

# 電子写真 (その3)

## 一 研究報告と進歩紹介

野崎 弘・坂田 俊文

### はし が き

電子写真については本誌にすでに2回<sup>(1)</sup>に亘って原理、応用ならびにその長所、短所について解説した。今回はその第3回目である。ここでは当研究室で行なったセレン感光板の温湿度の影響の実験的研究とエレクトロファックスにおける感光紙の試作研究について報告する。なお余白があれば前2報の補足とその後の電子写真の進歩をのべる。

#### セレン感光板性能に対する温湿度の影響

**① 研究概要** ゼログラフィーではセレン感光板をまずコロナ放電で正に帯電させ、これを被写体に対して露光、現像、定着を行なって画像をうる。このとき外界の温度や湿度が影響する。帯電、露光、現像、定着の各段階がそれぞれ結果に対して影響しているにちがいないが、本実験では感光板の帯電と減衰について調べた。

当研究は Rank-Xerox 代理店の東京第一商事から当研究所への委託研究として行なわれたものである。実験補助には佐々木政子嬢の協力を得た。

**② 研究方法** 遮蔽グリッド線のついた電極をセレン感光板の表面に平行に往復走査させて表面をコロナ放電で帯電させる。放電電圧は7,500ボルト、時間は往復走査に11秒を要する。これでセレン板は帯電するが、その帯電した板を測定的位置までもってゆき測定を開始するまでに15秒を要する。

電位測定は回転チョッパー型電位計の商品名スタチロンを使用した。これは試験片と感応板との間を、同期モータで回転するチョッパーにて静電場をきり、同時に回転しながらこのチョッパーは標準電極と感応板との間の静電場をきる。前者により誘起された電圧と後者の標準電極板に誘起された電圧とを重畳させて、その変化をメータに表示させる。これによって被測定体の電位をはかる。

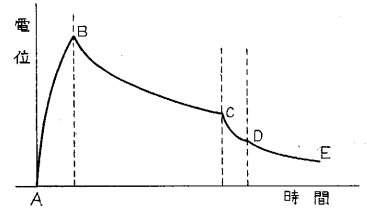
電位は時間とともに減衰するが、これを横河製ER型記録計で1分間約5mmの記録紙の送り速度で記録する。この時間と電位との関係から dark decay 曲線が得られる。この曲線上の点から初期電位  $V_0$ 、半減期 H. T. を求める。光をあてたときの減衰が light decay 曲線である。これを得て感光板の特性とする。

各試料について温度および湿度を変化して以上の実験を行なった。

**③ 実測値とその考察** 第1図は帯電, dark decay,

light decay の定性的な曲線を示す。横軸に時間、縦軸

に感光板の帯電電位を示す。ABが帯電曲線, BCが減衰曲線, CDが光照射中減衰曲線, DEが光照射後減衰曲線である。

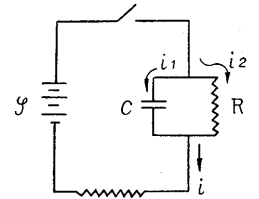


第1図 帯電と減衰の曲線

ここで感光板の全面が一様に帯電がむずかしいこと、帯電直後たとえば第1図のB点が実際にはかれないで、ある時間減衰した点から測っていることなど注意すべきことである。このようにして得られた第1図の時間的变化は次のように説明しうる。

