

硫化カドミウム光導電体を利用する電子写真

大日本塗料(株)* 成田 欽一郎・田代 英雄**

1. ま え が き

静電潜像を光電的に形成することが基本的な特徴の一つである電子写真は、1938年に C. F. Carlson によってその実用的な利用¹⁾の糸口をつけられて以来、多くの人達の経済的及び技術的な多大の援助と努力を背景にして、種々の改良あるいは変形を受けつつ発展してきた^{2,3)}。

そして現在ではこの電子写真を利用した静電複写機は、市場において二つの方式が主流をなしている。その一つは、Battele Memorial Inst. と The Xerox Corp. により開発された方式で、静電潜像をうる感光板が光導電性絶縁体層からなり、かつこれを構成する材料が、無定形セレンを主体とする蒸着膜であるものである。最終複写像は転写によって適当な媒体、例えば紙の上に得られるものである。もう一つの方式は Radio Corp. of America で開発された方式で、基本的な原理は上記のものと同じであるが、光導電性絶縁体層を構成する材料が酸化亜鉛を主体とするものであり、最終複写像を感光板上に直接得るものである。

これらの二つの方式において静電潜像をうるための基本的な操作は、良く知られているように、最初光導電性絶縁体層を有する感光板にその絶縁性を利用して一様に電荷を与え、帯電として感光性を賦与する。次ぎにこれに光と影の図形を照射することによって、与えられている一様な電荷分布を光導電性を利用して変化させ、その結果としての電荷分布の変化を静電潜像として得るものである。すなわち、電子写真においてはその感光板が絶縁性と光導電性とを欠くべからざる条件として、備えていることが必要である。上記二つの方式においては、その感光板を構成する材料に、無定形セレンあるいは酸化亜鉛が用いられているものである。しかしながら、同じような性質を有する材料であれば、特に光導電性を示す材料⁴⁾であれば、これを電子写真に利用しうる余地が残されていることは明らかである。更にまた、電子写真の基本的な特徴の一つである静電潜像を光電的に形成するための方法も上記の基本的な操作によらなくても可能であることは、これまでに多く報告されている^{2,3)}。

ここでは光導電体としては最高の感度を示しうる、硫化カドミウムを主体とする光導電体の電子写真への利用について、これまでの研究によりあきらかになってきている知見とその実用性について記述する。

2. 光導電性絶縁材料としての硫化カドミウム

光導電性絶縁材料あるいは絶縁性光導電体 (Photoconductive Insulating Materials) という言葉は、C. F. Carlson によって初めて導入された言葉であって¹⁾、厳密な定義はなされていないが次のように記されている。

Materials which are insulators in the dark but which become partial conductors when illuminated. These materials respond to light, being slightly conductive whenever they are illuminated and again becoming insulating when the light is cut off. They can be called photoconductive insulating materials. そしてこの光導電性絶縁材料を用いて作られる層からなる感光板は、静電潜像の生成及びそれを利用するのに充分の時間、電荷を保持するであろうとしている。R. M. Schaffert はこの時間を、感光板の帯電電荷の半分になるまでの減衰時間により定め、少なくとも数分 (several minutes) であるべきとしている²⁾。この時間は、感光板に感光性を賦与してから、現像を終了するまでに要する時間であるから、厳密に定めることに困難があるとも考えられる。

この項では、感光板の構造として、この様な光導電性絶縁材料として硫化カドミウム及び類似の光導電体を用いてある層からなっているもの、すなわち本質的には、無定形セレンあるいは酸化亜鉛を他の材料、すなわち硫化カドミウム及び類似の材料に置き換えたことが特徴であるものについて記述する。

これについての最初の試みは1949年に R. M. Schaffert 等によってなされている²⁾。しかしながら彼等の実験では、その材料に硫化カドミウムを含んではいるが、一つの理由として光導電性絶縁体層を形成する必要性から、母体としては、硫化亜鉛の占める割合の多い固溶体を用いている。光源としてタングステンランプを用いた場合には、無定形セレンを用いてあるものとはほぼ同感度であ

