The Behavior of Corona Ions in Corona-Charged Electrophotographic Sensors

Takeaki IIDA and Hiroshi NOZAKI

Institute of Industrial Science, University of Tokyo

Abstract

It is well known that the dark and photo-decay of coronacharged photoconductor-polymer dispersion layers are given experimentally as the Inoue's equation

$$V(t) = V_0 \exp(-\alpha\sqrt{t}),$$

and Iida found that the plot between $\log V(t)$ and $\sqrt{t}$ has a linear relation in which the gradient of this linear line is proportional to the square root of the absolute temperature.

There are many explanations and estimations on this coronacharging phenomena. For example, the capacitance and the resistance of the layer change non-linearly with the increase of accumulation of charges in the layer. And, it is also estimated that the surface states of photoconductor change with the temperature and it gives the non-linear effects on the layer's capacitance and resistance. However, it is considered that these assumptions are so complicated that neither the formation of Inoue's equation nor experimental proof will be easily obtained.

So, we considered a model in which corona ions diffuse across the layer along an electrical field after chemisorbing into the layer's surface. Then the differential equations which are derived from the transportation theory of nonequilibrium thermodynamics are calculated. And, the solution of these equations satisfies not only the linearity between $\log V$ and $\sqrt{t}$, but also the linearity of the line gradient against the square root of the absolute temperature. Many experimental results support this solution consistently. Therefore, we inferred that corona ions diffuse into the layer and this diffusion speed determines the rate of the dark decay of coronacharging processes.

In the case of dark decay process, it seems that the charges of the corona ions, which diffuse to the reverse side of the layer, are neutralized by the positive charges, and they are deposited in the air regions of the grain boundary, or excluded to the outside of the layer. However, in the case of photo-decay process, the electrons-and-holes, which are generated by the light irradiation, neutralize the charges of corona ions at the each surface of photoconductor. It is explained that the corona ions are neutralized rapidly without traveling a long distance. The rate is determined by the diffusion speed along the thickness of around 0.1μ , then the corona potential decays rapidly in the case of the photo-decay.

コロナ帯電した電子写真センサー におけるコロナイオンの挙動

飯 田 武 揚・野 崎 弘

要 旨

電子写真センサーのコロナ帯電における暗時、および光照射時の電位減衰の速度式は実験的に井上らの式

$$V(t) = V_0 e^{-\alpha \sqrt{t}}$$

によって与えられ、 $\log V(t)$ と $\sqrt{t}$ のプロットを作ると直線になる。この直線の傾斜は温度の関数で、温度の高いものほど傾斜が大きい。このような実験結果は従来の等価回路のモデルからは説明されない。そこでコロナイオンがセンサーに化学吸着した後に拡散輸送されるという考えに基づき、輸送理論の式を使って計算を行なった。その結果、 $\log V(t)$ と $\sqrt{t}$ のプロットが直線的になり、その傾斜が温度に依存するという解が得られ、いくつかの実験事実をこれによって説明することができた。よって電子写真センサーのコロナ帯電における暗時、および光照射時の電位減衰を律速しているのはコロナイオンのセンサー中での拡散輸送であると考察した。

1. 緒 言

酸化物光電導粉末を高分子で結着させて作られた電子写真センサーの負コロナ帯電現象は電子写真技術の上で重要なプロセスであるが、この帯電の機構、電位の減衰機構はまだ明らかにされていない。それはコロナ帯電が主に空気を高電圧でイオン化させて、そのイオンをセンサーに化学吸着させることによっているからであり、電位の減衰はこれらのイオンがセンサー中からなんらかの形で消失してゆくことによるからであり、多くの複雑な要因を含むからである。一般にコロナ放電は $-5,000$ volt/cm ぐらいの電圧で行ない、センサー上の帯電は -500 volt ぐらいになる。

