
カラーPODプリンタ向け高耐久感光体の開発

Development of High Durability Organic Photoreceptor for Color POD Printer

廣瀬 光章*

Mitsuaki HIROSE

田元 望**

Nozomu TAMOTO

中森 英雄**

Hideo NAKAMORI

藤原 由貴男***

Yukio FUJIWARA

紙 英利**

Hidetoshi KAMI

永井 一清**

Kazukiyo NAGAI

要 旨

近年、プロダクションプリンティング市場では、電子写真方式のカラーPOD(Print on Demand)プリンタの進出が拡大している。その中で、電子写真方式に使用される感光体においては、高耐久性や高信頼性が求められている。このような要求に対し、我々はカラーPODプリンタ向けに新規に高耐久感光体を開発した。本稿では、この新規開発した高耐久感光体に採用した以下の技術、フィラー含有型架橋表面保護層による耐摩耗性の向上技術、新規電荷輸送モノマーによる化学的耐久性の向上技術、高移動度ドナーによるレスポンス性の向上技術、について紹介する。

ABSTRACT

In recent years, color POD (Print on Demand) printer by electrophotography has been making progress in Production Printing market. Organic Photoreceptor, which is used in it, needs high durability and reliability. Therefore, we have developed a new high durability Organic Photoreceptor for color POD printers. We report the following technologies of this Organic Photoreceptor: abrasion resistance technology by cross-linked over-coat layer containing filler, chemical durability technology by new charge transport monomer and high response technology by new high mobility donor.

* 生産事業本部 RS事業部

RS Products Division, Production Business Group

** 画像エンジン開発本部 機能材料開発センター

Functional Material Development Center, Imaging Engine Development Division

*** グループ技術開発本部 環境・エネルギー技術開発センター

Environment and Energy Technology Development Center, Corporate Technology Development Group

1. はじめに

近年、プロダクションプリンティング(PP)市場では、電子写真方式のカラーPOD(Print on Demand)プリンタの進出が拡大している。PP市場では電子写真方式においても印刷機と同等レベルの高画質、高耐久性/高信頼性、高生産性が要求され、その中で電子写真方式に使用される感光体においても、高耐久性や高信頼性が求められている。

感光体を高耐久化し、長寿命化するには、静電的耐久性、化学的耐久性、耐摩耗性を同時に実現する必要がある。リコーでは感光体の静電的耐久性を向上させるためにブロッキング層(BL)を導入し、支持体からのリークを抑制することで、繰り返し使用における地汚れ特性を改善した¹⁾。化学的耐久性においては、電子写真における帯電器から発生するオゾンやNO_xなどの酸化性ガスによる解像度低下を抑制するために、酸掃去(Acid Scavenge)機能を持った電荷輸送材料ASドナーを開発し、長期使用時の解像度低下を抑制し、感光体の信頼性を向上した²⁾。また、感光体の耐摩耗性については、耐摩耗機能を付与するためにフィラーで補強した表面保護層を電荷輸送層と機能分離して設けたFR-OPC(Filler-Reinforced OPC)を開発した³⁾。さらに電荷輸送機能を有するモノマー(CT-モノマー：Charge Transport monomer)と多官能モノマーをUV照射により3次元架橋させた架橋表面保護層を開発し、その高耐久感光体を当社カラーPODプリンタRICOH Pro C900に搭載した⁴⁾。

このようにリコーでは高耐久感光体の開発を進めてきているが、カラーPODプリンタでは、従来以上の高耐久性や高信頼性が要求される。一般にカラープリンタではタンデム方式での色重ねにより画像形成が行われるため、感光体の摩耗や酸化性ガスによる静電特性の劣化が色調に影響を与える。特にPP市場で使われるカラーPODプリンタでは高いレベルの画質安定性が求められ、僅かな静電特性の劣化が問題となるため、感光体においては従来以上の耐摩耗性や化学的耐久性が必要となる。さらにPP市場では高速かつ大量印刷といった高生産性が要求されることから、感光体のレスポンス性の向上が望まれる。

このような課題に対し、我々はカラーPODプリンタ用に新規に高耐久感光体を開発した。本稿ではこの高耐久感光体に採用した耐摩耗性の向上技術、化学的耐久性の向上技術、レスポンス性の向上技術について紹介する。