* 茅ヶ崎市幸町14番1号

** 蛍光品事業部研究部技術開発課

ると報告されている。また前歴効果のあることも報告されている。

硫化カドミウムを主体にした感光板についての試みは、1952年に E. Wainer によってなされている⁵⁾。彼の実験では、硫化カドミウム光導電体のみを用いた感光板についても実験がなされているが、帯電の減衰が早すぎて好ましくないと報告されている。これを改良したものとして、5%の硫化亜鉛と微量のマンガン及び酸素の添加を行なった材料を用いてある感光板については、感度として10~30 ASA と報告されている。これは無定形セレンを用いてあるものにくらべると約5倍程度良いことになる。しかしながらこの他の特性として、残留電位の高いこと、暗抵抗が十分に高くないことも報告されていて、実用上の観点からは不充分であって、より一層の改良が必要であるとしている。

より実用性を有するものとして、その後報告されている研究は、1967年に D. W. Chapman 等によってなされたものである⁶⁾。彼等の実験では、銅が添加された硫化カドミウム70%と硫化亜鉛30%の組成のものを出来るだけ硫黄空位 (sulfur vacancy) 及び酸素の混入をさけるようにして固溶体の光導電体をつくり、さらに熱硬化性樹脂を結合剤として感光板を得ている。光感度は二種の光源により比較しているが、無定形セレンを用いたものとはほぼ同じであるとしている。最終複写像は TESI (Transfer of Electro-Static Image) Process を用いて誘電体を塗布した紙の上に得ているが、良い画像を示している。さらに寿命の試験においても30,000回以上のくり返し使用に耐えうることが報告されている。

これまでに述べられてきたように、電子写真において、硫化カドミウムを主体とする光導電体を無定形セレンあるいは酸化亜鉛を同様にして用いる場合には、光に対する高感度性を出来るだけ保持しつつ、絶縁性を良くするために、材料の合成に際して、銅を微量添加するとともに、硫化亜鉛をも加えておいて、さらに硫黄空位及び酸素の混入の減少に意を注ぐことが重要であることがわかる。さらにまた感光板の作成時においても結合剤に比抵抗の高いものを用いることによって、感度その他において無定形セレンを用いてあるものと匹敵する特性を有する感光板が得られることが明らかになっている。

また上記の研究の流れから発展したものに、1952年に H. P. Kallman により提案された持続性内部分極 (Persistent Internal Polarization) の現象を利用するものがある⁷⁾。これは絶縁性の高い材料のうち特に深い捕獲単位を有する蛍光体にみられる現象で、捕獲された電荷担体^{4,8)}、特に硫化亜鉛、硫化カドミウム及びその固溶体においては電子、による分極を利用するものであるから、

物質の誘電的性質によってその物質の表面に生ずる分極電荷は、短絡等によって除くことにより最も有効に利用できるし、これが持続性内部分極を電子写真において利用する時、最も基本的な要素となる。また一般に物質に捕獲単位があるとき、その光及び電気現象における応答は、その捕獲単位の数が多ければ多い程遅くなるから、これを利用する電子写真方式は、その方式自体は極めて独特のものであるが、感度は悪いことが予想される。報告されている例では、無定形セレンを用いてある感光板に比較して400分の1~1000分の1⁹⁾の程度である。

3. 他方式電子写真材料としての 硫化カドミウム

上に述べられた方式とは別に、光に対する感度を有しない媒体上に静電潜像をうる方式は、特に1954年に L. E. Walkup により露光と同時に静電潜像をうる方法が¹⁰⁾導入されて以来、TESI Process^{2,3)}と名づけられ種々の変形及び改良をうけてきた¹¹⁾。筆者等はこの方式に関して、硫化カドミウムを最も有効に利用すべく種々の実験を行ってきた。その結果として、種々の知見が得られるとともに、実用に耐えうる電子写真用硫化カドミウム光導電体及び感光板が得られている。

これは光に感度を有しない媒体上に静電潜像を得ようとするものであるから、本質的に何らの制御作用を有しない絶縁物上に電荷分布を生じさせようとするものである。すなわち、何らかの手段で光量に応じてこの絶縁物上に生ずる電荷量を制御し得れば、電子写真として利用可能であることは当然予想されるものである。このことはまた、最初に C. F. Carlson によって導入された考え、すなわち電荷を保持する絶縁性とその電荷を光で制御する光導電性を同一の物質にもたせるという思想を発展させて、そのおのおのに優れた特性を有する物質をそれぞれ独立に採用して、それぞれが、その最大の機能を發揮しうるようにすれば、よりよい感光板として存在しうることを示唆するものである。ここに光導電性の最も優れている硫化カドミウム光導電体を電子写真に充分利用しうる余地があることになる。

