

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5300360号
(P5300360)

(45) 発行日 平成25年9月25日 (2013. 9. 25)

(24) 登録日 平成25年6月28日 (2013. 6. 28)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 5/08 (2006. 01)

G 0 3 G 5/08 3 0 3

G 0 3 G 9/08 (2006. 01)

G 0 3 G 9/08 3 7 4

請求項の数 5 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2008-191952 (P2008-191952)
 (22) 出願日 平成20年7月25日 (2008. 7. 25)
 (65) 公開番号 特開2010-32598 (P2010-32598A)
 (43) 公開日 平成22年2月12日 (2010. 2. 12)
 審査請求日 平成23年7月25日 (2011. 7. 25)

(73) 特許権者 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
 (74) 代理人 100096828
 弁理士 渡辺 敬介
 (74) 代理人 100110870
 弁理士 山口 芳広
 (72) 発明者 竹中 浩二
 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 小堀 尚邦
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

静電荷像担持体を帯電部材により帯電させる工程と、帯電された静電荷像担持体に静電潜像を形成させる静電潜像形成工程と、トナー担持体上に担持させたトナーを該静電潜像に転移させて可視化する現像工程と、該静電荷像担持体上に形成されたトナー画像を記録媒体上に転写する転写工程と、転写工程後の静電荷像担持体表面をクリーニング部材でクリーニングするクリーニング工程とを有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電子写真感光体であり、該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、

該トナーは少なくとも結着樹脂および着色剤を含有するトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該無機微粉体は、チタン酸ストロンチウムであり、該無機微粉体のモース硬度が 4.0 以上 7.0 以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】

該電子写真感光体の表面層における、珪素原子の原子数と炭素原子の原子数の和に対する炭素原子の原子数の比が 0.61 以上 0.75 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【請求項 3】

該電子写真感光体の表面層における、珪素原子の原子数、炭素原子の原子数、および水素原子の原子数の和に対する水素原子の原子数の比が 0.30 以上 0.45 以下であるこ

とを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成方法。

【請求項 4】

該無機微粉体は、一次粒子の個数平均粒径が 30 nm 以上 800 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 5】

該無機微粉体は、6 個の四角形で囲まれた凸多面体である六面体の粒子形状を有する粒子を 50 個数% 以上含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は電子写真法、静電記録法、磁気記録法などを利用した記録方法に用いられるトナー及び画像形成方法に関するものである。

【0002】

詳しくは、本発明は、感光体上にトナー像を形成後、トナー像を転写材上に転写して画像形成する、複写機、プリンター、ファックスの如き画像形成方法に用いられるトナー及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0003】

従来、電子写真法として多数の方法が知られている。

20

【0004】

一般的な電子写真法には、光導電性物質を利用して、種々の手段により像担持体（感光体）上に電気的な潜像を形成し、次いで、該潜像にトナーを現像して可視化し、トナー画像を得る、さらに必要に応じて紙などの転写材にトナー画像を転写した後に、熱/圧力により転写材上のトナー画像を定着して複写物を得る方法が知られている。

【0005】

これら電子写真法を用いた画像形成装置は、複写機以外にプリンターやファクシミリとして適用されている。

【0006】

また近年では、情報産業の発達と環境意識の高まりに伴い、産業上またはオフィス用途として、高画質、長寿命、低ランニングコスト、さらに小型で低電力な画像形成装置が望まれてきている。これらの要望に対して電子写真本体、感光体、現像剤、各種機能部材の各方面からのアプローチがなされている。

30

【0007】

例えば感光体においては、耐摩耗性が低く耐久性に劣る低分子有機光導電性材料を使用した感光体に代えて、耐摩耗性が高い a-Si 感光体を用いることで感光体を長寿命化し、ランニングコストを抑える方法が知られている。

【0008】

また、潜像を形成する前に感光体を所定の電位に帯電させる帯電装置としては、高電圧が必要な従来のスコロトロン方式などのコロナ帯電に代えて、感光体と接触する帯電装置を用いることで帯電装置の小型化、低オゾン、低電力化を達成できる。例えば、帯電部材と被帯電体との微小な隙間に近接放電を発生させて帯電をおこなう接触帯電方式や、放電を伴わず直接電荷を注入する注入帯電方式などがあり、感光体と接触する帯電部材としてはローラ型（帯電ローラ）、ファーブラシ型、磁気ブラシ型、ブレード型等が知られている。

40

【0009】

これらの接触帯電装置は、感光体と接触している構造上、トナーやトナーに含まれる無機微粉体等が感光体上に残っていた場合に、帯電装置が転写残トナー等により汚染され、帯電が阻害される、また均一な帯電ができなくなるといった問題が起きやすい。

【0010】

50

感光体上に残るトナーや無機微粉体を減少させるためには、感光体に現像されたトナー画像を転写する際の転写効率を向上させることが肝要であるが、それでも転写されなかったトナーはクリーニング工程でクリーニングすることが行われる。

【0011】

クリーニング工程としては、例えばファークラシやウエブを使った方式が知られているが、低コストでクリーニング性能の高いブレード方式が好ましく用いられる。例えばゴムなどの弾性体でつくられたブレード状のクリーニング部材を感光体に押し当て、感光体上の転写残トナー等をせき止めて回収する方法である。

【0012】

接触帯電装置を使用する場合には、転写残トナーなどによる帯電装置の汚染を防ぐため、非接触帯電装置の場合よりもより精密にクリーニングすることが必要な場合があり、クリーニング部材を感光体に強い圧力で押し当てる必要がある場合がある。

10

【0013】

耐摩耗性の高いa-Si感光体においては、クリーニング部材を強く押し当てた際に摩擦抵抗が高くなることもあり、特に低温低湿度の環境において、クリーニング部材の鳴きやびびりといった現象や、回転トルクが上昇するといった問題が起きやすい。

【0014】

鳴きやびびりの対策としては、a-Si感光体であっても、表面層の原子密度を低く抑えることで表面層を摩耗しやすくし、表面層が摩耗していくことで画像流れなど画像欠陥を防止（例えば特許文献1）するとともに摩擦抵抗を抑えることが出来る。

20

【0015】

また、トナーに含まれる無機微粉体と感光体との関係においては、感光体表面層と同等以上の硬度をもつ無機微粉体を選択する（例えば特許文献2乃至3）ことで感光体表面の研磨を促進し、画像欠陥を抑制する方法が知られている。しかし、感光体表面層の原子密度を低く抑えたり研磨性の高い研磨剤をトナーに添加するなど、これら感光体表面の摩耗を促進する方法は、感光体を消耗させ感光体の寿命を縮めてしまうことになる。

【0016】

さらに、感光体を摩耗させ続けることにより性能を維持するこれらの方法では、たとえば無地に近い低印字原稿を出力し続けた場合には、感光体を研磨する無機微粉体の供給が減少するために画像流れやブレードめくれを起こすことがある。

30

【0017】

以上のように、従来の技術ではクリーニング部材の鳴きやびびりを抑え画像流れ等の画像欠陥を抑制するために、感光体の表面を摩耗させる必要があった。a-Si感光体では、表面を摩耗させてもある程度の長寿命を期待できるが、しかし、さらなる長寿命化のためには、感光体表面の摩耗は抑制したほうが好ましい。

【0018】

表面層の原子密度が高く摩耗の少ない感光体と消費電力の低い接触帯電装置を組み合わせても、前述のようなクリーニング部材の鳴きやびびりが発生せず、また感光体の摩耗を促進させることなく画像流れ等の画像欠陥を抑制でき、幅広い使用環境において高画質を達成する長寿命で低電力な画像形成装置を得ることは、従来の技術では困難であった。

40

【0019】

【特許文献1】特許第3124841号公報

【特許文献2】特開平05-181306号公報

【特許文献3】特開2004-163560号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決するトナーおよび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、長寿命を達成する表面層の原子密度の高い感光体を用いても、クリーニング部材を強い圧力で押し当てた際の鳴きやびびりを抑えるととも

50

に画像欠陥を起こさないトナーを提供し、長寿命感光体と省電力化のための接触帯電装置を組み合わせることを可能とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

上記目標を達成するための、本出願に関わる発明は以下のとおりである。

【0022】

(1) 本発明は、静電荷像担持体を帯電部材により帯電させる工程と、帯電された静電荷像担持体に静電潜像を形成させる静電潜像形成工程と、トナー担持体上に担持させたトナーを該静電潜像に転移させて可視化する現像工程と、該静電荷像担持体上に形成されたトナー画像を記録媒体上に転写する転写工程と、転写工程後の静電荷像担持体表面をクリーニング部材でクリーニングするクリーニング工程とを有する画像形成方法において、

10

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電子写真感光体であり、該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、

該トナーは少なくとも結着樹脂および着色剤を含有するトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該無機微粉体は、チタン酸ストロンチウムであり、該無機微粉体のモース硬度が 4.0 以上 7.0 以下であることを特徴とする。

【0023】

(2) 本発明は、該無機微粉体が、一次粒子の個数平均粒径が 30 nm 以上 800 nm 以下であることを特徴とする。

20

【0025】

(3) 本発明は、該無機微粉体が、6 個の四角形で囲まれた凸多面体である六面体の粒子形状を有する粒子を 50 個数 % 以上含有していることを特徴とする。

【0026】

(4) 本発明は、該電子写真感光体の表面層における、珪素原子の原子数と炭素原子の原子数の和に対する炭素原子の原子数の比が 0.61 以上 0.75 以下であることを特徴とする。

【0027】

(5) 本発明は、該電子写真感光体の表面層における、珪素原子の原子数、炭素原子の原子数、および水素原子の原子数の和に対する水素原子の原子数の比が 0.30 以上 0.45 以下であることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0028】

