

磁性トナーの表面組成と 電子写真特性

The Relation between the Surface Structure of the Magnetic Toner and the Electrophotographic Properties.

山崎 弘

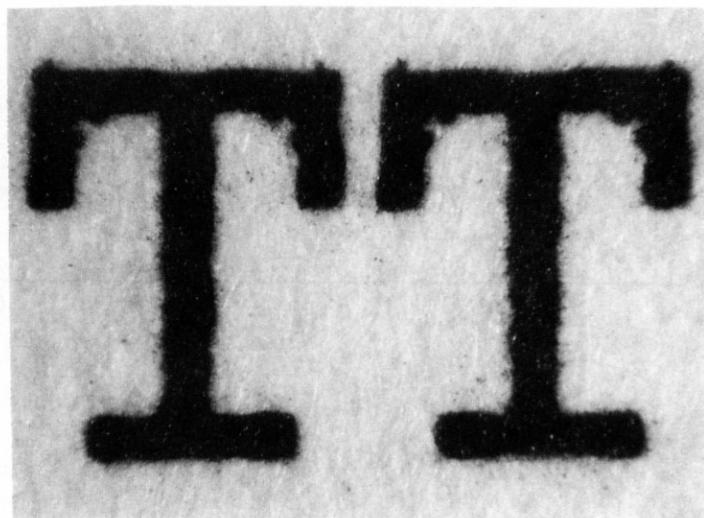
山本洋子

辻田賢治

事務機器事業本部

サプライ生産事業部

技術部



Abstract:

The advancing economy and image quality of today's laser printers and copiers is the result of constant attention to a host of factors. One consideration is that electrophotography depends on the triboelectric charging -the electric charging due to friction- of magnetic toner particles. This makes understanding and utilizing the chemical structure of the particles' surface essential.

Until now, there has been little study of this surface chemical structure. But through X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), we have established these structures for a variety of toners. By studying the structures' effects on electrophotographic properties, we discovered that the lower the toner surface concentration of polyolefine(PO), the higher the proportion of like-charging toner particles. The practical benefits of raising this proportion are both low toner loss, for greater economy, and decisive toner adhesion, for greater sharpness.

Yamazaki, Hiroshi

Yamamoto, Yoko

Tujita, Kenji

Technology Department

Suplies Production Divison

Business Machines Headquarters

1

はじめに

電子写真は静電気を利用した画像形成方法である。電子写真に於いて画像を形成する粒子であるトナー・キャリアは摩擦帶電により発生する静電気によってその表面に電荷が付与される。この帶電の機構については不明な点が多いが、摩擦帶電の機構からその表面が重要な寄与を与えていることは明確である。この表面に着目して、大室らは表面に存在する磁性粉が帶電に重要な寄与を与えていることを見出している。^{1,2,3)}また、柳田らは高分子のイオン化ポテンシャルの測定を行ない電子写真特性との相関関係について検討している。^{4,5)}

一方、近年に於いては、高分子材料の表面組成の解析手法の進歩には著しいものがある。いわゆる電子分光法と言われる手法が一般化しており、極表面の分析が可能になりつつある。我々は、この電子分光法、特にX線電子分光法(XPS)に着目して磁性トナーの表面組成の定量を検討し、定量を可能とし、さらに電子写真特性と表面組成との間に大きな相関を見出だしたのでここに報告する。

2

表面組成の定量方法

表面は、定義によってその意味が異なる。この理由は表面を分析する手法によって検出深さが異なるためである。測定手法と検出深さとの関係について、Table 1に示す。また、Table 1中には、測定目的についても付記した。

Table 1に示す様に、測定手法によって検出深さが異なること、すなわち表面の意味が異なることが理解出来る。従来、電子写真用材料の表面分析手法として、X線微小部分析法(XMA)、走査電子顕微鏡(SEM)等が利用されていた。これらの測定方法では、約1μmの深さの情報の検出であり、最表面の測定是不可能であった。

