインダ重量比=3/2)であり、膜厚はそれぞれ約20( $\mu\text{m}$ )、約0.2( $\mu\text{m}$ )、乾燥はそれぞれ80°C/1hr、120°C/1hrである。

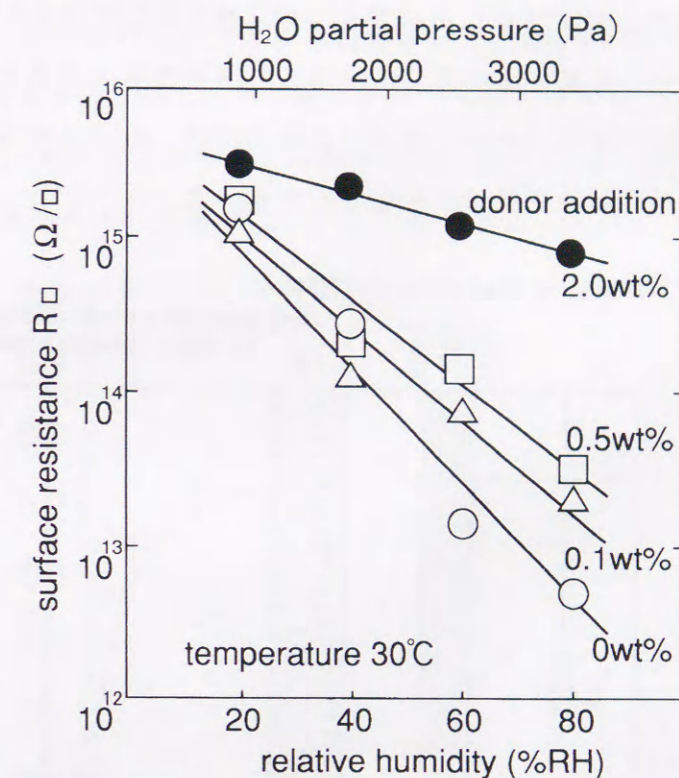
OCLはセッション2.2.~2.4.で述べたウレタン/メチルシラノール/DDCS疎水シリカから成る組成を基本組成とし、固形分重量比30/70/30となるように混合し、1-ブタノール(n-BuOH)で希釈した塗液を用いて浸漬塗工法により形成した。乾燥条件は110°C/1hr、膜厚は約1.0( $\mu\text{m}$ )とした。

セッション2.3.、2.4.で述べたように、OCLの表面抵抗は湿度に大きく依存し、H/H環境下で低抵抗となる。これは表面に吸着・イオン化した水分子による伝導と考えられ、予めこうしたサイトを補償する目的でドナー性の油性染料を添加し、高湿度環境下での表面抵抗低下の抑制を試みた。

用いた油性染料は山本化学(株)製の5種類であり、大気下紫外線光電子分光装置(理研計器(株)製AC-1)で測定したイオン化ポテンシャル $I_p(\text{eV})$ と光電子イールド $Y(\text{cps}^{0.5}/\text{eV})$ を第2.5.1表に示す。これらの結果から、最もドナー性が高くまた半導体レーザ波長の透光性の良い赤色油性染料を添加した。

第2.5.1表 油性染料の光電子放出評価

	$I_p$ (eV)	$Y$ (cps <sup>0.5</sup> /eV)
Red #809	5.56	4.9
Orange #816	5.72	2.6
Yellow #818	5.76	1.5
Pink #427	5.62	1.9
Black #1067	5.58	1.3



第2.5.1図 赤色油性染料を添加したOCLの表面抵抗

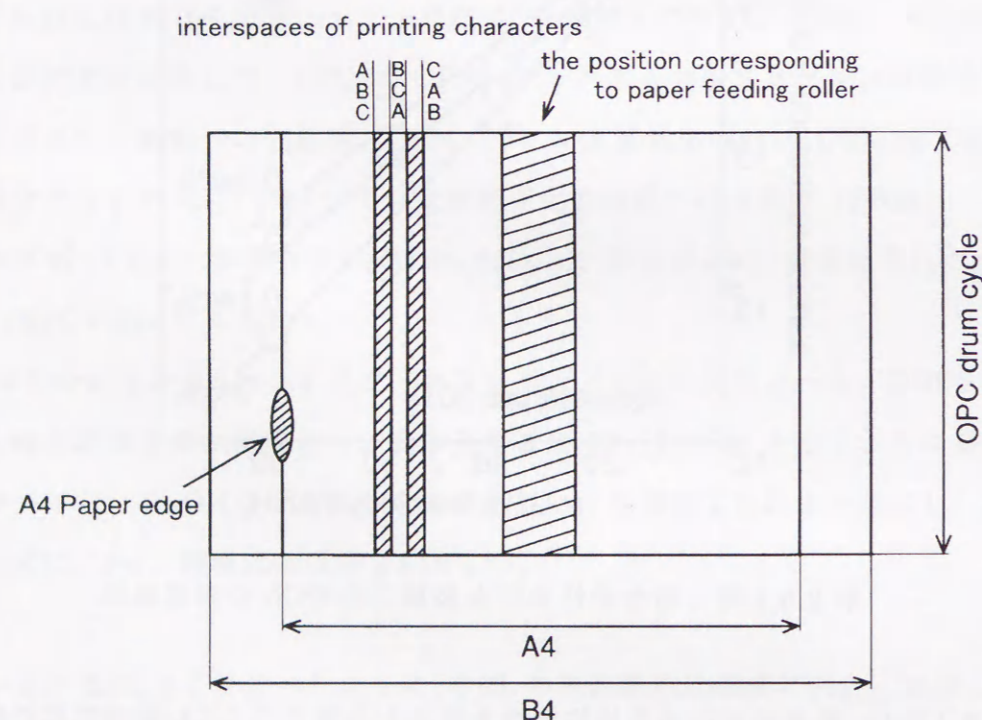
第2.5.1図に、基本組成に赤色油性染料を添加した場合のOCL表面抵抗の湿度依存性を示す。ドナー性の赤色油性染料の添加により高湿度下での表面抵抗の低下が効果的に抑制されていることがわかる。

しかしながら、この赤色油性染料をOCLに2wt%添加したOPCドラムを用いて、H/H環境下での連続プリント試験を行うと、解像度低下が発生するまでのプリント枚数にして、約2倍の寿命の向上が得られたものの、完全に解像度低下を無くするには至らなかった。



### 2.5.2. フッ素系グラフトポリマーによる表面改質

先に述べた基本組成の OCL を有する OPC ドラムは、H/H 環境で連続プリントを行うと用いた用紙幅に対応して解像度低下が認められる。第 2.5.2 図を用いてこの様子を模式的に説明する。B4 サイズのプリンタを用いて A4 縦送りで連続プリント試験を行い、所定枚数の A4 プリント後 B4 サイズで孤立ドットからなるハーフトーン画像をプリントし画像評価を行った。解像度低下は必ず連続プリント試験を行った A4 幅内でのみ発生し、A4 幅外に発生することは無かった。特に紙粉の発生が多いと考えられる A4 用紙の両端部分と給紙ローラ部分に対応して解像度低下が発生しやすい。またプリント画像として整列文字パターンを用いた場合には、第 2.5.2 図に示したように文字間に対応する部分に解像度低下が発生しやすかった。



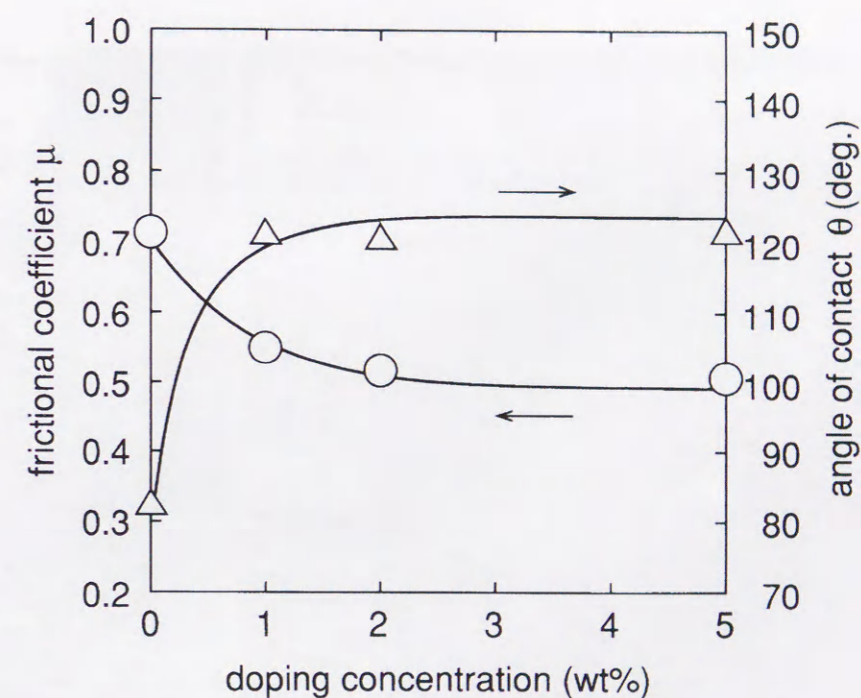
第 2.5.2 図 H/H 環境下での連続プリント試験での解像度低下発生の模式図

このような解像度低下の発生した OPC ドラムは、電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) 観察において、解像度低下部分に対応して塗り込められたような薄層の付着物が観察され、また X 線マイクロアナライザー (XMA: X-ray Micro Analyzer) 元素分析では多量の Mg が検出され、用紙中に填料として用いられている

親水性のタルク (talc,  $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ )<sup>12)</sup> が OCL 表面に付着したために表面抵抗が低下したものと考えられる。

そこで表面改質剤としてフッ素系グラフトポリマー (東亜合成化学㈱製、GF300) を添加し、OCL の表面自由エネルギーを低下させることにより OCL 表面の滑り性・撥水性・離形性を向上させ、タルク付着の抑制を試みた。

基本組成の OCL にフッ素系グラフトポリマーを添加したサンプルを作製し、OCL とウレタンクリーニングブレードとの摩擦係数  $\mu$  と、OCL の純水接触角  $\theta$  (deg.) を評価した結果を第 2.5.3 図に示す。フッ素系グラフトポリマーを 1~2wt% 添加することで、ウレタンクリーニングブレードとの摩擦係数が低下し、且つ純水接触角も向上し、OCL の表面自由エネルギーが低下しているものと考えられる。



第 2.5.3 図 フッ素系グラフトポリマー添加 OCL の摩擦係数と純水接触角

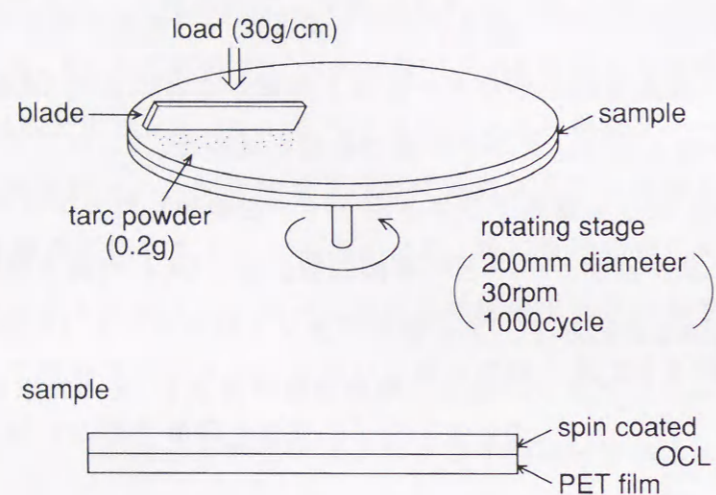
また第 2.5.4 図に示す実験装置で強制的にタルクを OCL サンプル表面に擦り付けるタルク付着試験を行った後の、純水接触角を第 2.5.5 図に示す。

タルクは親水性なので、表面に付着すると低い純水接触角を示し、タルク付着試験後の接触角が高いほどタルク付着が少ないものと考えられる。

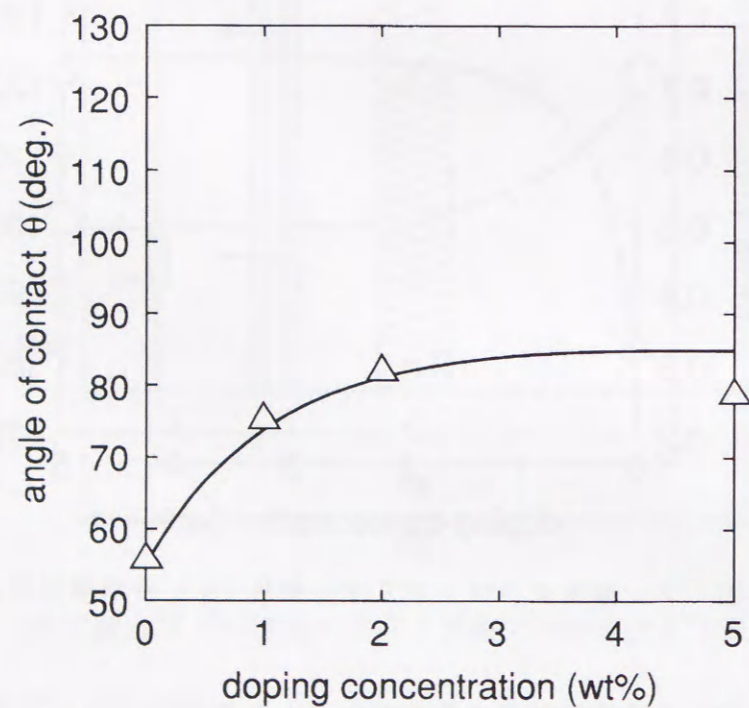
これらの結果から、フッ素系グラフトポリマーの添加により、表面滑り性・撥水性・



タルク付着性において顕著な改善が認められ、OCLの表面自由エネルギーを効果的に低下させることが出来ているものと考えられる。



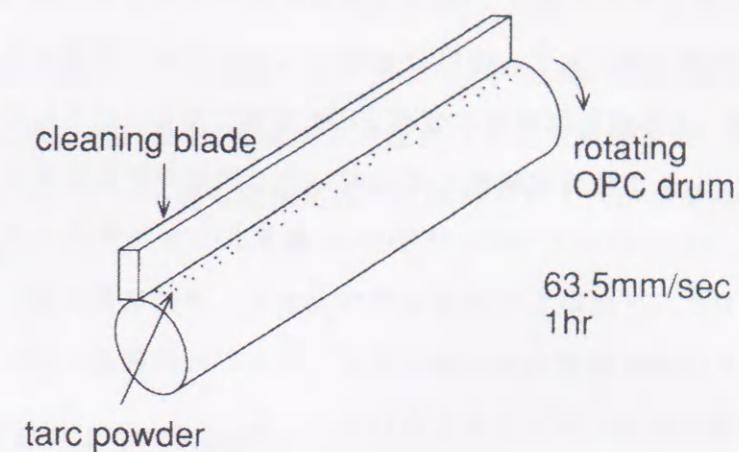
第 2.5.4 図 OCL サンプルへのタルク付着試験



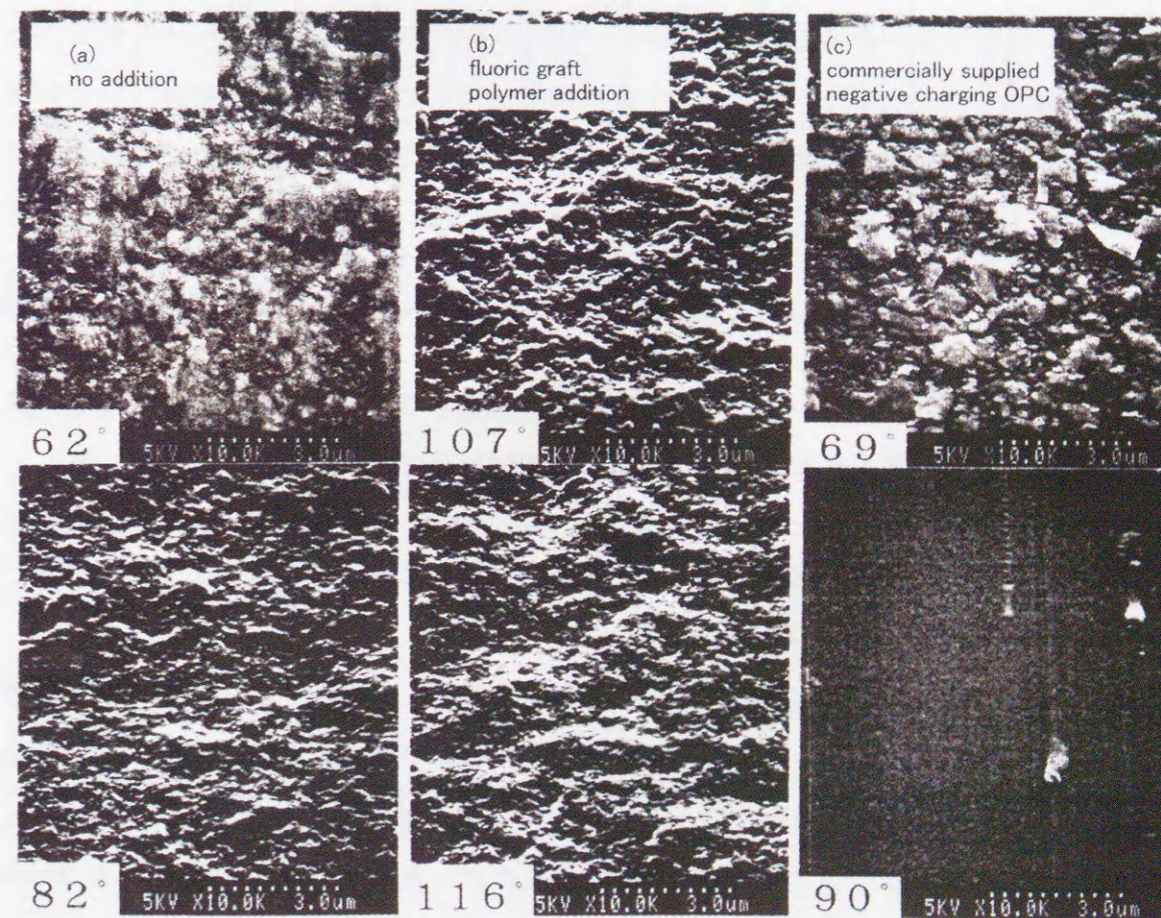
第 2.5.5 図 タルク付着試験後の OCL 表面の純水接触角

また、この改質効果の確認と市販の負帯電 OPC との比較のため、第 2.5.6 図のようにドラムサンプルでのタルク付着試験を行った。第 2.5.7 図にタルク付着試験前後の、

サンプルドラム表面の SEM 写真と純水接触角を示す。



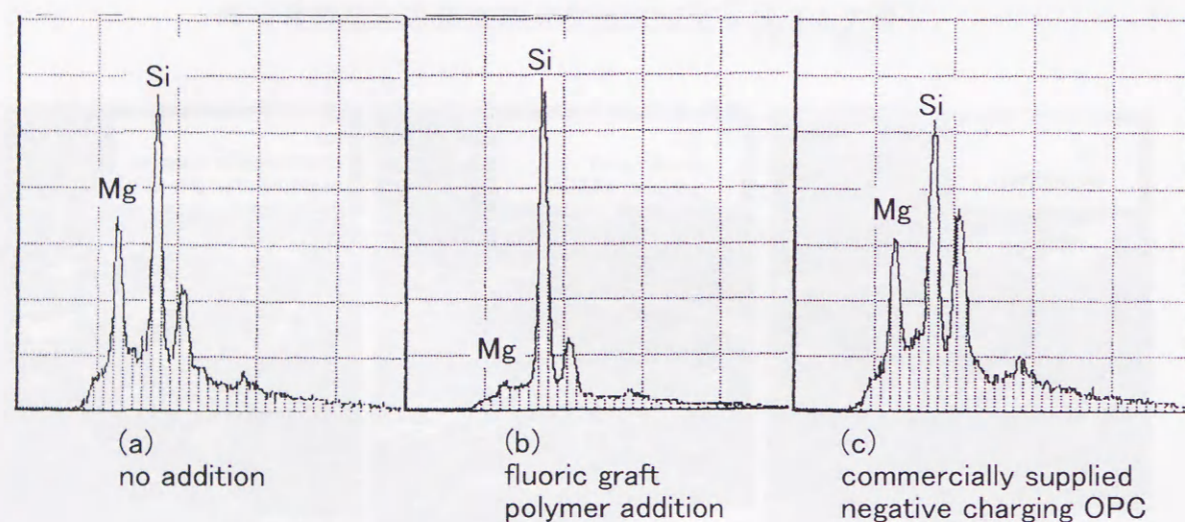
第 2.5.6 図 サンプルドラムでのタルク付着試験



第 2.5.7 図 タルク付着試験前後の OCL 表面観察結果 (いずれも上側がタルク付着試験後の SEM 写真、下側は試験前の写真、それぞれ写真左下に純水接触角を示す)



第 2.5.7 図は左から (a) フッ素系グラフトポリマー添加の無い基本組成の OCL を有する OPC ドラムサンプルの場合、(b) フッ素系グラフトポリマーを 2wt% 添加した場合、(c) 市販の負帯電 OPC ドラムの場合を示し、それぞれ下写真はタルク付着試験前の表面 SEM 写真、上写真は試験後の表面 SEM 写真である。いずれの写真も左下に純水接触角を示す。タルク付着試験前の値は高いほど初期の表面自由エネルギーは低いと考えられるが、(a)(b) に示す OCL は DDCS 疎水シリカを含有するため、(c) の市販の負帯電 OPC ドラムと比較して表面粗さが大きく、単純に絶対値比較を行うことは出来ない。タルク付着試験後の値は高いほど、あるいは試験前の値との差が小さいほど、タルク付着量が少ないものと考えられる。



第 2.5.8 図 タルク付着試験後の OCL 表面の XMA 元素分析結果

第 2.5.8 図にタルク付着試験後の OCL 表面の XMA 元素分析結果を示す。各チャートの横軸は原子番号、縦軸は信号強度を示す。

これらのタルク付着試験の結果として、(a) に示したフッ素系グラフトポリマー添加の無い OCL の場合と、(c) に示した市販の負帯電 OPC の場合、表面にタルクが塗り込められたように付着し、XMA スペクトルにおいても Mg からの信号が強く観察され、純水接触角も顕著に低下した。一方、(b) に示したフッ素系グラフトポリマーを 2wt% 添加した OCL の場合、SEM 観察で表面に付着物は認められず、XMA スペクトルにおいても Mg 信号は弱く、純水接触角の低下も少なかった。

フッ素系グラフトポリマーの添加によりタルクの付着は顕著に抑制されており、市

販の負帯電 OPC よりも良好な表面性が実現できているものと結論できる。

最後に、赤色油性染料とフッ素系グラフトポリマーの両方を OCL に添加した OPC ドラムサンプルを用いて、H/H 環境下での連続プリント試験を行った結果、12,000 枚の A4 縦送りでのプリント後も解像度低下は認められず、良好な画像特性を維持でききることを確認した。

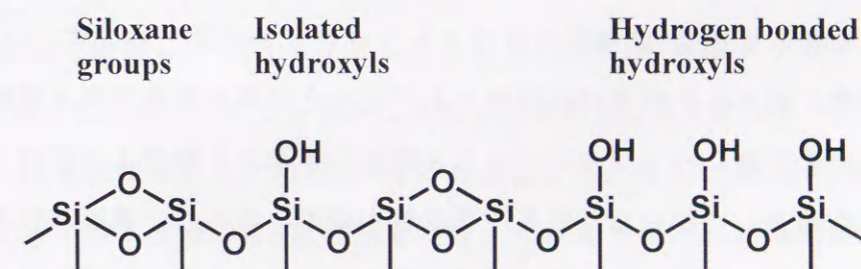
### 2.5.3. 疎水化シリカによる表面改質

OCL の基本組成としてはこれまでのセッションと同様にウレタン/メチルシラノール/疎水化シリカから成る組成を基本組成とし、固形分重量比 30/70/50 となるように混合し、1-ブタノール (n-BuOH) で希釈した塗液を用いて浸漬塗工法により形成した。乾燥条件は 110°C/1hr、膜厚は約 0.8(μm) とした。

本セッションでは、疎水化シリカとして OCL の基本組成を構成している気相合成シリカ粉末 (アモルファス気相合成二酸化珪素超微粒子) の疎水化処理に着目し検討を行った。

#### 2.5.3.1. 気相合成シリカ粉末の疎水化処理

一般に気相から合成されるシリカ粒子の表面には、第 2.5.9 図のように水酸基が数多く存在し、水に濡れやすい親水性のガラス表面である。

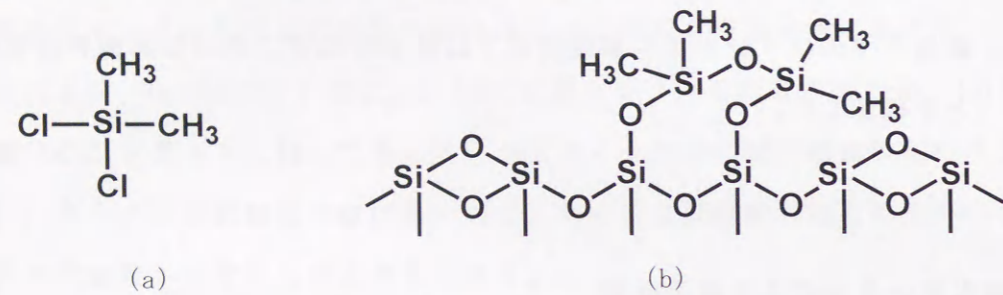


第 2.5.9 図 気相合成シリカ微粒子の表面状態

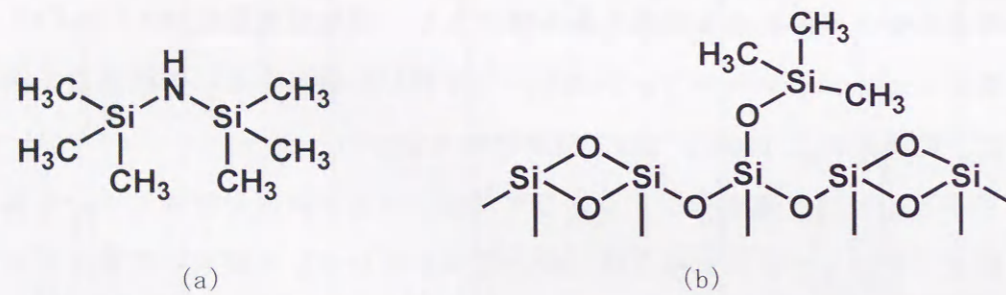
このようなシリカ表面を疎水化するには種々の方法があるが、今回の実験では第 2.5.10 図 (a) に示すジメチルジクロロシラン (DDCS: Dimethyl dichlorosilane) を用い



て第 2.5.10 図 (b) のように隣接した相互に水素結合した水酸基を疎水化したシリカ (DDCS 疎水シリカ) と、第 2.5.11 図 (a) に示すヘキサメチルジシラザン (HMDS: Hexamethyl disilazane) で第 2.5.11 図 (b) のように孤立した反応性の高い水酸基を疎水化したシリカ (HMDS 疎水シリカ) を用いた。



第 2.5.10 図 ジメチルジクロロシランにより疎水化されたシリカ



第 2.5.11 図 ヘキサメチルジシラザンにより疎水化されたシリカ

### 2.5.3.2. 保護層の表面自由エネルギーの評価

前記材料組成の OCL はシリカの疎水化方法によりその表面自由エネルギーが異なり、撥水性・潤滑性・耐汚染性等の表面物性が変化する。今回の実験では撥水性の評価として初期の純水接触角、潤滑性の評価としてウレタンクリーニングブレード・鋼球との動摩擦係数、耐タルク付着性の評価としてタルク付着試験後の純水接触角を測定した。タルク付着試験はセッション 2.5.2. と同様に第 2.5.4 図のように行った。一般に複写用紙の填料として用いられるタルクは親水性であるため、表面に付着すると低い純水接触角を示す。このためタルク付着試験後の接触角の高い OCL ほどタルク付着が少ないものと考えられる。OCL サンプルは前記組成からガラス基板の上に塗布形成した。シリカは疎水化処理を行わない通常の親水性気相合成シリカとしてデグサ社の AEROSIL200、DDCS 疎水シリカとして AEROSIL-R974、HMDS 疎水シリカとして

キャボット社の CAB・O・SIL-TS530 を用いた。また比較のためにウレタン/メチルシラノールのみからなるシリカ無しのサンプルと、セッション 2.5.2. で述べたウレタン/メチルシラノール/DDCS 疎水シリカにフッ素系グラフトポリマーを 2wt% 添加したサンプルも同時に評価した。

第 2.5.2 表 各種 OCL サンプルの表面物性評価結果一覧

		シリカ無し	親水性シリカ	DDCS 疎水シリカ	HMDS 疎水シリカ	フッ素系グラフトポリマー
撥水性	初期の純水接触角	70°	70°	80°	140°	120°
表面潤滑性	動摩擦係数	ウレタンクリーニングブレード	0.80	0.70	0.50	0.50
		鋼球	0.46	0.43	0.36	0.28
耐タルク付着性	タルク付着試験後の純水接触角	50°	50°	60°	80°	80°

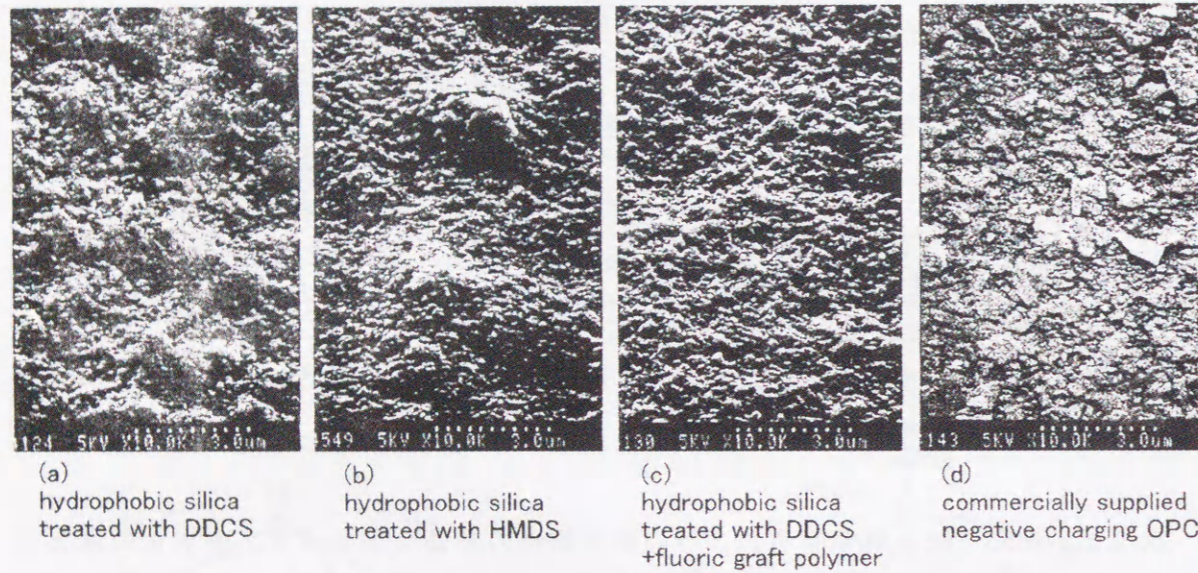
第 2.5.2 表に上記各種 OCL サンプルの表面物性の評価結果を示す。疎水化処理を行わない通常の親水性シリカを添加した場合、シリカ無しのサンプルと比較して、潤滑性においては若干の改善が見られるものの、撥水性や耐汚染性においては、全く改善が認められない。一方、DDCS 疎水シリカを用いた場合には撥水性・潤滑性・耐タルク付着性の全てにおいて改善が認められた。さらに HMDS 疎水シリカを用いた場合には、セッション 2.5.2. で述べたウレタン/メチルシラノール/DDCS 疎水シリカにフッ素系グラフトポリマーを添加したサンプルと同等以上の撥水性・潤滑性・耐タルク付着性を示し、極めて安定な低い表面自由エネルギーの OCL が実現できているものと考えられる。