本発明の、電子写真感光体表面層が水素化アモルファス炭化珪素で形成されており、珪素原子と炭素原子の原子密度の和が 6.60×10^{22} 原子 / cm^3 以上である原子密度が高い表面層を形成することにより、膜構造の骨格を形成する珪素原子および炭素原子の原子同士の結合力が向上し切れにくくなると考えられ、耐摩耗性に優れた感光体が得られる。

【0029】

耐摩耗性に優れることにより長寿命化が図れるほか、摩耗ムラやキズなどの発生が抑えられ長期にわたり平滑な表面を維持できる。これにより、感光体とクリーニングブレードの接触部において、本発明の無機微粉体を長期にわたりムラなく保持することができ、長期にわたり適度な潤滑効果を維持することができる。

40

【0030】

同時に、感光体表面層の骨格原子の結合力が強く空間率が低いことから、炭素原子と酸化物の反応確率が低減し、帯電手段による感光体表面の酸化反応を抑制する効果が現れる。酸化反応が抑制されたことから、感光体表面での極性基の生成が抑制され、水分や帯電生成物等の吸着が低減され、これまで感光体の表面を摩耗させることで解消していた画像流れを、摩耗に依らず抑制することが可能となり、感光体の長寿命化を達成できる。

【0031】

50

本発明のトナーに含まれる無機微粉体が、モース硬度4.0以上7.0以下である物質より選択されることにより、低温度低湿度の環境においてもクリーニング部材の鳴きやびびりを抑制でき、感光体の摩耗を抑制し画像欠陥を発生させることなく長寿命を達成できる。

【0032】

トナー表面の無機微粉体は、現像工程や転写工程においてその一部がトナーから離れて遊離状態にあることが知られている。トナーから遊離した無機微粉体には、クリーニング部材と感光体が当接するニップ部において、クリーニング部材と感光体との潤滑剤となったり、トナーを堰き止めてすり抜けを防止する効果を発揮させることができる。

【0033】

本発明の耐摩耗性に優れた感光体表面層に、さらに接触帯電装置を採用するためクリーニング部材を強く押し当てたとき、モース硬度が4.0未満の無機微粉体であると、無機微粉体が摩滅してしまい、潤滑剤の働きができなくなって感光体の鳴きやびびりが発生したり、または摩滅した無機微粉体がクリーニング部材をすり抜け、潤滑剤の働きがなくなるほか、帯電器を汚染したり、感光体表面を覆ってしまい画像の濃度低下を起こすことがある。

【0034】

また、モース硬度が7.0を超える物質であると、感光体を研磨する力が強くなるため感光体の摩耗が進み、膜厚が薄くなることや周方向のキズの発生により寿命を縮めてしまう。

【0035】

本発明のトナーに含まれる無機微粉体が、さらに一次粒子の個数平均粒径が30nm以上800nm以下であると、クリーニング部材の鳴きやびびりがさらに抑制され、トナーすり抜けなどのクリーニング不良も抑制されて好ましく、80nm以上300nm以下であるとさらに好ましい。

【0036】

個数平均粒径が30nm未満であると、クリーニング部材からすり抜けやすく、潤滑剤の働きができずに感光体の鳴きやびびりを起こしたり、帯電器を汚染することがある。個数平均粒径が800nmを超える場合は、ニップ部でのトナー堰き止め効果が小さくトナーすり抜けを起こしやすくなる。

【0037】

本発明のトナーに含まれる無機微粉体が、さらにチタン酸ストロンチウムを主成分とする物質であることが好ましい。クリーニング部材の鳴きやびびりの抑制がさらに良好となり、帯電器の汚染も良好となる。理由は定かではないが、弱正帯電の帯電特性を持つチタン酸ストロンチウムが感光体に対して弱い反発力を持ち、クリーニング部材からすり抜けにくく潤滑効果を好適に発揮しているものと考えている。

【0038】

本発明のトナーに含まれる無機微粉体が、さらに稜線や頂点を持つ六面体状の粒子形状を有する粒子を50個数%以上含有することにより、感光体表面のかき取り効果が好適に発揮されクリーニング性がさらに良好となり、さらに好ましい。

【0039】

本発明の電子写真感光体の表面層の珪素数と炭素原子の原子数の和に対する炭素原子の原子数の比が0.61以上0.75以下であることにより、より高画質な画像を得られ、さらに好ましい。

【0040】

珪素原子と炭素原子の原子数の和に対する炭素原子の原子数の比が0.61より小さいと、特に、原子密度の高い水素化アモルファス炭化珪素を作成した場合、炭化珪素の抵抗値が低下する場合がある。抵抗値が低下すると静電潜像の横流れが起き、特に低濃度側の画像濃度が低下してしまい、階調性が低下してしまう。また、この比が0.75より大きいと、特に、原子密度の高い水素化アモルファス炭化珪素を作成した場合、表面層での光

10

20

30

40

50

吸収が急激に増加する場合がある。表面層の光吸収が増加すると感光体の光感度が低下し、静電潜像形成時に必要な像露光光量を大きくする必要がある。このような場合、製造時や摩耗による感光体表面層の厚みの僅かなムラに対し光感度が敏感に変化して、画像の濃度ムラを生じやすくなる。

【0041】

本発明の電子写真感光体の表面層が、珪素原子の原子数、炭素原子の原子数、および水素原子の原子数の和に対する水素原子の原子数の比が0.30以上0.45以下であることにより、さらに高画質な画像を得られ、さらに好ましい。

【0042】

珪素原子、炭素原子、および水素原子の原子数の和に対する水素原子の原子数の比が0.30より小さいと、特に、原子密度の高い水素化アモルファス炭化珪素を作成した場合に、光学的バンドギャップが狭くなり、光吸収が増加することにより感度が低下する場合がある。また、この比が0.45より大きいと、表面層中にメチル基のような水素原子の多い終端基が増加する傾向が見られる。これら複数の水素原子を有する終端基が多く存在すると、原子構造中に大きな空間を形成するとともに、周囲に存在する原子間の結合にひずみを生じさせる。このような構造上弱い部分は耐摩耗性に劣るだけでなく、酸化に対して非常に弱い部分となり、水分や帯電生成物が吸着して画像流れを起こしてしまう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0043】

本発明は、静電荷像担持体を帯電部材により帯電させる工程と、帯電された静電荷像担持体に静電潜像を形成させる静電潜像形成工程と、トナー担持体上に担持させたトナーを該静電潜像に転移させて可視化する現像工程と、該静電荷像担持体上に形成されたトナー画像を記録媒体上に転写する転写工程と、転写後の静電荷像担持体表面をクリーニング部材でクリーニングするクリーニング工程とを有する画像形成方法を前提としている。

【0044】

まず、本発明の静電荷像担持体は、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電子写真感光体であり、該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/cm³以上であることを特徴とする。

【0045】

図1は本発明のa-Si系感光体を作製するための高周波電源を用いたRFプラズマCVD法による感光体の堆積装置の一例を模式的に示した図である。

【0046】

この装置は大別すると、反応容器1110を有する堆積装置1100、原料ガス供給装置1200、および、反応容器1110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。

【0047】

堆積装置1100中の反応容器1110内にはアースに接続された導電性基体1112、導電性基体加熱用ヒータ1113、および、原料ガス導入管1114が設置されている。さらにカソード電極1111には高周波マッチングボックス1115を介して高周波電源1120が接続されている。

【0048】

原料ガス供給装置1200は、SiH₄、H₂、CH₄、NO、B₂H₆等の原料ガスポンベ1221乃至1225、バルブ1231乃至1235、圧力調整器1261乃至1265、流入バルブ1241乃至1245、流出バルブ1251乃至1255およびマスフローコントローラ1211乃至1215から構成されている。各原料ガスを封入したガスのポンベは補助バルブ1260を介して反応容器1110内の原料ガス導入管1114に接続されている。

【0049】

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

10

20

30

40

50

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 内の圧力が例えば 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 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おこなうこともできる。

【 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 乃至 1 2 3 5、流入バルブ 1 2 4 1 乃至 1 2 4 5、流出バルブ 1 2 5 1 乃至 1 2 5 5 を開き、マスフローコントローラ 1 2 1 1 乃至 1 2 1 5 に流量設定をおこなう。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、堆積膜の形成をおこなう。

【 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 乃至 1 2 3 5、流入バルブ 1 2 4 1 乃至 1 2 4 5、流出バルブ 1 2 5 1 乃至 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、再び上記の手順をく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、接合領域の形成をおこなうこともできる。

【 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 】

本発明の電子写真感光体は、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。

【 0 0 5 5 】

本発明の原子密度の高い a - S i C 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、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、さらに、導電性基板の温度が高い方が良い。

【 0 0 5 6 】

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、基体上に堆積した膜中の水素原子が減少するため原子密度の高い a - S i C 表面層が形成可能となる。

【 0 0 5 7 】

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り、また、原料ガスの分解により生じた水素原子により弱結合水素の引き抜き反応が生じるため、珪素原子と炭素原子のネットワーク化が促進される。

【 0 0 5 8 】

さらに、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。その結果、a - S i C 表面

10

20

30

40

50

層として、より構造的に安定した配置に各原子が結合される。

【 0 0 5 9 】

本発明のトナーは少なくとも結着樹脂および着色剤を含有するトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該無機微粉体は、モース硬度が 4 . 0 以上 7 . 0 以下であることを特徴とする。

【 0 0 6 0 】

トナー粒子の製造方法は特に限定されず、懸濁重合法、乳化重合法、会合重合法、混練粉碎法など、公知の何れの方法で製造されてもよい。

【 0 0 6 1 】

一例として、混練粉碎法における本発明のトナーの製造方法について説明する。

10

【 0 0 6 2 】

本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーのような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おこなう。

