

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-49246

(P2010-49246A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
G03G	9/083	(2006.01)	G03G	9/08	301	2H005
G03G	5/08	(2006.01)	G03G	5/08	303	2H068

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2009-173014 (P2009-173014)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成21年7月24日 (2009.7.24)	(74) 代理人	100085006 弁理士 世良 和信
(31) 優先権主張番号	特願2008-191896 (P2008-191896)	(74) 代理人	100100549 弁理士 川口 嘉之
(32) 優先日	平成20年7月25日 (2008.7.25)	(74) 代理人	100106622 弁理士 和久田 純一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100131532 弁理士 坂井 浩一郎
		(74) 代理人	100125357 弁理士 中村 剛
		(74) 代理人	100131392 弁理士 丹羽 武司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】低湿化や高湿下においても、優れた帯電安定性を有し、現像領域及び転写領域において、均一な電界を形成し、画像欠陥のないトナー及び画像形成方法を提供する事にある。

【解決手段】帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成し、静電荷像を現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体上のトナー像を転写材に転写し、転写材上のトナー画像を定着する画像形成方法において使用されるトナーであって、該静電荷像担持体は光導電層と、水素化アモルファス炭化珪素で形成されている表面層とを順次積層した感光体であり、該感光体の表面層の珪素原子の原子密度と炭素原子の原子密度の和が 6.60×10^{22} 原子 / cm^3 以上であり、該トナーは結着樹脂と磁性酸化鉄粒子を有し、該磁性酸化鉄粒子は、 $\text{Fe}(2+)$ を 20.0 質量%以上 25.0 質量%以下含有する事を特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

静電荷像を担持するための静電荷像担持体を帯電し、帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成し、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体上のトナー像を中間転写体を介し、又は、介さずに転写材に転写し、転写材上のトナー像を定着する画像形成方法であって、

該静電荷像担持体は、少なくとも光導電層と、水素化アモルファス炭化珪素で形成されている表面層とを順次積層した感光体であり、且つ該表面層における珪素原子の原子密度と炭素原子の原子密度の和が 6.60×10^{22} 原子 / cm^3 以上であり、

該トナーは少なくとも結着樹脂と磁性酸化鉄粒子を有し、該磁性酸化鉄粒子は、 $\text{Fe}(2+)$ を 20.0 質量%以上 25.0 質量%以下含有する事を特徴とする画像形成方法。

10

【請求項 2】

前記磁性酸化鉄粒子は、 Fe 元素溶解率が 10 質量%となるまでに溶解された総 Fe 量に占める $\text{Fe}(2+)$ の割合 X が 34%以上 50%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】

前記磁性酸化鉄粒子は、 Fe 元素溶解率が 10 質量%となるまでに溶解された Fe 量を除く残りの 90 質量%中の総 Fe 量に占める $\text{Fe}(2+)$ の割合を Y とした時、比 (X/Y) が、1.00 より大きく 1.30 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

20

【請求項 4】

前記表面層において、珪素原子の原子密度と炭素原子の原子密度の和に対する炭素原子の原子密度の比が 0.61 以上 0.75 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 5】

前記表面層において、珪素原子の原子密度、炭素原子の原子密度及び水素原子の原子密度の和に対する水素原子の原子密度の比が 0.30 以上 0.45 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 6】

静電荷像を担持するための静電荷像担持体と、該静電荷像担持体を帯電するための帯電器と、帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成するための静電潜像手段と、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を形成するための現像器と、静電荷像担持体上のトナー像を転写材に転写するための転写帯電器と、転写材上のトナー像を定着するための定着器とを有する画像形成装置であって、

30

該静電荷像担持体は、少なくとも光導電層と、水素化アモルファス炭化珪素で形成されている表面層とを順次積層した感光体であり、且つ該表面層における珪素原子の原子密度と炭素原子の原子密度の和が 6.60×10^{22} 原子 / cm^3 以上であり、

該トナーは少なくとも結着樹脂と磁性酸化鉄粒子を有し、該磁性酸化鉄粒子は、 $\text{Fe}(2+)$ を 20.0 質量%以上 25.0 質量%以下含有する事を特徴とする画像形成装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真における静電荷像を顕像化するための画像形成方法及び画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年では複写機及びプリンターの如き画像形成装置が広く普及するに従い、画像形成システム並びにトナーに要求される性能もより高度になってきた。より高画質化、高速化が求められ、更に用いられる転写材の種類も多岐にわたるようになっており、普通紙の他にコート紙の如き転写材が用いられるようになってきている。

50

【 0 0 0 3 】

画像形成システムの内、現像方式では、シンプルな構造の現像器でトラブルが少なく、寿命も長く、メンテナンスも容易なことから、一成分現像方式が好ましく用いられる。

【 0 0 0 4 】

一成分現像方式にはいくつか手法が知られているが、その中の一つにジャンピング現像法がある。ジャンピング現像法は、摩擦帯電によって帯電したトナーを現像バイアスを用いて感光体上に飛翔させて、感光体上の静電荷像をトナー画像として顕像化する方法である。

【 0 0 0 5 】

この際、適切な帯電を有するトナーは現像バイアスに追従して、感光体と現像スリーブの間を往復する。その結果、画像部にはトナー画像を形成し、非画像部に飛翔したトナーは現像スリーブへ戻る事で、鮮明な画像を得る。

10

【 0 0 0 6 】

また、転写工程の一つに、転写材にトナーと逆極性の電圧を印加し、トナーと転写材とのクーロン力によって、感光体上のトナー像を転写材へ飛翔させる手法が用いられる。

【 0 0 0 7 】

上記のような画像形成システムにおいて、市場で求められる高画質化・高速化を達成する為には、鮮明な静電荷像を形成し、現像領域及び転写領域において、感光体と現像スリーブ及び感光体と転写材の間において、所望の電界を形成しうる感光体が必要である。

【 0 0 0 8 】

更に、感光体に形成した静電荷像を均一に補償する為に、帯電安定性の良好なトナーが必要となる。

20

【 0 0 0 9 】

静電荷像を鮮明に形成し得ない感光体及び帯電安定性の低いトナーを用いると、現像領域や転写領域において形成すべき電界が、所望の電界とならず、更に感光体上のトナー像の電位も不均一となりやすい。その結果、飛び散りや尾引き等の画像欠陥が生じる。

【 0 0 1 0 】

トナーの帯電量及び帯電安定性を決める因子の一つに磁性酸化鉄粒子があげられる。トナー表面に露出した磁性酸化鉄粒子は、帯電のリークポイントとして働くと考えられる。特に、磁性酸化鉄粒子において、F e Oは磁性酸化鉄粒子の抵抗を下げる働きを有している事が知られており、磁性酸化鉄粒子中のF e O含有量がトナーの帯電安定性に大きく寄与する事が知られている。

30

【 0 0 1 1 】

例えば、特許文献1には、表面3 . 5 %におけるF e O量を低めに規定して、電荷のリークを抑え、トナーの摩擦帯電の飽和時間を短くする磁性酸化鉄粒子が提案されている。しかしながら、F e O量が少ない為、帯電安定性という点で不十分であると考えられる。

【 0 0 1 2 】

また、特許文献2には、表面F e O量を、鉄元素溶解率5 %、1 0 %、1 5 %の3段階で規定し、F e O量を多めに規定する事で、異なる環境下においても、トナーの帯電安定性が良好になる磁性酸化鉄粒子が提案されている。

40

【 0 0 1 3 】

また感光体においては、高耐久安定性、高信頼性が求められる高速機においては、水素化アモルファス炭化珪素（以下、「a - S i C : H」と称する。）を表層として有する感光体が好ましく用いられる。a - S i C : Hを表層として有する感光体は、表面硬度が高く、耐久性、耐熱性に優れるという長所を持っている。それ故、繰返し使用による劣化もほとんど認められないことから、長期にわたり鮮明な静電荷像を形成できる感光体として期待されている。

【 0 0 1 4 】

しかしながら、a - S i C : H表層においては、静電荷像を崩す原因の一つとして、N O x やS O x 等で知られる放電生成物の付着が上げられる。放電生成物が感光体の表面に

50

付着すると、大気中の水分を取り込み、表面の抵抗を下げ、静電荷像の流れを引き起こす。これに対しての一般的な対策としては、感光体ヒーターを取り付けて、表面に付着する水分を減少させる方法があげられる。また、特許文献3では、表面保護層に疎水性のフッ素原子を含有させることで、放電生成物や水との反応性を低くした感光体が提案されている。

【0015】

また、a-SiC:H表面層は、多くのダングリングボンドを有しており、このダングリングボンドが光キャリアを補足する事で鮮明な静電荷像の形成を阻害する事が知られている。これに対して、特許文献4では、プラズマCVD法による感光体の形成方法において、プラズマ密度を規定した方法により感光体の層を形成する事で、ダングリングボンドの少ない感光体を得る方法を提案している。

