(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7691305号
(P7691305)

(45)発行日　令和7年6月11日(2025.6.11)

(24)登録日　令和7年6月3日(2025.6.3)

(51)国際特許分類		FI		
G03G	*5/14 (2006.01)*	G03G	5/14	101
G03G	*5/06 (2006.01)*	G03G	5/14	101D
G03G	*5/047(2006.01)*	G03G	5/14	101E
		G03G	5/06	371
		G03G	5/047	

請求項の数　8　（全26頁）

(21)出願番号　特願2021-130197(P2021-130197)
(22)出願日　令和3年8月6日(2021.8.6)
(65)公開番号　特開2023-24108(P2023-24108A)
(43)公開日　令和5年2月16日(2023.2.16)
審査請求日　令和6年8月2日(2024.8.2)

(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　100094112
弁理士　岡部 譲
(74)代理人　100101498
弁理士　越智 隆夫
(74)代理人　100106183
弁理士　吉澤 弘司
(74)代理人　100136799
弁理士　本田 亜希
(72)発明者　山合 達也
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　渡口 要

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　電子写真感光体、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

支持体と、下引き層と、電荷発生層と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層と、をこの順に有する電子写真感光体であって、

該下引き層が、ポリアミド樹脂及び酸化チタン微粒子を含有し、

該下引き層の表面の、ＪＩＳ Ｂ０６０１：２００１における算術平均粗さＲａ、並びに、粗さ曲線要素の平均長さＲｓｍが、下記式（Ａ）及び（Ｂ）を満たし、

Ｒａ≦５０ｎｍ　　式（Ａ）

０．１≦Ｒａ／Ｒｓｍ≦０．５　　式（Ｂ）

該電荷発生層が、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を含有し、

該ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料は、

ＣｕＫα線を用いたＸ線回折スペクトルにおけるブラッグ角度２θの７．４°±０．３°及び２８．２°±０．３°にピークを示す結晶型の結晶粒子を有し、かつ、

小角Ｘ線散乱を用いて測定した該結晶粒子のサイズ分布において、２０ｎｍ以上５０ｎｍ以下の範囲にピークが存在し、該ピークの半値幅が５０ｎｍ以下である

ことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項２】

前記算術平均粗さＲａが、３０ｎｍ以下である請求項１に記載の電子写真感光体。

【請求項３】

前記酸化チタン微粒子の平均一次粒径が、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下である請求項１

または２に記載の電子写真感光体。
【請求項４】
前記酸化チタン微粒子の平均一次粒径が、３０ｎｍ以上６０ｎｍ以下である請求項１～３のいずれか１項に記載の電子写真感光体。
【請求項５】
前記下引き層の膜厚が、０．５μｍ以上３．０μｍ以下である請求項１～４のいずれか１項に記載の電子写真感光体。
【請求項６】
前記電荷発生層の膜厚が、０．１５μｍ以上である請求項１に記載の電子写真感光体。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか１項に記載の電子写真感光体と、帯電手段、現像手段、転写手段およびクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも１つの手段と、を一体に支持し、電子写真装置の本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。
【請求項８】
請求項１～６のいずれか１項に記載の電子写真感光体、並びに、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電子写真感光体、係る電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
現在、電子写真分野における像露光手段としてよく用いられている半導体レーザーの発振波長は、６５０～８２０ｎｍと長波長であるため、これらの長波長の光に高い感度を有する電子写真感光体の開発が進められている。
フタロシアニン顔料は、こうした長波長領域までの光に高い感度を有する電荷発生物質として有効である。特にオキシチタニウムフタロシアニンやガリウムフタロシアニンは、優れた感度特性を有しており、これまでに様々な結晶形が報告されている。
【０００３】
特許文献１には、フタロシアニン顔料のアシッドペースティング工程時に特定の有機電子アクセプターを添加することにより増感効果をもたらすことが記載されている。しかしながら、この手法では添加物（有機電子アクセプター）が化学変化することの懸念、および、所望の結晶形への変換が困難である場合があるという課題があった。
【０００４】
また、特許文献２には、極性有機溶剤を含有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が記載されている。Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドなどを変換溶剤に使用することにより、変換溶剤分子が結晶内に取り込まれ、高い感度特性を有する結晶が得られることが記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【文献】特開２００１－４０２３７号公報
【文献】特開平７－３３１１０７号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
近年急速に進む電子写真プロセスの高速化に対して、電子写真感光体の電荷発生材料として用いるフタロシアニン顔料による高感度化を達成するべく様々な改善が試みられている。

しかしながら、本発明者らの検討によれば電子写真プロセスの高速化に伴い、新たに転写メモリが課題として生じることが分かった。

【０００７】

本発明における転写メモリとは以下に記載するようなメカニズムで発生していると考えている。

電子写真感光体に関わる電子写真プロセスは、主に帯電・露光・現像・転写の４つのプロセスからなり、近年のデジタル化に対応した電子写真装置の場合、反転現像系を採用するのが一般的である。反転現像では、電子写真感光体の露光した部分にトナーを現像するため、帯電とトナーが同極性となる。その結果、帯電と転写は逆極性となり、負帯電感光体を用いる場合、それと逆極の正帯電で転写を行う。そのため、負帯電とそれに続く露光によって発生した残留光キャリアが、転写時の正帯電により生じた正電界によって逆方向（電子は感光体表面方向、正孔は感光体支持体方向）に駆動される。その結果、電子と正孔がそれぞれ電荷発生層と電荷輸送層の界面付近および電荷発生層と下引き層の界面付近に蓄積し、消去されずに次の帯電を迎えると、充分な帯電電位が得られず画像上でカブリが発生することで転写メモリという課題が発生する。

【０００８】

したがって本発明の目的は、転写メモリの抑制と高感度化を高いレベルで両立する電子写真感光体、並びに、該電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

【０００９】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明にかかる電子写真感光体は、支持体と、下引き層と、電荷発生層と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層と、をこの順に有し、

該下引き層が、ポリアミド樹脂及び酸化チタン微粒子を含有し、

該下引き層の表面の、ＪＩＳ Ｂ０６０１：２００１における算術平均粗さＲａ、並びに、粗さ曲線要素の平均長さＲｓｍが下記式（Ａ）及び（Ｂ）を満たし、

Ｒａ≦５０ｎｍ　　式（Ａ）

０．１≦Ｒａ／Ｒｓｍ≦０．５　　式（Ｂ）

該電荷発生層がヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を含有し、

該ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料は、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折スペクトルにおけるブラッグ角度２θの７．４°±０．３°及び２８．２°±０．３°にピークを示す結晶型の結晶粒子を有し、かつ、小角Ｘ線散乱を用いて測定した該結晶粒子のサイズ分布において、２０ｎｍ以上５０ｎｍ以下の範囲にピークが存在し、該ピークの半値幅が５０ｎｍ以下であることを特徴とする。

【００１０】

また、本発明は、上記電子写真感光体と、帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選択される少なくとも１つの手段とを一体に支持し、電子写真装置の本体に着脱自在であるプロセスカートリッジである。

【００１１】

また、本発明は、上記電子写真感光体、並びに、帯電手段、露光手段、現像手段及び転写手段を有する電子写真装置である。

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、近年、電子写真感光体として求められる高感度及び、転写メモリ現象の抑制効果を高いレベルで両立することができる電子写真感光体、並びに、係る電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】実施例１で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料のＣｕＫα線を用いたＸ線回折スペクトルである。

【図２】本発明に関わる電子写真感光体の層構成の一例を示す図である。
【図３】本発明に関わる電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを備えた電子写真装置の概略構成の一例を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
以下、好適な実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。
本発明の電子写真感光体は、支持体と、下引き層と、電荷発生層と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層と、をこの順に有し、
該下引き層が、ポリアミド樹脂及び酸化チタン微粒子を含有し、
該下引き層の表面の、ＪＩＳ Ｂ０６０１：２００１における算術平均粗さＲａ、並びに、粗さ曲線要素の平均長さＲｓｍが下記式（Ａ）及び（Ｂ）を満たし、
Ｒａ≦５０ｎｍ　　式（Ａ）
０．１≦Ｒａ／Ｒｓｍ≦０．５　　式（Ｂ）
該電荷発生層がヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を含有し、
該ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料は、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折スペクトルにおけるブラッグ角度２θの７．４°±０．３°及び２８．２°±０．３°にピークを示す結晶型の結晶粒子を有し、かつ、小角Ｘ線散乱を用いて測定した該結晶粒子のサイズ分布において、２０ｎｍ以上５０ｎｍ以下の範囲にピークが存在し、該ピークの半値幅が５０ｎｍ以下であることを特徴とする。
【００１５】
係る電子写真感光体が、高感度化及び転写メモリ現象の抑制化を高いレベルで両立することができる理由について、本発明者らは、以下のように推測している。
電子写真感光体の長期使用において下引き層中に電荷が蓄積することを防ぐことを目的として、下引き層に酸化チタンなど金属酸化物粒子を含有させることが一般的に知られおり、その際、下引き層表面に酸化物粒子を含有させることに起因する表面粗さが発現する。
【００１６】
本発明においては、酸化チタン微粒子を含有させた下引き層表面の、ＪＩＳ Ｂ０６０１：２００１における算術平均粗さＲａ、並びに、粗さ曲線要素の平均長さＲｓｍが、Ｒａ≦５０ｎｍ（式（Ａ））及び０．１≦Ｒａ／Ｒｓｍ≦０．５（式（Ｂ））を満足することを一特徴とする。さらに本発明においては、電荷発生層に、小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶粒子のサイズ分布において、２０ｎｍ以上５０ｎｍ以下の範囲にピークが存在し、該ピークの半値幅が５０ｎｍ以下であるヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を用いることを一特徴とする。これらの特徴を有することで、下引き層表面の凹凸の凹部分のスケールとヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料粒子のスケールが近くなる。その結果、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料と下引き層表面の接触面積が増え、下引き層と電荷発生層間において電荷の注入効率が向上し、転写工程において正電荷の蓄積を抑制し、かつ次の帯電工程において充分な帯電電位が得られ、画像上でカブリが発生することなく転写メモリを抑制することができる。
【００１７】
Ｒａが５０ｎｍより大きい場合やＲａ／Ｒｓｍが０．１より小さいと、下引き層の凹部分のスケールがヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の結晶粒子のスケールよりも大きくなり、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料と下引き層表面の接触面積が減るため転写メモリの抑制効果が十分に得られない。また、Ｒａ／Ｒｓｍが０．５より大きいと下引き層の凹部分が深くなり、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が凹部分に入り込めなくなり、下引き層とヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の間に結着樹脂が入り込むことで、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料と下引き層表面の接触面積が減るため、転写メモリの抑制効果が十分に得られない。ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶粒子サイズ分布において、ピーク位置が５０ｎｍより大きい、もしくはピークの半値幅が５０ｎｍより大きいと、光利用効率が低下することで感度が低下し、さらに下引き層の凹部分とスケールが異なるヒドロキシガリウムフタロシアニ