以下にこれらにつき詳しく記述する。

3.1 感光板

用いられる感光板の構造は図1に断面図として示されている。この構造は種々の変形が考えられるが図1に示

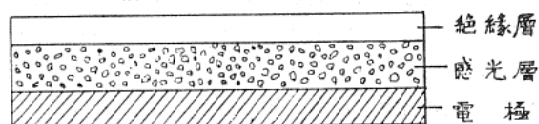


図1 感光板の構造

されているのは最も基本的なものである。この図において絶縁層は物理的及び化学的に極めて安定であり、かつ透明性においても優れているポリエチレンテレフタレート薄膜である。

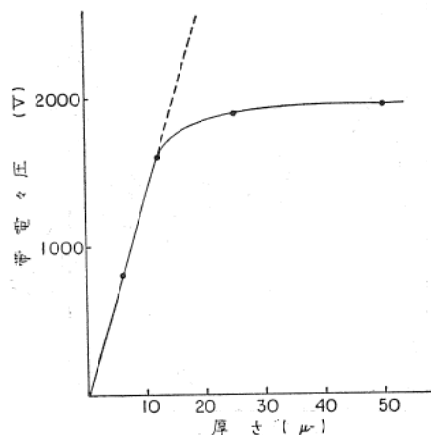


図2 ポリエチレンテレフタレート薄膜の帯電特性

図2はそのポリエチレンテレフタレート薄膜の厚さの相違による帯電電圧の限界値をそれぞれプロットし、それらを曲線で結んだものである。この図において飽和がみられるのは、その帯電電圧がコロナ帯電器と薄膜の間隔により定まるコロナ放電の停止電圧に依存するものであると考えられるので、条件を変えれば沿面コロナによる表面漏洩のはじまるまで点線に示されるように電圧は上昇するものと思われる。また薄膜が膜厚に応じて、それぞれ飽和電圧を比較的是っきり示すのは絶縁破壊が生じる前にコロナ抵抗が一種の安全抵抗としての作用をしていると考えられる。

この図に示される値から制御されるべき電荷量を計算すると、この薄膜の比誘電率が3.1と与えられているので、帯電電圧が厚みによって比例的に増加していくと仮定すれば、厚みによらず $3.5 \times 10^{-7} \text{ coulomb/cm}^2$ 以下になる。図2に示されている場合には薄膜の厚さが約12ミクロンを超えると、制御されるべき電荷量が次第に減っていくことがわかる。

次に感光層であるが、これは硫化カドミウム光導電体を適当なる樹脂で結合したものである。従来から硫化カドミウムは粉末、薄膜及び単結晶の形で種々の特性が良く調べられているが¹²⁾、感光板としての時の特性については少ない¹³⁾。現在感光板用材料として用いられている硫化カドミウム光導電体の電流-電圧特性が図3に例示されている。図において破線で示されているのは従来光導電セル用として市販されているものの特性である。最も大きな違いは暗電流の特性である。これは後での解析でも容易に予測がつくように、感光層に著しく高い電圧

