トナー帯電量特性のトナー/キャリア混合比依存性

Dependence of Toner Charging Characteristics on Toner/ Carrier Mixing Ratio

岡田 久雄^{a*}, 竹内 学^b

Hisao Okada, Manabu Takeuchi

Received 2 April 2003 ; Accepted 2 July 2003

Toners which have a charge-to-mass ratio with little dependence on the toner/carrier mixing ratio are suitable for two component developer. The charging characteristics of toners are investigated experimentally and theoretically based on the surface state model. We measured the relationship between the toner's charge-to-mass ratio and toner/carrier mixing ratio as well as the charging rate and the environmental stability, which are of practical importance. The experimentally obtained relationship between the toner's charge-to-mass ratio and toner/carrier mixing ratio are well explained by the surface state model.

The introduction of conductive materials into the coating resin of carrier is effective for the improvement of charging characteristics. This increases the changing sites on the surface of carriers, and weakens the dependence of toner charge-to-mass ratio on toner/carrier mixing ratio.

Keywords : Charging characteristics, Two component developer, Surface state model, Charging rate, Environmental stability

1. 緒 言

複写機やレーザープリンタでは、粒径 $10\mu\text{m}$ 前後のトナーと呼ばれる着色した粒子を画像形成に用いる。トナーには帯電を施すので、感光体上の電荷パターンによって形成される電界と、トナーの電荷量による静電気がトナーを感光体に移動させる力となる。静電気力が感光体に向う場所にトナーが付着することによって画像が形成される。

そのため、感光体に付着するトナーの量は、自ずとトナーの電荷量の影響を受けたものとなる。トナーの

帯電は、およそ毎分 30 頁以上の中高速レーザープリンタでは、粒径 $50\sim 100\mu\text{m}$ の磁性粒子であるキャリアとの混合、摩擦によって施される。トナーとキャリアの混合物を 2 成分現像剤と呼ぶ。トナー単位質量あたりの電荷量をトナー帯電量と呼び、トナーとキャリアの混合比の影響を受けることが知られている。2 成分現像剤のトナー帯電量と、トナー/キャリア混合比との関係は表面状態モデル¹⁾で説明できる。トナー帯電量がトナー/キャリア混合比に対する依存性が大きい現像剤や小さい現像剤があるが、いずれも同一の数式で表現できる²⁾。

トナーの帯電量特性としては、帯電の立ち上がりが速いことや、帯電量が温湿度などの環境の影響を受けにくいことは、実用上の重要な特性である。帯電の立ち上がり特性については、補給されたトナーが速やかに帯電しなければ、トナー飛散が発生して装置内を汚染し、画像白地部には汚れとして現れる。また、環境特性については、帯電は湿度の影響を受けやすく、特に、高温高湿度ではトナーの帯電量が低下するので、過剰な印刷濃度となったり、汚れやトナー飛散の原因

第 40 回粉体に関する討論会 (2002 年 11 月, 宇都宮) にて発表

a 茨城大学大学院理工学研究科

(〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1) TEL 0294-38-5091
Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University

(4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511)

* 現 日立プリンティングソリューションズ株式会社

(〒312-8502 茨城県ひたちなか市武田 1060) TEL 029-276-7334
b 茨城大学工学部

(〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1) TEL 0294-38-5091
Faculty of Engineering, Ibaraki University

(4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511)

Table 1 Developer samples for Experiment 1

sample	toner *1	carrier			
	resin	type	shape	size	coating resin
A-1	polyester	binder type	spherical *2	100 μ m	silicone
A-2	polyester	binder type	spherical *2	100 μ m	silicone
A-3	polyester	binder type	spherical *2	100 μ m	silicone
A-4	polyester	binder type	crashed *3	65 μ m	unknown

maker *1 KAO Corp.

*2 PowderTech Co., Ltd.

*3 Tomoegawa Paper Co., Ltd.

Table 2 Developer samples for Experiment 2

sample	toner *1	carrier		
	resin	type	size	coating resin
B-1	polyester	ferrite *2	100 μ m	silicone (each different)
B-2	polyester	ferrite *4	100 μ m	silicone (each different)
B-3	polyester	ferrite *2	100 μ m	silicone (each different)

maker *1, *2 Same as Table 1

*4 Hitachi Metals Ltd.