ン顔料粒子が多くなるため転写メモリの抑制効果も十分に得られない。

【００１８】

［電子写真感光体］

本発明の電子写真感光体は、支持体、下引き層及び該下引き層上に形成された感光層を有する。図２は、電子写真感光体の層構成の一例を示す図である。図２中、１０１は支持体であり、１０２は下引き層であり、１０３は電荷発生層であり、１０４は電荷輸送層であり、１０５は感光層（積層型感光層）である。

【００１９】

以下、支持体および各層について説明する。

＜支持体＞

本発明において、支持体は、導電性を有する導電性支持体であることが好ましい。導電性支持体としては、例えば、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、金などの金属又は合金で形成される支持体や、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂、ガラスなどの絶縁性支持体上に、アルミニウム、クロム、銀、金などの金属の薄膜；酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛などの導電性材料の薄膜；銀ナノワイヤーを加えた導電性インクの薄膜を形成した支持体が挙げられる。

支持体の表面には、電気的特性の改善や干渉縞の抑制のため、陽極酸化などの電気化学的な処理や、湿式ホーニング処理、ブラスト処理、切削処理などを施してもよい。支持体の形状としては円筒状またはフィルム状などが挙げられる。

【００２０】

＜導電層＞

本発明において、支持体の上に，導電層を設けてもよい。導電層を設けることで、支持体表面のムラや欠陥の被覆、干渉縞の防止が可能となる。導電層の平均膜厚は５μｍ以上４０μｍ以下であることが好ましく、１０μｍ以上３０μｍ以下であることがより好ましい。

【００２１】

導電層は、導電性粒子と、結着樹脂を含有することが好ましい。導電性粒子としては、カーボンブラック、金属粒子および金属酸化物粒子などが挙げられる。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化ビスマスなどが挙げられる。金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などが挙げられる。これらの中でも、導電性粒子として、金属酸化物を用いることが好ましく、特に、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛を用いることがより好ましい。導電性粒子として金属酸化物を用いる場合、金属酸化物の表面をシランカップリング剤などで処理したり、金属酸化物にリンやアルミニウムなどの元素やその酸化物をドーピングしたりしてもよい。ドープする元素やその酸化物としては、リン、アルミニウム、ニオブ、タンタルなどが挙げられる。また、導電性粒子は、芯材粒子と、その粒子を被覆する被覆層とを有する積層構成としてもよい。芯材粒子としては、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛などが挙げられる。被覆層としては、酸化スズ、酸化チタンなどの金属酸化物が挙げられる。

【００２２】

また、導電性粒子として金属酸化物を用いる場合、その体積平均粒子径が、１ｎｍ以上５００ｎｍ以下であることが好ましく、３ｎｍ以上４００ｎｍ以下であることがより好ましい。

【００２３】

樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などが挙げられる。また、導電層は、シリコーンオイル、樹脂粒子、酸化チタンなどの隠蔽剤などを更に含有してもよい。

【００２４】

導電層の平均膜厚は、１μｍ以上５０μｍ以下であることが好ましく、３μｍ以上４０

μｍ以下であることが特に好ましい。導電層は、上記各材料及び溶剤を含有する導電層用塗布液を調製し、この塗膜を支持体上に形成し、乾燥させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、スルホキシド系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。導電層用塗布液中で導電性粒子を分散させるための分散方法としては、ペイントシェーカー、サンドミル、ボールミル、液衝突型高速分散機を用いた方法が挙げられる。

【００２５】

＜下引き層＞

支持体または導電層と電荷発生層との間に、下引き層が設けられる。下引き層は、ポリアミド樹脂と、酸化チタン微粒子を含有する。ポリアミド樹脂としては、アルコール系溶剤に可溶なポリアミド樹脂が好ましい。例えば、３元系（６－６６－６１０）共重合ポリアミド、４元系（６－６６－６１０－１２）共重合ポリアミド、Ｎ－メトキシメチル化ナイロン、重合脂肪酸系ポリアミド、重合脂肪酸系ポリアミドブロック共重合体、ジアミン成分を有する共重合ポリアミドなどが好ましく用いられる。

【００２６】

酸化チタン微粒子としては、電荷の蓄積の抑制という観点から、結晶構造がルチル型またはアナターゼ型であることが好ましく、光触媒活性の弱いルチル型であることがより好ましい。結晶構造がルチル型である場合、ルチル化率９０％以上であることが好ましい。酸化チタン微粒子の形状は球形であることが好ましく、その平均一次粒径（個数平均粒子径）は、電荷の蓄積の抑制と均一分散性という観点から、１０ｎｍ以上１２０ｎｍ以下であり、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることが好ましく、３０ｎｍ以上６０ｎｍ以下であることがより好ましい。酸化チタン微粒子は均一分散性という観点からシランカップリング剤などで処理をしてもよい。

【００２７】

本発明における下引き層は、上記ポリアミド樹脂や酸化チタン微粒子以外にも、電子写真感光体の下引き層の成膜性を高めたりする目的で、有機物粒子やレベリング剤などの添加剤を含有してもよい。但し、下引き層における添加剤の含有量は、下引き層の全質量に対して１０質量％以下であることが好ましい。

【００２８】

下引き層の平均膜厚は、０．３μｍ以上５μｍ以下であり、０．５μｍ以上３．０μｍ以下であることが好ましい。下引き層の膜厚が３．０μｍ以下になると電荷の蓄積の抑制効果がより高まる。下引き層の膜厚が０．３μｍより薄くなると局所的な帯電性能の低下によりリークがより発生しやすくなる。

【００２９】

下引き層は、上記の各材料及び溶剤を含有する下引き層用塗布液を調製し、この塗膜を支持体または導電層上に形成し、乾燥及び／又は硬化させることで形成することができる。下引き層用塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。下引き層用塗布液中で酸化チタン微粒子を分散させるための分散方法としては、超音波分散、ペイントシェーカー、サンドミル、ボールミル、液衝突型高速分散機を用いた方法が挙げられる。

【００３０】

＜電荷発生層＞

下引き層の直上には、電荷発生層が設けられる。本発明の電荷発生層は、電荷発生物質としての本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料、及び必要に応じて結着樹脂を溶剤に分散させて電荷発生層用塗布液を調製し、電荷発生層用塗布液の塗膜を下引き層上に形成し乾燥させることによって得られる。

電荷発生層用塗布液は、電荷発生物質だけを溶剤に加えて分散処理した後に結着樹脂を加えて調製してもよいし、電荷発生物質と結着樹脂を一緒に溶剤に加えて分散処理して調製してもよい。

上記分散の際には、サンドミルやボールミルなどのメディア型分散機や、液衝突型分散

機や超音波分散機などの分散機を用いることができる。

【００３１】

電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、ウレタン樹脂、アガロース樹脂、セルロース樹脂、カゼイン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、塩化ビニリデン樹脂、アクリロニトリル共重合体及びポリビニルベンザール樹脂などの樹脂（絶縁性樹脂）が挙げられる。また、ポリ－Ｎ－ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーを用いることもできる。また、結着樹脂は、１種のみを使用してもよく、混合又は共重合体として２種以上を併用してもよい。

【００３２】

電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、テトラリン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジオキサン、メチラール、テトラヒドロフラン、水、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、メトキシプロパノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。また、溶剤は、単独又は混合して１種又は２種以上用いることができる。

【００３３】

本発明の電荷発生層の平均膜厚は、０．１５μｍ以上であり、０．２μｍ以上であることが好ましい。

【００３４】

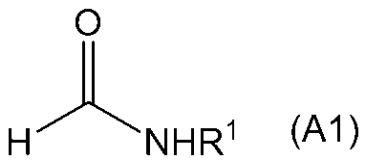
（ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料）

本発明において、電荷発生物質としては、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を含有する。これらは軸配位子や置換基を有してもよい。本発明において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料は、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折スペクトルにおけるブラッグ角度２θの７．４°±０．３°及び２８．２°±０．３°にピークを示す結晶型の結晶粒子を有し、小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶粒子のサイズ分布において２０ｎｍ以上５０ｎｍ以下の範囲にピークが存在し、そのピークの半値幅が５０ｎｍ以下であることを特徴とする。

【００３５】

更に、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が、下記式（Ａ１）で示されるアミド化合物をその粒子内に含有する結晶粒子を有することがより好ましい。式（Ａ１）で示されるアミド化合物としては、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ－プロピルホルムアミド、又は、Ｎ－ビニルホルムアミドが挙げられる。

【化１】



上記式（Ａ１）中、Ｒ^{1}は、メチル基、プロピル基、又はビニル基を示す。

【００３６】

また、前記結晶粒子内に含有される前記式（Ａ１）で示されるアミド化合物の含有量が、前記結晶粒子の含有量に対して、０．１質量％以上３．０質量％以下であることが好ましく、０．１質量％以上１．４質量％以下であることがより好ましい。アミド化合物の含

