総説

電子写真紙について UDC 771.531.2:772.93

Electrofax Paper

原 崎 勇 次*

HARAZAKI Yūzi

1. 緒 言

電子写真は固体の電子効果の中、おもに光導電、光分極、光記憶、磁性、誘電性、静帯電および電解析出などの諸現象を適当に組み合わせて応用した写真のプロセスであるが、記録、印刷、非破壊検査などの方法としても有用であるので相当広義な内容を含んでいる。

1937年にC.F. Carlsonが硫黄、アンスラセンなどの光導電性物質を亜鉛板に塗工し、暗所で表面に静帯電させ、露光して静電潜像をつくってから、リコボジウム微粉をふりかけ、静電吸着させて現像し、写真をとることに成功してElectrophotographyと名付け、電子写真の歴史が始まったといわれている。このプロセスを1944年よりBattelle Memorial Instituteで研究することになり、1947年以降はさらにHaloid Co.と共同研究され、その後Signal Corporation, US Army Engi. Corp, RCAなどの協力を得て実用化され、1947年1月Xerographyと命名し、さらに英国のRank財団はHaloid Co.と提携してRank Xeroxを完成した。

その後RCAのDavid Sarnoff Research Center (Princeton, N.J.)においてYoung, Greigらを中心に、酸化亜鉛微粉体を樹脂に分散させた感光性フィルムを用いるElectrofax、すなわち電子写真紙を開発した。

2. 電子写真と電子写真紙

電子写真に含まれるプロセスを細分すると、非常に多くのものがあるが、その代表的なものについて述べ、電子写真紙の地位を示す。

i) 光導電および光記憶現象の応用

Carlson法^{1,2)}は光導電面への静帯電—露光—粉現像—(転写)一定着によって行なわれる。高抵抗形の光導電物質として無定形セレン、酸化亜鉛微粉、有機半導体を用

い、前者はアルミ板に真空蒸着したものを、後者はシリコン樹脂などを結着剤として紙、金属板などに塗工して感光材料とする。前者はXerographyで、後者は電子写真紙³⁾である。

図-1 Carlson法のプロセス

上図に示すように、はじめ感光材料を暗所でコロナ放電により光導電面に静帯電させ、X線、紫外線、可視光などにより一般的方法で露光し、受光部の電荷を中和散逸させ、静電潜像を作る。現像は着色樹脂微粉(トナー)を帯電させたものを、潜像面にふりかけて静電吸着させて行なう。現像方法には種々のものがある。セレン感光板の場合には転写を行なう。定着は加熱融着または溶媒溶着で行なう。Kallmann法⁴⁾は光導電面へ露光—静帯電—粉現像—一定着の順に、Carlson法の最初の工程を逆に行ない、酸化亜鉛の光記憶効果を応用する。3M法⁵⁾はKallmann法の工程の前半の光記憶現象を応用し、後半を電解現像に変え、帯電粉現像を省く方法である。その他、Smoke Printing法⁶⁾、O.M.C.法⁷⁾、潜像形成と粉現像を同時に行なう方法⁸⁾や冷電場放射を応用する潜像転写法⁹⁾もある。

ii) 光分極現象を応用する方法

P.I.P.法^{10,11)}は[Zn, Cd]S, アンスラセンなどを透明電極でサンドウィッチし、これに直流電圧を加えながら光照射すると、受光部は内部光分極を起こし、表面に電位分布を生じ潜像を得る。現像は粉現像である。

iii) 絶縁性を応用する方法

Ionography¹²⁾は絶縁性フィルム面に帯電した後被検

昭 38.8.31 受理

* (株)巴川製紙所技術研究所

体のしゃへいパタンを置き、脊面よりX線を照射する。照射部の空気はイオン化され、表面電荷を中和し、潜像を生じて粉現像を行なう。Stanford Process^{13,14})はブラウン管の面に細い金属線を埋め込んだものを用い、これに電子ビームをパタン状に走査したり、針電極、文字電極を用いて絶縁フィルム上に帯電させ、粉現像を行なう。Electrothermography¹⁵)高分子の帯電電荷が温度によって減衰することを利用した方法である。

以上の外、Thermoplastic recording¹⁶)、Electro-static strage tape recording¹⁷)、Magnetic printing¹⁸)など様々な方法が発表されているが、これらの研究はここ数年来、活発に行なわれて来た。上述のプロセスの中、実用化されているのは Carlson 法と 3 M 法のみである。

3. 電子写真紙に関する基礎的諸問題

3.1 電子写真紙に要求される特性

電子写真紙の感光層に暗所でコロナ帯電後放置すると感光層が RC 模形であれば図-2の点線のようになり、

$$V_t = V_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad V_0: \text{初期電位}, t: \text{時間} \\ V_t: t \text{ 秒後の電位}, \tau: \text{時定数}$$

図-2 暗減衰特性

$$V_t = V_0 e^{-\sqrt{t/\tau}}$$

の式を提出している。また電子写真紙には整流性がある²⁰)。ここに電子写真紙は単なる RC 模形として取扱うことができない。

電子写真では金属電極からキャリアが供給されることはないから、一次電流だけが対象となる。またコロナ帯電では電導にあずからない分極が起ることを考えられる。一方、酸化亜鉛の光電導度の測定では、還元または不純物の添加により、二次電流を含むこともあるので、帯電電位と電導度とは異なった現象を示し、明確な相関が認められない。ここに実用上もっとも近い帯電特性により電子写真紙を評価する必要が生ずる。

(A) 帯電特性

一般に銀塩などによる写真法では、露光量と現像後の濃度を示す濃度示性曲線で特性を表示する。一方電子写真紙の場合には、帯電電位が潜像となるので、この電位

を計ることにより、現像前にもその特性を知ることができ、そのため現像工程による要因を除去できる点が電位測定の特徴である。

i) 初期電位

電子写真紙の感光層表面にコロナ帯電を行なった直後の電位である。実際には、帯電後何秒か後に現像されるわけであるが、ある程度の初期電位がないと、感光層表面は現像粉粒子を静電的に吸引する力が弱く、画像は薄く、明確な記録を得ることができない。初期電位はつぎの暗減衰特性、光減衰特性の基準となる。感光層は非破壊的絶縁破壊を起すために、通常コロナ帯電による初期電位は 800 Volt 以下である。

ii) 暗減衰特性

電子写真紙の感光層にコロナ帯電後、暗所に放置すると、程度の差はあるが電位は減衰する。この減衰の割合を示すものが暗減衰特性である。帯電後に露光し、現像を終るまでの時間が長いほど、暗減衰は遅い方が好ましい。暗減衰が速い場合には、感光層の電位は低下し、画像濃度が不足する。

iii) 光減衰特性

帯電電位の変化が潜像となるので、帯電電位一露光量曲線により感度を表示することができる。わずかな光照射量で電位が減衰するほど、感度が速いことになる。

iv) 画像

静電潜像を現像後、階調が多いほど原画の再現性がよくでき、画像は美しく見える。また電子写真には端部効果と称するものがあり、画像端部の電界強度の差が大きい場合には、画像の影のようなものを生ずる。また現像粉が非画像部に付着するとカブリを生ずる。

