

(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2005-115098

(P2005-115098A)

(43) 公開日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G03G 5/06

G03G 5/05

F I

G03G 5/06

3 1 1

G03G 5/05

1 0 4 B

テーマコード (参考)

2 H 0 6 8

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2003-350087 (P2003-350087)

(22) 出願日 平成15年10月8日 (2003. 10. 8)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹

(74) 代理人 100110582

弁理士 柴田 昌聰

(72) 発明者 穂積 正彦

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士

ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 滝本 整

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士

ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

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

(57) 【要約】

【課題】 耐久性、トナー離型性、クリーニング性に優れ、繰返し使用による残留電位の上昇を十分に抑制可能な電子写真感光体を提供することを目的とする。

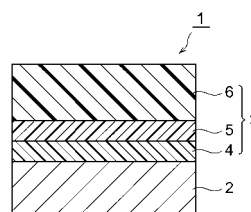
【解決手段】 導電性支持体2と導電性支持体2上に配置された感光層3とを有する電子写真感光体1であって、

感光層3が1種又は2種以上の電荷発生材料と1種又は2種以上の電荷輸送材料とフッ素系樹脂粒子とフッ素系グラフトポリマーとを含有し、

上記電荷発生材料のうち最小のイオン化ポテンシャルを有するものよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する電荷輸送材料の上記電荷輸送材料の総量に対する質量比Xと、上記フッ素系グラフトポリマーの上記フッ素系樹脂粒子に対する質量比Yと、が下記式(1)で示される条件を満たすことを特徴とする。

$$0.5 \leq Y \leq (0.02 \times X) + 1.5 \quad \dots (1)$$

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電性支持体と、該導電性支持体上に配置された感光層と、を有する電子写真感光体であって、

前記感光層が、1種又は2種以上の電荷発生材料と、1種又は2種以上の電荷輸送材料と、フッ素系樹脂粒子と、フッ素系グラフトポリマーとを含有し、

前記電荷発生材料のうち最小のイオン化ポテンシャルを有するものよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する電荷輸送材料の前記電荷輸送材料の総量に対する質量比  $X$  と、前記フッ素系グラフトポリマーの前記フッ素系樹脂粒子に対する質量比  $Y$  と、が下記式(1)で示される条件を満たすことを特徴とする電子写真感光体。

10

$$0.5 \leq Y \leq (0.02 \times X) + 1.5 \quad \dots (1)$$

## 【請求項 2】

前記感光層が、前記電荷発生材料のうち最小のイオン化ポテンシャルを有するものよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する電荷輸送材料を含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の電子写真感光体。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体と、

前記電子写真感光体を帯電させる帯電装置と、

帯電した前記電子写真感光体を露光して静電潜像を形成させる露光装置と、

前記静電潜像を現像してトナー像を形成する現像装置と、

20

前記トナー像を被転写媒体に転写する転写装置と、

を備えることを特徴とする電子写真装置。

## 【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体と、

前記電子写真感光体を帯電させる帯電装置、帯電した前記電子写真感光体を露光して静電潜像を形成させる露光装置、並びに前記電子写真感光体をクリーニングするクリーニング装置から選ばれる少なくとも1種と、

を備えることを特徴とするプロセスカートリッジ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、電子写真感光体、電子写真装置及びプロセスカートリッジに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、有機光導電材料を用いる電子写真感光体、いわゆる有機感光体が、安価で製造性及び廃棄性の点で優れた利点を有することから感光体の主流となりつつある。

## 【0003】

しかし、有機感光体は無機感光体に比べ、一般に機械的強度が劣っており、クリーニングブレードや、現像ブラシ、用紙等の機械的外力による摺擦傷、摩耗により比較的寿命が短い。また、エコロジーの観点から近年使用されてきている接触帯電方式を用いたシステムでは、コロトロンによる帯電方式に比べて大幅に感光体の摩耗が増加する。従って、十分な耐久性を有する感光体が望まれている。

40

## 【0004】

一方、電子写真装置では、転写の際に生じる残留トナーを廃棄する必要があり、廃棄するトナー量を少なくするために残留トナー量を極力少なくすることが重要である。また、廃棄トナーを発生させないという観点から、クリーニング装置を設けずに残留トナーを現像と同時に現像装置に回収する、いわゆるクリーナーレス方式が提案されている。

## 【0005】

しかし、クリーナーレス方式において転写効率が不十分であった場合、感光体に残留したトナーがプリントアウトされてしまうポジゴーストや、感光体に残留したトナーの遮光

50

効果によるネガゴーストが発生する。従って、トナーの転写効率を上げることは、従来のクリーニング装置を用いる方式においても、クリーナーレス方式においても、重要な意味を持つ。トナーの転写効率を上げるため、感光体に付着しているトナー粒子を効率的に転写することが重要であり、そのためにトナーの離型性の高い感光体が望まれている。

【0006】

このような感光体に要求される特性を満たすために、例えば、特許文献1では、電子写真感光体にフッ素系樹脂粒子とフッ素系グラフトポリマーとを併せて用いることが提案されている。

【特許文献1】特開昭63-221355号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、フッ素系樹脂粒子の分散性を向上させるためにフッ素系グラフトポリマーを共に用いた場合には、長期間の繰返し使用により残留電位が上昇し、電子写真特性が悪化することが多い。そのため、十分な耐久性と、安定した電子写真特性とを両立することは非常に困難であり、電子写真感光体にはさらなる改善の余地があった。

【0008】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、耐久性、トナー離型性、クリーニング性に優れ、繰返し使用による残留電位の上昇を十分に抑制可能な電子写真感光体、電子写真装置、及びプロセスカートリッジを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、先ず、フッ素系グラフトポリマーの使用に関して以下の知見を得た。すなわち、フッ素系樹脂粒子の分散性を高めるためにはフッ素系グラフトポリマーを所定量添加する必要があるが、フッ素系グラフトポリマーの添加量が多すぎると電子写真特性が悪化することが多い。また、フッ素系グラフトポリマーの添加量を調節しただけでは、所望の電子写真特性を得ることは困難である。

【0010】

次に、本発明者らは、フッ素系樹脂粒子とフッ素系グラフトポリマーとの量比に着目して電子写真特性の向上を試みた。また、感光層に含まれる電荷発生材料、電荷輸送材料の含有量についても併せて検討した。しかし、これらの成分の含有量を単に調節するだけでは十分な電子写真特性を得ることはできなかった。