になる。一方、低湿度ではトナーは過剰に帯電し、印刷濃度が低くなる。そのため、実際の現像剤の開発では、これらの立ち上がり特性や環境特性が必要な性能を満足するように、トナーとキャリアの試作と評価を繰り返し行っている。この現像剤の開発は、材料特性を把握した上で行うことが望ましい。しかし、材料メーカーに試作を依頼する場合、どのような材料を、どの程度の量使用するか等はメーカーのノウハウに関わる部分でもあり、具体的な材料名や使用量が開示されない場合が多い。そのような場合、試作された現像剤が望ましい性能を有しているか否かは、実際にプリンタでの印刷評価や、環境評価を行って判断してきた。

本報告は、優れた性能の現像剤開発を目的とし、現像剤の試作、評価を通して、帯電の立ち上がり特性や環境特性などのトナー帯電量特性と、トナー帯電量のトナー/キャリア混合比依存性との間に見出した関連について検討した結果を述べる。また、実用上望ましい、速やかな帯電量の立ち上がり特性、環境変動に対して帯電量が安定な特性を実現する1手段として有効な、キャリアコート材への導電剤添加の効果を確認した。導電剤はキャリア側の表面状態数を増やす作用があり、トナー帯電量のトナー/キャリア混合比依存性が小さくなることが分った。

2. 実験方法

2.1 試料および現像剤

試料として、トナーは、ポリエステルトナーとスチレンアクリルトナー、キャリアは、バインダー型キャリア、フェライトキャリア、マグネタイトキャリアを用い、トナーとキャリアを適宜組み合わせで現像剤として用いた。

本検討で用いた現像剤を **Table 1** から **Table 4** に示す。Table 1 の現像剤は、単位質量当りのトナー帯電量 Q/M のトナーキャリア混合比 T/C 特性を示す例として、 T/C 特性が大幅に異なるキャリアを選定してトナーと組み合わせた。Table 2 の現像剤は、使用したトナーは Table 1 の場合と同じであるが、立ち上がり特性の改良を検討するため、異なるシリコン樹脂を表面にコーティングしたキャリアを選定して組み合わせたものである。Table 3 の現像剤は、環境特性に対する改良の検討を行ったトナーとキャリアの組合せから、環境特性に顕著な差があったフェライトキャリアを選定し、帯電量 Q/M と T/C の関係を確認するために組み合わせたものである。Table 4 の現像剤は、これまでに検討してきた現像剤から、比較的望ましい現像剤特性が得られたキャリアと、そうではないキャリアを選定して組み合わせ、キャリ

Table 3 Developer samples for Experiment 3

sample	toner *1		carrier *2			
	resin	additive	type	saturated magnetization	size	coating resin
C-1	polyester	TiO ₂	ferrite	25Am ² /kg	100 μm	silicone
C-2	polyester	TiO ₂	ferrite	40Am ² /kg	100 μm	silicone
C-3	polyester	TiO ₂	ferrite	55Am ² /kg	100 μm	silicone

maker *1, *2 Same as Table 1

Table 4 Developer samples for Experiment 4

sample	toner *3		carrier *5		
	resin	size	type	size	coating resin
D-1	styrene-acrylate	10 μm	magnetite	65 μm	silicone
D-2	styrene-acrylate	10 μm	magnetite	65 μm	silicone with carbon black
D-3	styrene-acrylate	10 μm	magnetite	65 μm	different silicone

maker *3 Same as Table 1

*5 Kanto Denka Kogyo Co., Ltd.