(B) その他の特性

感光層の色が増感色素などによって、濃く着色していると眼が疲れる。その他感光層の接着力、耐折曲性、耐ブロッキング性を要するが、これらは一般の塗膜と同様である。電子写真紙全体としての引張り強さ、引裂き強さ、湿度、温度による伸縮の寸法安定性などは一般の紙としての要求と同様である。また平坦性がないと帯電ムラを生ずる。さらにオフセット印刷原板としては耐水性を必要とする。また感光層塗料の塗りやすさ、すなわち塗工方式に適合した特別な流動特性をもっていなければならない。

3.2 電子写真紙の作成方法

酸化亜鉛、結着剤、溶剤および増感色素をボールミルのようなもので、一般的方法により分散混合処理を行ない、あらかじめ、溶剤浸透防止処理をほどこした基紙の上に塗工する。結着剤は一般にシリコン樹脂が用いら

れ、酸化亜鉛と結着剤の比率は容積比で 1:1 のところに適正値がある。²¹⁾

塗工方法には種々の方式を使用することができるが、実験的には簡単なディップコーターが用いられる。

塗工後、試料を調湿し、裁断を行なう。

3.3 帯電特性の測定方法

(A) 測定装置

電源には高圧発生装置を用いる。コロナ帯電器は径 80~90 μ 位のタングステン線を張り、その三方を遮へいしてある。ワイヤーは感光層の上から約 1 cm の高さにする。電位計は回転セクター形の静電場測定器を用い、弱電流記録装置で記録する。

(B) 暗減衰特性の測定

恒温、恒湿の暗室で、アルミ製のアース板の上に電子写真紙を感光層側を上にして置き、その上にコロナ放電により数千ボルトの電圧を印加し、帯電器を動かして電位を飽和させる。弱電流記録装置と電位計を接続しておき、試料を電位計の下に入れて、時間による電位変化を記録する。

帯電 5 秒後の電位を初期電位とし、暗減衰は経過時間後の電位そのもので表わすか、初期電位に対する暗電位残留率で表わす。

(C) 光減衰特性の測定

上記のように初期電位を測定してから、露光を行ない、その電位を読む。初期電位に対する百分率から露光量に対する電位減衰率を求める。同様にして順次露光量を増加して露光量-電位残留率曲線が求められる。

また光減衰特性の簡易測定法として、適正露光量で表わす場合には、実際に画像を出し、画像の明暗、濃度、カブリなどから適正露光量を求める。

4. 光 半 導 体

光半導体としてはゲルマニウム、シリコンのような単体、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化チタンのような酸化物、硫化カドミウム、硫化亜鉛のような硫化物、セレン化合物、テルル化合物、金属間化合物、その他有機半導体がある。この中で、白色にして帯電特性のよいものは酸化亜鉛と有機半導体である。硫化カドミウムを焼成すると、高感度のものが得られるが、初期電位が低く、暗減衰が速く、着色の欠点がある。有機半導体については、窒素を含む異節環状化合物を用いることがドイツの Kalle 社²²⁾および Gevaert 社²³⁾によって開発された。

酸化亜鉛はその製造方法によって光半導性は異なっている。アメリカ法酸化亜鉛は不純物が多く、湿式で製造した酸化亜鉛とともに初期電位が低く、電子写真紙用に

は実用できない。金属亜鉛をレトルトで間接加熱により蒸気とし、これを燃焼室で空気を吹込んで酸化したフランス法酸化亜鉛は、もっとも実用的に使用することができる。

4.1 酸化亜鉛の光導電性

酸化亜鉛の光導電性については、きわめて多くの人々によって研究され、とくに Miller²⁴⁾, Heiland, Mollow, Stöckmann²⁵⁾, Morrison²⁶⁾, Haufler²⁷⁾, Geritsen, Ruppel, Rose²⁸⁾ らの研究が有名である。

酸化亜鉛は高温において熱解離を起こし、酸素が飛び出すと金属イオンが酸素イオンに比べて過剰となり、*n* 形半導体となる。*e* は自由電子である。

(1) 式は ZnO が熱解離によって、酸素が結晶外に飛び出し、図-3 に示すように、結晶格子間に Zn 原子ができ、これがドナー形の不純物準位をつくり、さらにこのドナ

図 3 ZnO の格子欠陥 (Haufler)

ーはイオン化エネルギーを吸収して $\text{Zn}_{(i)} \rightarrow \text{Zn}_{(i)}^{+} + e^{-}$ のように電離して自由電子ができることを示す。 $\text{Zn}_{(i)}$ は格子間の Zn 原子である。(2) 式は格子間に Zn 原子ができることは(1)式と同様であるが、エネルギーを吸収するとき、 $\text{Zn}_{(i)} \rightarrow \text{Zn}_{(i)}^{2+} + 2e^{-}$ のように電離して自由電子ができることを示す。遊離電子の濃度は共存する雰囲気気体の酸素分圧の函数である。酸素の圧力が増加すれば、遊離電子の濃度は減少し、逆も真である。

Morrison²⁶⁾によると、酸化亜鉛の帯模形は図-4で表わされ、 $10^{-2} \Omega\text{-cm}$ から $3 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ と幅広い測定値が示されている。電子の寿命は 10^{-5} 秒、正孔の寿命はきわめて短い。禁止帯の幅が大きいためキャリアの熱的生成は無視できる。光照射すると、正孔は生じた場所のすぐ近くで束縛され、電子は伝導帯の下 0.8 eV のフェルミ準位近傍のトラップに落込み熱的平衡状態に達し、再びそれより脱出しながら徐々に正孔と再結合してゆく。このトラップ密度は $10^{14}/\text{cc}$ で、照射後の伝導帯とトラップ中の電子濃度比は 1:10⁹ である。したがって