10

【0016】

上記のように、帯電安定性の良好な磁性酸化鉄粒子及び静電荷像の鮮明な感光体がそれぞれ提案されている。

【0017】

一方、市場では高速化、高画質化の要求に応じて、コート紙の如き表面が平滑な転写材が用いられるようになってきている。コート紙では画像が忠実に再現され、画像光沢の上昇や光沢ムラの減少等、プリント画像の画質が改善される。

【0018】

しかしながら、表面が平滑なコート紙では、普通紙では目立たず問題視されなかった微少な飛び散りや尾引き等の画像欠陥が顕著に現れる傾向がある。

20

【0019】

普通紙の表面は、繊維による凹凸を持っており、微少な飛び散りや尾引きが発生していても、繊維間に埋没する事で目視では問題にならないが、表面が平滑なコート紙は微少な飛び散りであっても、表面に残存し目立つためであると推察される。

【0020】

高速化、高画質化の中で種々の転写材へ対応するためには、微少な飛び散りや尾引き等の画像欠陥を無くす為の更なる改良が必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0021】

【特許文献1】特開2001-2426号公報

【特許文献2】特開平04-338971号公報

【特許文献3】特開2002-207305号公報

【特許文献4】特開平08-211641号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

本発明の目的は、上記問題点を解消した画像形成方法を提供することにある。即ち本発明の目的は、高湿下や低湿下によらず、コート紙においても長期にわたり飛び散りや尾引き等の画像欠陥が問題にならない画像形成方法を提供する事である。

40

【課題を解決するための手段】

【0023】

上記課題を解決するための本発明は、静電荷像を担持するための静電荷像担持体を帯電し、帯電された静電荷像担持体に静電荷像を形成し、静電荷像をトナーにより現像してトナー像を形成し、静電荷像担持体上のトナー像を中間転写体を介し、又は、介さずに転写材に転写し、転写材上のトナー画像を定着する画像形成方法であって、

該静電荷像担持体は少なくとも光導電層と、水素化アモルファス炭化珪素で形成されている表面層とを順次積層した感光体であり、且つ珪素原子の原子密度と炭素原子の原子密度の和が 6.60×10^{22} 原子 / cm^3 以上であり、

50

該トナーは少なくとも結着樹脂と磁性酸化鉄粒子を有し、該磁性酸化鉄粒子は、 $\text{Fe} (2+)$ を 20.0 質量%以上 25.0 質量%以下含有する事を特徴とする画像形成方法に関する。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、高湿下、低湿下によらず、コート紙においても長期にわたり飛び散りや尾引き等の画像欠陥が問題にならない画像形成方法及び画像形成装置を提供し得る。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の感光体の作製に用いられるプラズマ CVD 装置の一例の模式図である。

10

【図2】画像形成装置の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

トナー表面に露出した磁性酸化鉄粒子は、リークポイントとして働くと考えられている。感光体上に電荷をリークしやすいポイントがあると、トナーの電荷が磁性酸化鉄粒子を介して感光体へリークしてしまう。このため、現像スリーブとの摩擦によりトナーが適正な帯電量を有していても、感光体から記録媒体へ転写される際には、トナーの帯電量が不十分となる。その結果、転写領域において、トナーの電界への応答が弱くなり、転写時に飛び散りや尾引き等の画像欠陥として現れる。以上がトナーの飛び散りが発生するメカニズムであると考えられる。

20

【0027】

また、感光体上のリークポイントが少なく、適正な帯電量を維持したトナー像を得る事が出来ても、感光体上のトナー像の電位にバラツキがあると、転写時において非画像部への飛び散りが発生すると考えられる。

【0028】

このように、飛び散りや尾引き等の画像欠陥を抑制する為には、トナーの電荷が感光体へリークすることを抑制し、転写時におけるトナー像の電位を均一化することが必要である。

【0029】

本発明者らは、所定の原子密度の表面層を有する感光体と、所定量の $\text{Fe} (2+)$ を含有する磁性酸化鉄粒子を含有するトナーを用いる事で、上記の課題が解決できることを見出した。

30

【0030】

本発明に使用される磁性酸化鉄粒子は、マグネタイトを主成分とする。本発明において、磁性酸化鉄粒子の $\text{Fe} (2+)$ と記載した場合は FeO に帰属される2価の鉄原子、 $\text{Fe} (3+)$ と記載した場合は Fe_2O_3 に帰属される3価の鉄原子を表す。

マグネタイトに含有される $\text{Fe} (2+)$ と $\text{Fe} (3+)$ との間では、帯電で生じた電荷の受け渡しが行われると考えられており、 $\text{Fe} (2+)$ の含有率がマグネタイトの電気特性に影響する。磁性酸化鉄粒子が $\text{Fe} (2+)$ を 20.0 質量%以上 25.0 質量%以下含有していると、トナー粒子内及びトナー粒子間での電荷の授受が特に効率的に行われると考えられる。なお、磁性酸化鉄粒子の $\text{Fe} (2+)$ の含有率が 20.0 質量%以上 25.0 質量%以下とは、 FeO 量に換算すると 25.7 質量%以上 32.2 質量%以下であり、従来のマグネタイトに比較して $\text{Fe} (2+)$ リッチな状態であることを表す。磁性酸化鉄粒子における $\text{Fe} (2+)$ の含有率が上記の範囲内であると、トナーの帯電安定性及び電界への応答性が良好となり、感光体にトナー像を形成した状態においても電荷の均一性を保つ事ができる。一方で、トナーの電荷が移動しやすい傾向があるので、感光体への電荷のリークが起こり易くなってしまふ。

40

【0031】

そこで、本願発明においては、感光体への電荷のリークを防止するために、水素化アモルファス炭化珪素で形成された表面層を有し、且つ表面層における珪素原子及び炭素原子

50

の原子密度が高い感光体を用いる。具体的には、感光体表面層のケイ素原子の原子密度と炭素原子の原子密度との和（以下、 $\text{Si} + \text{C}$ 原子密度と称する）が 6.60×10^{22} 原子 / cm^3 以上の感光体である。これは以下の理由によるものである。

電子写真プロセスにおいては、帯電工程により生成したイオン種と感光体表面の炭素原子との反応により、炭素原子の酸化及び脱離が生じて、珪素原子との結合が切断されることがある。その結果、ダングリングボンドが生じ、これに酸化物質が反応する事で、 a-SiC の表面層が酸化されると考えられる。感光体表面の酸化物質と反応した部分は、抵抗が低下する為、電荷のリークポイントとして作用すると考えられる。

感光体表面の珪素原子及び炭素原子の原子密度が高ければ、各原子間距離が短いため、珪素原子と炭素原子との結合が切れにくく、感光体表面の酸化を防止できると考えられる。その結果、感光体上のリークポイントの発生を低減させることができる。

【0032】

感光体上のトナー像の電位をより均一化するためには、 $\text{Si} + \text{C}$ 原子密度を 6.81×10^{22} 原子 / cm^3 以上とすることが好ましい。また、 $\text{Si} + \text{C}$ 原子密度の上限値は、 SiC 結晶が最も高密度化した状態である 13.0×10^{22} 原子 / cm^3 となる。

【0033】

このように、上記のような感光体を用いることで、上記のような磁性酸化鉄粒子を有するトナーを用いても、トナーの電荷が感光体へリークすることを防止することができる。また、現像工程後でトナーが感光体表面上にある際に、過剰に帯電したトナー粒子があったとしても、過剰な電荷が感光体に流れることで、転写時におけるトナー像の帯電を均一にすることが出来る。その結果、コート紙においても、飛び散りや尾引き等の画像欠陥を防止し、鮮明な画像を得る事ができる。

【0034】

感光体の $\text{a-SiC} : \text{H}$ 表面層において、珪素原子の原子密度と炭素原子の原子密度の和に対する炭素原子の原子密度の比（以下、 C 原子比と称する）が 0.61 以上 0.75 以下であることが好ましい。 C 原子比が上記の範囲内であれば、感光体表面が適度な抵抗を有し、高温高湿環境下においても、鮮明な静電荷像をより安定に得ることができる。また、バンドギャップが広くなり、常温低湿環境下においても、トナーとの電荷の授受を効率的に行うことができる。

また、感光体の $\text{a-SiC} : \text{H}$ 表面層において、珪素原子の原子密度、炭素原子の原子密度及び水素原子の原子密度の和に対する水素原子の原子密度の比（以下、「 H 原子比」と称する）が 0.30 以上 0.45 以下であることが好ましい。