2. 技術

2-1 感光体の概要

Fig. 1(a)に今回開発した新規感光体、(b)にRICOH Pro C900に搭載している従来の感光体の層構成を示す。新規感光体は従来の感光体と同様、支持体上にブロッキング層(BL)、下引き層(UL)、電荷発生層(CGL)、電荷輸送層(CTL)、表面保護層(OL)を設けた5層構成となっている。

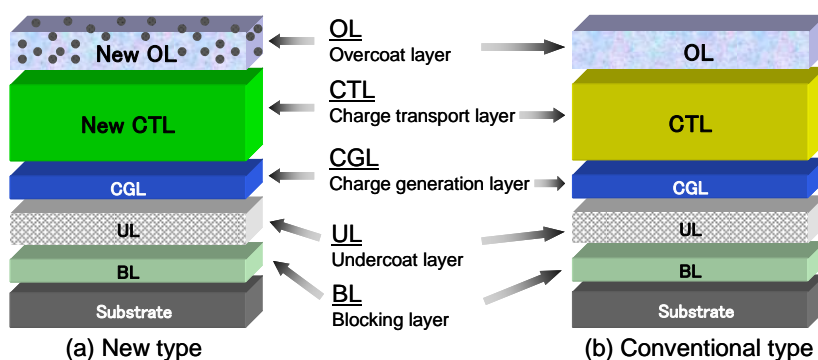


Fig. 1 Structure of Organic Photoreceptor.

新規感光体は、フィラー含有型の架橋表面保護層を採用し、従来以上の耐摩耗性を実現した。さらに表面保護層には化学的耐久性を高めたCTモノマーを採用した。CTLには新たに開発した高移動度の電荷輸送材料（ドナー）を採用し、高レスポンス性を実現した。また静電的耐久性を高めるため、従来の感光体で採用しているBLを用いた。

2-2 耐摩耗性の向上

感光体の機械的な摩耗は、感光体厚みの減少に伴い静電特性が劣化し異常画像発生要因となる。つまり、摩耗は感光体の寿命に直結する現象と捉えることができ、耐摩耗性を向上させることは感光体の開発において重要な課題である。

今回開発した新規感光体は、CTモノマーと多官能モノマーをUV照射により共重合させた3次元架橋構造中に高硬度の無機フィラーを含有させたフィラー含有型架橋表面保護層を採用することで、耐摩耗性を向上させたものである。この、フィラー含有型架橋表面保護層は、Fig. 2に示すように、リコーがこれまで開発してきたFR表面保護層³⁾と架橋表面保護層⁴⁾の各々の耐摩耗コンセプトを併せ持つ構成となっている。

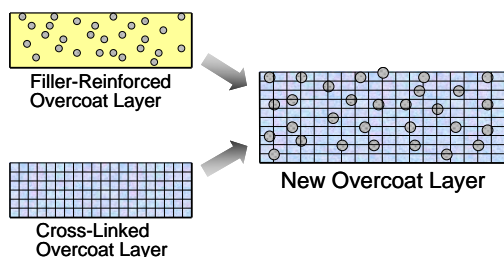


Fig. 2 Schematic illustration of overcoat layer.

Fig. 3に摩耗要因によって表面保護層が摩耗されるイメージ図を示す。この時の摩耗要因として、トナーやクリーニングブレードなどの接触部材との摺擦を想定している。今回の新規表面保護層では、フィラーがこれら摩耗要因を受け止める補強作用を示すとともに、3次元架橋構造に由来して発現する膜の高硬度化によって分子鎖の切断を抑制することで、非常に高い耐摩耗

性が発現する。さらに、このような3次元架橋構造を利用することで膜中へのフィラー把持が強固となり、摩耗要因によるフィラーの脱離を抑制するため、耐摩耗性を長期的に維持することができる。

Fig. 4にこの新規表面保護層の形成方法を示す。まず、フィラー、多官能モノマー、CTモノマー、重合開始剤を調合した塗工液をスプレーによりCTL上に塗布する。そして、UV照射により重合反応を進行させ、モノマーが3次的に架橋した表面保護層を得ることができる。

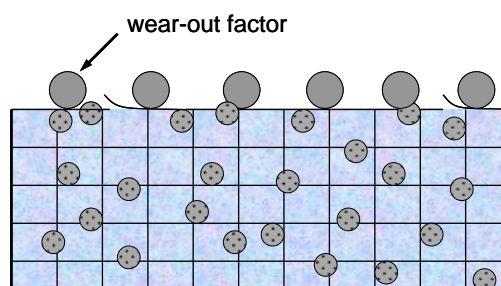


Fig. 3 High abrasion resistance mechanism.