30

【0011】

そこで、本発明者らは、感光層に含まれる電荷発生材料及び電荷輸送材料のイオン化ポテンシャルによる影響をも加味してさらに検討を重ねた。その結果、感光層の構成成分が特定条件を満たす場合に上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】

すなわち、本発明の電子写真感光体は、導電性支持体と、該導電性支持体上に配置された感光層と、を有する電子写真感光体であって、上記感光層が、1種又は2種以上の電荷発生材料と、1種又は2種以上の電荷輸送材料と、フッ素系樹脂粒子と、フッ素系グラフトポリマーとを含有し、上記電荷発生材料のうち最小のイオン化ポテンシャルを有するものよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する電荷輸送材料の上記電荷輸送材料の総量に対する質量比Xと、上記フッ素系グラフトポリマーの上記フッ素系樹脂粒子に対する質量比Yと、が下記式(1)で示される条件を満たすことを特徴とする。

40

$$0.5 \leq Y \leq (0.02 \times X) + 1.5 \quad \dots (1)$$

【0013】

本発明の電子写真感光体によれば、感光層に含まれる各成分が上記式(1)で示される条件を満たすことにより、長期間の繰返し使用による残留電位の上昇を抑制できると共に、摩耗やキズに対する耐久性が向上し、さらにトナーに対する離型性及びクリーニング性

50

も向上する。この結果、感光体の感度が低減して画像濃度が低下したり、帯電電位が低下して画像にかぶりが生じたりすることを抑制することが可能となる。また、転写の際に一部のトナーが残り画像の欠陥が生じたり、トナー成分や用紙の含有成分が感光体に付着したりすることによって発生するトナーフィルミングと呼ばれる現象を抑制することも可能となる。

#### 【0014】

なお、本発明の電子写真感光体では、感光層に含まれる各成分の含有量が上記式(1)で示される条件を満たすことで、感光層の電荷輸送性及び耐久性を特に優れたものとするために感光層における各成分の分布状態が最適化されると、本発明者らは推察する。

#### 【0015】

本発明の電子写真感光体は、上記感光層が上記電荷発生材料のうち最小のイオン化ポテンシャルを有するものよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する電荷輸送材料を含有することが好ましい。

#### 【0016】

また、本発明の電子写真装置は、上記本発明の電子写真感光体と、上記電子写真感光体を帯電させる帯電装置と、帯電した電子写真感光体を露光して静電潜像を形成させる露光装置と、静電潜像を現像してトナー像を形成する現像装置と、トナー像を被転写媒体に転写する転写装置と、を備えることを特徴とする。

#### 【0017】

また、本発明のプロセカートリッジは、上記本発明の電子写真感光体と、上記電子写真感光体を帯電させる帯電装置、帯電した電子写真感光体を露光して静電潜像を形成させる露光装置、並びに電子写真感光体をクリーニングするクリーニング装置から選ばれる少なくとも1種と、を備えることを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0018】

本発明によれば、耐久性、トナー離型性、クリーニング性に優れ、繰返し使用による残留電位の上昇を十分に抑制可能な電子写真感光体、並びに長期にわたって良好な画質を得ることが可能な電子写真装置及びプロセカートリッジが提供される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0019】

以下、場合により図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付することとし、重複する説明は省略する。

#### 【0020】

(電子写真感光体)

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体と、該導電性支持体上に配置された感光層と、を有する。感光層は、1種又は2種以上の電荷発生材料と、1種又は2種以上の電荷輸送材料と、フッ素系樹脂粒子と、フッ素系グラフトポリマーとを少なくとも含有する。そして、本発明の電子写真感光体は、上記電荷発生材料のうち最小のイオン化ポテンシャルを有するものよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する電荷輸送材料の上記電荷輸送材

$$0.5 \leq Y \leq (0.02 \times X) + 1.5 \quad \dots (1)$$

#### 【0021】

ここで、上記質量比X(質量%)は、下記式(2)で示される。

$$X = (S_n / S_m) \times 100 \quad \dots (2)$$

[上記式(2)中、 $S_n$ は上記電荷発生材料のうち最小のイオン化ポテンシャルを有するものよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する電荷輸送材料を示し、 $S_m$ は電荷輸送材料の総量を示す。]

#### 【0022】

なお、上記式(2)において、上記電荷発生材料のうち最小のイオン化ポテンシャルを有するものよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する電荷輸送材料が存在しない場合は  $X = 0$  となる。また、上記電荷発生材料のうち最小のイオン化ポテンシャルを有するものよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する電荷輸送材料が1種である場合には、その1種の含有量が  $S_n$  となり、上記電荷発生材料のうち最小のイオン化ポテンシャルを有するものよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する電荷輸送材料が2種以上である場合には、その2種以上の含有量の合計量が  $S_n$  となる。

【0023】

また、上記質量比  $Y$  は、下記式(3)で示される。

$$Y = (a / b) \times 100 \quad (3)$$

[上記式(3)中、 $a$  はフッ素系グラフトポリマーの含有量を示し、 $b$  はフッ素系樹脂粒子の含有量を示す。]

【0024】

また、本発明の電子写真感光体において、上記電荷発生材料のうち最小のイオン化ポテンシャルを有するものよりも小さいイオン化ポテンシャルを有する電荷輸送材料を含有することが好ましい。この場合、 $X > 0$  となる。

【0025】

本発明の電子写真感光体において感光層は、単層構造であっても、電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層構造であってもよい。積層構造の場合、電荷発生層と電荷輸送層の積層順序はいずれが上層であってもよい。

【0026】

以下、電子写真感光体の好適な実施形態について詳述する。図1～3はそれぞれ電子写真感光体の好適な実施形態を示す模式断面図である。図1、3に示す電子写真感光体は、電荷発生材料を含有する層(電荷発生層5)と電荷輸送材料を含有する層(電荷輸送層6)とに機能が分離された感光層3を備えるものである。また、図2は、電荷発生材料と電荷輸送材料とを同一の層(単層型感光層8)に含有するものである。

【0027】

図1に示す電子写真感光体1は、導電性支持体2上に下引き層4、電荷発生層5、電荷輸送層6が順次積層された構造を有する。また、図2に示す電子写真感光体1は、導電性支持体2上に下引き層4、単層型感光層8が順次積層された構造を有する。また、図3に示す電子写真感光体1は、導電性支持体2上に下引き層4、電荷発生層5、電荷輸送層6、保護層7が順次積層された構造を有する。