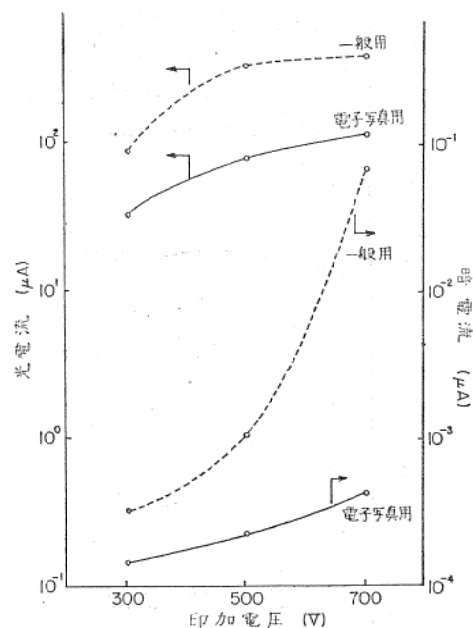


図3 光導電体の電流-電圧特性

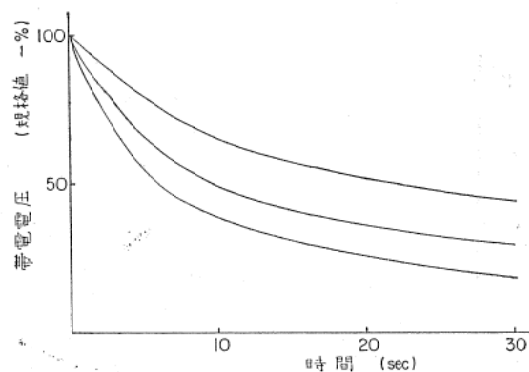


図4 硫化カドミウム-結合剤からなる感光層の帯電電圧の暗減衰特性

のかかることがあるからである。なお平均粒径は約1ミクロンである。

図4は感光板として良い特性を示している感光層3種類の暗減衰特性を示している。これから明らかなように、暗減衰の半分になる時間は約20秒以下であって、単独で感光板として使う場合にはかなりの困難をとまうものである。この減衰の印加電界の極性依存性は実験誤差の範囲内で同じである。

図5は、暗中及び光照射を受けている時の感光層単独の立上がりの様子を示したものである。暗中ではコロナ放電による印加電界依存性は余りないが、光照射を受けている時には負コロナ放電による直流電界を受けている方が立上がりがかつ帯電電圧が著しく低いことが示されている。すなわち負コロナ放電による直流電界を受けている時の方が光に対してより敏感であることがわかる。電極は一般に金属箔電極が用いられている。

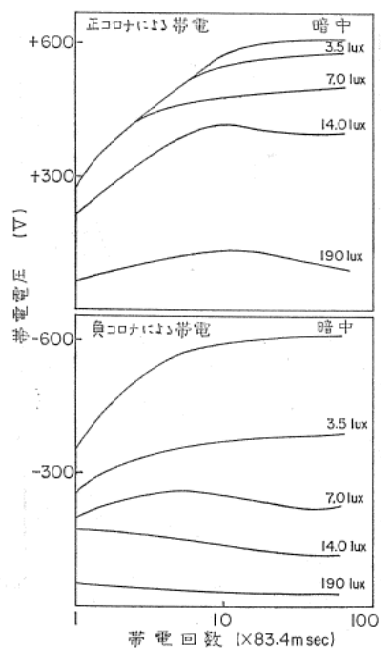


図5 硫化カドミウム-結合剤からなる感光層の帯電特性

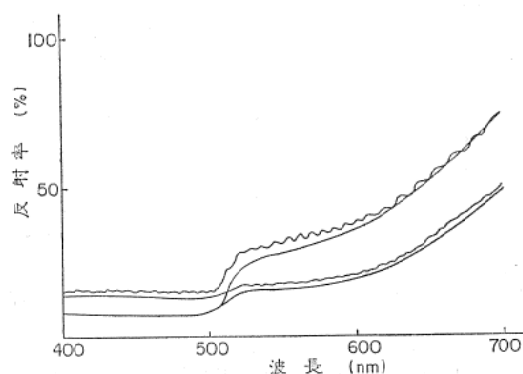


図6 感光板の反射特性

図6は感光板2種類の反射特性を示したものである。滑らかな曲線で結ばれているのは感光層単独の反射特性を示したものである。そのわずかに上にみられる凹凸のある曲線はポリエチレンテレフタレート薄膜が感光層に重ねられている場合、すなわち感光板の反射特性であって、ポリエチレンテレフタレート薄膜は反射増加膜になっていることがわかる。この場合曲線が滑らかでないのは、薄膜が存在するために干渉が生じていることに起因しているのが簡単な計算からわかる。

3.2 作像過程

これまで述べられた種々の特性が総合されて、静電潜像が感光板上に得られるのであるが、この場合に本質的には感光板上に光と影の図形を与えつつ直流電界を与えれば良いのであるとしても、その直流電界はコロナ放電による方が均一性の点で優れている。しかしながら、その結果としてコロナ放電部の特性が作像過程において