【 0 0 6 3 】

特に、粗大粒子の形状を制御したトナーの製造方法に使用される粉碎手段としては機械式粉碎機を用いることが好ましい。前記機械式粉碎機の例には、ホソカワミクロン（株）製粉碎機イノマイザー、川崎重工業（株）製粉碎機 K T M、ターボ工業（株）製ターボミルなどが含まれる。これらの装置をそのまま、あるいは適宜改良して使用することが好ましい。

20

【 0 0 6 4 】

さらにモース硬度が 4 . 0 以上 7 . 0 以下である無機微粉体と、必要に応じて所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により十分混合し、作製される。または、混合はトナー粒子の製造後における任意の時点で外添することもできる。例えばトナー粒子の分級や球形化をおこなう工程でトナーに外添することもできる。

【 0 0 6 5 】

別の例として、懸濁重合法における本発明のトナーの製造方法について説明する。

【 0 0 6 6 】

まず重合性単量体中に、低軟化点物質、極性樹脂、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解または分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモジナイザー、ホモミキサー等により分散せしめる。

30

【 0 0 6 7 】

この際、好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように、攪拌速度、時間を調整し造粒する。その後は、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌をおこなえばよい。

【 0 0 6 8 】

重合温度は 4 0 以上、一般的には 5 0 以上 9 0 以下の温度に設定しておこなうのがよい。また、重合反応後半に昇温してもよく、さらに、トナー定着時の臭いの原因等になる未反応重合性単量体、副生成物等を除去するために、反応後半または反応終了時に一部水系媒体を留去してもよい。

40

【 0 0 6 9 】

反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄、濾過により回収し乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系 1 0 0 質量部に対して水 3 0 0 質量部乃至 3 0 0 0 質量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【 0 0 7 0 】

トナー粒子の粒度分布制御や粒径の制御は、造粒時の系の p H 調整、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や、機械的装置条件、例えばロータの周速、パス回数、攪拌羽根形状等の攪拌条件や、容器形状または水溶液中での固形分濃度等を制御することによりおこなえる。

50

【 0 0 7 1 】

上記方法によって作成されたトナー粒子は、必要に応じて分級を行い、以下、混練粉砕法と同様にモース硬度が 4 . 0 以上 7 . 0 以下である無機微粉体と、必要に応じて所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により十分混合し作製される。

【 0 0 7 2 】

本発明のトナーは、上述の方法によらず何れの方法を用いて製造しても構わないが、モース硬度が 4 . 0 以上 7 . 0 以下である無機微粉体を少なくとも有する。

【 0 0 7 3 】

前記無機微粉体には、例えば酸化亜鉛（モース硬度、以下同じ：4 乃至 5 ）、酸化セリウム（6 乃至 7 ）、酸化鉄（6 ）、酸化ジルコニウム（7 ）、二酸化クロム（6 乃至 7 ）、四三酸化マンガン（4 ）、酸化スズ（6 乃至 7 ）、等の金属酸化物、チタン酸ストロンチウム（5 乃至 6 ）、等の複合金属酸化物、炭酸マグネシウム（4 ）、等の金属塩、アパタイト（5 ）、等のリン酸化合物、シリカ（7 ）、等のケイ酸化合物などが挙げられる。

10

【 0 0 7 4 】

無機微粉体の選択および調整法は、本発明の範囲であればとくに制限を受けない。2 種以上の異なる物質をあわせて選択してもよいし、粒径を違えた同じ物質をあわせて選択しても構わない。同じ物質でも形状が異なるものを混合してもよいし、調整法が異なるものを混合してもよい。

【 0 0 7 5 】

本発明のトナーに含まれる前記無機微粉体の好ましい粒径は、個数平均粒子径が 3 0 n m 以上 8 0 0 n m 以下である。

20

【 0 0 7 6 】

本発明における無機微粉体の個数平均粒子径については、電子顕微鏡にて 5 万倍の倍率で撮影した写真から無作為に 1 0 0 個のサンプルを取り出し、球状粒子に関してはその直径、楕円形球状、または直方体状粒子に関しては短径と長径の平均値、板状粒子に関しては面方向から見た長辺と短辺の平均値をもって、前記粒子の粒径とし、それらの平均の値を求め個数平均粒径として、その平均を求めた。

【 0 0 7 7 】

本発明のトナーに含まれる前記無機微粉体の好ましい含有量は、トナー粒子 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 質量部以上 5 . 0 以下質量部であり、より好ましくは 0 . 0 5 質量部以上 3 . 0 以下質量部である。

30

【 0 0 7 8 】

無機微粉体の含有量を、上記範囲に設定することにより、無機微粉体のトナーから遊離した遊離量が、本発明の効果を発現するための好ましい範囲となる。

【 0 0 7 9 】

無機微粉体の粒子形状は、球状やぶどう状、針状、多面体、板状など、何れであっても構わないが、6 個の四角形で囲まれた凸多面体である六面体の粒子形状を有する粒子を含有していると、その頂点や稜線がクリーニング性を向上させていると考えられ、より好ましい。

【 0 0 8 0 】

該無機微粉体のうち 5 0 個数 % 以上が六面体の粒子形状を有することにより、クリーニング性能に特に優れ、本発明の効果をより好適に発揮する。

40

【 0 0 8 1 】

前記無機微粉体粒子には、さらに疎水化処理を施してもよい。無機微粉体粒子に疎水化処理を施すことにより、環境による摩擦帯電量の変動を抑制することができる場合がある。疎水化処理剤としては、カップリング剤やシリコンオイル、脂肪酸金属塩などの処理剤が挙げられる。

【 0 0 8 2 】

例えば、親水基と疎水基を有する化合物であるカップリング剤の場合、親水基側が無機微粉体表面を覆うことで疎水基側が外側になり、無機微粉体の疎水化がなされる。

50

【0083】

また、上述のような疎水化処理剤の場合には分子レベルでの表面処理のために、該無機微粉体の形状がほとんど変化せず、立方体状、直方体状の形状による効果が維持されるのでより好ましい。

【0084】

カップリング剤としてはチタネート系、アルミニウム系、シラン系カップリング剤等が挙げられ、脂肪酸金属塩としてはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどが挙げられ、また脂肪酸であるステアリン酸などでも同様の効果が得られる。

【0085】

処理の方法としては、疎水化処理剤などを溶媒中に溶解、分散させ、その中に無機微粉体を添加し、攪拌しながら溶媒を除去して処理する湿式方法や、カップリング剤、脂肪酸金属塩と無機微粉体を直接混合して攪拌しながら処理をおこなう乾式方法などが挙げられる。

【0086】

また、疎水化処理については無機微粉体を完全に処理、被覆する必要は無く、効果が得られる範囲で無機微粉体が露出していても構わない。つまり表面の処理が不連続に形成されていても良い。

【0087】

本発明のトナーに含まれる無機微粉体以外に、その他の外添剤として、シリカ、アルミナ、酸化チタン等の無機酸化物、カーボンブラック、フッ化カーボン等の微粒径の無機微粉体をトナー粒子に外添混合してもよい。これらは、トナーに流動性および帯電性を付与する。

【0088】

トナー粒子表面に分散されたシリカ微粉体、アルミナ微粉体または酸化チタン微粉体が細かい粒子であると、これら微粉体は高い流動性付与効果を有するので、これら微粉体は細かい粒子であることが好ましい。これら微粉体の好ましい個数平均粒径は5 nm以上100 nm以下であり、さらに好ましくは5 nm以上50 nm以下である。

【0089】

これら無機微粉体の好ましい添加量は、トナー粒子100質量部に対して、0.03質量部以上5質量部以下である。該無機微粉体の添加量が0.03質量部未満の場合は、十分な流動性付与効果を得ることができないことが多い。また、5質量部超の場合は、トナーが締まり易くなるとともに、過剰な外添剤が多量に遊離し、悪影響を及ぼし易い。

【0090】

本発明のトナーおよび電子写真感光体を搭載する電子写真装置に関しては特に制限はなく、図2に示す従来の電子写真装置であっても、高湿流れ抑制、耐磨耗性において、従来のトナーおよび電子写真感光体よりも好ましい効果が得られる。

【0091】

さらに本発明は、たとえば図3に示すように接触帯電部材を採用し、転写残トナーによる帯電部材の汚染を防ぐためクリーニング部材を感光体に強く押しつける条件であっても、クリーニング部材の鳴きやびびりを起こすことがなく、帯電部材や電力供給部の小型化が可能である。したがって従来の電子写真装置よりもさらに長寿命で低電力な画像形成装置を提供することができる。

【実施例】

【0092】

以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0093】

(感光体の製造例D1乃至11)

図1に示す、周波数としてRF帯の高周波電源を用いたプラズマ処理装置を用いて、円

10

20

30

40

50

筒状基体（直径 8.4 mm、長さ 38.1 mm、厚さ 3 mm の鏡面加工を施した円筒状のアルミニウム基体）上にプラス帯電 a-Si 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い、各層作製時のガス種および流量、内圧、高周波電力、基体温度、膜厚を表 1 に示す条件として、電子写真感光体 D1 乃至 11 を作製した。また、電子写真感光体の作製本数は、各成膜条件で 2 本ずつ作製した。

【0094】

作製した各成膜条件 2 本ずつの電子写真感光体について、1 本の電子写真感光体を用いて、珪素原子の原子数と炭素原子の原子数の和に対する炭素原子の原子数の比（以下、 $C/(Si + C)$ と称する）、珪素原子の原子密度（Si 原子密度と称する）、炭素原子の原子密度（C 原子密度と称する）、前記 Si 原子密度と前記 C 原子密度の和（以下、Si + C 原子密度と称する）、珪素原子の原子数と炭素原子の原子数と水素原子の原子数の和に対する水素原子の原子数の比（以下、「H 原子比」と称する）水素原子の原子密度（H 原子密度と称する）を、後述の分析方法により求めた。