【0035】

H 原子比が上記の範囲内であれば、感光体の光学的バンドギャップが広がるため、感光体の感度がより良好になる。また、 $\text{a-SiC} : \text{H}$ 表面層中において、メチル基のような周囲に存在する原子間の結合にひずみを生じさせる、構造的に弱い部分が少なくなるので、感光体表面の酸化が防止される。

【0036】

$\text{Si} + \text{C}$ 原子密度、 C 原子比及び H 原子比の測定方法について以下に示す。

【0037】

まず、表 1 の電荷注入阻止層及び光導電層のみを積層させたリファレンス電子写真感光体を作製し、任意の周方向における長手方向の中央部を 15mm 四方で切り出し、リファレンス試料を作製する。次に、電荷注入阻止層、光導電層及び表面層を積層させた電子写真感光体を作成した後、同様に切り出し、測定用試料を作製する。リファレンス試料と測定用試料を分光エリブソメトリー（ J. A. Woollam 社製：高速分光エリブソメトリー M-2000 ）により測定し、表面層の膜厚を求める。膜厚の詳細な測定方法は以下の通りである。

【0038】

分光エリブソメトリーの具体的な測定条件は、入射角： 60° 、 65° 、 70° 、測定波長： 195nm から 700nm 、ビーム径： $1\text{mm} \times 2\text{mm}$ である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

まず、リファレンス試料を分光エリプソメトリーにより各入射角で波長と振幅比 Ψ 及び位相差 Δ の関係を求める。

【 0 0 4 0 】

次に、リファレンス試料の測定結果をリファレンスとして、測定用試料をリファレンス試料と同様に分光エリプソメトリーにより各入射角で波長と振幅比 Ψ 及び位相差 Δ の関係を求める。

【 0 0 4 1 】

そして、電荷注入阻止層及び光導電層、表面層を順次積層し、最表面に表面層と空気層の体積比が8 : 2となる粗さ層を有する層構成を計算モデルとして用いて、解析ソフト：J . A . W o o l l a m C o . , I n c . 製 W V A S E 3 2 により各入射角における波長と Ψ 及び Δ の関係を計算により求める。更に、この計算により求めた波長と Ψ 及び Δ の関係と、測定用試料を測定して求めた波長と Ψ 及び Δ の関係の平均二乗誤差が最小となるときの表面層の膜厚を算出し、この値を表面層の膜厚とする。

10

【 0 0 4 2 】

分光エリプソメトリーによる表面層の膜厚の測定が終了した後、上記測定用試料をR B S (ラザフォード後方散乱法) (日新ハイボルテージ(株)製：後方散乱測定装置 A N - 2 5 0 0) により、R B S の測定面積における表面層中の珪素原子及び炭素原子の原子数を測定し、 $C / (S i + C)$ を求める。次に、R B S の測定面積から求めた珪素原子及び炭素原子の原子数に対し、分光エリプソメトリーにより求めた表面層の膜厚を用いて、珪素原子の原子密度、炭素原子の原子密度及び $S i + C$ 原子密度を求める。

20

【 0 0 4 3 】

R B S と同時に、上記測定用試料をH F S (水素前方散乱法) (日新ハイボルテージ(株)製：後方散乱測定装置 A N - 2 5 0 0) により、H F S の測定面積における表面層中の水素原子の原子数を測定する。H F S の測定面積から求めた水素原子の原子数と、R B S の測定面積から求めた珪素原子の原子数及び炭素原子の原子数により、H原子比を求める。次に、H F S 測定面積から求めた水素原子数に対し、分光エリプソメトリーにより求めた表面層の膜厚を用いて、水素原子の原子密度を求める。

【 0 0 4 4 】

R B S 及びH F S の具体的な測定条件は、入射イオン：4 H e ⁺、入射エネルギー：2 . 3 M e V、入射角：7 5 °、試料電流：3 5 n A、入射ビーム径：1 m m であり、R B S の検出器は、散乱角：1 6 0 °、アパーチャ径：8 m m、H F S の検出器は、反跳角：3 0 °、アパーチャ径：8 m m + S l i t で測定を行う。

30

【 0 0 4 5 】

次に本発明に用いられる感光体の製造方法の一例について説明する。図1はa - S i 系感光体を作製するための高周波電源を用いたR F プラズマC V D 法による感光体の堆積装置の一例を模式的に示した図1である。

【 0 0 4 6 】

この装置は大別すると、反応容器1 1 1 0 を有する堆積装置1 1 0 0、原料ガス供給装置1 2 0 0、および、反応容器1 1 1 0 内を減圧する為の排気装置(図示せず)から構成されている。

40

【 0 0 4 7 】

堆積装置1 1 0 0 中の反応容器1 1 1 0 内にはアースに接続された導電性基体1 1 1 2、導電性基体加熱用ヒーター1 1 1 3、および、原料ガス導入管1 1 1 4 が設置されている。さらにカソード電極1 1 1 1 には高周波マッチングボックス1 1 1 5 を介して高周波電源1 1 2 0 が接続されている。

【 0 0 4 8 】

原料ガス供給装置1 2 0 0 は、S i H ₄、H ₂、C H ₄、N O、B ₂ H ₆等の原料ガスポンプ1 2 2 1 ~ 1 2 2 5、バルブ1 2 3 1 ~ 1 2 3 5、圧力調整器1 2 6 1 ~ 1 2 6 5、流入バルブ1 2 4 1 ~ 1 2 4 5、流出バルブ1 2 5 1 ~ 1 2 5 5 およびマスフローコントロー

50

ラ 1 2 1 1 ~ 1 2 1 5 から構成されている。各原料ガスを封入したガスのボンベは補助バルブ 1 2 6 0 を介して反応容器 1 1 1 0 内の原料ガス導入管 1 1 1 4 に接続されている。

【 0 0 4 9 】

次に、この装置を使った堆積膜の形成方法について説明する。まず、あらかじめ脱脂洗浄した導電性基体 1 1 1 2 を反応容器 1 1 1 0 に受け台 1 1 2 3 を介して設置する。次に、排気装置（図示せず）を運転し、反応容器 1 1 1 0 内を排気する。真空計 1 1 1 9 の表示を見ながら、反応容器 1 1 1 0 内の圧力がたとえば 1 P a 以下の所定の圧力になったところで、基体加熱用ヒーター 1 1 1 3 に電力を供給し、導電性基体 1 1 1 2 を例えば 5 0 から 3 5 0 の所望の温度に加熱する。このとき、ガス供給装置 1 2 0 0 より、A r 、H e 等の不活性ガスを反応容器 1 1 1 0 に供給して、不活性ガス雰囲気中で加熱を行うこともできる。

10

【 0 0 5 0 】

次に、ガス供給装置 1 2 0 0 より堆積膜形成に用いるガスを反応容器 1 1 1 0 に供給する。すなわち、必要に応じバルブ 1 2 3 1 ~ 1 2 3 5 、流入バルブ 1 2 4 1 ~ 1 2 4 5 、流出バルブ 1 2 5 1 ~ 1 2 5 5 を開き、マスフローコントローラ 1 2 1 1 ~ 1 2 1 5 に流量設定を行う。各マスフローコントローラの流量が安定したところで、真空計 1 1 1 9 の表示を見ながらメインバルブ 1 1 1 8 を操作し、反応容器 1 1 1 0 内の圧力が所望の圧力になるように調整する。所望の圧力が得られたところで高周波電源 1 1 2 0 より高周波電力を印加すると同時に高周波マッチングボックス 1 1 1 5 を操作し、反応容器 1 1 1 0 内にプラズマ放電を生起する。その後、速やかに高周波電力を所望の電力に調整し、堆積膜の形成を行う。

20

【 0 0 5 1 】

所定の堆積膜の形成が終わったところで、高周波電力の印加を停止し、バルブ 1 2 3 1 ~ 1 2 3 5 、流入バルブ 1 2 4 1 ~ 1 2 4 5 、流出バルブ 1 2 5 1 ~ 1 2 5 5 、および補助バルブ 1 2 6 0 を閉じ、原料ガスの供給を終える。同時に、メインバルブ 1 1 1 8 を全開にし、反応容器 1 1 1 0 内を 1 P a 以下の圧力まで排気する。

【 0 0 5 2 】

以上で、堆積層の形成を終えるが、複数の堆積層を形成する場合、再び上記の手順を繰り返してそれぞれの層を形成すれば良い。原料ガス流量や、圧力等を光導電層形成用の条件に一定の時間で変化させて、接合領域の形成を行うこともできる。

30

【 0 0 5 3 】

すべての堆積膜形成が終わったのち、メインバルブ 1 1 1 8 を閉じ、反応容器 1 1 1 0 内に不活性ガスを導入し大気圧に戻した後、導電性基体 1 1 1 2 を取り出す。