このようにして選択した DDCS 疎水シリカおよび HMDS 疎水シリカを用いた OCL を OPC ドラム上に形成し、セッション 2.5.2. と同様に第 2.5.6 図のようにドラムサンプルでタルク付着試験を行って市販の OPC と比較した。第 2.5.12 図にタルク付着試験後のサンプルドラム表面の SEM 写真を示す。左からそれぞれ、(a) DDCS 疎水シリカ、(b) HMDS 疎水シリカ、(c) DDCS 疎水シリカ + フッ素系グラフトポリマーを用いた OCL、(d) は市販の負帯電 OPC ドラム (OCL 無し) の結果を示す。また第 2.5.13 図にタルク付着試験後の OCL 表面の XMA スペクトルを示す。

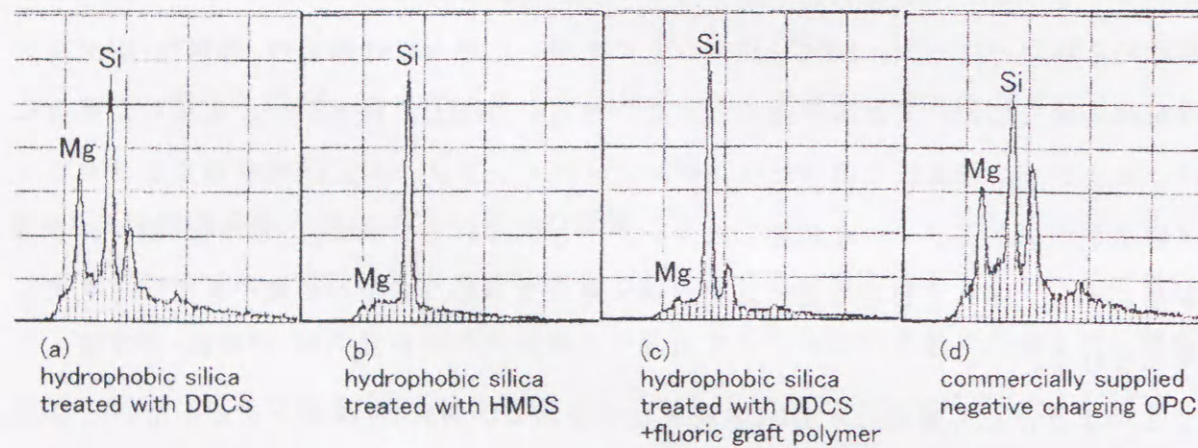
DDCS 疎水シリカを用いた OCL は多量のタルク付着が認められるのに対して、



HMDS疎水シリカを用いた OCL は、タルク付着試験後もほとんどタルク付着が無く、DDCS疎水シリカを用いた OCL にフッ素系グラフトポリマーを 2wt% 添加した場合や市販の負帯電 OPC より低い表面自由エネルギーを有するものと考えられる。



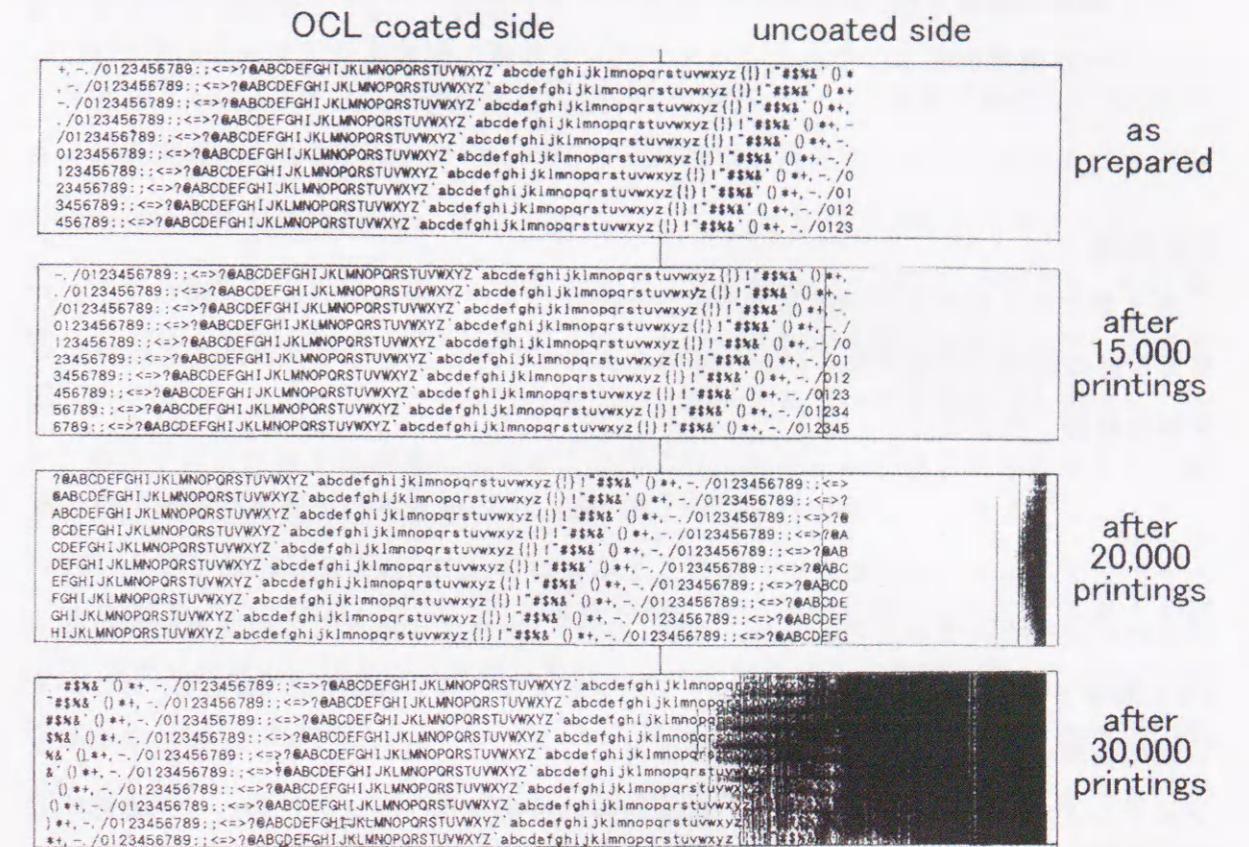
第 2.5.12 図 タルク付着試験前後の OCL 表面観察結果



第 2.5.13 図 タルク付着試験後の OCL 表面の XMA 元素分析結果

最後に市販の LBP を使い、市販の OPC ドラムの 1/2 に HMDS 疎水シリカを用いた OCL を形成し、H/H 環境 (33°C 80%RH) 下での連続プリントを行った結果を第 2.5.14 図に示す。A4 縦送りプリントで、OCL 無しの側は 15,000 枚までに傷による黒ずじが発生し、20,000 枚までに膜厚減少によるかぶりが顕著となったのに対して、OCL 形成側には『画像流れ』『画像ボケ』等の解像度低下も無く良好な画像が維持さ

れることを、OCL 無しの側が摩滅し一部導電層が露出してリークの激しくなった 30,000 枚まで確認した。



第 2.5.14 図 HMDS 疎水シリカを用いた OCL の連続プリント試験結果

本セッションでは、H/H 環境下での連続プリント時に複写用紙に填料として用いられているタルクが OCL 表面に付着し、プリント画像の解像度低下を引き起こす課題に関して、OCL 材料組成と OCL 表面物性との関連に基づいて検討し、次の結果を得た。

- (1) OCL 組成にドナー性油性染料を添加することにより、H/H 環境における OCL 表面抵抗の低下を抑制できるが、プリント画像の解像度低下に対する改善効果は小さい。
- (2) OCL 組成にフッ素系グラフトポリマーを添加することにより、OCL の表面物性は高撥水性、低摩擦係数となり耐タルク付着性も向上し、低表面自由エネルギーが実現出来る。これによってプリント画像の解像度低下を大幅に抑制できる。



(3) OCLの表面物性は、組成中に含まれるシリカの疎水化方法に大きく依存し、特にヘキサメチルジシラザンで疎水化したシリカ(HMDS疎水シリカ)を用いることで、顕著な高撥水性・低摩擦係数・高耐タルク付着性が得られ、超低表面自由エネルギーが実現出来る。これによってプリント画像の解像度低下を完全に防げる。

## 2.6. 結論

第2章では工業的にその開発実用化が期待されている塗布型保護層に関して、その開発指針の確立と劣化メカニズムの解明を目的として、主として材料組成と膜物性の関係を検討した。

ウレタン/シリコーン系材料を用いて塗布型 OCL の基本的な機械的特性を膜寿命とトナーフィルミングの観点から検討した結果から、OCL 膜寿命は摩耗でなく、割れ・はがれによって決まること、さらに OCL の割れ・はがれに至るまでの機械的膜寿命は OCL 膜厚とともに指数関数的に向上し、主として繰り返し摩擦による内部応力に対する樹脂強度が膜寿命を決めているものと考えられることがわかった。また、トナーフィルミングを起こさないためには、凝着切断の摩擦摩耗プロセスにおいて、表面にしわが寄るという形でエネルギー緩和が起こらないだけの十分な硬化と、摩擦係数が小さいことが必要であることがわかった。

電子写真プロセスで観察される主要な課題の一つである解像度低下現象を解明するため、電子写真感光体の表面抵抗低下による表面電荷の漏洩現象としてモデル化し、計算機シミュレーションを行った。また種々の材料組成の塗布型 OCL を有する OPC の解像度低下現象と、OCL の抵抗値との比較を行った結果から、実測した OCL の抵抗値から求めた解像度低下が発生しないために最低限必要な表面抵抗(約  $1 \times 10^{15}$  ( $\Omega / \square$ ))と、計算機シミュレーションで求めた解像度低下が発生しないために最低限必要な表面抵抗(約  $1 \times 10^{15}$  ( $\Omega / \square$ ))が一致し、電子写真感光体の解像度低下現象は表面抵抗低下による表面電荷の漏洩現象であると考えたモデルが支持された。

この OCL の表面抵抗低下は、特に OCL 組成として親水性のコロイダルシリカを含有する場合には、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ などの紙成分イオンがシリカに吸着して発生することが

わかった。この紙成分イオンの吸着による表面抵抗低下(解像度低下現象)は OCL 組成に含まれるシリカをジメチルジクロロシランで疎水化したシリカとすることで防止できることを検証した。

本塗布型 OCL の負コロナ帯電劣化についての検討から、①本論で検討した OCL の負コロナ放電による劣化は、オゾン等の中性活性種に暴露されることによるウレタンの酸化的分解に起因すること、②この化学変化は、OCL の表面近傍で発生すること、③このような材料劣化によって、OCL と水分子との吸着エネルギーが増加し、H/H 環境下で OCL 表面に水分子が多く吸着され、それに伴い表面抵抗が低下して、解像度低下の原因となること、④このような劣化は OPC と負コロナ帯電器間を通気し、オゾン等の中性活性種を低濃度に抑えることにより、帯電性に影響を与えることなく防止できることがわかった。

H/H 環境下での連続プリント時に複写用紙に填料として用いられているタルクが OCL 表面に付着し、プリント画像の解像度低下を引き起こす課題に関して、OCL 材料組成と OCL 表面物性との関連に基づいて検討し、①OCL 組成にドナー油性染料を添加することにより、H/H 環境における OCL 表面抵抗の低下を抑制できるが、プリント画像の解像度低下に対する改善効果は小さいこと、②OCL 組成にフッ素系グラフトポリマーを添加することにより、OCL の表面物性は高撥水性、低摩擦係数となり耐タルク付着性も向上し、低表面自由エネルギーが実現でき、これによってプリント画像の解像度低下を大幅に抑制できること、③OCL の表面物性は、組成中に含まれるシリカの疎水化方法に大きく依存し、特にヘキサメチルジシラザンで疎水化したシリカ(HMDS疎水シリカ)を用いることで、顕著な高撥水性・低摩擦係数・高耐タルク付着性を有する超低表面自由エネルギーが実現でき、これによってプリント画像の解像度低下を完全に防げることがわかった。



## 第2章の参考文献

- 1) K. Yamamoto, R. Igarashi, I. Takegawa and F. Ojima : SPSE the 2nd International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, Advance Printing of Paper Summaries, 115(1986).
- 2) 中谷要、吉田武史、花谷靖之、池田利光: 電子写真学会 第64回研究討論会, 54(1989).
- 3) 中谷要: 「積層正帯電型有機感光体の設計」, 東京工業大学博士論文(1992)
- 4) F. Ishikawa, A. Satoh, M. Wakagi, K. Tamura, M. Shoji, T. Nakakawaji, K. Tamahashi and M. Hanazono : SPSE The 6th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, Advance Printing of Paper Summaries, 419(1990).
- 5) 相沢政男: 「OPC 感光体の生産技術」, 電子写真学会誌, 28(2), 186(1989).
- 6) 宮崎元: 「デジタル作像技術 - 感光体 -」, 電子写真学会誌, 32(3), 282(1993).
- 7) I. Chen : J. Imaging Science, 34(1), 15(1990).
- 8) I. Chen : Proc. of SPSE's 6th International Congress of Advances in Non-Impact Printing Technologies, 969(1990).
- 9) R. M. Schaffert : "Electrophotography" 5th ed. Focal Press, London(1980).
- 10) M. Scharfe : "Electrophotography Principles and Optimization" Research Studies Press, England(1984).
- 11) P. M. Borsenberger and D. S. Weiaa : "Organic Photoreceptors for Xerography", Marcel Dekker, Inc., New York(1998).
- 12) 細村弘義: 富士ゼロックステクニカルレポート, 1, 118(1986).

## 第2章に関する発表

### 論文

- ・ 佐藤徹哉、小林つむぎ、久田均: 「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発(第1報) - 膜寿命とトナーフィルミングに関する検討 -」, 電子写真学会誌, 30(4), 426-431(1991).
- ・ 佐藤徹哉、久田均、信太三吉: 「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発(第2報) - 画像ボケの計算機シミュレーションとその材料開発への応用 -」, 電子写真学会誌, 31(1), 40-45(1992).

### 解説

- ・ 佐藤徹哉: 「電子写真感光体における画像ぼけ現象の計算機シミュレーション」, 電子写真学会誌, 34(2), 113-117(1995).

### 口頭発表

- ・ 佐藤徹哉、小林つむぎ、九門明、久田均: 「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発(1)」, 第37回応用物理学関係連合講演会, 30a-P-1(1990).
- ・ 佐藤徹哉、小林つむぎ、九門明、久田均: 「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発(1)」, Japan Hardcopy'90 論文集, 91(1990).
- ・ 佐藤徹哉、小林つむぎ、九門明、久田均: 「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発(2)」, 第51回応用物理学学会学術講演会, 29p-ZD-5(1990).
- ・ 佐藤徹哉、小林つむぎ、新ヶ江龍一、九門明、久田均、村上嘉信: 「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発(2)」, Japan Hardcopy'90 Fall 論文集, 72(1990).
- ・ 佐藤徹哉、縄間潤一、新ヶ江龍一、九門明、久田均、村上嘉信: 「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発」, 第38回応用物理学関係連合講演会, 31a-G-11(1991).
- ・ 縄間潤一、佐藤徹哉、久田均、村上嘉信: 「積層型正帯電有機感光体における表面保護層のコロナ劣化のメカニズム」, 第38回応用物理学関係連合講演会, 31a-G-10(1991).
- ・ 佐藤徹哉、縄間潤一、新ヶ江龍一、九門明、久田均、村上嘉信: 「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発」, Japan Hardcopy'91 論文集, 185(1991).
- ・ 縄間潤一、佐藤徹哉、久田均、村上嘉信: 「積層型正帯電有機感光体における表面保護層のコロナ劣化のメカニズム」, Japan Hardcopy'91 論文集, 181(1991).
- ・ 佐藤徹哉、縄間潤一、前田正寿、久田均: 「塗布型樹脂系保護層の開発とその電子写真



感光体への応用」, Japan Hardcopy'91 Fall 論文集, 84(1991).

#### 特許

- ・ 佐藤徹哉、縄間潤一、新ヶ江龍一、九門明、久田均、村上嘉信:「電子写真感光体」, 日本国特許 2507187(1996・4・2 登録)
- ・ 佐藤徹哉、縄間潤一、久田均、村上嘉信:「電子写真感光体」, 日本国特許 2507190(1996・4・2 登録)
- ・ 佐藤徹哉、縄間潤一、久田均、村上嘉信:「電子写真感光体」, 日本国特許 2507194(1996・4・2 登録)
- ・ 佐藤徹哉、小林つむぎ、新ヶ江龍一、九門明、久田均、村上嘉信:「電子写真感光体」, 日本国特許 2605938(1997・2・13 登録)

### 第3章 ダイヤモンド状カーボン膜の電子写真感光体用保護層への応用

#### 3.1.序論

近年、OPCが電子写真感光体としてPPCやLBPで一般的に用いられるようになって以来、その高耐刷化(長寿命化)が期待されており、OCLを設けることによる高耐刷化もその一方法である。<sup>1-3)</sup>

これまでに一般に広く用いられているOPCは、帯電・露光・現像・転写・クリーニングからなる電子写真プロセスに繰り返し暴露されることにより、次第に機械的に磨耗し膜厚が減少する。これに伴って帯電性が低下し、PPCでは画像濃度低下、LBPでは画像カブリが発生し、使用し得なくなるのが一般的な寿命である。またこのように一様な膜厚減少による帯電性低下が顕在化する前に、紙詰まり等のトラブルが原因となってOPCに傷が付くことも少なくない。この場合、その傷部分の帯電性が局所的に低下することによって、PPCでは白スジ、LBPでは黒スジとなって画像上に現れて使用し得なくなることになる。<sup>4)</sup>

すなわち保護層によりOPCの高耐刷化を実現するためには、機械的に十分な強度を有する保護層を用いることが必須の条件となる。また工法上の制約として、一般に熱や光に弱い有機化合物で構成されたOPC上に成膜するため、下地層を劣化させない工法が可能であることも必須の条件となる。さらに第2章で述べたように、実際の電子写真プロセス中の種々のストレスに対して安定であることも条件とされる。これらのOCLに対する要求項目を列記すると次のようになる。

- (1) 機械的に十分な強度を有すること
- (2) 下地のOPCを劣化させることのない工法での成膜出来ること
- (3) 電子写真プロセス中の種々のストレスに対して安定であること

第3章では、このような要求項目を満たし得る材料としてDLC膜と呼ばれる硬質アモルファスカーボン膜に着目し、そのOCLとしての応用を目指して検討した結果について述べる。

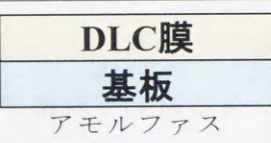
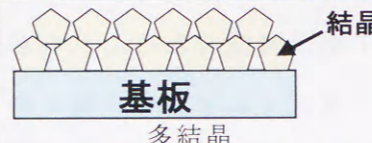


### 3.2.ダイヤモンド状カーボン膜の有機感光体用保護層としての適用可能性

近年、硬質アモルファスカーボン膜に関する研究が活発に行われており、ビッカース硬度で数千から 18000(kg/mm<sup>2</sup>)に及ぶ高硬度のアモルファスカーボン膜も報告されている。<sup>5-9)</sup> 一般に CVD 法で成膜したダイヤモンド膜の硬度が 7000~10000(kg/mm<sup>2</sup>)であることと比較すると<sup>10-13)</sup>、硬さにおいてはダイヤモンド膜並みの硬質アモルファスカーボン膜が得られることを意味する。特にこのような硬質アモルファスカーボン膜の中でも、硬さだけでなく、赤外域での透明性、高抵抗率、化学的安定性などの他のダイヤモンドの特徴的な物性においてもダイヤモンド類似の物性を示すアモルファスカーボン膜は、DLC 膜と呼ばれて特に注目を集めている。<sup>14)</sup>

以下、その特徴的な物性に関して、ダイヤモンド膜と比較して説明する。また、第 3.2.1 表に DLC 膜とダイヤモンド膜の物性値・構造・成膜方法を一覧にして示す。

第 3.2.1 表 DLC 膜とダイヤモンド膜の物性値・構造・成膜方法一覧

	DLC 膜	ダイヤモンド膜
硬度(kg/mm <sup>2</sup> )	1000~18000	10000
光学バンドギャップ(eV)	0.7~2.7	5.5
抵抗率(Ω・cm)	10 <sup>2</sup> ~10 <sup>14</sup>	10 <sup>9</sup> ~10 <sup>13</sup>
耐化学安定性	安定	安定
音速(m/s)	18300	18400
熱伝導率(W/cm・K)	5.1~7.7	10
構造		
表面形態	平滑	粗い
基板との付着力	強い	弱い
代表的な成膜方法	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ イオンビーム蒸着<sup>15,16)</sup></li> <li>・ イオン化蒸着<sup>14,17)</sup></li> <li>・ プラズマ CVD<sup>5,6,18-21)</sup></li> <li>・ スパッタ蒸着<sup>22)</sup></li> <li>・ イオンビームスパッタ蒸着<sup>7,23,24)</sup>など</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 熱フィラメント CVD<sup>10,25-27)</sup></li> <li>・ マイクロ波プラズマ CVD<sup>28,29)</sup></li> <li>・ EA-CVD<sup>11,12)</sup></li> <li>・ DCプラズマ CVD<sup>13)</sup></li> <li>・ 高周波熱プラズマ CVD<sup>30,31)</sup>など</li> </ul>
成膜時基板温度(℃)	RT~400	600~1200

#### 硬度

DLC 膜の硬度は通常数千(kg/mm<sup>2</sup>)程度であり<sup>5-8)</sup>、最も硬い物質として知られているダイヤモンド<sup>32)</sup>と比較して若干低い程度の高硬度を示す。また作製方法によっては 18000(kg/mm<sup>2</sup>)という超高硬度も報告されている。<sup>9)</sup>

#### 光学バンドギャップ

DLC 膜は赤外域での透明性に優れ、分光光吸収係数から光学バンドギャップ Eg(eV)を求めることが出来る。一般に報告されている DLC の Eg は 0.7~2.7(eV)程度であり<sup>5-7,21,23,34)</sup>、ダイヤモンド膜の 5(eV)程度<sup>33)</sup>と比べると低いが、赤外域では十分な透明性が得られる。

#### 抵抗率

DLC 膜の抵抗率としては 10<sup>2</sup>~10<sup>14</sup>(Ω・cm)程度の値が報告されているが、ダイヤモンド膜と同等の 10<sup>9</sup>~10<sup>13</sup>(Ω・cm)程度<sup>12,35)</sup>の抵抗率を示すものが多い。<sup>5,6,9,21,23)</sup> 天然ダイヤモンドの抵抗率として報告されている 10<sup>16</sup>(Ω・cm)程度<sup>32)</sup>と比較して若干低い値となっているのは、通常の実験室環境でこのような超高抵抗を測定することの実験的な難しさにあるものと考えられる。

#### 化学的安定性

ダイヤモンドはその結晶格子が強い C-C 共有一重結合でのみ構成され、常温では化学的に極めて不活性であり、酸や他の化学薬品に全く侵されない。DLC 膜・ダイヤモンド膜の化学的安定性はフッ硝酸等を用いて耐食性が調べられており、化学的に安定であることが報告されている。<sup>14,36,37)</sup>

#### 音速

物質中の音の伝播速度はヤング率と密度の比で決まり、天然ダイヤモンドは 18200~18500(m/s)で物質中最高の値を示す。<sup>38,39)</sup> DLC 膜の音速は 18300(m/s)との報告があり、ダイヤモンド膜での報告 18400(m/s)とともにほぼ天然ダイヤモンドと同等の値である。<sup>38)</sup>

#### 熱伝導率

ダイヤモンドは結晶格子が軽原子である炭素で構成されているため、格子振動による熱伝導に優れ、物質中最高の熱伝導率を示すといわれている。<sup>33)</sup> DLC 膜の熱伝導率としては、5.1(W/cm・K)<sup>40)</sup>、7.7(W/cm・K)<sup>41)</sup>が報告されており、これはダイヤモンド膜での報告値 10(W/cm・K)<sup>42)</sup>には及ばないが、一般に高熱伝導率で知られている金属(銀:4.3、銅:4.0、金:3.2、アルミ:2.4)等と比較すると大きい。

以上のように、DLC 膜はダイヤモンドの代表的物性で天然ダイヤモンドおよびダイ



ダイヤモンド膜類似の特徴を示すが、多くの物性値はダイヤモンドに及ばない。一方、ダイヤモンド膜は全ての物性でほぼ天然ダイヤモンド並の値が報告されている。しかしながら、ダイヤモンド膜は多結晶構造であるため、表面平滑性が悪く、基板との付着力も弱い。<sup>33,43)</sup> また作製温度も通常 700°C以上の高温が必要で、熱膨張係数の大きな樹脂や熱に弱いものには作製できない。<sup>33)</sup> 他方、DLC膜はアモルファスであるため表面形状は平滑で、潤滑性・耐磨耗性を示し、また低温で作製できるのも大きな特徴である。<sup>24)</sup>

ここで、先に述べた OCL に要求される項目と対比して、DLC膜の OCL としての適用可能性を考える。機械的な強度に関しては、一般に薄膜であっても高硬度で傷付き難く、耐磨耗性にも優れる DLC膜は OCL に適するものと考えられる。しかしながら、従来から報告されている DLC膜形成方法の多くは、例えばプラズマ CVD法のように、比較的高い基板温度が必要で、且つ基板が直接プラズマに暴露される課題があった。一般に OPC の CTL に用いられるバインダ樹脂のガラス転移温度は百数十度程度であり、それ以上の温度ではバインダ樹脂中に分子分散されている CTM が凝集し結晶となって析出するなどの課題が生じる。また一般にこれらの樹脂材料の熱膨張係数が DLC膜と比較して大きいと、高温で成膜した場合には、はがれたりクラックを発生したりしやすい。また、プラズマに直接暴露されることにより、イオンやラジカル等の活性種あるいは真空紫外光によって、CTM が化学変化して OPC 本来の特性を劣化させる課題もある。

また一般に、良質な DLC膜の成膜には、加速されたカチオンラジカルの基板表面への供給が不可欠であると考えられており、絶縁性の基板を用いた場合にはバイアス電圧を印加しても帯電によってカチオンイオンの加速が阻害され、良質な DLC を作製するのは困難であった。<sup>44)</sup>

すなわち、DLC膜を OPC 用の OCL として適用するためには、室温あるいは室温に近い低温で、下地の OPC が劣化することのないプロセス条件で、加速されたカチオンラジカルを供給できる成膜工法の開発が重要なテーマになるものと考えられる。

また、化学的な安定性に優れる DLC膜は、電子写真中の種々のストレスに対しても安定で化学変化(劣化)を起こし難いものと考えられる。具体的には、例えば第2章

でトナーフィルミングを起こさないためには、表面硬度と低摩擦係数が重要であることを述べたが、DLC膜はどちらの条件も兼ね備えており、トナーフィルミングを起こさないことが予想できる。

### 3.3. レーザアブレーション法によるダイヤモンド状カーボン膜の作製

#### 3.3.1. レーザアブレーション法の概要

レーザアブレーション法は固体材料をターゲットとして高パワー密度のレーザ光を照射し、そのレーザ光による加熱でターゲット材料を蒸発させて基板上に堆積させる成膜方法である。<sup>45)</sup> すなわち基板やチャンバ等の余分なものを熱することなく、材料のみを効率的に加熱し蒸発させることが出来る。

一般に YAG レーザやエキシマレーザ等の高パワーのパルスレーザ光をレンズで絞ってターゲット上に照射するが、このパワー密度が十分に高いと蒸発したガスがプラズマ化され、高励起状態のラジカルやイオンが得られる。このプラズマはパルスレーザ照射の行われた瞬間に、レーザ照射の行われた場所の近傍にのみ時間的にも空間的にも局在化して発生するため、基板やチャンバ等の温度上昇も最小限に抑えることが出来る。

レーザアブレーション法はパルスレーザ蒸着、あるいはレーザスパッタとも呼ばれ、これまでにこのような特徴を活かした薄膜作製に関する研究が幅広く行われており、アモルファスシリコン膜、単結晶ゲルマニウム膜、高温超伝導セラミクス膜などの成膜方法への適用が報告されている。<sup>46-51)</sup>

一方、カーボン膜の作製に関しては、連続発振 CO<sub>2</sub> レーザでグラファイト粉末を加熱蒸発させて、蒸着膜を得た報告があるが、この方法では高励起状態のラジカルやイオンが得られ無いため、作製した膜は軟らかく低抵抗で不透明であり、硬さ・抵抗率・透明度の向上のためには蒸着中に加速した Ar イオンを照射する必要がある。<sup>52)</sup>

レーザアブレーション法は特別なイオン源を用意すること無く、高励起状態のラジカルやイオンが得られるため、ダイヤモンド状薄膜の作製に適していると考えられるが報告例が無かった。またこのレーザアブレーション法によれば、プラズマがパルスレーザ照射の行われた瞬間に、レーザ照射の行われた場所の近傍にのみ時間的にも空



間的にも局在化して発生するため、室温あるいは室温に近い低温で絶縁性の基板上にも DLC 膜を作製できる可能性があるものと考えた。

### 3.3.2. レーザアブレーション法によるカーボン膜の成膜実験

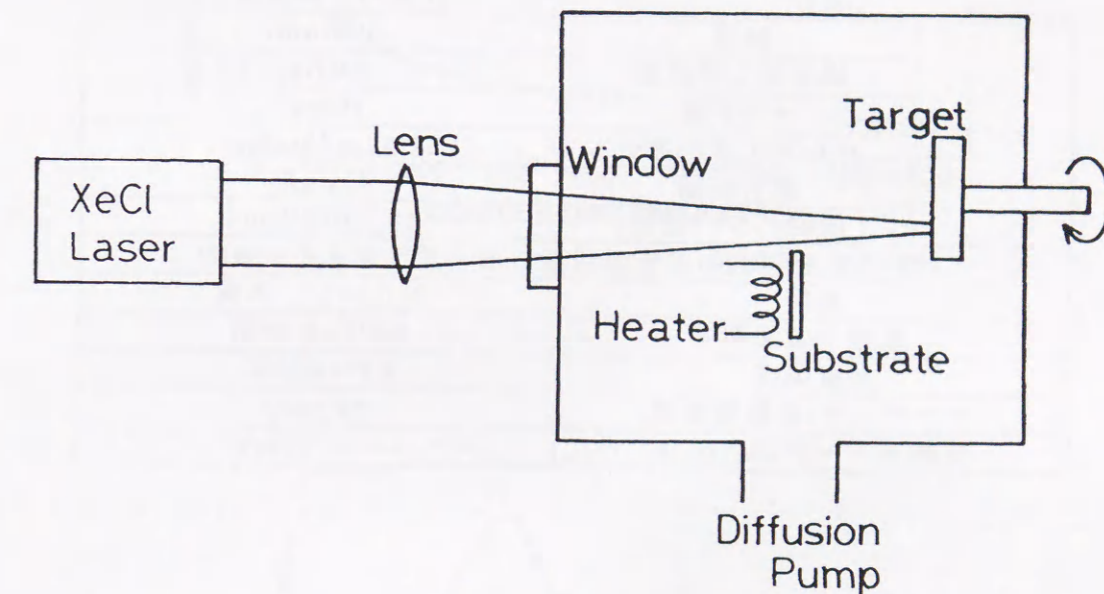
上述のようにレーザアブレーション法は、室温あるいは室温に近い低温で絶縁性の基板上にも DLC 膜を作製できる可能性があるが、これまでにその報告例はなかった。そこで本実験では、はじめてレーザアブレーション法による DLC 膜の作製を試み、特に基板温度等の作製条件と成膜したカーボン膜の膜質の関係を調べることを目的として実験を行った。

レーザアブレーション法は固体材料をターゲットとして高パワー密度のレーザ光を照射し、そのレーザ加熱によってターゲット材料を蒸発させて基板上に堆積させる。今回の実験では、安価で入手しやすく十分な光吸収係数を持つグラファイトを用いた。レーザアブレーション法では、ターゲット材料に照射するレーザ光のパワー密度が十分高いと、蒸発した材料がプラズマ化され、高励起状態のラジカルやイオンが得られる。<sup>45)</sup> これらはレーザ光の波長が短いほど、低いパワー密度で得られることが知られている。<sup>53)</sup>