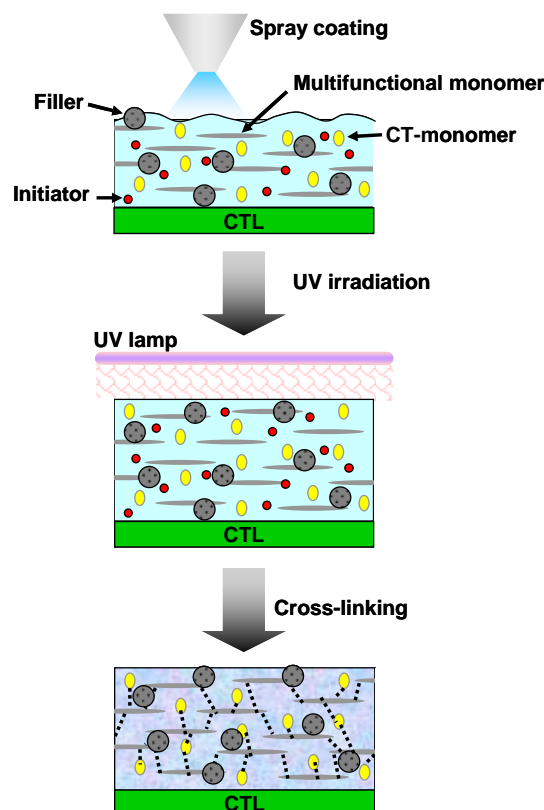


Fig. 4 Formation of overcoat layer.

次に、今回開発した新規感光体と従来の感光体それぞれの耐摩耗性評価のために、実機を用いたプリント試験を実施した。Fig. 5に、これらの感光体のプリント枚数に対する表面保護層の摩耗量の推移を示す。この図から、単位プリント枚数あたりの摩耗量を意味するプロットの傾きが、開発した感光体において小さくなっていることがわかる。また、1000k枚プリント時の摩耗量で比較すると、従来の感光体では約 $3.8\mu\text{m}$ であるのに対し、今回開発した感光体では $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ であり、従来の感光体に比べ耐摩耗性を約25倍向上させることができたといえる。

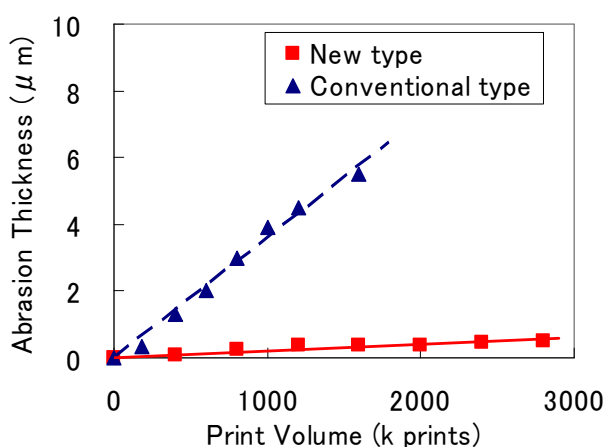


Fig. 5 Abrasion thickness.

2-3 化学的耐久性の向上

従来、電荷輸送機能と架橋官能基とを併せ持つCTモノマーを採用することで、感光体の架橋表面保護層の電荷輸送性と耐摩耗性の両立を図ってきた。しかしながら、この架橋表面保護層形成時のUV照射工程において、CTモノマーが劣化することが課題であった。このCTモノマーの劣化の概念図をFig. 6に示す。このようにして劣化したCTモノマーは、酸化性ガスの影響を受けやすくなり、静電特性の劣化を示し、結果として印刷画像の濃度変動などの異常を引き起こすこととなる。

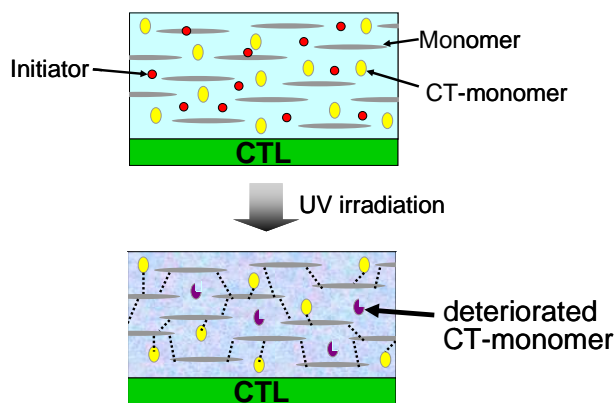


Fig. 6 Schematic illustration of UV irradiation process (Conventional type).