第2図のように加電圧を  $\varphi$ 、感光体の容量を  $C$ 、抵抗を  $R$  として回路を作ったものとする。

(a) 回路をとじたとき



第2図 感光体の等価回路

$$\varphi = \frac{Q}{C} = Ri_2 = R(i - i_1) \dots\dots\dots (1)$$

$$i = i_1 + i_2 \dots\dots\dots (2)$$

$$i_1 = \frac{dQ}{dt} \quad (t \text{ は時間}) \dots\dots\dots (3)$$

(1)と(3)から  $t=0$  にて  $Q=0$  として

$$Q = CRi(1 - e^{-\frac{t}{CR}}) \dots\dots\dots (4)$$

(4)が AB 曲線に相当する。

(b) BC の暗中減衰曲線

このときは  $C$  と  $R$  だけの問題となり、外力  $\varphi$  は関係がない。

$$\frac{n}{C} = Ri_2 = -Ri_1 = -R \frac{dQ}{dt} \dots\dots\dots (5)$$

$t=0$  で  $Q=Q_0$  として

$$Q = Q_0 e^{-\frac{t}{RC}} \dots\dots\dots (6)$$

$Q=C\varphi$  であるから

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\frac{t}{RC}} \dots\dots\dots (7)$$

ここに  $V_0$  は初期電位である。

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (\rho \text{ は比抵抗, } d \text{ 厚さ, } A \text{ は面積})$$

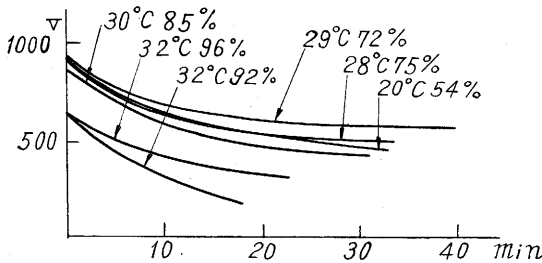
$$C = \frac{\epsilon A}{4\pi d} \quad (\epsilon \text{ は誘電率})$$

とすれば

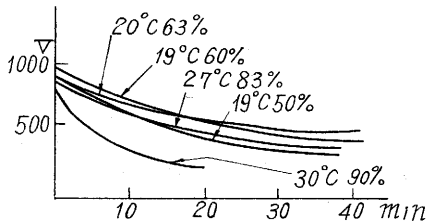
$$CR = \frac{\epsilon}{4\pi} \rho \quad \dots\dots\dots (8)$$

となって減衰曲線の形状は初期電位(または初期帯電量)と比抵抗と誘電率だけで定まることになる。

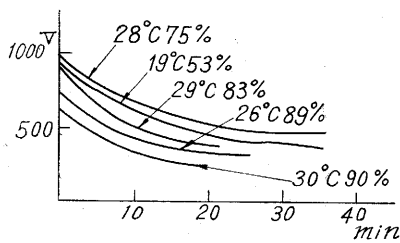
以上の傾向は同一温度, 同一湿度での実測値には大体認められたところである。これを示すのが第 3~5 図である。



第 3 図 8E-1691



第 4 図 8E-1668



第 5 図 8E-1674

これらの図から初期電位  $V_0$  (前述の理由により見掛け上の値), 半減期 H. T. が求められる。そのときの実験条件の湿度と相対湿度 R. H. とともに  $V_0$ , H. T. を示したのが第 1~3 表である。図面に表示した実験の条件の値と表に示したそれとに差がある。これは前者が実験条件の代表値を示したのに対し, 後者の表は一つの実験を行なったときの実際の条件の範囲を示したものであるためである。

第 3~5 図または第 1~3 表から得られた実測値に関する特徴をひろってみると次のようになる。

第 1 表 8E-1674

	温度(°C)	R. H.	$V_0$ (ボルト)	H. T.(分)	実験番号
1	18~19	50~53	1000	26	55~57
2	28~28	78~75	960	19	74
3	29~30	83~83	950	12	82, 83
4	20~26	87~87	740	16	91
5	32~32	91~91	630	12	103, 104

第 2 表 8E-1668

1	19~18	46~53	830	20	61, 62
2	19~19.5	57~61	880	34	107, 109
3	20~21	55~63	830	—	71, 72
4	27~27	83~83	780	28	88
5	29~31	87~96	710	8	97, 98

第 3 表 8E-1691

1	19~20	51~54	930	24	69, 70
2	27~28	75~78	960	26	79
3	29~29	72~75	1000	40	77
4	29~30	83	860	22	84, 85
5	32	91~96	660	9	100
6	32	91~96	660	18	101, 102