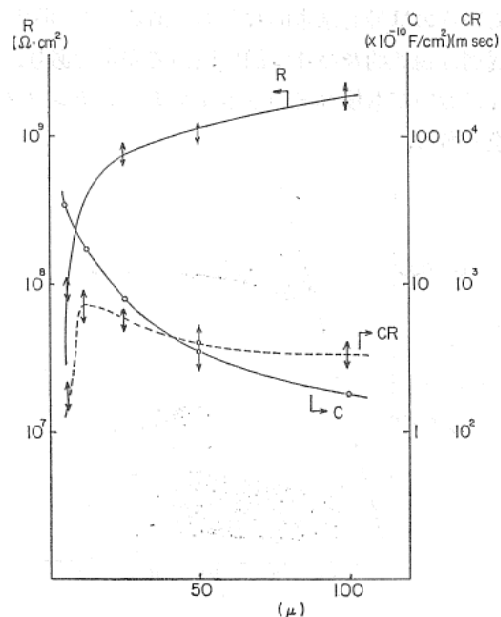


図7 コロナ抵抗

影響を与えることは明らかである。図7はそのコロナ部分の抵抗についての特性を調べたものである。これは種々の厚みのポリエチレンテレフタレートの薄膜に負コロナによる直流電界を印加し、その立上がり特性から種々の値を求めている。コロナ放電部は等価回路表示は極めて複雑であると思われるがここでは最も簡単に直列の抵抗として扱っている。それ故図中の時定数は、印加電圧を E_0 、コロナ抵抗を R 、および薄膜の容量を C として、 $E = E_0(1 - e^{-t/CR})$ の式を用いて時定数 $C \times R$ を半対数グラフ上の勾配から求めたものである。 C 成分は膜の厚みと誘電率から求められ、さらにコロナ抵抗 R は放電部の平均体積固有抵抗を ρ 、平均の放電路の長さを d として、 $\rho \times d$ の形で求められるものである。これをみるとコロナ抵抗 R は薄膜の厚みがますます、つまり容量が小さくなるほど増加することがわかる。

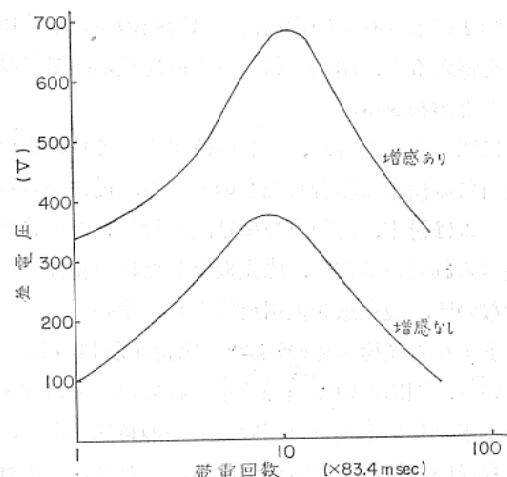


図8 感光板の動作特性

さらに、露光量を減らすため、感光板の内部電界を減少させて耐久性を向上させるため、あるいは装置の耐電圧等の問題から、感光板を電氣的に増感させておく方法として、静電潜像をうるに先だって感光板を正のコロナ放電によって帯電させておく方法がある。図8はその効果を示したものである。これはポリエチレンテレフタレート薄膜に電極をつけたものとそれと同じ薄膜を有する図1の感光板とのそれぞれの特性から得たものである。すなわち暗中において測定した場合に、電極上に薄膜のみを有する方は見掛け強い光があたって、感光層の部分の抵抗が零、容量が無限大になっているものと等価であるとみなせるからである。図において、増感しない方の特性は、負のコロナ放電をかけた時の、薄膜のみを電極上に有するものの帯電電位から、感光層をも有するものの帯電電位の差をとったものである。横軸は電界の印加回数を示しているものの1回、印加時間は約83 msecである。

この図から明らかなように、電位差はある印加時間で最大値を示す。この時間はコロナ抵抗及び感光板を構成する各層の容量及び抵抗によって定まるものである。図の増感をしてある方の曲線は、上記とほぼ同電位の正のコロナ放電による直流電界を印加して、電位が飽和した後に増感のない場合と同様の操作を行なった結果を示したものである。これにより約2倍程度有利であることがわかる。またその電位差が最大になる時間はほぼ等しいこともわかる。これらのことから、この増感方法は同一極性の直流電界を約2倍にして印加したものにはほぼ対応すると考えられる。なおこれらは測定の便宜上、光の照射されていない部分に対応する電位すなわち感光板そのものの電位は約750 msec後に測定しているもので、図4に示される感光層の減衰はほとんどないものとしている。それ故実際の場合には、この感光層の電位は、長時間放置しておくかあるいは一様に感光層に光を照射することにより、図8の特に時間の早い方においても電位差をもっと大きいものとして利用することができる。