- 1.2: 光吸収による正孔-電子対の生成
- 3.4: 物理吸着酸素と雰囲気ガスの交換
- 5.6: 表面の電子受容レベルと伝導帯との電子交換
- 7.8: ドナー準位と伝導帯との電子交換

図-4 酸化亜鉛の帯模形と光導電機作

暗所に放置した場合、抵抗の回復の時定数は電子の寿命 (10^{-5} 秒) × トラップと伝導帯中の電子濃度比 (10^9) となり、きわめて暗減衰は遅くなる²⁸⁾。

また図-5に示すように、酸化亜鉛表面に物理吸着した O_2 分子がアクセプター準位をつくり、伝導帯内の電子を捕獲して O^- , O_2^- を生成し、表面に渦巻層を形成して障壁が高くなり、結晶内部の電子濃度の減少と相まって熱平衡状態に達する。酸化亜鉛粉末の比表面積がきわめて大きいため、内部の伝導電子密度は著しく減少し、高抵抗 $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ を示す。

光照射により、表面の捕獲電子は正孔と中和し、障壁

図-5 (A)酸化亜鉛微粉体に酸素が化学吸着した状態 (暗所)
(B)光脱着の状態

は消えて、抵抗は下がる。

電子写真感光層では、この原理を利用して、感光層にコロナ放電で負帯電を行なうと、表面に O_2^- がブロッキング接触して電荷がたまり、反対側に正電荷が対応して生ずる。 O_2^- によるブロッキング接触は暗所放置中の化学吸着酸素の作用を強制的に行なうのと同じ効果を示し、内部の自由電子を表面近傍より追払い、前照射効果を打消すように働く。すなわち、自由電子の寿命は 10^{-5} 秒であるが、コロナ放電で帯電中は層を突き抜ける時間、 10^{-9} 秒に減少する。したがって、前照射で発生した自由電子は放電操作を行なうことで 10^4 だけ寿命が減ったこととなり、抵抗回復の時定数はそれだけ速くなる²⁸⁾。ブロッキング接触であるため量子効率 η は 1 である。

焼成酸化亜鉛の特性については Sharowsky²⁹⁾, Thomson³⁰⁾, Melnick³¹⁾, Heiland, Mollow, Stöckmann²⁵⁾ らの報告がある。

Heiland らの研究によれば、適当な酸素の圧力下で酸化亜鉛を焼成すると、(1), (2)式は左に進み Zn イオンは減少するので、暗電流、光電流とも低下し、両者の差も小さくなる。また水素ガス中で酸化亜鉛を焼成すると、(3)式は

右に進み、薄い表面層に過剰の Zn 濃度が増加するので、暗電流、光電流とも増加し、両者の差は小さくなる。この酸化と還元の間では暗電流をあまり増加させないで、光電流を増加させ、両者の差を大きくするような適

図-6 窒素中焼成酸化亜鉛による電子写真紙の暗減衰特性

図-7 窒素中焼成酸化亜鉛による電子写真紙の光減衰特性

当な条件があるものと考えられる。そこで著者ら³²⁾は緩慢な還元雰囲気として窒素、アンモニアを選び、その気流中で酸化亜鉛を焼成した試料単体およびその電子写真紙の特性について検討を行なった。

窒素中で酸化亜鉛を焼成し、電子写真紙を作成した場合の暗減衰特性、光減衰特性の結果を図-6および図-7に示す。 $V_{60}(\%)$ は帯電後60秒時の電位残留率を、 E_{20} は電位残留率20%の時の露光量を、 E_s は適正露光量を示す。500°C付近で焼成すると暗減衰は実用範囲内で大きな低下を来さない。感度は空気中焼成よりも速くなり、550°C、2~3時間焼成することによって、感度は無処理の場合よりも1.4倍速くなる。暗減衰が大きく悪くならないことは Zn^{+} の生成が少ないことを、感度の増加は可視域への吸収拡大と粒子径の変化の少ないことを、酸化亜鉛粉末の暗電流、吸収率、電頭結果より知ることができた。

5. 結 着 剤

電子写真紙の光導電体は粉末の酸化亜鉛であるために結着剤を必要とする。

電子写真紙の結着剤に関する報告は従来全くなかった。Amick³³⁾はこの結着剤の役割を単なる接着性、光透過性、耐湿性としている。

著者ら³⁴⁾の実験によれば、結着剤の種類によって電子

表-1 各種結着剤による電子写真紙の帯電特性

結着剤	使用溶剤	V_0 (-V)	V_{60} (%)	E_{50} (Lx·sec)	結着剤 配合率 (%)
純アルキド	トルエン	140	10	0	20
スチレン化アルキド	"	300	44	93	"
フェノール変態アルキド	"	290	82	103	"
不飽和ポリエステルG	MEK	390	55	86	20
飽和ポリエステルI	トルエン	500	74	390	"
エポキシ(硬化剤E 1001(OD-153))	MEK	0	0	0	30
エポキシ(硬化剤シ(酸無水物))	(MEK) (トルエン)	210	20	400	20
エポキシエステル	トルエン	330	34	58	"
塩ビ-醋ビ共重合体(可塑剤入)	トルエン	245	44	195	20
塩化ビニリデン-塩ビ共重合体	(トルエン) (MEK)	142	10	—	"
ポリビニルアセタール	(アルコール) (トルエン)	240	20	54	"
フェノールホルムアルデヒド	エタノール	0	0	0	20
ブチル化尿素	(メタノール) (ブタノール)	0	0	0	"
ブチル化メラミン	(キシレン) (ブタノール)	0	0	0	"
尿素メラミンアルキド	(石油系) (アルコール)	210	25	82	"
ジメチルシリコーン	トルエン	360	49	370	20
ポリブタジエンスチレン(A社製)	トルエン	0	0	0	20
"(B社製)	"	180	25	23	"
ポリクロロブレン	"	0	0	0	"
ポリブタジエンアクリロニトリル	"	0	0	0	"
ポリイソブチレン	"	0	0	0	"
ポリアクリル酸メチル	トルエン	0	0	0	20
アクリル酸メチル-醋ビ共重合体	"	230	35	112	"