10

【0095】

そして、もう 1 本の電子写真感光体により、後述の評価条件にて、階調性、感度、鳴き／びびりの評価 1、クリーニング性、画像流れ、耐摩耗性、鳴き／びびりの評価 2、の評価をおこなった。これらの結果を表 2 に示す。

【0096】

（ $C/(Si + C)$ の測定、Si + C 原子密度、H 原子比の測定）

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 15 mm で切り出し、リファレンス試料を作製した。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同様に切り出し、測定用試料を作製した。リファレンス試料と測定用試料を分光エリプソメトリー（J. A. Woollam 社製：高速分光エリプソメトリー M-2000）により測定し、表面層の膜厚を求めた。

20

【0097】

分光エリプ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：195 nm から 700 nm、ビーム径：1 mm × 2 mm である。

【0098】

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 及び 位相差 の関係を求めた。

30

【0099】

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 及び 位相差 の関係を求めた。

【0100】

そして、電荷注入阻止層および光導電層、表面層を順次積層し、最表面に表面層と空気層嚙体積比が 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：WVASE 3.2 により各入射角における波長と 及び の関係を計算により求めた。さらに、この計算によりもとめた波長と 及び の関係と、測定用試料を測定して求めた波長と 及び 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した。

40

【0101】

分光エリプソメトリーによる測定が終了した後、上記測定用試料を RBS（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 AN-2500）により表面層中の珪素原子及び炭素原子の原子数を測定し、 $C/(Si + C)$ を求めた。次に、測定した珪素原子及び炭素原子の原子数、RBS 測定面積及び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 Si + C 原子密度を求めた。

【0102】

50

RBSと同時に、上記測定用試料をHFS（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 AN-2500）により表面層中の水素原子の原子数を測定した。HFSにより求められた水素原子の原子数と、RBSにより求められた珪素原子の原子数及び炭素原子の原子数により、H原子比を求めた。次に、測定した水素原子の原子数、HFS測定面積および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た。

【0103】

RBS及びHFSの具体的な測定条件は、入射イオン： 4He^+ 、入射エネルギー： 2.3MeV 、入射角： 75° 、試料電流： 35nA 、入射ビーム径： 1mm であり、RBSの検出器は、散乱角： 160° 、アパーチャ径： 8mm 、HFSの検出器は、反跳角： 30° 、アパーチャ径： $8\text{mm} + \text{Slit}$ で測定を行った。

10

【0104】

（無機微粉体の製造例B1）

硫酸チタニル水溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンスラリーをアルカリ水溶液で洗浄した。次に、該含水酸化チタンのスラリーに塩酸を添加して、pHを 0.65 に調整してチタニアゾル分散液を得た。該チタニアゾル分散液にNaOHを添加し、分散液のpHを 4.5 に調整し、上澄み液の電気伝導度が $70\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄をくり返した。該含水酸化チタンに対し、 0.97 倍モル量の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を加えてSUS製反応容器に入れ、窒素ガス置換した。さらに SrTiO_3 換算で $0.5\text{mol}/\text{L}$ になるように蒸留水を加えた。窒素雰囲気中で該スラリーを 83°C まで 6.5 / 時間で昇温し、 83°C に到達してから 5.5 時間反応を行った。反応後室温まで冷却し、上澄み液を除去した後純水で洗浄をくり返した。

20

【0105】

さらに窒素雰囲気下、上記スラリーをスラリーの固形分に対して 6.5 質量%のステアリン酸ナトリウムを溶解した水溶液中に入れ、攪拌しながら、硫酸亜鉛水溶液を滴下して、ペロブスカイト型結晶表面にステアリン酸亜鉛を析出させた。該スラリーを純水でくり返し洗浄した後ヌッチェで濾過し、得られたケーキを乾燥してステアリン酸亜鉛で表面処理した、概ね全粒子の粒子形状が概略立方体または直方体の六面体形状で、個数平均粒子径が 110nm のチタン酸ストロンチウムを得た。このチタン酸ストロンチウムを無機微粉体B1とする。

30

【0106】

（トナーの製造例T1）

スチレン-ブチルアクリレート共重合体（ピーク分子量 1.9 万、 $M_w = 2.8$ 万、 $M_n = 0.9$ 万、 $T_g = 56^\circ\text{C}$ ）100質量部

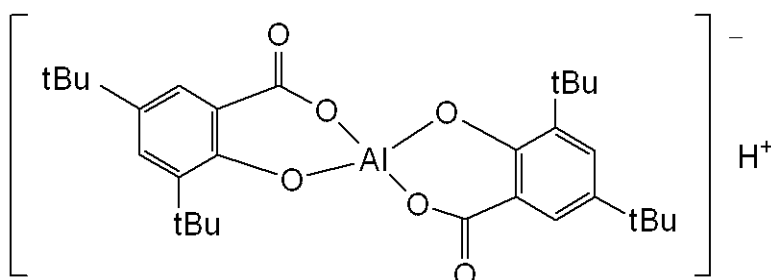
マグネタイト（八面体、平均粒子径 $0.21\mu\text{m}$ 、保磁力 $11.5\text{KA}/\text{m}$ 、残留磁化 $10.8\text{Am}^2/\text{kg}$ 、飽和磁化 $82.1\text{Am}^2/\text{kg}$ ）90質量部

ポリエチレンワックス（ $M_n = 850$ 、融点： 107°C 、 25°C における針入度： 1 ）4質量部

荷電制御剤（サリチル酸アルミ化合物、構造を下記に示す）2質量部

【0107】

【化1】



40

【0108】

50

上記材料をヘンシェルミキサーで十分に予備混合した後、130 に設定した2軸混練押し出し機によって熔融混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルで粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎物をさらに風力分級機で分級し、質量平均粒径(D4)7.5 μmの分級微粉体を得た。

【0109】

トナーの重量平均粒径(D4)は、以下のようにして算出する。測定装置としては、100 μmのアパーチャーチューブを備えた細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)を用いる。測定条件の設定及び測定データの解析は、付属の専用ソフト「ベックマン・コールター Multisizer 3 Version 3.51」(ベックマン・コールター社製)を用いる。尚、測定は実効測定チャンネル数2万5千チャンネルで行なう。

10

【0110】

測定に使用する電解水溶液は、特級塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して濃度が約1質量%となるようにしたもの、例えば、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)が使用できる。

【0111】

尚、測定、解析を行なう前に、以下のように前記専用ソフトの設定を行なった。

【0112】

前記専用ソフトの「標準測定方法(SOM)を変更」画面において、コントロールモードの総カウント数を50000粒子に設定し、測定回数を1回、Kd値は「標準粒子10.0 μm」(ベックマン・コールター社製)を用いて得られた値を設定する。「閾値/ノイズレベルの測定ボタン」を押すことで、閾値とノイズレベルを自動設定する。また、カレントを1600 μAに、ゲインを2に、電解液をISOTON IIに設定し、「測定後のアパーチャーチューブのフラッシュ」にチェックを入れる。

20

【0113】

前記専用ソフトの「パルスから粒径への変換設定」画面において、ビン間隔を対数粒径に、粒径ピンを256粒径ピンに、粒径範囲を2 μmから60 μmまでに設定する。

【0114】

具体的な測定法は以下の通りである。

30

【0115】

(1) Multisizer 3専用のガラス製250 ml丸底ビーカーに前記電解水溶液約200 mlを入れ、サンプルスタンドにセットし、スターラーロッドの攪拌を反時計回りで24回転/秒にて行なう。そして、専用ソフトの「アパーチャのフラッシュ」機能により、アパーチャーチューブ内の汚れと気泡を除去しておく。

【0116】

(2) ガラス製の100 ml平底ビーカーに前記電解水溶液約30 mlを入れる。この中に分散剤として「コンタミノンN」(非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、有機ビルダーからなるpH7の精密測定器洗浄用中性洗剤の10質量%水溶液、和光純薬工業社製)をイオン交換水で約3質量倍に希釈した希釈液を約0.3 ml加える。

40

【0117】

(3) 発振周波数50 kHzの発振器2個を位相を180度ずらした状態で内蔵し、電気的出力120 Wの超音波分散器「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(日科機バイオス社製)を準備する。超音波分散器の水槽内に約3.3 lのイオン交換水を入れ、この水槽中にコンタミノンNを約2 ml添加する。

【0118】

(4) 前記(2)のビーカーを前記超音波分散器のビーカー固定穴にセットし、超音波分散器を作動させる。そして、ビーカー内の電解水溶液の液面の共振状態が最大となるようにビーカーの高さ位置を調整する。

50

【 0 1 1 9 】

(5) 前記 (4) のビーカー内の電解水溶液に超音波を照射した状態で、トナー約 1 0 m g を少量ずつ前記電解水溶液に添加し、分散させる。そして、さらに 6 0 秒間超音波分散処理を継続する。尚、超音波分散にあたっては、水槽の水温が 1 0 以上 4 0 以下となる様に適宜調節する。

【 0 1 2 0 】

(6) サンプルスタンド内に設置した前記 (1) の丸底ビーカーに、ピペットを用いてトナーを分散した前記 (5) の電解質水溶液を滴下し、測定濃度が約 5 % となるように調整する。そして、測定粒子数が 5 0 0 0 0 個になるまで測定を行なう。

【 0 1 2 1 】

(7) 測定データを装置付属の前記専用ソフトにて解析を行ない、重量平均粒径 (D 4) を算出する。尚、前記専用ソフトでグラフ / 体積 % と設定したときの、「分析 / 体積統計値 (算術平均) 」画面の「平均径」が重量平均粒径 (D 4) である。