(1) 低温で湿度の低いほど曲線は上部にあり, 高温で湿度の高いほど曲線は下部になることが予想されるが, 実際そのような傾向はたしかに認められる。

(2) しかし実際には必ずしもそのような状態とは限らない。苛酷の状態のものの方が曲線は上で, 条件のよい場合の方が下部を減衰するという状態さえある。

(2) のような予想外の結果がどうして起こったか。はじめ気がつかなかったがこれは次のようにして判明した。

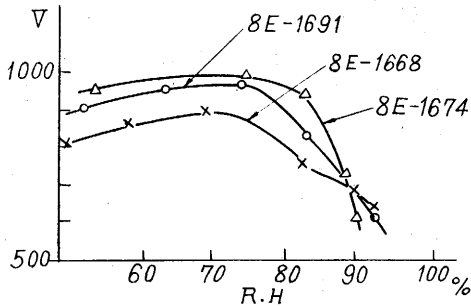
それは第 1~3 表の末端にかいてある実験番号をたどってゆき明らかになった。  $V_0$  や H. T. が温度や湿度のほかにも実験の順番で定まることである。以上に示した 3 枚は, いずれも実験当時は入手したばかりの感光板で新品であった。新品は電圧がのらず, 使っているうちに, すなわち 25~30 回使用するとよくなると言われる。これは経験的なものであるが, この実験でもこのことが明瞭にあらわれた。

苛酷な条件でありながら曲線の上部になっているのはほとんど例外なく, 実験回数の重ねた番号の大きいものである。良好な条件で減衰曲線が下部にあるのは実験回数の若い番号のものであるともいえることができる。そこで(3)として次のことが結論される。

(3) 温度や湿度の影響のほかに, 感光板の履歴が特性に影響する。

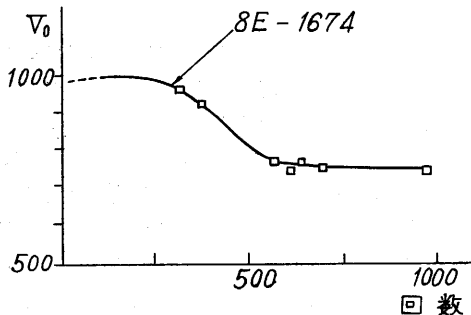
(3) の影響は第 3~5 図からひき出しうる諸特性にもみられる。たとえば初期電位  $V_0$  と湿度 R. H. との関係

求めると第6図のようになる。R. H. の高いところで  $V_0$  が落ちているのはわかるが R. H. が低いところで  $V_0$  が幾分低くなっているのが図にあらわれている。この点についても実験の番号をたどってゆくと、この部分の測定値は実験番号の若いときの値である。すなわち(3)の影響が  $V_0$ -R. H. にも認められたことになる。

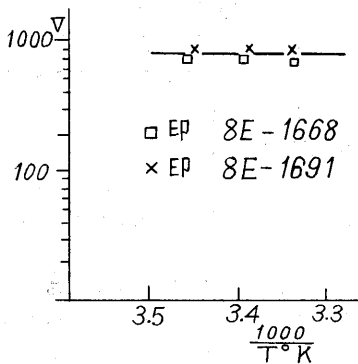


第6図  $V_0$  と R. H. との関係

使用回数と  $V_0$  との関係についてさらに言及しておく。通常感光板の寿命は 3,000 回といわれ次第に劣化する。第7図は 8E-1674 感光板の使用回数と  $V_0$  との関係を示している。



第7図  $V_0$  と使用回数



第8図  $V_0$  と温度  $\frac{1}{T^{\circ}K}$  との関係

次に  $V_0$  と温度依存性の 1 例を示す。この場合履歴の影響はない実測値をとり第8図に示される。  $V_0$  と  $\frac{1}{T^{\circ}K}$  との関係は負の係数を示し、温度が大なるほど  $V_0$  は低くなることを示し、こ