ア表面からの電子放出特性の違いを調べたものである。

なお、この検討で用いたトナーやキャリアは、現像剤開発において材料メーカーに試作依頼したものである。おおまかな材料組成は分っているが、トナーに添加している帯電制御剤や、シリカ、キャリアの表面にコーティングしている樹脂などの具体的な材料名は不明である。

2.2 現像剤の攪拌および帯電量測定

現像剤は、トナーとキャリアを所望の混合比になる割合で合計 20g となるように 50ml のポリエチレン容器に入れた。ポリエチレン容器にいれた現像剤は、Turbula ミキサ（T2C 型、Willy Bachofen Manufacturing Engineers 製）を用いて攪拌混合した。Turbula ミキサの回転数は 42rpm とし、トナー帯電量 Q/M の飽和値を測定する場合は、攪拌時間は 5 分とした。トナー帯電量の立ち上がり特性を測定した場合は、攪拌時間 10 秒、30 秒、1 分、2 分、5 分ごとに Turbula ミキサが停止するようにタイマーをセットした。トナー帯電量 Q/M は、Turbula ミキサが停止後、ポリエチレン容器から現像剤をサンプリングして測定した。帯電量の測定は、吸引法の装置（トレックジャパン製の 210HS 型同等品）で行った。現像剤約 0.2g をサンプリングし、現像剤容器に入れ、ステンレス金網（500 メッシュ）を介してトナーを吸引することで現像剤からトナーが分離される。現像剤容器と吸引器はそれぞれファラデーケージの一部を形

成しており、吸引によって分離されて現像剤容器に残ったキャリア電荷量と吸引器に吸引されたトナー電荷量を測定した。また、それぞれの容器の吸引前後の質量変化（吸引したトナーの質量に等しい）を測定した。トナー電荷量 Q/M は、[吸引器の測定電荷量] / [吸引器の質量変化]、または、-[現像剤容器の測定電荷量] / [現像剤容器の質量変化] のいずれでも計算できる。本実験では、その平均値をトナー電荷量 Q/M とした。

2.3 現像剤の環境試験方法

現像剤の環境試験は、Fig. 1 に模式図を示した小型の現像機を 4 台備えた装置と、恒温恒湿槽（TABA PL-3G、タバイエスベック製）を用いて行った。400g の現像剤を調査し、Fig. 1 の現像機に入れた。現像機には 2 本のオーガと 1 本の現像ロール（内部に固定磁石があり、外部の金属円筒が回転する）が備えられている。2 本のオーガの回転によって、現像剤は Fig. 1 で紙面に垂直な方向に逆方向に攪拌されなが

Fig. 1 The experimental developing units for environmental test

ら搬送され、一部の現像剤は、現像ロール内部の磁石で現像ロール表面に吸着され、現像ロールの回転に伴って現像ロール表面を搬送され、再び現像機内部に戻るようになっている。

環境条件は、温度/相対湿度を 10℃/20% RH、16℃/20% RH、23℃/50% RH、30℃/80% RH と変化させ、それぞれの環境条件が安定した後、現像機を 10 分ほど空転させ、その後、現像剤をサンプリングしてトナー帯電量を測定した。なお、現像機は、4 台同時に動作できるようにしてあり、同じ環境条件で複数の現像剤を同時に試験できる。また、1 台の現像機には常に同じ比較用の現像剤を投入しておき、環境試験する度に環境の影響が変わっていないかを確認できるようにしている。

2. 4 キャリアの表面分析方法

キャリア表面の表面状態数の大小を確認するため、光照射時の光電子放出数を計算する表面分析装置 (AC-1, 理研計器製) を用いた。

3. 実験結果

3. 1 トナー帯電量のトナー/キャリア混合比特性

トナー帯電量 Q/M は、トナー 1g あたりの電荷量であり、 T/C はトナーとキャリアの質量混合比である。実験 1 として、Table 1 に示す 4 種類の現像剤 A-1、A-2、A-3、A-4 について、トナー帯電量 Q/M の混合比 T/C 特性を測定した。現像剤 A-1、A-2、A-3 のキャリアはそれぞれ組成の異なるシリコン樹脂をコーティングした球形キャリア、A-4 のキャリアは粉砕型不定形のキャリアである。キャリアの SEM 写真を Fig. 2 に示す。A-4 のキャリアはコーティングは不明であるが、SEM 写真からコーティングしていないようである。帯電量 Q/M の混合比 T/C 特性の測定結果を Fig. 3 に示す。

この Q/M の T/C に対する特性は、A-1、A-2 のように T/C の増加に対して Q/M がほぼ反比例して低下する現像剤、A-4 のように T/C が増加しても Q/M の低下が少ない現像剤、A-3 のようにその中間的な特性の現像剤がある。