電子写真センサーの場合、 ZnO あるいは TiO_2 などの光電導粉末と高分子の分散層がコロナイオンをイオン吸着させる媒体になるので、コロナイオンを吸着する場所は粉体表面か、高分子表面である。

n 型半導体表面に負コロナイオンがイオン吸着する場合、表面のポテンシャルバリアーは高くなり、センサー

の抵抗はあがる。一方高分子表面に負コロナイオンがイオン吸着するときには表面にイオンの蓄積層が形成される。

従来までの電子写真層のコロナ帯電は半導体表面のイオンの脱吸着だけを問題にしてきた。たとえば 1959 年に RCA の Amick によって与えられたモデル¹⁾ は ZnO 表面のイオンの脱吸着だけを取り上げ、高分子の機能については何もいっていない。このようなモデルではたとえば帯電現象が高分子の種類によって大きく変化することや、井上らの実験式²⁾ がなぜ成立するのかということや、飯田らの実験結果³⁾、すなわち温度の高いものほど電位の減衰速度が速いという事実、らを説明することができない。

そこでわれわれはコロナ放電によって生じた負コロナイオンがセンサー中の光電導粉体ならびに高分子のイオン吸着中心にイオン吸着して保持され、保持されたイオンは拡散現象というきわめて速度の遅い形で、センサーの表面から裏面へと輸送されるモデルを考えた。このような考え方でコロナイオンがセンサー中を輸送されてゆく速度式を輸送理論の関係式から導き出し、その式の正当性を実験的に確かめ、コロナ帯電現象の電位減衰過程に新しい知見を得ることができた。

昭和 46.8.13 受理

* 東京大学生産技術研究所
東京都港区六本木 7-22-1

2. 理 論

図-1 分散層中のポテンシャル分布

コロナイオンが層中を拡散してゆくモデルとして図-1に示すように、センサーの表面を $x=0$ にとり、そこに吸着したイオンが厚さ δ をもつ層中を拡散輸送されてゆくと考え、コロナイオンはきわめてゆっくり層中を動いていくので、系は定常状態を保って進行するとし、この系を非可逆系の熱力学という輸送理論で取り扱う。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (1)$$

ここで ρ はコロナイオンの電荷で $\mathbf{J}$ はその流れである。 x 方向への流れ J_x には電界を含む Fick の拡散の第1法則を採用する。

$$J_x = RTu \frac{\partial \rho}{\partial x} + F\rho u \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (2)$$

ここで R はガス定数、 T は絶対温度、 u は移動度、 F は Faraday 定数、 φ は層中の電位である。第1項はコロナイオンの濃度ポテンシャルによる流れで、第2項は静電ポテンシャルによる流れである。

φ については定常状態なら Poisson の式が成立する*。

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (3)$$

ここで ϵ は電媒定数である。

式(2)の J_x を式(1)に入れると、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(uRT \frac{\partial \rho}{\partial x} + uF\rho \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = 0$$

この式の ρ を式(3)を使って消去すると

$$-\epsilon \frac{\partial^3 \varphi}{\partial t \partial x^2} + \epsilon uRT \frac{\partial^4 \varphi}{\partial x^4} + \epsilon \frac{uF}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 = 0$$

* コロナイオンが層中を定常的に動かないときは、Poisson の式は成立しない。そのときは Faraday's law, Gauss' law, Ampere's law から出発して導き出された

$$\Delta \varphi + \text{div} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

を使う必要がある。これは Poisson の式にベクトルポテンシャル $\mathbf{A}$ の付加項がついている式になっている。

となる。これを x に関して2回積分すると、次式が得られる。

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = uRT \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{uF}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + K_1 x + K_2 \quad (4)$$

問題はこの微分方程式を解くことであるが、右辺の第2項目の静電ポテンシャルによる流れから出てきた項が非線型微分方程式になっている。そのために通常の方法では解は得られない。恐らく非線型微分方程式に用いられる数値解析か差分法を用いなくてはならないだろう。

ここでは式(4)の右辺の第2項が比較的小さい系、すなわち静電ポテンシャルによる流れが、濃度ポテンシャルによる流れに比べて比較的小さい系が成立する場合について解いてみる以外に方法がない。