の性格は通念と一致する。

④ 総括と結論 セレン感光板の新しい板について温度および湿度を変えながら dark decay 曲線を求めた。曲線から初期電位、半減期を求めた。その結果を総合す

ると次のようになる。

(1) 減衰曲線の形状は大体似かよったもので、電位の高低があるだけである。これは初期電位によって定まる。初期電位が定まると半減期もほぼ定まってくる。

(2) 初期電位は温度、湿度の影響は予想外にうけない。セレン感光板では(測定試料の範囲で)温度 30°C 以上、湿度 85% 以上でない限り、温度、湿度は心配する必要はない。

(3) 初期電位は温度、湿度よりはむしろ荷電時間、実験回数などの履歴によることが認められた。新感光板では使用回数の多いほど特性が良好となる傾向が認められた。ただし 500 回を越せば別である。劣化したものについても同様である。

以上のことからセレン感光板に関する限り温度、湿度の影響はあまりうけない。しかし画質が温湿度の影響を受けている限り、画像をうるまでのほかの段階で温度、湿度の影響を受けていることになる。恐らくトナーおよび使用する紙がこれらの影響を受け、結局画質にひびくものと考えられる。

電子写真用酸化亜鉛感光紙の研究

① 研究概要 酸化亜鉛を使用するエレクトロファックスについてはすでに 1954 年アメリカ RCA 社の C. G. Young と H. G. Greig<sup>(2)</sup> によって発表されている。当研究室では酸化亜鉛の焼成条件、結合剤の種類、塗布方法などを追試した。その良否の判定を帯電の初期電位  $V_0$  と半減期  $\frac{1}{2}\tau$  に求めた。また光を照射したときの特性も求めた。この実験には千葉大工学部高橋恭介君が昭和 33 年度の卒業論文の研究として従事した。また測定法については当所菊池研原浩氏の助力を得た。

② 研究方法

(a) 材料 酸化亜鉛は化学用最純の小宗化学、関東化学、メルク製等のものを使用した。焼成して使用したときは 3 者の差はほとんどみとめられなかった。紙は三菱製紙印画紙用原紙のパライタ紙を使用。結合剤として天然樹脂、シリコン、ニトロセルローズ、ポリスチロール塩化ビニール、シエラック、パラフィンなどが考えられ、それぞれ試験した。ここで報告するのは商品として品質の安定化している信越化学製シリコンを用いた結果である。

常温乾燥の KR-254 に粘性を低くするため溶剤 KC-88 を使用する。KR-254 は比重 0.90(25°C)、粘度 20~50 C. P. (25°C)、不揮発分 30%、絶縁抵抗  $10^{10} \Omega$  以上。KC-88 は比重 0.83(25°C)、粘度 1~5 C. P. (25°C)、不揮発分 10%。

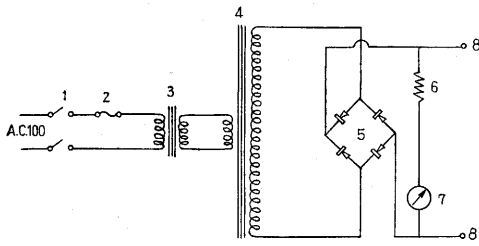
(b) 試料調製と塗布 ZnO とシリコンを磁製水鉢に入れて良く混合してコロイド状にし紙の上に流してローラーで塗布する。ZnO とシリコンの混合比は通常 10: 4~6 程度である。これを作るにはたとえば ZnO:

シリコンの重量比が 10 : 8 であるのは次のようにして調製する。

ZnO 5g をとり、これに KR-254 (比重 0.9, シリコン 30% 含有) を  $5 \times 0.8 / 0.3 \times 0.9 = 14.8 \text{ cc}$  加える。

塗布回数は 1 回塗った上に半乾きのときさらに必要により 2 回, 3 回と塗る。ローラーは径 8 mm, 長さ 30 cm の鋼鉄の丸棒に 28 番のピアノ線を密にまいた棒であつて, これを試料を流した紙面に転がして塗布する。