写真紙の画像が全く出なかったり、コントラスト、ラチェード、感度、カブリその他多くの特性にきわめて大きな影響を与えることがわかった。百余種の樹脂について実験したが、その中からいくつかのものをを用いた電子写真紙の帯電特性を表-1に示す。 V_0 は初期電位を、 V_{60} は帯電60秒後の電位残留率を、 E_{50} は電位残留率50%時の露

光量を、結着剤配合率は酸化亜鉛に対する重量%を示す。

このように結着剤の種類によって電子写真紙の帯電特性はきわめて変化し、初期電位の全く乗らないものからよく乗るもの、暗減衰、感度の遅速が大きく変る。塩化ビニリデン-塩ビ共重合体は防湿加工薬品としてパラフィン、ポリエチレンにつぐ防湿効果の大きなものであるが、感光性を示さず、暗減衰はきわめて速い。すなわち、防湿性は電子写真紙の決定的要因ではない。また酸化亜鉛の分散性では、アルキド、ポリビニルブチラル、フェノール、尿素、メラミン系はよい分散性を示すが、帯電特性はよくない。ポリエステル、スチレン化アルキドがよい帯電特性を示した。

図-8 結着剤樹脂およびその電子写真紙の暗減衰特性

結着剤自体の電気抵抗、誘電率、帯電特性とその対応する電子写真紙の帯電特性との間にも関係が得られなかった。図-8 に 結着剤皮膜自体の暗減衰特性と同重量の対応する結着剤を用いた電子写真紙の暗減衰特性を示す。フェノール変態アルキドはその電子写真紙の暗減衰特性とほとんど同じである。ポリビニルブチラルは電子写真紙の方が結着剤自体よりも暗減衰が速く、感光性がない。他の結着剤の場合には、電子写真紙の方が結着剤自体よりも暗電位が高い。スチレン化アルキドではこのことがとくに顕著である。

増感色素としてローズベンガルを添加した場合に、ポリエステル I の酸価による帯電特性の影響を調べた。そ

表-2 ポリエステルの酸価と帯電特性

	高 酸 価				低 酸 価			
酸 価	3.94	4.02	4.01	4.18	0.56	0.55	1.21	
V_{60} (-V)	440	420	350	420	210	220	350	
E_{10} (Lx.sec)	50	42	52	37	150	145	110

図-9 シリコン樹脂の樹脂と光減衰特性

の結果を表-2 に示す。ただし OH 価は同じである。色素添加量は酸化亜鉛に対して 0.2 重量%である。酸価が高くなると暗電位は高くなり、感度は約 3 倍高くなった。

スチレン化アルキドにも末端にカルボキシル基があり以上の実験結果から考察すると、結着剤中のカルボキシル基が酸化亜鉛表面に対して、アクセプター単位をつくり、図-4 の化学吸着色素に類似した作用をしているものと考えられる。

電子写真紙の結着剤には、一般にシリコン樹脂が用いられている。シリコン樹脂の分子構造を変えると、その電子写真紙の帯電特性は大きく変化する³⁵⁾。分子量が大きくなると、初期電位は低下し、シラノール基がある値で最高となる。また官能性、分子量の増加によって、暗減衰は遅くなる。増感色素として、ローズベンガルを酸化亜鉛の 0.08 重量%用いた場合について、シリコン樹脂の構造と光減衰特性との関係を 図-9 に示す。光減衰は電位残留率 10% になる露光量をもって示した。分子量が 1,000 以上になると感度は低下し、フェニル基は多い方が、シラノール基は 3.5 位で、また官能性は 2.5 位で感度はもっとも速くなった。

これらのことから分子量の増加によって、シラノール基の活性度や濃度の有効性が変り、シラノール基は前記カルボキシル基と同様に酸化亜鉛に対してアクセプター単位をつくり、酸化亜鉛や色素の分散を高めているものと考えられる。フェニル基が多くなると、M効果によって

上式の右辺の傾向が大きくなるため、光励起によって電荷の遷移は容易に行なわれるようになるものと考えられる。

6. 増感色素

酸化亜鉛は約 380 mμ に吸収極大があるので、可視光線に対しては増感色素を必要とする。

Zcodro, Petrikaln, Vartanjan^{38~39})らは光照射によってある種の色素の抵抗が変化することを見出し、Nelson, Meier^{39,40})を中心として色素の光電効果の電子的機構が研究された。色素は光学的性質を決定する色素分子の共役系による狭い範囲のものと、電気的性質を決定する色素分子の配列による広い範囲のものによって光電導が行なわれ、電荷移動のキャリアーは真空半導体色素では電子により、酸素半導体では正孔によるものと考えられている。また不純物は光電効果に大きな影響がなく、純粋の色素分子によって、光電効果が行なわれることが明らかにされている。

CdS, ZnO などの無機半導体化合物の色素増感については、Nelson⁴¹), Terenin⁴²), Weigl⁴³), 和田⁴⁴), 井上⁴⁵)らによって研究された。Nelson はシアニン色素による CdS の増感に銀塩写真の増感と一般的に等しい一致を得、CdS に対するカチオン性色素のキャリアーは電子で、アニオン性色素では正孔、非イオン性の Me Chlorophyllide-a では電子によるものとしている。また CdS 表面上に吸着された増感色素分子の密度に対する増感効率について、マラカイトグリーンとピナシアノールでは損失が大きく、エリスロシンでは効果の大きいことを述べ、色素分子が単分子で広い面積に吸着された状態から密に凝集した状態によって増感効果が異なると考えた。さらに CdS はピナシアノール、クリプトシアニンの厚さ 1 μ の膜によって光導電性を増感することを認めている。Terenin らはクロロフィル、フタロシアニン系、ポルフィリン系の色素について無機化合物 (ZnO, CdS, ZnS など) の増感を調べ、分光感度は色素自体の吸収極大よりも長波長側にずれることを認め、空気中の水分や酸素が吸収帯に変化を与えることを見出した。また酸化亜鉛の光感度はエオシン、エリスロシン、ローダミン B によって増感されることを認め、酸化亜鉛は種々の銀塩写真増感剤により増感され、減感剤では増感効果がきわめて少なく、色素を付加した半導体上に吸着された負電荷の気体は、真の光電効果も増感効果もともに増加することを認めている。さらに色素添加した半導体上に吸着された電子親和力の大きい物質 (O₂, O₃, I₂, キノン) は電子トラップ