有量が０．１質量％以上３．０質量％以下であることにより、結晶粒子のサイズを適切な大きさで揃えることができる。式（Ａ１）で示されるアミド化合物を結晶粒子内に含有するヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料は、アシッドペースティング法により得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料、及び上記式（Ａ１）で示されるアミド化合物を湿式ミリング処理により結晶変換する工程により得られる。

【００３７】

ミリング処理において分散剤を用いる場合、その分散剤の量は、質量基準でヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の１０～５０倍が好ましい。また、用いられる溶剤としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、上記式（Ａ１）で示される化合物、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ－メチルプロピオアミドなどのアミド系溶剤、クロロホルムなどのハロゲン系溶剤、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶剤などが挙げられる。また、溶剤の使用量は、質量基準でヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の５～３０倍が好ましい。

【００３８】

また、本発明で用いる結晶型のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を結晶変換工程で得ようとする場合、溶媒として上記式（Ａ１）で示されるアミド化合物を用いると、結晶型の変換にかかる時間が長くなることを本発明者らは見出した。具体的には、溶媒としてＮ－メチルホルムアミドを用いた場合、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを用いた場合に比べて、結晶変換にかかる時間が数倍増加する。結晶変換に長い時間がかかることによって、結晶型の変換が終わるまでに結晶粒子のサイズをある程度小さくそろえる時間的猶予が生まれ、本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得やすくなる。

【００３９】

本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料が、上記式（Ａ１）で示されるアミド化合物を結晶粒子内に含有しているかどうかについて、得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を１Ｈ－ＮＭＲ測定のデータを解析することにより決定した。また、１Ｈ－ＮＭＲ測定の結果をデータ解析することにより、上記式（Ａ１）で示されるアミド化合物の結晶粒子中への含有量を決定した。

例えば、上記式（Ａ１）で示されるアミド化合物を溶解できる溶剤によるミリング処理、又はミリング後の洗浄工程を行った場合、得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を１Ｈ－ＮＭＲ測定する。１Ｈ－ＮＭＲ測定のデータにおける上記式（Ａ１）で示されるアミド化合物に由来するピークが検出された場合は、上記式（Ａ１）で示されるアミド化合物が結晶内に含有されていると判断することができる。

【００４０】

本発明のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を遠心分離処理によって得る場合、電荷発生層の全体積に対する電荷発生物質の体積の比率Ｐを制御するためには、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料と結着樹脂の混合用液において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料と結着樹脂の重量比を測定しなければならない。ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料と結着樹脂の混合用液における重量比は、１Ｈ－ＮＭＲ測定のデータを解析することにより決定した。例えば、フタロシアニン顔料としてヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を用い、結着樹脂としてポリビニルブチラールを用いた場合、１Ｈ－ＮＭＲ測定のデータにおけるヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料由来のピークとポリビニルブチラール由来のピークを比較することで、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料と結着樹脂の重量比を決定することができる。

【００４１】

本発明の電子写真感光体に含有されるヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の粉末Ｘ線回折測定、及び１Ｈ‐ＮＭＲ測定は、次の条件で行ったものである。

（粉末Ｘ線回折測定）

使用測定機：理学電気（株）製、Ｘ線回折装置ＲＩＮＴ－ＴＴＲＩＩ

Ｘ線管球：Ｃｕ

Ｘ線波長：Ｋα１

管電圧：５０ＫＶ
管電流：３００ｍＡ
スキャン方法：２θスキャン
スキャン速度：４．０°／ｍｉｎ
サンプリング間隔：０．０２°
スタート角度（２θ）：５．０°
ストップ角度（２θ）：３５．０°
ゴニオメータ：ローター水平ゴニオメータ（ＴＴＲ－２）
アタッチメント：キャピラリ回転試料台
フィルター：なし
検出器：シンチレーションカウンター
インシデントモノクロ：使用する
スリット：可変スリット（平行ビーム法）
カウンターモノクロメータ：不使用
発散スリット：開放
発散縦制限スリット：１０．００ｍｍ
散乱スリット：開放
受光スリット：開放
（１Ｈ－ＮＭＲ測定）
使用測定器：ＢＲＵＫＥＲ製、ＡＶＡＮＣＥIII　５００
溶媒：重硫酸（Ｄ２ＳＯ４）
積算回数：２，０００

【００４２】
＜電荷輸送層＞
電荷輸送層は、電荷輸送物質と、樹脂と、を含有することが好ましい。

【００４３】
電荷輸送物質としては、例えば、多環芳香族化合物、複素環化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、エナミン化合物、ベンジジン化合物、トリアリールアミン化合物や、これらの物質から誘導される基を有する樹脂などが挙げられる。これらの中でも、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物が好ましい。
電荷輸送層中の電荷輸送物質の含有量は、電荷輸送層の全質量に対して、２５質量％以上７０質量％以下であることが好ましく、３０質量％以上５５質量％以下であることがより好ましい。

【００４４】
樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂などが挙げられる。これらの中でも、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂が好ましい。ポリエステル樹脂としては、特にポリアリレート樹脂が好ましい。
電荷輸送物質と樹脂との含有量比（質量比）は、４：１０～２０：１０が好ましく、５：１０～１２：１０がより好ましい。

【００４５】
また、電荷輸送層は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、レベリング剤、滑り性付与剤、耐摩耗性向上剤などの添加剤を含有してもよい。具体的には、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、硫黄化合物、リン化合物、ベンゾフェノン化合物、シロキサン変性樹脂、シリコーンオイル、フッ素樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、ポリエチレン樹脂粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、窒化ホウ素粒子などが挙げられる。

【００４６】
電荷輸送層の平均膜厚は、５μｍ以上５０μｍ以下であることが好ましく、８μｍ以上４０μｍ以下であることがより好ましく、１０μｍ以上３０μｍ以下であることが特に好ましい。

【００４７】

電荷輸送層は、上記各材料及び溶剤を含有する電荷輸送層用塗布液を調製し、この塗膜を電荷発生層の上に形成し、乾燥させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。これらの溶剤の中でも、エーテル系溶剤または芳香族炭化水素系溶剤が好ましい。

【００４８】

＜保護層＞

本発明において、感光層の上に、保護層を設けてもよい。保護層を設けることで、耐久性を向上することができる。

保護層は、導電性粒子及び／又は電荷輸送物質と、樹脂とを含有することが好ましい。

導電性粒子としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物の粒子が挙げられる。

電荷輸送物質としては、多環芳香族化合物、複素環化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、エナミン化合物、ベンジジン化合物、トリアリールアミン化合物や、これらの物質から誘導される基を有する樹脂などが挙げられる。これらの中でも、トリアリールアミン化合物、ベンジジン化合物が好ましい。

樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。中でも、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂が好ましい。

【００４９】

また、保護層は、重合性官能基を有するモノマーを含有する組成物を重合することで硬化膜として形成してもよい。その際の反応としては、熱重合反応、光重合反応、放射線重合反応などが挙げられる。重合性官能基を有するモノマーが有する重合性官能基としては、アクリル基、メタクリル基などが挙げられる。重合性官能基を有するモノマーとして、電荷輸送能を有する材料を用いてもよい。

【００５０】

保護層は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、レベリング剤、滑り性付与剤、耐摩耗性向上剤、などの添加剤を含有してもよい。具体的には、ヒンダードフェノール化合物、ヒンダードアミン化合物、硫黄化合物、リン化合物、ベンゾフェノン化合物、シロキサン変性樹脂、シリコーンオイル、フッ素樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子、ポリエチレン樹脂粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、窒化ホウ素粒子などが挙げられる。

【００５１】

保護層の平均膜厚は、０．５μｍ以上１０μｍ以下であることが好ましく、１μｍ以上７μｍ以下であることが好ましい。

【００５２】

保護層は、上記の各材料及び溶剤を含有する保護層用塗布液を調製し、この塗膜を感光層の上に形成し、乾燥及び／又は硬化させることで形成することができる。塗布液に用いる溶剤としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、スルホキシド系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。

【００５３】

［プロセスカートリッジ及び電子写真装置］

図３に、電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成の一例を示す。図３において、１は円筒状（ドラム状）の電子写真感光体であり、軸２を中心に矢印方向に所定の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。

【００５４】

電子写真感光体１の表面は、回転過程において、帯電手段３により、正又は負の所定電位に帯電される。次いで、帯電された電子写真感光体１の表面には、露光手段（不図示）から露光光４が照射され、目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。像露光光４は、例えば、スリット露光やレーザビーム走査露光などの露光手段から出力される、目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強度変調された光である。