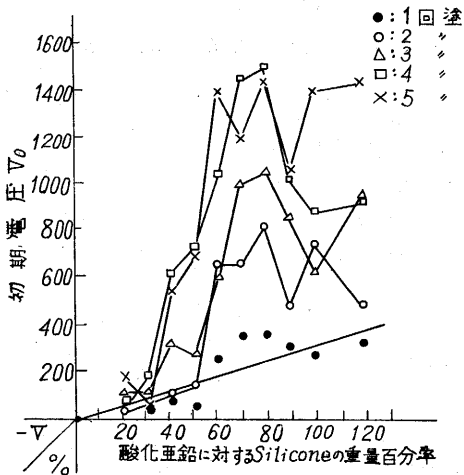
(c) 測定法 ZnO を塗被した紙の帯電には第 9 図に示したようにネオトランスとセレン整流器を用いた 15,000 ボルトまで昇圧できる直流高電圧発生用電源を使用し, -5500 ボルトで 20 秒間走査せしめる。これによって紙面は負に帯電する。紙面の電荷の減衰曲線の測定は Xerox のセレン感光板上の電位測定と同様である。



1. 電源スイッチ 2. フューズ 3. スライダック (300W) 4. ネオトランス (120 kV 20 mA) 5. セレン整流器 6. ブリーダー抵抗 10 MΩ (1 MΩ, 1 W × 10) 7. 電流計 (1.5 mA -kV 用) 8. 出力端子

第 9 図 直流高電圧発生用回路

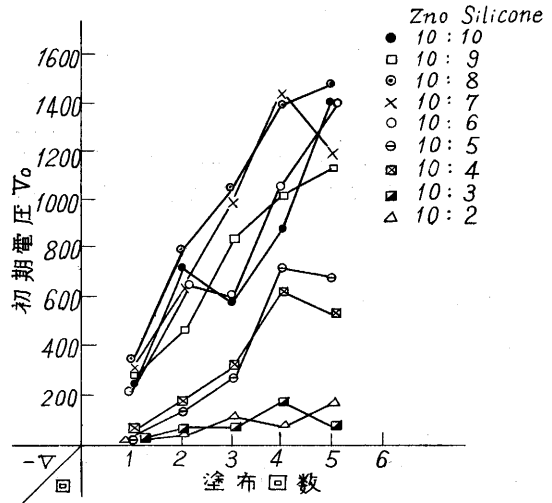
③ 測定結果および考察 第 10 図に初期電圧と酸化亜鉛に対する silicone の重量百分率との関係を示す。酸化亜鉛は市販のものを処理せずそのまま使用した。



第 10 図 混合比と初期電圧

図を見ると大体の傾向として塗被の回数が大きいかほど初期電圧  $V_0$  が大になっている。これは予想どおりである。3 回塗り以上ではシリコン分が 60% 以上で初期電圧は 1,000 ~ 1,600 V と非常に高くなっている。この初期電圧が高いことは必ずしも好ましいことではない。

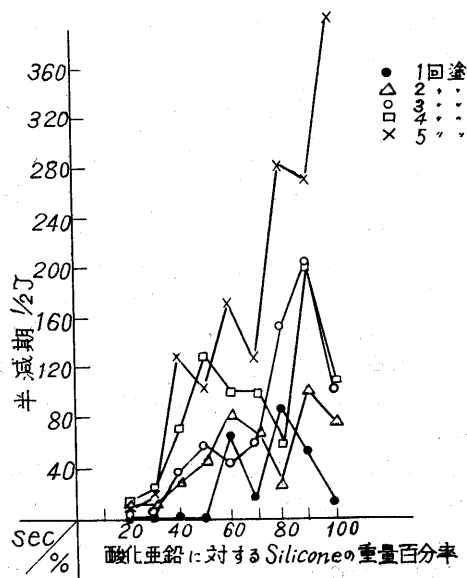
それは絶縁破壊が起こって不安定な帯電となるためである。シリコンの絶縁破壊強度は 70 kV/mm である。この値から見ると ZnO 感光紙では 400 ~ 500 V も電荷があれば十分であろう。図から結合剤としてのシリコンは ZnO に対して 40 ~ 50% が適当とみとめられる。