またこの図から明らかなように、光に対して変化する感光層に対して、コロナ抵抗及び絶縁層のように光に対して何らの変化をも示さないいわゆる不感部分の多い電子写真方式でも、特に最適露光条件としなくても、光と影の図形が与えられた時に、それを示す静電潜像の電位差が数百ボルトとれることは、充分の実用性を有するものであることがわかる。

これまでに述べられてきたことから明らかな様に、図1の構造を有する感光板を最も有効に利用して静電潜像をうるための最も基本的な操作は次の通りであろう。

1. 正のコロナ放電による直流帯電（増感帯電）。

2. 光と影の図形の照射と、負のコロナ放電による直流帯電（露光帯電）。

3. 一様な光による照射（一様露光）。

しかしながら電子写真においては、画像の質もまた当然問題となるから、実用上は当然種々の変形操作の方が有効であることも考えられる。

現在はほぼ安定に実用に耐えうる画像を示す露光量としては、タングステン電球を光源として使用した場合、約0.5 lux·secである。

3.3 作像機構

この頃では、上記の基本操作によって感光板が如何なる動作をするかについて記述する。定性的な説明としては、コロナ放電部のコロナ抵抗 R_c 、絶縁層の容量 C_I 、及び感光層の抵抗 R_P 及び C_P 容量の並列になっている

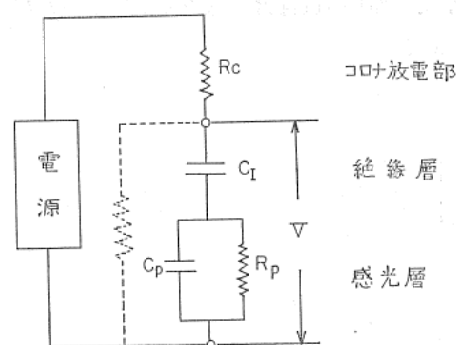


図9 作像過程に於ける等価回路

るものの組み合わせとして、図9に示される等価回路図によりその過渡解をうることによって大略の説明はつけられる。しかしながら、実際にはコロナ放電部の構造に依存する漏洩抵抗、コロナ放電における電流—電圧の関係の非直線性、図6に示される如きコロナ抵抗の感光板の厚みに対する依存性、感光層の電流—電圧の関係の非直線性及び感光板の帯電電圧の飽和など非直線領域が非常に多く、一概に過渡解をうることによって説明のつかない所も多い。その最も大きな点は、図9で示される感光板の帯電電圧 V が、実際の場合には光を照射した場合の方が高く観測されることである。これは等価回路において、特に露光帯電の操作の部分のみに着目して、すなわち初期条件として初期電荷を零とした場合にその解に適当な定数を入れて光照射部と暗部とに対応させて動作曲線を求めてみると良くわかる。等価回路から求まる動作曲線においては、絶縁層にかかる電位に関して、光照射部における電位の方が高いことは明らかであるが、感光板全体の電位 V はその逆でなければならないことが示されるからである。このことから実際の場合には、図7に示されているようにコロナ抵抗の容量依存性の効果が実際の動作に大きく影響を与えていることがわかる。

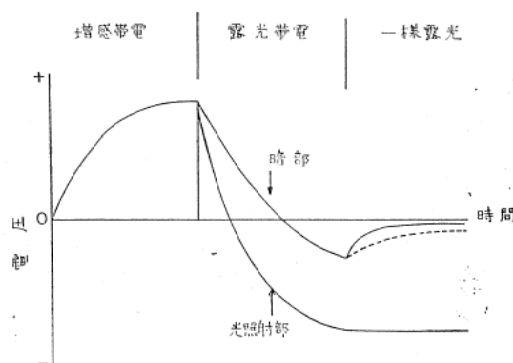


図10 作像過程に於ける感光板の帯電電圧

図10は、これらのことから得られた感光板の実際の動作状態を前に述べられた基本操作に従ってグラフ化したものである。図中の点線は一様露光がなかった場合の動作曲線である。