【0028】

次に、図1を参照して、電子写真感光体1の各要素について詳述する。

【0029】

導電性支持体2としては、従来使用されている通常のものが使用可能である。導電性支持体2として、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類；アルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼、金、バナジウム、酸化錫、酸化インジウム、ITO等の薄膜を設けたプラスチックフィルム等；導電性付与剤を塗布、又は含浸させた紙又はプラスチックフィルム等が使用できる。また、導電性支持体の形状は、ドラム状に限られず、シート状、プレート状としてもよい。

【0030】

導電性支持体2を金属パイプとした場合、表面は素管のままであってもよいし、事前に鏡面切削、エッチング、陽極酸化、粗切削、センタレス研削、サンドブラスト、ウエットホーニング等の処理が行われていてもよい。

【0031】

導電性支持体2上には感光層3が配置されるが、感光層3のうち導電性支持体2上には下引き層4が配置される。

【0032】

下引き層4は、導電性物質及び結着樹脂を含んで構成される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 3 】

導電性物質としては、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、銀等の金属粉体や、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛等の導電性金属酸化物、カーボンファイバ、カーボンブラック、グラファイト粉末等が挙げられる。

## 【 0 0 3 4 】

導電性金属酸化物としては、粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  以下の微粒子が好ましく用いられる。ここで粒径とは、平均 1 次粒径を意味する。下引き層 4 はリーク耐性獲得のために適切な抵抗を得ることが必要であり、そのため金属酸化物微粒子としては  $10^2 \sim 10^{11} \text{ cm}$  程度の粉体抵抗が必要である。中でも上記範囲の抵抗値を有する酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物微粒子を用いることが好ましい。なお、金属酸化物微粒子の抵抗値が、上記下限値未満であると十分なリーク耐性が得られ難くなる傾向があり、他方、上記上限値を超えると残留電位上昇を引き起こし易くなる傾向がある。

## 【 0 0 3 5 】

また、金属酸化物微粒子は 2 種以上混合して用いることもできる。さらに、金属酸化物微粒子ヘカップリング剤による表面処理を行うことで、粉体抵抗を制御することができる。

## 【 0 0 3 6 】

カップリング剤としては、所望の感光体特性を得られるものであればいかなるものでも用いることができる。具体的なカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピル-トリシラン( $\gamma$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\gamma$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルメトキシシラン、N,N'-ビス( $\gamma$ -ヒドロキシエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらのカップリング剤は、1 種を単独で又は 2 種以上を混合して用いることもできる。

## 【 0 0 3 7 】

表面処理方法は公知の方法であればいかなる方法でも使用可能であるが、乾式法又は湿式法を用いることができる。乾式法にて表面処理を施す場合には金属酸化物微粒子をせん断力の大きなミキサ等で攪拌しながら、直接或いは有機溶媒又は水に溶解させたカップリング剤を添加して、乾燥空気や窒素ガスとともに噴霧させることによって均一に処理される。添加又は噴霧する際には  $50^\circ\text{C}$  以上の温度で行われることが好ましい。添加又は噴霧した後、さらに  $100^\circ\text{C}$  以上で焼き付けを行うことができる。

## 【 0 0 3 8 】

焼き付けは、所望の電子写真特性が得られる温度、時間であれば任意の範囲で実施できる。乾式法においては、金属酸化物微粒子のカップリング剤による表面処理前に金属酸化物微粒子を加熱乾燥して、表面吸着水を除去することができる。表面吸着水を処理前に除去することによって、金属酸化物微粒子表面に均一にカップリング剤を吸着させることができる。

## 【 0 0 3 9 】

湿式法としては、まず、金属酸化物微粒子を溶剤中に攪拌、超音波、サンドミルやアトライター、ボールミル等を用いて分散する。次に、カップリング剤溶液を添加して攪拌又は分散したのち、溶剤除去することで均一に処理される。溶剤除去した後、さらに  $100^\circ\text{C}$  以上で焼き付けを行うことができる。焼き付けは、所望の電子写真特性が得られる温度、時間であれば任意の範囲で実施できる。湿式法においても金属酸化物微粒子のカップリング剤による表面処理前に表面吸着水を除去することができる。この表面吸着水除去方法として、乾式法と同様の加熱乾燥の他に、表面処理に用いる溶剤中で攪拌加熱しながら除去する方法、溶剤と共沸させて除去する方法等が実施できる。

## 【0040】

なお、金属酸化物微粒子に対する表面処理剤の量は、所望の電子写真特性が得られる量であることが必須である。電子写真特性は、表面処理後に金属酸化物微粒子に付着している表面処理剤の量に影響される。表面処理剤がシランカップリング剤の場合、その付着量は蛍光X線分析におけるSi強度と金属酸化物の主たる金属元素強度から求められる。蛍光X線分析における好ましいSi強度は、金属酸化物の主たる金属元素強度の $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ の範囲である。Si強度が、上記下限値未満の場合にはかぶり等の画質欠陥が発生しやすくなる傾向があり、他方、上記上限値を超える場合には残留電位の上昇による濃度低下が発生しやすくなる傾向がある。

## 【0041】

結着樹脂としては、ポリビニルブチラル等のアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、カゼイン、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ゼラチン、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等の公知の高分子樹脂化合物、また電荷輸送性基を有する電荷輸送性樹脂やポリアニリン等の導電性樹脂等が挙げられる。中でも上層（電荷発生層5）の塗布溶剤に不溶な樹脂が好ましく用いられ、特にフェノール樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等が好ましく用いられる。

## 【0042】

下引き層4は、上記導電性物質を結着樹脂に分散して下引き層形成用塗布液を作製し、支持体上に塗布して形成される。下引き層形成用塗布液中の金属酸化物微粒子と結着樹脂との比率は、所望する電子写真特性を得られる範囲で任意に設定できる。

## 【0043】

下引き層形成用塗布液には、電気特性向上、環境安定性向上、画質向上のために種々の添加物を用いることができる。添加物としては、クロラニル、プロモアニル、アントラキノンのキノン系化合物、テトラシアノキノジメタン系化合物、2,4,7-トリニトロフルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン化合物、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールや2,5-ビス(4-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、キサントン系化合物、チオフェン化合物、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルジフェノキノンのジフェノキノン化合物等の電子輸送性物質、多環縮合系、アゾ系等の電子輸送性顔料、ジルコニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物、アルミニウムキレート化合物、チタニウムアルコキシド化合物、有機チタニウム化合物、シランカップリング剤等の公知の材料を用いることができる。シランカップリング剤は、金属酸化物微粒子の表面処理に用いられるが、添加剤としてさらに塗布液に添加して用いることもできる。