【 0 0 5 4 】

本発明に用いられる電子写真感光体は、従来周知の電子写真感光体の表面層に比べて a - S i C を構成している珪素原子及び炭素原子の原子密度を上げて、原子密度の高い膜構造の表面層を形成している。上述したように、本発明の珪素及び炭素の原子密度の高い a - S i C : H 表面層を作製する場合には、表面層作成時の条件にもよるが、一般的に、ガス量と高周波電力とのバランスが重要である。反応容器に供給するガス量が少ない方が良く、高周波電力は高い方が良く、反応容器内の圧力が高い方が良く、更に、導電性基板の温度が高い方が良い。

40

【 0 0 5 5 】

まず、反応容器内に供給するガス量を減らし、且つ高周波電力を上げることにより、ガスの分解を促進させることができる。これにより、珪素原子供給源（例えば、S i H₄）よりも分解し難い炭素原子供給源（例えば、C H₄）を効率良く分解することができる。その結果、水素原子の少ない活性種が生成され、珪素原子と炭素原子との原子密度の高い a - S i C : H 表面層が形成可能となる。

【 0 0 5 6 】

また、反応容器内の圧力を高めることで、反応容器内に供給された原料ガスの滞留時間が長くなる。更に、導電性基板の温度を上げることにより、導電性基板に到達した活性種の

50

表面移動距離が長くなり、より安定した結合をつくることができる。

【0057】

本発明に用いられる磁性酸化鉄粒子は一般的なマグネタイトの溶液反応により製造される。具体的には第一鉄塩水溶液とアルカリ溶液とを中和混合して得られた水酸化第一鉄スラリーを酸化することにより得られる。本発明に用いられるFe(2+)の含有率が20.0質量%以上25.0質量%以下の磁性酸化鉄粒子を得るためには、製造時に非酸化雰囲気乾燥を行ったり、還元反応処理、または酸化反応を多段階で行うことにより得られる。特に、経時安定性の観点から、酸化反応を多段階で行う製造方法が好ましい。

【0058】

磁性酸化鉄粒子中のFe(2+)の含有率は、JIS M8213(1983)の酸化第一鉄定量方法に準拠し測定される。具体的には、3.8リットルの脱イオン水にサンプル25gを加え、ウォーターバスで温度40℃に保ちながら攪拌速度200回転/minで攪拌する。このスラリー中に特級塩酸試薬(濃度35%)424mlを溶解した塩酸水溶液(脱イオン水)1250mlを加え、サンプルを完全に溶解し、0.1μmメンブランフィルターで濾過して、濾液を採取する。この濾液25mlに脱イオン水75mlを加えて試料を調整して、指示薬としてジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを加えて、0.05mol/リットル重クロム酸カリウムを用いて酸化還元滴定を行う。該試料が青紫色に着色したところを終点として滴定量を求め、滴定量から、磁性酸化鉄粒子中のFe(2+)含有率(質量%)を求める。

磁性酸化鉄粒子において、Fe元素溶解率が10質量%となるまでに溶解された総Fe量に占めるFe(2+)の割合Xが34%以上50%以下である事が好ましい。

【0059】

Fe元素溶解率とは磁性酸化鉄粒子の位置情報を表す指標である。すなわち、Fe元素溶解率において、0質量%の状態とは、磁性酸化鉄粒子が全く溶解されていない状態のことであり、Fe元素溶解率が100質量%の状態とは、磁性酸化鉄粒子が完全に溶解された状態のことである。即ち、Fe元素溶解率100質量%の時点が意味する位置情報としては、中心を意味することとなる。

【0060】

つまり、Fe元素溶解率が10質量%となるまでに溶解された総Fe量とは、磁性酸化鉄粒子の表面から10質量%の範囲に存在する総Fe量を意味する。そして、割合Xとは、その総Fe量に占めるFe(2+)の割合である。

【0061】

つまり、Fe元素溶解率が10質量%となるまでに溶解された総Fe量に占めるFe(2+)の割合Xが34%以上50%以下であることは、従来のマグネタイトに比較して、特に表面近傍のFe(2+)がリッチな状態であることを示す。磁性酸化鉄粒子表面近傍のFe(2+)がリッチになることで、Fe(3+)との電荷の授受が更に効率的に行われ、トナーの帯電安定性及び電界への応答性がより良好となり、その結果、感光体表面との微小な電荷の授受が起きやすくなる。

【0062】

Fe(2+)の割合Xが34%未満である場合は、表面近傍のFe(2+)とFe(3+)との電荷の授受が効率的に起こらない場合があり、磁性酸化鉄粒子の表面の帯電安定性が低くなる傾向がある。特に常温低湿環境下において、感光体との電荷の授受が起こり難くなる事が考えられる。しかしながら、Fe(2+)の割合Xが34%以上である事により、磁性酸化鉄粒子の表面の帯電安定性が均一となり、感光体との電荷の授受が効果的に起こる。よって、Fe(2+)の割合Xは34%以上とすることが好ましい。

【0063】

一方、Fe(2+)の割合Xが50%超の磁性酸化鉄粒子を製造することは気相還元法を用いれば可能であるが、そのように製造した磁性酸化鉄粒子は大気中で不安定であり実用的ではない。

【0064】

10

20

30

40

50

Fe 元素溶解率が 10 質量% となるまでに溶解された総 Fe 量に占める Fe (2 +) の割合 X が 34 % 以上 50 % 以下である磁性酸化鉄粒子を得るには、製造時の酸化反応を多段階で行う。

【 0 0 6 5 】

具体的には、水酸化第一鉄の酸化の進行に合わせて酸化性ガスの吹き込み量を漸次減少させ、最終段階での吹き込み量を少なくすることが好ましい。このように多段階の酸化反応を行うことで酸化鉄粒子の表面の Fe (2 +) 量を選択的に高めることが可能となる。酸化性ガスとして空気を用いる場合には、鉄元素 100 mol を含有するスラリーに対して、例えば、吹き込み量を以下のように制御することが好ましい。尚、吹き込み量は、下記の範囲で、漸次減少させる。

- ・水酸化第一鉄の 50 % が酸化鉄となるまで：10 乃至 80 リットル / min、好ましくは 10 乃至 50 リットル / min
- ・水酸化第一鉄の 50 % 超 75 % 以下が酸化鉄となるまで：5 乃至 50 リットル / min、好ましくは 5 乃至 30 リットル / min
- ・水酸化第一鉄の 75 % 超 90 % 以下が酸化鉄となるまで：1 乃至 30 リットル / min、好ましくは 2 乃至 20 リットル / min
- ・水酸化第一鉄の 90 % 超が酸化鉄である段階：1 乃至 15 リットル / min、特に 2 乃至 8 リットル / min

【 0 0 6 6 】

Fe 元素溶解率が 10 質量% となるまでに溶解された総 Fe 量に占める Fe (2 +) の割合 X の算出方法を以下に示す。

【 0 0 6 7 】

3 . 8 リットルの脱イオン水に試料である磁性酸化鉄粒子 25 g を加え、ウォーターバスで温度 40 に保ちながら攪拌速度 200 回転 / min で攪拌する。このスラリー中に特級塩酸試薬 (濃度 35 %) 424 ml を溶解した塩酸水溶液 (脱イオン水) 1250 ml を加え、攪拌下、磁性酸化鉄粒子を溶解する。溶解開始から磁性酸化鉄粒子が全て溶解して透明になるまで、10 分毎に塩酸水溶液 50 ml を分散する磁性酸化鉄粒子ごとサンプリングし、直ちに 0 . 1 μ m メンブランフィルターで濾過して、濾液を採取する。採取した濾液の 25 ml を用いて、ICP によって Fe 元素の定量を行う。そして、採取された各サンプルに関して、磁性酸化鉄粒子の Fe 元素溶解率 (質量%) を以下の計算式によって算出する。

【 0 0 6 8 】

【 数 1 】

$$\text{Fe 元素溶解率 (質量\%)} = \frac{\text{採取サンプル中の鉄元素濃度 (mg / リットル)}}{\text{完全溶解した時の鉄元素濃度 (mg / リットル)}} \times 100$$

【 0 0 6 9 】

また、Fe (2 +) の濃度は採取したろ液の残り 25 ml を用いて測定する。この 25 ml の液に脱イオン水 75 ml を加えて試料を調製して、指示薬としてジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを加える。そして 0 . 05 mol / リットルの重クロム酸カリウムを用いて酸化還元滴定し、該試料が青紫色に着色したところを終点として滴定量を求め、滴定量から、Fe (2 +) (mg / リットル) 濃度を算出する。

【 0 0 7 0 】

上述の方法で求めた各採取サンプル中の鉄元素濃度と、同じ時点でのサンプルより求められた Fe (2 +) の濃度とを用いて、下式から、そのサンプルが採取された時点での Fe (2 +) の割合を算出する。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