一方、レーザアブレーション法ではレーザ光を高パワー密度で照射すると、光学顕微鏡でも認められる大きさの粒子が飛び出る。これらの粒子は通常  $1\mu\text{m}$  程度の大きさである。これらの粒子はパワー密度を高くするほど多くなるので、今回の実験ではなるべく低いパワー密度でこれらの粒子を少なくして、一方で DLC 膜の成膜に有効といわれる加速されたイオンを得るため、プラズマ形成に有利な短波長光が効率よく得られるエキシマレーザを光源として用いた。エキシマガスは比較的長寿命で取り扱いの容易な XeCl を用いた。

実験装置の概略を第 3.3.1 図に示す。XeCl エキシマレーザ光を、焦点距離 20cm のレンズで絞って、グラファイトターゲットに垂直に照射した。ターゲット上でのレーザパワー密度は、レンズとターゲットの距離を変えることによって調節した。基板はレーザ光軸近くにターゲットと平行になるように配置し、蒸発したカーボンを堆積させた。基板はヒータで加熱し、温度は基板表面に取り付けた熱電対で測定した。ター

ゲットは回転導入端子を介して成膜中は常にモータで回転させた。ターゲットを固定し同じ場所にレーザ光を照射し続けると、そこだけ穴が空き、前述の作製した膜中に含まれる粒子の数も増える。<sup>46)</sup> 成膜チャンバ内は排気速度 50 (l/s) の液体窒素トラップ付き拡散ポンプで排気し、真空度  $5 \times 10^{-5}$  (Torr) で実験を行った。



第 3.3.1 図 レーザアブレーション法による DLC 成膜装置図

基板には市販の n 型 Si 基板 (100 面、 $t=0.4\text{mm}$ 、 $\rho=3\sim 5\Omega\cdot\text{cm}$ ) および石英基板 ( $t=0.38\text{mm}$ ) を用いた。Si 基板は前処理としてメチルアルコールで超音波洗浄、バッファードフッ酸でエッチング、蒸留水で水洗、乾燥窒素でよくブローした後、成膜チャンバ内に配置した。石英基板もバッファードフッ酸を用いてのエッチング以外は同様の前処理を行った。チャンバ内を排気した後、成膜前に  $500^\circ\text{C}$  で 1 時間基板の予備加熱を行った。後に述べる基板にバイアス電圧を印加した場合を除いて、この基板の予備加熱を行わないと膜の硬さが低下した。

第 3.3.1 表に主な実験条件を示す。XeCl エキシマレーザ (Lambda Physik 社製 EMG-102、波長 308nm、パルス幅 10ns) を、繰り返し周波数 25(Hz)、パルスエネルギー 120 (mJ/pulse) で使用した。レーザ光をレンズでターゲット上でのスポットサイズが  $4(\text{mm}^2)$  になるように絞り、レーザパワー密度  $3 \times 10^8(\text{W}/\text{cm}^2)$  とした。ターゲットには、純度 99.99% のグラファイトを用い、基板温度は室温から  $800^\circ\text{C}$  の範囲で実



験を行った。ターゲット基板間距離は近いほど膜の堆積速度は増加するが、あまり近づけるとイオン衝撃による基板温度上昇が無視できなくなるため、25mm で実験を行った。

第 3.3.1 表 主な実験条件

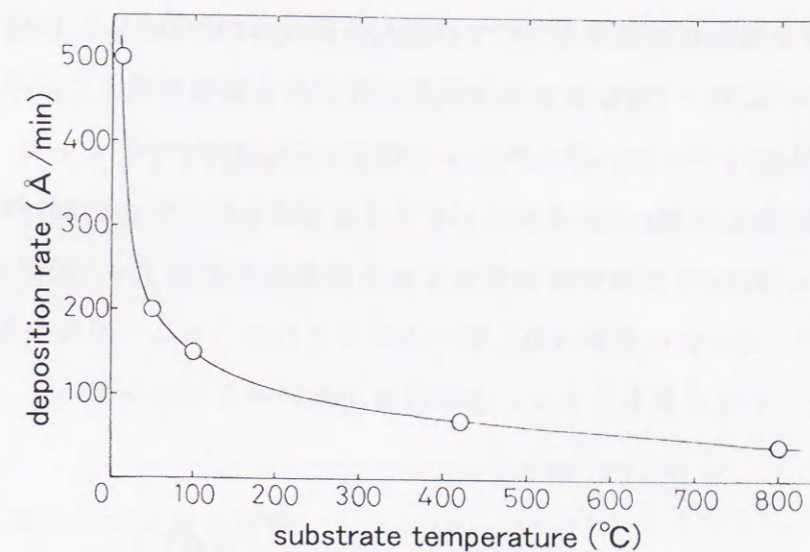
項目		代表的な実験条件
レーザー	波長	308(nm)
	繰り返し周波数	25(Hz)
	パルス幅	10(ns)
	パルスエネルギー	120(mJ/pulse)
	照射面積	4(mm <sup>2</sup> )
	照射パワー密度	3×10 <sup>8</sup> (W/cm <sup>2</sup> )
ターゲット材料		グラファイト(4N)
基板		シリコン、石英
基板予備加熱		500°C, 1 時間
基板温度		RT~800°C
ターゲット・基板間距離		25(mm)
成膜時チャンバ内圧力		5×10 <sup>-5</sup> (Torr)

### 3.3.3.カーボン膜質の基板温度依存性

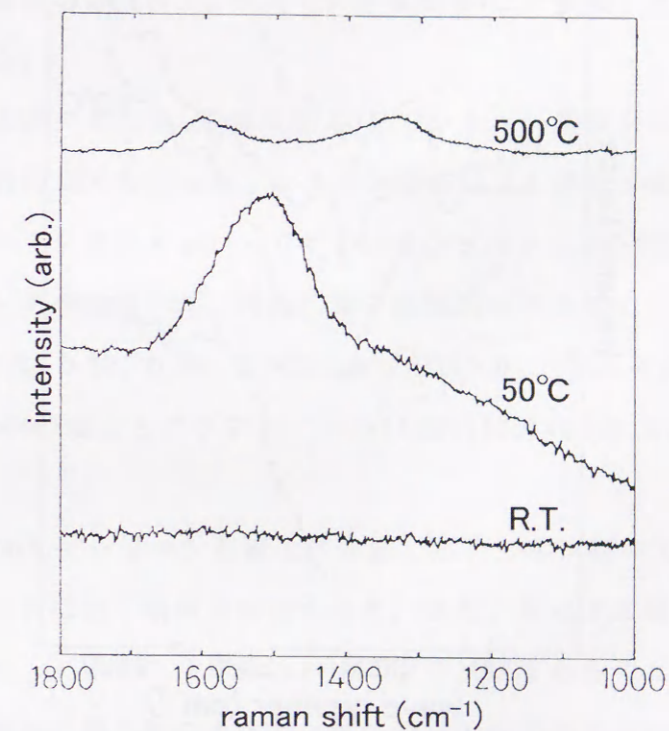
作製した膜は全てレーザー光軸を中心とする同心円状の膜厚分布であり、膜評価はレーザー光軸に近い同心円状膜厚の中心付近で行った。

作製した膜の堆積速度と基板温度の関係を第 3.3.2 図に示す。基板温度室温（約 10°C）で作製した膜の堆積速度が約 500(Å/min)であるのに対しで、基板温度 50°C で作製した膜の堆積速度は半分以下に減少した。800°Cまで基板温度の上昇とともに、次第に膜の堆積速度は減少するが、室温から 50°Cにかけて最も急激な変化が見られた。

また堆積速度だけでなく、膜の硬さも基板温度室温と 50°Cで急激な変化が見られた。基板温度室温で作製した膜は軟らかく、ステンレス製の針で擦ると容易に傷ついたが、基板温度 50°Cで作製した膜は硬く、ステンレス製の針では傷つかなかった。一方、膜の透明度は基板温度 100°Cくらいから失われはじめ、400°Cではこげ茶色の不透明な膜となった。また同時に電気抵抗も著しく低下した。



第 3.3.2 図 カーボン膜堆積速度の基板温度依存性



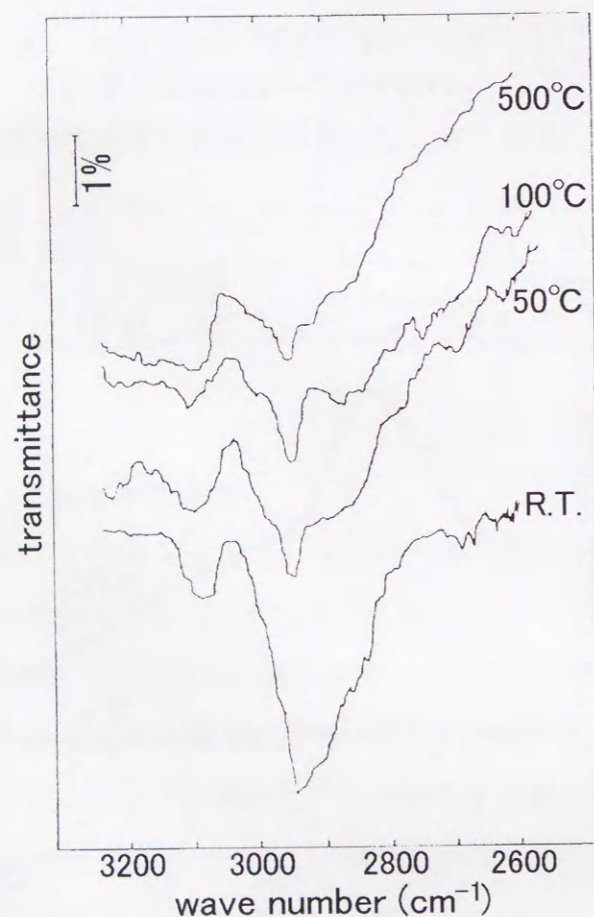
第 3.3.3 図 作製したカーボン膜のラマンスペクトル

第 3.3.3 図に作製した膜のラマンスペクトルを示す。膜厚はいずれも約 2000 Åである。基板温度室温で作製した膜では全くピークが認められ無いのに対して、基板温度 50°Cで作製した膜は 1520(cm<sup>-1</sup>)付近のブロードなピークと、1300(cm<sup>-1</sup>)付近のショルダーが認められ、他の方法で作製した DLC 膜とよく似たラマンスペクトルが得ら



れた。<sup>7,29,35,37,44,54-58)</sup> 基板温度 500°C で作製した膜は 1350 (cm<sup>-1</sup>) と 1600 (cm<sup>-1</sup>) 付近のダブルピークとなり、一般にガラス状炭素と呼ばれる活性炭のような非常に欠陥の多いグラファイトのラマンスペクトルとよく似ている。<sup>35,56,59,60)</sup>

第 3.3.4 図に作製した膜の IR 吸収スペクトルを示す。ターゲットには高純度のグラファイトを用い、真空中で膜堆積を行っているにもかかわらず、2900 (cm<sup>-1</sup>) 付近に C-H 伸縮振動による吸収が観測され、膜が水素化されていることがわかる。この吸収は基板温度室温のときに最も大きく、基板温度が高い場合には少ない。



第 3.3.4 図 作製したカーボン膜の IR 吸収スペクトル

膜中水素量はこの IR 吸収スペクトルから次式を用いて概算できる。<sup>61,62)</sup>

$$n_H = A_s \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$$

ここで、 $A_s = 8.7 \times 10^{23}$  (cm<sup>-2</sup>)、 $\alpha(\omega)$  は吸収係数、 $\omega$  は波数である。

第 3.3.4 図のスペクトルからこの式を用いて膜中水素量を概算すると、基板温度 50°C の場合、 $5 \times 10^{22}$  (cm<sup>-3</sup>) となる。膜中炭素量はダイヤモンドの場合  $1.76 \times 10^{23}$  (cm<sup>-3</sup>)、グラファイトの場合  $1.18 \times 10^{23}$  (cm<sup>-3</sup>) であるが<sup>61)</sup>、基板温度 50°C で作製したカーボン膜は硬さ、屈折率においてダイヤモンドに近いので、密度もダイヤモンドに近いと考えられ、膜中の水素原子数と炭素原子数の比は、 $H/C \approx 0.3$  程度と見積もれる。

### 3.3.4. 作製したカーボン膜の評価

以上のように、作製したカーボン膜は基板温度 50°C の時に、硬さ、透明度、抵抗率において最も良い膜質が得られた。そこで基板温度 50°C で作製した膜について詳しく調べた結果を述べる。

はじめに膜構造を調べるため、基板温度 50°C でシリコン基板上に堆積したカーボン膜の透過電子線回折 (TED) を行った。シリコン基板はフッ硝酸で溶かし、残った膜を蒸留水で水洗してコロジオンメッシュですくいサンプルとした。TED 像は 4 本のブロードなハロー状リングが観察され、明確に格子面間隔を求めることは出来なかった。概算すると、約 0.2, 0.12, 0.08, 0.063 (nm) となるが、それぞれダイヤモンドの (111) (220) (331) (440) 面ともグラファイトの (100) (110) (210) (220) 面とも考えられる。

一方、基板温度 50°C でシリコン基板上に作製したカーボン膜の X 線回折では、シリコン基板以外のピークは全く観察されなかった。また、第 3.3.3 図に示したラマンスペクトルにおいても、ダイヤモンドあるいはグラファイトからのピークは認められない。これらの結果から、得られたカーボン膜は特定の結晶構造を持たないアモルファス構造と考えられる。

第 3.3.2 表に基板温度 50°C で作製したカーボン膜の物性的な特徴をまとめて示す。膜の硬さは、市販のセラミック製超硬工具に一定の荷重をかけて膜を擦った時の膜の傷の深さを測定し、シリコン・石英・サファイア等の硬さのわかっている標準サンプルと、その傷の深さを比べることにより評価した。50°C で作製したカーボン膜はサファイアに近い硬さであった。また膜の硬さと関係が深いといわれている屈折率は<sup>6)</sup>、HeNe



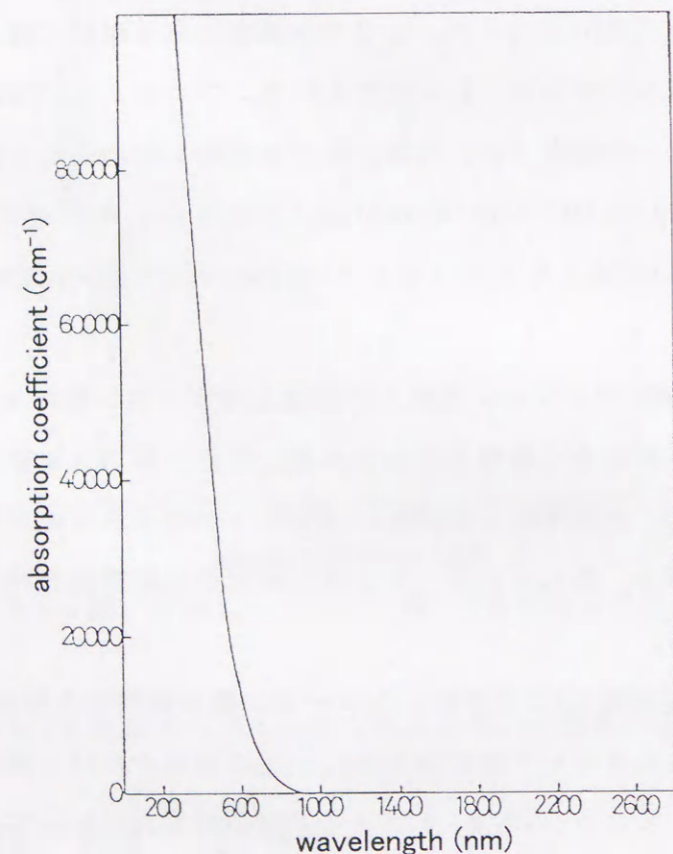
レーザ(633nm)を用いたエリプソメータで測定し、2.1~2.2程度であった。この値はダイヤモンドの2.4よりは低い、これまでに報告されているDLC膜の値に近かった。

5,6,19,37,44)

第 3.3.2 表 基板温度 50°C で作製したカーボン膜の物性的な特徴

特徴	測定した物性値等
高硬度	硬さ: サファイア程度
高屈折率	屈折率: 2.1~2.2 at 633(nm)
透明	光学バンドギャップ: 1.4(eV)
高抵抗	抵抗率: $10^8(\Omega \cdot \text{cm})$ 以上
化学的に安定 (対薬品性)	フッ酸:硝酸=1:1 に不溶

今までに述べた堆積速度、ラマンスペクトル、硬さ、屈折率の測定において、シリコン、石英いずれの基板を用いた場合にも差は認められ無かった。第 3.3.5 図に石英基板に基板温度 50°C で堆積したカーボン膜の光吸収特性を示す。



第 3.3.5 図 基板温度 50°C で作製したカーボン膜の光吸収スペクトル

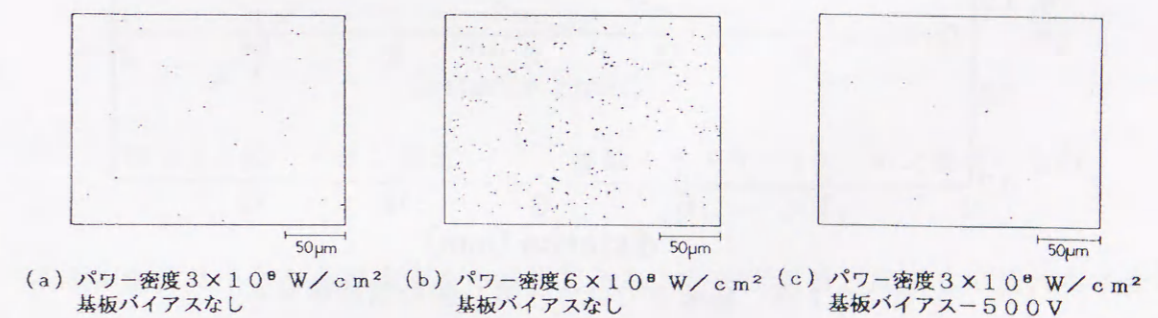
膜は赤外域ではほぼ透明で、可視から紫外にかけて吸収が大きくなる。この光吸収特性から求めた光学バンドギャップは約 1.4(eV)であった。

膜の抵抗率は石英基板に基板温度 50°C で堆積したカーボン膜の表面 2 箇所を銀ペーストを塗って通常の実験室環境下で測定した。抵抗率は測定限界以上に大きく  $10^8(\Omega \cdot \text{cm})$ 以上であることが確認された。

膜の耐化学安定性を調べるため、フッ酸と硝酸を 1 対 1 に混合したフッ硝酸中に、シリコン基板上に基板温度 50°C で堆積したカーボン膜を浸した。シリコン基板が完全に溶解した後もカーボン膜は残り、化学的に安定であることが確認できた。

### 3.3.5. 考察

第 3.3.6 図は基板温度 50°C で作製したカーボン膜の SEM 写真を見やすくトレースしたものである。先に述べたように直径が約  $1(\mu\text{m})$ 程度の粒子が数多く含まれている。これらの粒子はレーザ光のパワー密度を上げると増加し、 $3 \times 10^8(\text{W}/\text{cm}^2)$ の場合が(a)で、粒子の数は  $1 \times 10^5(\text{cm}^{-2})$ なのに対して、パワー密度を 2 倍にすると、(b)のように粒子の数は約 10 倍となった。(c)は基板に -500(V)のバイアス電圧を印加した場合で、粒子の数は  $3 \times 10^4(\text{cm}^{-2})$ で 1/3 以下に減少した。



第 3.3.6 図 カーボン膜中に含まれる粒子 (SEM 写真からのトレース)

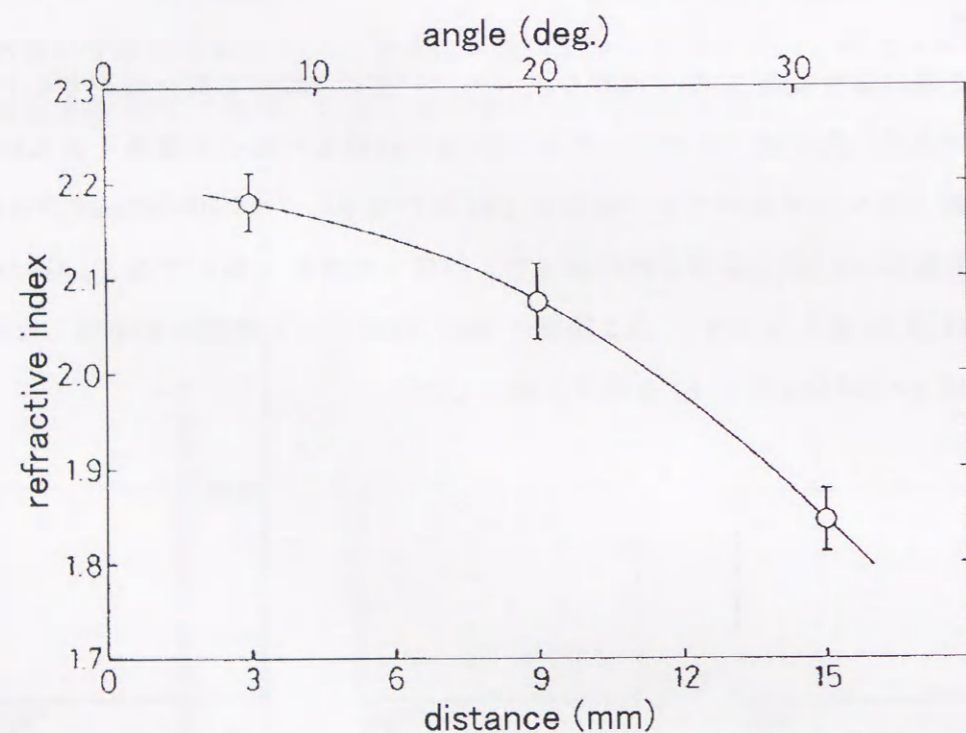
基板方向へイオンを加速するため、基板に -150, -300, -500(V)のバイアス電圧を加えて実験を行った。膜の堆積速度は、基板に -150(V)のバイアス電圧を加えた場合、バイアス電圧を加えない場合の約 1/2 に減少した。さらにバイアス電圧を -300(V)、



-500(V)とした場合も堆積速度は同じであった。この堆積速度の減少は、加速されたイオンが膜をエッチングするためと考えられるが、作製した膜は硬さ、屈折率、ラマンスペクトルの評価では、バイアス電圧を加えない場合と変化は認められなかった。

しかし、基板に負のバイアス電圧を加えない場合には、前に述べた基板の予備加熱が不十分だと膜の硬さが低下するのに対して、-150(V)のバイアス電圧を加えた場合には、予備加熱を全く行わなくても硬い膜が堆積した。

作製したカーボン膜は同心円状の膜厚分布となることは既に述べたが、これまで膜の硬さ、屈折率等の評価は全てレーザー光軸近くの、同心円状膜厚の中心付近で測定したものである。第 3.3.7 図に作製したカーボン膜の屈折率分布を示す。

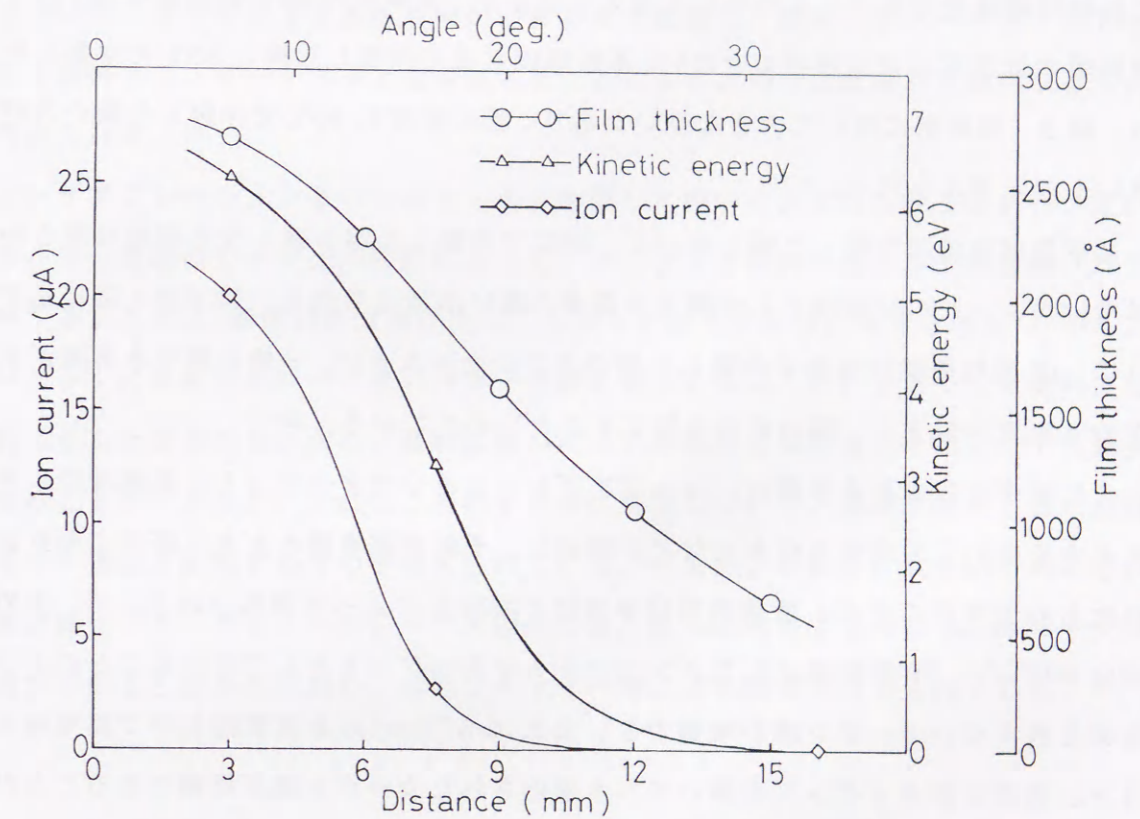


第 3.3.7 図 基板上でのカーボン膜の屈折率分布

図の縦軸は測定箇所のカボン膜の屈折率、横軸は膜厚分布の中心からの（レーザー光軸からの）距離である。また横軸上側にはターゲット上のレーザー光照射位置からの角度も併せて記した。基板上に堆積したカーボン膜の屈折率は一様では無く、レーザー光軸から離れるにしたがって（同心円状膜厚の中心から外側へ行くにしたがって）、屈

折率が低下していることがわかる。また硬さの測定でも同様にレーザー光軸から離れるに従って硬さが低下していることがわかった。

このようにレーザー光軸からの距離とともに膜の屈折率が低下する理由を調べるため、レーザー照射に同期して流れるイオン電流、イオンの運動エネルギー、および膜厚がレーザー光軸からの距離とともにどのような分布になっているかを調べた結果を第 3.3.8 図に示す。



第 3.3.8 図 イオン電流・イオン運動エネルギー・カーボン膜厚の分布

イオン電流は小さな金属電極をセル内に入れ、レーザー照射と同期して流れるイオン電流のピーク値を測定した。運動エネルギーは、レーザー照射からイオン電流がピークになるまでの時間を平均の飛行時間と考えて概算した。膜厚は基板上の膜厚分布を示す。

膜厚分布はレーザー光軸からの距離とともに比較的緩やかに減少しているが、イオン電流は急激に減少し、レーザー光軸から 16(mm)離れた箇所では全く観測されなかった。またレーザー光軸からの距離とともにイオンの運動エネルギーも大きく減少しているこ



とがわかった。これらの結果から、レーザ光軸から離れるにしたがって、膜の硬さや屈折率が低下するのは、カーボン膜として堆積する中性種と比較してイオン種の割合がより大きく減少し、且つイオンの運動エネルギーも減少することにより、実効的なイオンの働きが低下しているためと考えられる。

第 3.3.2 図に示すように、基板温度の上昇とともに膜の堆積速度は次第に低下する。これは付着係数の低下によるものと考えられるが、室温から 50°C の急激な低下は、付着係数の低下だけでは説明できない。基板温度室温で作製した膜と 50°C で作製した膜は、硬さ、屈折率において大きな違いがあり、膜の密度も 50°C で作製した膜の方が大きいものと考えられる。<sup>5,19)</sup>

基板温度室温で作製した膜と比べて、50°C で作製した膜が硬くなる理由は明らかではないが、一つの可能性として膜中水素量の違いが考えられる。第 3.3.4 図に示すように、IR 吸収係数は室温で作製した膜の方がかなり大きい。一般に膜中水素量が多くなると密度が低下し、膜の硬さも低下するといわれている。<sup>23)</sup>

この膜中に含まれる水素は、レーザアブレーションでターゲットに高純度のグラファイトを用いても空気中の水分などが残留し、それが膜堆積のときに膜中に取り込まれたものであることが、新技術開発事業団の堀田らによって報告された。<sup>63)</sup> 予め真空中 500°C で、70 時間焼成したグラファイトをターゲットとして用いることによって水素を含まないカーボン膜が堆積でき、また 2.5(Torr) の水素雰囲気中で膜堆積を行うと、焼成したターゲットを用いても水素化されたカーボン膜が堆積できることが報告された。<sup>63)</sup> また、アモルファスシリコン膜の作製においても、水素雰囲気中で堆積すると、わずかな水素分圧でも大量の水素が膜中に含まれることが報告されている。<sup>48)</sup>

イオン電流と堆積速度から概算すると、イオンの割合はレーザ光軸近くで 0.01% 程度である。イオンの数は僅かでも効率的に硬質膜形成に寄与しているものと考えられる。

今回の実験では、レーザの繰り返し周波数は 25 Hz とした。レーザパルスから次のパルスまでの時間は 40(ms) であるが、実際の膜の堆積はごく短い時間で終わっているものと考えられる。最近では数百 Hz の繰り返し周波数で使用しても、十分なパワ

ーとエキシマガス寿命の得られるレーザが容易に入手できる。今後エキシマレーザ技術の進歩とともに、より高速な堆積速度が容易に得られるようになると思われる。今回の実験では、レーザアブレーション法を用いて、主としてどのようなカーボン膜がどのような条件で堆積するかを調べることを目的として実験を行ったので、作製した膜は硬さにおいても膜厚においても一様では無い。一般にレーザアブレーション法においては、レーザ光の照射方向によらず蒸発物はターゲットと垂直方向に分布するので<sup>46,53)</sup>、ターゲットと基板を向かい合わせて配置し、斜めからターゲットにレーザ光を照射して、ターゲット上を走査することにより、均一な成膜が可能になるものと考えられる。<sup>50)</sup>

レーザアブレーション法の欠点として、作製した膜中に含まれる粒子がある。これは高パワー密度のレーザ光の照射によって、ターゲット材料の表面が十分加熱されて蒸発するより前に、固体のまま飛び出してしまった粒子であると考えられる。しかし、ターゲットに照射するレーザ光のパワー密度を適当に選ぶことによって、比較的少なく抑えることができる。また、基板に負のバイアス電圧を加えることによっても減少させることができるが、これはこの粒子が負に帯電していて、基板に加えられた負のバイアス電圧と反発するためと考えられている。<sup>50)</sup> またこの粒子は大きいためにその速度は遅く、ターゲットへのレーザ光照射の後、数 cm 飛来するのに msec オーダの時間がかかると言われており、高速シャッター等による除去も考えられている。<sup>50)</sup>

### 3.3.6.まとめ

本セッションではレーザアブレーション法を用いてどのようなカーボン膜がどのような成膜条件で作製できるか調べた。作製したカーボン膜は基板温度によって大きく異なり、硬さ、透明度、抵抗率において基板温度 50°C で作製した時、最も良い結果が得られた。

基板温度 50°C で作製した膜は、硬さ、屈折率、光学バンドギャップ、抵抗率、耐化学安定性、ラマンスペクトルにおいて、他の方法で作製した DLC 膜とよく似た結果を示した。またこの方法を用いると導電性のシリコン基板だけでなく、絶縁性の石英基板上にも同様の DLC 膜が作製できた。



これによりはじめて室温近くの低温で、絶縁性の基板上にも DLC 膜を成膜することができ、本論文の目的である OPC 上への DLC 膜形成が可能であることを示すことが出来た。