## 【0044】

ここで用いられるシランカップリング剤としては、金属酸化物微粒子の表面処理に用いるカップリング剤と同様なものを用いることができる。

## 【0045】

ジルコニウムキレート化合物としては、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセト酢酸エチル、ジルコニウムトリエタノールアミン、アセチルアセトネートジルコニウムブトキシド、アセト酢酸エチルジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムオキサレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムホスホネート、オクタン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、ラウリン酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、イソステアリン酸ジルコニウム、メタクリレートジルコニウムブトキシド、ステアレートジルコニウムブトキシド、イソステアレートジルコニウムブトキシド等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 6 】

チタニウムキレート化合物としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート等が挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

アルミニウムキレート化合物としては、アルミニウムイソプロピレート、モノブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムブチレート、ジエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)等が挙げられる。

10

## 【 0 0 4 8 】

これらの化合物は、1種を単独で或いは複数の化合物の混合物又は重縮合物として用いることができる。

## 【 0 0 4 9 】

下引き層形成用塗布液に使用される溶媒としては、公知の有機溶剤、例えば、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール等の脂肪族アルコール系溶剤、アセトン、シクロヘキサノン、2-ブタノン等のケトン系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール、ジエチルエーテル等の環状又は直鎖状エーテル系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶剤が挙げられる。これらの溶剤は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。混合する際、使用される溶剤としては、混合溶剤として結着樹脂を溶かすことができる溶剤であれば、いかなるものでも使用することが可能である。

20

## 【 0 0 5 0 】

また、金属酸化物微粒子を分散させる方法としては、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、横型サンドミル等のメディア分散機や、攪拌、超音波分散機、ロールミル、高圧ホモジナイザー等のメディアレス分散機が利用できる。さらに、高圧ホモジナイザーとして、高圧状態で分散液を液-液衝突や液-壁衝突させて分散する衝突方式や、高圧状態で微細な流路を貫通させて分散する貫通方式等が挙げられる。

30

## 【 0 0 5 1 】

下引き層4を形成する際の塗布方法としては、浸漬塗布法、突き上げ塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、ブレード塗布法、ナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法を用いることができる。

## 【 0 0 5 2 】

下引き層4は、ピッカース強度が35以上であることが好ましい。下引き層4の膜厚は、15  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、20~50  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

## 【 0 0 5 3 】

また、下引き層4の表面粗さはモアレ像防止のために、使用される露光用レーザー波長の $1/4n$ ( $n$ は上層の屈折率)から調整される。表面粗さ調整のために下引き層4中に樹脂粒子を添加することもできる。樹脂粒子としてはシリコン樹脂粒子、架橋型PMMAR樹脂粒子等を用いることができる。

40

## 【 0 0 5 4 】

また、表面粗さ調整のために下引き層4を研磨することもできる。研磨方法としては、パフ研磨、サンドブラスト処理、ウエットホーニング、研削処理等を用いることもできる。

## 【 0 0 5 5 】

さらに、この下引き層4と上層との間に、電気特性向上、画質向上、画質維持性向上、

50



感光層接着性向上等のために中間層を設けてもよい。中間層に用いられる結着樹脂としては、ポリビニルブチラール等のアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、カゼイン、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ゼラチン、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニル - 無水マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン - アルキッド樹脂、フェノール - ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂等の高分子樹脂化合物のほかに、ジルコニウム、チタニウム、アルミニウム、マンガン、シリコン原子等を含有する有機金属化合物等が挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で、或いは複数の化合物の混合物又は重縮合物として用いることができる。

#### 【0056】

10

中でも、ジルコニウム又はシリコンを含有する有機金属化合物は残留電位が低く環境による電位変化が少なく、また繰り返し使用による電位の変化が少ない等性能上優れている。

#### 【0057】

有機ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセト酢酸エチル、ジルコニウムトリエタノールアミン、アセチルアセトネートジルコニウムブトキシド、アセト酢酸エチルジルコニウムブトキシド、ジルコニウムアセテート、ジルコニウムオキサレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムホスホネート、オクタン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム、ラウリン酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、イソステアリン酸ジルコニウム、メタクリレートジルコニウムブトキシド、ステアレ 20  
ートジルコニウムブトキシド、イソステアレートジルコニウムブトキシド等が挙げられる。

#### 【0058】

有機シリコン化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、 - メタクリルオキシプロピル - トリス ( - メトキシエトキシ ) シラン、 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - - ( アミノエチル ) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - - ( アミノエチル ) - - アミノプロピルメチルメトキシシラン、N , N - ビス ( - ヒドロキシエチル ) - - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - クロルプロ 30  
ピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらの中でも特に好ましく用いられるシリコン化合物は、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス ( 2 - メトキシエトキシシラン ) 、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシラン、N - 2 - ( アミノエチル ) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - 2 - ( アミノエチル ) 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - クロルプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。

30

#### 【0059】

40

有機チタン化合物としては、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ ( 2 - エチルヘキシル ) チタネート、チタンアセチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、チタンラクテートエチルエステル、チタントリエタノールアミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート等が挙げられる。

#### 【0060】

有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムイソプロピレート、モノブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムブチレート、ジエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス ( エチルアセトアセテート ) 等が挙げ 50

られる。

【0061】

中間層の形成に使用される溶媒としては、公知の有機溶剤、例えば、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*s*o*-プロパノール、*n*-ブタノール等の脂肪族アルコール系溶剤、アセトン、シクロヘキサノン、2-ブタノン等のケトン系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール、ジエチルエーテル等の環状又は直鎖状エーテル系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル等のエステル系溶剤が挙げられる。これらの溶剤は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。混合する際、使用される溶剤としては、混合溶剤として結着樹脂を溶かすことができる溶剤であれば、いかなるものでも使用することが可能である。

10

【0062】

中間層を形成する際の塗布方法としては、浸漬塗布法、突き上げ塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、ブレード塗布法、ナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法を用いることができる。

【0063】

中間層は上層の塗布性改善の他に、電気的なブロッキング層の役割も果たすが、膜厚が大きすぎる場合には電気的な障壁が強くなりすぎて減感や繰返しによる電位の上昇を引き起こし易くなる傾向がある。したがって、中間層の膜厚は、0.1~3 μmが好ましい。