これらのトナー帯電量 Q/M の混合比 T/C に対する特性は、表面状態理論で説明できる¹⁾。表面状態理論では、Fig. 4 に示すように、仕事関数の小さい方から大きい方へ電子が移動する。電子が移動するに伴い、エネルギーレベルの差が小さくなるとともに、移動した電荷によって生じる電界で電子の移動を引き止める効果が生じ、やがて平衡状態に達する。この電界

(1) Developer A-1~A-3

(2) Developer A-4

Fig. 2 SEM of carriers (×300)

による効果を省略し、電子のエネルギーレベルが同じになるまで電子が移動すると単純化して考えると、移動する電荷量 Q は次式で計算できる。

$$Q = e \cdot n_t \cdot n_c (W_c - W_t) / (n_t + n_c) \quad (1)$$

ここで、 n は表面状態数であり、 W は仕事関数で

Fig. 3 Examples of toner charge-to-mass ratio, Q/M versus toner/carrier mixing ratio, T/C

Fig. 4 The simplified surface state charging model

ある。添え字の t, c はトナーとキャリアを表す。 e は電子電荷の絶対値 ($1.602 \times 10^{-19} \text{C}$) である。Fig. 4 で、キャリアの表面状態数 n_c は、質量 m のキャリアのエネルギー 1J あたりに含まれる電子の数、トナーの表面状態数 n_t は、質量 M のトナーのエネルギー 1J あたりの電子が入れる場所の数である。

トナーの質量を M 、キャリアの質量を m とし、単位質量あたりのトナー、キャリアの表面状態数をそれぞれ、 b_t, b_c とすると、単位質量あたりのトナー帯電量 Q/M は、

$$Q/M = Q/M|_0 / (1 + Lch \cdot T/C) \quad (2)$$

となる。ここで、

$$Q/M|_0 = e \cdot b_t (W_c - W_t)$$

$$Lch = b_t / b_c$$

$$b_t = n_t / M, b_c = n_c / m$$

$$T/C = M / m$$

である。

Fig. 3 の近似曲線は、それぞれの現像剤について最小二乗法を用いて $Q/M|_0$ と Lch を求め、Eq. (2) を当てはめて描いた曲線である。混合比 T/C に対する帯電量 Q/M の変化が異なっても、同一の式で特性を表すことができる。それぞれの現像剤の $Q/M|_0$ と Lch の値は Table 5 の通りである。

Table 5 から、 Lch の値が小さいほど、混合比 T/C の増加に伴う帯電量 Q/M の低下が少ないことが分る。この Lch の値は、小さいほどトナーが帯電しやすい、あるいは大きいほどキャリアがトナーを帯電せにくくなることを示しており、この値の大きさがト

Table 5 $Q/M|_0$ and Lch for Developer A-1~A-4

sample	$Q/M _0 (\mu\text{C/g})$	Lch
A-1	-62.2	54.4
A-2	-65.7	85.8
A-3	-29.3	22.7
A-4	-18.3	5.9

ナーを帯電させるときの負荷を表していると考えられるので、帯電負荷係数と呼ぶことにした²⁾。

多数の現像剤を評価した結果、この Lch の値の大小が、実用上の現像剤として重要な特性、すなわち、速やかに帯電量が立上る特性と、環境に対する帯電量の安定性と関連があることが分った。以下にその検討結果を示す。

3.2 トナー帯電量の立上り特性

実験 2 として、Table 2 に示す現像剤 B-1, B-2, B-3 について、混合比特性と、帯電量の立ち上がり特性を測定した結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 (1) から、混合比 T/C に対するトナー帯

(1) Dependence on mixing ratio

(2) Charging curves

Fig. 5 Relation between dependence on mixing ratio and charging rate

Table 6 $Q/M|_0$ and Lch for Developer B-1~B-3

sample	$Q/M _0$ ($\mu\text{C/g}$)	Lch
B-1	-13.5	15.0
B-2	-6.8	13.2
B-3	-28.5	43.3