本セッションの実験を通して、硬く屈折率の高いカーボン膜を作製するには、イオンの役割が重要であることが示唆された。このようなイオンがパルス化されて基板に供給されることにより、基板が帯電すること無く、絶縁性基板上にも DLC 膜が成膜出来るものと考えられる。

### 3.4.Pulsed Supersonic Molecular Beam Deposition(PSMBD)法によるダイヤモンド状カーボン膜の作製

#### 3.4.1.PSMBD 法によるダイヤモンド状カーボン膜成膜の考え方

一般に DLC 膜は、 $sp^2$  結合の炭素原子と  $sp^3$  結合の炭素原子が混在する通常の水素化アモルファスカーボン膜とは異なり、 $sp^3$  (ダイヤモンド) 結合の炭素原子が主体となって、比較的ダングリングボンドの少ないアモルファスネットワークを組んでいられると考えられ、この状態は加速されたカチオンラジカルの関与した高活性化状態からの緩和過程で形成されると考えられている。また、DLC 膜を OPC の保護層として用いるためには、絶縁性の OPC 上に光や熱に弱い OPC を劣化させることなく形成する必要があり、絶縁性の基板を帯電させることなく、効率よくカチオンラジカルを基板に加速して供給することが必須の条件になるものと考えられる。

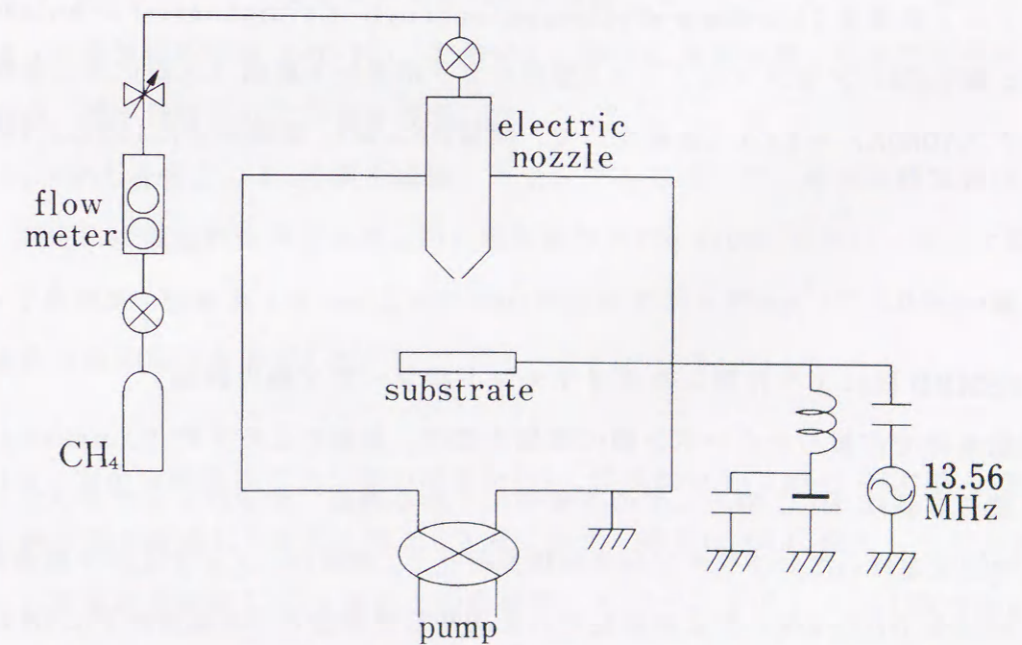
セッション 3.3 では、レーザアブレーション法を用いて、はじめて室温に近い低温で絶縁性の基板上に DLC 膜を成膜出来ることを示した。硬く屈折率の高いカーボン膜を作製するにはイオンの役割が重要であること、またイオンがパルス化されて基板に供給されることにより、基板が帯電すること無く、絶縁性基板上にも DLC 膜が成膜出来るものと考えられることを述べた。

本セッションではこれらの知見を活かして、新たに PSMBD 法により、光や熱に弱い絶縁性の有機物である OPC 上に、OPC を劣化させることなく室温で DLC 膜を形成し、OPC 本来の静電特性や解像度に影響を与えない薄膜の保護層で、耐刷寿命を向上させることを提案した。<sup>64,65)</sup>

PSMBD 法はパルス化した超音速分子線として反応室内に材料ガスを導入し、高周波電源でプラズマ化され高活性状態となったカチオンラジカルを、基板に印加した負の直流電圧で加速し、そのまま基板に供給することを特徴とする合成法である。一般のプラズマ CVD 法ではカチオンラジカルの平均自由行程は小さく、基板に大きな直流電圧を印加しないと、十分なイオンの加速が行えず、帯電しやすい絶縁性の基板への DLC 合成が困難な原因であった。一方、PSMBD 法では材料ガス分子が比較的並進速度の揃った超音速分子線の形で反応空間に導入されるため、通常のプラズマ CVD 法と比較してカチオンラジカルの平均自由行程が大きく、効果的に加速されて基板に供給されるものと考えられる。このような超音速分子線の振る舞いは、レーザ分光法を用いて研究されているが<sup>66-70)</sup>、実際の薄膜形成に利用された例は少なく<sup>67-69)</sup>、カーボン膜形成に適用した報告は無かった。

#### 3.4.2.PSMBD 法によるダイヤモンド状カーボン膜成膜実験

実験に用いた PSMBD 法による DLC 膜形成装置の概略を第 3.4.1 図に、主要な成膜条件を第 3.4.1 表に示す。



第 3.4.1 図 PSMBD 法による DLC 膜形成装置の概略



第 3.4.1 表 主要な成膜条件

項目	条件
導入ガス	メタン (CH <sub>4</sub> )
ガス流量	20 (sccm)
パルス幅	300 (μs)
繰り返し周波数	5 (Hz)
RF 周波数	13.56 (MHz)
RF パワー	50 (W)
基板バイアス電圧	DC -350 (V)
成膜時チャンバ内圧力	約 10 (Pa)
ノズル基板間距離	10 (mm)
基板	シリコン、石英、OPC

材料ガスは電磁駆動弁を備えたノズルからパルス化して供給し、プラズマ発生用電源としては容量結合型で高周波電源を用い、カチオンラジカルの加速のため直流電源を併せて用いた。実験に用いた基板はシリコン、石英、およびアルミニウム板上に作製した OPC の 3 種類である。シリコンは市販の (111) 面の n 型シリコン基板、石英は市販の石英基板、OPC はアルミニウム板上に CGL、CTL の順に塗布形成したサンプルを用いた。CGL 組成は τ 型無金属フタロシアニン (東洋インキ製造 (株) 製 Liophoton TPH-278) / ポリビニルブチラール樹脂 (積水化学工業 (株) 製 エスレック BL-1) = 1 / 1 (重量比) で、膜厚 0.2 (μm)、乾燥条件は 100°C / 1 時間、CTL 組成はテトラフェニルブタジエン誘導体 (1,1-Bis(p-diethylaminophenyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadiene、(株) アナン製 T405) / ビスフェノール A 型ポリカーボネート樹脂 (三菱化成工業 (株) 製 ノバレックス 7030A) = 1 / 1 (重量比) で、膜厚 20 (μm)、乾燥条件は 100°C / 1 時間とした。

### 3.4.3. PSMBD 法により作製したダイヤモンド状カーボン膜の評価

本実験条件で作製したカーボン膜の堆積速度は、基板によらず約 20 (nm/min) であった。膜の評価は DLC 膜としての主要特性である硬度、光学バンドギャップ、抵抗率、化学的安定性、およびラマン分光分析を行った。硬度は、ダイナミック硬度計 (島津製作所 (株) 製 DUH-200) で石英基板のみを測定した場合と、石英基板上に DLC 膜を作製した場合の測定を行った。光学バンドギャップは、石英基板上に作製した DLC

膜の光吸収スペクトルから、 $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  プロットで求めた。抵抗率は、石英基板上に作製した DLC 膜表面に櫛形金電極を蒸着し直流電圧を印加した場合の電圧電流特性から求めた。化学的安定性はシリコン基板上に作製した DLC 膜を 1:1 のフッ硝酸に浸漬することで評価した。また、ラマン分光分析は、シリコン基板上に成膜した膜について、アルゴンイオンレーザ (514.5nm) を励起光として測定した。

一方、本実験で作製した DLC 膜の機械特性を第 2 章で述べた塗布型樹脂系 OCL と比較して評価した。評価に用いた DLC 膜の膜厚は 0.1 (μm)、塗布型 OCL の膜厚は 1.0 (μm) とした。塗布型 OCL の組成は、熱硬化型シリコーン樹脂 (東芝シリコーン (株) 製 XR31-A2105) / ウレタン樹脂 (三井東圧化学 (株) 製 XQ-5006L) / HMDS 疎水シリカ (キャボット (株) 製 TS530) を重量比 3 / 7 / 3 で用い、乾燥条件は 110°C / 1 時間とした。<sup>71)</sup> 硬度は、前述のダイナミック硬度計で測定した。同条件で測定した石英基板のダイナミック硬度は約 1000 (kg/mm<sup>2</sup>) であった。摩擦係数は、直径 10 (mm) のステンレス鋼球との動摩擦係数を加重 5 ~ 10 (g) の範囲で測定した。純水接触角は、純水 4 (μl) を試料表面に滴下し、接触角測定機 (協和界面科学 (株) 製 CAZ) で測定した。摩擦磨耗試験は、1 (g) 加重した直径 10 (mm) のステンレス鋼球で連続摩擦し、磨耗あるいは破壊状態を観察した。また、ガードナー落砂磨耗試験機を用いて 100 (g) のオッタワ砂 (20 ~ 30 メッシュ) 落砂後の表面状態を観察した。さらに、ダイヤモンドスクラッチ試験機 (島津製作所 (株) 製 SST-101) を用いて、徐々に加重を増しながらスクラッチした場合の、膜が破壊された加重を評価した。

一方、OPC 基板上に DLC 膜を成膜したサンプルを用いて、感光体静電特性を測定した。測定には静電特性測定装置 (川口電機 (株) 製 EPA-8100) を用い、コロナ電流 -30 (μA) で帯電後、暗減衰 1.0 (sec)、800 (nm) 単色光 2.1 (μW/cm<sup>2</sup>) で 2.0 (sec) 露光を行った場合の表面電位を測定した。

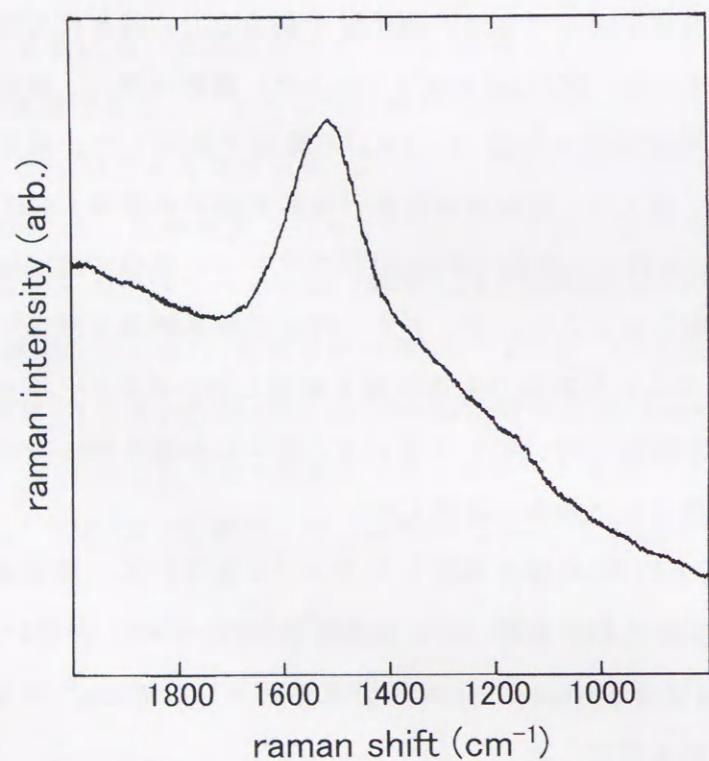
第 3.4.1 表の実験条件で 5 分間の成膜を行い、膜厚約 0.1 (μm) の DLC 膜を作製し、種々の物性値を評価した結果を第 3.4.2 表に示す。結果は DLC 膜として十分な値で、硬度は石英基板と比較して 3 倍以上の高硬度、光学バンドギャップは約 1.6 (eV) で赤外光に対して透明、抵抗率は約 10<sup>12</sup> (Ω · cm)、フッ硝酸への浸漬では基板が完全に溶解した後も DLC 膜は残り、化学的にも安定であった。



第 3.4.2 表 PSMBD 法で作製した DLC 膜の主要な物性評価結果一覧

項目	評価結果
硬度	石英基板の 3 倍以上
光学バンドギャップ	約 1.6(eV)
抵抗率	約 $10^{12}(\Omega \cdot \text{cm})$
化学的安定性 (対薬品性)	フッ酸:硝酸=1:1 に不溶

ラマン分光分析の結果を第 3.4.2 図に示す。1520( $\text{cm}^{-1}$ )付近にブロードなピークが強く観測され、他の方法で作製した DLC 膜の結果とよく似ていた。<sup>7,29,35,37,44,54-58</sup>特に 1300( $\text{cm}^{-1}$ )付近に肩状に観測される散乱も小さく、 $\text{sp}^3$ 結合が主体の良質な DLC 膜が成膜出来ているものと考えられる。<sup>72)</sup>



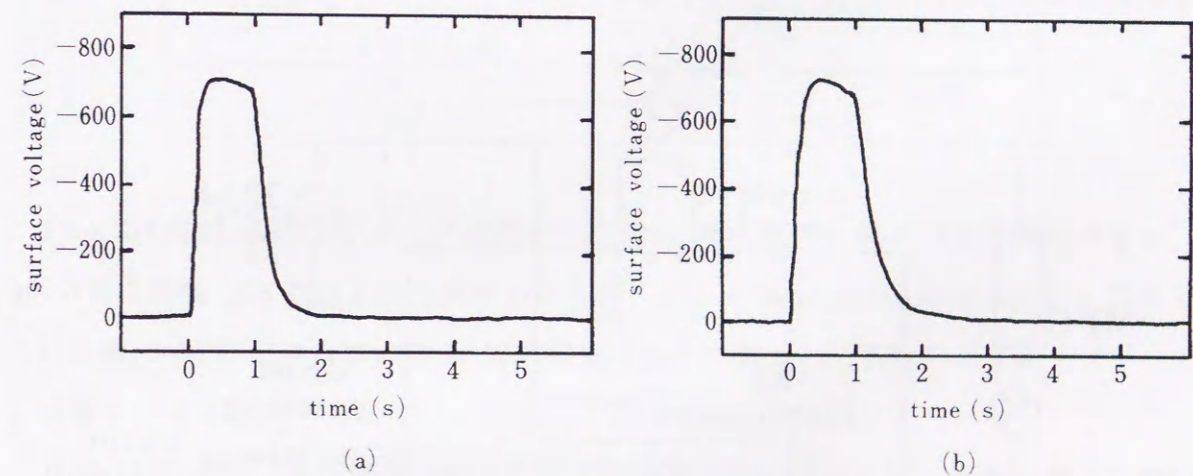
第 3.4.2 図 作製した DLC 膜のラマンスペクトル

一方、塗布型 OCL と比較した結果を 第 3.4.3 表に示す。DLC は薄膜でも十分な機械的強度を示すとともに、動摩擦係数も  $\mu = 0.10$  と低く、保護層として十分な特性を示した。また、純水の接触角は約 74(deg.)であり、OPC 基板の値(約 90(deg.))よりも低かった。<sup>71)</sup>

第 3.4.3 表 DLC 膜と塗布型 OCL の機械的特性比較

		DLC 膜	塗布型 OCL
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )		0.1	1.0
ダイナミック硬度 DH ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )		3500	50
ステンレス鋼球との動摩擦係数 $\mu$		0.10	0.28
純水接触角 $\theta$ (deg.)		74	140
機械的 耐久性	鋼球摩擦磨耗試験結果	10000 回摩擦 後も変化無し	2000 回の摩擦 で膜破壊
	ガードナー落砂磨耗試験後の 中心線表面粗さ Ra ( $\mu\text{m}$ )	0.006	0.07
	ダイヤモンド針 スクラッチ試験での 破壊加重	針先端径 100 ( $\mu\text{m}$ ) 15 ( $\mu\text{m}$ )	100(g)でも 破壊せず 37(g)

第 3.4.3 図は実験に用いた OPC の帯電・暗減衰・光減衰曲線の測定結果であり、(a)が DLC 作製前、(b)が DLC を保護層として約 0.1( $\mu\text{m}$ )成膜後のサンプルである。DLC 膜の成膜によって若干光感度が低下しているが、これは DLC の屈折率が大きいことによるサンプル表面での光反射率の増加で説明でき、OPC 自体の光感度劣化や帯電性・暗減衰・応答性・残留電位の特性変化は無いことがわかった。



第 3.4.3 図 OPC サンプル上に成膜した DLC 膜による静電特性の変化

また、この特性は帯電/露光を繰り返した場合も変化せず、DLC 保護層が電気的に高抵抗であるにもかかわらず、膜厚が十分に薄いために電荷が移動し、静電特性に大きな影響を与えないものと考えられる。



### 3.4.4.PSMBD 法によるダイヤモンド状カーボン膜のまとめ

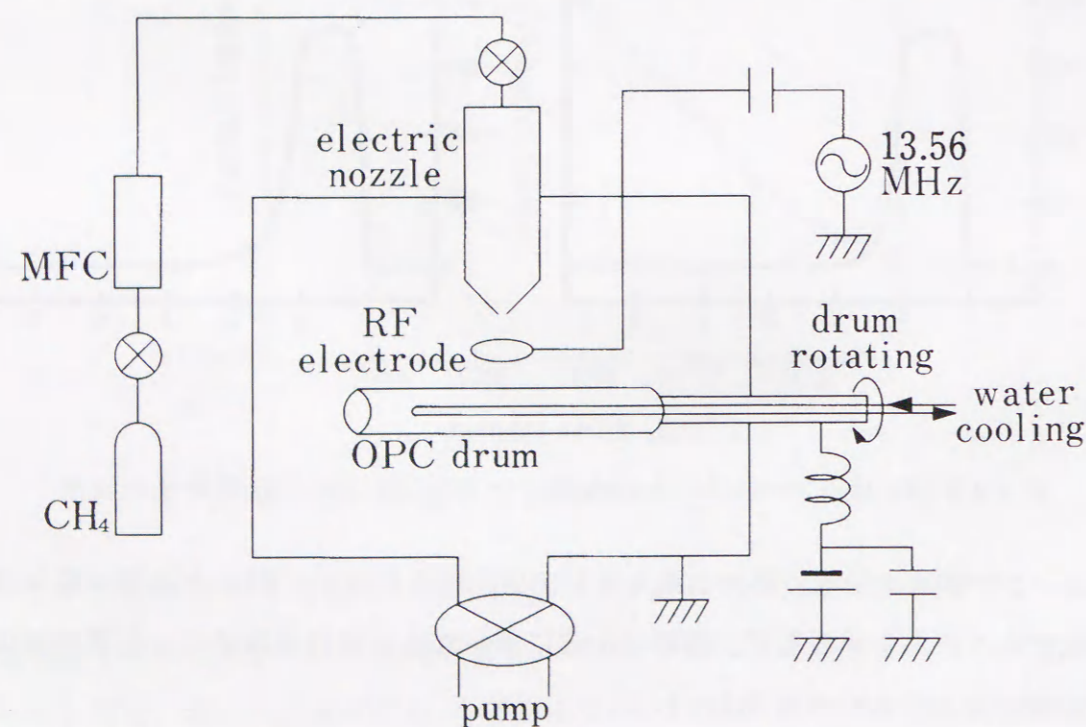
これまでの検討から得られた知見を活かし、DLC 膜の成膜に不可欠と考えられるイオンをパルス化して基板に供給できる成膜方法として、新しく PSMBD 法を提案し、高硬度（石英の約 3 倍）で、赤外域で透明（光学バンドギャップ  $E_g=1.6\text{eV}$ ）、高抵抗（ $\rho=10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ ）で、化学的安定性（フッ硝酸に不溶）にも優れた DLC 膜を、室温で絶縁性基板上に成膜出来ることを示した。

またこの方法によれば一般に光や熱に弱いと言われている OPC 上にも、OPC 本来の静電特性を劣化させることなく DLC 膜が成膜出来ることを示した。

さらに DLC 膜を OCL として用いれば、第 2 章で述べた塗布型 OCL と比較して 1/10 の膜厚でも、十分な機械的保護特性が実現できることを示した。

### 3.5.市販の有機感光体ドラムでのダイヤモンド状カーボン膜保護層の検証

実験に用いた装置は第 3.4.1 図の装置を拡充し  $\phi 30\text{mm}$  の OPC ドラム上に DLC 膜を成膜出来るようにしたものであり、概略の構成を第 3.5.1 図に示す。



第 3.5.1 図 OPC ドラム上への DLC 保護層成膜装置の概略

第 3.4.1 図に示した基礎実験用装置との主要な変更点は、 $\phi 30\text{mm}$  の OPC ドラムを基板として配置できること、OPC ドラムを水冷・回転出来ること、プラズマ生成用の高周波電源を基板から独立して印加できることである。

主要な作製条件を第 3.5.1 表に示す。基板として用いたのは市販の LBP 用の、直径  $30(\text{mm})$ 、長さ  $301(\text{mm})$  の OPC ドラムである。ノズルとドラム表面の距離は約  $20(\text{mm})$  とし、約  $10(\text{mm})$  の位置に直径  $10(\text{mm})$  のリング状 RF 電極を配置し、 $13.56(\text{MHz})/100(\text{W})$  の高周波電源を接続した。このようにして作製したサンプルドラムを市販のプリンタに搭載して評価した。

第 3.5.1 表 OPC ドラム上への DLC 保護層成膜条件

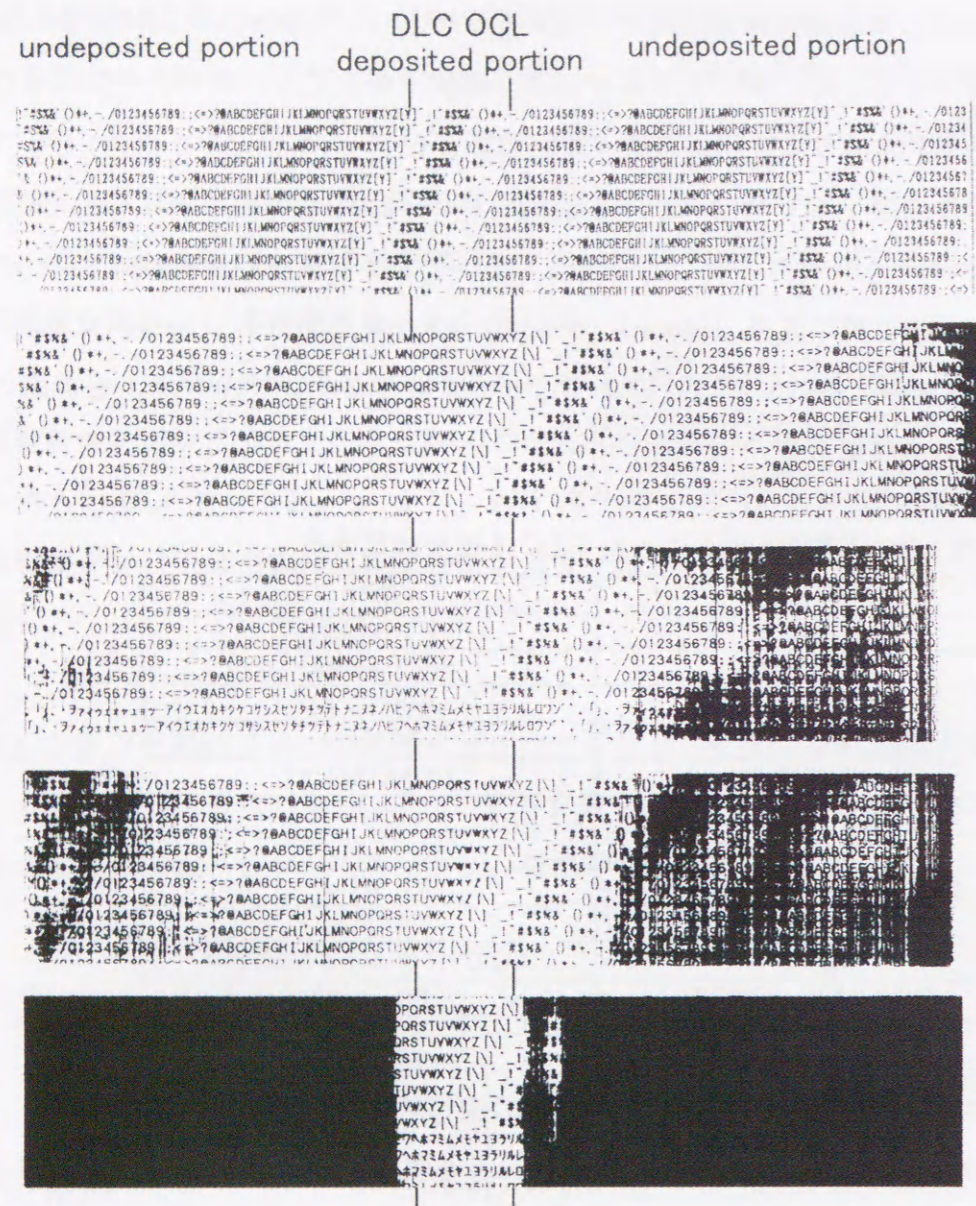
項目	条件
導入ガス	メタン ( $\text{CH}_4$ )
ガス流量	200 (sccm)
パルス幅	300 ( $\mu\text{s}$ )
繰り返し周波数	10 (Hz)
RF 周波数	13.56 (MHz)
RF パワー	100 (W)
基板バイアス電圧	DC -500 (V)
成膜時チャンバ内圧力	約 2 (Pa)
ノズル基板間距離	20 (mm)
基板	OPC ドラム ( $\phi 30\text{mm}$ )
OPC ドラム回転数	60 (rpm)

PSMBD 法で、OPC ドラム上に成膜された DLC 膜はノズル直下が最も膜厚が厚く、30 分間の堆積で約  $0.1(\mu\text{m})$  の膜厚が得られ、およそ幅  $3(\text{cm})$  に形成された。このように市販の OPC 上の一部に DLC 膜を保護層として形成し、市販のプリンタ（キヤノン製レーザーショット B406S）に搭載して画像評価を行った。

H/H 環境 ( $33^\circ\text{C}$ 、 $85\%\text{RH}$ ) でもプリント画像は、ボケや流れ等、解像度低下の無い良好な品質の画像が得られた。前述のように、DLC 膜の純水接触角は低く、湿度の影響を受けやすいものと予想されるが、膜厚が十分薄いため、横方向への電荷の移動は少ないものと考えられる。

また耐刷試験として、通常の室内環境で A4 サイズの連続プリントを行い、一定枚数毎に B4 サイズで画像評価を行った結果を第 3.5.2 図に示す。



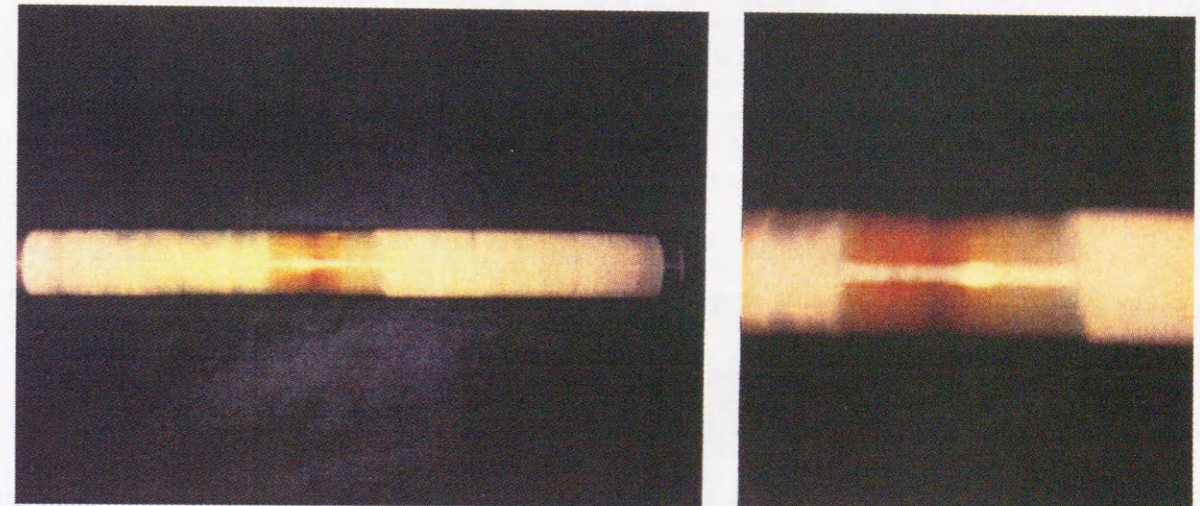


第 3.5.2 図 市販プリンタでの耐刷試験画像

17,000 枚では OPC の表面傷による縦筋が目立ちはじめ、20,000 枚では A4 幅の外側にトナーかぶりが発生した。これは OPC の膜厚が磨耗により減少し帯電性が低下したために発生する現象である。25,000 枚では DLC 膜非形成部のいたるところに縦筋、トナーかぶりが見られ、30,000 枚ではさらに顕著となった。70,000 枚プリント後の画像では、DLC 膜非形成部がほとんどベタ黒画像となっているのに対して、DLC 膜形成部には縦筋もトナーかぶりも全く発生しなかった。

第 3.5.3 図に 70,000 枚プリント後のサンプルドラムの写真を示す。DLC 膜非形成部がほとんど摩滅し導電基材が露出しているのに対して、DLC 膜形成部には全く傷や摩耗が無く、DLC 膜の形成により著しく耐刷寿命の向上が図れることが確認できた。

しかし、耐刷試験の中で雨天時等の高湿時には DLC 膜形成部のみに画像ボケが観察されることがあった。この画像ボケはコットン布で DLC 膜表面を拭くことで回復することから、DLC 膜自体の劣化ではなく、何らかの付着物と水分との相互作用によるものと考察した。



第 3.5.3 図 70,000 枚プリント後のサンプル OPC ドラム

以上のように、PSMBD 法で成膜した DLC 膜を OCL として市販の OPC ドラム上に形成し、市販の LBP で連続プリント試験を行った結果、φ30mm ドラムで A4 縦送り 70,000 枚（通常の A4 横送り φ60mm ドラムの場合に換算すると約 20 万枚）までの試験では、DLC 膜を形成した部分に傷・摩耗等は全く無く、本 OCL の形成により著しく耐刷寿命を向上出来ることが確認できた。



### 3.6. 結論

第3章では OPC 用の OCL として新しく DLC 膜の適用可能性を検討した。

レーザーアブレーション法を用いて基板温度 50°C で作製したカーボン膜は、硬く（サファイヤ程度）、高屈折率（2.1~2.2 程度）、赤外域で透明（光学バンドギャップ  $E_g = 1.4\text{eV}$ ）、高抵抗（抵抗率  $\rho = 10^8(\Omega \cdot \text{cm})$  以上）、化学的に安定（フッ酸:硝酸 = 1:1 に不溶）など典型的な DLC 膜の物性を示した。基板上での硬さ・屈折率分布と、膜厚分布、イオン分布との関係から、硬く高屈折率な DLC 膜の形成にはイオンの役割が重要であることを示した。またこの方法によれば、室温に近い温度で DLC 膜の成膜が可能となるだけでなく、絶縁性の石英基板上にも良質な DLC 膜の成膜が可能であることをはじめ示した。これらの検討を通して、一般に光や熱に弱く劣化しやすい OPC 上にも DLC 膜を OCL として形成できる可能性があることを示した。またそのためにはイオンをパルス化して供給することが重要であることを示唆した。

レーザーアブレーション法を用いた DLC 膜作製実験を通して得られた知見を基にして、室温で絶縁性基板上にも良質な DLC 膜を作製できる方法として、新たに PSMBD 法による DLC 膜形成を提案した。この方法によれば、工業的に汎用の高周波電源を用いた通常の CVD 装置であっても、積極的に材料ガスをパルス化して且つ超音速分子線として導入することにより、室温で絶縁性基板上にも良質な DLC 膜を形成できるものと考え、高硬度（石英の約 3 倍）、赤外域で透明（光学バンドギャップ  $E_g = 1.6\text{eV}$ ）、高抵抗（抵抗率  $\rho = 10^{12}\Omega \cdot \text{cm}$ ）で、化学的安定性（フッ酸:硝酸 = 1:1 に不溶）にも優れた DLC 膜を、室温で絶縁性基板上に成膜出来ることを示した。また実際の OPC サンプル上にこの DLC 膜を膜厚 0.1 ( $\mu\text{m}$ ) に成膜し、OPC 本来の静電特性に影響の無いことを確認した。また DLC 膜は膜厚 0.1 ( $\mu\text{m}$ ) の薄膜であっても、膜厚 1.0 ( $\mu\text{m}$ ) の塗布型 OCL と比較して十分な機械的保護特性が得られることを示した。

実際の電子写真プロセス中での実証実験として、市販の OPC ドラム上に PSMBD 法で膜厚 0.1 ( $\mu\text{m}$ ) の DLC 膜を形成し、市販の LBP に搭載してプリント試験を行った。 $\phi 30\text{mm}$  ドラムで A4 縦送り 70,000 枚（通常の A4 横送り  $\phi 60\text{mm}$  ドラムの場合に換算すると約 20 万枚）プリント後には、DLC 膜非形成部はほとんど摩滅し導電基材が露出しているのに対して、DLC 膜形成部には傷・摩耗等は全く無く、本 OCL の形成により著しく耐刷寿命を向上出来ることが実証できた。

### 第3章の参考文献

- 1) K. Yamamoto, R. Igarashi, I. Takegawa and F. Ojima : SPIE The 2nd International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, Advance Printing of Paper Summaries, 115(1986).
- 2) 中谷要、吉田武史、花谷靖之、池田利光: 電子写真学会第 64 回研究討論会, 54(1989).
- 3) 中谷要: 「積層正帯電型有機感光体の設計」, 東京工業大学博士論文(1992)
- 4) R.E. Cais, M. Nozomi, O. Murakami and M. Kawai : Proc. of the Japan Hardcopy '92, 213(1992).
- 5) B. Dischler, A. Bubbenzer and P. Koidl : Appl. Phys. Lett. 42, 636(1983).
- 6) A. Bubbenzer, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidl : J. Appl. Phys. 54, 4590(1983).
- 7) M. Kitabatake and K. Wasa : J. Appl. Phys. 58, 1693(1985).
- 8) C. Weissmantel : J. Vac. Sci. Technol. A3, 2384(1985).
- 9) J. Koskinen, J.-P. Hirvonen and A. Anttila : Appl. Phys. Lett. 47, 941(1985).
- 10) Y. Hirose and Y. Terasawa : Jpn. J. Appl. Phys. 25, L519(1986).
- 11) A. Sawabe and T. Inuzuka : Appl. Phys. Lett. 46, 146(1985).
- 12) A. Sawabe and T. Inuzuka : Thin Solid Films 137, 89(1986).
- 13) K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda and T. Inuzuka : Appl. Phys. Lett. 50, 728(1987).
- 14) 難波義捷: 『ダイヤモンド状薄膜の形成』in「高品質ダイヤモンドの新しい合成法と適用および超硬質コーティング技術の最新技術」セミナーテキスト, p.370 (1984).
- 15) S. Aisenberg and R. Chabot : J. Appl. Phys. 42, 2953(1971).
- 16) T. Miyazawa, S. Misawa, S. Yoshida and S. Gonda : J. Appl. Phys. 55, 188(1984).
- 17) T. Mori and Y. Namba : J. Appl. Phys. 55, 3276(1984).
- 18) H. Vora and T. J. Moravec : J. Appl. Phys. 52, 6151(1981).
- 19) B. Dischler, A. Bubbenzer and P. Koidl : Solid State Commun. 48, 105(1983).
- 20) K. Fujii, N. Shohata, M. Mikami and M. Yonezawa : Appl. Phys. Lett. 47, 370(1985).
- 21) V. Natarajan, J. D. Lamb, J. A. Woollam, D. C. Liu and D. A. Gulino : J. Vac. Sci. Technol. A3, 681(1985).
- 22) T. Miyasato, Y. Kawakami, T. Kawano and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys. 23, L234(1984).
- 23) F. Jansen, M. Machonkin, S. Kaplan and S. Hark : J. Vac. Sci. Technol. A3, 605(1985).