【数 2】

$$\text{Fe} (2+) \text{ の割合 } (\%) = \frac{\text{採取サンプル中の Fe} (2+) \text{ 濃度 (mg/リットル)}}{\text{採取サンプル中の鉄元素濃度 (mg/リットル)}} \times 100$$

【0072】

そして、各採取サンプルについて、得られた Fe 元素溶解率と Fe (2+) の割合とをプロットし、各点を滑らかに結んで、Fe 元素溶解率対 Fe (2+) の割合のグラフを作成する。このグラフを用いて、Fe 元素溶解率が 10 質量%となるまでに溶解された総 Fe 量に占める Fe (2+) の割合 X (%) を求める。

【0073】

また、本発明の磁性酸化鉄粒子は、Fe 元素溶解率が 10 質量%となるまでに溶解された Fe 量を除く残りの 90 質量%中の総 Fe 量に占める Fe (2+) の割合を Y とした時、比 (X / Y) が、1.00 より大きく 1.30 以下であることが好ましい。

10

【0074】

比 (X / Y) は、磁性酸化鉄粒子の表面と内部との Fe (2+) 存在割合比を示す。X / Y が上記の範囲内にある場合には、内部における Fe (2+) の量も適当であるため、より帯電安定性が良好となり、より鮮明な画質を得る事ができる。

【0075】

Fe (2+) の含有量が多い磁性酸化鉄粒子において、X / Y が 1.00 よりも小さいという事は、表面近傍の Fe (2+) が少ないことを示す。すなわち、表面近傍における Fe (2+) と Fe (3+) との電荷の授受が効果的に起りにくい傾向がある。よって、X / Y を 1.00 以上とする事で、表面近傍と内部とのバランスが良く、表面においても効果的な電荷の授受が可能となり、より良好な帯電安定性を得ることができる。

20

【0076】

一方、X / Y が 1.30 よりも大きいという事は、表面近傍の Fe (2+) が多い事を示す。この磁性酸化鉄粒子を製造する事は気相還元法を用いれば可能であるが、そのように製造した磁性酸化鉄粒子は大気中で不安定であり実用的ではない。

【0077】

Fe (2+) の含有割合の比 (X / Y) の算出方法を以下に示す。

【0078】

割合 X (%) に関しては、上述した方法により求める。

30

【0079】

Fe 元素溶解率が 10 質量%となるまでに溶解された Fe 量を除く残りの 90 質量%中の総 Fe 量に占める Fe (2+) の割合 Y (%) に関しては、以下の方法で算出される。即ち、上述した X の測定において得られた、磁性酸化鉄粒子が完全に溶解した時の鉄元素濃度 (mg / リットル) と Fe 元素溶解率 10 質量%の時の鉄元素濃度 (mg / リットル) とを用い、その差を残りの 90 質量%中の鉄元素濃度 (mg / リットル) とする。一方、上述した X の測定において得られた、磁性酸化鉄粒子が完全に溶解した時の Fe (2+) の濃度 (mg / リットル) と Fe 元素溶解率 10 質量%の時の Fe (2+) の濃度 (mg / リットル) とを用い、その差を、残りの 90 質量%中における Fe (2+) の濃度 (mg / リットル) とする。こうして得られた値を用いて、下記式より、Fe 元素溶解率が 10 質量%となるまでに溶解された Fe 量を除く残り 90 質量%中の総 Fe 量に占める Fe (2+) の割合 Y (%) を算出する。

40

【0080】

【数 3】

$$Y (\%) = \frac{\text{完全溶解時の Fe} (2+) \text{ 濃度} - \text{鉄元素溶解率 10 質量\%時の Fe} (2+) \text{ 濃度}}{\text{完全溶解時の鉄元素濃度} - \text{鉄元素溶解率 10 質量\%時の鉄元素濃度}} \times 100$$

【0081】

上記により算出した割合 X (%)、Y (%) を用いて、比 (X / Y) を算出する。

50

【 0 0 8 2 】

磁性酸化鉄粒子は、結着樹脂 1 0 0 質量部に対して、2 0 質量部以上 1 5 0 質量部以下が好ましく、更には 5 0 質量部以上 1 2 0 質量部以下であることが好ましい。

【 0 0 8 3 】

また、磁性酸化鉄粒子は、平均一次粒子径が 0 . 1 0 μm 以上 0 . 3 0 μm 以下であり、好ましくは 0 . 1 0 μm 以上 0 . 2 0 μm 以下であることが好ましい。磁性酸化鉄粒子の平均一次粒子径を上記範囲に制御することでトナー粒子中に磁性粉を均一に分散させることが出来、帯電安定性が更に向上する。

磁性酸化鉄粒子は、第一鉄塩水溶液とアルカリ溶液とを中和混合して得られる水酸化第一鉄スラリーを酸化することによって製造されることが好ましい。

10

【 0 0 8 4 】

第一鉄塩としては、硫酸第一鉄又は塩化第一鉄の如き、水可溶性塩が用いられる。この第一鉄塩に、最終的な磁性酸化鉄粒子総量に対して、S i に換算して 0 . 2 0 質量 % 以上 1 . 5 0 質量 % 以下となるように水溶性ケイ酸塩（例えばケイ酸ナトリウム）を添加し、混合する。

【 0 0 8 5 】

次に、得られたケイ素成分を含有する第一鉄塩水溶液とアルカリ溶液とを中和混合して、水酸化第一鉄スラリーを生成させる。

【 0 0 8 6 】

ここでアルカリ溶液は、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム水溶液の如き水酸化アルカリ水溶液を用いることが出来る。

20

【 0 0 8 7 】

水酸化第一鉄スラリーを生成させる際のアルカリ溶液量は、求める磁性酸化鉄粒子の形状に応じて調整すればよい。具体的には、水酸化第一鉄スラリーの p H が 8 . 0 未満となるように調整すれば、球状粒子が得られ、p H 8 . 0 以上 9 . 5 以下となるように調整すれば、六面体状粒子が得られ、p H 9 . 5 を超えるように調整すれば、八面体状粒子が得られる。

【 0 0 8 8 】

こうして得られた、水酸化第一鉄スラリーより、磁性酸化鉄粒子を得るために、常法の酸素含有ガス、好ましくは空気をスラリー中に吹き込みながら酸化反応を行う。この酸化反応を、多段階、具体的には磁性酸化鉄粒子の成長に合わせて空気の流量を適宜調整し、多段階で酸化反応を行う。このように多段階の酸化反応を行うことで、従来のマグネタイトに比較して F e (2 +) リッチで、且つ表面に F e (2 +) を選択的に増量させることが可能となる。

30

【 0 0 8 9 】

次に、得られたコア粒子の磁性酸化鉄粒子のスラリーへケイ酸ソーダ水溶液と硫酸アルミニウム水溶液を同時に投入し、p H を 5 以上、9 以下に調整し、粒子の表面をケイ素及びアルミニウムを含む被覆層が形成された磁性酸化鉄粒子のスラリーを得る。

【 0 0 9 0 】

被覆層を形成するケイ素及びアルミニウムは最終的な磁性酸化鉄粒子総量に対して、S i に換算して 0 . 0 5 質量 % 以上 0 . 5 0 質量 % 以下、A l に換算して 0 . 0 5 質量 % 以上 0 . 5 0 質量 % 以下になるように調整することが好ましい。

40

【 0 0 9 1 】

得られた表面被覆層を形成する磁性酸化鉄粒子のスラリーに対しろ過、洗浄、乾燥、粉碎処理を行い、磁性酸化鉄粒子を得る。

【 0 0 9 2 】

トナーに使用される結着樹脂としては、以下のものが挙げられる。ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン系共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオール樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ

50

アミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂。中でも好ましく用いられる樹脂として、スチレン系共重合樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂とビニル系樹脂が混合、または両者が一部反応した、ハイブリッド樹脂。

【0093】

トナーに離型性を与えるために必要に応じて離型剤（ワックス）を用いることができる。該ワックスとしては、トナー粒子中での分散のしやすさ、離型性の高さから、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスの如き炭化水素系ワックスが好ましく用いられる。必要に応じて二種以上のワックスを併用してもかまわない。例としては以下のものが挙げられる。

10

【0094】

酸化ポリエチレンワックスの如き脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、または、それらのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスの如き脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；脱酸カルナバワックスの如き脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したもの。さらに、以下のものが挙げられる。パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸の如き飽和直鎖脂肪酸類；ブラシジン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸の如き不飽和脂肪酸類；ステアリルアルコール、アラキルアルコール、ベヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコールの如き飽和アルコール類；長鎖アルキルアルコール類；ソルビトールの如き多価アルコール類；リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドの如き脂肪酸アミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドの如き飽和脂肪酸ビスアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N' - ジオレイルアジピン酸アミド、N, N - ジオレイルセバシン酸アミドの如き不飽和脂肪酸アミド類；m - キシレンビスステアリン酸アミド、N, N - ジステアリルイソフタル酸アミドの如き芳香族系ビスアミド類；ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムの如き脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）；脂肪族炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸の如きビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類；ベヘニン酸モノグリセリドの如き脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物；植物性油脂の水素添加によって得られるヒドロキシ