そこで式(4)の右辺の第1項を考えてみると、これは拡散方程式と同様な形をしている。そこで初期条件として φ が層中に図-1に示すように直線的に変化していると近似しよう。すなわち

$$\varphi(0, x) = \varphi_0 \left(1 - \frac{x}{\delta} \right) \quad (5)$$

と初期条件をとる。

拡散方程式の解は次式で与えられる。

$$\varphi(t, x) = \frac{\varphi_0}{2\sqrt{\pi uRTt}} \int_0^\infty \left(1 - \frac{x}{\delta} \right) \exp \left(-\frac{x^2}{4uRTt} \right) dx$$

定積分を計算すれば、

$$\varphi(t, 0) = \frac{\varphi_0}{\sqrt{\pi uRTt}} \left(\sqrt{\pi uRTt} - \frac{2uRTt}{\delta} \right)$$

変形して

$$\varphi(t, 0) = \varphi_0 \left(1 - \frac{2\sqrt{uRTt}}{\delta\sqrt{\pi}} \right)$$

右辺は Taylor 展開の項に相当すると近似して、

$$\varphi(t, 0) = \varphi_0 \exp \left(-\frac{2\sqrt{uRTt}}{\delta\sqrt{\pi}} \right) \quad (6)$$

両辺の対数をとれば

$$\log \varphi(t, 0) = \log \varphi_0 - \frac{2\sqrt{uRTt}}{\delta\sqrt{\pi}} \quad (7)$$

要するに式(7)は電位減衰の対数が時間 t の平方根に比例し、比例係数は移動度、温度、層の厚さに関するものになっている。

3. 実 験

電子写真センサーの作製は特級の ZnO, TiO₂ をそれぞれ用い、パインダーとして平均重合度 1400 のポリ酢酸ビニル (PVAc) を使用した。これらを一定量とり、陶磁製のボールミルクラッシャーで酢酸エチルを溶媒として 10 時間混合させ、その混合液をアルミハク上に平均 15 μ の厚さで塗布した。これを 110°C で 2 時間乾燥

(1) 試料, (2) コロナ放電線, (3) ターンテーブル
(4) デテクター, (5) 表面電位計, (6) ディバイダー, (7) 記録計, (8) 高電圧発生器, (9) シリカゲル, (10) リレー, (11) 温度リレー, (12), (13) タングステン光源, (14) ヒーター, (15) 温度ヒューズ, (16) ファン

図-2 コロナ帯電電位の測定装置

させて、相対湿度 30% の暗所に 24 時間以上保持した。

コロナ帯電電位の時間変化は図-2 に示すように温度と湿度の制御できる室の中で、ターンテーブルを用い、試料の 5 mm 上にコロナ放電線を取り付け、 $-5,400\text{V}$ 、コロナ電流約 $4.2 \times 10^{-5}\text{A}$ の条件下で帯電させ、表面の帯電位の変化を表面電位計にて測定した。光照射はタングステン球にて 200lx の白色光を用いた。コロナ帯電特性はコロナ放電を 1 分間行ない、そこから暗減衰させた。光減衰は 1 分間の暗減衰時ののちに光を連続して照射して、その電位減衰を測定した。なお温度は $20^\circ \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲で変化させ、相対湿度は 30% に保った。

4. 結 果

図-3 には ZnO 60wt%, PVAc 40wt% のセンサーにおける温度をパラメータとしたときの暗減衰を $\log V_d$ と $\sqrt{t}$ でプロットした例を示す。初期減衰を除けばいずれもよい直線性を示し、直線の傾斜は温度の高いものほど大きい。

図-4 には TiO_2 30wt%, PVAc 70wt% のセンサーにおける温度をパラメータとしたときの暗減衰を同じく $\log V_d$ と $\sqrt{t}$ のプロットに表わした。これからわかるように TiO_2 センサーにおいても ZnO と同様に $\log V_d$ と $\sqrt{t}$ は直線的になり、その直線の傾斜は温度の高いもの

図-3 ZnO 分散層でのコロナ電位の減衰特性の温度変化

図-4 TiO_2 分散層でのコロナ電位の減衰特性の温度変化

ほど大きい。

図-5 には上記の直線の傾斜が絶対温度の平方根に比例して変化していることを示した。ZnO において、その混合重量を 0, 30, 60, 75% と変化させても、この関係は成り立っており、特に ZnO が 0% の高分子だけのセンサーにおいてもこのことがいえる。