そこで我々は、CTモノマーのUV照射による劣化を抑制するために分子構造の改良を行った。Fig. 7に(a)従来のCTモノマーと(b)改良したCTモノマーの構造模式図を示す。従来のものは、電荷輸送ユニットと架橋官能基ユニットが近接して結合した構造であり、UV照射で活性になった架橋官能基が電荷輸送ユニットに影響を及ぼすために劣化していると推測できる。そこで、これらユニット間にスペーサーを導入することで共役を分離すれば、CTモノマーの変質を抑制することが可能になると考えた。

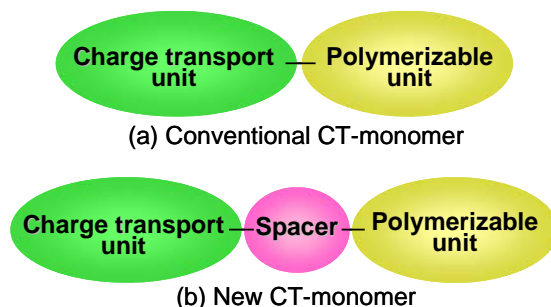
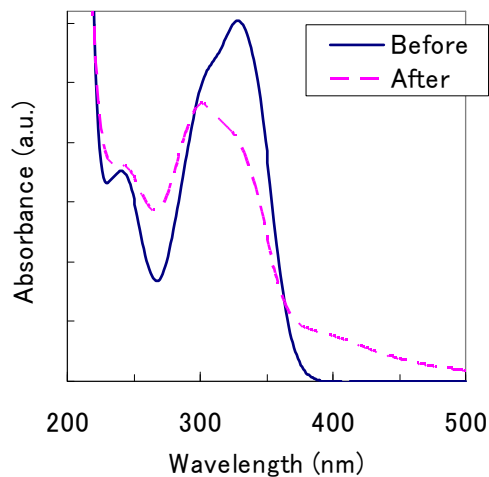


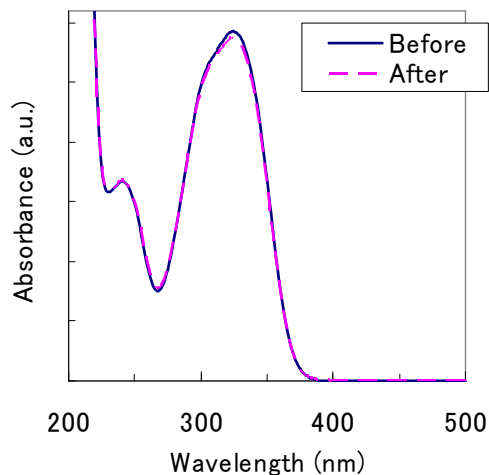
Fig. 7 CT-monomer model.

Fig. 8に各CTモノマー材料単体のUV照射前後の紫外・可視吸収スペクトルを示す。(a)の従来のCTモノマーでは、UV照射により吸収帯の減衰およびピーク位置の短波長シフトと共に400 nm付近にブロードな吸収帯が発現し、CTモノマーが変質していると推定できる。一方、(b)のスペーサーを導入した今回のCTモノマーでは、吸収帯の概形はほとんど変化せず、UV照射による

材料の変質は認められない。この結果は、CTモノマーへのスペーサーの導入によりUV照射時の電荷輸送ユニットの劣化が抑制できたことを明確に示している。



(a) Conventional CT-monomer



(b) New CT-monomer

Fig. 8 UV-Vis spectrum of CT-monomers before and after UV irradiation.

そこで次に、このCTモノマーの改良による架橋保護層の化学的安定性への効果を検証する目的で、感光体特性のNO_xガスに対する耐久性を評価した。Fig. 9に、各CTモノマーを利用して作製した架橋保護層を有する感光体における帯電電位のNO_xガス暴露にともなう変化を示す。従来の感光体はNO_xガス暴露前後の

帯電電位の変化量が54 Vであった。一方で、新たに改良したCTモノマーを採用した今回の感光体は、帯電電位の変化量は15 Vであり、NO_xガス暴露による帯電低下を抑制することができた。このことは帯電器から発生するオゾンやNO_xガスによる静電特性の劣化や印刷画像の濃度変動を抑制でき、感光体の信頼性が向上されたことを意味する。