電量 Q/M の変化は、現像剤 B-2 が最も小さく、現像剤 B-3 が最も大きく、現像剤 B-1 はその間となっている。それぞれの現像剤の $Q/M|_0$ と Lch の値は **Table 6** のとおりである。 Lch が小さな値の現像剤ほど、混合比 T/C に対するトナー帯電量 Q/M の変化が小さいという結果であり、これは Fig. 3, Table 5 と同様の結果である。

次に、Fig. 5 (2) の立ち上がり特性を見ると、混合時間が 60s 以降の帯電量（飽和値）の絶対値は、大きい順に B-3, B-1, B-2 の順序となっている。しかし、この飽和値に達するまでの時間でみると、B-2 の現像剤が飽和値に達する時間が最も短く、次が B-1 で、飽和値が最も大きい B-3 は最も長い時間を要している。

実用時においては、補給されたトナーの帯電量は速やかに適正值にまで立ち上がる必要がある。帯電量の立ち上がりが不十分であると、現像機からの飛散を生じ、プリンタ装置内を汚染するからである。しかしながら、Fig. 5 (2) の B-3 のように、帯電量の立ち上がりの絶対値が速い場合、飽和帯電量の値も高くなってしまう場合がある。現像されるトナーの量は帯電量に反比例する特性があるため、帯電量が高くなりすぎると、現像されるトナーの量が少なくなり、印刷濃度が薄くなってしまう。したがって、帯電量の立ち上がりの改良は、絶対値を単に大きくするのではなく時定数が小さくなるように行う必要がある。

この帯電量の立ち上がり特性を充電の式³⁾に当てはめると、それぞれの現像剤の Lch の値と帯電量立ち上がり特性の時定数は **Table 7** のようになる。

この結果から、トナー帯電量 Q/M が混合比 T/C に対して変化が少ない、 Lch の値が小さい現像剤ほど、時定数が小さく、帯電量が飽和値に速やかに達す

Table 7 Lch and time constant of charging rate for Developer B-1~B-3

sample	Lch	time constant (s)
B-1	15.0	11.1
B-2	13.2	5.3
B-3	43.3	14.3

(1) Dependence on mixing ratio

(2) Dependence on water vapor density

Fig. 6 Relation between dependence on mixing ratio and charge decrease by water vapor

る傾向があることが分かった。

3.3 トナー帯電量の実環境特性

実験 3 として、Table 3 に示す現像剤 C-1, C-2, C-3 について、混合比特性と温湿度環境（空気中の水蒸気密度）を変えて帯電量を調べた結果を **Fig. 6** に示す。

Fig. 6 (1) の混合比特性において、それぞれの現像剤の $Q/M|_0$ と Lch の値は **Table 8** のとおりである。Fig. 6 (2) は、横軸を試験した環境条件 10℃/20% RH, 16℃/20% RH, 23℃/50% RH, 30℃/80% RH における空気中の水蒸気密度とし、トナー帯電量 Q/M を縦軸にプロットしたものである。トナー帯電量と水蒸気密度はほぼ直線関係にあり、トナー帯電量

Table 8 $Q/M|_0$ and Lch for Developer C-1~C-3

sample	$Q/M _0$ ($\mu\text{C/g}$)	Lch
C-1	-16.9	26.4
C-2	-20.9	42.1
C-3	-24.4	50.0

の低下は、水蒸気の影響であることが分る。

Fig. 6 (1) と Table 8 に示した、 Lch の値が小さく、トナー帯電量が混合比に対して変化が少ない現象剤の順序 C-1、C-2、C-3 の順で、水蒸気密度が高くなっても帯電量の低下が少ない傾向が Fig. 6 (2) に認められる。

また、この実験で用いたキャリアは、飽和磁化が異なるように試作されたもので、飽和磁化は低い順に現象剤 C-1、C-2、C-3 のキャリアとなっている。飽和磁化は帯電には直接関係するものではないが、飽和磁化を低くする組成が、帯電量の混合比依存性を小さくし、環境に対する安定性を向上させる作用があったと考えられる。

更に、この実験では、環境特性の改善に効果がある⁴⁾とされる酸化チタン (TiO_2) をトナーに外添している。しかし、Fig. 6 (2) の C-3 の現象剤のように、酸化チタンの外添だけではトナー帯電量の環境安定性を十分に改善できない場合があることが分った。