20

【0064】

下引き層4上には、電荷発生層5が配置される。電荷発生層5は、電荷発生材料を含んで構成される。

【0065】

電荷発生材料としては、例えば、無金属フタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、ジクロロスズフタロシアニン、チタニルフタロシアニン等のフタロシアニン顔料が使用可能である。その他、電荷発生材料としては、キノン顔料、ペリレン顔料、インジゴ顔料、ビスベンゾイミダゾール顔料、アントロン顔料、キナクリドン顔料、フタロシアニン顔料等を使用することができる。また、これらの電荷発生材料は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。これらの中では、無金属フタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、ジクロロスズフタロシアニン、及びチタニルフタロシアニンから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

30

【0066】

特に、CuK 特性X線に対するブラッグ角(2θ ± 0.2°)の少なくとも7.7°、9.3°、16.9°、17.5°、22.4°及び28.8°に強い回折ピークを有する無金属フタロシアニン結晶、CuK 特性X線に対するブラッグ角(2θ ± 0.2°)の少なくとも7.4°、16.6°、25.5°及び28.3°に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶、CuK 特性X線に対するブラッグ角(2θ ± 0.2°)の少なくとも7.5°、9.9°、12.5°、16.3°、18.6°、25.1°及び28.3°に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶、並びにCuK 特性X線に対するブラッグ角(2θ ± 0.2°)の少なくとも9.6°、24.1°及び27.2°に強い回折ピークを有するチタニルフタロシアニン結晶から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

40

【0067】

さらに、クロロガリウムフタロシアニン結晶としては、CuK 線を線源とするX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度(2θ ± 0.2°)の7.4°、16.6°、25.5°、28.3°に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶(I-1)、ブラッグ角度(2θ ± 0.2°)の6.8°、17.3°、23.6°、26.9°

50

に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶 (I - 2)、及びブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 $17.6^\circ$ 、 $24.0^\circ$ 、 $27.4^\circ$ 、 $28.8^\circ$  に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶 (I - 3) が好ましい。

#### 【0068】

ジクロロスズフタロシアニン結晶としては、CuK $\alpha$  を線源とする X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $8.3^\circ$ 、 $12.2^\circ$ 、 $13.7^\circ$ 、 $15.9^\circ$ 、 $18.9^\circ$ 、 $28.2^\circ$  に強い回折ピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶 (I - 4)、ブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $8.5^\circ$ 、 $11.2^\circ$ 、 $14.5^\circ$ 、 $27.2^\circ$  に強い回折ピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶 (I - 5)、ブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $8.7^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $10.9^\circ$ 、 $13.1^\circ$ 、 $15.2^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $17.4^\circ$ 、 $21.9^\circ$ 、 $25.5^\circ$  に強い回折ピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶 (I - 6)、及びブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $9.2^\circ$ 、 $12.2^\circ$ 、 $13.4^\circ$ 、 $14.6^\circ$ 、 $17.0^\circ$ 、 $25.3^\circ$  に強い回折ピークを有するジクロロスズフタロシアニン結晶 (I - 7) が好ましい。

10

#### 【0069】

ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶としては、CuK $\alpha$  を線源とする X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.7^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $25.1^\circ$ 、 $26.6^\circ$  に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶 (I - 8)、ブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.9^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $24.4^\circ$ 、 $27.6^\circ$  に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶 (I - 9)、ブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.0^\circ$ 、 $7.5^\circ$ 、 $10.5^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $12.7^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $18.1^\circ$ 、 $24.5^\circ$ 、 $26.2^\circ$ 、 $27.1^\circ$  に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶 (I - 10)、ブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$ 、 $28.3^\circ$  に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶 (I - 11)、及びブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $6.8^\circ$ 、 $12.8^\circ$ 、 $15.8^\circ$ 、 $26.0^\circ$  に強い回折ピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶 (I - 12) が好ましい。

20

#### 【0070】

無金属フタロシアニン結晶としては、X 型無金属フタロシアニン結晶 (I - 13) が好ましい。

30

#### 【0071】

オキシチタニウムフタロシアニン結晶としては、CuK $\alpha$  を線源とする X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $9.3^\circ$ 、 $10.6^\circ$ 、 $13.2^\circ$ 、 $15.1^\circ$ 、 $15.7^\circ$ 、 $16.1^\circ$ 、 $20.8^\circ$ 、 $23.3^\circ$ 、 $26.3^\circ$  に強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン結晶 (I - 14)、ブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $7.6^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.6^\circ$ 、 $13.2^\circ$ 、 $15.1^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $18.3^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.3^\circ$ 、 $28.6^\circ$  に強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン結晶 (I - 15) 及びブラッグ角度 ( $2 \pm 0.2^\circ$ ) の  $9.7^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $23.5^\circ$ 、 $27.3^\circ$  に強い回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン結晶 (I - 16) が好ましい。上記フタロシアニン結晶 ((I - 1) ~ (I - 16)) のイオン化ポテンシャルの値を表 1 に示す。

40

#### 【0072】

【表 1】

フタロシアニン結晶	イオン化ポテンシャル (eV)
I-1	5.41
I-2	5.32
I-3	5.38
I-4	5.40
I-5	5.57
I-6	5.43
I-7	5.48
I-8	5.37
I-9	5.39
I-10	5.34
I-11	5.31
I-12	5.46
I-13	5.15
I-14	5.22
I-15	5.28
I-16	5.35

10

20

ここで、イオン化ポテンシャル（ $I_p$ ）の測定方法としては、大気雰囲気型紫外線光電子分析装置（例えば、理研計器（株）製、表面分析装置 AC-1）による方法や、真空紫外分光法（UPS）による方法等が挙げられる。なお、本発明において、イオン化ポテンシャルは、大気雰囲気型紫外線光電子分析装置による方法を用いて、例えば、下記の装置及び条件で測定できる。

## 【0073】

30

イオン化ポテンシャル測定装置：理研計器（株）製、表面分析装置 AC-1（この装置は、大気中において、紫外線励起による光電子を計数し、サンプル表面を分析するもので、低エネルギー電子計数装置を用いたものである。）