- 24)廣地久美子、北畠真、山崎攻:「イオンビームスパッタ法によるダイヤモンド状炭素膜の耐磨耗性」応用物理, 56(2), 256(1987).
- 25)S.Matsumoto, Y.Sato, M.Kamo and N.Setaka : Jpn.J.Appl.Phys. 21, L183(1982).
- 26)S.Matsumoto, Y.Sato, M.Tsutsumi and N.Setaka : J.Mater.Sci. 17, 3106(1982).
- 27)広瀬洋一:「アルコールからダイヤモンドを作る」, 応用物理 21(10), 731(1986).
- 28)M.Kamo, Y.Sato, S.Matsumoto and N.Setaka : J.Cryst.Growth 62, 642(1983).
- 29)加茂睦和、佐藤洋一郎、瀬高信雄:「マイクロ波放電プラズマ法によるダイヤモンドの気相合成」日本化学会誌 No.10, 1642(1984).
- 30)S.Matsumoto, T.Kobayashi, M.Hino, T.Ishigaki and Y.Moriyoshi : Proc. 8th Int.Symp.Plasma Chemistry, Tokyo(1987), p.2458.
- 31) S.Matsumoto, M.Hino and T.Kobayashi : Appl.Phys.Lett. 51, 737(1987).
- 32)J.E.Field : "The Properties of Diamond", Academic Press, London(1979).
- 33)犬塚直夫、澤邊厚仁:「ダイヤモンド薄膜」, 産業図書(1987).
- 34)F.W.Smith : J.Appl.Phys. 55, 764(1984).
- 35) 犬塚直夫、澤邊厚仁:「気相からのダイヤモンド薄膜の作製とその評価」応用物理 55(7), 640(1986).
- 36)C.B.Zarowin, N.Venkataramanan and R.R.Poole : Appl.Phys.Lett. 48, 759(1986).
- 37)T.Kaneoka, T.Sato and M.Hanabusa : Proc. 8th Int.Symp.Plasma Chemistry, Tokyo, p.1566(1987).
- 38)宇賀治正名:「ダイヤモンドコーティングの応用(2) -音響材料としての応用-」 in 「ニューダイヤモンドの基礎と応用」, ニューダイヤモンドフォーラムオープンセミナーテキスト, p.27(1986).
- 39)藤森直治:ニューダイヤモンド 2, 20(1987).
- 40)委鬼、毛利、難波:第34回応用物理学関係連合講演会予稿集, p.310(1987).
- 41)吉田、辻、石川、高木:第48回応用物理学学会学術講演会予稿集, p.349(1987).
- 42)A.Ono, T.Baba, H.Funamoto and A.Nishikawa : Jpn.J.Appl.Phys. 25, L808(1986).
- 43)伊藤、栗原、守屋、西川、船本:第34回応用物理学関係連合講演会予稿集, p.349(1987).
- 44)T.Kaneoka : "The Preparation of the Carbon Films using a Window-less H<sub>2</sub> Discharge

- Tube", Master's thesis for the Toyohashi University of Technology, (1987).
- 45)M.Hanabusa : Mater.Sci.Rep. 2, 51(1987).
- 46)M.Hanabusa and M.Suzuki : "Lasers and Electron Beam Interactions with Solids", in B.R.Appleton and G.K.Celler(eds.), North-Holland, New York, p.559 (1982).
- 47)M.Hanabusa, M.Suzuki and S.Nishigaki : Appl.Phys.Lett. 38, 385(1981).
- 48)M.Hanabusa and M.Suzuki : Appl.Phys.Lett. 39, 431(1981).
- 49)M.Hanabusa, S.Moriyama and H.Kikuchi : Thin Solid Films 107, 227(1983).
- 50)D.Lubben, S.A.Barnett, K.Suzuki, S.Gorbatkin and J.E.Greene : J.Vac.Sci.Technol. B3, 968(1985).
- 51)D.Dijkkamp, T.Venkatesan, X.D.Wu, S.A.Shaheen, N.Jisrawi, Y.H.Min-Lee, W.L.McLean and M.Croft : Appl.Phys.Lett. 51, 619(1987).
- 52)S.Fujimori and K.Nagai : Jpn.J.Appl.Phys. 20, L194(1981).
- 53)菊池:豊橋技術科学大学修士論文(1984).
- 54)佐藤、門田、堀江、松本、加茂、瀬高:第31回応用物理学関係連合講演会予稿集, 30a-H-7(1984).
- 55)北畠真、和佐清孝:第33回応用物理学関係連合講演会予稿集, 297(1986).
- 56)太田、木村、谷:第2回ダイヤモンドシンポジウム講演予稿集, 59(1987).
- 57)石川、辻、吉田、高木:第2回ダイヤモンドシンポジウム講演予稿集, 61(1987).
- 58)吉川、片桐、石田、石谷、赤松:第2回ダイヤモンドシンポジウム講演予稿集, 63(1987).
- 59)瀬高信雄:「低圧領域におけるダイヤモンド合成」応用物理 26(1), 7(1983).
- 60)佐藤洋一郎:「ニューダイヤモンドの基礎と応用」, ニューダイヤモンドフォーラムオープンセミナーテキスト, 14(1986).
- 61)H.Kojima, H.Kamo, M.Terada, H.Sugai and T.Okuda : Jpn.J.Appl.Phys. 24, 1432(1985).
- 62)H.Sugai, S.Urano, S.Amemiya, K.Ishikawa, N.Noda and T.Okuda : Jpn.J.Appl.Phys. 25, L749(1986).
- 63)堀田、島田、佐竹、山本、黒田:第48回応用物理学学会学術講演会予稿集, 374(1987).
- 64)佐藤徹哉、久田均:「電子写真感光体ならびにその表面保護層の製造方法」, 公開特許 H04-27960号公報(1992).



- 65)佐藤徹哉、小林つむぎ、新ヶ江龍一、九門明、久田均、村上嘉信:「電子写真感光体ならびにその表面保護層の製造方法」, 公開特許 H06-123992 号公報(1994).
- 66)佐藤徹哉、壺井俊雄、英貢、古野志健男、井口哲、井上憲太:第 47 回応用物学会学術講演会予稿集, 28p-F-4(1985).
- 67)菅井和己:豊橋技術科学大学修士論文(1986).
- 68)壺井俊雄:豊橋技術科学大学修士論文(1987).
- 69) M.Hanabusa, T.Tsuboi, T.Sato, S.Furuno, S.Iguchi and T.Inoue : Proc. of Mat. Res. Soc. Symp., 75, 209(1987).
- 70)M.Kawasaki, E.Kawai, H.Sato, K.Sugai and M.Hanabusa : Jpn. J. Appl. Phys., 26(9), 1395-1399(1987).
- 71)佐藤徹哉、縄間潤一、前田正寿、久田均:Japan Hardcopy'91 Fall 論文集, 84(1991).
- 72)M.Yoshikawa, G.Katagiri, H.Ishida, A.Ishitani and T.Akamatsu : J.Appl.Phys., 64(11), 6464(1988).

### 第 3 章の研究成果に関する発表

#### 論文

- T.Sato, S.Furuno, S.Iguchi and M.Hanabusa : "Deposition of Diamond-like Carbon Films by Pulsed-Laser Evaporation", Jpn. J. Appl. Phys., 26(9), L1487(1987).
- T.Sato, S.Furuno, S.Iguchi and M.Hanabusa : "Diamond-like Carbon Films Prepared by Pulsed-Laser Evaporation", Appl. Phys. A, 45, 355(1988).
- 佐藤徹哉、久田均:「ダイヤモンド状薄膜の合成とその有機感光体用保護層への応用」, 電子写真学会誌, 35(1), 12(1996).

#### 口頭発表

- 佐藤徹哉、英貢、古野志健男、井口哲、井上憲太:「レーザースパッタリングによるカーボン膜の作製」, 第 34 回応用物理学関係連合講演会予稿集, (1987).
- 佐藤徹哉、英貢、古野志健男、井口哲:「パルスレーザ蒸着によるダイヤモンド状薄膜の作製」, 第 2 回ダイヤモンドシンポジウム講演予稿集, 59(1987).

#### 特許

- 佐藤徹哉、久田均:「電子写真感光体ならびにその表面保護層の製造方法」, 日本国特許 2532803(1996・6・27 登録)
- 佐藤徹哉、小林つむぎ、新ヶ江龍一、九門明、久田均、村上嘉信:「電子写真感光体ならびにその表面保護層の製造方法」, 日本国特許 2626170(1997・4・11 登録)

### 第 3 章に関連するその他の発表

- 佐藤徹哉、壺井俊雄、英貢、古野志健男、井口哲、井上憲太:「固体表面に衝突した超音速分子線の CARS 診断」, 第 47 回応用物学会学術講演会予稿集, 28p-F-4(1985).
- T.Kaneoka, T.Sato and M.Hanabusa : "Acetylene Dissociation by Window-less Hydrogen Discharge Tube and a Bias Effect for Deposition of Carbon Films", Proc. 8th Int. Symp. Plasma Chemistry, Tokyo, 1566(1987).
- M.Hanabusa, T.Tsuboi, T.Sato, S.Furuno, S.Iguchi and T.Inoue : "Deposition of a-Si Films using Silane Molecular Beams Exited by Heated Wire and ArF Laser", Proc. of Mat. Res. Soc. Symp., 75, 209(1987).



## 第4章 電子写真用有機感光体の電荷発生層に関する研究

### 4.1. 序論

これまでに一般に電子写真感光体として幅広く用いられてきた OPC は、導電性基材上に膜厚  $0.2(\mu\text{m})$  程度の CGL を形成し、さらに膜厚  $20(\mu\text{m})$  程度の CTL を積層した構成のものであった。ここで CGL は像情報に対応した光を吸収し、電荷（電子正孔対）を発生させる機能を担い、CTL は CGL で発生した正孔を輸送する機能を担う。すなわちこのような積層構成の OPC 表面を負に帯電させて用いれば、CTL 中を輸送されてきた正孔によって表面電荷が露光情報に対応して中和され電子写真感光体として機能することになる。このような電子写真感光体を負帯電型と称する。<sup>1-3)</sup>

一方、近年になって、正帯電型の OPC に関する検討も活発に行われている。正帯電型の OPC は、同じ正帯電型感光体であるアモルファスシリコンやアモルファスセレン系の電子写真感光体とも帯電極性の互換性があり、トナーや電子写真プロセスの構成を共有化できる特長がある。<sup>4-9)</sup> また一般に正コロナ放電は負コロナ放電と比較して安定で均一性にも優れた帯電が得やすく、オゾン発生も少ない特長がある。<sup>10)</sup>

しかしながら、通常の CTL は正孔輸送性であり、電子輸送性の材料は得難いことから、正帯電型とするためには、導電性基材上に CTL・CGL の順に積層した、いわゆる『逆積層型』の構成とする必要がある。<sup>1,3)</sup> この構成では、薄膜の CGL が上層となるので、電子写真プロセス中での摩擦磨耗に耐えられるように CGL を若干厚膜化したり<sup>6,7)</sup>、表面に OCL を設けることなどが提案されている。<sup>8,9)</sup> OCL に関しては第2章で述べた塗布型 OCL を用いて、導電性基材(アルミニウム)/CTL/CGL/OCL の構成で通常の使用環境では高耐刷な正帯電 OPC とすることが出来たが、例えばカラー複写機等で高帯電電位・高速プロセスが要求される場合、比較的高オゾン濃度雰囲気で使用されることとなり<sup>11)</sup>、H/H 環境下での連続使用時の減感現象、つまり露光後電位(VL)の上昇が問題となった。

他方、近年になってより高感度の OPC に対する期待が高まっている。従来の複写機は低速機では OPC、中速機ではアモルファスセレン系感光体、高速機ではアモルファスシリコン感光体が使われていたが、複写機のデジタル化の流れの中で、特に赤外域で高感度な CGM に注目が集まっている。<sup>2,3)</sup>

例えば、これまでに CGM として近赤外で比較的高い光電変換効率を有し、且つ分散塗料化が容易な  $\tau$  型無金属フタロシアニン顔料 ( $\tau\text{-H}_2\text{Pc}$ ) を用いた OPC が検討されてきたが<sup>12,13)</sup>、近年、より高感度を目的として、種々の結晶型のオキソチタニウムフタロシアニン顔料を CGM として用いた検討が行われている。<sup>14,15)</sup> 特に  $\alpha$  型のオキソチタニウムフタロシアニン顔料 ( $\alpha\text{-TiOPc}$ )<sup>16,17)</sup> は、高感度が得られるだけでなく、種々の結晶型の中でも比較的安定な結晶であり、幅広く用いられているにもかかわらず、顔料の凝集(分散ムラ)による塗膜ムラや、高温高湿環境での繰り返し使用による特性変化など、実用的な課題に関する報告例が少ないのが現状であった。

### 4.2. 逆積層型正帯電有機感光体における減感現象の改善

本セッションでは CGL の高機能化に関する研究として、逆積層型正帯電 OPC 構成における H/H 環境下での減感現象 (VL 上昇) の原因の究明とその対策について述べる。

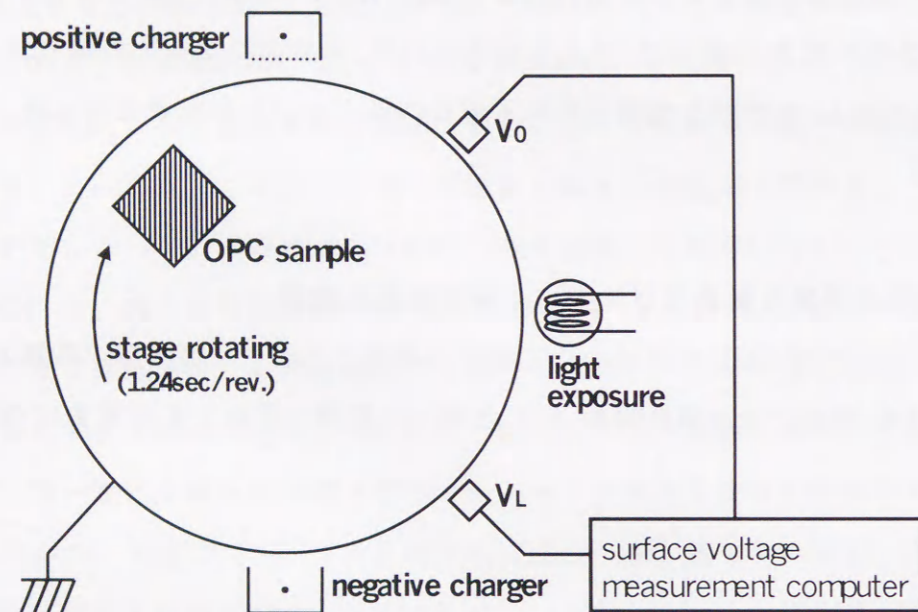
#### 4.2.1. 実験

本セッションでは、逆積層型正帯電 OPC サンプルとして、導電性基材上に CTL、CGL、OCL の順に積層したサンプルを作製した。導電性基材にはアルミニウム板を用い、CTL はテトラフェニルブタジエン誘導体 (1,1-Bis(p-diethylaminophenyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadiene、(株)アナン製 T405) /ビスフェノール A 型ポリカーボネート樹脂 (三菱化成工業(株)製ノバレックス 7030A) =1/1 (重量比) で、膜厚  $20(\mu\text{m})$ 、乾燥条件  $80^\circ\text{C}/1\text{hr}$ 、CGL は  $\tau$  型無金属フタロシアニン (東洋インキ製造(株)製 Liophoton TPH-278) /メラミン変性熱硬化型樹脂=3/2 (重量比) で、膜厚  $0.2(\mu\text{m})$ 、乾燥条件  $130^\circ\text{C}/1\text{hr}$ 、OCL はウレタン/シリコーン/DDCS 疎水シリカ=3/7/3 (重量比) で、膜厚  $1.0(\mu\text{m})$ 、乾燥条件  $110^\circ\text{C}/1\text{hr}$  とした。

実験に用いた表面電位繰り返し測定装置の概略を第 4.2.1 図に示す。アルミ基板上に成膜された正帯電 OPC サンプルは回転ステージに設置され、順に正帯電、露光、転写帯電(負帯電)のプロセスを繰り返される。正帯電はメイン放電+6.5(kV)×2本、グリッド+850(V)のスコロトロン、露光は  $3(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$  の 800nm フィルター光、転写帯



電（負帯電）は-5(kV)のコロトロンを用いた。正帯電後と露光後には表面電位計を備え、それぞれ正帯電 OPC サンプルの帯電電位  $V_0$ (V)と露光後電位  $V_L$ (V)をコンピュータ制御で  $10^4$  サイクルまで自動計測する。ステージの回転速度は、カラー複写機等の高速プロセスを想定して一回転当たり 1.24 秒とした。測定環境は H/H 環境 (33°C 80%RH) とした。本実験条件では 850(V)の正帯電を得るためチャージャワイヤを 2 本+6.5(kV)で用いており、カラー複写機内同様の高オゾンストレスとなっている。



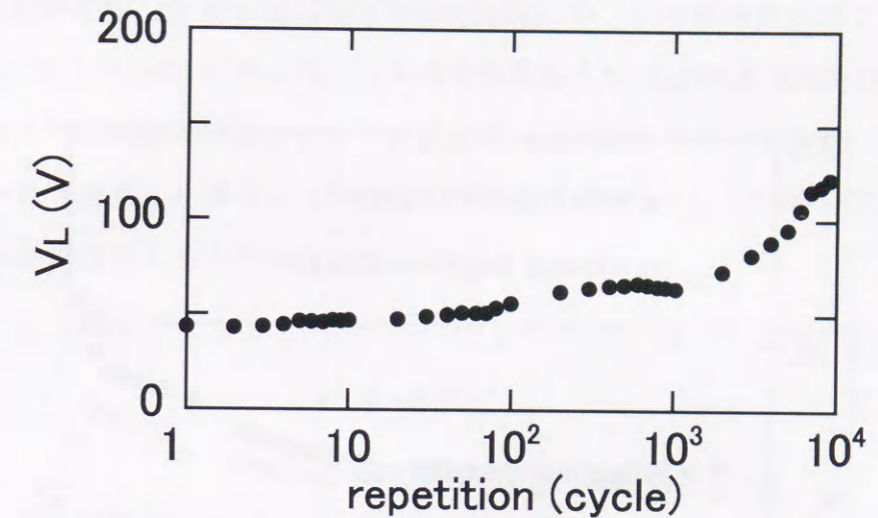
第 4.2.1 図 表面電位繰り返し測定装置の概略

#### 4.2.2. 露光後電位上昇のメカニズム

逆積層構成の正帯電 OPC は、例えばカラー複写機等で高帯電電位・高速プロセスが要求される場合、比較的高オゾン濃度雰囲気で使用されることとなり<sup>11)</sup>、H/H 環境下での連続使用時の減感現象、つまり露光後電位( $V_L$ )の上昇が問題となった。第 4.2.2 図は本実験装置で  $10^4$  回連続測定した露光後電位  $V_L$ (V)の結果である。初期 40(V)程度であった  $V_L$ が  $10^4$  回の連続使用後には 120(V)程度にまで上昇している。

この  $V_L$  上昇の原因は次の 2 つが考えられる。

- (1) CGL のキャリア発生効率の低下
- (2) CGL 内部での正、負キャリアの再結合



第 4.2.2 図 H/H 環境下連続時の露光後電位  $V_L$  の変化

ここで(1)のキャリア発生効率の低下が支配的原因であれば、H/H 環境下での連続測定後に高  $V_L$  状態になったサンプルに対して露光出力を上げると、励起子の生成量が線形的に増加し、 $V_L$ が低下するはずである。ところが、その低下量は極めて僅かであり、この  $V_L$  上昇は(2)の CGL 内部での正、負キャリアの再結合が原因と考えられる。

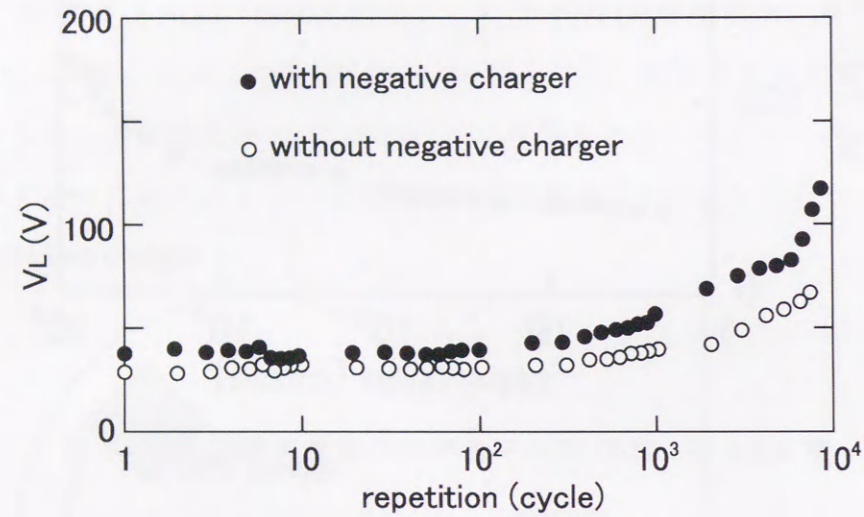
キャリア再結合のメカニズムが、L/L 環境下での  $V_L$  上昇と同じく<sup>18)</sup>、CGL/OCL 界面での残留キャリアの増加によるものであれば、連続測定後高  $V_L$  状態になったサンプルを長時間暗中放置して残留キャリアを逃せば、その後の再測定では  $V_L$  は初期値にまで回復しているはずである。しかし、暗中放置後も高  $V_L$  状態は維持されることから、本キャリア再結合のメカニズムは、H/H 環境下での連続実験中に何等かの材料劣化が生じ、キャリア再結合中心が増加したものと考えられる。

##### 4.2.2.1. 露光後電位上昇量のオゾン暴露量依存性

連続実験中に生じる材料劣化とオゾン濃度との関連を調べるため、電子写真プロセス中の転写帯電器（負帯電器、-5kV コロトロン）の有無により  $V_L$  上昇を比較した結果を第 4.2.3 図に示す。転写帯電器を無くし、サンプルに対するオゾン暴露量を低減した場合には  $V_L$  上昇が少なくなる結果となった。また、サンプルと転写帯電器間を強制的に通気してオゾン濃度を低下させて連続測定を行った場合にも同様に  $V_L$  上昇



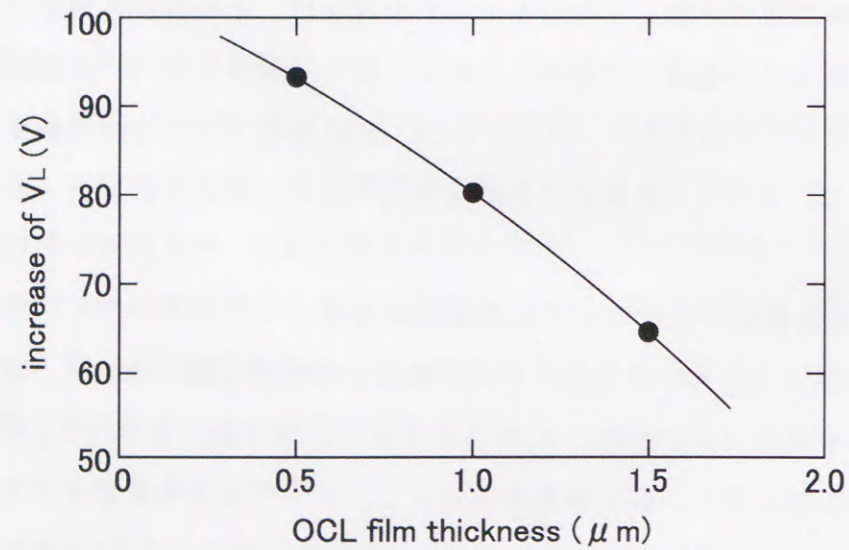
が減少した。これらの結果から、VL上昇は水分だけでなく何らかの形でオゾンの関与した OPC 材料劣化に起因していると考えられる。



第 4.2.3 図 転写帯電器（負帯電器）の有無による VL 変化の比較

#### 4.2.2.2. 露光後電位上昇量の保護層膜厚依存性

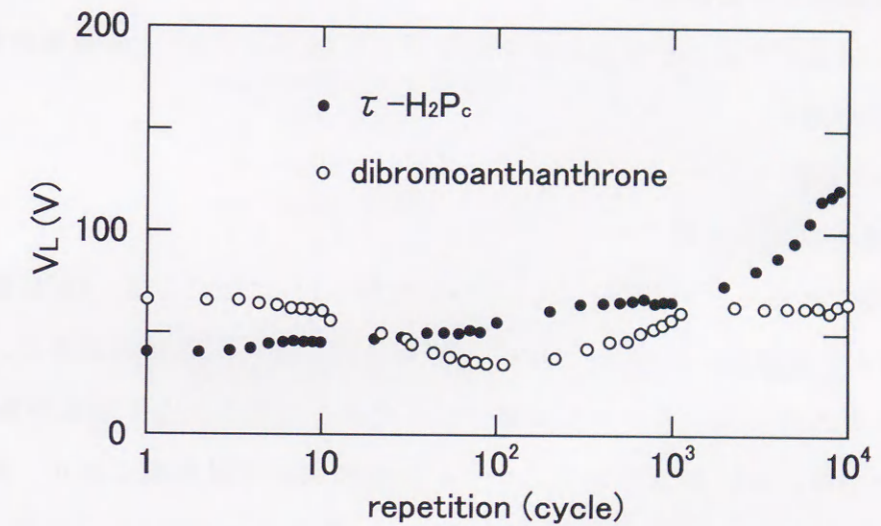
OPC サンプルの OCL 膜厚を変えて同様の実験を行い、VL 上昇量の比較を行った結果を第 4.2.4 図に示す。OCL の膜厚が厚い程、VL 上昇量が低下しており、OCL は VL 上昇を引き起こす劣化部位ではなく、下層の OPC 層を水分とオゾンの関与した材料劣化から保護する役割を果たしているものと考えられる。



第 4.2.4 図 VL 上昇量の OCL 膜厚依存性

#### 4.2.2.3. 露光後電位上昇量の電荷発生材料依存性

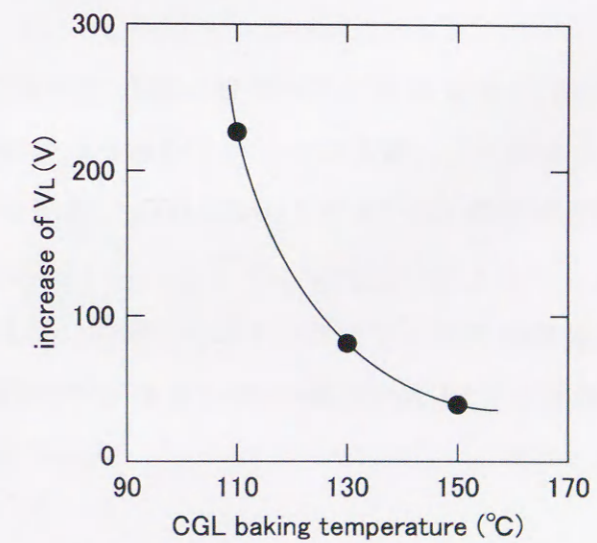
OPC サンプルの CGL に用いられている CGM を、 $\tau$ -H<sub>2</sub>Pc からジブロムアンサンソロンに変えて、同様の実験を行った結果を第 4.2.5 図に示す。CGM としてジブロムアンサンソロンを用いた場合には VL 上昇は観測されず、VL 上昇は CGM の  $\tau$ -H<sub>2</sub>Pc の材料劣化が原因であると考えられる。