3. 4 キャリアコーティング材への導電剤添加

帯電量の立上り特性や環境安定性を改良するためには、トナー帯電量 Q/M の混合比 T/C 依存性が小さい、すなわち帯電荷係数 Lch が小さくなるような特性に改良すればよいと考えられる。 Lch は、トナーの表面状態数を少なくするか、キャリアの表面状態数を多くすれば小さくなる。トナーの表面状態数を小さくする場合は、Eq. (2) からトナー帯電量も小さくしてしまい、適正帯電量を維持するためには、仕事関数の調整も必要になる。それに比べて、キャリアの表面状態数を多くすることは、帯電量への影響は小さい。マイナス帯電トナーの場合、キャリア側の表面状態数は電子を放出する場所の数であり、これを多くするために、キャリアのコーティング材への導電剤の添加を検討した。導電剤は自由電子が多く存在しており、電子を放出する表面状態数の増加に効果があると考えられる。

実験 4 として、これを確認するために、Table 4 の現象剤を用いて立上り特性を調べた。その結果を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 から、コート剤に導電剤を添加したキャリア D-2 は帯電量が速やかに一定の飽和値に達することが分る。

この立上り特性は、マイナストナーに対してプラス極性が強いコート剤をキャリアにコーティングすることでも改良できると考えて、試作したキャリアが現象

Fig. 7 Charging curves about carriers with and without carbon black in the coating resin

剤 D-3 のキャリアである。しかし、絶対的な立上りは大きくなっているが、3. 2 でも述べたように、帯電量そのものが高くなってしまった。また、飽和値に達するまでの時間は、D-2 より長い。飽和値は高くしないで、立上りの時定数のみ短くするような改良は帯電の極性の強さではできていないと考えられる。

導電剤を添加した場合のみに、立上り改良効果が見られることから、導電剤添加によるキャリアの表面状態数への影響を調べた。

3. 5 キャリア表面状態数の検討

導電剤を添加することで帯電量が速やかに飽和値に達するようになっており、表面状態理論から考察すると、キャリアの表面状態数が多くなっていることが予想される。これを確認するために、表面分析装置 AC-1 を用いて、電子放出特性を調べた。

表面分析装置 AC-1 は、Fig. 8 (1) に示すように、光を照射した場合に材料表面から放出される光電子を計数する。AC-1 はこれを大気中で行うことができる測定装置である。

材料表面で、電子はエネルギーレベル W より深いところに存在しているとすると、 W より大きいエネルギーの光を照射した場合に光電効果が起こり、電子が放出される。この最小のエネルギー W が仕事関数である。光のエネルギーは、振動数を ν 、プランク定数を h とすると、 $h\nu$ で与えられるので、プリズムで分光することで特定の周波数、すなわち特定のエネルギーの光を取り出すことができる。照射する光のエネルギーを変えながら、光電子を計数することによって、仕事関数のみならず、エネルギーの深さ方向の電子分布情報を得ることができる。

Fig. 8 (1) のように、電子分布がエネルギー深さ方向に一樣な分布と仮定すると、 $h\nu (> W)$ のエネルギーの光を照射した場合、 $h\nu$ と W の間にある電子が

(1) Photoemission

(2) Photoemission curve

Fig. 8 Photoelectric effect

放出される。電子の数はエネルギー幅 ($h\nu - W$) と表面状態密度の積に比例するので、照射エネルギーに対して光電子放出計数值は Fig. 8 (2) のように、右上がりの直線となる。一般には、電子の分布は一樣ではないので、必ずしも直線にはならないが、計数值そのものの大きさが表面状態数の大小を反映したものである。

Fig. 9 に、光電子放出を測定した結果を示す。いずれのキャリアも照射エネルギーが約 $7.5 \times 10^{-19} \text{ J}$ で光電子放出が起こっており、仕事関数はほとんど同じである。しかし、照射エネルギーを高くしていった場合、導電剤を添加した D-2 は、導電剤を添加しない D-1、D-3 に比べて、光電子放出数が 5 倍程度多くなっている。これは、導電剤を添加した D-2 のキャリアは、D-1、D-3 のキャリアに比べて電子を放出する表面状態の数が多いことを示唆する結果となった。