測定時の環境温度：20℃、

測定時の相対湿度：60%、

計数時間：10秒/1ポイント、

光量設定：50  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、

光量補正：上記設定で付属プログラムにより補正、

エネルギー走査範囲：3.4～6.2 eV、

紫外線スポット径：1 mm SQ、

単位光量子：1  $\times 10^{10}$  個/ $\text{cm}^2 \cdot \text{秒}$ 。

40

## 【0074】

イオン化ポテンシャルの測定の際に測定サンプルは、深さ1 mm、直径7 mmのアルミニウム製のパンに、測定試料の粉末を入れ、測定試料の粉末表面と紫外線照射位置との距離が2 mmとなるように設定する。

## 【0075】

そして、イオン化ポテンシャルは、装置に付属している仕事関数算出プログラムに従い、縦軸を計数値（CPS）の平方根、横軸を紫外線励起エネルギー（eV）として得られる曲線における、バックグラウンドに対応する直線部分を外挿した直線と、計数値が急激に上昇した箇所に対応する直線部分を外挿した直線との交点により求められる。

50

## 【0076】

図4は、上記イオン化ポテンシャル測定装置によって測定される計数値(CPS)の平方根と紫外線励起エネルギー(eV)との関係の一例を示す曲線である。以下に、図4に示した曲線からイオン化ポテンシャルIpを求める方法について説明する。図4中、曲線10は、測定されたCPSの平方根と紫外線励起エネルギーとの関係を示している。曲線10には、バックグラウンドに対応する直線部分12と、紫外線励起エネルギーの増加に伴い徐々に計数値が上昇し、さらなる紫外線励起エネルギーの増加により計数値が急激に上昇した箇所に対応する直線部分11とがある。図4において、イオン化ポテンシャルIpは、直線部分12と11とを外挿し、その外挿線(破線)の交点13の横軸(紫外線励起エネルギー軸)上の値(eV)である。

10

## 【0077】

電荷発生層5は、例えば、結着樹脂中に電荷発生材料を分散して電荷発生層形成用塗布液を作製し、その塗布液を下引き層4上に塗布して形成することができる。

## 【0078】

結着樹脂としては、例えば、ビスフェノールAタイプ又はビスフェノールZタイプ等のポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリビニルアセテート樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリスルホン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂等を用いることができる。これらの結着樹脂は、1種を単独で又は2種以上混合して用いることが可能である。

20

## 【0079】

電荷発生層形成用塗布液における、電荷発生材料と結着樹脂の配合比は、10:1~1:10が望ましい。

## 【0080】

電荷発生材料の分散に使用される溶剤としては、公知の有機溶剤、例えば、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール等の脂肪族アルコール系溶剤、アセトン、シクロヘキサノン、2-ブタノン等のケトン系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール、ジエチルエーテル等の環状又は直鎖状エーテル系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶剤が挙げられる。これらの溶剤は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。混合する際、使用される溶剤としては、混合溶剤として結着樹脂を溶かすことができる溶剤であれば、いかなるものでも使用することが可能である。

30

## 【0081】

電荷発生材料を樹脂中に分散させる方法としては、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、横型サンドミル等のメディア分散機や、攪拌、超音波分散機、ロールミル、高圧ホモジナイザー等のメディアレス分散機が利用できる。さらに、高圧ホモジナイザーとして、高圧状態で分散液を液-液衝突や液-壁衝突させて分散する衝突方式や、高圧状態で微細な流路を貫通させて分散する貫通方式等が挙げられる。

40

## 【0082】

電荷発生層5を形成する塗布方法としては、浸漬塗布法、突き上げ塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、ブレード塗布法、ナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法を用いることができる。

## 【0083】

電荷発生層5の膜厚は、好ましくは0.01~5μm、より好ましくは0.05~2.0μmの範囲に設定される。

50

## 【 0 0 8 4 】

電荷発生層 5 上、すなわち導電性支持体 2 から最も遠い側に電荷輸送層 6 が配置される。電荷輸送層 6 は、1 種又は 2 種以上の電荷輸送材料と、フッ素系樹脂粒子と、フッ素系グラフトポリマーとを含有して構成される。

## 【 0 0 8 5 】

電荷輸送材料として、具体的には、トリアリールアミン系化合物、ベンジジン系化合物、アリールアルカン系化合物、アリール置換エチレン系化合物、スチルベン系化合物、アントラセン系化合物、ヒドラゾン系化合物、これらの化合物からなる基を主鎖又は側鎖に有する重合体等が挙げられる。これら電荷輸送材料は、1 種を単独で又は 2 種以上を混合して用いてもよい。

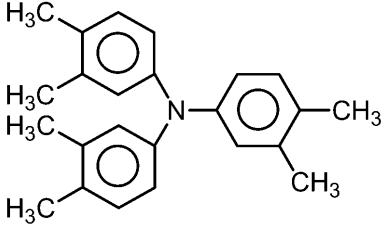
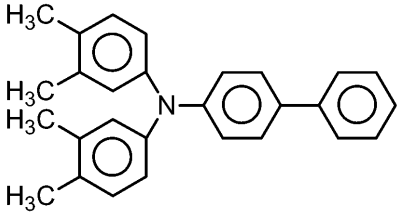
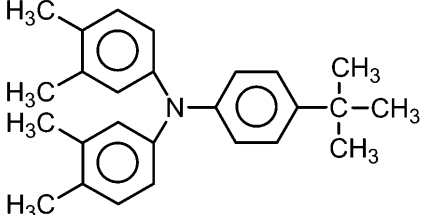
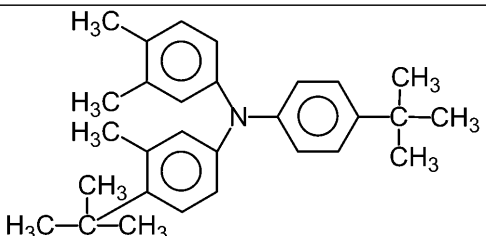
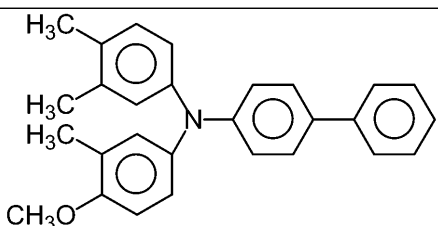
10

## 【 0 0 8 6 】

これらの電荷輸送材料の中でも、ベンジジン系化合物、トリアリールアミン系化合物、及びこれらの化合物の混合物が好ましく使用される。ここで、トリアリールアミン系化合物の具体例をイオン化ポテンシャルの値とともに表 2 に、ベンジジン化合物の具体例をイオン化ポテンシャルの値と共に表 3 に示す。なお、イオン化ポテンシャルの測定は、上述した方法と同様の方法で行うことができる。