【００５５】
電子写真感光体１の表面に形成された静電潜像は、現像手段５内に収容されたトナーで現像（正規現像又は反転現像）され、電子写真感光体１の表面にはトナー像が形成される。電子写真感光体１の表面に形成されたトナー像は、転写手段６により、転写材７に転写されていく。このとき、転写手段６には、バイアス電源（不図示）からトナーの保有電荷とは逆極性のバイアス電圧が印加される。また、転写材７が紙である場合、転写材７は給紙部（不図示）から取り出されて、電子写真感光体１と転写手段６との間に電子写真感光体１の回転と同期して給送される。
【００５６】
電子写真感光体１からトナー像が転写された転写材７は、電子写真感光体１の表面から分離された後、定着手段８へ搬送されて、トナー像の定着処理を受けることにより、画像形成物（プリント、コピー）として電子写真装置の外へプリントアウトされる。転写材７にトナー像を転写した後の電子写真感光体１の表面は、クリーニング手段９により、トナー（転写残りトナー）などの付着物の除去を受けて清浄される。近年開発されているクリーナレスシステムにより、転写残りトナーを直接、現像器などで除去することもできる。更に、電子写真感光体１の表面は、前露光手段（不図示）からの前露光光１０により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。尚、帯電手段３が帯電ローラなどを用いた接触帯電手段である場合は、前露光手段は必ずしも必要ではない。本発明においては、上述の電子写真感光体１、帯電手段３、現像手段５及びクリーニング手段９などの構成要素のうち、複数の構成要素を容器に納めて一体に支持してプロセスカートリッジを形成する。このプロセスカートリッジを電子写真装置本体に対して着脱自在に構成することができる。例えば、帯電手段３、現像手段５及びクリーニング手段９から選択される少なくとも１つを電子写真感光体１とともに一体に支持してカートリッジ化する。電子写真装置本体のレールなどの案内手段１２を用いて電子写真装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ１１とすることができる。露光光４は、電子写真装置が複写機やプリンタである場合には、原稿からの反射光や透過光であってもよい。又は、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザビームの走査、ＬＥＤアレイの駆動もしくは液晶シャッターアレイの駆動などにより放射される光であってもよい。
【００５７】
本発明の電子写真感光体１は、レーザビームプリンタ、ＣＲＴプリンタ、ＬＥＤプリンタ、ＦＡＸ、液晶プリンタ及びレーザー製版などの電子写真応用分野にも幅広く適用することができる。
【実施例】
【００５８】
以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。尚、以下の実施例の記載において、「部」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。
【００５９】
実施例及び比較例の電子写真感光体の各層の膜厚は、電荷発生層を除き、渦電流式膜厚計（Ｆｉｓｃｈｅｒｓｃｏｐｅ、フィッシャーインスツルメント製）を用いる方法、又は、単位面積当たりの質量から比重換算する方法で求めた。電荷発生層の膜厚は、感光体の表面に分光濃度計（商品名：Ｘ－Ｒｉｔｅ５０４／５０８、Ｘ－Ｒｉｔｅ製）を押し当てて測定したマクベス濃度値と断面ＳＥＭ画像観察による膜厚測定値から予め取得した校正曲線を用いて、感光体のマクベス濃度値を換算することで測定した。
【００６０】
［下引き層用塗布液１の調製例］
ルチル型酸化チタン微粒子（平均一次粒径：５０ｎｍ、テイカ製）１００部をトルエン５００部と攪拌混合し、メチルジメトキシシラン（東芝シリコーン社製「ＴＳＬ８１１７」）３．０部を添加し、８時間攪拌した。その後、トルエンを減圧蒸留にて留去し、３時間１２０℃で乾燥させることによって、メチルジメトキシシランで表面処理済みのルチル

型酸化チタン微粒子を得た。
前記メチルジメトキシシランで表面処理済みのルチル型酸化チタン微粒子１８部、Ｎ－メトキシメチル化ナイロン（商品名：トレジンＥＦ－３０Ｔ、ナガセケムテックス製）４．５部、共重合ナイロン樹脂（商品名：アミランＣＭ８０００、東レ製）１．５部を、メタノール９０部と１－ブタノール６０部の混合溶剤に加えて分散液を調製した。この分散液を、直径１．０mmのガラスビーズを用いて縦型サンドミルにて６時間分散処理を行った。こうしてサンドミル分散処理を行った液に、その後さらに超音波分散機（ＵＴ－２０５、シャープ製）にて１時間分散処理を行うことにより下引き層用塗布液１を調製した。該超音波分散機の出力は１００％とした。また、このミリング処理においてガラスビーズ等のメディアは用いなかった。

【００６１】
［下引き層用塗布液２の調製例］
下引き層用塗布液１の調製例において、サンドミル分散処理時間を４時間に変更した以外は、下引き層用塗布液１と同様にして、下引き層用塗布液２を調製した。

【００６２】
［下引き層用塗布液３の調製例］
ルチル型酸化チタン微粒子（平均一次粒径：１５ｎｍ、テイカ製）１００部をトルエン５００部と撹拌混合し、メチルジメトキシシラン（東芝シリコーン社製「ＴＳＬ８１１７」）９．６部を添加し、８時間撹拌した。その後、トルエンを減圧蒸留にて留去し、３時間１２０℃で乾燥させることによって、メチルジメトキシシランで表面処理済みのルチル型酸化チタン微粒子を得た。
前記メチルジメトキシシランで表面処理済みのルチル型酸化チタン微粒子６部、Ｎ－メトキシメチル化ナイロン（商品名：トレジンＥＦ－３０Ｔ、ナガセケムテックス製）４．５部、共重合ナイロン樹脂（商品名：アミランＣＭ８０００、東レ製）１．５部を、メタノール９０部と１－ブタノール６０部の混合溶剤に加えて分散液を調製した。この分散液を、直径１．０mmのガラスビーズを用いて縦型サンドミルにて６時間分散処理を行った。こうしてサンドミル分散処理を行った液に、その後さらに超音波分散機（ＵＴ－２０５、シャープ製）にて１時間分散処理を行うことにより下引き層用塗布液３を調製した。該超音波分散機の出力は１００％とした。また、このミリング処理においてガラスビーズ等のメディアは用いなかった。

【００６３】
［下引き層用塗布液４の調製例］
下引き層用塗布液３の調製例において、サンドミル分散処理時間を４時間に変更した以外は、下引き層用塗布液３と同様にして、下引き層用塗布液４を調製した。

【００６４】
［下引き層用塗布液５の調製例］
ルチル型酸化チタン微粒子（平均一次粒径：３５ｎｍ、テイカ製）１００部をトルエン５００部と撹拌混合し、メチルジメトキシシラン（東芝シリコーン社製「ＴＳＬ８１１７」）４．３２部を添加し、８時間撹拌した。その後、トルエンを減圧蒸留にて留去し、３時間１２０℃で乾燥させることによって、メチルジメトキシシランで表面処理済みのルチル型酸化チタン微粒子を得た。
前記メチルジメトキシシランで表面処理済みのルチル型酸化チタン微粒子１２部、Ｎ－メトキシメチル化ナイロン（商品名：トレジンＥＦ－３０Ｔ、ナガセケムテックス製）４．５部、共重合ナイロン樹脂（商品名：アミランＣＭ８０００、東レ製）１．５部を、メタノール９０部と１－ブタノール６０部の混合溶剤に加えて分散液を調製した。この分散液を、直径１．０mmのガラスビーズを用いて縦型サンドミルにて６時間分散処理を行った。こうしてサンドミル分散処理を行った液に、その後さらに超音波分散機（ＵＴ－２０５、シャープ製）にて１時間分散処理を行うことにより下引き層用塗布液５を調製した。該超音波分散機の出力は１００％とした。また、このミリング処理においてガラスビーズ等のメディアは用いなかった。

【００６５】
［下引き層用塗布液６の調製例］
下引き層用塗布液５の調製例において、サンドミル分散処理時間を４時間に変更した以外は、下引き層用塗布液５と同様にして、下引き層用塗布液６を調製した。
【００６６】
［下引き層用塗布液７の調製例］
ルチル型酸化チタン微粒子（平均一次粒径：８０ｎｍ、テイカ製）１００部をトルエン５００部と撹拌混合し、メチルジメトキシシラン（東芝シリコーン社製「ＴＳＬ８１１７」）１．８部を添加し、８時間撹拌した。その後、トルエンを減圧蒸留にて留去し、３時間１２０℃で乾燥させることによって、メチルジメトキシシランで表面処理済みのルチル型酸化チタン微粒子を得た。
前記メチルジメトキシシランで表面処理済みのルチル型酸化チタン微粒子１８部、Ｎ－メトキシメチル化ナイロン（商品名：トレジンＥＦ－３０Ｔ、ナガセケムテックス製）４．５部、共重合ナイロン樹脂（商品名：アミランＣＭ８０００、東レ製）１．５部を、メタノール９０部と１－ブタノール６０部の混合溶剤に加えて分散液を調製した。この分散液を、直径１．０mmのガラスビーズを用いて縦型サンドミルにて６時間分散処理を行った。こうしてサンドミル分散処理を行った液に、その後さらに超音波分散機（ＵＴ－２０５、シャープ製）にて１時間分散処理を行うことにより下引き層用塗布液７を調製した。該超音波分散機の出力は１００％とした。また、このミリング処理においてガラスビーズ等のメディアは用いなかった。
【００６７】
［下引き層用塗布液８の調製例］
下引き層用塗布液７の調製例において、サンドミル分散処理時間を４時間に変更した以外は、下引き層用塗布液７と同様にして、下引き層用塗布液８を調製した。
【００６８】
［下引き層用塗布液９の調製例］
ルチル型酸化チタン微粒子（平均一次粒径：１２０ｎｍ、テイカ製）１００部をトルエン５００部と撹拌混合し、メチルジメトキシシラン（東芝シリコーン社製「ＴＳＬ８１１７」）１．８部を添加し、８時間撹拌した。その後、トルエンを減圧蒸留にて留去し、３時間１２０℃で乾燥させることによって、メチルジメトキシシランで表面処理済みのルチル型酸化チタン微粒子を得た。
前記メチルジメトキシシランで表面処理済みのルチル型酸化チタン微粒子１８部、Ｎ－メトキシメチル化ナイロン（商品名：トレジンＥＦ－３０Ｔ、ナガセケムテックス製）４．５部、共重合ナイロン樹脂（商品名：アミランＣＭ８０００、東レ製）１．５部を、メタノール９０部と１－ブタノール６０部の混合溶剤に加えて分散液を調製した。この分散液を、直径１．０mmのガラスビーズを用いて縦型サンドミルにて６時間分散処理を行った。こうしてサンドミル分散処理を行った液に、その後さらに超音波分散機（ＵＴ－２０５、シャープ製）にて１時間分散処理を行うことにより下引き層用塗布液９を調製した。該超音波分散機の出力は１００％とした。また、このミリング処理においてガラスビーズ等のメディアは用いなかった。
【００６９】
［下引き層用塗布液１０の調製例］
下引き層用塗布液１の調製例において、メチルジメトキシランをビニルトリメトキシシラン（商品名：ＫＢＭ－１００３、信越化学製）に変更した以外は、下引き層用塗布液１と同様にして、下引き層用塗布液１０を調製した。
【００７０】
［下引き層用塗布液１１の調製例］
下引き層用塗布液１０の調製例において、サンドミル分散処理時間を４時間に変更した以外は、下引き層用塗布液１０と同様にして、下引き層用塗布液１１を調製した。
【００７１】