として作用し、光電流キャリアーは励起された色素からトラップを介して有効にされた電子または低い準位の電子にエネルギーが遷移するものとしている。Weigl は光吸収により、色素から酸化亜鉛に電子を注入する。イオン化した色素分子へ、化学吸着を行なっている酸素に捕獲されている電子が熱的に遷移することで補給が行なわれ続いて色素分子の光吸収—励起—電子の酸化亜鉛への注入—化学吸着素からの電子補給の過程が繰返し連続的に進むためと推定している。(図-10) Meier⁴⁶) は *n* 形色素の結晶に対する電子親和性分子を吸着させた場合に、電子あるいは正孔の注入が起こることを暗な

図-10 増感機構

らびに光導電性の測定から認めている。井上らは光照射による脱着酸素圧の測定から、Terenin, Weigl の機構に従って、化学吸着酸素イオンの電子が酸化亜鉛結晶内に入り、酸素が脱離することにより、導電性を増すことを証明した。これらの研究は主として色素—半導体の系についてその電導度から実験が行なわれた。

著者は色素—半導体—結着剤の系において帯電特性の面から検討を行なった^{47,48})。その結果、カルボニウム色素については、酸性、塩基性にかかわらず色素分子中にカルボキシレート基のあるものは帯電特性がよく、増感効果が大きかった。色素分子中のカルボキシレート基は、i) 酸化亜鉛の暗抵抗を高め、ii) 酸化亜鉛への電子遷移を容易にし、iii) 結着剤中のカルボキシル基またはシラノール基によって分散性が高められるものと考えられる。色素添加率の変化による帯電特性への影響は結着剤により異なる。色素をよく分散させ、酸化亜鉛よりも色素との親和力の弱い結着剤を用いた場合はもっとも増感効果が大きくなった。さらにシアニン色素を用いた場合には、光により分解しにくく、かつ共鳴の大きな核をもち、最大吸収波長の長い色素ほど増感効果は大きくなった。

4. 感光層塗料

4.1 塗料調製の影響

電子写真紙に光導電性を与えているのは、酸化亜鉛の表面に化学吸着されている酸素の脱着である²⁸⁾。また増感色素は上述のように酸化亜鉛に電子注入する。したがって、感光層塗料はその製造条件によって帯電特性に影響を与えることが推定される。この点、一般的塗料、インキの調製が、塗膜の機械的性質に主として影響を考慮するのとは異なることである。Hauffe⁴⁹⁾は結着剤を用いなく、酸化亜鉛粉体のみの粉碎（処理器具、方法不明）により、白色から黄色に変化し、10時間粉碎した場合には、感度が20~30倍低下し、粉碎酸化亜鉛粉体を700℃、3時間焼成しても感度は回復せず、また粉碎により暗電流は増加し、表面電荷量の減少することを観察し、粉碎により結晶格子の変形の存在をX線より確認している。著者は酸化亜鉛粉体をステンレス製ボールミルで処理した場合に白色から黄色になることを認めたが、磁裂やボールミルではこの変化は認めなかった。

色素の吸着方法、ボールミルの処理時間、分散方法、酸化亜鉛の水分が電子写真紙の帯電特性に与える影響はかなり著しいものがある^{48,50)}。銀塩写真で色素評価を行なうように、感光層を形成してから、色素溶液を塗工しても、ほとんど増感されない。酸化亜鉛に色素をあらかじめ吸着しておいた場合が、もっとも増感効果が認められた。ボールミル処理中、処理後に色素を添加しても増感効果は低下した。ボールミル処理時間と初期電位および暗減衰残留率との関係を図-11に、光減衰特性との関係を図-12に示す。増感色素としてローズベンガルを用

図-11 ボールミル回転時間と初期電位および暗減衰残留率結着剤シリコン

図 12 ボール回転時間と光減衰特性（結着剤：シリコン）

いた場合は酸化亜鉛に対して 0.08 重量%添加した。

色素添加の有無にかかわらず、ボールミル処理時間が長くなると、急激に初期電位は低下し、色素添加しない場合の方がこの傾向は大きくなった。これは溶液中の空気をしゃ断された系における混合によって、酸化亜鉛にすでに吸着されていた酸素が、結着剤や色素によって追出され、酸化亜鉛は結着剤によって包まれる度合が大きくなり、酸化亜鉛の相互接触の度合が減少するためと考えられる。暗減衰もボールミル時間の延長により、少し速くなった。混合時間の延長により酸化亜鉛粒子の相互接触の度合が減少すると、暗減衰の一部をなす感光層内部電荷の中和は、結着剤によって支配される程度が大きくなる。暗所においては結着剤の種類によって酸化亜鉛よりも結着剤の電気伝導度の方が大きいので、暗減衰は速くなるものと考えられる。感度もボールミル処理時間の延長により低下した。これも混合時間の延長によって、酸化亜鉛粒子が結着剤によって包まれる度合が大きくなり、酸化亜鉛粒子の相互接触は減少する。したがって光照射によって裏面へ電荷の流れるのは結着剤によって支配される度合が大きくなる。光照射で、結着剤の電気伝導度は酸化亜鉛よりも小さくなるので、感度は低下するものと考えられる。

超音波で分散処理を行なうと、色素添加の有無にかかわらず、初期電位、暗減衰残留率はわずかに上昇し、感度は色素添加の場合には低下の傾向が認められた。これはキャピテーション放果による色素の酸化亜鉛からの脱離と考えられる。三本ロール処理では、ボールミル処理に近い帯電特性を得た。

また塗料調製前の酸化亜鉛含水率は 0.15% 以上では帯電特性に悪い影響を与え、含有水分が導電電流になるものと考えられる。

図-13 ローズベンガル添加による流動特性

図-14 シアニン色素添加による流動特性

4.2 塗料の流動特性

感光層塗料は色素溶剤のアルコール類、わずかな増感色素の添加によって流動特性が大きく変化する。場合によっては、流展性がなくなったり、コーターロールに乗って来なかったりして、塗工作業に困難を生ずる。著者はメタノールや色素の種類、添加量による流動特性への影響を回転粘度計により調べた⁵¹⁾。メタノールはある量で粘度、降伏値、チキソトロピーが最大となり、この量では酸化亜鉛に対して一種の接着剤のような作用をする。ローズベンガル添加による流動特性を図-13に、シアニン色素の3,3'-diethyl-10-bromo-thiadicarbocyanine chloride 添加の流動特性を図-14に示す。ローズベンガルでは添加量の増加により、一般には粘度、降伏値、チキソトロピーは次第に大きくなり、ウラン添加では降伏値は小さく複雑な流動特性を示した。シアニン色素は一般に逆チキソトロピーの珍らしい現象を示し、添加量の増加により、粘度、降伏値、ヒステリシスループは大きくなった。これは酸化亜鉛粒子が色素添加により一種の flocculation を起こすためと考えられる。