第 4.2.5 図 露光後電位 VL の CGM 依存性

#### 4.2.2.4. 露光後電位上昇量の電荷発生層乾燥温度依存性

第 4.2.6 図に露光後電位 VL 上昇量の CGL 乾燥温度依存性を示す。VL 上昇量は OPC サンプル作製時の CGL 乾燥温度に大きく依存する結果となった。これは CGL のバイ



第 4.2.6 図 露光後電位 VL の CGL 乾燥温度依存性



ンダ樹脂としてメラミン変性熱硬化型樹脂を用いているため、硬化温度の上昇に伴い CGL バインダーに含まれる未反応基が減少し、水分あるいはオゾンの影響を受け難くなったものと考えられる。

#### 4.2.3. 露光後電位上昇抑制対策

セッション 4.2.2. で述べた劣化部位を特定する実験から、VL 上昇抑制対策として、

- (1) OCL の厚膜化
- (2) CGM の変更
- (3) CGL 乾燥温度の上昇

の 3 点が有効であることがわかった。しかしながら (1) については、OCL 膜厚を現状の  $1.0(\mu\text{m})$  より厚膜化した場合、OPC の静電特性に与える影響が大きく、特に L/L 環境での VL が大きくなって十分な現像コントラストが得られなく恐れがある。<sup>18)</sup> また (2) については、ジブロムアンザンソロンは感光域が可視光域にあり、赤外域では量子効率が低いため  $\tau\text{-H}_2\text{Pc}$  の代わりにデジタル OPC 用の CGM として用いることは出来ない。さらに (3) については CGL の乾燥温度を  $150^\circ\text{C}$  にまで上昇すると、下層の CTL に分子分散 (固溶) されている CTM が結晶析出する課題がある。

そこでこれらの知見を基に、他の特性に影響を与えることなく、水分とオゾンの関与した材料劣化を抑制する手段として、次の 3 つの対策を検討した。

##### (1) 撥水剤添加

連続使用時の VL 上昇が H/H 環境下での特有の現象であることから、水分子の影響を低下させることを目的とし、撥水性を付与する働きを持つシリコーン系グラフトポリマー (東亜合成化学㈱製 GS-30) を  $5(\text{wt}\%)$  CGL に添加して用いた。

##### (2) ドナー物質添加

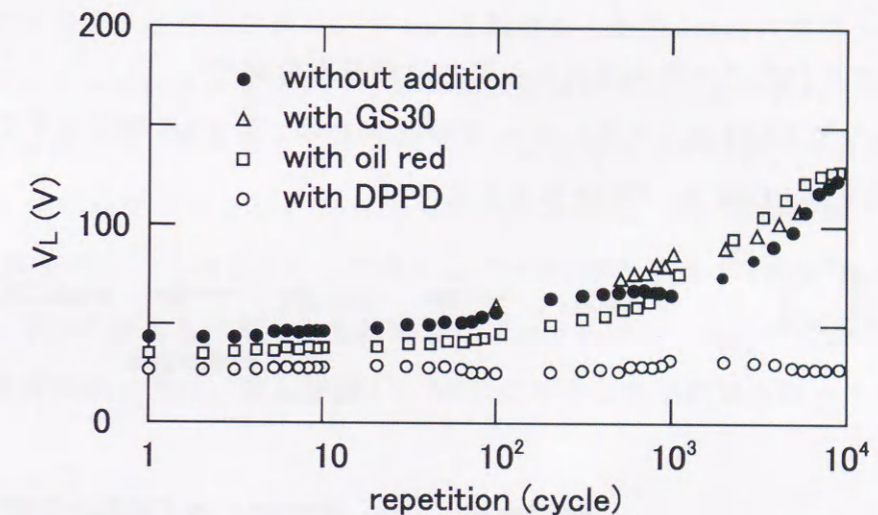
OCL に添加してその H/H 環境下での抵抗率低下の抑制に効果の認められたドナー性物質として赤色油性塗料 (山本化学㈱製 #809) <sup>19)</sup> を  $2(\text{wt}\%)$  CGL に添加して用いた。

##### (3) 酸化防止剤添加

酸化防止剤により主としてオゾン劣化を抑制する目的で、酸化防止剤

DPPD (N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine) を  $2(\text{wt}\%)$  CGL に添加して用いた。

以上の 3 種類のサンプルを作製し、H/H 環境下で繰り返し測定を行った結果を第 4.2.7 図に示す。シリコーン系グラフトポリマー (GS30)、及び赤色油性染料を添加したサンプルに効果が認められない一方、酸化防止剤 (DPPD) を  $2(\text{wt}\%)$  添加したサンプルには顕著な VL 上昇抑制効果が認められた。



第 4.2.7 図 添加剤による露光後電位 VL 上昇の抑制対策

#### 4.2.4. まとめ

逆積層型の正帯電 OPC を、H/H 環境下で連続使用した場合の課題であった減感現象 (VL 上昇現象) について原因解明と対策の検討を行った。

VL の上昇は、単なる光量子効率の低下ではなく、CGM として用いている  $\tau\text{-H}_2\text{Pc}$  が、水分とオゾンの関与した材料劣化によって変質し、キャリアの再結合確率が増加して発生するものと考えられる。

また本劣化の、OCL 膜厚、CGM、CGL 乾燥温度依存性から得られた知見より、主として CGM のオゾン劣化を抑制する目的で、酸化防止剤 (DPPD) を  $2(\text{wt}\%)$  CGL に添加する対策を実施し、H/H 環境下で連続使用した場合であっても全く VL に変化の認められない、極めて安定な逆積層型の正帯電 OPC を実現できることを実証した。



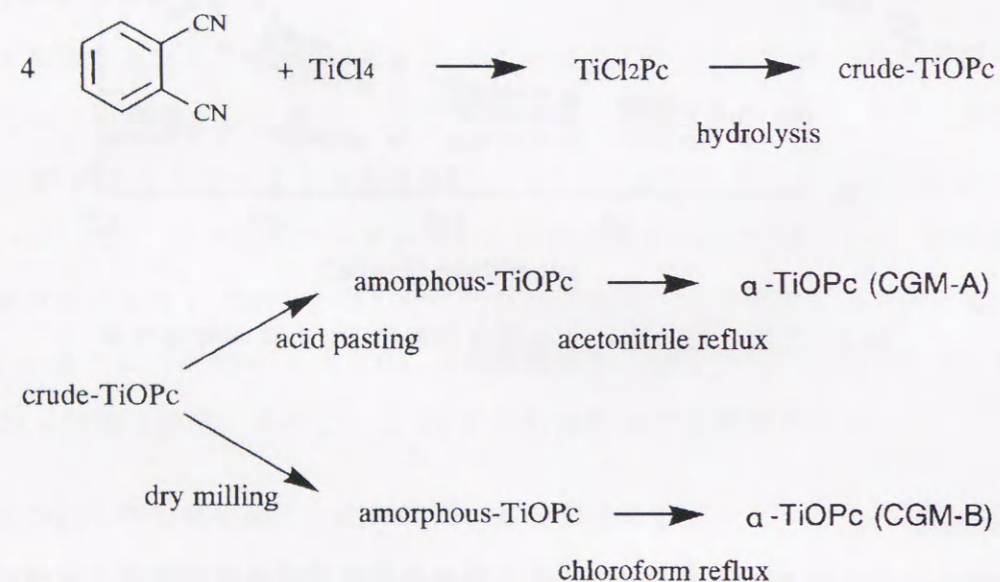
#### 4.3. $\alpha$ 型オキソチタニウムフタロシアン顔料の分散性と有機感光体静電特性の検討

本セッションでは CGL の高機能化に関する研究として、通常の積層型負帯電 OPC における  $\alpha$ -TiOPc の CGM としての分散性と、H/H 環境での繰り返し静電特性変化の改善について述べる。

##### 4.3.1. 実験

##### 4.3.1.1. $\alpha$ 型オキソチタニウムフタロシアン顔料の合成<sup>20)</sup>

本セッションで CGM として用いる  $\alpha$ -TiOPc 顔料は、第 4.3.1 図に示す 2 通りの方法で得てそれぞれ CGM-A、CGM-B とした。



第 4.3.1 図  $\alpha$ 型オキソチタニウムフタロシアン顔料の合成方法

合成はまず四塩化チタンとフタロニトリルをクロロナフタレン中で、窒素雰囲気下、200°C で 3 時間の加熱攪拌を行って、粗ジクロロチタニウムフタロシアンを得た後、濾別しクロロナフタレン、エタノールで洗浄した。

次にこの粗ジクロロチタニウムフタロシアンをアンモニア水中で、1 時間攪拌下で還流し、加水分解して粗オキソチタニウムフタロシアンを得た。濾別し、蒸留水中で攪拌下で還流し、再度濾別する操作を中性になるまで繰り返した。

その後この粗オキソチタニウムフタロシアンを濃硫酸に溶解させた後に蒸留水中に析出させるアシッドペースティング法により、アモルファス状のオキソチタニウム

フタロシアンを得た。濾別し、蒸留水で濾液が中性になるまで十分に洗浄し、さらにエタノールで洗浄した。

最後にこのアモルファス状のオキソチタニウムフタロシアンをアセトニトリル中で、20 時間攪拌下で還流し  $\alpha$ -TiOPc 顔料を得た。このようにして得た  $\alpha$ -TiOPc 顔料を以下 CGM-A と称する。

また粗オキソチタニウムフタロシアン 1 重量部と直径 1mm のガラスビーズ 15 重量部をペイントシェーカーを用いて 100 時間振盪攪拌することで乾式ミリングを行い、アモルファス状オキソチタニウムフタロシアンを得た。その後、このアモルファスオキソチタニウムフタロシアンをクロロホルム中で、10 時間攪拌下で還流し  $\alpha$ -TiOPc 顔料を得た。このようにして得た  $\alpha$ -TiOPc 顔料を以下 CGM-B と称する。

CGM-A、CGM-B とともに得られた顔料はシクロヘキサン、エタノール中でそれぞれ 60°C で熱懸濁洗浄した後、遠心分離し、50°C で十分な真空乾燥を行ってから用いた。

##### 4.3.1.2. 有機感光体サンプルの作製

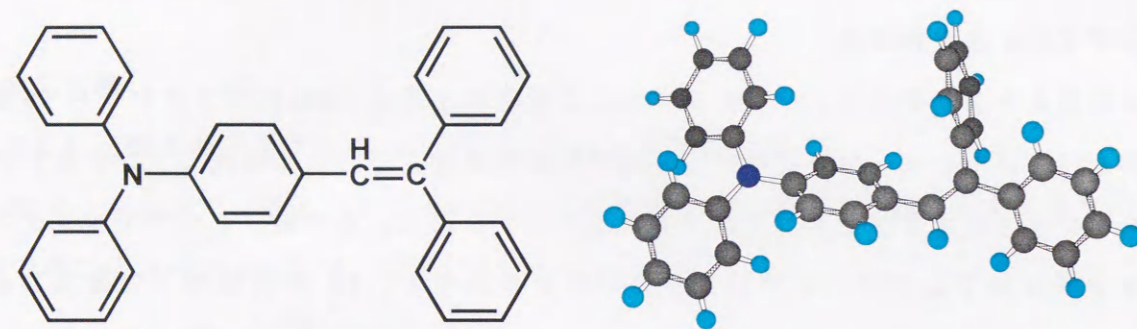
導電性基材として外径 30 (mm)、長さ 301 (mm) の円筒形アルミニウム製引き抜き管に表面アルマイト処理を行ったもの (昭和アルミ (株) 製) を用いた。

CG 塗料は、CGM に前述のように合成した  $\alpha$ -TiOPc 顔料 (CGM-A または CGM-B) を用い、バインダ樹脂、塗料化溶剤 (1-プロパノール)、分散助剤とともに、CGM/バインダ樹脂重量比 = 2/1、固形分濃度 4 (wt%) で混合し、塗液と同容量の分散メディア (主として直径 1 (mm) のガラスビーズ) とともに、ペイントシェイカーを用いて振盪攪拌することで塗料化した。バインダ樹脂はビニルブチラール樹脂 (積水化学工業 (株) 製 エスレック BL-1)、あるいはビニルブチラール樹脂とメラミン樹脂 (大日本インキ製造 (株) 製 スーパーベッカミン G821) を混合 (重量比 8/2) して用いた。分散助剤を添加する場合は CG 塗料の全固形分に対して 1 (wt%) のポリジメチルシロキサン疎水化シリカ (キャボット (株) 製 キャボシル TS720) を添加した。CGL はこの塗料を用いて、浸漬塗工法 (ディップ法) で導電性基材上に膜厚約 0.12 ( $\mu$ m) に成膜し、120°C / 1 時間の加熱乾燥を行った。

CT 塗料は、CTM に第 4.3.2 図に示すチルベン誘導体 (p-N,N-diphenylamino- $\alpha$ -phenylstilbene) を用い、バインダ樹脂にビスフェノール Z 型ポリカーボネート樹



脂（三菱瓦斯化学㈱製ユーピロン Z300）を用い、塗料化溶剤にトルエンを用いて、CTM/バインダ樹脂重量比=1/1、固形分濃度 27(wt%)で作製した。CTLはこの塗料を用いてディップ法で CGL 上に膜厚約 20( $\mu\text{m}$ )に成膜し、100 $^{\circ}\text{C}$ /1時間の加熱乾燥を行った。



第 4.3.2 図 CTM として用いたスチルベン誘導体

#### 4.3.1.3. 塗膜ムラ（顔料の凝集）の評価

塗膜ムラの評価は、その発生し易さを定量的に把握するため、塗料化の直後から一定時間おきにガラスプレバートにディップ法で塗膜を形成し、目視でムラが認められるまでの時間を塗液寿命として評価した。

また、実際の画像ムラとの対応は市販のプリンタにサンプル OPC を搭載し、ハーフトーン画像をプリントして目視評価で行った。

#### 4.3.1.4. 高温高湿環境での安定性評価

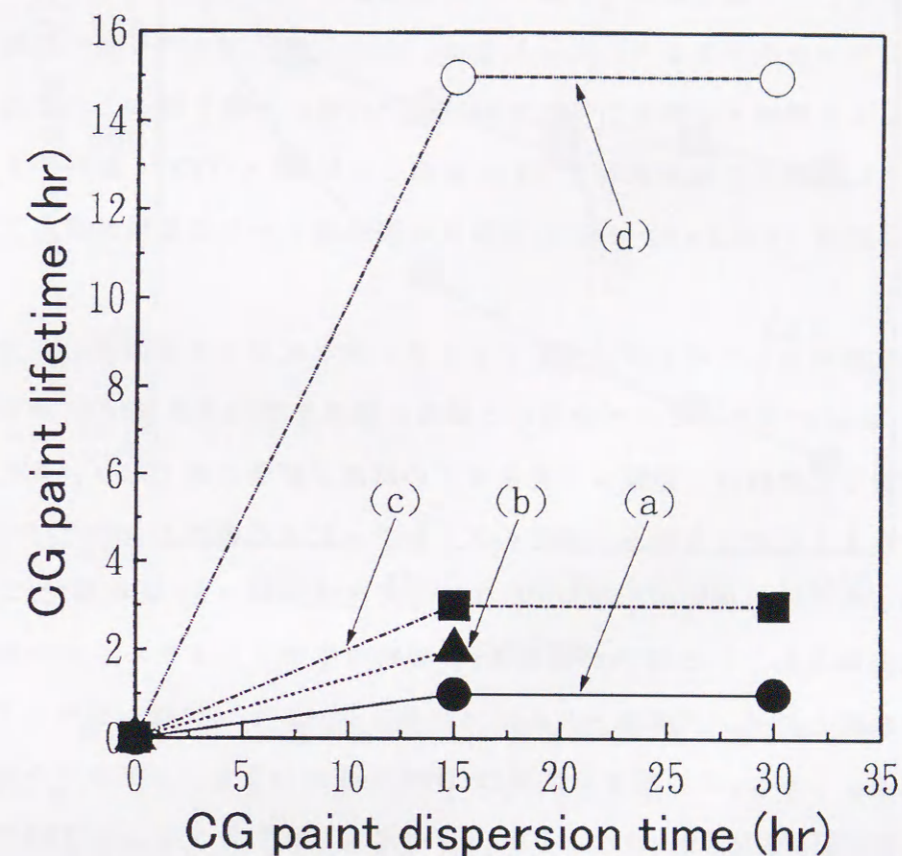
静電特性の安定性評価として、サンプル OPC を H/H 環境（33 $^{\circ}\text{C}$  80%RH）で、コロナ帯電、800(nm)露光、オレンジランプ光除電からなるサイクル試験機を用いて、帯電電位  $V_0$ (V)、露光後電位  $V_L$ (V)の繰り返し安定性を評価した。

画像の安定性評価として、サンプル OPC を H/H 環境（33 $^{\circ}\text{C}$  80%RH）で、市販の LBP に搭載し、連続プリント試験を行って画像の繰り返し安定性を評価した。特にベタ白プリント時のカブリ状画像ノイズは、反射率計（Photovolt 社製 577）を用いて、プリント前の用紙の反射率とベタ白プリントの反射率との差( $\Delta P V$  (%))を測定し定量化した。

#### 4.3.2. 結果と考察

##### 4.3.2.1. 塗膜ムラ（顔料の凝集）の抑制

CGM-A を用い、分散助剤無しで分散メディアに直径 1(mm)のガラスビーズを用いた場合の、分散時間と塗膜ムラ発生までの時間の関係を第 4.3.3 図(a)に示す。



第 4.3.3 図 塗膜ムラ発生までの CG 塗料寿命の分散時間依存性

15時間の分散ではほぼ均一なムラの無い塗膜が得られたが、塗膜ムラ発生までの時間を評価すると、1時間で顕著なムラが発生した。これは市販のプリンタに搭載して出力したハーフトーン画像でも顕著なムラとなって現れた。また分散時間を 30 時間とした場合も、塗膜ムラ発生までの時間に変化は無く、分散時間を長くしても塗膜ムラは抑制されないことがわかった。

一方、分散助剤無しで分散メディアに直径 1(mm)のジルコニアビーズを用いた場合の結果を第 4.3.3 図(b)に、直径 1(mm)のステンレスビーズを用いた場合の結果を第 4.3.3 図(c)に示す。



このようにして作製した塗料では、塗膜ムラ発生までの時間が長くなり、より安定な状態に塗料化出来ているものと考えられる。これはステンレスやジルコニアは、ガラスと比較して比重が大きいため、より大きな煎断力を顔料に与えることができ、その結果  $\alpha$ -TiOPc 顔料をより一次粒子に近い状態にまで分散出来るためと考えられる。

しかしながら、このようにして作製した塗料は、分散塗料化後一定の時間が経過して、塗膜にムラが発生するようになった後は、ウルトラディスペンザーや超音波ホモジナイザーによる攪拌・分散を行っても再びムラの無い塗膜を得ることは出来なかった。このように作製した塗膜試料を SEM 観察した結果、 $\alpha$ -TiOPc 顔料の 1 次粒子は粒状かつ小粒径 ( $<0.1 \mu\text{m}$ ) であり、分散後時間経過とともに凝集が進んでいる様子が観察された。

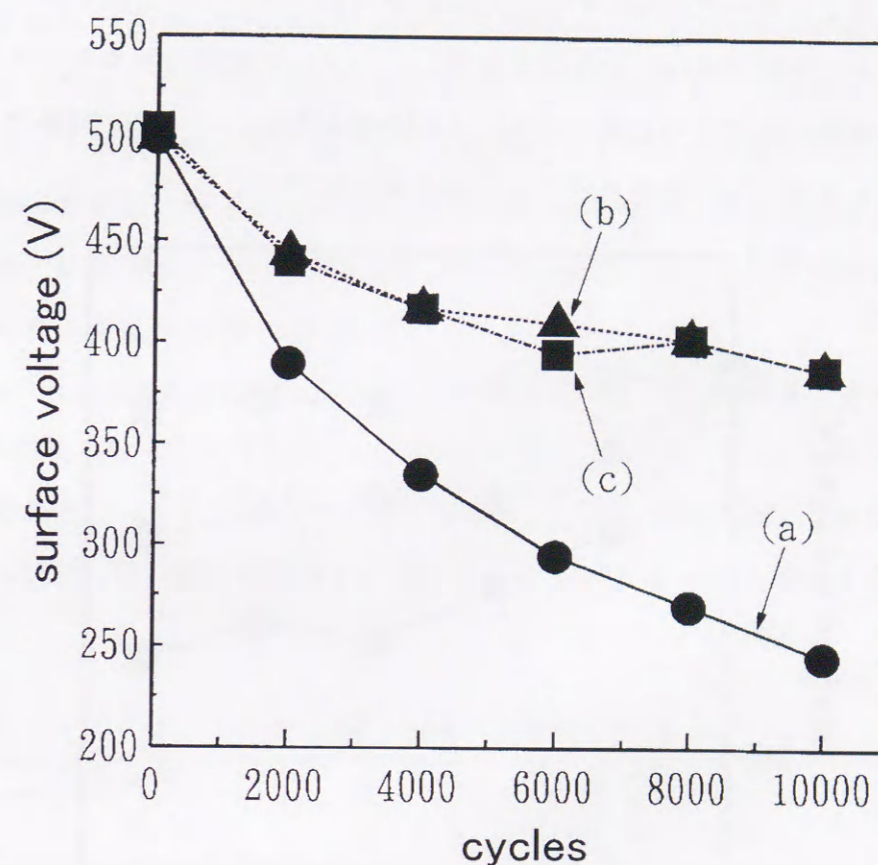
他方、分散助剤としてポリジメチルシロキサン疎水化シリカを添加し、分散メディアに直径 1(mm) のガラスビーズを用いた場合の結果を第 4.3.3 図(d)に示す。このようにして作製した塗料は、塗膜ムラ発生までの時間が顕著に長くなり、また塗膜にムラが発生するようになった後も、通常のスターラーによる攪拌を行うだけでムラの無い塗膜を得ることが出来た。このように作製した塗膜試料の SEM 観察では、顔料の凝集が大幅に抑制されている様子が観察され、塗料中でポリジメチルシロキサン疎水化シリカが、顔料とバインダ樹脂とともにフロキュレーション状態を形成しているものと考えられる。しかし、この顕著な効果は、DDCS 疎水シリカ (エアロジル(株)製エアロジル R972,R974) や HMDS 疎水シリカ (キャボット(株)製キャボシル TS530) などの他の気相合成シリカでは認められず、ポリジメチルシロキサンオイル(東芝シリコーン(株)製 TSF451) では同様の効果が認められることから、シリカ表面のポリジメチルシロキサン鎖がフロキュレーションの形成に役割を果たしているものと考えられる。

#### 4.3.2.2.高温高湿環境での安定性向上

##### 4.3.2.2.1.帯電電圧の繰り返し安定性

CGM-A を用いたサンプル OPC を H/H 環境 (33°C80%RH) で繰り返し帯電露光サイクル試験を行った場合の、帯電電圧  $V_0$  の変化を第 4.3.4 図に示す。分散助剤無しで分散メディアにステンレスビーズを用いた場合を(a)、分散助剤無しで分散メディアにガラスビーズを用いた場合を(b)、分散助剤にポリジメチルシロキサン疎水化シリカを

用い分散メディアにガラスビーズを用いた場合を(c)に示す。



第 4.3.4 図 高温高湿環境での帯電電位の繰り返し安定性

- (a)分散助剤:無し、メディア:ステンレスビーズ、(b)分散助剤:無し、メディア:ガラスビーズ、  
(c)分散助剤:ポリジメチルシロキサン疎水化シリカ、メディア:ガラスビーズ

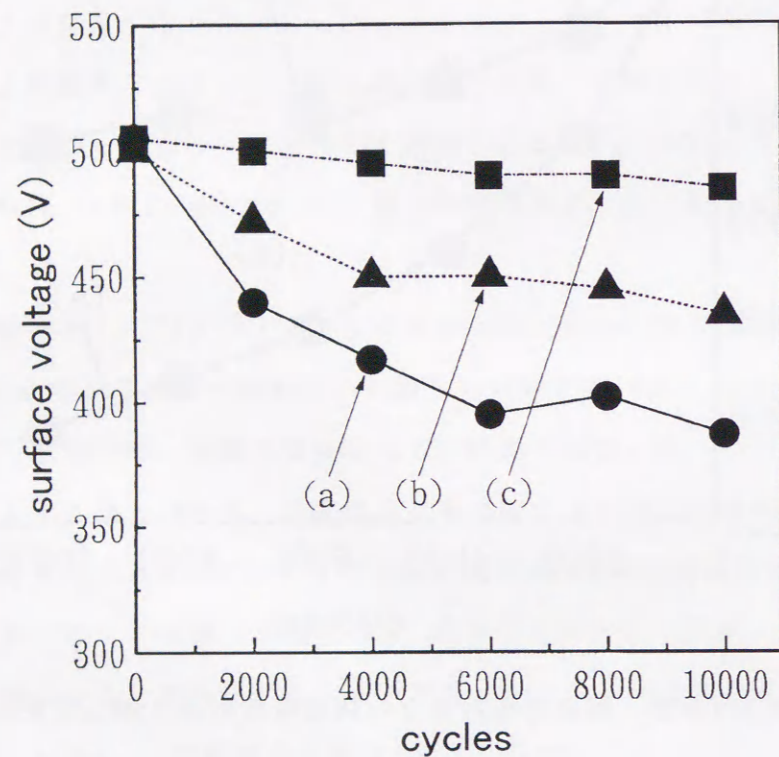
ステンレスビーズを用いて分散した塗料からは元素分析で多量の Fe、Cr が検出された。 $\alpha$ -TiOPc の合成途中においても容器や治具にステンレスを用いると元素分析で Fe、Cr が検出され、帯電安定性が低下する現象が認められることから、これらの不純物が高温高湿環境における帯電電圧の安定性に大きな影響を与えているものと考えられる。

また分散助剤に用いたポリジメチルシロキサン疎水化シリカは、添加量を多くした場合には帯電電圧の低下が認められたが、本実験で用いた 1(wt%) の添加量では帯電電圧の繰り返し安定性に影響無いことが確認できた。

第 4.3.5 図に H/H 環境での帯電電位の繰り返し安定性を CGM とバインダ樹脂を変



えて比較した結果を示す。分散助剤にはポリジメチルシロキサン疎水化シリカ、分散メディアにはガラスビーズを用いた。CGM-A を用い、バインダ樹脂をビニルブチラール樹脂のみとした場合を(a)、CGM-A を用い、バインダ樹脂をビニルブチラール樹脂とメラミン樹脂の混合とした場合を(b)、CGM-B を用い、バインダ樹脂をビニルブチラール樹脂とメラミン樹脂の混合とした場合を(c)に示す。



第 4.3.5 図 高温高湿環境での帯電電位の繰り返し安定性

(a)CGM-A、ビニルブチラール樹脂、(b)CGM-A、ビニルブチラール樹脂+メラミン樹脂、  
(c)CGM-B、ビニルブチラール樹脂+メラミン樹脂

H/H 環境における帯電安定性は、バインダ樹脂を特定のメラミン樹脂で熱硬化させることにより、大幅に改善することが出来た。また CGM-B を用いた場合には、CGM-A と比較して H/H 環境における帯電安定性に優れ、顔料の結晶変換方法を、酸処理+アセトニトリル処理から、乾式ミリング+クロロホルム処理とすることでも大幅に改善することが確認出来た。

#### 4.3.2.2.2.カブリ状ノイズの抑制

CGM-A および CGM-B を用い、バインダ樹脂にビニルブチラール樹脂およびビニルブチラール樹脂とメラミン樹脂を用いたサンプル OPC を、市販のプリンタに搭載し連続プリント試験を行った。特にベタ白画像をプリントした場合のカブリ状ノイズの評価を行った結果を第 4.3.1 表に示す。評価は N/N 環境での初期画像、H/H 環境での初期画像、H/H 環境で 4%標準原稿を連続 1,500 枚プリントした直後の画像について反射率の減少量  $\Delta P V$  (%) を測定した。

CGL のバインダ樹脂の熱硬化を行わない場合には、H/H 環境で初期から  $\Delta P V$  (%) で 1%以上の顕著なカブリ状ノイズが認められ、連続プリントを行なうとさらに悪化する結果となった。一方、バインダ樹脂にメラミン樹脂を加えて熱硬化させた場合には 1%以下の低い値に抑制でき、連続プリントを行なっても増加する事は無かった。

第 4.3.1 表 カブリ状ノイズの CGM・バインダ樹脂依存性

CGM	CGL 組成 バインダ	反射率の減少量 $\Delta P V$ (%)		
		初期 (N/N)	初期 (H/H)	1,500 枚プリント後 (H/H)
CGM-A	ポリビニルブチラール樹脂	0.7	2.5	-
CGM-B	ポリビニルブチラール樹脂 +メラミン樹脂	0.7	1.3	1.7
CGM-A	ポリビニルブチラール樹脂	-	1.0	0.9
CGM-B	ポリビニルブチラール樹脂 +メラミン樹脂	0.3	0.5	0.4

また、いずれのバインダ樹脂を用いた場合でも、CGM-A を用いた場合と比較して CGM-B を用いた場合には高温高湿環境におけるカブリ状ノイズが少なく、上述した帯電電圧の繰り返し安定性の結果と同様に、 $\alpha$ -TiOPc の結晶変換の方法が特性に大きな影響を与えることがわかった。

しかしながら、両顔料の粉末 X線回折スペクトル、IR 吸収はいずれもこれまでに報告されているの  $\alpha$  型 TiOPc 顔料のものと同様であり違いは認められなかった。<sup>16,17</sup>この違いの原因としては、CGM-A の合成工程において、酸処理後の蒸留水による洗浄回数を増やす事によって、若干の改善が認められる事から、硫酸痕などの不純物の影響

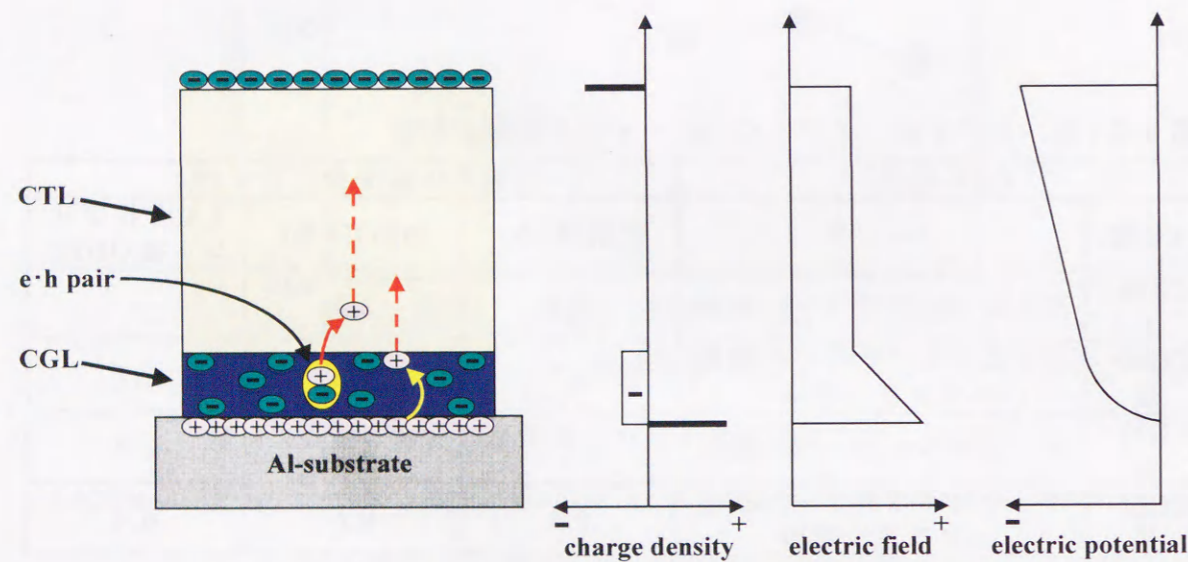


も示唆される。

#### 4.3.2.3. 高温高湿環境での帯電性低下・カブリ発生メカニズム

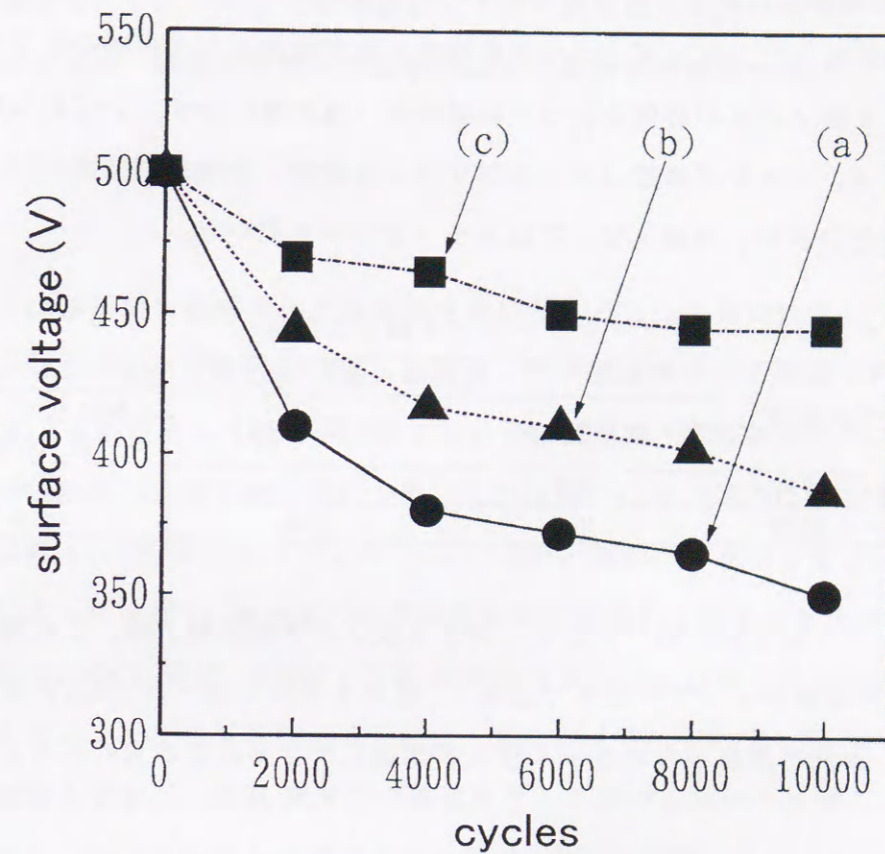
バインダ樹脂の熱硬化と CGM の結晶変換方法の特性に与える影響は、帯電性・感度・暗減衰率・残留電位等の通常の初期静電特性評価では差が認められず、また塗膜ムラの評価でも差は認められなかった。上述のように H/H 環境における帯電電圧の安定性と、カブリ状ノイズの評価でのみ特徴的に認められる現象であった。