第 11 図 感光紙の初期電圧と塗布回数

第 11 図は ZnO とシリコンの混合比を種々変化した感光紙について初期電圧と塗布回数との関係を示したものである。塗布回数とは厚さに相当する。厚さが大なるほど帯電がしやすいことは第 1 報に示したところであつて実験結果もそのとおりであることを示している。

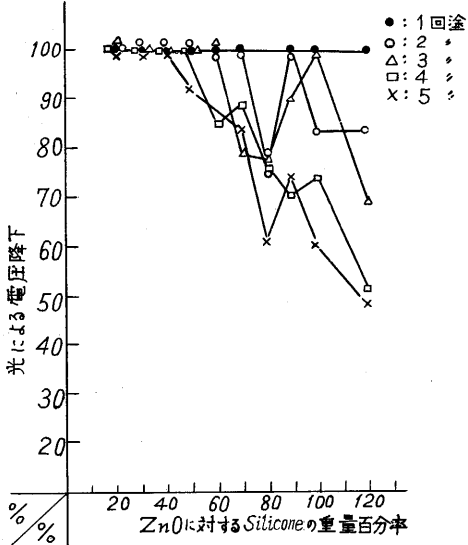
第 12 図は酸化亜鉛に対するシリコンの分量に対して半減期  $\frac{1}{2} \tau$  がどう変化するかを示したものである。図から同一の厚さではシリコンの分量の多いものほど半減期は長くなっている。これは前出の (8) 式による比抵



第 12 図 混合比と半減期

抗  $\rho$  が大なるためとして説明する。

次に半減期の厚さによる影響であるが(8)式によれば厚さには関係しないことになる。しかしこれはあてはまらない。もとより(8)が簡略化しすぎた式であるためである。しかし5回塗りを除けば半減期がそう厚さによるものではないということも図から言える。それから電子写真では半減期が大なることを望むが、図からシリコンが40%以上ではこの値が大して変化していない。シリコンが60~80%のところでは第10図により初期電位  $V_0$  がはなはだ高かった。第12図から半減期がこれに伴わないとするとシリコン分はそれほど大にすべきではないことがわかる。



第13図 混合比と light decay (P.M. 塗布回数)

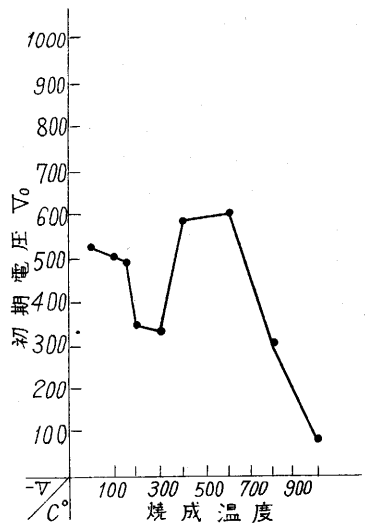
第13図を説明する。縦軸は電圧降下である。暗中減衰中の  $V_1$  なる電圧から光の照射を  $t$  秒あたえて  $V_2$  になったとする。

電圧降下の% =  $\frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100$  であらわされる。ただ