20

30

【0095】

使用できる具体的なワックスの例としては、以下のものが挙げられる。ビスコール（登録商標）330 - P、550 - P、660 - P、TS - 200（三洋化成工業株式会社）；ハイワックス400P、200P、100P、410P、420P、320P、220P、210P、110P（三井化学株式会社）；サゾール H1、H2、C80、C105、C77（サゾールワックス社）；HN P - 1、HN P - 3、HN P - 9、HN P - 10、HN P - 11、HN P - 12（日本精蠟株式会社）、ユニリン（登録商標）350、425、550、700、ユニシッド（登録商標）350、425、550、700（東洋ベトロライト社）；木ろう、蜜ろう、ライスワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス（株式会社セラリカNODA）。

40

【0096】

該離型剤（ワックス）を添加するタイミングは、トナーの製造中の溶融混練時において添加しても良いが結着樹脂の製造時であっても良く、既存の方法から適宜選ばれる。また、これらの離型剤は単独で使用しても併用しても良い。

【0097】

該離型剤は結着樹脂100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下添加することが好ましい。上記の範囲内であれば、トナー中での分散性が良好で、且つ、十分な離型効果が得られる。トナーには、その摩擦帯電性を安定化させるために電荷制御剤を用いることができる。電荷制御剤は、その種類や他のトナー粒子構成材料の物性によっても異なるが

50

、一般に、トナー粒子中に結着樹脂 100 質量部当たり 0.1 質量部以上 10.0 質量部以下含まれることが好ましく、0.1 質量部以上 5.0 質量部以下含まれることがより好ましい。このような電荷制御剤としては、トナーを負帯電性に制御するものと、正帯電性に制御するものとが知られており、トナーの種類や用途に応じて種々のものを一種又は二種以上用いることができる。

【0098】

トナーを負帯電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。有機金属錯体（モノアゾ金属錯体；アセチルアセトン金属錯体）；芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸の金属錯体又は金属塩。その他にも、トナーを負帯電性に制御するものとしては、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩や無水物；エステル類やビスフェノール等のフェノール誘導体が挙げられる。この中でも特に、安定な帯電性能が得られる芳香族ヒドロキシカルボン酸の金属錯体又は金属塩が好ましく用いられる。

10

【0099】

トナーを正帯電性に制御するものとしては、以下のものが挙げられる。ニグロシン及び脂肪酸金属塩による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム - 1 - ヒドロキシ - 4 - ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体；ホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料；トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、リタングステン酸、リンモリブデン酸、リタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン酸、フェロシアン化合物等）；高級脂肪酸の金属塩。本発明ではこれらの一種又は二種以上組み合わせて用いることができる。トナーを正帯電性に制御するものとしては、これらの中でもニグロシン系化合物、四級アンモニウム塩が特に好ましく用いられる。

20

【0100】

使用できる具体的な例としては、以下のものが挙げられる。S p i l l o n B l a c k T R H、T - 77、T - 95、T N - 105（保土谷化学工業株式会社）；B O N T R O N（登録商標）S - 34、S - 44、E - 88、E - 89（オリエント化学工業株式会社）。正帯電用としては以下のものが挙げられる。T P - 302、T P - 415（保土谷化学工業株式会社）；B O N T R O N（登録商標）N - 01、N - 04、N - 07、P - 51（オリエント化学工業株式会社）；コピーブルー P R（クラリアント社）。

30

【0101】

また、電荷制御樹脂も用いることができ、上述の電荷制御剤と併用することもできる。

【0102】

トナーは、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末をトナー粒子に外添することが好ましい。

【0103】

シリカ微粉末は、窒素吸着による B E T 法による比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上（特に $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下）の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー 100 質量部に対してシリカ微粉体 0.01 質量部以上 8.00 質量部以下、好ましくは 0.10 質量部以上 5.00 質量部以下使用するのが良い。

40

【0104】

前記シリカ微粉末の B E T 比表面積は、例えば比表面積測定装置オートソープ 1（湯浅アイオニクス社製）、G E M I N I 2360 / 2375（マイクロメテリック社製）、トライスター 3000（マイクロメテリック社製）を用いてシリカ微粉末の表面に窒素ガスを吸着させ、B E T 多点法を用いて算出することができる。

【0105】

また、シリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、摩擦帯電性コントロールの目的で未変性のシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、未変性のシリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシラン化合物又は、その他の有機ケイ素化合物の如き処理剤で、処理されていることが好ましく、2 種以上の処理剤を併

50

用して処理されていても良い。

【0106】

トナーには、必要に応じて他の外部添加剤を添加しても良い。このような外部添加剤としては、例えば、帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ローラ定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子が挙げられる。

【0107】

例えば滑剤としては、ポリフッ化エチレン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末が挙げられ、中でもポリフッ化ビニリデン粉末が好ましい。

【0108】

また研磨剤としては、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末が挙げられ、中でもチタン酸ストロンチウム粉末が好ましい。

【0109】

流動性付与剤としては、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末が挙げられ、中でも疎水処理したものが好ましい。

【0110】

導電性付与剤としては、カーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化アンチモン粉末が挙げられる。

【0111】

また、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0112】

トナーを作製するには、以下の方法が挙げられる。結着樹脂、着色剤、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー又は、ボールミルの如き混合機により十分混合する。そして、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練し、冷却固化後粉碎及び分級を行い、トナー粒子を得る。トナー粒子にシリカ微粉末をヘンシェルミキサーの如き混合機により十分混合し、トナーを得る。

【0113】

混合機としては、以下のものが挙げられる。ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）。混練機としては、以下のものが挙げられる。KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；パンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）。粉碎機としては、以下のものが挙げられる。カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）；スーパーローター（日清エンジニアリング社製）。分級機としては、以下のものが挙げられる。クラッシャー、マイクロクラッシュファイアー、スベディッククラッシュファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラッシュファイアー（日清エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボプレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスパージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）。粗粒子をふるい分けるために用いられる篩い装置としては、以下のものが挙げられる。ウルトラソニック（晃栄産業社製）；レゾナシーブ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；バイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；マイクロシフター（楨野産業社製）；円形振動篩い。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 4 】

静電荷像を担持するための静電荷像担持体として a - S i 感光体を用いた画像形成装置による画像形成方法を図 2 を用いて説明する。まず、感光体 6 0 0 1 を回転させ、感光体の表面を主帯電器 6 0 0 2 により均一に帯電させる。その後、静電潜像形成手段（露光装置）6 0 0 6 により感光体の表面に光を露光し、感光体の表面に静電潜像を形成した後、現像器 6 0 1 2 より供給されるトナーを用いて現像を行う。この結果、感光体の表面にトナー像が形成される。そして、このトナー像を転写帯電器 6 0 0 4 により転写材 6 0 1 0 に転写し、不図示の定着器により転写材上のトナー像を定着させる。図 2 においては、中間転写体を介さずに感光体から転写材に静電荷像担持体上のトナー像が転写される構成を示したが、感光体上のトナー像を中間転写体に一旦転写した後、中間転写体から転写材にトナー像を転写する構成であっても良い。

10

【 0 1 1 5 】

トナー像が転写された後の感光体の表面に残留するトナーは、クリーナー 6 0 0 9 により除去される。その後、電子写真感光体の表面を露光することにより電子写真感光体中の静電潜像時の残キャリアを除電する。この一連のプロセスを繰り返すことで連続して画像形成が行われる。

【 実施例 】

【 0 1 1 6 】

< a - S i C : H 表面層を有する感光体 A - 1 の製造例 >

図 1 に示す、周波数として R F 帯の高周波電源を用いたプラズマ処理装置を用いて、円筒状基体（直径 8 0 m m、長さ 3 5 8 m m、厚さ 3 m m の鏡面加工を施した円筒状のアルミニウム基体）上に下記表 1 に示す条件でプラス帯電 a - S i 感光体を作製した。その際、電荷注入阻止層、光導電層、表面層の順に成膜を行った。なお、表 1 中の は可変の値である事を示す。表面層作製時の高周波電力、S i H₄ 流量及び C H₄ 流量を下記表 2 の成膜条件 N o . 1 に示す条件とした。