これらの帯電性低下およびカブリ発生メカニズムとして、第 4.3.6 図に示すモデルを考えた。 $\alpha$ -TiOPc 分散系の CGL では、顔料の粒径が小さく粒界が多いことから、CGL 中で発生した電子の移動が阻害され、蓄積された空間電荷によって CGL 内部の電界が増大し帯電性が低下するとするメカニズムである。



第 4.3.6 図 帯電性低下・カブリ発生モデル

このモデルを検証するため、CGM とバインダ樹脂の重量比を変えて、H/H 環境で繰り返し帯電露光サイクル試験を行った結果を第 4.3.7 図に示す。CGM/バインダ樹脂重量比=1/1 の場合を(a)、CGM/バインダ樹脂重量比=2/1 の場合を(b)、CGM/バインダ樹脂重量比=5/1 の場合を(c)に示す。いずれも電荷発生物質は CGM-A、バインダ樹脂はビニルブチラール樹脂、分散助剤はポリジメチルシロキサン疎水化シリカ、分散メディアはガラスビーズを用いた。



第 4.3.7 図 高温高湿環境での帯電電位の繰り返し安定性

(a)CGM/バインダ重量比:1/1、(b)2/1、(c)5/1

CGM/バインダ樹脂重量比を大きくすることで、H/H 環境での帯電電位の繰り返し安定性は大きく向上した。これは顔料間のバインダ樹脂が減少し電子の移動が促進されるためと説明できる。また H/H 環境のみでこのような現象が認められること、およびバインダ樹脂を熱硬化させることで現象が抑制できることは、バインダ樹脂が吸湿により膨潤することで説明できる。このようにして繰り返しで帯電電圧が低下したサンプルも、数時間以上放置することで自然に帯電電圧は回復することからも、化学的な材料劣化が原因では無いものと考えられる。

また、導電性支持体上に CGL を塗布する前に、アンダーコートとしてフッ素樹脂(旭硝子(株)製 SCM133)とビニルブチラール樹脂(積水化学工業(株)製 エスレック BL-1)を固形分重量比=1/1 で混合した塗料から浸漬塗工法で成膜した薄膜(膜厚 0.1( $\mu$ m))



を、約 1/2 の面積に形成したサンプル OPC を作製し、市販のプリンタに搭載し連続プリント試験を行った。アンダーコート形成部と非形成部のベタ白画像をプリントした場合のカブリ状ノイズの評価を行った結果を第 4.3.2 表に示す。いずれも電荷発生物質は CGM-A、バインダ樹脂はビニルブチラール樹脂、分散助剤はポリジメチルシロキサン疎水化シリカ、分散メディアはガラスビーズを用いた。

第 4.3.2 表 カブリ状ノイズとアンダーコート層との関係

OPC サンプル構成	反射率の減少量 $\Delta P V$ (%)		
	初期 (N/N)	初期 (H/H)	1,500 枚プリント後 (H/H)
アンダーコート層有り	0.3	1.7	2.0
アンダーコート層無し	0.4	2.5	2.9

アンダーコート層を設けることによりカブリ状ノイズは抑制され、この発生メカニズムは CGL 中の暗キャリアの増加ではなく、先のモデルで述べた CGL 内部の空間電荷によって、導電性基材からのホール注入が増加したことによるものと考えられる。

#### 4.3.3.まとめ

CGM に  $\alpha$ -TiOPc を用いた OPC を試作し、CGL の塗膜ムラと、H/H 環境での静電特性と画像特性を評価した。

分散助剤としてポリジメチルシロキサン疎水化シリカを 1(wt%) 添加することで、静電特性に影響を与えることなく塗膜ムラを抑制することが出来た。

バインダ樹脂をビニルブチラール樹脂とメラミン樹脂からなる熱硬化タイプとすることで、塗膜ムラの抑制に影響を与えることなく、高温高湿環境での繰り返しによる帯電電圧の低下とカブリ状の画像ノイズを抑制することが出来た。また、CGM の結晶変換方法を酸処理+アセトニトリル処理から、乾式ミリング+クロロホルム処理とすることで大幅に改善することが出来た。

これらの帯電性低下およびカブリ発生メカニズムとして、 $\alpha$ -TiOPc 分散系の CGL では、顔料の粒径が小さく粒界が多いことから、CGL 中で発生した電子の移動が阻害され、蓄積された空間電荷によって CGL 内部の電界が増大して帯電性が低下

し、また基板からのホール注入も増加してカブリ状画像ノイズになるとするモデルを提案し、材料組成・層構成を変えた実験を通じて妥当性を検証した。

#### 4.4.結論

第 4 章では積層型有機感光体の電荷発生層に関する 2 つの検討内容について述べた。セッション 4.2.では、CTL 上に CGL を形成した逆積層構成の正帯電 OPC において、H/H 環境下で連続使用した場合の課題であった減感現象（露光後電位  $V_L$  の上昇現象）について原因解明と対策の検討を行った。その結果、 $V_L$  の上昇は、単なる光量子効率の低下ではなく、CGM として用いている  $\tau$ -H<sub>2</sub>Pc 顔料が、水分とオゾンの関与した材料劣化によって変質し、キャリアの再結合確率が増加して発生するものと結論した。また本劣化の、OCL 膜厚、CGM、CGL 乾燥温度依存性から得られた知見より、主として CGM のオゾン劣化を抑制する目的で、酸化防止剤 (DPPD) を 2(wt%) CGL に添加する対策を実施し、H/H 環境下で連続使用した場合であっても全く  $V_L$  に変化の認められない、極めて安定な逆積層型の正帯電 OPC を実現できることを実証した。

セッション 4.3.では CGL 上に CTL を形成する通常の積層型負帯電 OPC において、高感度で安定なデジタル感光体用の CGM として検討されている  $\alpha$ -TiOPc の、CG 塗料としての分散安定性と、OPC としての静電特性について検討した。具体的には、CGM として  $\alpha$ -TiOPc 顔料を用いた場合の課題であった CGL の塗膜ムラと、H/H 環境で繰り返し使用した時の帯電電位低下、カブリ状画像ノイズ増加について検討した。その結果、CGM の分散助剤としてポリジメチルシロキサン疎水化シリカを 1(wt%) 添加することで、静電特性に影響を与えることなく CG 塗膜ムラを抑制することが出来ることを見出した。また、バインダ樹脂をビニルブチラール樹脂とメラミン樹脂からなる熱硬化タイプとすることで、塗膜ムラの抑制に影響を与えることなく、H/H 環境での繰り返しによる帯電電圧の低下とカブリ状の画像ノイズを抑制することが出来ることを示した。また、CGM の結晶変換方法を酸処理+アセトニトリル処理から、乾式ミリング+クロロホルム処理とすることで大幅に改善することが出来た。

これらの帯電性低下およびカブリ発生は、 $\alpha$ -TiOPc 分散系の CGL では、顔料の粒径が小さく粒界が多いことから、CGL 中で発生した電子の移動が阻害され、蓄積され



た空間電荷によって CGL 内部の電界が増大して帯電性が低下し、また基板からのホール注入が増加してカブリ状画像ノイズになるものと結論した。

#### 第 4 章の参考文献

- 1) 村上嘉信:「電子写真用感光材料」 in 「光機能材料」, 高分子学会編, 共立出版(株), 310-349(1991).
- 2) 大塚重徳、臨護:「高感度 OPC」, 電子写真学会誌, 31(2),149(1992).
- 3) 宮崎元:「デジタル作像技術 -感光体-」, 電子写真学会誌, 32(3), 282(1993).
- 4) I.Ogawa, K.Mito and S.Otsuka : Japan Hardcopy '88, 66(1988).
- 5) T.Nakazawa, N.Muto and M.Tsutsumi : Japan Hardcopy '88, 70(1988).
- 6) N.Chanh Khe, S.Yokota and K.Takahashi : Photogra. Sci. & eng., 28, 191(1984).
- 7) 江藤嘉彦、工藤浩一、玉城喜代志、武居良明:電子写真学会第 59 回研究討論会, 184(1987).
- 8) K.Yamamoto, R.Igarashi, I.Takegawa and F.Ojima : SPSE The 2nd International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, Advance Printing of Paper Summaries, 115(1986).
- 9) 中谷要、吉田武史、花谷靖之、池田利光:電子写真学会 第 64 回研究討論会, 54(1989).
- 10) 山崎憲明:「電子写真のコロナ放電装置の課題」, 静電気学会誌, 12(6), 418(1988).
- 11) 高野、松尾、上田、九門:Japan Hardcopy '90Fall
- 12) 高野繁正、澤田学、熊野勇夫:公開特許公報, 特開昭 58-183757 号(1983).
- 13) S.Takano,T.Enokida,A.Kakuta,Y.Mori : Chem.Lett., 2037(1984).
- 14) A.Kinoshita, K.Watanabe, N.Hirise, A.Imai and S.Ikeuchi : Proceedings of Japan Hardcopy'89 SEPJ, 103(1989).
- 15) K.Daimon, K.Nukada, Y.Sakaguchi and R.Igarashi : J.Imaging Sci. Technol., 40(3), 249(1996).
- 16) 大阿久憲一、中野弘、河原達郎、横田三郎、竹之内修、相沢政男:電子写真学会誌, 25(3), 258(1986).
- 17) S.Takano, Y.Mimura, N.Matsui, K.Utsugi, T.Goto, Tani, K.Tateishi and N.Ohde : J. Imaging Technol., 17(2), 46(1991).
- 18) 佐藤徹哉、小林つむぎ、九門明、久田均:「有機感光体における絶縁性表面保護層の静電特性に与える影響(I)」, 第 37 回応用物理学会関係連合講演会, 30a-P-2(1990).
- 19) 佐藤徹哉、縄間潤一、新々江龍一、九門明、久田均、村上嘉信:「積層型正帯電有機感



光体用表面保護層の開発」, Japan Hardcopy '91 講演予稿集, 185(1991).

20) 小林つむぎ、村上嘉信、佐藤徹哉、前田正寿、久田均: 公開特許公報, 特開平 8-134372 号(1996).

#### 第 4 章の研究成果に関する発表

##### 論文

- ・ 佐藤徹哉、村上嘉信、尾登つむぎ、久田均: 「 $\alpha$ 型オキソチタニウムフタロシアニン顔料を用いた電子写真感光体の顔料分散性と静電特性の作成条件依存性」, 日本画像学会誌, 37(4), 535(1998).

##### 口頭発表

- ・ 縄間潤一、佐藤徹哉、久田均、小林正樹: 「積層型正帯電有機感光体における連続使用時の減感現象」, Japan Hardcopy '91 Fall 講演予稿集, 80(1991).

##### 特許

- ・ 佐藤徹哉、久田均、村上嘉信、小林つむぎ、前田正寿: 「積層型電子写真感光体および電荷発生層用塗料」, 登録特許公報, 日本国特許第 2956405 号(1999.7.23 登録)
- ・ 佐藤徹哉、久田均、村上嘉信、小林つむぎ、前田正寿: 「積層型電子写真感光体および電荷発生層用塗料」, 登録特許公報, 日本国特許第 3063439 号(2000.5.12 登録)
- ・ 佐藤徹哉、久田均、村上嘉信、前田正寿: 「積層型電子写真感光体および電荷発生層用塗料」, 公開特許公報, 特開平 06-208230 号(1994).
- ・ 佐藤徹哉、久田均、村上嘉信、前田正寿: 「積層型電子写真感光体とその製造方法」, 公開特許公報, 特開平 07-295247 号(1995).
- ・ 前田正寿、久田均、村上嘉信、佐藤徹哉、小林つむぎ: 「電荷発生層用塗料、それを用いた電子写真用感光体及び電子写真用感光体の製造方法」, 公開特許公報, 特開平 8-160643 号(1996).
- ・ 小林つむぎ、村上嘉信、佐藤徹哉、前田正寿、久田均: 「オキソチタニウムフタロシアニン結晶の製造方法および電子写真用感光体」, 公開特許公報, 特開平 8-134372 号(1996).

## 第 5 章 電子写真用有機感光体の電荷輸送層に関する研究

### 5.1. 序論

第 5 章では、近年電子写真感光体として最も一般的に用いられている OPC の CTL の乾燥条件検討を通して得た高機能化の知見について述べる。

近年、最も広く用いられている OPC は、導電性基材上に、CGL、CTL を積層した構成の負帯電型 OPC である。<sup>1-3)</sup> 一般に CGL は CGM のバインダー樹脂への分散膜、CTL は CTM のバインダー樹脂への固溶膜であり、いずれも溶剤にバインダー樹脂とともに分散または溶解させた塗料から浸漬塗工法 (ディップ法) で成膜することができる。<sup>2,3)</sup> このため通常 OPC は多数本一度に成膜できるなど、量産性に優れ、低コストであることが大きな特徴となっている。<sup>4,5)</sup> CGM としては近赤外で高い光電変換効率を有し、且つ分散塗料化が容易な  $\tau$  型無金属フタロシアニン ( $\tau$ -H<sub>2</sub>Pc)<sup>6,7)</sup> や、第 4 章で詳しく述べた  $\alpha$  型オキソチタニウムフタロシアニン ( $\alpha$ -TiOPc)<sup>8,9)</sup> などの顔料が、バインダー樹脂の溶解した塗料中に分散されて用いられる。一方、CTM としては正孔移動度が高く、且つ帯電性能にも優れたテトラフェニルプタジエン誘導体<sup>10,11)</sup> などの正孔輸送性分子がバインダー樹脂とともに溶剤に溶解された塗料として用いられる。一般に CTL は、ディップ法で塗工した後、加熱乾燥で脱溶剤を行って成膜するが、CTM のバインダー樹脂への固溶性が十分でないと、CTM が結晶として析出したり、CTL 表面に『クラック (crack)』と呼ばれる微小な割れが発生することがある。クラックは指紋の付着などの外因により発生することもあるが、CTM 分子として比較的平面性の高いテトラフェニルプタジエン誘導体 (1,1-bis(p-diethylaminophenyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadiene) を用いた場合には、自然に発生することも少なく無く課題となっていた。<sup>12)</sup>

第 5 章では、CTL 成膜工程に必須の工程である加熱乾燥 (脱溶剤) 工程後の冷却速度に注目し、固溶性に優れたクラック発生のない CTL 成膜について検討した結果について述べる。

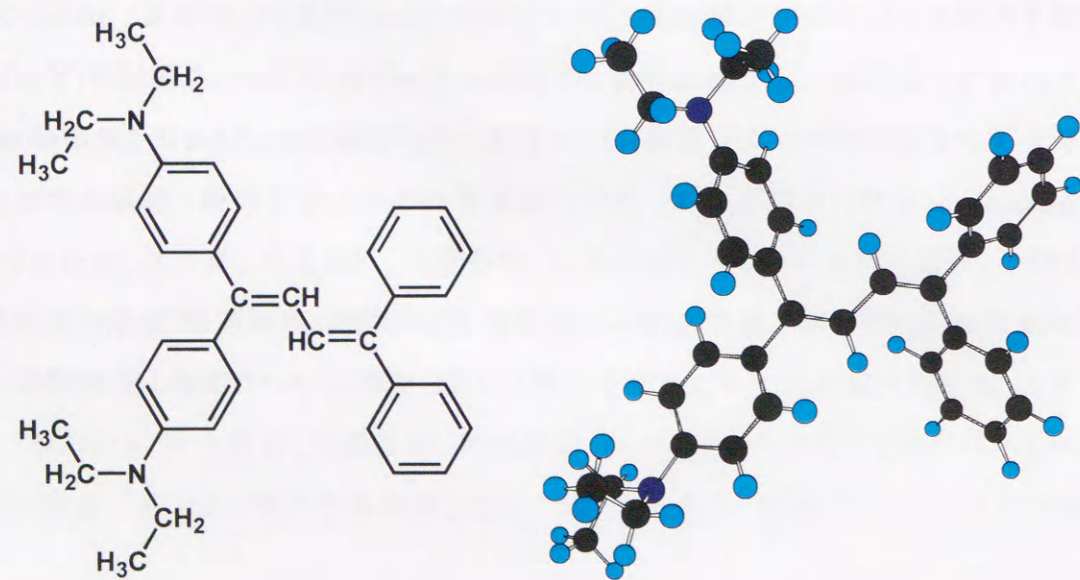


## 5.2. 実験

### 5.2.1. 有機感光体サンプルの作製

試作した OPC の組成および作製条件を次に述べる。導電性基材として外径 30(mm)、長さ 301(mm)の円筒形アルミニウム製引き抜き管に表面アルマイト処理を行ったもの(昭和アルミ(株)製)を用いた。CGLは市販の $\epsilon$ 型無金属フタロシアニン顔料(東洋インキ製造(株)製 Liophoton TPH-278)/フルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体(旭硝子(株)製ルミフロン LF916YB)/ビニルブチラール樹脂(積水化学工業(株)製エスレック BL-1)/2-ブタノールを、重量比 6/3/1/240 で混合し超音波ホモジナイザーで分散塗料化した塗料を用いて、ディップ法で膜厚約 0.13( $\mu\text{m}$ )に成膜した。CTLはCGLを自然乾燥させた後、CTMをバインダ樹脂とともに溶解した塗料を用いてディップ法で膜厚約 25( $\mu\text{m}$ )に成膜した。CTMは第 5.2.1 図に示すテトラフェニルブタジエン誘導体(株アナン製 T405、1,1-bis(p-diethylaminophenyl)-4,4-diphenyl-1,3-butadiene)を用い、バインダ樹脂はビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製ユーピロン Z300)を用い、塗料化溶剤はジクロロメタンを用いて、固形分濃度 27(wt%)の塗料を作製した。CTLは塗工後約 5 分間の自然乾燥の後、脱溶剤を目的として 120 $^{\circ}\text{C}$ の加熱処理を行った後冷却した。

サンプル OPC の試作は、加熱処理時間、CTM/バインダ樹脂重量比、冷却速度を変えて行った。



第 5.2.1 図 テトラフェニルブタジエン誘導体

### 5.2.2. クラックの評価

クラックの評価は、クラックの発生し易さを定量的に把握するため、溶剤に浸漬することによる加速クラック評価を行った。試作したサンプル OPC を 1-ブタノール中に浸漬し、目視評価で CTL にクラックが発生するまでの時間を計測して、長時間経過してもクラックが発生しない OPC は、通常の使用状態においてもクラックが発生し難いものと考えた。また、実際のクラック発生との対応は市販のプリンタにサンプル OPC を搭載し、ベタ白画像をプリントし目視評価で行った。

### 5.2.3. 電荷輸送層膜物性および表面物性の評価

CTL の物性評価として、膜の押し込み硬度、ダイヤモンド引っかけ後の傷深さ、動的粘弾性特性、表面の光電子放出を測定した。膜の押し込み硬度はダイナミック微小硬度計(島津製作所(株)製 DUH-200)で測定し、ダイヤモンド引っかけ後の傷深さは先端直径 50( $\mu\text{m}$ )のダイヤモンド針に加重し OPC 表面を引っかけた時の傷深さを測定し、動的粘弾性特性は自動動的粘弾性測定器(株東洋ポールドウィン製 DDV-III-EA)で測定した。膜表面の光電子放出は大気下紫外線光電子分光装置(理研計器(株)製 AC-1)を用い、測定範囲 4.8~5.8(eV)、光量 50(nW/cm<sup>2</sup>)で測定した。

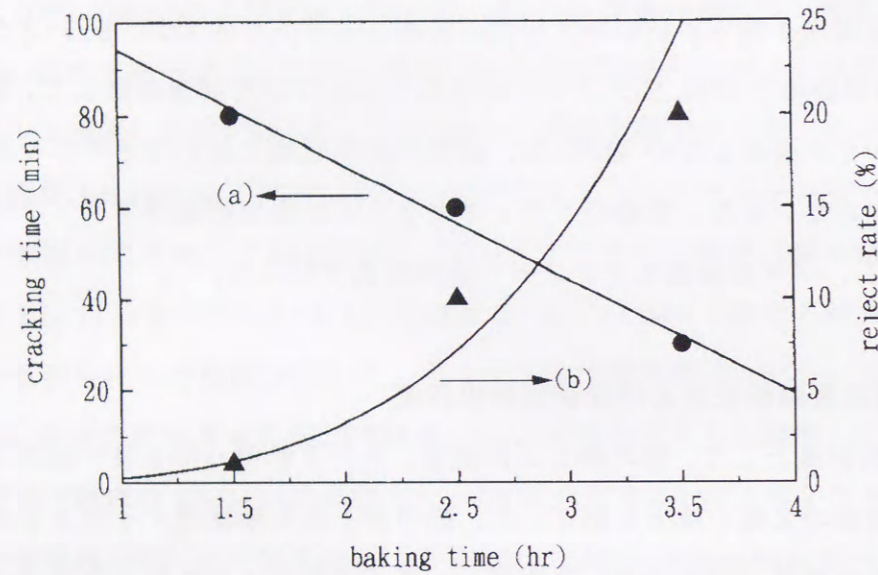
## 5.3. 結果と考察

### 5.3.1. 電荷輸送層クラックの有機感光体作製条件依存性

標準的な CTL 組成として、CTM/バインダ樹脂重量比=45/55 とし、脱溶剤のために行った加熱処理時間を 1.5、2.5、3.5 時間として、自然冷却後にクラック評価を行った。溶剤浸漬によるクラック発生までの時間を第 5.3.1 図(a)に示す。加熱処理時間が長いほど、クラック発生までの時間は短い結果となった。一方、自然冷却後 1 日経過後に画像評価によるクラック評価を行った。クラック不良率の加熱処理時間依存性を第 5.3.1 図(b)に示す。ここで不良率(%)は、サンプル OPC ドラム 100 本当たりの、プリント画像の目視評価でクラックに起因する画像ノイズが認められた本数である。第 5.3.1 図の結果から、加熱処理時間が長いほどクラックの発生率は高く、溶剤浸漬によるクラック発生の傾向と一致することがわかった。加熱処理時間が短い場合にクラック発生が少ないのは、ガスクロマトグラフで多量の溶剤が検出されること、

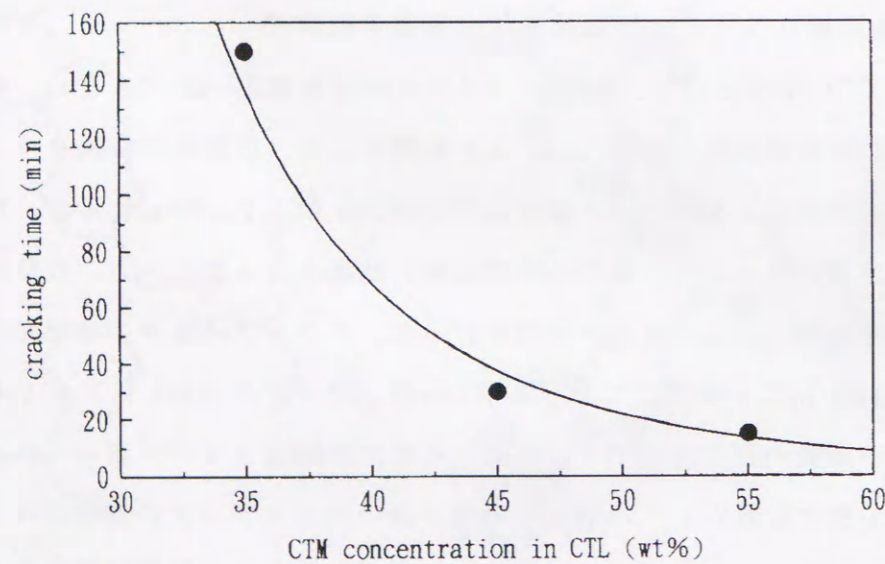


繰り返しプリント時に黒点ノイズの増加が認められることから、脱溶剤が十分に行われていないためと考えた。



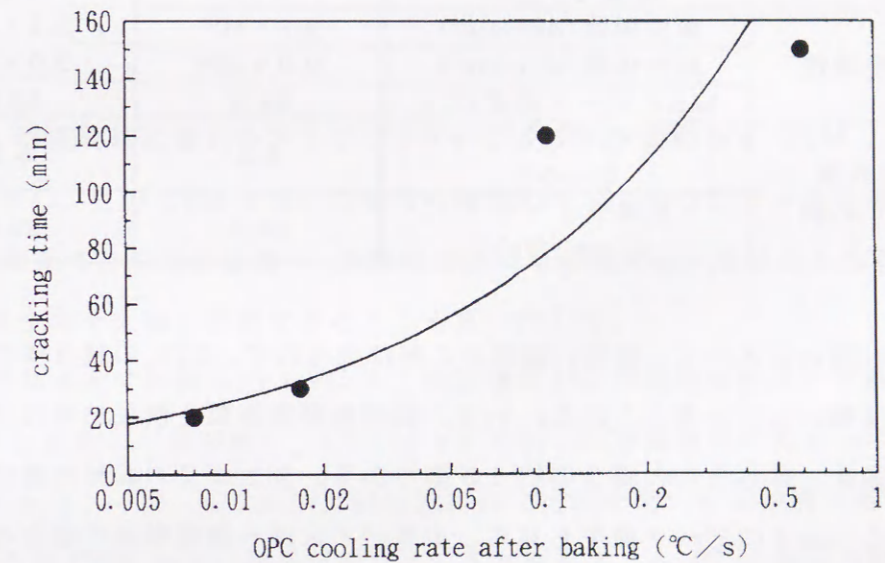
第 5.3.1 図 CTL クラックの CTL 乾燥時間依存性

CTM/バインダ樹脂重量比と溶剤浸漬によるクラック発生までの時間の関係を第 5.3.2 図に示す。CTM の割合が少ないほどクラックは発生し難い傾向が見られたが、その影響は比較的小さく、CTM/バインダ樹脂重量比を 35%とした場合でも、クラックの発生を無くすることは出来なかった。



第 5.3.2 図 CTL クラックの CTM 濃度依存性

加熱処理後の冷却速度と溶剤浸漬によるクラック発生までの時間の関係を第 5.3.3 図に示す。冷却速度は熱容量の大きなオープンの中でそのまま徐々に自然冷却させた場合から、取り出して送風機で強制的に風冷した場合まで 4 種類の冷却速度の場合を示した。冷却時の温度変化は OPC ドラムに熱電対を取り付け測定したが、第 5.3.3 図では CTL のガラス転移温度である 65°C 付近での冷却勾配を冷却速度として示した。ここで、室内に自然放置して冷却した場合が 0.017(°C/s)、オープン中で徐々に冷却した場合が 0.008(°C/s)、送風機で強制的に冷却した場合が 0.100(°C/s)および 0.600(°C/s)である。この結果から冷却勾配が大きいほど、溶剤浸漬によるクラック発生までの時間が長くなることがわかった。



第 5.3.3 図 CTL クラックの乾燥後冷却速度依存性

さらに冷却速度を速くした場合の実験として、加熱処理後の OPC ドラムを直ちに純水中に浸漬することで冷却した。室温の通常のイオン交換水に浸漬し、冷却速度は 30.0(°C/s)であった。このようにして得たサンプルは、溶剤浸漬によるクラック発生までの時間が顕著に増大し、2 ヶ月間以上溶剤に浸漬してもクラックは発生しなかった。

またこの純水で冷却した場合には、通常の保管状態または使用状態では、実機での画像評価においてもクラックの発生は無く、この冷却条件によってクラックの発生率を大幅に改善できた。<sup>12)</sup>



### 5.3.2.冷却速度の電荷輸送層物性に与える影響

冷却勾配 0.017(°C/s)で自然冷却した CTL と、30.0(°C/s)で純水で強制冷却した CTL の、押し込み硬度、ダイヤ針引っかき後の傷深さ、動的粘弾性特性、紫外線光電子放出の測定結果を第 5.3.1 表に示す。

第 5.3.1 表 乾燥後冷却速度による CTL 物性比較

冷却方法		自然空冷	強制水冷
冷却速度		0.017(°C/s)	30.0(°C/s)
ダイナミック硬度 DH(kg/mm <sup>2</sup> )		18.0	18.0
ダイヤ針スクラッチ試験での傷深さ(μm)	荷重 50(g)時	2.8	3.0
	荷重 30(g)時	1.2	1.2
	荷重 10(g)時	0.15	0.18
動的粘弾性特性	弾性係数(dyn/cm <sup>2</sup> )	2.2×10 <sup>9</sup>	3.2×10 <sup>9</sup>
	粘性係数(dyn/cm <sup>2</sup> )	6.0×10 <sup>8</sup>	9.0×10 <sup>8</sup>
	tan δ ピーク温度(°C)	64.4	68.9
大気下紫外線光電子分光試験	イオン化ポテンシャル Ip(eV)	5.2	5.2
	光電子イールド η(cps <sup>-0.5</sup> /eV)	64.5	25.6

冷却速度の違いによって、硬度、傷深さに差は見られず、CTL の膜自体の機械的な強度に変化は無いものと考えられる。一方、動的粘弾性係数と損失粘弾性係数は急速に冷却した場合、自然冷却の場合の約 1.5 倍であり、またガラス転移温度に対応すると考えられる tan δ のピーク温度も高く、よりバインダー樹脂単体の場合の膜の物性値に近い値を示した。これは自然冷却を行った場合には、CTM 分子が完全に孤立状態でバインダー樹脂中に分散されておらず、いくつかの分子どうしが会合状態で存在することによって、膜がより可塑化されているためと考えられる。

また、紫外線光電子放出の測定では、自然冷却を行った CTL の場合、急速に冷却した場合の 2 倍以上の高い光電子放出イールドを示した。一般に、光電子放出イールドは、CTL 表面近傍の CTM 含有量に相関した値が得られるものと考えられ、CTL 中の CTM/バインダー樹脂重量比を大きくするに従って大きくなり、本実験で用いた条件では、バインダー樹脂のみでは 1 以下、CTM のみでは 80 程度の値となる。この結果は、自然冷却を行った CTL の場合、急速に冷却した場合と比較して、CTL の表面近傍での CTM 濃度が高くなっていることを意味する。

これらの結果から、急速に冷却した CTL と比較すると、自然冷却した CTL は、膜内で CTM 分子どうしが会合状態にあり、且つ表面にも CTM 分子が偏析した状態となっていて、クラックが発生しやすいものと考えられる。しかし、これらの冷却速度の違いにより OPC の静電特性には全く影響を与えないことから、CTL 表面への CTM の偏析は極表面のみの現象で、膜中の CTM 濃度には変化が無いものと考えられる。

また、これらの考えをさらに裏付ける結果として、高濃度のオゾン雰囲気下に OPC を暴露した場合の、画像ボケ現象が、急速に冷却した OPC では発生し難いことも確認された。

### 5.4.結論

耐光性、静電特性に優れるテトラフェニルブタジエン誘導体を CTM として用いた OPC を試作し、この CTM を用いた場合の課題の一つであるクラックの発生率と、加熱乾燥・冷却条件との関係を調べ、加熱処理後の冷却速度を一定以上とすることで、クラックの発生率を大幅に改善できることを見出した。

この高冷却速度で作製した OPC の、機械強度および静電特性は、自然冷却で作製した OPC と比較して差が無く、CTL はマクロ的には冷却速度が変わっても変化しないと考えられる。一方、ミクロ的には自然冷却で比較的低い冷却速度で作製した OPC は、CTL 中で CTM 分子の偏析が起こり、また極表面にも CTM 分子が偏析し、クラックの原因になるものと結論した。



## 第5章の参考文献

- 1)村上嘉信:「電子写真用感光材料」 in 「光機能材料」, 高分子学会編, 共立出版(株), 310-349(1991).
- 2)大塚重徳、臨護:「高感度 OPC」, 電子写真学会誌, 31(2),149(1992).
- 3)宮崎元:「デジタル作像技術 -感光体-」, 電子写真学会誌, 32(3), 282(1993).
- 4)相沢政男:「OPC 感光体の生産技術」, 電子写真学会誌, 28(2), 186(1989).
- 5)矢敷雄一:電子写真学会誌, 35(1), 33(1996).
- 6)高野繁正、澤田学、熊野勇夫:公開特許公報, 特開昭 58-183757 号(1983).
- 7)S.Takano,T.Enokida,A.Kakuta,Y.Mori: Chem.Lett., 2037(1984).
- 8)大阿久憲一、中野弘、河原達郎、横田三郎、竹之内修、相沢政男: 電子写真学会誌, 25(3), 258(1986).
- 9)S.Takano, Y.Mimura, N.Matsui, K.Utsugi, T.Goto, Tani, K.Tateishi and N.Ohde: J. Imaging Technol., 17(2), 46(1991).
- 10)萩原利光 鶴田治樹:特開昭 62-287257.(高砂香料工業(株))
- 11)松嶋義正、杉山弘、萩原利光:Japan Hardcopy '94 論文集, 197(1994).
- 12)佐藤徹哉、久田均、前田正寿、村上嘉信、小林つむぎ:「積層型電子写真感光体および電子写真感光体製造方法および画像形成方法」, 公開特許公報, 特開平 07-244387 号 (1995).