［下引き層用塗布液１２の調製例］
ルチル型酸化チタン微粒子（平均一次粒径：５０ｎｍ、テイカ製）１８部、Ｎ－メトキシメチル化ナイロン（商品名：トレジンＥＦ－３０Ｔ、ナガセケムテックス製）４．５部、共重合ナイロン樹脂（商品名：アミランＣＭ８０００、東レ製）１．５部を、メタノール９０部と１－ブタノール６０部の混合溶剤に加えて分散液を調製した。この分散液を、直径１．０ｍｍのガラスビーズを用いて縦型サンドミルにて６時間分散処理を行った。こうしてサンドミル分散処理を行った液に、その後さらに超音波分散機（ＵＴ－２０５、シャープ製）にて１時間分散処理を行うことにより下引き層用塗布液１２を調製した。該超音波分散機の出力は１００％とした。また、このミリング処理においてガラスビーズ等のメディアは用いなかった。

【００７２】
［下引き層用塗布液１３の調製例］
下引き層用塗布液３の調製例において超音波分散を実施しなかったこと以外は、下引き層用塗布液３と同様にして、下引き層用塗布液１３を調製した。

【００７３】
［下引き層用塗布液１４の調製例］
下引き層用塗布液３の調製例において、サンドミル分散処理時間を１５時間に変更した以外は、下引き層用塗布液３と同様にして、下引き層用塗布液１４を調製した。

【００７４】
［下引き層用塗布液１５の調製例］
下引き層用塗布液５の調製例において超音波分散を実施しなかったこと以外は、下引き層用塗布液５と同様にして、下引き層用塗布液１５を調製した。

【００７５】
［下引き層用塗布液１６の調製例］
下引き層用塗布液７の調製例において超音波分散を実施しなかったこと以外は、下引き層用塗布液７と同様にして、下引き層用塗布液１６を調製した。

【００７６】
［下引き層用塗布液１７の調製例］
下引き層用塗布液７の調製例において、サンドミル分散処理時間を１５時間に変更した以外は、下引き層用塗布液７と同様にして、下引き層用塗布液１７を調製した。

【００７７】
［フタロシアニン顔料の合成］
［合成例１］
窒素フローの雰囲気下、オルトフタロニトリル５．４６部及びα－クロロナフタレン４５部を反応釜に投入した後、加熱し、温度３０℃まで昇温させ、この温度を維持した。次に、この温度（３０℃）で三塩化ガリウム３．７５部を投入した。投入時の混合液の水分濃度は１５０ｐｐｍであった。その後、温度２００℃まで昇温させた。次に、窒素フローの雰囲気下、温度２００℃で４．５時間反応させた後、冷却し、温度１５０℃に達したときに生成物を濾過した。得られた濾過物をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを用いて温度１４０℃で２時間分散洗浄した後、濾過した。得られた濾過物をメタノールで洗浄した後、乾燥させ、クロロガリウムフタロシアニン顔料を収率７１％で得た。

【００７８】
［合成例２］
前記合成例１で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料４．６５部を、温度１０℃で濃硫酸１３９．５部に溶解させ、撹拌下、氷水６２０部中に滴下して再析出させて、フィルタープレスを用いて減圧濾過した。このときにフィルターとして、Ｎｏ．５Ｃ（アドバンテック社製）を用いた。得られたウエットケーキ（濾過物）を２％アンモニア水で３０分間分散洗浄した後、フィルタープレスを用いて濾過した。次いで、得られたウエットケーキ（濾過物）をイオン交換水で分散洗浄した後、フィルタープレスを用いた濾過を３回繰り返した。最後にフリーズドライ（凍結乾燥）を行い、固形分２３％のヒドロキシガ

リウムフタロシアニン顔料（含水ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料）を収率９７％で得た。

【００７９】

［合成例３］

前記合成例２で得られた含水ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料６．６ｋｇをハイパー・ドライ乾燥機（商品名：ＨＤ－０６Ｒ、周波数（発振周波数）：２４５５ＭＨｚ±１５ＭＨｚ、日本バイオコン製）を用いて以下のように乾燥させた。

上記ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を、専用円形プラスチックトレイにフィルタープレスから取り出したままの固まりの状態（含水ケーキ厚４ｃｍ以下）で載せ、遠赤外線はオフ、乾燥機の内壁の温度は５０℃になるように設定した。そして、マイクロ波照射時は真空ポンプとリークバルブを調整し、真空度を４．０～１０．０ｋＰａに調整した。

先ず、第１工程として、４．８ｋＷのマイクロ波をヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料に５０分間照射し、次に、マイクロ波を一旦オフにしてリークバルブを一旦閉じて２ｋＰａ以下の高真空にした。この時点でのヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の固形分は８８％であった。第２工程として、リークバルブを調整し、真空度（乾燥機内の圧力）を上記設定値内（４．０～１０．０ｋＰａ）に調整した。その後、１．２ｋＷのマイクロ波をヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料に５分間照射し、また、マイクロ波を一旦オフにしてリークバルブを一旦閉じて２ｋＰａ以下の高真空にした。この第２工程を更に１回繰り返した（計２回）。この時点でのヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の固形分は９８％であった。更に第３工程として、第２工程でのマイクロ波の出力を１．２ｋＷから０．８ｋＷに変更した以外は第２工程と同様にしてマイクロ波照射を行った。この第３工程を更に１回繰り返した（計２回）。更に第４工程として、リークバルブを調整し、真空度（乾燥機内の圧力）を上記設定値内（４．０～１０．０ｋＰａ）に復圧した。その後、０．４ｋＷのマイクロ波をヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料に３分間照射し、また、マイクロ波を一旦オフにしてリークバルブを一旦閉じて２ｋＰａ以下の高真空にした。この第４工程を更に７回繰り返した（計８回）。以上、合計３時間で、含水率１％以下のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料（結晶）を１．５２ｋｇ得た。

【００８０】

［合成例４］

窒素フローの雰囲気下、α－クロロナフタレン１００ｍＬに、三塩化ガリウム１０ｇ及びオルトフタロニトリル２９．１ｇを加え、温度２００℃で２４時間反応させた後、生成物を濾過した。得られたウエットケーキをＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを用いて温度１５０℃で３０分間加熱撹拌した後、濾過した。得られた濾過物をメタノールで洗浄した後、乾燥させ、クロロガリウムフタロシアニン顔料を収率８３％で得た。

上記の方法で得られたクロロガリウムフタロシアニン顔料２部を、濃硫酸５０部に溶解させ、２時間撹拌した後、氷冷しておいた蒸留水１７０ｍＬ及び濃アンモニア水６６ｍＬの混合溶液に滴下して、再析出させた。これを蒸留水で十分に洗浄し、乾燥して、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料１．８部を得た。

【００８１】

［電荷発生層用塗布液１の調製例］

合成例３で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料１部、Ｎ－メチルホルムアミド（製品コード：Ｆ００５９、東京化成工業製）９部、直径０．９ｍｍのガラスビーズ１５部を冷却水温度１８℃下で７０時間、サンドミル（Ｋ－８００、五十嵐機械製造（現アイメックス）製、ディスク径７０ｍｍ、ディスク枚数５枚）を用いてミリング処理した。この際、ディスクが１分間に４００回転する条件で行った。こうして処理した液にＮ－メチルホルムアミドを３０部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をテトラヒドロフランで十分に洗浄した。そして、洗浄された濾取物を真空乾燥させて、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を０．４５部得た。

得られた顔料はＣｕＫα線を用いたＸ線回折スペクトル（図１）において、ブラッグ角度２θの７．５°±０．２°、９．９°±０．２°、１６．２°±０．２°、１８．６°

±０．２°、２５．２°±０．２°及び２８．３°±０．２°にピークを有する。また、１Ｈ－ＮＭＲ測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式（Ａ１）で示されるアミド化合物（Ｎ－メチルホルムアミド）の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して１．５質量％であった。

続いて、ミリング処理で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料２５部、ポリビニルブチラール（商品名：エスレックＢＸ－１、積水化学工業製）５部、シクロヘキサノン１９０部を遠心分離用容器に入れ、設定温度１８℃下で３０分間、高速冷却遠心機（商品名：ｈｉｍａｃ　ＣＲ２２Ｇ、日立工機社製）を用いて遠心分離処理した。この際、ローターとして商品名：Ｒ１４Ａ（日立工機社製）を用い、加速減速は最短時間、１分間に１，８００回転する条件で行った。この遠心分離後の上澄み液を速やかに別の遠心分離用容器に収集した。こうして得た溶液を、１分間に８，０００回転する条件にしたこと以外は上記と同様にして再び遠心分離処理し、遠心分離後の上澄み液を除いて残った溶液を速やかに別のサンプルびんに収集した。こうして得た溶液のヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料とポリビニルブチラールの重量比を、１Ｈ－ＮＭＲ測定によって求めた。また、得た溶液の固形分を、１５０℃に設定した乾燥機による３０分間の乾燥を行い、乾燥前後の重量差を測定する方法で求めた。

続いて、前記遠心分離処理で得られた溶液に対し、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料とポリビニルブチラールとシクロヘキサノンの重量比が２０：１０：１９０となるようにポリビニルブチラール（商品名：エスレックＢＸ－１、積水化学工業製）及びシクロヘキサノンを加えた。この溶液２２０部、直径０．９mmのガラスビーズ４８２部を冷却水温度１８℃下で４時間、サンドミル（Ｋ－８００、五十嵐機械製造（現アイメックス）製、ディスク径７０mm、ディスク枚数５枚）を用いて分散処理した。この際、ディスクが１分間に１，８００回転する条件で行った。この分散液にシクロヘキサノン４４４部及び酢酸エチル６３４部を加えることによって、電荷発生層用塗布液１を調製した。

【００８２】

本発明におけるヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料の小角Ｘ線散乱による測定は以下の手順に従って評価した。