この関係は TiO_2 分散層においても全く同様なことが成り立し、ZnO の場合と傾向がよく似ている。

図-6 には ZnO 60wt%, PVAc 40wt% のセンサーの光減衰の電位変化を $\log V_{ph}$ と $\sqrt{t}$ についてプロットした。この場合は現象が速いので、必ずしもよい直線性を示していないが、近似的に直線を引くことができる。

図-5 $\log V_d$ と $\sqrt{T}$ の直線性のこう配と絶対温度の平方根の関係

図-6 ZnO 分散層における光減衰の $\log V_{ph}$ と $\sqrt{t}$ の関係

ZnO が 60wt% も入ると、光感度が非常に大きくなり、暗減衰でみられたような温度効果が現われていない。

図-7 には TiO_2 10wt%, PVAc 90wt% には光減衰における $\log V_{ph}$ と $\sqrt{t}$ との関係を示す。この場合は TiO_2 が 10wt% しか入っていないので、光感度はさほど大きくなく、温度効果が現われている。暗減衰の場合と同様に光減衰の場合にも温度の高いものほど減衰が速い。

5. 考 察

井上らによって実験式として与えられているコロナ帯電の暗減衰の式はこの研究においても十分に成立していることが示され、さらにその減衰の速度が温度に依存し

図-7 TiO_2 分散層における光減衰の $\log V_{ph}$ と $\sqrt{t}$ の関係

ており、温度の高いものほど減衰が速く、絶対温度の平方根を横軸にとって、そのこう配をプロットしてみるとほぼ直線関係が得られることがわかった。

井上らは $\log V$ が $\sqrt{t}$ に比例する関係はあくまで経験的なものであり、ある電圧の範囲での近似にすぎないと説明している。だから本質的にはセンサーの R と C が空間電荷の蓄積、あるいはその他の効果によって時間的に変化することによって説明されるべきであるとし、近似のない場合は

$$V = \sum_i V_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

のようなそれぞれの V_i における時定数 τ_i を算出すべきであるとしている²⁾。さらにはセンサーの電位減衰の温度依存性は ZnO や TiO_2 の表面化吸着種の熱平衡よりのずれによる物性変化によるとしている。

ところがわれわれのモデルは時間の平方根に依存して電位が減衰するのは層中をコロナイオンが拡散してゆくことによるというものである。そこで輸送理論の式を使って電位の時間変化を示す微分方程式を導き、その非線型項を小さいと近似して解を得た。その結果、井上らの実験式とほぼ同形式の理論式を得ることができた。その解の係数には拡散定数と絶対温度とセンサーの厚さの変数が含まれていた。そこで実験によってこのモデルの正当性を調べるには温度変化させて電位減衰を取り、そのこう配が絶対温度の平方根に比例することを示す必要があった。その結果は図-5 に示すようにかなりよい直線関係を得ている。よってこのモデルと非線型項を落したという近似はある程度正しいと考えられる。しかしこれを即座に正しいと結論することは危険である。なぜなら非線型項は静電ポテンシャルによるコロナイオンの流れ

からくる項でセンサーの中では濃度ポテンシャルと同程度ぐらいにきいてくる項であると思われる。このあたりはもっと電位の低いところでの測定を多くやって、この項を小さくしていったときの減衰特性を十分に検討しなければならない。さらにこの項が小さいとして無視できない場合はさらに数値解析法によって実際に非線型項を含んだ形で微分方程式を解いていかねばならないだろう。

さらに実験上の問題点としては図-5 に示すように直線の傾斜が絶対温度の平方根に比例するという有力な手掛かりも、これらの実験だけでは 20~35°C と範囲が狭く、理論の正当性を実証するという結論はだせない段階にある。これらは今後液体窒素を使った実験をやって低温での電位減衰を測定する必要がある。これらが今後に残された問題点である。