20

< a - S i C 感光体 A - 2 乃至 A - 9 の製造例 >

表面層作製時の高周波電力、S i H₄ 流量及び C H₄ 流量を表 2 の成膜条件 N o . 2 乃至 9 に示す条件とした以外は、感光体 A - 1 と同様にして製造した。

【 0 1 1 7 】

【 表 1 】

30

	電荷注入 阻止層	光導電層	表面層
ガス種及び流量 SiH ₄ [mL/min(normal)]	350	450	※
H ₂ [mL/min(normal)]	750	2200	
B ₂ H ₆ [ppm](対SiH ₄)	1500	1	
NO[mL/min(normal)]	10		
CH ₄ [mL/min(normal)]			※
内圧[Pa]	40	80	80
高周波電力[W]	400	800	※
基体温度[°C]	260	260	290
膜厚[μm]	3	25	0.5

40

【 0 1 1 8 】

【 表 2 】

成膜条件No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiH ₄ [mL/min(normal)]	26	35	26	26	35	26	26	26	20
CH ₄ [mL/min(normal)]	400	190	500	150	190	450	360	500	600
高周波電力[W]	800	750	800	850	700	950	1000	750	750

【 0 1 1 9 】

50

上記方法により作製した電子写真感光体 A - 1 乃至 A - 9 について、Si + C 原子密度、H 原子比、C 原子比の評価を前述の条件で行った。その結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 0 】

【表 3】

感光体	C原子比	Si原子密度 ($\times 10^{22}$ 原子/cm ³)	C原子密度 ($\times 10^{22}$ 原子/cm ³)	Si+C 原子密度 ($\times 10^{22}$ 原子/cm ³)	H原子比	H原子密度 ($\times 10^{22}$ 原子/cm ³)
A-1	0.73	1.84	4.97	6.81	0.41	4.73
A-2	0.61	2.99	4.68	7.67	0.31	3.45
A-3	0.75	1.65	4.95	6.60	0.43	4.98
A-4	0.67	2.63	5.35	7.98	0.25	2.66
A-5	0.59	3.12	4.49	7.61	0.32	3.58
A-6	0.76	1.74	5.49	7.23	0.34	3.72
A-7	0.76	1.78	5.64	7.42	0.29	3.03
A-8	0.74	1.68	4.80	6.48	0.45	5.30
A-9	0.77	1.45	4.85	6.30	0.46	5.37

10

【 0 1 2 1 】

< 磁性酸化鉄粒子 B - 1 の製造例 >

硫酸第一鉄を用い、Fe (2 +) を 2 . 0 m o l / リットル含有する硫酸鉄水溶液 5 0 リットルを調製した。また、ケイ酸ナトリウムを用い、Si (4 +) を 0 . 2 3 m o l / リットル含有するケイ酸ナトリウム水溶液 1 0 リットルを調製し、これを前記硫酸鉄水溶液に添加した。次いで、混合した水溶液に 5 . 0 m o l / リットルの NaOH 水溶液 4 2 リットルを攪拌混合し、水酸化第一鉄スラリーを得た。この水酸化第一鉄スラリーを pH 1 2 . 0、温度 9 0 に調整し、3 0 リットル / m i n の空気を吹き込み、水酸化第一鉄の 5 0 % が磁性酸化鉄粒子になるまで酸化反応を行った。次いで、磁性酸化鉄粒子が 7 5 % 生成するまで 2 0 リットル / m i n の空気を吹き込み、次いで磁性酸化鉄粒子が 9 0 % 生成するまで 1 0 リットル / m i n の空気を吹き込んだ。さらに磁性酸化鉄粒子の割合が 9 0 % を超えた時点で、空気を 5 リットル / m i n 吹き込んで酸化反応を完結させ、八面体形状のコア粒子を含むスラリーを得た。

20

30

【 0 1 2 2 】

得られたコア粒子を含むスラリーに、ケイ酸ナトリウムの水溶液 (Si を 1 3 . 4 質量 % 含有) を 9 4 m l と、硫酸アルミニウム水溶液 (Al を 4 . 2 質量 % 含有) を 2 8 8 m l 同時に投入した。その後、スラリーの温度を 8 0 に、pH を希硫酸によって 5 以上 9 以下に調整し、コア粒子の表面にケイ素及びアルミニウムを含む被覆層を形成した。得られた磁性酸化鉄粒子を常法により濾過し、乾燥、粉碎を行い、磁性酸化鉄粒子 B - 1 を得た。磁性酸化鉄粒子 B - 1 の諸物性を表 5 に示す。

【 0 1 2 3 】

< 磁性酸化鉄粒子 B - 2 乃至 B - 6 の製造例 >

製造例 B - 1 において、製造条件を表 4 のように調整することで磁性酸化鉄粒子 B - 2 乃至 B - 6 を得た。磁性酸化鉄粒子 B - 2 乃至 B - 6 の物性値を表 5 に示す。

40

【 0 1 2 4 】

なお、表 4 中の吹き込み空気量における各段数は以下に示す状態を表す。

- 1 段目：磁性酸化鉄粒子の生成率が 0 % 以上 5 0 % 以下
- 2 段目：磁性酸化鉄粒子の生成率が 5 0 % 超 7 5 % 以下
- 3 段目：磁性酸化鉄粒子の生成率が 7 5 % 超 9 0 % 以下
- 4 段目：磁性酸化鉄粒子の生成率が 9 0 % 超 1 0 0 % まで

【 0 1 2 5 】

< 磁性酸化鉄粒子 B - 7 の製造例 >

2 m o l / リットルの硫酸第一鉄水溶液 5 0 リットルに、0 . 1 4 m o l / リットルの硫

50

酸チタニル水溶液 5 リットルを、pH 1，温度 50 の条件下で混合させ、十分攪拌した。このチタン塩含有硫酸第一鉄水溶液と、5 mol / リットルの水酸化ナトリウム水溶液 43 リットルを混合して水酸化第一鉄スラリーを得た。この水酸化第一鉄スラリーを pH を 12 に維持し、85 にて空気を吹き込み酸化反応を行った。得られたマグネタイト粒子を含むスラリーを常法のろ過、洗浄、乾燥、粉碎を行い、磁性酸化鉄粒子 B - 7 を得た。得られた磁性酸化鉄粒子 B - 7 の物性値を表 5 に示す。

【0126】

< 磁性酸化鉄粒子 B - 8 の製造例 >

容量 4 リットルの反応器に所定量の塩化第一鉄水溶液（濃度 328 g / リットルを 0.77 リットル）を仕込み、攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液（濃度 328 g / リットルを 0.18 リットル）及び炭酸ナトリウム水溶液（濃度 328 g / リットルを 0.16 リットル）を添加した。次いで 90 に昇温させた後、空気を 3 リットル / min の速度で吹き込み黒色の微細粒子を生成させた。この懸濁液に水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 13 に調整した後、水ガラス（Si 換算で 10 g / リットルの水溶液を 0.13 リットル）を添加し良く攪拌した。次いで塩化第二鉄水溶液（濃度 328 g / リットルを 0.99 リットル）を添加し、Si 化合物を黒色の微細粒子上に鉄と共に共沈させた。反応生成物を濾過、乾燥して、Si 化合物を含む磁性酸化鉄粒子 B - 8 を得た。得られた磁性酸化鉄粒子 B - 8 の物性値を表 5 に示す。

【0127】

【表 4】

磁性酸化鉄粒子の製造条件

	コア粒子反応								被覆処理	
	水溶性ケイ酸塩酸水溶液		吹き込み空気流量(L/分)					ケイ酸ソーダ水溶液	硫酸アルミニウム水溶液	
	濃度(mol/l)	液量(L)	1段目	2段目	3段目	4段目	液温(℃)	反応pH	液量(g)	液量(g)
製造例B-1	0.23	10	30	20	10	5	90	12	120	380
製造例B-2	0.28	10	30	20	10	5	90	13	120	380
製造例B-3	0.3	10	20	13	7	3	90	12.5	120	380
製造例B-4	0.47	10	10	5	4	3	90	13.5	120	380
製造例B-5	0.22	10	30	20	12	5	90	13.5	120	380
製造例B-6	0.8	10	30	25	15	5	90	10.5	20	40

10

20

30

40

【表 5】

磁性酸化鉄 粒子	Fe(2+)量	割合X	X/Y
B-1	22	35	1.16
B-2	22.3	38	1
B-3	23.6	44	1.28
B-4	24.8	49	1.03
B-5	22.1	36	0.94
B-6	20.8	34	0.92
B-7	20.3	28	0.91
B-8	16.3	20	0.61