## 第5章の研究成果に関する発表

### 論文

- ・佐藤徹哉、新江龍一:「有機感光体の作製時における加熱乾燥後の冷却速度の CTL クラックに与える影響」, 電子写真学会誌, 36(2), 70(1997).

### 特許

- ・佐藤徹哉、久田均、前田正寿、村上嘉信、小林つむぎ:「積層型電子写真感光体および電子写真感光体製造方法および画像形成方法」, 公開特許公報, 特開平 07-244387 号 (1995). 平 10.11.19 審査請求

## 第6章 結論

### 6.1.本論文の総括

本論文では、本研究の開始時点において電子写真感光体の主流になりつつあった OPC<sup>1-3)</sup> の高機能化を目的として、各層の材料組成の検討を行った結果について述べた。特に OPC の高感度化とともに次第にプリント速度 10~40 枚/分程度の中速機にまでその使用範囲が広がってきたことと、小型プリンタにおいて小口径の OPC が採用され 1 枚のプリント当たりのサイクル数が増えたこと、地球環境保護の観点からも産業廃棄物の減少が求められていることから<sup>4)</sup>、これまで以上の長寿命化が期待されていた。

これに対して第2章では、OPC の生産工程に最も容易に適合させることが可能と考えられる塗布型の OCL による長寿命化について述べた。一般に OPC は電子写真プロセス中で機械的に磨耗して膜厚が減少して十分な帯電性が得られなくなったり、表面傷に対応して帯電性が低下することによる画像ノイズが原因で寿命を迎えるため、機械的な保護特性が OCL に要求される第一の機能となる。本研究においてもまず第1にこの機械的保護特性について述べた。一方、表面を少しずつ削りながら使用する一般の OPC と比較して、このような OCL を設けた OPC では、OCL 表面へのトナーの固着(トナーフィルミング)や、紙成分イオンの吸着による解像度低下(画像ボケ)などが発生しやすい課題があった。本研究ではこれらの課題について、主として材料組成の検討を通して改善を行った。具体的にはそれぞれの課題現象について、OCL 膜物性依存性を明らかにすることによって、その現象の発生メカニズムを予測し、解決方法を見出した。

OCL の機械的保護特性に関しては、ウレタン/シリコン系材料からなる種々の組成の塗布型 OCL の機械的特性を、膜寿命とトナーフィルミングの観点から検討し、以下の結論を得た。<sup>5-7)</sup>

- (1) OCL 膜寿命は摩耗でなく、割れ・はがれによって決まる。
- (2) OCL の割れ・はがれに至るまでの機械的膜寿命は OCL 膜厚とともに指数関数的に向上し、主として繰り返し摩擦による内部応力に対する樹脂強度が膜寿命を決めている。



(3) トナーフィルミングを起こさないためには、凝着切断の摩擦摩耗プロセスにおいて、表面にしわが寄るといった形のエネルギー緩和が起こらないだけの十分な硬化と、摩擦係数が小さいことが必要。

従来、機械的な摩擦磨耗や割れ・はがれ、トナーフィルミング等の現象を膜物性と関連付けて報告された例はほとんど無かったが、本研究の発表<sup>5,7)</sup>以降、プラズマ CVD 法で成膜したアモルファスカーボン保護層の機械的寿命<sup>8)</sup>や、三セレン化砒素感光体のトナーフィルミング現象<sup>9)</sup>などの分野においても、本検討結果を引用した検討が相次いで報告された。

また一般に「画像ボケ」あるいは「画像流れ (image blurring)」と呼ばれる解像度低下現象について、OCL の抵抗低下によって OPC 表面抵抗が低下し、表面電荷が移動することによる静電潜像の変化であるとするモデルを提案し、計算機シミュレーションと OCL 抵抗率の実測によりモデルの妥当性を実証した。通常の電子写真プロセスで OPC を用いる場合に、解像度低下現象が発生しないために必要な表面抵抗  $R_{\square}=1 \times 10^{15}(\Omega/\square)$  をはじめて計算機シミュレーションにより導き、OCL 抵抗率の実測値と一致することを確認し実証した。また OCL 抵抗率低下の主要因が、プリント用紙中に含まれる  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  などの紙成分イオンの、OCL 内に摩擦係数改善の目的で含有するシリカ表面への吸着であることを見出し、ジメチルジクロルシランで疎水化したシリカを用いることにより解像度低下を抑制できることを述べた。<sup>10)</sup> この知見は電子写真用 OPC に係る主要技術について書かれた成書 (P.M.Borsenberger and D.S.Weiss, "Organic Photoreceptors for Xerography") にも紹介された他<sup>11)</sup>、電子写真学会誌の計算機シミュレーション特集号にも解説を執筆した。<sup>12)</sup> また、その後宮坂らによって報告された感光体上の静電潜像の実測結果<sup>13)</sup> およびその時間変化<sup>14)</sup> ともよく一致することが確認された。

また塗布型 OCL には、電子写真プロセス中で主帯電器あるいは転写帯電器として用いられる負コロナ放電に対する耐久性も求められる。本塗布型 OCL を有する OPC は、H/H 環境で長時間通気することなく負コロナ放電に暴露されると、上述の紙成分イオン吸着の場合と同様に解像度低下現象が認められた。本塗布型 OCL は、H/H 環境で負コロナ放電により発生したオゾン等の中性活性種に暴露されることにより、OCL 表面近傍部でウレタンが酸化され水分子との吸着エネルギーが増加し、水分子が

より多く吸着されることにより表面抵抗が低下することを述べた。この劣化は OPC と負コロナ帯電器間を通気し、オゾン等の中性活性種を低濃度に抑えることにより、帯電性に影響を与えることなく防止できることを確認した。<sup>15)</sup>

また本塗布型 OCL には、H/H 環境下での連続プリント時に複写用紙に填料として用いられているタルクが OCL 表面に付着し、プリント画像の解像度低下を引き起こす課題が認められた。この課題解決のために、OCL 材料組成と OCL 表面物性との関連に基づいて検討し、

(1) OCL 組成にドナー油性染料を添加することにより、H/H 環境における OCL 表面抵抗の低下を抑制できるが、プリント画像の解像度低下に対する改善効果は小さい。

(2) OCL 組成にフッ素系グラフトポリマーを添加することにより、OCL の表面物性は高撥水性、低摩擦係数となり耐タルク付着性も向上し、低表面自由エネルギーが実現でき、これによってプリント画像の解像度低下を大幅に抑制できる。

ということを見出した。<sup>16)</sup> さらに OCL の低表面自由エネルギー化を進めた組成として、OCL 組成中に含まれるシリカとして HMDS 疎水シリカを用いることで、顕著な高撥水性・低摩擦係数・高耐タルク付着性が得られ、これによってプリント画像の解像度低下を完全に防げることを確認した。<sup>17)</sup>

第 3 章では OPC 用の保護層として新しく DLC 膜の適用可能性を検討した結果について述べた。DLC 膜は、構造的にはアモルファスカーボン膜であるが、硬く、赤外域で透明、高抵抗、化学的に安定という主要な膜物性においてダイヤモンドと類似した特徴を有する膜を指す。近年、薄膜化が可能となり研究が進んでいるダイヤモンド膜と比較すると、硬さ・透明度・抵抗率等の物性値は及ばないが、ダイヤモンド膜が多結晶構造であるため、表面平滑性が悪く、基板との付着力も弱いものに対して、DLC 膜はアモルファスであるため表面形状は平滑で、潤滑性・耐摩耗性に優れるなど機械的な保護層として有用と考えられている。特に、ダイヤモンド膜の成膜温度は通常 700℃ 以上の高温が必要で、熱膨張係数の大きな樹脂や熱に弱いものには作製できないのに対して、DLC 膜は比較的低温で作製できるのも大きな特徴である。<sup>18)</sup> このような特徴を有する DLC 膜は薄膜であっても十分な機械的保護性能を有する可能性があり、ま



た赤外域で透明、高抵抗、化学的に安定で、表面潤滑性を有するなど電子写真感光体用の OCL に適するものと考えられる。

そこで第 3 章では、このような特徴を有する DLC 膜を、熱や光に弱く導電性にも乏しい有機デバイスである OPC 上に、OPC 本来の特性を劣化させることなく成膜することを目的として、DLC 膜形成法の検討を行った。その結果、レーザアブレーション法を用いて、硬く（サファイヤ程度）、高屈折率（2.1~2.2 程度）、赤外域で透明（光学バンドギャップ  $E_g=1.4\text{eV}$ ）、高抵抗（抵抗率  $\rho=10^8(\Omega\cdot\text{cm})$  以上）、化学的に安定（フッ酸:硝酸=1:1 に不溶）など典型的な DLC 膜の物性を有するカーボン膜を、室温に近い温度で、絶縁性の石英基板上にも成膜可能であることをはじめて示した。<sup>19,20)</sup> 基板上での硬さ・屈折率分布と、膜厚分布、イオン分布との関係から、硬く高屈折率な DLC 膜の形成にはイオンの役割が重要であることを示した。<sup>18)</sup> これらの検討を通して、一般に光や熱に弱く劣化しやすい OPC 上にも DLC 膜を成膜できる可能性があることを示し、またそのためにはイオンをパルス化して供給することが重要である可能性を示唆した。

これらの知見を基にして、室温で絶縁性基板上にも良質な DLC 膜を作製できる方法として、新たに PSMBD 法による DLC 保護層形成を提案した。<sup>21,22)</sup> この方法によれば、工業的に汎用の高周波電源を用いた通常の CVD 装置であっても、材料ガスをパルス化して且つ超音速分子線として導入することにより、室温で絶縁性基板上にも良質な DLC 膜を形成できるものと考え、高硬度（石英の約 3 倍）、赤外域で透明（光学バンドギャップ  $E_g=1.6\text{eV}$ ）、高抵抗（抵抗率  $\rho=10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ ）で、化学的安定性（フッ酸:硝酸=1:1 に不溶）にも優れた DLC 膜を、室温で絶縁性基板上に成膜出来ることを示した。<sup>23)</sup> また実際の OPC サンプル上にこの DLC 膜を膜厚  $0.1(\mu\text{m})$  に成膜し、OPC 本来の静電特性に影響の無いことを確認するとともに、膜厚  $1.0(\mu\text{m})$  の塗布型 OCL と比較して十分な機械的保護特性が得られることを示した。市販の OPC ドラム上に PSMBD 法で膜厚  $0.1(\mu\text{m})$  の DLC 膜を OCL として形成し、市販の LBP に搭載してプリント試験を行った結果、本 OCL の形成により著しい耐刷寿命の向上が図れることが実証できた。<sup>23)</sup>

第 4 章では積層型有機感光体の CGL の高機能化に関する検討内容について述べた。

近年、OPC の高感度化を目的として種々の新しい CGM の研究が報告されているが、その多くは CGL 上に CTL を積層した負帯電 OPC 構成で一定の CGL 組成を用いて、CGM のみを種々の材料に変更した場合の感度特性を報告したものであり<sup>24)</sup>、CTL 上に CGL を積層した逆積層構造で正帯電 OPC 構成とした場合の課題や、CGM の分散塗料化や CGL 組成の感度以外の特性に与える影響についての報告はほとんど無いのが現状であった。そこで第 4 章では、近年正帯電 OPC として注目を集めている CTL 上に CGL を積層した逆積層構成で、H/H 環境下で連続使用した時に課題となっていた減感現象（露光後電位  $V_L$  の上昇現象）について、劣化原因の検討を行った。その結果、 $V_L$  の上昇は、単なる光量子効率の低下ではなく、CGM として用いている  $\epsilon\text{-H}_2\text{Pc}$  顔料が、水分とオゾンの関与した材料劣化によって変質し、キャリアの再結合確率が増加して発生するものと結論した。また本劣化の、OCL 膜厚、CGM、CGL 乾燥温度依存性から得られた知見より、主として CGM のオゾン劣化を抑制する目的で酸化防止剤を添加する対策を実施し、H/H 環境下で連続使用した場合であっても全く  $V_L$  に変化の認められない、極めて安定な逆積層型の正帯電 OPC を実現できることを実証した。<sup>25)</sup>

また、CGL 上に CTL を形成する通常の積層型負帯電 OPC において、高感度で安定なデジタル感光体用の CGM として検討されている  $\alpha\text{-TiOPc}$  顔料の、CG 塗料としての分散安定性と、OPC としての静電特性について検討した。CGM として  $\alpha\text{-TiOPc}$  顔料を用いた場合の課題であった CGL の塗膜ムラと、H/H 環境で繰り返し使用した時の帯電電位低下、カブリ状画像ノイズ増加について検討し、CGM の分散助剤として新たにポリジメチルシロキサン疎水化シリカを添加することで、静電特性に影響を与えることなく CG 塗膜ムラを抑制出来ることを見出した。またバインダ樹脂をビニルブチラール樹脂とメラミン樹脂からなる熱硬化タイプとすることで、塗膜ムラの抑制に影響を与えることなく、H/H 環境での繰り返しによる帯電電圧の低下とカブリ状の画像ノイズを抑制することが出来た。また、CGM の結晶変換方法を酸処理+アセトニトリル処理から、乾式ミリング+クロロホルム処理とすることで大幅に改善することが出来た。これらの帯電性低下およびカブリ発生は、 $\alpha\text{-TiOPc}$  分散系の CGL では、顔料の粒径が小さく粒界が多いことから、CGL 中で発生した電子の移動が阻害され、蓄積された空間電荷によって CGL 内部の電界が増大して帯電性が低下し、ま



た基板からのホール注入が増加してカブリ状画像ノイズになるものと結論した。<sup>26-28)</sup>

第5章では積層型有機感光体のCTLの高機能化に関する検討内容について述べた。CTLに関してはCGLの高感度化と併せて応答速度の高速化を図り、より高速な電子写真プロセスで用いるための検討がなされる一方で、OCLを設けない通常の負帯電OPCでは表面層となるため、その機械的耐摩擦磨耗特性の改善により長寿命化を目指した検討も行われている。<sup>29,30)</sup>しかしながら、そのほとんどが一定のCTL成膜条件で、種々のCTMあるいは種々のバインダ樹脂を用いて、静電特性あるいは機械的耐摩擦磨耗特性の改善を目指したものであり、成膜条件に関する報告例はほとんど無いのが現状であった。そこで第5章では、耐光性、静電特性に優れるテトラフェニルブタジエン誘導体<sup>31,32)</sup>をCTMとして用いたOPCの課題であったクラックについて、その発生率と、加熱乾燥・冷却条件との関係を調べ、加熱処理後の冷却速度を一定以上とすることで、クラックの発生率を大幅に改善できることを見出した。この高冷却速度で作製したOPCの、機械強度および静電特性は、自然冷却で作製したOPCと比較して差が無く、CTLはマクロ的には冷却速度が変わっても変化しないと考えられること、ミクロ的には自然冷却で比較的低い冷却速度で作製したOPCは、CTL中でCTM分子の偏析が起り、また極表面にもCTM分子が偏析し、クラックの原因になると考えられることを明らかにした。

## 6.2.今後の展開

本論文ではOPCのさらなる高機能化として、OCLによる長寿命化、逆積層構成による正帯電化、 $\alpha$ -TiOPcやテトラフェニルブタジエン誘導体などの材料を使いこなすことによる高感度化を目指した検討について述べた。従来、この分野の研究は新しいCGM、CTMを数多く合成し、OPCとしてより高い感度の得られる材料を見出す研究が中心に行われ高感度化が進んできた。これに伴って自然とプリント枚数が増えたことと、装置の小型化のために小口径のOPCが採用されることが多くなったこと、地球環境保護の観点からも産業廃棄物の減少が求められていること<sup>4)</sup>などの理由から、現在ではこれまで以上の長寿命化が期待されている。

本論文では保護層を設けることによる長寿命化技術について述べたが、保護層を設けない通常の積層構成のOPCであっても、CTLのバインダ樹脂を改良することで機械的摩擦磨耗特性を改善し長寿命化を目指した研究も行われている。<sup>29,30)</sup>しかしながら、OPCとして実際に電子写真プロセス中で長期間に渡って使用されるためには、機械的摩擦磨耗特性の改善だけでなく、電子写真プロセス中での多様なストレスによる変質に対して十分な耐久性が要求される。本論文ではこのような視点で、種々の劣化メカニズムについて述べたが、今後ともさらに多様な材料系においても種々の劣化メカニズム解明が進むことにより、さらなる長寿命化が実現できるものと考えられる。

また、CGL、CTLの高機能化に関しても、本論文では従来の新材料合成を中心とした研究開発とは異なる立場で行った研究結果について述べた。本論文では、材料としては既に報告されている材料を用いて、主としてそれらの組成比や成膜方法を変えることでそれらの膜物性を変化させ、特性に与える影響を調べることで対象とした課題の発生メカニズムの解明、ならびにその解決策の検討を行った。このように対象とする課題のメカニズムを解明することにより、組成比や成膜方法の最適化が可能となり課題が解決できるだけでなく、さらなる新材料開発にもその知見が活かせるものと考えられる。今後はCGL、CTL開発においても、本論文で述べたようなデバイス設計的なアプローチと新材料開発が併行して進められれば、さらなるOPCの高機能化に寄与するものと考えられる。

一方で、このような長寿命化のアプローチだけでなく、これからは寿命を迎えたOPCのリサイクルに関する研究も必要になるものと考えられる。



## 第6章の参考文献

- 1) 村上嘉信:「電子写真用感光材料」 in 「光機能材料」, 高分子学会編, 共立出版(株), 310-349(1991).
- 2) 大塚重徳、臨護:「高感度 OPC」, 電子写真学会誌, 31(2), 149(1992).
- 3) 宮崎元:「デジタル作像技術—感光体—」, 電子写真学会誌, 32(3), 282(1993).
- 4) 谷達雄:「PPC 感光体ドラムのリサイクル」, 137
- 5) 佐藤徹哉、小林つむぎ、九門明、久田均:「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発(1)」, 第37回応用物理学関係連合講演会, 30a-P-1(1990).
- 6) 佐藤徹哉、小林つむぎ、九門明、久田均:「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発(1)」, Japan Hardcopy'90 論文集, 91(1990).
- 7) 佐藤徹哉、小林つむぎ、久田均:「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発(第1報)—膜寿命とトナーフィルミングに関する検討—」, 電子写真学会誌, 30(4), 426(1991).
- 8) 飯野修司、正木賢治、土井勲、大澤以清: Japan Hardcopy'90Fall 論文集, 68(1990).
- 9) 辻田明夫、中村正憲、前川勉:「As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>感光体の表面酸化とトナーフィルミング現象の検討」, 電子写真学会誌, 33(3), 220(1994).
- 10) 佐藤徹哉、久田均、信太三吉:「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発(第2報)—画像ボケの計算機シミュレーションとその材料開発への応用—」, 電子写真学会誌, 30(4), 426(1991).
- 11) P.M.Borsenberger and D.S.Weiss : p.639 in "Organic Photoreceptors for Xerography", Marcel Dekker, Inc., New York(1998).
- 12) 佐藤徹哉:「電子写真感光体における画像ぼけ現象の計算機シミュレーション」, 電子写真学会誌, 34(2), 113(1995).
- 13) 宮坂徹、梅田高雄、永田徹也、伊川辰夫:「感光体上静電潜像の高分解能測定」, 電子写真学会誌, 30(2), 123(1991).
- 14) 宮坂徹、梅田高雄、永田徹也、伊川辰夫、堀康郎:「静電潜像の解析による感光体解像度特性の検討」, 電子写真学会誌, 30(4), 432(1991).
- 15) 縄間潤一、佐藤徹哉、久田均、村上嘉信:「積層型正帯電有機感光体における表面保護層のコロナ劣化のメカニズム」Japan Hardcopy'91 論文集 181(1991).

- 16) 佐藤徹哉、縄間潤一、新ヶ江龍一、九門明、久田均、村上嘉信:「積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発」, Japan Hardcopy'91 論文集 185(1991).
- 17) 佐藤徹哉、縄間潤一、前田正寿、久田均:「塗布型樹脂系保護層の開発とその電子写真感光体への応用」, Japan Hardcopy'91 Fall 論文集 84(1991).
- 18) 佐藤徹哉:「光エネルギーを利用したダイヤモンド状薄膜の作製」, 豊橋技術科学大学修士論文(1988).
- 19) T.Sato, S.Furuno, S.Iguchi and M.Hanabusa : "Deposition of Diamond-like Carbon Films by Pulsed-Laser Evaporation", Jpn. J. Appl. Phys., 26(9), L1487(1987).
- 20) T.Sato, S.Furuno, S.Iguchi and M.Hanabusa : "Diamond-like Carbon Films Prepared by Pulsed-Laser Evaporation", Appl. Phys. A, 45, 355(1988).
- 21) 佐藤徹哉、久田均:「電子写真感光体ならびにその表面保護層の製造方法」, 登録特許公報, 日本国特許第 2532803 号(1996.6.27 登録)
- 22) 佐藤徹哉、小林つむぎ、新ヶ江龍一、九門明、久田均、村上嘉信:「電子写真感光体ならびにその表面保護層の製造方法」, 登録特許公報, 日本国特許第 2626170 号(1997.4.11 登録)
- 23) 佐藤徹哉、久田均:「ダイヤモンド状薄膜の合成とその有機感光体用保護層への応用」, 電子写真学会誌, 35(1), 12(1996).
- 24) 例えば、橋本充:「フルオレン系ビスアゾ顔料の電子写真感度」, 電子写真学会誌, 25(3), 10(1986)., 榎田年男、廣橋亮、中村高遠:「オキシチタニウムフタロシアニンの結晶多形とそれらを用いた電子写真感光体」, 電子写真学会誌, 29(4), 373(1990).
- 25) 縄間潤一、佐藤徹哉、久田均、小林正樹:「積層型正帯電有機感光体における連続使用時の減感現象」, Japan Hardcopy '91 Fall 講演予稿集, 80(1991).
- 26) 佐藤徹哉、村上嘉信、尾登つむぎ、久田均:「 $\alpha$ 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料を用いた電子写真感光体の顔料分散性と静電特性の作成条件依存性」, 日本画像学会誌, 37(4), 535(1998).
- 27) 佐藤徹哉、久田均、村上嘉信、小林つむぎ、前田正寿:「積層型電子写真感光体および電荷発生層用塗料」, 登録特許公報, 日本国特許第 2956405 号(1999.7.23 登録)
- 28) 佐藤徹哉、久田均、村上嘉信、小林つむぎ、前田正寿:「積層型電子写真感光体および電荷発生層用塗料」, 登録特許公報, 日本国特許第 3063439 号(2000.5.12 登録)



- 29) R.E.Cais, M.Nozomi, O.Murakami and M.Kawai: "Mechanical Properties and Abrasion Resistance of Organic Photoconductor", Proceeding of the Japan Hardcopy '92, 213(1992).
- 30) 川井道生、鳥海明子、臨護、村上修、藤岡清利、R.E.Cais: 「有機光導電体における電荷輸送層のレオロジーと耐磨耗性」, Japan Hardcopy '94 予稿集, 233(1994).
- 31) 萩原利光、鶴田治樹: 公開特許公報, 特開昭 62-287257 号(1987).
- 32) 松嶋義正、杉山弘、萩原利光: Japan Hardcopy '94 論文集, 197(1994).
- 33) 佐藤徹哉、新ヶ江龍一: 「有機感光体の作製時における加熱乾燥後の冷却速度の CTL クラックに与える影響」, 電子写真学会誌, 36(2), 70(1997).
- 34) 佐藤徹哉、久田均、前田正寿、村上嘉信、小林つむぎ: 「積層型電子写真感光体および電子写真感光体製造方法および画像形成方法」公開特許公報, 特開平 07-244387 号(1995). 平 10.11.19 審査請求

## 謝辞

本論文の執筆にあたり、懇切丁寧なご指導と適切なご助言を賜り、また終始激励して下さいました豊橋技術科学大学 工学部 電気電子工学系 基礎電気電子大講座 教授 英貢先生に心より感謝致します。また同大講座 教授 太田明男先生、電子デバイス大講座 教授 吉田明先生、物質工学系 助教授 西宮伸幸先生にもその内容の詳細に至るまで大変に有意義なご指導いただきましたことを感謝致します。

本論文は、筆者が昭和 61 年から昭和 63 年の豊橋技術科学大学 大学院工学研究科 電気電子工学専攻 基礎電気電子大講座在学中に、英教授のご指導により行ったダイヤモンド状カーボン膜作製に関する研究と、昭和 63 年から平成 9 年の松下電器産業株式会社 電子写真技術開発部門 (現ドキュメント技術開発センター 電子写真開発グループ) 在籍中に行った電子写真用有機感光体の保護層による長寿命化、および電荷発生層・電荷輸送層の高機能化に関する研究についてまとめたものである。本研究の一部は豊橋技術科学大学 実務訓練教育の一貫として、英教授のご指導の基に同大学工学部 電気電子工学課程 4 年次(当時)の小林正樹氏、および小松敦氏が松下電器産業株式会社で筆者と共同で行った。この間、英先生には指導教官として常に深厚なるご指導をいただくとともに、終始暖かい激励をいただき感謝申し上げます。

松下電器産業株式会社において、本研究の機会を与えていただいた元ドキュメント技術開発センター 所長 佐々木俊治氏、元情報機器研究所 所次長 信太三吉氏、ドキュメント技術開発センター 電子写真開発グループ 主担当 浦田嘉人氏、同グループ 電子写真第 1 チーム チームリーダー 山本肇博士に感謝申し上げます。有機感光体プロジェクト プロジェクトリーダーの久田均氏には一貫して本研究の機会を与えていただくとともに、直属の上司として常に有意義なご指導と暖かい激励をいただき感謝申し上げます。また村上嘉信博士(元プロジェクトリーダー)、新ヶ江龍一氏(現プロジェクトリーダー)、九門明氏にも指導者として大変に有意義なご指導と暖かい激励をいただき感謝申し上げます。また共同で実験を行ったり、有意義な議論を提供して下さいた有機感光体プロジェクトメンバー(当時)の武田浩樹氏、小川勝敏氏、縄間潤一氏、前田正寿氏、小野雅行氏、尾登つむぎ女史、岡本純子女史、実務訓練教育の一貫として研究に携わってくれた小林正樹氏(現在松下通信工業(株)コミュニケーションシステム事業部 技師)、小松敦氏(現在松下電器産業(株)デバイスエンジニアリング開発センタ



一 技師)に感謝致します。また生産技術研究所 開発実証部 主席技師 船越康友氏をはじめとする開発実証部の皆様、松下電送システム(株)プリンティングデバイス事業部の皆様には、生産技術・プロセス工法の立場から多くの有意義なご指導をいただきましたことを感謝申し上げます。

また本研究を博士論文にまとめる機会を与えていただくとともに、有意義なご指導と激励をいただいた松下電器産業株式会社ディスプレイデバイス開発センター 所長 竹永睦生博士、同センター アドバンスドディスプレイテクノロジー開発グループ 主担当(当時)水口信一氏、同グループ 有機 EL プロジェクト プロジェクトリーダー(当時)久田均氏、同センター モバイル液晶開発グループ 主担当 上村強博士、同グループ 第2チーム チームリーダー 脇田尚英氏、同チーム 有機 EL プロジェクトリーダー 杉浦久則氏、同プロジェクト 松尾三紀子女史に感謝申し上げます。

#### 本論文に関する査読付き出版論文一覧

1. "Deposition of Diamond-like Carbon Films by Pulsed-Laser Evaporation,"  
Tetsuya Sato, Shigeo Furuno, Satoshi Iguchi and Mitsugu Hanabusa  
Jpn.J.Appl.Phys., 26(9), L1487-L1488(1987).
2. "Diamond-Like Carbon Films Prepared by Pulsed-Laser Evaporation,"  
Tetsuya Sato, Shigeo Furuno, Satoshi Iguchi and Mitsugu Hanabusa  
Appl.Phys.A, 45, 355-360(1988).
3. 『積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発 (第1報)  
—膜寿命とトナーフィルミングに関する検討—』  
佐藤徹哉、小林つむぎ、久田均  
電子写真学会誌、30巻4号、426-431(1991).
4. 『積層型正帯電有機感光体用表面保護層の開発 (第2報)  
—画像ボケの計算機シミュレーションとその材料開発への応用—』  
佐藤徹哉、久田均、信太三吉  
電子写真学会誌、31巻1号、40-45(1992).
5. 『電子写真感光体における画像ぼけ現象の計算機シミュレーション』  
佐藤徹哉  
電子写真学会誌、34巻2号、113-117(1995).
6. 『ダイヤモンド状薄膜の合成とその有機感光体用保護層への応用』  
佐藤徹哉、久田均  
電子写真学会誌、35巻1号、12-17(1996).
7. 『有機感光体の作製時における加熱乾燥後の冷却速度の  
CTLクラックに与える影響』  
佐藤徹哉、新ヶ江龍一  
電子写真学会誌、36巻2号、70-74(1997).
8. 『 $\alpha$ 型オキシチタニウムフタロシアニン顔料を用いた電子写真感光体の  
顔料分散性と静電特性の作成条件依存性』  
佐藤徹哉、村上嘉信、尾登つむぎ、久田均  
日本画像学会誌、37巻4号、535-541(1998).