5. 感光層の構成

感光層は樹脂の混合比率、膜厚その他によって帯電特性が変化する。井上は3.1項の式で

図-15 樹脂量と減衰の速さの関係

図-16 電 荷 分 布

$$\frac{1}{\tau} = \alpha$$

とした場合の α について減衰の速さを表示する定数として検討した²¹⁾。

樹脂-酸化亜鉛混合比と α の関係を図-15に示す。約50%のところに、暗時、照射時とも極大点がみられる。これは酸化亜鉛粒子間の空隙をちょうど埋めるに足る樹脂を混合した状態に相当するものと考えられる。これより多いところでは、樹脂の抵抗が支配的となり、樹脂の少ないところでは、酸化亜鉛粒子間の空隙の絶縁性により抵抗が増加する。この関係は電気抵抗の測定から確かめられている。

感光層は実用範囲内の厚さでは、初期電位と直線関係にあり、厚さの増加とともに初期電位は高くなる⁵²⁾。さらに厚さが増加した領域では初期電位は飽和する⁴⁹⁾。感度は約 6μ 以上では、あまり変化が認められない⁵²⁾。感光層内部の電荷分布を図-16に示す。図の上にはAmick, Hauffeの模形を示した。しかしコロナ帯電を行なうと、感光層内部にはかなりの内部電荷(-)が観察されることから考えると、図-16の下のような分布されている

ものと考えられる。(1)はコロナ放電による空気中からの酸素イオンであり、感光層表面および内部にあり、ブロッキング接触をしている。(3)は感光層の内部に存在する酸化亜鉛が空気中の酸素を吸着してイオンとなり、コロナ放電により感光層の上部から追払われた電荷である。(2)はその残部で、(4)は(1)の表面電荷に対応する裏面の電荷である。(5)は空気中に存在するイオンである。初期電位は(1)の部分である。暗減衰は負電荷の層内部への注入〔(1)→(2)の中和〕と、空気中のイオンとの中和〔(1)→(5)〕で、また一部基紙近傍より表面への電子のもどりによる層内部の空間電荷の中和〔(3)→(2)〕と考えられる。したがって暗減衰はかなり複雑となるが、大約、感光層の厚さが増加すると遅くなる。

感光層を二分し、表面にもっとも近い層を第一層とし、結着剤にシリコンを、増感色素にローズベンガルを用い、第二層を第一層の下部に設け、結着剤にスチレン化アルキド、あるいはポリエステルを用いて構成し、この場合の帯電特性を調べ、層内の電荷挙動を検討した⁵²⁾。その光減衰特性を図-17に示す。第二層はすべて5 μ で第一層の厚さを変えてある。第一層にわずか4 μ のシリ

図-17 二層感光層の光減衰特性

コン色素増感層を設けることによって、感度はシリコン単層に近くなる。また第二層に色素を入れても感度は速くならない。感光層は光を吸収すると色素から酸化亜鉛に注入された電子が基紙に向かって感光層中を流れる。したがって第二層の種類によって感度は影響を受ける。光減衰には表面だけでなく、光のわずかしかならない部分も重要な役割を果たしている。また増感色素は表面でのみ作用することがわかる。二層感光層の初期電位は第一層と第二層の和にほぼ等しい。暗減衰も光減衰のように、第一層が増加すると、シリコン単層に近くなる。

6. 支持体

電子写真紙の感光層は基紙によって物理的強度を保っている。プリント配線、電子写真野書に用いる場合には

むしろ銅板や鉄板が感光層を保持する。基紙は通常、感光層の結着剤が原紙に浸透しないように、水溶性高分子物質をアンダーコートする。基紙はその性質によって、空気中の湿度の影響を受けやすく、低湿度と高湿度における特性に差を生じ、電子写真像にはなほだしい影響を与える。

従来は基紙の電気抵抗と帯電特性との間に関係があるように考えられていたが、著者らの実験⁵³⁾では相関が得られなく、基紙自体の帯電特性と電子写真紙の帯電特性との間に相関が得られた。支持体の初期電位と電子写真紙の初期電位との間には図-18のように直線関係がある。

図-18 支持体の初期電位と電子写真紙の初期電位

図-19 支持体の電位と電子写真紙の光減衰

また支持体自体を帯電後15秒時の電位 V_{15} と電子写真紙を帯電後15秒時に160 Lx·sec光照射した後の電位 $V_{160Lx \cdot sec}$ との間には図-19のような関係が得られ、支持体の電位増加により、感度は遅くなる。すなわち電子写真紙の初期電位は感光層と支持体の充電となり、支持体の初期電位が大きいほど高くなる。コロナ放電を中止すると、支持体が速く放電し、その分の電子写真紙の表面電位が落ちる。その後は感光層の減衰が主体となる。したがって、暗減特性を表わす電位-時間曲線において経過時間の少ない場合に見られる初めの電位降下には、支持体の暗減衰が多く含まれているものと考えられる。光減衰は支持体の電位が高い場合には、光吸収によって生じた電子が支持体中を通りにくくなるので、感度が減少する結果を招く。支持体は体積固有抵抗で $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$

以下、表面固有抵抗で $10^9\Omega$ 以下であれば帯電をしない。

7. 現 像

潜像上に現像粉を与える方式にはいくつかのものが考案されている。

(A) 散粉法

静電潜像上にスクリーンを通して現像粉を散布するというきわめて簡単な方法であるが、画像の再現性がよくなく、またカブリも多く、一般には用いられていない。

(B) カスケード法

現像粉とキャリア（たとえばガラス球）を混合した現像剤を静電潜像上で復写させる。現像粉とキャリアは摩擦によって反対電荷に帯電するように選ぶ。カスケード法では端部効果が大きく、中間調の再現が困難である。