## 【 0 0 8 7 】

【表 2】

	トリアリールアミン系化合物	イオン化 ポテンシャル (eV)
II-1		5.36
II-2		5.39
II-3		5.32
II-4		5.33
II-5		5.34

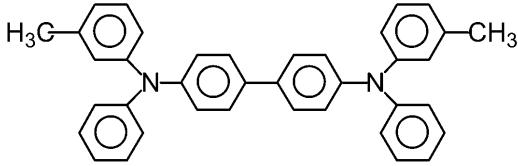
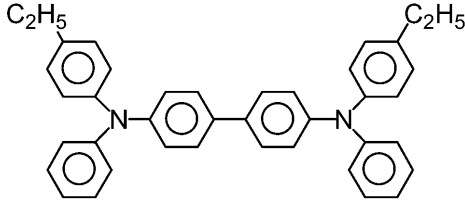
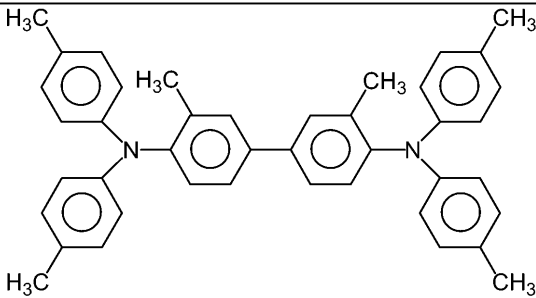
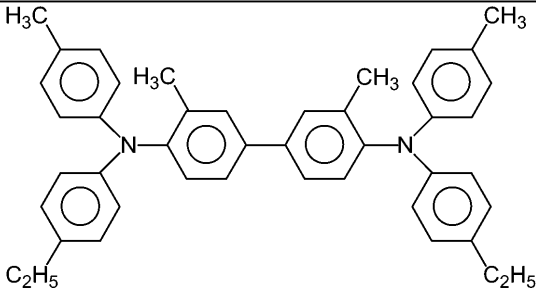
10

20

30

40

【表 3】

	ベンジジン系化合物	イオン化 ポテンシャル (eV)
Ⅲ-1		5.28
Ⅲ-2		5.21
Ⅲ-3		5.46
Ⅲ-4		5.38

10

20

30

## 【0089】

フッ素系樹脂微粒子は、フッ素系樹脂を含む微粒子である。ここで、フッ素系樹脂とはフッ素原子を含有する樹脂であり、例えば、4フッ化エチレン樹脂、3フッ化塩化エチレン樹脂、6フッ化プロピレン樹脂、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、2フッ化2塩化エチレン樹脂及びこれらの共重合体が挙げられ、これらの中から1種を単独で又は2種以上を適宜選択して使用することが望ましい。上記の中でも特に、4フッ化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂が好ましい。

40

## 【0090】

フッ素系樹脂粒子の一次粒径は、0.05～1μmが好ましく、0.1～0.5μmがより好ましい。一次粒径が0.05μm未満であると、分散時に凝集し易くなる傾向があり、他方、1μmを超えると画質欠陥が発生し易くなる傾向がある。

## 【0091】

フッ素系グラフトポリマーとは、フッ素原子を含有するグラフトポリマーである。フッ素系グラフトポリマーは、塗布液の分散安定性を向上させ、塗膜形成時の凝集を防止する

50



効果を有している。

【 0 0 9 2 】

フッ素系グラフトポリマーは、各分子鎖の片末端に重合性の官能基を有する分子量が 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 の比較的低分子量のオリゴマーであるマクロモノマーと、フッ素系重合性モノマーを共重合して得られるものであり、フッ素系重合体を主鎖にもち、マクロモノマー重合体を枝にもつ構造を有している。

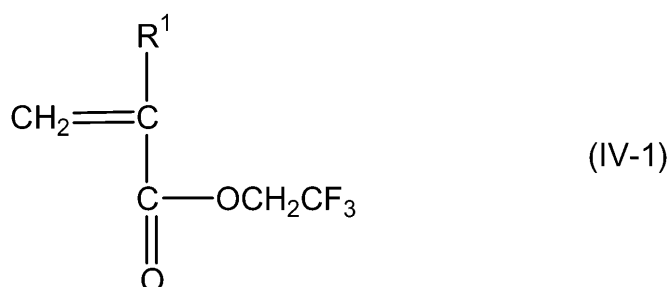
【 0 0 9 3 】

マクロモノマーとしては、グラフトポリマーを添加する樹脂に親和性のあるものが選択され、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン化合物等を単量体単位として含む重合体や共重合体等が挙げられる。また、フッ素系重合体としては、フッ素原子を分子内に有する重合性モノマー（フッ素系重合性モノマー）を単量体単位として含む重合体である。フッ素原子を分子内に有する重合性モノマーとしては、例えば、下記式（I V - 1）～（I V - 6）に示されるものが挙げられる。これらは 1 種を単独で、又は 2 種以上を選択して、使用することができる。

10

【 0 0 9 4 】

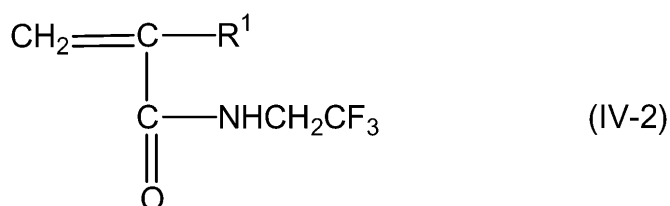
【 化 1 】



20

【 0 0 9 5 】

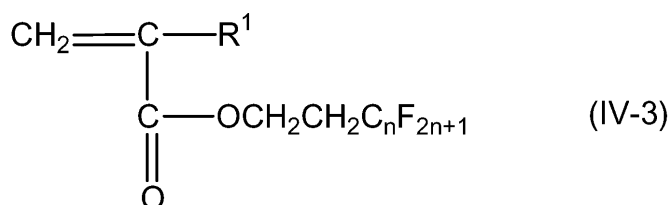
【 化 2 】



30

【 0 0 9 6 】

【 化 3 】

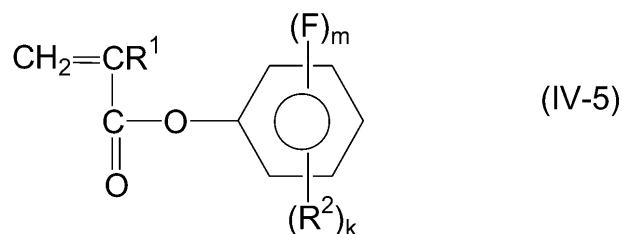


40

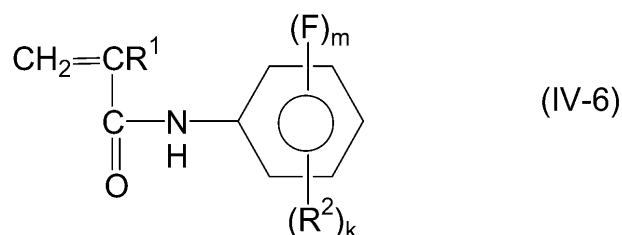
【 0 0 9 7 】

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{R}^1 \\ | \\ \text{C}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1} \\ || \\ \text{O} \end{array} \quad (\text{IV-4})$$