【 0 1 2 2 】

得られた分級微粉体 1 0 0 質量部に、前記無機微粉体 B 1 (六面体形状のチタン酸ストロンチウム、個数平均粒径 1 1 0 n m) 1 質量部、さらに乾式法で製造されたシリカ微粉体 (B E T 比表面積 2 0 0 m² / g) 1 0 0 質量部あたりアミノ変性シリコンオイル (アミン当量 8 3 0 、 2 5 における動粘度 7 0 × 1 0⁻⁶ m² / s) 1 6 質量部で処理した疎水性シリカ 1 質量部を加え、攪拌羽根回転速度 1 1 0 0 r p m のヘンシェルミキサー F M 5 0 0 (三井三池社製) により、4 分間回転させて外添させ、目開き 1 5 0 μ m のメッシュで篩い、磁性一成分トナー T 1 を得た。

【 0 1 2 3 】

(無機微粉体の製造例 B 2)

硫酸チタニル粉末を蒸留水に溶解し、溶液中の T i 濃度が 1 . 5 (m o l / l) 、反応終了時の酸濃度が 2 . 0 (m o l / l) になるように、硫酸及び蒸留水を添加した溶液を調整し、この溶液を、密閉した容器により、1 1 0 の加熱処理を 3 6 時間行い、加水分解反応をおこなった。その後、水洗浄を行い十分に硫酸、不純物を除去し、メタチタン酸スラリーを得た。このスラリーに、酸化チタンに対して等モル量になるように炭酸ストロンチウム (平均粒子径 8 0 n m) を添加する。水系湿式中で十分に混合した後、洗浄、乾燥後、8 0 0 にて 3 時間焼結し、機械粉碎、分級工程を経て個数平均粒子径が 1 0 0 (n m) で球状のチタン酸ストロンチウムを得た。このチタン酸ストロンチウムを無機微粉体 B 2 とする。

【 0 1 2 4 】

(無機微粉体の製造例 B 3)

金属マグネシウムを蒸留精製した、高純度のマグネシウムを 1 1 5 0 で加熱気化させて酸化反応器に導入し、さらに希釈剤として純度 9 9 . 9 % のアルゴンガスを導入してマグネシウム蒸気圧 0 . 0 4 気圧とし、次に純度 9 9 . 9 % の酸素ガスを導入しながら温度 1 0 0 0 で酸化させた。酸化中、生成するマグネシア微粒子を循環させて、酸化火炎中、熔融成長させ、気相酸化反応法により製造された個数平均粒径が 2 0 0 n m の酸化マグネシウム (M g O) 粉末を得た。この酸化マグネシウム粒子を無機微粉体 B 3 とする。

【 0 1 2 5 】

(無機微粉体の製造例 B 4)

攪拌機、滴下ロート、温度計をガラス製反応器にセットし、エタノールに、アンモニア水を加え攪拌し、2 5 に保った。次にこの溶液にテトラエトキシシランを 6 0 分間で滴下し反応させた。滴下終了後さらに 2 5 にて 3 時間攪拌を続けシリカゾル懸濁液を得た。次にこのシリカゾル懸濁液を加熱し、エタノールを除去した後トルエンを加えさらに加熱し、水を除去した。次に懸濁液中のシリカ粒子に対して 3 質量部のメチルシランを加えた後、8 0 で 1 時間反応させシリカの疎水化処理をおこなった。その後、懸濁液を加熱し、トルエンを除去し、流動層乾燥機で乾燥させた後、ピンミルで粉碎した。その後、速やかに再びトルエン溶液中に分散させた後、ヘキサメチルジシラザン 1 0 質量部を加え十

10

20

30

40

50

分に攪拌をおこなう。その後、流動層乾燥機を用いて 110 で乾燥させた後、ピンミルで十分に解砕して、個数平均粒子径 110 nm で球状のゾルゲル法シリカを得た。このシリカ粒子を無機微粉体 B 4 とする。

【0126】

(無機微粉体の製造例 B 5)

反応容器中にアルゴンと酸素の体積比が 3 : 1 の混合ガスを導入し大気と置換させる。この反応容器中に酸素ガスを 40 (m^3/hr) 及び水素ガスを 20 (m^3/hr) で供給し着火装置を用いて酸素 - 水素からなる燃焼炎を形成する。次いでこの燃焼炎中に圧力 12 kg/cm^3 の水素キャリアガスで原料の金属ケイ素粉末を投入し、粉塵雲を形成する。この粉塵雲に燃焼炎により着火し粉塵爆発による酸化反応を生じさせる。酸化反応後、反応容器内を冷却し、個数平均粒子径 730 (nm) で球状のシリカ微粉末を得た。このシリカ粒子を無機微粉体 B 5 とする。

10

【0127】

(無機微粉体の製造例 B 6)

無機微粉体の製造例 B 5 においてキャリアガスの圧力を 9 kg/cm^3 とする以外は無機微粉体の製造例 B 5 と同様にして、個数平均粒子径 920 (nm) で球状のシリカ微粉末を得た。このシリカ粒子を無機微粉体 B 6 とする。

【0128】

(無機微粉体の製造例 B 7)

支燃性ガス供給管を開いて酸素ガスをバーナーに供給し、着火用バーナーに点火した後、可燃性ガス供給管を開いて水素ガスをバーナーに供給して火炎を形成し、これに四塩化珪素を蒸発器にてガス化して供給し、火炎加水分解反応をおこなわせ、生成したシリカ粉末を回収した。得られたシリカ微粉末 100 質量部を用い、これをミキサーに入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、50 mm^2/s のジメチルシリコーンオイル 20 質量部を滴下し、300 で 1 時間加熱攪拌した後に冷却しピンミルで十分に解砕して、個数平均粒子径 22 (nm) で球状のシリカ微粉末を得た。このシリカ粒子を無機微粉体 B 7 とする。

20

【0129】

(無機微粉体の製造例 B 8)

市販の天然マイカ微粒子 (5 μm) を十分にジェットミル粉碎し、サイクロンで分級捕集して、個数平均粒子径 280 (nm) で板状のマイカ微粉末を得た。このマイカ粒子を無機微粉体 B 8 とする。

30

【0130】

(無機微粉体の製造例 B 9)

市販の天然タルク微粒子 (2 μm) を十分にジェットミル粉碎し、サイクロンで分級捕集して、個数平均粒子径 330 (nm) で板状のタルク微粉末を得た。このタルク粒子を無機微粉体 B 9 とする。

【0131】

(無機微粉体の製造例 B 10)

有機溶媒中に SiCl_4 を分散し 25 に保持した。これに NH_3 を吹き込み反応させ、反応生成物を濾別洗浄してシリコンジイミドを得た。得られたシリコンジイミドを 950 で仮焼し、非晶質の窒化珪素粉末を得た。この非晶質窒化珪素粉末を窒素ガス気流中、1350 に加熱して結晶化を行い 型窒化珪素粉末とした後、さらに粉碎して、個数平均粒径 80 nm で不定形の窒化珪素微粉末を得た。

40

【0132】

これを、常法により洗浄、ろ過、乾燥、解砕処理して、窒化珪素微粒子を得た。この窒化珪素微粒子を無機微粉体 B 10 とする。

【0133】

(トナーの製造例 T 2 乃至 T 10)

添加する無機微粉体 B 1 を表 2 のように B 2 乃至 10 に換えたほかは、トナーの製造例 T 1 と同様にして、トナー T 2 乃至 10 を得た。

50

【0134】

<実施例1>

上記感光体D1およびトナーT1を用い、キヤノン製レーザー複写機iRC6800の一次帯電装置と感光体クリーニング装置を改造した装置にて、モノカラーモードにて通紙耐久試験をおこなった。

【0135】

この実験で用いた一次帯電部材は、直径6mmの芯金周面に、厚さ3mmのウレタンゴム・EPDM等に導電性のカーボンを分散させた弾性層を有する。また、その表面にポリテトラフルオロエチレン樹脂、アクリル樹脂の混樹樹脂に導電性カーボンを添加した表面層を被覆して構成されている。全体の形状は、外径12mm、長手方向の長さ320mmのローラ形状であり、感光体に侵入量0.5mmで接し、感光体に従動回転するように取り付け、所定の一次帯電バイアスを印可した。

10

【0136】

接触帯電方式において、帯電部材に清掃ブラシや植毛ローラ等の清掃部材を設けて帯電部材の汚染を抑える方法が知られているが、この耐久では汚染の様子をそのまま観察するためにこの帯電ローラに清掃部材は設けない。

【0137】

また、この実験で用いた感光体クリーニング装置は、クリーニングブレードを厚さ3.0mmでウレタンゴム製(硬度65°)の板状ブレードとし、感光体との当接圧は23/50%の環境下において0.45N/cmに設定した。クリーニングブレードと感光体との当接圧としては、トナーすり抜けやブレード先端の破損などを考慮して0.1N/cmから0.5N/cmの範囲の中で設定されることが一般的であり、0.45N/cmは強めの設定である。

20

【0138】

まず、室内の温度と湿度を調整できる環境試験室において、室内の温度/湿度を23/50%に設定した環境下で、感光体ヒータを常時オンに設定し、感光体の階調性、および感度の評価をおこなった。

【0139】

(階調性評価)

まず、画像露光光による45度170dpi(1インチあたり170線)の線密度で面積階調ドットスクリーンを用い面積階調(すなわち画像露光をおこなうドット部分の面積階調)によって、全階調範囲を17段階に均等配分した階調データを作成した。このとき、最も濃い階調を16、最も薄い階調を0として、各階調に番号を割り当て、階調段階とする。