電荷をもったイオンが層中を動いて裏面に達してどのようにして電荷をわたして消失するかという問題はこの場合にさほど大きな困難なしに説明できる。それはセンサーの中には多くの空隙があり、空気層が多く含まれているので電荷を放出したイオンはそれらの空隙へ出てい

くと考えることができる。

光減衰の場合にも図-6, -7 に示したように暗減衰と同じような傾向が現われた。これは次のように説明できよう。光が照射した場合には ZnO や TiO₂ の表面に電子-正孔対が生じ、正孔がトラップ化される。この正孔はコロナイオンの電荷を中和する力をもっているので、コロナイオンは裏面まで達する必要がなく TiO₂ や ZnO の表面にて中和されてしまう。コロナイオンが層中を拡散することは暗減衰の場合と同様であるが、その拡散の距離が非常に短くなり、減衰が急速に進行すると考えられる。

これらの実験を渡部達矢, 石井寛, 野中豊一の各氏に協力いただいた。ここで感謝する。

(日本化学会第 24 年会 B 講演発表)

文 献

- 1) J. A. Amick, RCA Rev., 770 (1959)
- 2) 井上英一, 小門宏, 山口隆志, 永島伸一郎, 高橋賢次, 電子写真, Vol. 1, 27 (1959)
- 3) 飯田武揚, 野崎弘, 電子写真学会予稿, No. 25 (1970)

新 刊 紹 介

カーボンブラック便覧

カーボンブラック協会編
図書出版社 A5 判 520 頁 4000 円

本書はカーボンブラック協会 20 周年記念として刊行されたものである。旧版「便覧カーボンブラック」は昭和 25 年に発刊されたが、戦後間もない時期であり我が国のカーボンブラック工業は極めて微弱な時代であり、また当時、カーボンの科学も未だ極めて未開であった。旧版の序において、故田中芳雄先生はカーボンブラックの補強剤としての有用性と重要性を述べられたあとで、「カーボンブラックの本質に関する科学研究にはなお多くの余地が残されており、カーボンブラック粒子の表面活性の本質、あるいはゴムに対する増強、またはその他の効果の理論に関しては多くはなお暗中模索の状態である」と述べられている。その後 20 年、我が国のカーボンブラック生産量は当時の 100 倍に達し生産量は世界で第 3 位の地位を占めている。またカーボンの科学もまた急速に進展し、カーボンの構造・性質も非常に明らかになり、さらに近時新しいカーボン系工業材料も多数開発されて来た。このような背景をもとにして刊行された本便覧の内容は旧版に比べると名実ともに隔世の感がある。

本書は全 520 ページ、内容は、I: 総括編, II: 商業編, III: 製造編, IV: 基礎編, V: 応用編, VI: 資料編の 6 編に分れている。全体を通して現在におけるカーボ

ンブラック工業の実態とカーボンブラックの応用およびカーボン科学の現状について詳しく述べられている。とくに第 I 章は歴史的な立場からの序章であり、第 II 章では世界における概況、カーボンブラックの各種の分類、各国の事情、日本の現状と将来の展望などが記されている。第 III 章では、製造法の詳細が示され、工場衛生と防災、公害の問題にまで言及している。第 IV 章ではカーボン類の一員であるカーボンブラックの基礎的諸特性が詳細に述べられている。炭素の結晶構造から始まって、粒子構造、表面構造、各種の性質、生成機構、ゴム補強性について示されているが、文献の引用も極めて豊富であり、この部分のみでも一冊の成書となる価値を有している。第 V 章はゴム、プラスチック、印刷インキ、塗料、乾電池、炭素製品、墨その他に対する応用を中心として示されている。カーボンブラックの分散の問題、ゴムにおける機械的性質の問題などについて多くの引用例を示し、また各種添加剤を含めた極めて数多くの配合例が示されている。第 VI 章は主として法規、規格、市販品の銘柄と特性値、試験法およびカーボンブラックの製造・応用についての特許を網羅している。

以上述べたように、本書はカーボンブラックを商業、製造、基礎、応用の側からとらえた他に余り類を見ない成書といえるし、またカーボンブラックに関心をもつ利用者、技術者、研究者、生産者に広く役立つことが期待される。

(高橋 浩)