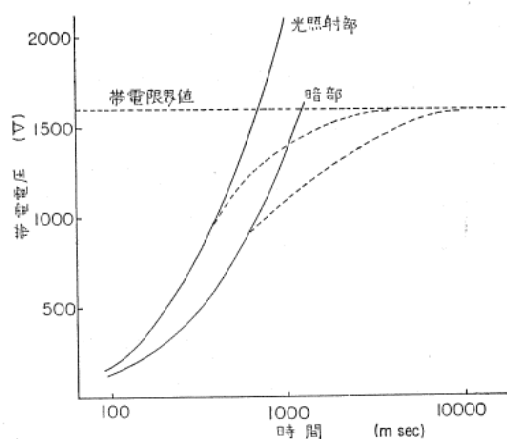


図11 計算による作像過程

図11は計算による結果と実験による結果を示すものである。実線は計算による結果を示すものである。点線は実験結果によるものであって、これはポリエチレンテレフタレート薄膜のみのコロナ放電による直流電界印加の際の立上がり曲線と図8に示される増感のない場合の電位差により得た曲線である。これから直流電界の初期における部分は良く計算と一致させることができるし、その結果として暗部に対応するコロナ抵抗が、光照射部のそれと比べて約1桁大きくなっているとすれば良いことがわかる。またこの結果より感光層の平均的な常数として、比誘電率 $\epsilon=7.5$ 、体積固有抵抗が $6 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の値をうることができる。しかしながら、帯電時間が長くなると図2に示されるように帯電電圧が飽和する現象があるため、この領域では計算と一致させることは不可能になる。これは図9において点線で示される抵抗によって、計算上はよりよい一致をうることができると思われる。

4. あとがき

硫化カドミウムを主体とする光導電体を利用する電子写真について、その研究の流れに、光導電性絶縁材料として、すなわち現在電子写真材料として広く用いられている無定形セレンあるいは酸化亜鉛と同様の性質をもたせることを意図しているものと、それとは別にすなわち光導電性と絶縁性とを別々の材料により得て、それぞれをできるだけ好ましい状態で利用することを意図したものとの二つがある。特に後者の場合については、最近になって漸く実用に耐えうる特性を有する感光板と、その感光板の特性を有効に利用しうる電子写真法が開発されたのでそれらについての特性及び必然性について記述した。さらに進んで作像機構についても記述してある。

この電子写真法は、現在市場において主流をなしている電子写真法とは少なくとも同等以上の特性を有しているうえに、数々の特徴を有している。すなわち、最終複写画像は転写によって得ることができるので、その媒体は大きな制限をうけない。そのため任意のものに複写することができる。その上感光板が比較的安価にできるとともに、電子写真において本質的に必要な二つの特性—絶縁性と光導電性—がそれぞれ独立の物質によって分担されているから、種々の特性を有する感光板を作ることが容易にできるので応用範囲が広い。また感光板において絶縁性と光導電性が独立していることから、潜像の保持時間が長く、しかもこの潜像は単なる光線の照射では何らの影響を受けないことは明らかであるから、現像する際に画質の調整を明るい場所で監視しながら行なうことも可能である。

これまでに記述されてきた通り、本方式の電子写真は、現在市場において主流をなしている方式に対しても充分対抗しうるものと思われるが、なお現在開発が進行中であり、改良すべき点も多いことと思われる。読者諸賢の適切な助言を頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) C. F. Carlson: U. S. Patent 2, 221, 776 (1938)
U. S. Patent 2, 297, 691 (1939)
- 2) R. M. Schaffert: Electrophotography, The Focal Press (1965)
- 3) J. H. Dessauer et al: Xerography and Related Processes. The Focal Press (1965)
- 4) R. H. Bube: Photoconductivity of Solids, John Wiley & Sons, Inc. (1960)
- 5) E. Wainer: Photographic Engineering, Vol. 3, 12 (1952)
- 6) D.W. Chapman et al: Photo. Sci. & Eng., Vol. 11, 22 (1967)
- 7) H. P. Kallman: U. S. Patent 2, 845, 38 (1952)