電子分光法による測定では、Table 1により理解されるよ

Table 1 Common methods of surface analysis

測定方法	一次粒子	検出粒子	測定深さ	定量	定性	測定目的
AES	電子	オージェ電子	~1nm	○	○	表面元素同定
EPMA	電子	X線	~1μm	○	○	元素分布
FT-IR(ATR)	光子	光スペクトル	~1μm	○	○	分子同定
SEM	電子	X線	~1μm	×	×	表面形態観察
XPS	X線	光電子	~1nm	○	○	表面元素同定

(AESでの高分子化合物の測定では、チャージアップにより測定が不可能となる場合がある。)

AES ; Auger Electron Spectroscopy

EPMA ; Electron Probe Microanalysis

FT-IR(ATR) ; Fourier Transfer Infrared Spectroscopy

SEM ; Scanning Electron Microscopy

XPS ; X-ray Photoelectron Spectroscopy

うに、約5nmの深さの測定が可能である。この領域は最表面と定義できる深さである。我々はこの電子分光法として、有機化合物の測定が可能であるX線電子分光法(XPS)を使用した。

3

XPSの原理

XPSの原理について簡単に述べる。一般に電子分光法は、測定対象に一次ビームを照射し、表面層に存在する元素等との相互作用によって発生する二次ビームを検出する方法である。XPSは、X線を照射し内殻電子から放出された光電子すなわち内殻電子スペクトルを検出する方法である。固体試料では、スペクトロメーターのFermi準位を基準とした測定法を採用している。X線エネルギーとの関係は、

$$BE = h\nu - KE - \phi$$

BE ; 電子の結合エネルギー(Fermi準位を基準)

$h\nu$; X線エネルギー

KE ; 測定される光電子の運動エネルギー

ϕ ; スペクトロメーターの仕事関数

である。基本的な装置の概要をFig.1に示す。また、XPSの基本的な特徴をTable 2に示す。

これらより、XPSは、5nmの深さの分析が可能であることが理解できる。しかし、従来は粉体の測定は困難とされ、トナー・キャリア等の電子写真材料の測定はなされていない。

Table 2 Characteristics of XPS

励起ビーム	軟X線
検出ビーム	内殻電子スペクトル
結合エネルギーピークの位置	元素分析
結合エネルギーピークの強度	組成分析(元素濃度分析)
結合エネルギーピークの化学シフト	官能基推定
シェイクアップピーク	飽和・不飽和性識別
角度変化測定	深さ方向分析
検出可能元素	H以外の元素
分析面積	1mm×1mm以上の面積

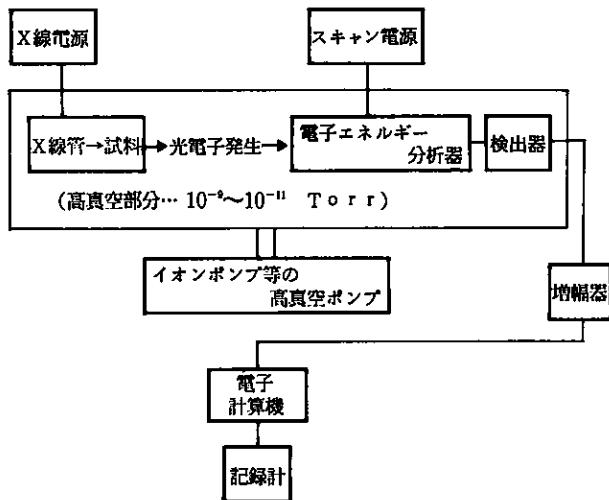


Fig.1 XPS components

4

実験

4.1 XPS測定条件

測定に用いたXPSは、PHI Model 560ESCA/SAM (Perkin-Elmer社製)である。測定の条件として、X線出力を15kVとした。測定においては、トナー等の測定サンプルを両面テープによって固定して測定した。