(C) Powder Cloud 法

感光層の対面に現像電極をおき、静電潜像による電荷密度に比例した電界をつくり、この間隙に帯電した現像粉を吹き込み処理する方法である。現像電極に電位を与えることによって画像濃度を変えることができ、端部効果が少ない。

(D) Open Chamber 法

Open Chamber 中に微細な現像粉を乱流状態でノズルから吹込み、感光層上に付着させる。端部効果が大きいので、これを強調する用途、たとえばエレクトロラジオグラフィに用いられる。

(E) 液体現像法

現像粉を絶縁性の液体中に分散させ、その中で現像を行なう。現像粉は液体との接触によって帯電する。解像力、中間調の再現がすぐれている。

(F) 磁気ブラシ法

キャリアとして鉄粉を用い、磁石によって現像剤をブラシ状にして現像する。電子写真紙ではこの方法が主として行なわれている。その現像機作³⁹⁾を図-20に示す。鉄粉は感光層の伝導帯へ電子を注入する能力をもっている。ある種の現像粉は鉄粉に電子を与え、正に摩擦帯電

図-20 静電潜像の現像機作

される。鉄粉はその間、感光層の伝導帯と接触している。これらの注入された電子は感光層の中に存在する電界を受けて未露光部で感光層一支持体の境界面に移行し、正電荷を中和する。実際は感光層一支持体の境界面の正電荷は未露光部の負表面電荷に引着けられ、かつ束縛されている現像粒子に移行する。感光層一支持体の境界面から現像粒子への正電荷のこの移行は、全エネルギーが減少するまで続く。移行後直径数ミクロンの現像粉の表面に電荷は落ち着く。感光層表面と現像粒子表面の粗さにより、現像粒子の正電荷と感光層表面の負電荷の間隔は0.1から1 μ と考えられる。露光部においては束縛された正孔（露光によってつくられる）とそれに対応する負の表面電荷の間隔は約0.1 μ である。

反像は鉄粉との摩擦帯電でできた負現像粉を使用することにより得られる。定性的には、潜像の未露光部における鉄粉を射出して、正電荷となる。これらの鉄粉が感光層表面を摩擦したときに、露光部の浅くトラップされた電子を抽出する。この段階では正電荷は鉄粉から感光層の露光部に移行する。負に荷電された現像粉は未露光部の負酸素イオンにはねつけられ、露光部の正電荷に引着けられる。いずれも、これらの現像はブロッキング接触である。

現像粉はスチレンのような熱可塑性樹脂と電荷を決定する黒色染料からつくられる。

8. 電子写真紙の応用分野

電子写真紙の応用分野はきわめて広い。大別して(1)いわゆる現象の記録、写真、その複写法(2)X線、他の放射線源による撮影法。(3)印刷技術の各分野に対する応用。(4)その他プリント配線、銘板、裝飾板などの製作の応用などがある。これらは互に組み合わせられて応用されることもある。

電子写真法がはじめに関与された実用面は記録物、印刷物、写真などの複写技術などの複写技術としてである。複写カメラと帯電、現像、定着の各工程が自動で行なえる装置もあり、1分間に6枚複写できるものもある。被転写材料を透明フィルムとすれば、陽画感光紙の原板となり、スライド原板として使用される。またマイクロフィルムの引伸用印画紙としても用いられる。各種の文書、工場用の製作図面などを35mmフィルムを撮ると同時に、パンチカードに挿入して整理したものを必要時に自動的にカードを選別し、引伸機にかけ、高速度で複写することも行なわれている⁵⁴⁾。RCAでは電子写真用の特殊な細窓キネスコップをつくり⁵⁵⁾、これと電子写真紙を密着した状態で、毎秒2~4ft移動させて高速

記録を行なっている。電送写真, 模写電送^{56), 57)}などの記録部に組込んで使うこともでき, 現在 10 ft/min の速度で行なわれている。記録性能をさらに活用し, キネスコープの波形そのままを記録し, あるいは電磁オシログラフの連続記録を経済的に行なうこともできる⁵⁸⁾。記録法としては工業計器, 通信機器, 観測装置に組み合わせられ, さらに応用範囲が拡大されている。

光源としてX線, 電子線などを用いる研究も多く, 医学的应用では, 照射量を要することが最大の難点であるが, 従来法に比べて輪郭部が著しく強調され, 骨の微細構造の描出がきわめてよい⁵⁹⁾。同様に非破壊検査用としては溶接部, トランジスタの接点などの精密検査に適している。電子線回折像または電子顕微鏡の撮影部に電子写真法を使う研究⁶⁰⁾も行なわれている。今後感度の増大が達成され, 銀塩写真法の域になった場合, 医学, 工業用とも需要は膨大となろう。

印刷技術は従来, 感光剤の光重合反応の応用などが行なわれているが, 化学処理であること, 露光時間が長いこと, また強力な光源を要する点, さらに感光液の保存期間が短いことなどが欠点であった。電子写真法による一例をあげれば, 電子写真紙を用いて, 普通の方法により原稿から複写をとり, 定着後, エッチ液をつけて, 画像部の現像粉の親油性と非画像部の親水性, および水と脂肪性インキの不親和性を利用してオフセット印刷をすることができる。