10

【0129】

<樹脂(C-1)製造例>

ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(平均付加mol数:2.2mol)
34.0mol%

ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物(平均付加mol数:2.2mol)
19.5mol%

イソフタル酸 23.5mol%

n-ドデセニルコハク酸 13.5mol%

トリメリット酸 9.5mol%

上記モノマーとジブチル錫オキシドを全酸成分に対して0.03質量部添加し窒素気流下、22.0にて6時間攪拌しつつ反応させ、ポリエステル樹脂(C-1)を得た。

20

【0130】

<トナー1の製造例>

ポリエステル樹脂(C-1) 100質量部

磁性酸化鉄粒子B-1 75質量部

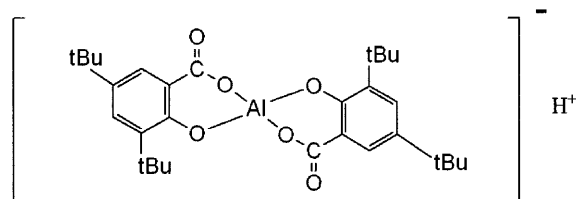
フィッシャートロプシュワックス 4質量部

電荷制御剤(下式構造式1) 2質量部

【0131】

【化1】

構造式1:



30

【0132】

上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、二軸混練押し出し機によって、熔融混練した。

【0133】

40

得られた混練物を冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、ジェットミルで粉碎し、得られた微粉碎粉末をコアングダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、重量平均粒径(D₄)6.8μmの負摩擦帯電性のトナー粒子を得た。トナー粒子100質量部に対し、疎水性シリカ微粉末(BET140m²/g、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)30質量部及びジメチルシリコンオイル10質量部でシリカ母体100質量部を疎水化处理)を0.8質量部、及びチタン酸ストロンチウム(個数平均粒径1.2μm)3.0質量部を外添混合し目開き150μmのメッシュで篩い、負摩擦帯電性のトナー1を得た。

【0134】

<トナー2乃至9の製造例>

表6に示すように、磁性酸化鉄粒子を変えた以外は、トナー1の製造例と同様にして、ト

50

ナー 2 乃至 9 を得た。

【 0 1 3 5 】

【 表 6 】

トナーNo.	磁性酸化鉄 粒子
トナー1	B-1
トナー2	B-2
トナー3	B-3
トナー4	B-4
トナー5	B-5
トナー6	B-6
トナー7	B-7
トナー8	B-8

10

【 0 1 3 6 】

< 実施例 1 >

市販の複写機（i R - 5 0 7 5 キヤノン製）のプロセススピードを 6 0 0 m m / s e c に改造したものを評価に用いた。評価紙は「オフィスプランナー S K 6 4 g 紙 キヤノン製」（以後普通紙と称する）と「OK トップコート 8 5 g 紙 王子製紙製」（以後コート紙と称する）を用いた。この評価機に感光体 1 をとりつけ、トナー 1 を充填した。そして、常温常湿環境（23、50%RH）、常温低湿環境（23、5%RH）及び高温高湿環境（30、80%RH）の各環境下で印字比率 5% のテストチャートを普通紙及びコート紙に連続片面通紙で 10 万枚複写することで耐久試験を行った。文字及びラインの飛び散りや尾引き等の画像欠陥を目視により以下の基準で評価した。評価結果を表 7 に示す。

20

- A（非常に良い） 飛び散りや尾引き等が全く発生していない。
 B（良い） 注意深く見ると飛び散りや尾引き等がわずかに発生している。
 C（普通） 飛び散りや尾引き等が発生しているが画質には影響しない。
 D（やや悪い） 飛び散りや尾引き等がやや画質に影響する程度に発生している。
 E（悪い） 飛び散りや尾引き等が顕著に発生している。

30

【 0 1 3 7 】

< 実施例 2 乃至 15 >

表 7 のように感光体とトナーを組み合わせた以外は、実施例 1 と同様にして、評価を行った。評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 3 8 】

【表 7】

			面質評価											
			常温低湿						常温常湿					
			普通紙			コート紙			普通紙			コート紙		
			初期	耐久後	初期	初期	耐久後	初期	初期	耐久後	初期	初期	耐久後	初期
実施例1	1	1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	1	2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	1	3	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例4	1	4	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B
実施例5	1	5	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例6	1	6	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例7	1	7	A	A	A	B	B	A	A	A	B	A	A	B
実施例8	2	1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例9	3	1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
実施例10	4	1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
実施例11	5	1	A	B	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B
実施例12	6	1	A	B	B	B	C	A	A	B	A	A	B	B
実施例13	7	1	A	B	B	B	C	A	A	B	A	A	B	B
実施例14	6	7	B	C	B	B	C	B	B	B	B	B	B	B
実施例15	7	7	B	B	B	B	C	B	B	C	B	B	B	B
比較例1	7	8	B	C	B	B	C	C	C	D	C	C	D	D
比較例2	7	9	C	C	C	C	C	C	C	D	C	C	D	E
比較例3	8	7	C	D	D	D	E	C	C	D	C	C	D	D
比較例4	8	9	D	E	D	D	E	D	D	E	D	D	E	E

【符号の説明】

【0 1 3 9】

1 1 0 0 普通紙
 1 1 1 0 コート紙

10

20

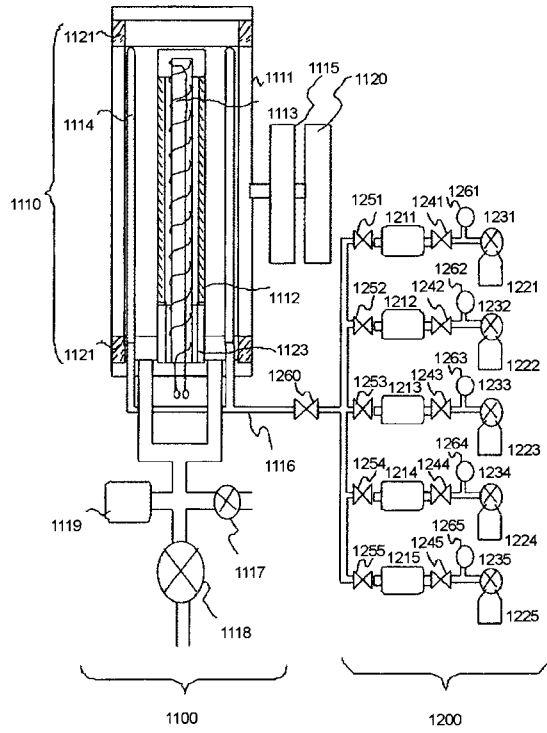
30

40

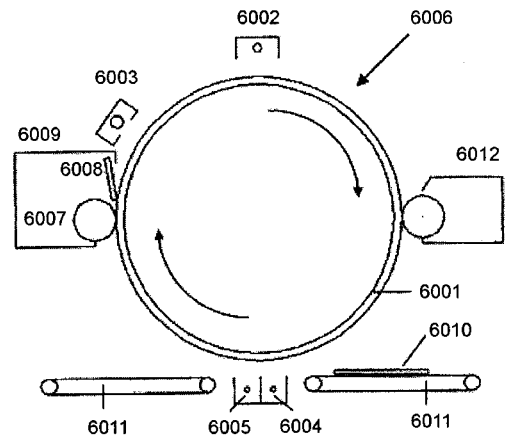
50

1 1 1 1	カソード電極	
1 1 1 2	導電性基体	
1 1 1 3	基体加熱用ヒーター	
1 1 1 4	ガス導入管	
1 1 1 5	高周波マッチングボックス	
1 1 1 6	ガス配管	
1 1 1 7	リークバルブ	
1 1 1 8	メインバルブ	
1 1 1 9	真空計	
1 1 2 0	高周波電源	10
1 1 2 1	絶縁材料	
1 1 2 3	受け台	
1 2 0 0	ガス供給装置	
1 2 1 1 ~ 1 2 1 5	マスフローコントローラ	
1 2 2 1 ~ 1 2 2 5	ボンベ	
1 2 3 1 ~ 1 2 3 5	バルブ	
1 2 4 1 ~ 1 2 4 5	流入バルブ	
1 2 5 1 ~ 1 2 5 5	流出バルブ	
1 2 6 0	補助バルブ	
1 2 6 1 ~ 1 2 6 5	圧力調整器	20
6 0 0 1	電子写真感光体	
6 0 0 2	主帯電器	
6 0 0 3	除電器	
6 0 0 4	転写帯電器	
6 0 0 5	分離帯電器	
6 0 0 6	静電潜像手段	
6 0 0 7	マグネットローラー	
6 0 0 8	クリーニングブレード	
6 0 0 9	クリーナー	
6 0 1 0	転写材	30
6 0 1 1	搬送手段	
6 0 1 2	現像器	

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 徹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 山▲崎▼ 克久
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 森部 修平
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 吉羽 大輔
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 藤本 雅己
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- Fターム(参考) 2H005 AA02 CB03 EA07 FA06
2H068 DA05 DA14 FC08