4.2 トナー作製

今回使用したトナーは、磁性トナーである。トナー処方としては、樹脂と磁性粉とポリオレフィン(PO)と荷電制御剤(CCA)で構成されている。これらの配合比は重量比で

樹脂/磁性粉/PO/CCA=50/50/1/3

である。常法に従ってこれらの材料を混合し、練肉・粉碎・分級してトナー化した。このトナーの平均粒径は、コールターカウンターによる体積平均粒径で約11μmである。このトナーを使用し、トナーの表面改質を行なって表面を変化させた。

トナーの表面改質を行なう方法としては種々の方法が知られている。今回は、熱・機械的エネルギーの付与によって表面改質を施した。

表面改質の方法の違いによって得られたトナーをトナーA、トナーBとし、また、粉碎のみによって得られたトナーをトナーCとした。

4.3 電子写真特性評価

電子写真特性の評価は、マグロール・スリーブ両回転方式を有するレーザープリンターLP-3010(コニカ製)を使用して行なった。一次付着量の測定は、バイアス現像によって感光体上に現像されたトナーをテープによって剥離し、重量を測定して求めた。また、転写率は、一次付着量と転写残トナー量より算出した。

なお、現像条件は、下記の様である。

マグロール回転数	= 1200rpm
スリーブ回転数	= 140rpm
現像ギャップ	= 0.3mm
積立ち規制厚み	= 0.3mm

5

結果および考察

5.1 XPS測定結果

XPSの測定結果の一部をFig.2に示す。Fig.2には、トナーAと樹脂及びPOの測定結果を併記した。Fig.2から、トナー表面からは、酸素・窒素・炭素の各元素に対応するピークが検出されている。また、樹脂からは、酸素・炭素のピークが、POからは炭素のみが検出されている。この測定結果のピーク面積から構成各元素の存在比率を求めた。すなわち、C1s、N1s、O1sの各元素ピークの面積強度を用いて定量した。元素によって感度が異なるため、測定された面積強度を『HANDBOOK of X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY』(Perkin-Elmer社製)に従って感度係数を求め補正した。このようにして得られた結果をTable 3に示す。

Table 3に示すように、炭素・酸素の存在量がトナーの種類によって異なっている。この結果は、トナー表面に存在する化合物の存在量(組成比)が異なっていることを示している。炭素の量はトナーAでは多く、トナーB、C

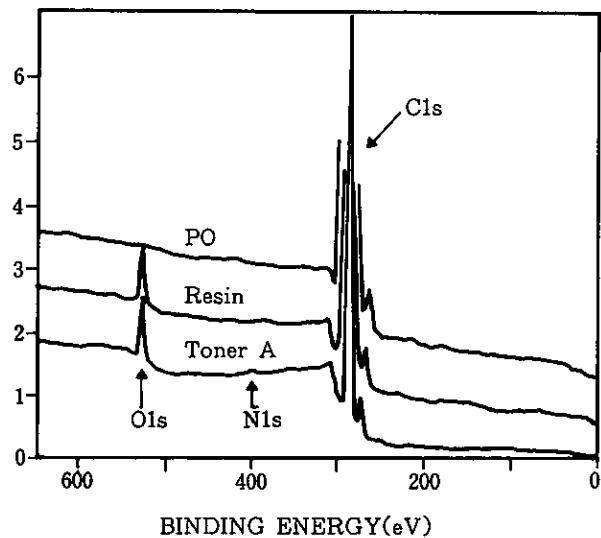


Fig.2 Typical XPS chart

Table 3 Atomic Concentrations

Sample	C1s	O1s	N1s
Toner A	96.6	3.0	0.2
Toner B	93.1	5.9	0.6
Toner C	93.4	5.7	0.4

では少ない。このことは、トナーB、Cは、トナーAと比較して表面に炭化水素化合物の存在が少ないと示している。表面に存在する炭素の状態について、 $\pi-\pi^*$ シェイクアップピークを比較した。この結果をFig.3に示す。