以上は電子写真紙の応用分野の一端を述べたに過ぎないが, このように電子写真紙は工業的意義のきわめて大きなものである。

終りに, 御指導を賜りました東京工業大学井上英一教授, 大阪市立大学井本稔教授に感謝の意を表わします。

引用文献

- 1) K. Hauße : *Angewandte Chemie* 72, 19-20, 730 (1960)
- 2) J. H. Dessauer : *International Kololquim über Wissenschaftliche Photographie*, Preprint, Zürich 11 (Sept. 1961)
- 3) R. C. A. : 特許公報, 昭 33-3917
- 4) E. Wainer : *Photo. Eng.* 3, 12 (1952)
- 5) Minesota Mining and Manufacturing Co : 特許公報, 昭 34-6669, 昭 35-12524
- 6) W. C. Huebner : *Penn. Ann.* 44, 93 (1950)
- 7) P. M. Cassiers : *J. Photo. Sci.* 10, 57 (1962)
- 8) A. J. Macrieff-Yiets : *U. S. P.* 2, 758, 525 (1956)
M. L. Sugarman : *U. S. P.* 2, 758, 524 (1956),
ibid 2, 758, 939 (1956)
- 9) L. E. Walkup : 特許公報, 昭 32-8204
- 10) H. Kallmann : *Phys. Rev.* 97, 1596 (1955)
- 11) M. Fridkin : *J. O. S. A.* 50, 545 (1960)
- 12) P. Seleny : *Z. F. Tech. Phys.* 16, 607 (1935)
J. A. Phys. 16, 637 (1938)
- 13) J. J. Stone Jr. : TAGA 1~18 12th Annual Meeting (1960)
- 14) 窪田, 太田, 岡島, 木練, 原崎, 桐ヶ谷 : 昭和 37 年電気四学会予稿 1337
- 15) P. M. Cassier : *Photo. Sci. & Eng.* 4, 199 (1960)
- 16) W. E. Glenn : *J. A. Phys.* 30, 1870 (1959)
- 17) E. C. Hutter, J. A. Insee, T. H. Moore : *SMPTE* 69, 32 (1960)
- 18) J. P. Hanna : *Penn. Ann.* 44, 96 (1950), TAGA 22 (1953)
- 19) 山口, 高橋, 小門, 井上 : 電子写真, 3, 1, 12 (1961)
- 20) J. A. Amick : *RCA Rev.* 20, 753, 770 (1959)
- 21) 井上, 小門, 山口, 永島, 高橋 : 電子写真, 1, 2, 27 (1959)
- 22) Kalle : 特許公報, 昭 34-5466, 5467, 8560, 10366, 10966
昭 35-11217, 11218, 11219, 12525
昭 37-4694
- 23) Gevaert : 特許公報, 昭 36-812, 813
- 24) P. H. Miller : *Phys. Rev.* 60, 890 (1941)
- 25) G. Heiland, E. Mollow, F. Stöckmann : *Solid State Physics VIII* (1959)
- 26) S. R. Morrison : *Advances in Catalysis* 7, 259 (1955)
- 27) K. Hauße, J. Block : *Z. Phys. Chem.* 196, 438 (1950)
- 28) H. J. Gerritsen, W. Ruppel, A. Rose : *Helv. Phys. Acta.* 30, 235, 495, 504 (1957)
- 29) E. Sharowsky : *Z. Physik* 135, 318 (1953)
- 30) S. M. Thomson : *U. S. P.* 2, 727, 807, 2, 727, 808 (1955)
- 31) D. A. Melnick : *J. Chem. Phys.* 26, 1136 (1957)
- 32) 原崎, 長谷川, 桐ヶ谷, 相馬 : 紙パ技協誌, 16, 807 (1962)
- 33) J. A. Amick : *RCA Rev.* 20, 753, 770 (1959)
- 34) 原崎, 長谷川, 西谷, 桐ヶ谷 : 紙パ技協誌, 16, 974 (1962)
- 35) 原崎, 長谷川, 桐ヶ谷 : 工化, 66, 73 (1963)
- 36) N. Zcodro : *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* 6, 727 (1919)
- 37) A. Petrikaln : *Z. Physik. Chem.* 10 B : 9 (1930)
- 38) A. T. Vartanjan : *Zh. Fiz. Khim.* 20, 1065 (1946), 24, 1361 (1950)
- 39) R. C. Nelson : *J. Chem. Phys.* 19, 798 (1951), 22, 885~892 (1954), 30, 406 (1959)
- 40) H. Meier : *Z. Electrochem.* 57, 691 (1953), 58, 859 (1954), 59, 1029 (1955)
Z. Physik. Chem. 212, 55, 73, 233 (1959)
- 41) R. C. Nelson : *J. Opt. Soc. Am.* 46, 10, 13, 1016 (1956), 48, 1, 948 (1958), 51, 1182 (1961)
- 42) A. N. Terenin : *J. Physic. Chem. USSR.* 23, 676 (1949) ; *Doklady. Akad. Nauk. SSSR.* 90,

- 1005(1953), Otdel. Khim. Nauk. 3, 101 (1955),
J. Chim. Phys. 54, 716 (1957)
- 43) J. W. Weigl : Preprint in Internationales Kollo-
quium über wissenschaftliche Photographie,
Zürich 11~16, Sept (1961)
- 44) 和田, 高橋, 矢戸 : 電子写真, 1, 1, 20 (1959),
1, 2, 21 (1959), 2, 1, 15 (1960)
- 45) 井上 : 工化, 66, 428 (1963), 日本化学会講演,
April 2 (1963)
- 46) H. Meier : Photo. Sci. Eng. 6, 235 (1962)
- 47) 原崎, 長谷川, 桐ヶ谷 : 工化, 66, 78 (1963)
- 48) " : 工化, 66, 190 (1963)
- 49) K. Haufler : J. Photo. Sci. 10, 321 (1962)
- 50) 原崎, 長谷川, 桐ヶ谷 : 工化, 66, 432 (1963)
- 51) 原崎, 長谷川 : 工化, 66, No. 9 (1963) 投稿中
- 52) 原崎, 長谷川, 桐ヶ谷 : 工化, 66, 435 (1963)
- 53) 原崎, 長谷川 : 工化, 66, 662 (1963)
- 54) H. G. Reuter : Photo. Eng. 7, 73 (1956)
- 55) R. G. Olden : RCA Rev. 18, 343 (1957)
- 56) W. H. Bliss, C. J. Young : RCA Rev. 15, 275
(1954)
- 57) 窪田, 太田, 小林, 岡島 : 電子写真, 2, 1, 12
(1960)
- 58) B. A. Broding, J. P. Schroeder, J. C. Westervert
: I. R. E. National Convention Record Pt. 5,
122 (1957)
- 59) 吉村, 電子写真 : 1, 2, 14 (1959)
- 60) P. B. Sewell : Nature, 179, 773 (1957)

色材協会誌 36巻 12号(予告)

報 文

メラミンアルキド皮膜の架橋と力学的性質……………野村幸雄 吉田豊彦 井上幸彦
(日本油脂(株)塗料研究所 東京工業大学)

資 料

耐熱性絶縁塗料の現況と将来……………吉岡浩
(電気試験所)

銅フタロシアニン結晶の多形転移について……………高橋浩
(東京大学)

塗膜物性と顔料効果……………植木憲二
(大日本インキ化学工業(株))

塗膜のレオロジー……………井本立也
(大阪市立大学)

塗 装 欄

静電塗装の新しい傾向……………渡辺保
(日本工芸工業(株))

色材サロン

化学夜ばなし……(Ⅱ)……………三原一幸
(色材協会編集理事)