30

【0140】

次に、上記電子写真装置に作製した電子写真感光体を設置し、上記階調データを上記電子写真装置のテキストモードを用いてA3用紙に出力する。このとき、高湿流れが起きると階調性評価に影響するため、前述したように感光体ヒータを常時オンに設定し、電子写真感光体の表面を約40に保つ条件とした。得られた画像を各階調ごとに反射濃度計(X-Rite Inc製:504分光濃度計)により画像濃度を測定する。

40

【0141】

こうして得られた評価値と階調段階との相関係数を算出し、各階調の反射濃度が完全に直線的に変化する階調表現が得られた場合である相関係数=1.00からの差分を求めた。そして、成膜条件No.1で作製した電子写真感光体の相関係数から算出される差分に対する各成膜条件にて作製された電子写真感光体の相関係数から算出される差分の比を階調性の指標として評価した。この評価において、数値が小さいほど階調性が優れており、直線的に近い階調表現がなされていることを示している。なお、反射濃度測定では各々の階調毎に3枚の画像を出力し、それら濃度の平均値を評価値とした。この結果を以下のよう

に3段階評価とし、A乃至Bを合格とした。評価結果を表2に示す。

A 成膜条件No.1で作製した電子写真感光体の相関係数から算出される相関係数=1

50

． 0 0 からの差分に対する各成膜条件にて作製された電子写真感光体から算出される相関係数 = 1 ． 0 0 からの差分の比が 1 ． 8 0 以下で階調性が良好。

B 成膜条件 N o ． 1 で作製した電子写真感光体の相関係数から算出される相関係数 = 1 ． 0 0 からの差分に対する各成膜条件にて作製された電子写真感光体から算出される相関係数 = 1 ． 0 0 からの差分の比が 1 ． 8 0 を超え 2 ． 2 0 未満で実用上問題なし。

C 成膜条件 N o ． 1 で作製した電子写真感光体の相関係数から算出される相関係数 = 1 ． 0 0 からの差分に対する各成膜条件にて作製された電子写真感光体から算出される相関係数 = 1 ． 0 0 からの差分の比が 2 ． 2 0 を超えて実用上問題あり。

【 0 1 4 2 】

(感度評価)

画像露光を切った状態で、一次帯電ローラに接続した外部電源により帯電器へ供給する電流を調整して電子写真感光体の表面電位を 4 0 0 V となるように設定した。

【 0 1 4 3 】

次に、先に設定した帯電条件で帯電させた状態で、画像露光を照射し、その照射エネルギーを調整することにより現像器位置の電位を 1 0 0 V とした。

【 0 1 4 4 】

感度評価で用いた電子写真装置の画像露光光源は、発振波長が 6 5 8 n m の半導体レーザーである。評価結果は成膜条件 N o ． 6 の電子写真感光体を搭載した場合の照射エネルギーを 1 ． 0 0 とした相对比较で示し、結果を以下のように 3 段階評価とし、A 乃至 B を合格とした。評価結果を表 2 に示す。

A 成膜条件 N o ． 6 の電子写真感光体での照射エネルギーに対する照射エネルギーの比が 1 ． 1 0 未満で優れている。

B 成膜条件 N o ． 6 の作製した電子写真感光体での照射エネルギーに対する照射エネルギーの比が 1 ． 1 0 以上 1 ． 1 5 未満で実用上問題なし。

C 成膜条件 N o ． 6 の電子写真感光体での照射エネルギーに対する照射エネルギーの比が 1 ． 1 5 以上で実用上問題あり。

【 0 1 4 5 】

次に、感光体ヒータを常時オフに設定したのち、1 5 時間かけて徐々に環境試験室の温度 / 湿度を 1 2 ． 5 / 1 0 % R H に変更した。感光体ヒータを常時オフに設定したまま、印字面積 2 % の A 4 白黒原稿を用いて、2 枚通紙する毎に感光体の回転が 5 秒間停止する間欠運転にて、5 0 0 0 枚の通紙耐久を行った。通紙終了後、そのまま 1 2 ． 5 / 1 0 % R H の環境下で 1 5 時間放置したのち、再度、同様の間欠運転にて 5 0 0 0 枚の通紙耐久を行った。

【 0 1 4 6 】

この低温 / 低湿環境下での耐久通紙のなかで、感光体の鳴きやびびりの評価 (1) をおこなった。感光体の鳴きやびびりは、常温時よりもクリーニングブレードの弾性が低下する低温環境下で起きやすい。このため、感光体ヒータも前述したように常時オフに設定するが、感光体ヒータをオフにすることにより高湿流れが発生すると画像評価に影響するため、前述のように低湿環境とした。

【 0 1 4 7 】

(感光体の鳴き、びびりの評価 1)

感光体が鳴きやびびりを起こすとユーザーが異常音として関知するほか、悪化すればクリーニングブレードの破損やクリーニング不良を起こし、印刷画像欠陥となってしまう。

【 0 1 4 8 】

感光体の鳴きやびびりの評価方法としては、間欠通紙中の感光体の回転起動時や停止時、また特に 1 2 ． 5 / 1 0 % 環境での放置後、冷えた状態からの起動時に、感光体から気になるような音があるかどうかをチェックし、結果を以下のように 5 段階評価とし、A 乃至 C までを合格とした。評価結果を表 2 に示す。

A 感光体の鳴きやびびりは全く認められない。

B ごく僅かな頻度で、通常は気付かない程度のごく小さな音が認められた。

10

20

30

40

50

- C 僅かな頻度で、通常は気にならない程度の小さな音が認められた。
D 通常は気にならない程度の小さな音が認められた、または頻度を問わず気になる音を確認した。
E 鳴き、びびりによる画像欠陥が発生した。

【0149】

次に、感光体ヒータを常時オンに設定したのち、15時間かけて徐々に環境試験室の温度/湿度を32.5 / 80%RHに変更した。ここで画像流れ評価のリファレンスとなるA3文字チャート(4pt、印字率4%)を印字した。

【0150】

次に、感光体ヒータを常時オフにして、低温時と同様の間欠運転にて5000枚の通紙耐久を行った。通紙終了後電源を切り、そのまま32.5 / 80%RHの環境下で60時間放置したのち、感光体ヒータをオフのままで立ち上げ、再度、A3文字チャートを印字した。

【0151】

この高温/高湿環境下での、放置前後のA3文字チャートにより、画像流れの評価をおこなった。高温/高湿下で画像流れを防止する効果のある感光体ヒータをオフにしていることにより、画像流れが発生しやすくなる。

【0152】

(画像流れ評価)

5000枚の通紙試験前に出力した画像と、60時間放置後に出力した画像を、それぞれキヤノン製デジタル電子写真装置iRC-5870を用いて、モノクロ300dpiの2値の条件でPDFファイルに電子化した。電子化した画像をAdobe Photoshop(A Adobe製)を用いて、電子写真感光体1周分の画像領域(251.3mm×273mm)の黒比率を測定した。次に、連続通紙耐久前に出力した画像に対する連続通紙試験後に出力した画像の黒比率の比率を求め、耐久流れの評価を行った。

【0153】

耐久流れが発生した場合、画像全体で文字がぼける、または、文字が印字されずに白抜けするため、連続通紙試験前の正常な画像と比較した場合、出力された画像における黒比率が低下する。よって、連続通紙試験前の正常な画像に対する連続通紙試験後に出力された画像の黒比率の比率が100%に近いほど高湿流れが良好となる。この結果を以下のように5段階評価とし、A乃至Cまでを本発明の効果ありとし、合格とした。評価結果を表2に示す。

- A 連続通紙試験前の画像に対する連続通紙試験後に出力した画像の黒比率が、95%以上105%以下で特に優れている。
B 連続通紙試験前の画像に対する連続通紙試験後に出力した画像の黒比率が、85%以上95%未満で優れている。
C 連続通紙試験前の画像に対する連続通紙試験後に出力した画像の黒比率が、75%以上85%未満で良好である。
D 連続通紙試験前の画像に対する連続通紙試験後に出力した画像の黒比率が、65%以上75%未満で実用上は問題なし。
E 連続通紙試験前の画像に対する連続通紙試験後に出力した画像の黒比率が、65%未満で良好ではない。

【0154】

次に、感光体ヒータは常時オフ設定のまま、15時間かけて徐々に環境試験室の温度/湿度を23 / 50%RHに変更したのち、印字率1%のA4白黒原稿を用いて、1日あたり2万5千枚の連続通紙耐久を10日間実施して、25万枚まで行った。

【0155】

この連続通紙終了までの耐久で、感光体の耐摩耗性およびクリーニング性の評価をおこなった。

【0156】

(耐 磨 耗 性 評 価)

耐 磨 耗 性 の 評 価 方 法 は、 作 製 直 後 と 耐 久 終 了 後 の 電 子 写 真 感 光 体 表 面 層 膜 厚 を、 電 子 写 真 感 光 体 の 任 意 の 周 方 向 で 長 手 方 向 9 点 (電 子 写 真 感 光 体 の 長 手 方 向 中 央 を 基 準 と し て、 0 m m、 ± 5 0 m m、 ± 9 0 m m、 ± 1 3 0 m m、 ± 1 5 0 m m) 及 び 前 記 任 意 の 周 方 向 か ら 1 8 0 ° 回 転 さ せ た 位 置 で の 長 手 方 向 9 点、 合 計 1 8 点 を 測 定 し、 そ の 1 8 点 の 平 均 値 に よ り 算 出 し た。