調製した電荷発生層塗布液１に対してシクロヘキサノンを追加し、電荷発生材料の濃度が１ｗｔ.％になるまで希釈し、測定試料とした。

リガク製の多目的X線回折装置ＳｍａｒｔＬａｂを用い、小角Ｘ線散乱測定（X線の波長：０．１５４ｎｍ）をして求めた。

測定で得られた散乱プロファイルを、粒径解析ソフトウェアＮＡＮＯ－Ｓｏｌｖｅｒを用いて解析し、粒度分布を得た。なお、粒子形状は球を仮定した。

測定の結果、表１に示すように、得られた顔料は小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶子のサイズ分布において３２ｎｍの位置にピークが存在し、ピークの半値幅は３８ｎｍであった。

【００８３】

［電荷発生層用塗布液２の調製例］

電荷発生層用塗布液１の調製例において、サンドミルで７０時間のミリング処理を１０時間に変更したこと以外は、電荷発生層用塗布液１と同様にして、電荷発生層用塗布液２を調製した。

遠心分離処理前までに得られた顔料はＣｕＫα線を用いたＸ線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度２θの７．５°±０．２°、９．９°±０．２°、１６．２°±０．２°、１８．６°±０．２°、２５．２°±０．２°及び２８．３°±０．２°にピークを有する。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式（Ａ１）で示されるアミド化合物（Ｎ－メチルホルムアミド）の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して２．７質量％であった。

また、表１に示すように、得られた顔料は小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶子のサイズ分布において４５ｎｍの位置にピークが存在し、ピークの半値幅は４４ｎｍであった。

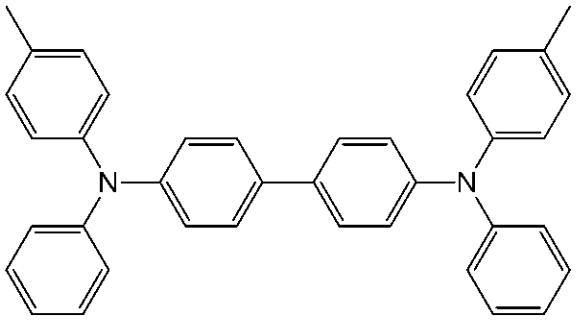
【００８４】

［電荷発生層用塗布液３の調製例］
電荷発生層用塗布液１の調製例において、サンドミルで７０時間のミリング処理を３０時間に変更したこと以外は、電荷発生層用塗布液１と同様にして、電荷発生層用塗布液３を調製した。
遠心分離処理前までに得られた顔料はＣｕＫα線を用いたＸ線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度２θの７．５°±０．２°、９．９°±０．２°、１６．２°±０．２°、１８．６°±０．２°、２５．２°±０．２°及び２８．３°±０．２°にピークを有する。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式（Ａ１）で示されるアミド化合物（Ｎ－メチルホルムアミド）の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して２．０質量％であった。
また、表１に示すように、得られた顔料は小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶子のサイズ分布において３８ｎｍの位置にピークが存在し、ピークの半値幅は４１ｎｍであった。
【００８５】
［電荷発生層用塗布液４の調製例］
電荷発生層用塗布液１の調製例において、サンドミルで７０時間のミリング処理を１００時間に変更したこと以外は、電荷発生層用塗布液１と同様にして、電荷発生層用塗布液４を調製した。
遠心分離処理前までに得られた顔料はＣｕＫα線を用いたＸ線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度２θの７．５°±０．２°、９．９°±０．２°、１６．２°±０．２°、１８．６°±０．２°、２５．２°±０．２°及び２８．３°±０．２°にピークを有する。また、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式（Ａ１）で示されるアミド化合物（Ｎ－メチルホルムアミド）の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して１．０質量％であった。
また、表１に示すように、得られた顔料は小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶子のサイズ分布において３０ｎｍの位置にピークが存在し、ピークの半値幅は３５ｎｍであった。
【００８６】
［電荷発生層用塗布液５の調製例］
電荷発生層用塗布液１の調製例において、ミリング処理で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を以下のように変更したこと以外は、電荷発生層用塗布液１と同様にして、電荷発生層用塗布液５を調製した。
合成例３で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料１部、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（製品コード：Ｄ０７２２、東京化成工業製）９部、直径０．９ｍｍのガラスビーズ１５部を冷却水温度１８℃下で３０時間、サンドミル（Ｋ－８００、五十嵐機械製造（現アイメックス）製、ディスク径７０ｍｍ、ディスク枚数５枚）を用いてミリング処理した。この際、ディスクが１分間に６００回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター（品番：Ｎ－ＮＯ．１２５Ｔ、孔径：１３３μｍ、ＮＢＣメッシュテック製）で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液にＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを３０部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物をテトラヒドロフランで十分に洗浄した。そして、洗浄された濾取物を真空乾燥させて、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を０．４５部得た。
遠心分離処理前までに得られた顔料はＣｕＫα線を用いたＸ線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度２θの７．５°±０．２°、９．９°±０．２°、１６．２°±０．２°、１８．６°±０．２°、２５．２°±０．２°及び２８．３°±０．２°にピークを有する。
また、表１に示すように、得られた顔料は小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶子のサイズ分布において４５ｎｍの位置にピークが存在し、ピークの半値幅は４７ｎｍであった。
【００８７】
［電荷発生層用塗布液６の調製例］
電荷発生層用塗布液５の調製例において、サンドミルで３０時間のミリング処理を５０時間に変更したこと以外は、電荷発生層用塗布液５と同様にして、電荷発生層用塗布液６

を調製した。
遠心分離処理前までに得られた顔料はＣｕＫα線を用いたＸ線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度２θの７．５°±０．２°、９．９°±０．２°、１６．２°±０．２°、１８．６°±０．２°、２５．２°±０．２°及び２８．３°±０．２°にピークを有する。
また、表１に示すように、得られた顔料は小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶子のサイズ分布において４１ｎｍの位置にピークが存在し、ピークの半値幅は４６ｎｍであった。
【００８８】
［電荷発生層用塗布液７の調製例］
電荷発生層用塗布液２において、遠心分離処理を行わなかったこと以外は、電荷発生層用塗布液２と同様にして、電荷発生層用塗布液７を調製した。得られた顔料の、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により見積もられたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶粒子内における上記式（Ａ１）で示されるアミド化合物（Ｎ－メチルホルムアミド）の含有量は、ヒドロキシガリウムフタロシアニンの含有量に対して２．７質量％であった。
また、表１に示すように、得られた顔料は小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶子のサイズ分布において４３ｎｍの位置にピークが存在し、ピークの半値幅は５５ｎｍであった。
【００８９】
［電荷発生層用塗布液８の調製例］
電荷発生層用塗布液５の調製例において、サンドミルで３０時間のミリング処理を１０時間に変更したこと以外は、電荷発生層用塗布液５と同様にして、電荷発生層用塗布液８を調製した。
遠心分離処理前までに得られた顔料はＣｕＫα線を用いたＸ線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度２θの７．５°±０．２°、９．９°±０．２°、１６．２°±０．２°、１８．６°±０．２°、２５．２°±０．２°及び２８．３°±０．２°にピークを有する。
また、表１に示すように、得られた顔料は小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶子のサイズ分布において５５ｎｍの位置にピークが存在し、ピークの半値幅は４８ｎｍであった。
【００９０】
［電荷発生層用塗布液９の調製例］
電荷発生層用塗布液５において、遠心分離処理を行わなかったこと以外は、電荷発生層用塗布液５と同様にして、電荷発生層用塗布液９を調製した。
表１に示すように、得られた顔料は小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶子のサイズ分布において５３ｎｍの位置にピークが存在し、ピークの半値幅は６０ｎｍであった。
【００９１】
［電荷発生層用塗布液１０の調製例］
電荷発生層用塗布液１の調製例において、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を得る工程を以下のように変更したこと以外は、電荷発生層用塗布液１と同様にして、電荷発生層用塗布液９を調製した。合成例４で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料０．５部、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（製品コード：Ｄ０７２２、東京化成工業製）７．５部、直径０．９ｍｍのガラスビーズ２９部を温度２５℃下で２４時間、ボールミルでミリング処理した。この際、容器は規格びん（製品名：ＰＳ－６、柏洋硝子製）を用い、容器が１分間に６０回転する条件で行った。こうして処理した液をフィルター（品番：Ｎ－ＮＯ．１２５Ｔ、孔径：１３３μｍ、ＮＢＣメッシュテック製）で濾過してガラスビーズを取り除いた。この液にＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを３０部添加した後、濾過し、濾過器上の濾取物を酢酸ｎ－ブチルで十分に洗浄した。そして、洗浄された濾取物を真空乾燥させて、ヒドロキシガリウムフタロシアニン顔料を０．４５部得た。
表１に示すように、得られた顔料の小角Ｘ線散乱を用いて測定した結晶子のサイズ分布において６０ｎｍの位置にピークが存在し、ピークの半値幅は５９ｎｍであった。
【００９２】
［実施例１］