4. 考 察

トナー帯電量 Q/M のトナー/キャリア混合比 T/C に対する変化が小さい現像剤ほど、帯電の立ち上がり

Fig. 9 Photoemission curves of carriers with and without carbon black in the coating resin

が速く、環境変動に対しても帯電量が安定であることは、トナーとキャリアの表面状態数の大小と関係があると考えられる。帯電量の混合比特性は、Eq. (2) から、 $Lch \cdot T/C$ の値で決まることが分る。極端な条件を考えると、 $Lch \cdot T/C \ll 1$ の場合は、 $Q/M = Q/M|_0$ となり、トナーの帯電量は混合比に依存しない一定値となる。一方、 $Lch \cdot T/C \gg 1$ の場合は、 $Q/M = (Q/M|_0) / (Lch \cdot T/C)$ となって、混合比に反比例する特性となる。 $Lch \cdot T/C = (b_t/b_c) \cdot M/m = n_t/n_c$ であるから、トナーとキャリアの表面状態数の大小が、帯電量の立ち上がり特性および環境特性と関連があると考えられる。

4. 1 混合比特性と帯電量の立ち上がり特性

トナー帯電量の混合比特性と帯電量の立ち上がり特性との関係は、トナーの帯電を仕事関数（電子のエネルギーレベル）差を駆動力として電子が移動する過程と考えるモデル³⁾で説明できる。本報告で示した負帯電トナーの場合、電子は仕事関数の小さいキャリアから大きいトナーへ移動するが、キャリア側の表面状態数が多い場合はキャリア側のエネルギーレベルの低下は少ない。そのため、実際のトナーとキャリアの混合状態では、トナーを帯電させた後も十分な駆動力が残されており、新たに接触してくる未帯電のトナーに対しても十分な量の電子が移動する。したがって、帯電の立ち上がりは速い（飽和値に達する時定数が小さい）ものと考えられる²⁾。

キャリア側の表面状態数が多い場合は Lch の値は小さくなる。すなわち、速やかに帯電量が立上る特性の現像剤は、トナー帯電量 Q/M の混合比 T/C に対する変化が少ないことが説明できる。

4. 2 混合比特性と環境特性

トナー帯電量の環境特性については、キャリア側の表面状態数が多いことが環境の影響を現れにくくしていると考えられる。トナーの帯電に限らず、一般に摩擦帯

電では、高湿度環境では帯電しにくくなる。この理由は、一般的には、高湿度環境では吸着した水分層を通して電子がリークして帯電量が減少するためと考えられている。しかし、実際の現像剤は高湿度環境に単に放置しただけでは帯電量の低下は認められなかった。帯電量が低下したのは、高湿度環境で現像機を回転させた場合であった。このことから、高湿度環境で帯電量が低下する理由は、単なるリークではなく、帯電に寄与しうる表面状態が水の付着によって帯電に寄与しなくなるためと考える。Fig. 6 (2) に示すように、トナー帯電量の低下は水蒸気密度と直線関係にある。負帯電トナーの場合は、高湿度環境で水分が吸着した場合、水分が吸着した表面状態には逆に電子が戻りやすくなり、一旦帯電した後でも、攪拌によってトナーからキャリアへの電子の戻りが生じ、帯電量が低下するものとする。

キャリアの表面状態数をもともと多ければ、多少の水が付着しても、帯電に寄与する表面状態数は多く残されていると考えられる。帯電量の立上り特性との関係と同様に、キャリア側の表面状態数が多い場合は Lch の値は小さく、トナー帯電量 Q/M の混合比 T/C に対する変化が少ないことが説明できる。

4. 3 キャリアの表面状態数

以上の結果から、高性能の現像剤を開発するためには、トナー帯電量のトナー／キャリア混合比特性に着目し、混合比に対して帯電量の変化が少なくなるような設計を行うべきと考える。そのためには、トナーの表面状態数に対して、キャリアの表面状態数を多くすることである。その具体的な一つの手段が、キャリアの表面コーティング材に導電剤を添加することであることを、表面分析装置 AC-1 を用いた測定で確認した。導電剤の添加は、キャリア側の表面状態数を増加させることが分った。