【 0 1 5 7 】

測 定 方 法 は、 2 m m の ス ポ ッ ト 径 で 電 子 写 真 感 光 体 表 面 に 垂 直 に 光 を 照 射 し、 分 光 計 (大 塚 電 子 製 : M C P D - 2 0 0 0) を 用 い て、 反 射 光 の 分 光 測 定 を お こ な う。 得 ら れ た 反 射 波 形 を も と に 表 面 層 膜 厚 を 算 出 し た。 こ の と き、 波 長 範 囲 を 5 0 0 n m か ら 7 5 0 n m、 光 導 電 層 の 屈 折 率 は 3 . 3 0 と し、 表 面 層 の 屈 折 率 は 前 述 し た S i + C 原 子 密 度 測 定 の 際 に 行 っ た 分 光 エ リ プ ソ メ ト リ ー の 測 定 よ り 求 ま る 値 を 用 い た。

【 0 1 5 8 】

作 製 直 後 の 電 子 写 真 感 光 体 の 膜 厚 を 測 定 し て か ら 画 像 形 成 装 置 に 取 り 付 け、 一 連 の 耐 久 試 験 に 使 用 し た あ と 画 像 形 成 装 置 か ら 取 り 出 し、 作 成 直 後 の 測 定 と 同 じ 位 置 で 膜 厚 を 測 定 し、 作 製 直 後 と 同 様 に 連 続 通 紙 試 験 し た 後 の 表 面 層 膜 厚 を 算 出 す る。 そ し て、 作 製 直 後 及 び 連 続 通 紙 試 験 後 で 得 ら れ た 表 面 層 の 平 均 膜 厚 か ら 差 分 を 求 め 2 6 . 5 万 枚 で の 磨 耗 量 を 算 出 す る。 そ し て、 成 膜 条 件 N o . 6 の 電 子 写 真 感 光 体 の 作 製 直 後 及 び 連 続 通 紙 試 験 後 で 得 ら れ た 表 面 層 の 平 均 膜 厚 の 差 分 に 対 す る 各 電 子 写 真 感 光 体 の 表 面 層 の 平 均 膜 厚 の 差 分 の 比 率 を 求 め、 相 対 評 価 を 行 っ た。 こ の 結 果 を 以 下 の よ う に 5 段 階 評 価 と し、 A 乃 至 C ま で

A 成 膜 条 件 N o . 6 の 電 子 写 真 感 光 体 表 面 層 の 平 均 膜 厚 の 差 分 に 対 す る 各 成 膜 条 件 に て 作 製 さ れ た 電 子 写 真 感 光 体 表 面 層 の 平 均 膜 厚 の 差 分 比 率 が 6 0 % 以 下 で 特 に 優 れ た 耐 磨 耗 性 を 有 す る。

B 成 膜 条 件 N o . 6 の 電 子 写 真 感 光 体 表 面 層 の 平 均 膜 厚 の 差 分 に 対 す る 各 成 膜 条 件 に て 作 製 さ れ た 電 子 写 真 感 光 体 表 面 層 の 平 均 膜 厚 の 差 分 比 率 が 6 0 % よ り 大 き く 7 5 % 以 下 で 優 れ て い る。

C 成 膜 条 件 N o . 6 の 電 子 写 真 感 光 体 表 面 層 の 平 均 膜 厚 の 差 分 に 対 す る 各 成 膜 条 件 に て 作 製 さ れ た 電 子 写 真 感 光 体 表 面 層 の 平 均 膜 厚 の 差 分 比 率 が 7 5 % よ り 大 き く 9 0 % 以 下 で 良 好 で あ る。

D 成 膜 条 件 N o . 6 の 電 子 写 真 感 光 体 表 面 層 の 平 均 膜 厚 の 差 分 に 対 す る 各 成 膜 条 件 に て 作 製 さ れ た 電 子 写 真 感 光 体 表 面 層 の 平 均 膜 厚 の 差 分 比 率 が 9 0 % よ り 大 き く 1 0 0 % 以 下 で 実 用 上 問 題 な し。

E 成 膜 条 件 N o . 6 の 電 子 写 真 感 光 体 表 面 層 の 平 均 膜 厚 の 差 分 に 対 す る 各 成 膜 条 件 に て 作 製 さ れ た 電 子 写 真 感 光 体 表 面 層 の 平 均 膜 厚 の 差 分 比 率 が 1 0 0 % よ り 大 き く、 良 好 で は な い。

【 0 1 5 9 】

(ク リ ー ニ ン グ 不 良 の 評 価)

ク リ ー ニ ン グ 不 良 の 評 価 方 法 と し て は、 間 欠 通 紙 中 の 画 像 に ク リ ー ニ ン グ 不 良 に よ る 縦 ス ジ や び び り 跡 の 発 生 を チェック し、 ま た 耐 久 通 紙 完 了 後 に ト ナ ー や 無 機 微 粉 体 に よ る 帯 電 ロ ー ラ の 表 面 汚 染 状 態 を チェック し、 以 下 の よ う に 5 段 階 評 価 と し、 A 乃 至 C ま で を 合 格 と し た。 評 価 結 果 を 表 2 に 示 す。

A 通 紙 耐 久 を 通 じ て ク リ ー ニ ン グ 不 良 に よ る 画 像 欠 陥 は 見 ら れ ず、 ま た 耐 久 通 紙 完 了 後 の 帯 電 ロ ー ラ の 汚 染 状 態 も 良 好 で あ る。

B 通 紙 耐 久 を 通 じ て ク リ ー ニ ン グ 不 良 に よ る 画 像 欠 陥 は 見 ら れ な い が、 耐 久 通 紙 完 了 後 の 帯 電 ロ ー ラ に 軽 い 汚 染 が 見 ら れ る。

C 通 紙 耐 久 を 通 じ て ク リ ー ニ ン グ 不 良 に よ る 画 像 欠 陥 は 見 ら れ な い が、 耐 久 通 紙 完 了 後 の 帯 電 ロ ー ラ に 汚 染 が 見 ら れ る。

D 通 紙 耐 久 の な か で ク リ ー ニ ン グ 不 良 に よ る 軽 微 な 画 像 欠 陥 が あ っ た。

E 通 紙 耐 久 の な か で ク リ ー ニ ン グ 不 良 に よ る 画 像 欠 陥 が あ っ た。

【0160】

次に、耐摩耗性評価をした感光体を画像形成装置に戻し、感光体ヒータは常時オフ設定のまま、23 / 50 % RHの環境下で、印字率4 %のA5原稿を用い、A4用紙の長手奥側半分に印字させ、手前側半分を無印字部分として、1日あたり2万5千枚の連続通紙耐久を10日間実施して、25万枚まで行った。

【0161】

この、苛酷な条件下での連続通紙で、感光体の鳴きとびびりの評価(2)をおこなった。原稿のない感光体およびクリーニングブレード長手方向の半分の部分には印字がないので、クリーニングブレードのニップ部分にトナーおよびトナーに含有する無機微粉体が補給されず、従って無機微粉体が消耗または消失すればクリーニングブレードの潤滑剤が不足する状態となる。この評価で使用している画像形成装置ではクリーニングユニットで回収されたトナーは奥側へ送られて回収され、クリーニングユニット内で回収トナーが手前側へ循環されることもない。モース硬度が低い無機微粉体は摩滅して消失し、表面の原子密度が低い感光体では無機微粉体により削られた微小な溝から無機微粉体がすり抜け、何れも潤滑性が低下すると考えられる。

【0162】

(感光体の鳴き、びびりの評価2)

感光体の鳴きやびびりの評価(1)と同様に、感光体から気になるような音があるかどうかをチェックし、結果を以下のように5段階評価とし、A乃至Cまでを合格とした。評価結果を表2に示す。

- A 感光体の鳴きやびびりは全く認められない。
- B ごく僅かな頻度で、通常は気付かない程度のごく小さな音が認められた。
- C 僅かな頻度で、通常は気にならない程度の小さな音が認められた。
- D 通常は気にならない程度の小さな音が認められた、または頻度を問わず気になる音を確認した。
- E 鳴き、びびりによる画像欠陥が発生、またはクリーニングブレードがめくれてクリーニング不能となった。

【0163】

<実施例2乃至10、参考例1乃至5、比較例1乃至5>

使用する感光体とトナーをそれぞれD1乃至D11、T1乃至T10に、表2のように替えたほかは、実施例1と同様にして、実施例2乃至10、参考例1乃至5、および比較例1乃至5の評価をおこなった。なお、比較例1および2については、12.5 / 10 % RHでの通紙においてクリーニング部材のびびり、およびクリーニング不良による著しい画像欠陥が発現したため、その後の通紙耐久は中止した。評価結果を表2に示す。

【0164】

以上の評価結果より、本発明の効果を確認した。

【0165】

実施例1乃至3および比較例4乃至5の結果より、感光体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/cm³以上であることで耐摩耗性と画像流れに有効であることがわかる。

【0166】

また、実施例1および10、参考例1乃至5、比較例1乃至3の結果より、前記感光体を用いた場合に、モース硬度が4.0以上7.0以下である無機微粉体をトナーが有していれば、クリーニング部材を強く押しつける条件でも鳴きやびびりを発生させず、クリーニング性を良好に維持できることがわかった。無機微粉体のモース硬度が4.0未満の場合は感光体の停止時鳴きや起動時のびびりが起き、それに伴ってクリーニングブレードからトナーがすり抜け、画像欠陥を起こし帯電ローラを汚染した。モース硬度が7.0を超えると感光体の削れが促進され、耐久終了時には軽微ではあったが感光体の周キズによるスジ状の画像欠陥が見られた。

【0167】

参考例 1 乃至 5 の結果より、該無機微粉体の一次粒子の個数平均粒径が 30 nm 以上 800 nm 以下であると感光体の鳴きやびびり、クリーニング性、画像流れが良好であり、100 nm 以上 300 nm 以下であるとさらに良好な結果であった。30 nm 未満でも 800 nm を超えても、クリーニングブレードと感光体が接するニップ部での潤滑効果が小さくなり、感光体の鳴きやびびりを起こしやすくなり、30 nm 未満では無機微粉体のすり抜けによって帯電ローラが白く汚染され、800 nm を超えるとトナーすり抜けにより黒く汚染された。