Fig.3は、トナーA、B、Cについて炭素部分のピークを拡大し比較したものである。約293eVの部分に不飽和炭素に起因する $\pi-\pi^*$ シェイクアップピークが検出される。この結果から、トナーAでは、トナーB、Cと比較して $\pi-\pi^*$ シェイクアップピークが少ない。一方、樹脂には $\pi-\pi^*$ シェイクアップピークが存在しPOには存在しないことが確認されている。この結果から、トナーAは、トナーB、Cと比較して表面に飽和炭化水素化合物すなわちPOの存在量が多いことが推定できた。次いで、我々は表面に存在する各化合物の存在量を定量化することを検討した。

定量の方法は、表面に存在する各構成元素量から各化合物の存在量を定量化する方法である。計算方法は、元素個数比から各化合物の個数比に換算し、その後、各化合物の分子量を掛け、重量比を求める方法である。XPS測定においては、元素の種類によって測定される深さが異なるが、粉体の測定のため形状が不均一で一次ビームの表面に対する角度が一定でないことから測定深さを定量化することは困難であった。このため、今回の測定結果の解析においては、測定の深さは一定であるとの仮定を置いた。

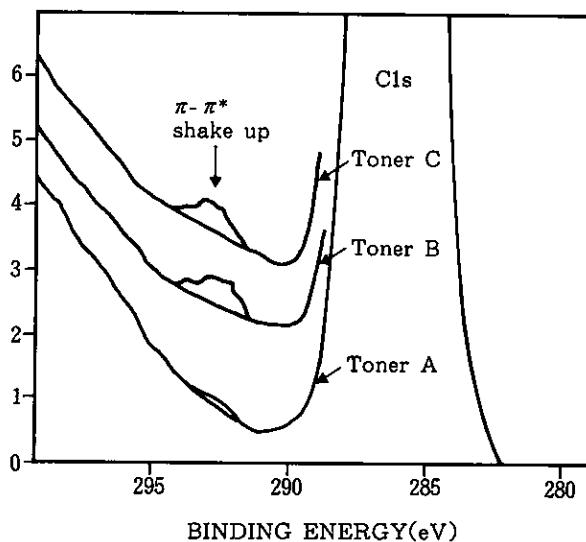


Fig.3 $\pi-\pi^*$ shake up peak of Toner A,B and C

Table 4 Surface Structures

Sample	Resin	PO
Toner A	38%	62%
Toner B	76%	24%
Toner C	71%	29%
Calculated	94%	6%

重量比を樹脂・POについて求めた結果をTable 4に示す。この結果から、トナー表面には、POが理論値と比較して多く存在することが分った。また、表面の改質方法によって、トナー表面に存在する化合物の量が大きく異なることが分る。この結果は、Fig.3に示した $\pi-\pi^*$ シェイクアップピークの挙動とよく一致しており、表面に存在する化合物を定量化することが可能となった。

5.2 電子写真特性評価

電子写真特性の評価として、バイアス現像によるトナーの現像性と転写率を評価した。トナーA、B、Cについて、バイアス現像電位と一次付着量との関係をFig.4に示す。この評価において-500Vの現像電位における一次付着量を比較すると、