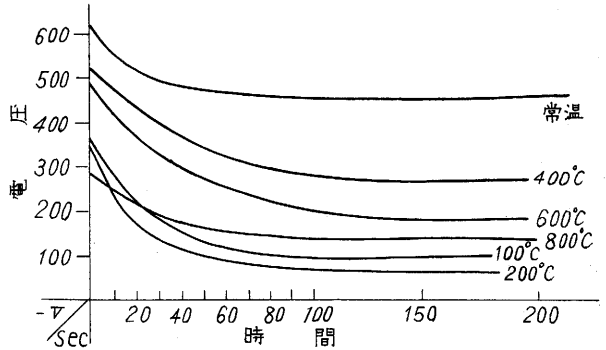
し光の照射は100V 100Wのタングステン電球で10cmの距離から約2,000 luxで10秒間の露光を与える。この露光条件はこの実験に便宜上定めたもので、これが適当であるかどうかは今後検討すべきことである。図からわかるようにシリコンの含有量が増加するにつれて light decay は悪くなっている。このことは photoresponse は ZnO がうけもつものであって、シリコンは photoresponse にかえて邪魔になっていることを示している。

さらに light decay をよくするには塗りの回数が少ない、すなわち厚さがうすい方がよいこともこの図は示している。

第14図は ZnO の焼成温度と初期電圧である。200°C より上では初期電圧が次第に大となり、400~600°C で



第14図 ZnO の焼成温度と初期電圧  
最高となる。それ以上の温度では次第に  $V_0$  は小さくなる。200°C 以下で高い  $V_0$  を示すのは ZnO 粉体を作る

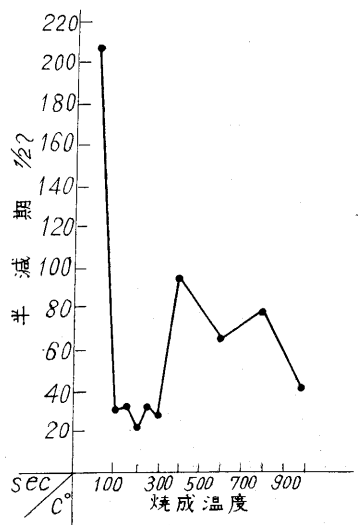


第15図 焼成した ZnO の dark decay

ときの熱処理を受けた影響が残っているためと解釈される。

第15図は焼成した ZnO の dark decay curve である。これから初期電位と半減期が求まる。  $V_0$  については前図に示した。

第16図は半減期を示してある。この場合も400~600°C で半減期が大とな



第16図 ZnO の焼成温度と半減期

って、その両側の温度で小さくなっている。高温では前出の(8)式により比抵抗  $\rho$  が小さくなるとしてこれは説明しうる。100°C 以下の常温での性格は製品としての履歴が入っているためであろう。この図では常温値が異常に大きい。このことは高温処理による各測定値が普遍的に確定したものでないことを示すものである。実験の1例と解釈される。ただし 400~600°C の処理と 1,000°C における処理とは明瞭に異なった性格をあてている。このことは少なくとも定性的には確実である(図中縦軸半減期  $\tau_{1/2}$  は  $\tau$  の誤り)。

**④ 総括と結論** 電子写真用酸化亜鉛感光紙を試作して、その製造条件による dark decay 特性、および light decay 特性への影響について求めた。

dark decay 特性に有利な条件は一般に light decay 特性には不利であることが認められた。すなわち

(1) ZnO に対して結合剤シリコンが多いほど帯電における初期電位および半減期がともに大で有利となるが、これと反対に light decay に対しては電圧降下が悪く不利である。light decay に対しては ZnO の割合が大なるほど有利である。両方の条件が許容しうるシリコンの重量割合は ZnO 10 に対して 4~5 である。

(2) 塗被回数を多くする、つまり被膜の厚さを大にすることは dark decay に対しては有利である。light decay に対しては厚さがうすいほど有利である両方の条件が許容しうる厚さは数十ミクロン約 50 ミクロン程度となる。

(3) 与えられた ZnO に対する焼成温度は温度が高いほど dark decay 特性は悪くなる。400~600°C の範囲が適当である。light decay に対しても同様の傾向が認められた。ただし ZnO そのものの組成および処理条件の詳細は今後の研究にある。