また、間接的ではあるが、3. 3の結果から、表面状態数の大小にはキャリアの組成も関係していることが分る。

4. 4 現像剤帯電量設計の着目点

このトナー帯電量のトナー／キャリア混合比特性は、他の帯電モデルでも解析されている⁵⁾。その解析からも、本研究と同じように、帯電に寄与する場所の

数が、トナーとキャリアでどちらが多いかが、混合比に対する依存性が大きくなるか、小さくなるかを決めていることが導かれている。

本研究では、トナー帯電量のトナー／キャリア混合比依存性が小さい場合に、現像剤の帯電量特性に関して高性能が得られることを見出した。これらの結果から、現像剤の帯電量設計においては、トナー帯電量のトナー／キャリアの混合比特性に着目し、混合比に対して帯電量の変化が小さくなるように現像剤を開発すべきと考える。このトナー帯電量のトナー／キャリア混合比依存性に、現像剤設計に重要な情報が含まれていることが認識されてきている⁹⁾。

また、このトナー帯電量のトナー／キャリア混合比特性を評価することで、具体的な材料や組成が分からなくても、現像剤としての性能の良否を判断できると考えられる。これは、実際にプリンタを用いて行う印刷評価を行うか否かを判断するための前評価として有効な評価方法と考える。

5. 結 言

トナー帯電量のトナー／キャリア混合比特性と、帯電量立上り特性、環境特性との関連について検討を行い下記の結論を得た。

- 1) トナー帯電量のトナー／キャリア混合比特性は、表面状態理論に基づいたモデルで説明でき、混合比依存性の大きい現像剤、小さい現像剤も同一の数式で混合比特性を表せる。
- 2) トナー帯電量が混合比に対して変化が少ない現像剤は、帯電立ち上がり特性、環境特性が優れている傾向を見出した。
- 3) この傾向は、表面状態理論に基づいたトナー帯電モデルにおいて、キャリアの表面状態密度が高い場合の特性として説明できることが分った。
- 4) 導電剤をキャリアのコート剤に添加することは、上記 (3) の特性を実現する一つの手段であることを確認した。

〔謝辞〕キャリアの SEM 写真撮影に、日立プリンティングソリューションズ株式会社 開発センター 川西恒明氏にご協力いただいた。ここに記して謝意を表する。

Nomenclature

b_c :	number of surface state per mass of carrier	$((1/J)/g)$	$((1/J)/g)$
b_t :	number of surface state per mass of toner	e :	absolute value of electron charge
			$1.602 \times 10^{-19} C$

Lch	: load of charging ($=b_t/b_c$)	(-)	Q/M	: toner charge to mass ratio	($\mu C/g$)
M	: mass of toner	(g)	T/C	: toner/carrier mixing ratio ($=M/m$)	(-)
m	: mass of carrier	(g)	W_c	: work function of carrier	(J)
n_c	: number of surface state of carrier	(1/J)	W_t	: work function of toner	(J)
n_t	: number of surface state of toner	(1/J)			

References

- 1) Lee, L. H. : "A Surface Interaction Model for Triboelectrification on Toner-Carrier Pair", *Phot. Sci. Eng.* **22**, No. 4, p. 228 (1978)
- 2) Okada, H. : "Simulation of Developer Charging", Proc. of Japan Hardcopy '94 fall Meeting O-10 (1994)
- 3) Matsui, N. and K. Oka : "An Analysis of the Charging Properties of Model Toner Containing Carbon Black", *Electrophotography*, **27** (3), 307-313 (1988)
- 4) Akagi, H., M. Ichimura and Y. Sugisaki : "Acolor 635/630 High quality Digital color Copier", *Fuji Xerox Technical Report*, **No. 7**, 47-49 (1992)
- 5) Kishimoto, T. and Y. Takahashi : "Dependence of Toner Tribocharge on Toner Concentration", *Electrophotography*, **34** (3), 190-199 (1995)
- 6) Takahashi, Y., T. Kishimoto and W. S. Lee : "The Physics of Toner Concentration Dependence of Toner Charge at Two Component Developer", Proc. of IS & T NIP16, 603-607 (2000)