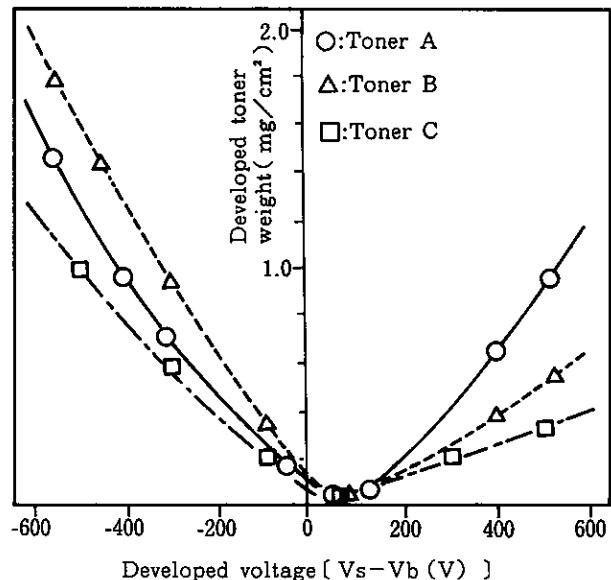


Fig.4 Developing properties

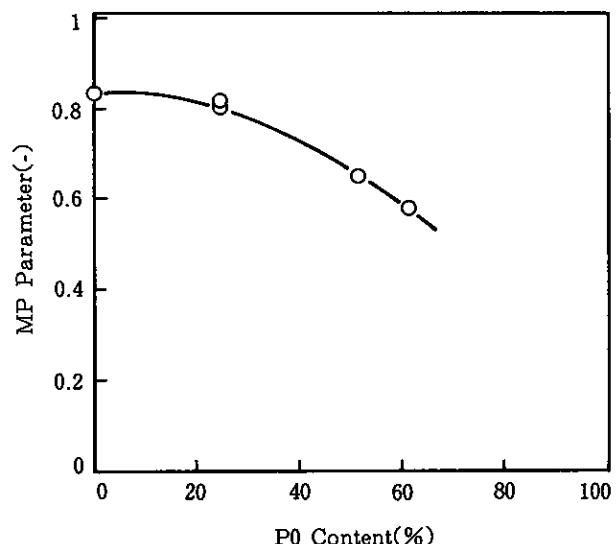


Fig.5 Effect of PO content on MP parameter

トナーB>トナーA>トナーC

となる。一方、逆極性トナー量がトナーによって異なっている。ここで、この逆極性トナーの量を定量化するために、モノポーラー指数(MP指数)を定義し、定量化を行なった。モノポーラー指数は次式にて定義される指標である。

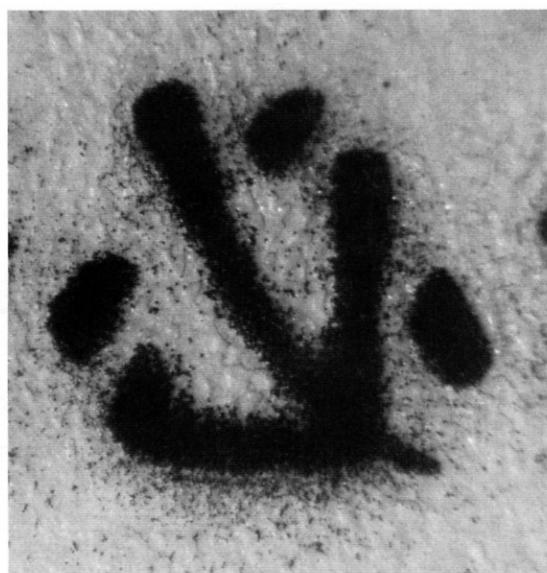
$$\text{MP指数} = \frac{[\text{M/A}(-500\text{V})]}{[\text{M/A}(-500\text{V})] + [\text{M/A}(+500\text{V})]}$$

[M/A(-500V)] ; 現像電位 = -500Vでの一次付着量
[M/A(+500V)] ; 現像電位 = +500Vでの一次付着量

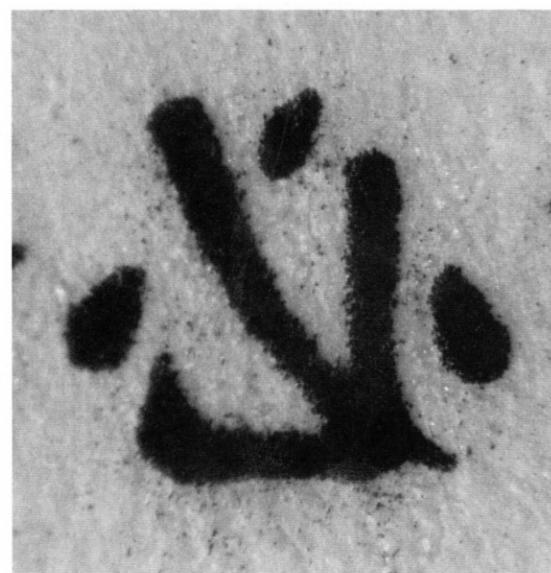
MP指数と表面に存在するPO量との関係について、種々の表面改質条件によって得たトナーについて求めた結果