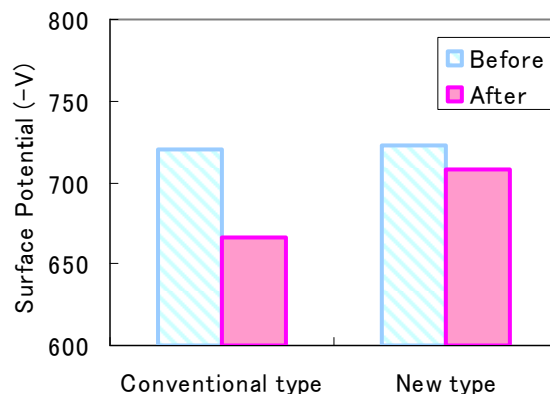


Fig. 9 Charge voltage before and after NO_x gas exposure.

2-4 レスポンス性の向上

電子写真プロセスでは、感光体が帯電、露光されると、CGLでキャリアが発生し、キャリアのCTLへの注入後、電界によってCTL、OL中を移動して表面に達し、静電潜像を形成する。このような過程において、感光体のレスポンス性を向上させるためには、キャリアの移動性、すなわち電荷輸送能を高めることが必要である。そのためには電荷輸送材料（ドナー）において、多感応性を持たせること、分子内移動性を高めること、構造的トラップを形成させないことが重要である⁵⁾。そこで我々はCTL中のドナーの分子設計を行い、高移動度ドナーの開発を行った。Fig. 10に(a)従来のドナーと(b)高移動度ドナーの構造の模式図を示す。今回開発した高移動度ドナーは、分子内の感応性ユニットを増やすことで多感応性を持たせ、かつπ共役鎖長を長くし分子内移動性を高めた分子構造となっている。

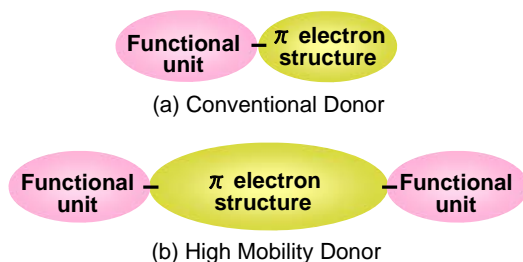


Fig. 10 Donor structure model.

Fig. 11に(a)従来のドナーと(b)高移動度ドナーにおける電荷輸送のイメージ図を示す。CGLからCTLに注入されたキャリアは、CTL中でドナーの分子内移動と分子間のホッピング移動により輸送される。高移動度ドナーの場合、多感応性を有することで多くのキャリアが輸送される。またπ共役鎖長が長いことで、分子内移動性が高く、さらに分子間のホッピング移動が短かつ少なくなる。高移動度ドナーでは、これらの効果により電荷輸送性が向上する。

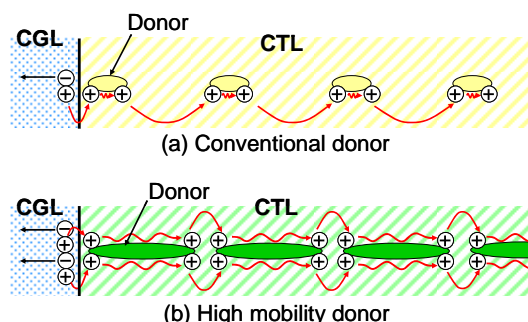


Fig. 11 Schematic illustration of charge transporting process.

そこでまず、今回開発した高移動度ドナーと従来のドナーとのホール移動度の比較を行った。Fig. 12にTime-of-Flight法により測定したホール移動度の電界強度依存性を示す。両ドナーの移動度を電子写真プロセスで一般的に使われる電界強度が $2.5 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$ ($E^{1/2} = 500 \text{ V}^{1/2}\text{cm}^{-1/2}$) の位置で比較すると、従来のドナーは $4.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ であるのに対し、今回開発した高移動度ドナーは $1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ であり、高移動度ドナーは従来のドナーに比べ約3倍に移動度が向上している。

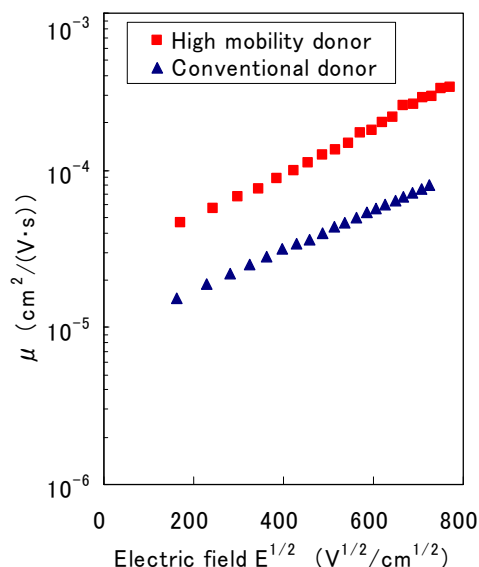


Fig. 12 Hole drift mobility.