【0168】

実施例 1 および 10、参考例 1 乃至 3 の結果より、該無機微粉体がチタン酸ストロンチウムであると好ましく、実施例 1 と 10 の比較で、さらに六面体の形状であると好ましいことがわかった。チタン酸ストロンチウムが弱正帯電の帯電特性を持つことと、稜線や頂点を持つ形状であることが何らかの効果を発揮し、クリーニングブレードと感光体のニップ部に最適に配置され、好ましい働きをしていると考えている。

10

【0169】

実施例 1 乃至 9 および比較例 4 乃至 5 の結果より、該電子写真感光体の表面層の珪素原子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 以下であるとさらに好ましいことがわかった。この比が 0.61 未満であると階調性が悪化し、0.75 を超えると感度が低下している。

【0170】

さらに実施例 1 乃至 9 および比較例 4 乃至 5 の結果より、珪素原子の原子密度、炭素原子の原子密度、およ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 以下であるとさらに好ましいことがわかった。この比が 0.30 未満であると感度が悪化し、0.45 を超えると耐摩耗性が悪化している。

20

【0171】

また、鳴きやびびりの評価(2)において、比較例 3 乃至 5 は 23 / 50 % RH における連続通紙途中にブレードめくれが発生し、通紙耐久を中止した。比較例 3 はモース硬度の高い無機微粉体であり、比較例 4 乃至 5 は原子密度の低い感光体である。どちらも無機微粉体による感光体表面の研磨力が大きいと考えられ、したがって感光体表面が無機微粉体により削られ、微小な溝から無機微粉体がすり抜けて消失し、潤滑性が低下してブレードがめくれたものと思われる。

30

【0172】

以上より、電子写真感光体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 以上とし、トナーに含まれる該無機微粉体はモース硬度が 4.0 以上 7.0 以下であることにより、クリーニング部材の鳴きやびびりが発生せず、また感光体の摩耗を促進させることなく画像流れ等の画像欠陥を抑制でき、幅広い使用環境において高画質を達成する長寿命で低電力な画像形成装置を得ることができる。

【0173】

さらに、無機微粉体一次粒子の個数平均粒径が 30 nm 以上 800 nm 以下であり、その主成分がチタン酸ストロンチウムであり、その形状は 6 個の四角形で囲まれた凸多面体である六面体であり、さらに該電子写真感光体の表面層の珪素原子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 以下であり、珪素原子の原子密度、炭素原子の原子密度、およ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 以下であれば、さらに出力画像の階調性や濃度に優れ、感光体の鳴きやびびりにとって苛酷な条件で長時間使用されても、良好な画像品質をさらに維持できる画像形成装置を得ることができる。

40

【0174】

【表 1】

		電荷注入 阻止層	光 導電層	表面層											
				1	2	3	4	5	6	7	8	8	10	11	
	製造 条件	製膜条件No.	共通	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D8	D9	D10	D11
		感光体No.	(全て)	(全て)											
		流量													
		SiH ₄ [ml/min(normal)]	350	26	26	26	32	26	26	26	35	26	26	26	20
		H ₂ [ml/min(normal)]	750	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		B ₂ H ₆ [ppm(対SiH ₄)]	1500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		NO[ml/min(normal)]	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		CH ₄ [ml/min(normal)]	—	320	320	360	260	190	1400	450	190	260	400	400	600
		内圧[Pa]	40	80	80	80	80	80	55	80	80	80	80	80	80
		高周波電力[W]	400	700	550	850	650	700	400	950	700	850	650	750	750
		基体温度[°C]	260	290	290	290	290	290	260	290	290	290	290	290	290
		膜厚[μm]	3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		C/(Si+C)			0.71	0.68	0.74	0.64	0.65	0.69	0.76	0.59	0.71	0.72	0.77
		Si原子密度(10 ²² 原子/cm ³)		2.04	2.14	1.87	2.61	2.68	2.00	1.74	3.12	2.19	1.86	1.45	1.45
		C原子密度(10 ²² 原子/cm ³)		5.00	4.54	5.31	4.64	4.99	4.45	5.49	4.49	5.37	4.77	4.85	4.85
		Si+C原子密度(10 ²² 原子/cm ³)		7.04	6.68	7.18	7.25	7.67	6.45	7.23	7.61	7.56	6.63	6.30	6.30
		H/(Si+C+H)		0.39	0.45	0.35	0.38	0.31	0.39	0.34	0.32	0.29	0.46	0.46	0.46
		H原子密度(10 ²² 原子/cm ³)		4.50	5.47	3.87	4.44	3.45	4.12	3.72	3.58	3.09	5.65	5.37	5.37

【 0 1 7 5 】

10

20

30

40

【表 2】

	感光体	トナー		階調性	感度	鳴き /びびり (1)	クリーニング 性	画像 流れ	耐 摩耗性	鳴き /びびり (2)
			(無機 微粉体)							
実施例1	D1	T1	B1	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	D5	T1	B1	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	D2	T1	B1	A	A	A	A	B	B	B
実施例4	D3	T1	B1	A	A	A	A	A	A	A
実施例5	D4	T1	B1	A	A	A	A	A	A	A
実施例6	D10	T1	B1	A	A	A	A	C	C	B
実施例7	D9	T1	B1	A	B	A	A	A	A	A
実施例8	D7	T1	B1	A	B	A	A	A	A	A
実施例9	D8	T1	B1	B	A	A	A	A	A	A
実施例10	D1	T2	B2	A	A	A	B	B	A	B
参考例1	D1	T3	B3	A	A	B	B	B	A	B
参考例2	D1	T4	B4	A	A	A	B	B	A	B
参考例3	D1	T5	B5	A	A	B	C	C	A	C
参考例4	D1	T6	B6	A	A	C	C	C	A	C
参考例5	D1	T7	B7	A	A	C	C	B	A	C
比較例1	D1	T8	B8	A	A	E	E	(中止)	(中止)	(中止)
比較例2	D1	T9	B9	A	A	E	E	(中止)	(中止)	(中止)
比較例3	D1	T10	B10	A	A	D	D	A	D	E(中止)
比較例4	D6	T1	B1	A	A	A	B	D	D	E(中止)
比較例5	D11	T1	B1	A	C	A	B	E	E	E(中止)

10

20

【図面の簡単な説明】

【 0 1 7 6 】

【図 1】本発明の電子写真感光体の作製に用いられるプラズマ C V D 装置の一例の模式図である。

30

【図 2】従来のコロナ帯電方式を使用した電子写真装置の模式的概略断面図である。

【図 3】実施例で用いた接触帯電方式に改造した電子写真装置の概略断面図である。

【符号の説明】

【 0 1 7 7 】

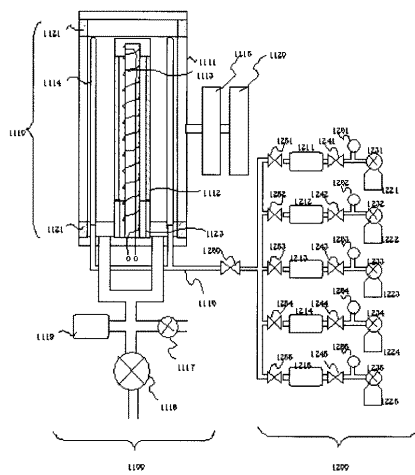
- 1 1 0 0 堆積装置
- 1 1 1 0 反応容器
- 1 1 1 1 カソード電極
- 1 1 1 2 導電性基体
- 1 1 1 3 基体加熱用ヒータ
- 1 1 1 4 ガス導入管
- 1 1 1 5 高周波マッチングボックス
- 1 1 1 6 ガス配管
- 1 1 1 7 リークバルブ
- 1 1 1 8 メインバルブ
- 1 1 1 9 真空計
- 1 1 2 0 高周波電源
- 1 1 2 1 絶縁材料
- 1 1 2 3 受け台
- 1 2 0 0 ガス供給装置

40

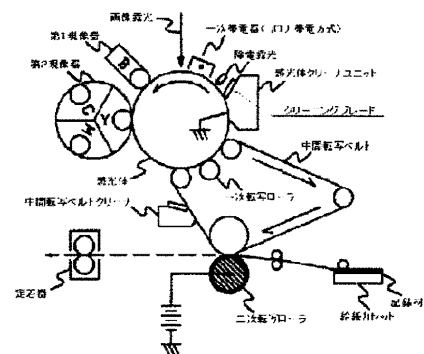
50

- 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 ポンペ
 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

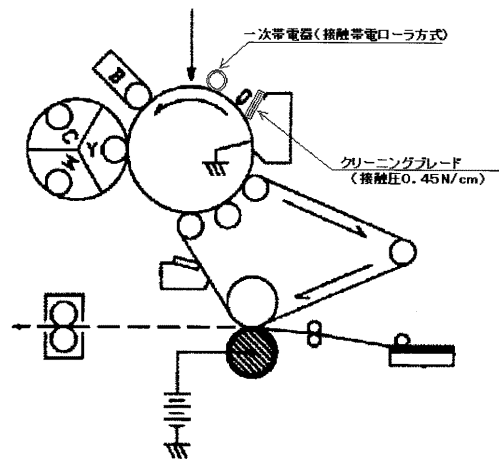
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 田谷 真明
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

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 国際公開第2007/080826(WO, A1)
特開2004-139044(JP, A)
特開平10-288855(JP, A)
特開2007-183339(JP, A)
特開平06-102686(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 5/08
G03G 9/08