をFig.5に示す。この結果から、表面に存在するPO量が増加するに従ってMP指数が低下することが分る。すなわち、表面に存在するPO量が摩擦帶電に大きな寄与を与えていいることが理解できる。

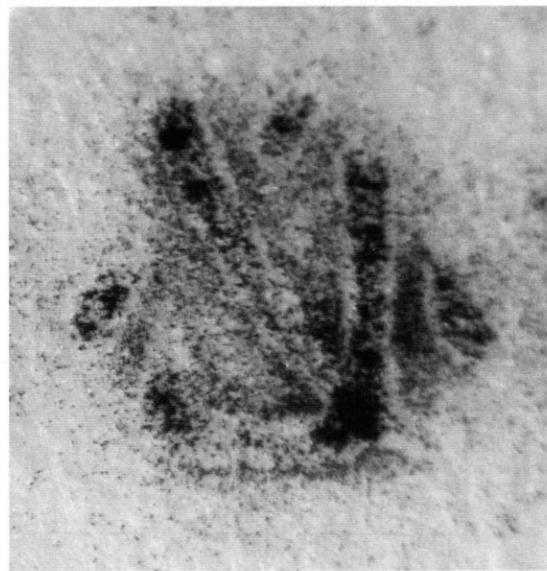
また、表面に存在するPO量の異なるトナーA、Bの画像について比較を行なった。感光体上に現像されたトナー像及び転写後感光体上に残留したトナー像の顕微鏡写真をFig.6に示す。この結果から、表面に存在するPO量が少なく、またMP指数が大きいトナーBでは、トナーAと比較して文字の周囲にある、いわゆるフリンジ画像が少ないことがわかる。すなわち、フリンジ画像は、逆極性トナーによって発生するため、逆極性トナーの少ない



a) Toner A, before transfer



b) Toner B, before transfer



c) Toner A, residue



d) Toner B, residue

Fig.6 Sharpness and Transfer efficiency with on OPC Drum

トナーBでは、フリンジ像が少なくなっているものと考えられる。

さらに、MP指数と線画における転写率について求めた結果をTable 5に示す。この結果から、MP指数が高いと転写率が高いことが分る。すなわち、線画における転写率は、逆極性トナー量、いわゆるフリンジ像の量に依存するものと推定できる。

以上で得られた結果をまとめると、

①表面に存在するPO量

トナーA>トナーC≥トナーB

②一次付着量

トナーB>トナーA>トナーC

③MP指数

トナーB>トナーA

④フリンジ量

トナーA>トナーB

⑤転写率

トナーB>トナーA

となる。

Table 5 Effect of MP parameter on transfer ratio

Sample	MP pram.	Trans. ratio
Toner A	0.6	52%
Toner B	0.8	70%

6

まとめ

(1)トナー表面について、XPSを使用して組成分析が可能となった。

(2)トナー表面(約5 nm以下)にはPOが存在し、その濃度が増加するに従い逆極性トナー量が増加する。

以上の様に、表面を制御することでトナーの帶電性を制御することが可能となった。しかし、本研究に於いては、表面として約5 nmの深さについての検討であり、今後としては摩擦帶電に寄与する深さについての検討及びその制御技術の開発が重要な課題であると考える。

7

謝辞

本研究を行なうにあたってXPSの測定に御協力を戴いた分析センター鳴氏、岩丸氏に深く感謝する。

●参考文献

- 1) 大室ら: 第45回電子写真学会研究討論会、(1980)P.51
- 2) 大室ら: 電子写真学会誌、21、P.159(1983)
- 3) 大室ら: ibid., 22, P.198(1984)
- 4) 松井ら: 表面科学、9、P.608(1988)
- 5) 柳田ら: "Japan Hardcopy'89"論文集、P.1 (1989)