次に、高移動度ドナーを利用することによる感光体特性への効果を評価した。Fig. 13に感光体の露光後電位の光応答時間依存性を示す。この光応答時間依存性は、感光体を帯電した後の露光から電位測定までの時間を変えた条件で露光後電位を測定し、露光と電位測定までの時間に対してプロットしたものである。高移動度ドナーを採用した今回の新規感光体では、従来の感光体に比べ、光応答時間の依存性が小さく、また露光後電位そのものも低い。これは高移動度ドナーの採用によりレスポンス性が向上されたことを意味する。これにより露光～現像までの時間が短い高速印刷時においても良好な静電特性を維持することができ、高信頼性と高生産性の両立が可能となった。

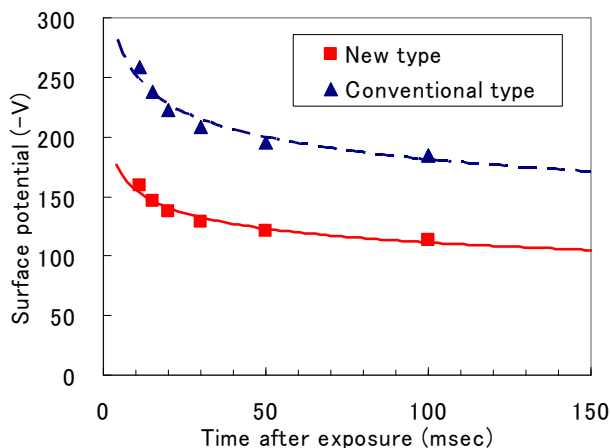


Fig. 13 Photo response time dependence of surface potential after exposure.

3. まとめ

本報告ではカラーPODプリンタ用に開発した新規高耐久感光体の搭載技術について述べた。搭載技術は以下の通りである。

- (1) フィラーを含有した架橋表面保護層を開発し、耐摩耗性を従来に比べ約25倍向上させることができた。
- (2) 電荷輸送機能を有するモノマー(CT-モノマー)の改良により化学的耐久性を向上させ、酸化性ガスによる静電特性の劣化や濃度変動を抑制することができた。
- (3) 高移動度ドナーの開発により感光体のレスポンス性が大幅に向上され、高信頼性と高生産性の両立が可能となった。

今後、この高耐久感光体をカラーPODプリンタに展開していくことで、プロダクションプリンティング分野の要求に応えることができるものと考えている。

参考文献

- 1) N. Toda, R. Kitajima, T. Niimi, N. Tamoto, T. Orito, Y. Yamashita, M. Koeda and I. Shimaki : Development of OPC for high speed digital monochromatic MFP, *Proceeding of NIP23 : International Conference on Digital Printing Technologies* , Anchorage, Alaska, pp.639-642 (2007).
- 2) T. Shimada and T. Ikegami : Hole Transport Materials with Resolution Maintenance Function for Organic Photoreceptor, *RICOH TECHNICAL REPORT*, 33, pp. 21-26 (2007).
- 3) S. Nohsho, R. Kitajima, T. Ikegami, T. Suzuki, T. Niimi and N. Kojima : Development of High Endurance OPC Accumulating Protective Layer, *RICOH TECHNICAL REPORT*, 31, pp.32-38 (2005).
- 4) Y. Kawasaki, R. Kitajima, T. Suzuki, K. Nagai, Y. Yanagawa, M. Hirose, A. Sugino, T. Asano, Y. Fujiwara and H. Ikuno : Development of High Abrasion Resistance Organic Photoreceptors utilizing Cross-Linked Over-coat Layer, *RICOH TECHNICAL REPORT*, 36, pp.46-52 (2010).
- 5) 高橋隆一, 艸林成和, 横山正明 : 有機光導電体材料におけるキャリア輸送能向上のための分子設計, *電子写真学会誌*, 25 (3), p.16 (1986).