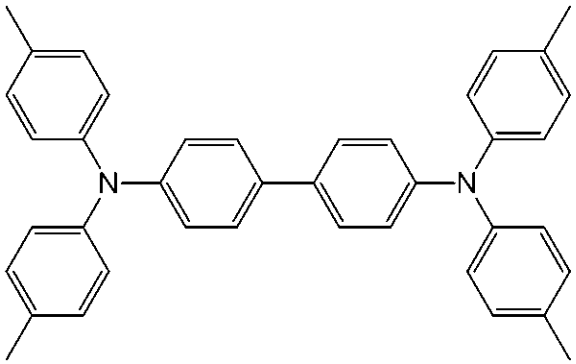
＜支持体＞
直径３０ｍｍ、長さ２６０．５ｍｍのアルミニウムシリンダーを支持体（円筒状支持体）とした。
【００９３】
＜導電層＞
基体として、一次粒径の平均が２００ｎｍのアナターゼ型酸化チタンを使用し、チタンをTiO_2換算で３３．７部、ニオブをNb_2O_5換算で２．９部含有するチタンニオブ硫酸溶液を調製した。基体１００部を純水に分散して１０００部の懸濁液とし、６０℃に加温した。チタンニオブ硫酸溶液と１０ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウムとを懸濁液のｐＨが２～３になるよう３時間かけて滴下した。全量滴下後、ｐＨを中性付近に調製し、ポリアクリルアミド系凝集剤を添加して固形分を沈降させた。上澄みを除去し、ろ過及び洗浄し、１１０℃で乾燥し、凝集剤由来の有機物をＣ換算で０．１ｗｔ％含有する中間体を得た。この中間体を窒素中７５０℃で１時間焼成を行った後、空気中４５０℃で焼成して、酸化チタン微粒子１を作製した。得られた粒子は走査電子顕微鏡を用いた粒径測定方法において、平均粒径（平均一次粒径）２２０ｎｍであった。
続いて、結着材料としてのフェノール樹脂（フェノール樹脂のモノマー／オリゴマー）（商品名：プライオーフェンＪ－３２５、ＤＩＣ製、樹脂固形分：６０％、硬化後の密度：１．３ｇ／ｃｍ^2）５０部を、溶剤としての１－メトキシ－２－プロパノール３５部に溶解させて溶液を得た。
この溶液に酸化チタン微粒子１を６０部加え、これを分散媒体として平均粒径１．０ｍｍのガラスビーズ１２０部を用いた縦型サンドミルに入れ、分散液温度２３±３℃、回転数１５００ｒｐｍ（周速５．５ｍ／ｓ）の条件で４時間分散処理を行い、分散液を得た。この分散液からメッシュでガラスビーズを取り除いた。ガラスビーズを取り除いた後の分散液に、レベリング剤としてシリコーンオイル（商品名：ＳＨ２８　ＰＡＩＮＴ　ＡＤＤＩＴＩＶＥ、東レ・ダウコーニング製）０．０１部、及び、表面粗さ付与材としてシリコーン樹脂粒子（商品名：ＫＭＰ－５９０、信越化学工業製、平均粒径：２μｍ、密度：１．３ｇ／ｃｍ^3）８部を添加して攪拌し、ＰＴＦＥ濾紙（商品名：ＰＦ０６０、アドバンテック東洋製）を用いて加圧ろ過することによって、導電層用塗布液を調製した。
このようにして調製した導電層用塗布液を上述の支持体上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を１５０℃で２０分間加熱し硬化させることにより、膜厚が１７μｍの導電層を形成した。
【００９４】
＜下引き層＞
前記した下引き層用塗布液１の調製例に従い調製した下引き層用塗布液を上述の導電層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を温度１００℃で１０分間加熱乾燥することにより、膜厚が２μｍの下引き層を形成した。得られた下引き層の、ＪＩＳ Ｂ０６０１：２００１における算術平均粗さＲａ、並びに、粗さ曲線要素の平均長さＲｓｍ及びＲａ／Ｒｓｍを表１に示す。
【００９５】
なお、本発明における下引き層の表面粗さは、以下の手順に従って評価した。
作製した電子写真感光体の電荷輸送層を、トルエンによって溶解させ、乾燥させることで、電荷発生層の表面を露出させた。次に、露出した電子写真感光体の電荷発生層を、シクロヘキサノンによって溶解させ、乾燥させることで、下引き層の表面を露出させた。さらに、下引き層の表面を露出させた電子写真感光体を、一辺約５ｍｍの正方形状に切り出し、測定試料とした。
日本電子製の走査型プローブ顕微鏡ＪＳＰＭ－５２００を用い、下引き層の表面の一辺５００ｎｍの正方形領域において、高さ情報を得た。測定には、ＮａｎｏＷｏｒｌｄ製のカンチレバーＮＣＲを用い、タッピングモードで表面を走査することで高さ情報を得た。得られた高さ情報から、ＪＩＳ Ｂ０６０１：２００１における算術平均粗さＲａ、並びに、粗さ曲線要素の平均長さＲｓｍ及びＲａ／Ｒｓｍを算出した。

【００９６】
＜電荷発生層＞
前記した電荷発生層用塗布液１の調製例に従い調製した電荷発生層用塗布液を上述の下引き層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を温度１００℃で１０分間加熱乾燥することにより、膜厚が０．２μｍの電荷発生層を形成した。
【００９７】
＜電荷輸送層＞
電荷輸送物質として、下記式（Ｂ－１）で示されるトリアリールアミン化合物５．４部、
【化２】



(B-1)

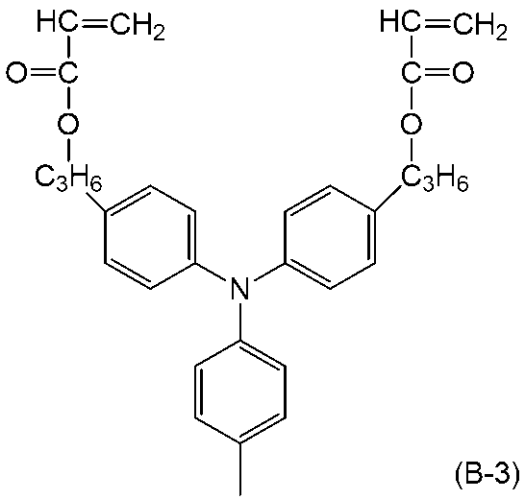
下記式（Ｂ－２）で示されるトリアリールアミン化合物３．６部、
【化３】



(B-2)

ポリカーボネート（商品名：ユーピロンＺ－４００、三菱エンジニアリングプラスチックス製）１０部をオルトキシレン２５部／安息香酸メチル２５部／ジメトキシメタン２５部の混合溶剤に溶解させることによって、電荷輸送層用塗布液を調製した。
このようにして調製した電荷輸送層用塗布液を上述の電荷発生層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、塗膜を温度１２０℃で３０分間加熱乾燥することにより、膜厚が１４μｍの電荷輸送層を形成した。
【００９８】
＜保護層＞
下記式（Ｂ－３）で示される重合性化合物９．６部、

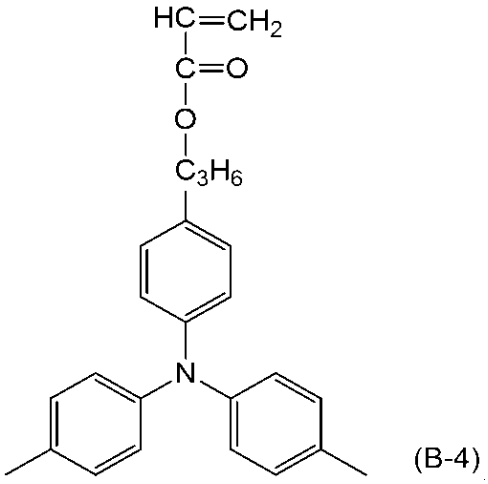
【化４】



(B-3)

下記式（Ｂ－４）で示される重合性化合物１４．４部、

【化５】



(B-4)

シロキサン変性アクリル化合物１．２部（サイマックＵＳ２７０、東亞合成（株）製）を、シクロヘキサン４２部と１－プロパノール１８部の混合溶媒と混合し、撹拌した。このようにして、保護層用塗布液を調製した。

この保護層用塗布液を電荷輸送層上に浸漬塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を４分間３５℃で乾燥させた。その後、窒素雰囲気下にて、加速電圧５７ｋＶ、ビーム電流５．３ｍＡの条件で支持体（被照射体）と電子線照射窓の距離を２５ｍｍとし、支持体（被照射体）を３００ｒｐｍの速度で回転させながら、４．８秒間電子線を塗膜に照射した。なお、このときの電子線の吸収線量を測定したところ、２０ｋＧｙであった。その後、窒素雰囲気下にて、２５℃から１３７℃まで１０秒かけて昇温させ、塗膜の加熱を行った。電子線照射から、その後の加熱処理までの酸素濃度は１０ｐｐｍ以下であった。次に、大気中において、塗膜の温度が２５℃になるまで自然冷却し、塗膜の温度が１００℃になる条件で１０分間加熱処理を行い、膜厚１．９μｍの保護層を形成した。

【００９９】

［実施例２～２１］

実施例１の下引き層用塗布液及び下引き層の膜厚、電荷発生層用塗布液及び電荷発生層の膜厚を表１に示すように変更した以外は実施例１と同様にして電子写真感光体を製造した。得られた下引き層の、ＪＩＳ Ｂ０６０１：２００１における算術平均粗さＲａ、並びに、粗さ曲線要素の平均長さＲｓｍ及びＲａ／ＲｓｍをＲ１に示す。

【０１００】

［比較例１～９］

実施例１の下引き層用塗布液及び下引き層の膜厚、電荷発生層用塗布液及び電荷発生層の膜厚を表１に示すように変更した以外は実施例１と同様にして電子写真感光体を製造した。得られた下引き層の、ＪＩＳ Ｂ０６０１：２００１における算術平均粗さＲａ、並びに、粗さ曲線要素の平均長さＲｓｍ及びＲａ／Ｒｓｍを表１に示す。