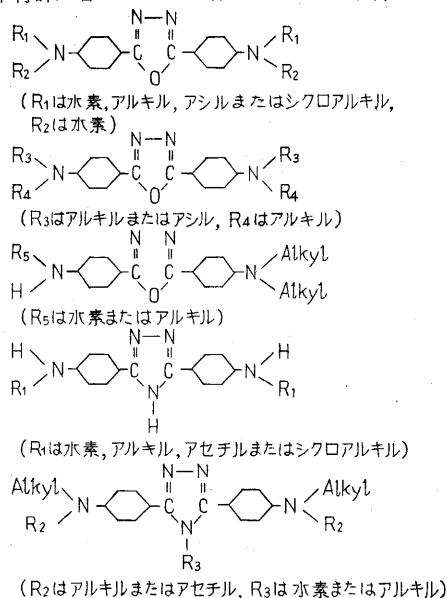
**進歩紹介および総説**

電子写真第 1 報に今後の問題として次のことを示した。(a)新感光物質の開拓、(b)感光板および感光紙の感度増大および劣化防止、(c)画像のハーフトーンの改良、(d)微粉体帯電の組織的研究、(e)光電性トナー、(f)医療用 X 線感光剤、(g)テレビオシログラフの記録、録画技術、(h)乾式平板印刷法、(i)装置の小型軽量可搬化、(j)感度表示法と諸特性の測定法と規格化としてある。第 3 報を述べる今日でも(a)~(j)は電子写真今後の進歩改良を要する点としてつくされていると思う。本報では(a)について述べる。

(a) 新感光物質の開拓 電子写真は Se を使うゼログラフィーと酸化亜鉛を使う Electrofax に落ちつきそうに見えた。もし今後出るとすれば光導電性をもつ物質の Si や Ge で amorphous な状態で絶縁の高いものが得られれば、従来品より格段と感度の高い感光板が得られるのではないかと予想される。この方面では ZnO に硫化

カドミウムを使用して感度を上げている程度で新規な進歩はない。これらの光導電無機物質に対して、光導電性有機物に新顔がある。この方面ではすでに古くアンストラセンが提案され実験された。このアンストラセンは感度が悪く用いられないがアンストラセン系統の violanthrene や violan throne またその沃度付加物については東大理学部赤松教授によって有機半導体の電子写真用への応用として研究が進められている。

以上のアンストラセン系とは別に最近カレ会社(ドイツ Wiesbaden)では第 17 図に示す化合物を感光性物質として日本特許、昭 34-5466, 昭 34-5467 を取得している。



第 17 図 オキシジアゾールおよびトリアゾール系感光物質

2, 5-ビス-(*p*-アミノフェニル)-1, 3, 4-オキシジアゾールおよび 2, 5-ビス-(*p*-アミノフェニル)-1, 3, 4-トリアゾールである。これらの新物質は光電的に活性であり安定な感光紙が得られる。無色で昼光または紫外線で蛍光を発する。感光膜が透明であるので Se や ZnO の不透明膜とは異なった作用をもたせうる。この新感光物質をファックスの場合と同様天然樹脂または合成樹脂にうずめて使用する。画像のコントラストの点でも従来品に優れているとしている。(1959. 8. 10)

文献 (1) 電子写真について 生産研究 Vol.10, 358~366(1958)  
電子写真の応用 生産研究 Vol.10, 383~386(1958)  
(2) Young & Greig: RCA Rev., 15, 469(1954)

**表紙説明**

—医学に用いた電子写真—

表紙の写真は、非破壊検査や、医学用として、用いられている Xeroradiography と呼ばれる X 線、 $\gamma$  線などの照射による写真である。被写体の手は、線源から 1 m の距離で 60 kV, 300 mA, 0.1 sec で照射して 1  $\mu$  程度の粉体に荷電を与えて粉霧状で現像したものである。感度は乳剤写真に較べて現在やや低く、ラチチュード、現像力の点もまだ研究を要する問題である。写真に見られるように、骨部などは乳剤写真より周辺効果のため明瞭に見える。

(関東通信病院放射線科にて実験)