【０１０１】

【表１】

表1

実施例No.	下引き層							電荷発生層			
	塗布液No.	酸化チタン粒子の粒径(nm)	酸化チタン粒子の表面修飾化合物	膜厚（μm）	Ra/Rsm	Ra（nm）	Rsm（nm）	塗布液No.	小角X線散乱ピーク位置（nm）	小角X線散乱ピーク半値幅（nm）	膜厚（μm）
実施例1	1	50	メチルジメトキシメタン	2	0.23	25	110	1	32	38	0.2
実施例2	1	50	メチルジメトキシメタン	2	0.23	25	110	1	32	38	0.15
実施例3	1	50	メチルジメトキシメタン	2	0.23	25	110	1	32	38	0.25
実施例4	1	50	メチルジメトキシメタン	2	0.23	25	110	2	45	44	0.2
実施例5	1	50	メチルジメトキシメタン	2	0.23	25	110	3	38	41	0.2
実施例6	1	50	メチルジメトキシメタン	2	0.23	25	110	4	30	35	0.2
実施例7	1	50	メチルジメトキシメタン	2	0.23	25	110	5	45	47	0.2
実施例8	1	50	メチルジメトキシメタン	2	0.23	25	110	6	41	46	0.2
実施例9	2	50	メチルジメトキシメタン	2	0.29	35	120	1	32	38	0.2
実施例10	3	15	メチルジメトキシメタン	1.5	0.20	15	75	1	32	38	0.2
実施例11	4	15	メチルジメトキシメタン	1.5	0.25	20	80	1	32	38	0.2
実施例12	5	35	メチルジメトキシメタン	2	0.20	20	100	1	32	38	0.2
実施例13	6	35	メチルジメトキシメタン	2	0.27	30	110	1	32	38	0.2
実施例14	7	80	メチルジメトキシメタン	2.5	0.25	30	120	1	32	38	0.2
実施例15	8	80	メチルジメトキシメタン	2.5	0.31	40	130	1	32	38	0.2
実施例16	9	120	メチルジメトキシメタン	2.5	0.33	45	135	1	32	38	0.2
実施例17	2	50	メチルジメトキシメタン	0.3	0.46	55	120	1	32	38	0.2
実施例18	2	50	メチルジメトキシメタン	5	0.25	30	120	1	32	38	0.2
実施例19	10	50	ビニルトリメトキシメタン	2	0.18	20	110	1	32	38	0.2
実施例20	11	50	ビニルトリメトキシメタン	2	0.25	30	120	1	32	38	0.2
実施例21	12	50	修飾なし	2	0.39	45	115	1	32	38	0.2
比較例1	1	50	メチルジメトキシメタン	2	0.23	25	110	7	43	55	0.2
比較例2	1	50	メチルジメトキシメタン	2	0.23	25	110	8	55	48	0.2
比較例3	1	50	メチルジメトキシメタン	2	0.23	25	110	9	53	60	0.2
比較例4	1	50	メチルジメトキシメタン	2	0.23	25	110	10	60	59	0.2
比較例5	13	15	メチルジメトキシメタン	1.5	0.56	45	80	1	32	38	0.2
比較例6	14	15	メチルジメトキシメタン	2.5	0.07	5	70	1	32	38	0.2
比較例7	15	35	メチルジメトキシメタン	2	0.48	55	115	1	32	38	0.2
比較例8	16	80	メチルジメトキシメタン	2.5	0.52	70	135	1	32	38	0.2
比較例9	17	80	メチルジメトキシメタン	2.5	0.09	10	115	1	32	38	0.2

【０１０２】

［電子写真感光体の評価］

上記実施例１～２１と比較例１～９とで作製した電子写真感光体について以下の評価を行った。結果を表２に示す。

【０１０３】

＜初期電位及び１万枚耐久後の電位＞

評価用の電子写真装置として、モノクロ系直接転写系のプリンタを採用した。ヒューレットパッカード社製のレーザビームプリンタ（商品名：ＨＰ ＬａｓｅｒＪｅｔ Ｅｎｔｅｒｐｒｉｓｅ Ｍ６１２ｄｎ）の改造機を使用した。改造点としては、帯電ローラへの印加電圧の調節及び測定、像露光光量の調節及び測定ができるように改造した。

最初に画像形成装置及び電子写真感光体を、温度１５℃、相対湿度１０％ＲＨの環境に２４時間以上放置した後に、実施例１～２１及び比較例１～９の電子写真感光体を画像形成装置のカートリッジに装着した。

繰り返し使用の評価として、Ａ４サイズの普通紙に対し、印字比率１％のテストチャートによる画像出力を１００００枚連続して行った。帯電条件としては、暗部電位が－５００Ｖ、露光条件としては、像露光光量を０．２μＪ／ｃｍ^{2}に調整した。

上記繰り返し使用前および繰り返し使用後の、明部電位（Ｖｌ）を評価した。感光体の

表面電位の測定は、カートリッジを改造し、現像位置に電位プローブ（商品名：ｍｏｄｅｌ６０００Ｂ－８、トレック・ジャパン（株）製）を装着しておこなった。電位は表面電位計（商品名：ｍｏｄｅｌ３４４、トレック・ジャパン（株）製）を使用して測定した。

表２の結果から、実施例１～２１は、初期電位と１万枚耐久後の電位との電位差が１６Ｖ以下であるのに対し、比較例１～９では、初期電位と１万枚耐久後の電位との電位差は２０Ｖ以上であった。

【０１０４】

＜転写メモリ＞

評価用の電子写真装置として、モノクロ系直接転写系のプリンタを採用した。ヒューレットパッカード社製のレーザビームプリンタ（商品名：ＨＰ　ＬａｓｅｒＪｅｔ　Ｅｎｔｅｒｐｒｉｓｅ　Ｍ６１２ｄｎ）を用意し、帯電ローラへの印加電圧、及び、転写ローラへの印加電圧と像露光量の調節、前露光量の調節、紙間部での転写バイアス制御を無効にできるよう改造し、さらに、転写ローラへ高圧電源（Ｍｏｄｅｌ６１５－３、トレック・ジャパン製）と接続し、ＬＢＰ外部から転写ローラに電圧印可できるように改造した。

最初に画像形成装置及び電子写真感光体を、温度２３℃、相対湿度５０％ＲＨの環境に２４時間以上放置した後に、実施例１～２１及び比較例１～９で作製した電子写真感光体を画像形成装置のカートリッジに装着した。

暗部電位は－５００Ｖ、明部電位は－１００Ｖとなるように、帯電ローラへの印加電圧、及び、電子写真感光体への像露光量を設定した。前露光は使用しなかった。電位設定の際の電子写真感光体の表面電位の測定には、プロセスカートリッジの現像位置に電位プローブ（商品名：ｍｏｄｅｌ６０００Ｂ－８、トレック・ジャパン製）を装着したものを用い、表面電位計（商品名：ｍｏｄｅｌ３４４、トレック・ジャパン製）を使用して測定した。また、画像形成時の転写ローラへの印可電圧は外部電源を用いて＋３０００Ｖに設定した。

次に、１ドット４スペースのハーフトーン画像をＡ４サイズ普通紙上に連続で２枚出力した。１枚目は転写時に紙が存在しているが、１枚目と２枚目の間は電子写真感光体と転写ローラが直接当接する。２枚目の先端に転写紙間部で受けたメモリの影響で黒いポチとなって現れる。出力画像の黒いポチを目視し、下記の基準で転写メモリを評価した。

・ランクＡ：転写メモリが存在していない。
・ランクＢ：転写メモリが存在しているが目立たない。
・ランクＣ：転写メモリが存在していて目立っている。
・ランクＤ：転写メモリの程度がひどく、黒い帯状になっている。

【０１０５】

【表２】

表2

実施例No.	評価結果		
	初期Vl (V)	1万枚耐久後Vl (V)	転写メモリ 目視ランク
実施例1	−65	−75	A
実施例2	−85	−96	A
実施例3	−60	−72	A
実施例4	−85	−96	A
実施例5	−75	−85	A
実施例6	−62	−78	A
実施例7	−80	−90	A
実施例8	−85	−94	A
実施例9	−66	−74	B
実施例10	−65	−77	A
実施例11	−68	−77	A
実施例12	−64	−76	A
実施例13	−80	−91	B
実施例14	−68	−78	A
実施例15	−71	−86	B
実施例16	−80	−90	B
実施例17	−65	−70	B
実施例18	−86	−98	A
実施例19	−64	−70	A
実施例20	−63	−70	A
実施例21	−86	−101	B
比較例1	−112	−136	C
比較例2	−125	−150	C
比較例3	−129	−158	D
比較例4	−138	−162	D
比較例5	−105	−135	D
比較例6	−121	−147	D
比較例7	−101	−131	D
比較例8	−119	−140	D
比較例9	−125	−145	D

【符号の説明】

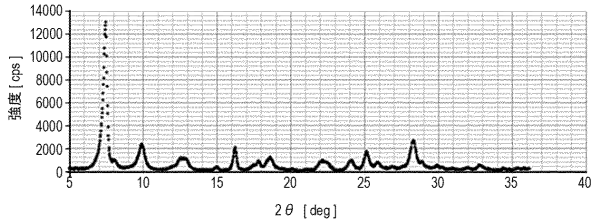
【０１０６】

１０１：導電性基体
１０２：下引き層
１０３：電荷発生層
１０４：正孔輸送層
１０５：感光層
１：電子写真感光体
２：軸
３：帯電手段
４：像露光光
５：現像手段
６：転写手段

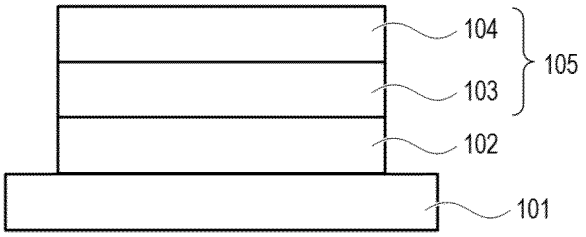
７：転写材
８：像定着手段
９：クリーニング手段
１０：前露光光
１１：プロセスカートリッジ
１２：案内手段

【図面】

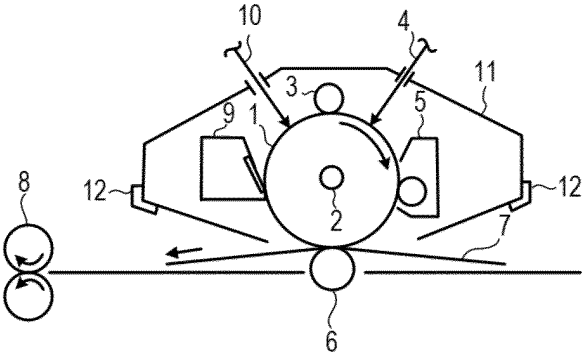
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

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 加来 賢一
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 岩崎 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 丸山 晃洋
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 特開２００５－２３４３２１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１３４２２２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１８－１８９６９２（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１５４７１３（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２６４６７２（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－３１４４８６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２０２７４７（ＪＰ，Ａ）
特開２０２０－１３４９３１（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－０４１１９２（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２０２５１７（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２７５３９５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｇ ５／００－５／１４７