10



20



[ 上記式 ( I V - 1 ) ~ ( I V - 6 ) 中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基を示し、 $R^2$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はニトリル基を示し、 $R^2$  が複数存在する場合にはそれらの官能基は上記の官能基のうちの同一であっても異なってもよい。n は 1 以上の整数、m は 1 ~ 5 の整数、k は 1 ~ 4 の整数を示し、m 及び k は  $m + k = 5$  となるように選択される。 ]

フッ素系グラフトポリマー中におけるフッ素系重合体の含有量は、フッ素系グラフトポリマー中 5 ~ 90 重量%が好ましく、10 ~ 70 重量%が更に好ましい。フッ素系重合体の含有量が 5 重量%未満であると疎水化の改質効果が不十分となる傾向があり、他方、90 重量%を越えると重合を行う際にマクロモノマーとの相溶性が悪くなる傾向がある。

電荷輸送層 6 における、1 種又は 2 種以上の電荷輸送材料と、フッ素系樹脂粒子と、フッ素系グラフトポリマーとの種類及び含有量は、上記式 (1) の条件を満たすように調節される。そして、図 1 に示す感光体 1 では、電荷輸送層 6 の電荷輸送性が特に優れたものとなるだけでなく、電荷発生層 5 から電荷輸送層 6 へ電荷が注入して電荷輸送層中を電荷が移動するに際して電荷発生材料と電荷輸送材料のマッチングに関わる電荷注入性をも特に優れたものとなると考えられる。

フッ素系樹脂粒子の含有量は、上記式(1)の条件を満たせば特に制限されないが、電荷輸送層6全量に対し、0.1~40wt%が好ましく、1~30wt%がより好ましい。フッ素系樹脂粒子の含有量が0.1wt%未満ではフッ素系樹脂粒子の分散による改質効果が不十分となる傾向があり、他方、40wt%を越えると光通過性が低下し、かつ、繰返し使用による残留電位の上昇が生じる傾向がある。

50

電荷輸送層 6 にはさらに無機粒子を含有させてもよい。無機粒子の材料としては、例えば、アルミナ、シリカ（二酸化珪素）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、硫化亜鉛、酸化マグネシウム、硫酸銅、炭酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸ニッケル、アンチモン、二酸化マンガン、酸化クロム、酸化錫、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、炭化ケイ素、炭化チタン、炭化ホウ素、炭化タンゲステン、炭化ジルコニウムが挙げられる。これらは、1 種を単独で、又は 2 種以上を適宜選択して用いられる。これらの中でもシリカが好ましい。

【0104】

シリカ粒子としては、化学気相 CVD 法により製造されるのが好ましく、具体例としてはクロルシランガスを酸素 - 水素混合ガス又は炭化水素 - 酸素混合ガスの高温火炎中で気相反応させてシリカ微粒子を得る方法が好ましい。

10

【0105】

また、無機粒子としては、粒子表面を疎水化されたものが好ましい。疎水化処理剤としては、例えば、シロキサン化合物、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、高分子脂肪酸又はその金属塩等が用いられる。

【0106】

シロキサン化合物としては、ポリジメチルシロキサン、ジヒドロキシポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、又、シランカップリング剤としては、 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、ヘキサメチルジシラザン、メチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、o - メチルフェニルトリメトキシシラン、p - メチルフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

20

【0107】

また、無機粒子の一次粒径は 0.005 ~ 2.0  $\mu\text{m}$  が好ましく、0.01 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  がより好ましい。無機微粒子の一次粒径が 0.005  $\mu\text{m}$  未満であると、感光体表面の十分な機械的強度が得られ難くなる傾向があり、また、分散時の凝集が進みやすくなる傾向がある。他方、2  $\mu\text{m}$  を超えると、感光体表面粗さが大きくなりクリーニングブレードが摩耗、損傷してクリーニング特性が悪化し、画像ボケが発生し易くなる傾向がある。

30

【0108】

無機粒子の含有量は、電荷輸送層 6 全量に対し、0.1 ~ 30 wt % が好ましく、1 ~ 20 wt % がより好ましい。無機粒子の含有量が 1 wt % 未満では無機粒子の分散による改質効果が不十分となる傾向があり、他方、30 wt % を越えると繰返し使用による残留電位の上昇が生じる傾向がある。

【0109】

電荷輸送層 6 は、例えば、上述した各成分及び結着樹脂とを適当な溶媒に溶解させた電荷輸送層形成用塗布液を電荷発生層 5 上に塗布して乾燥することで形成することができる。

40

【0110】

結着樹脂としては、例えば、ビスフェノール A タイプ又はビスフェノール Z タイプ等のポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル - スチレン共重合体樹脂、アクリロニトリル - ブタジエン共重合体樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリスルホン樹脂、スチレン - ブタジエン共重合体樹脂、塩化ビニリデン - アクリロニトリル共重合体樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニル - 無水マレイン酸樹脂、シリコーン樹脂、フェノール - ホルムアルデヒド樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、塩素ゴム等の絶縁性樹脂、及びポリビニルカルバゾール、ポリビニルアン

50

トラセン、ポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマー等が挙げられる。これらの結着樹脂は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることが可能である。

【0111】

電荷輸送層6の形成に使用される溶媒としては、公知の有機溶剤、例えば、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール等の脂肪族アルコール系溶剤、アセトン、シクロヘキサノン、2-ブタノン等のケトン系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコール、ジエチルエーテル等の環状又は直鎖状エーテル系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶剤が挙げられる。また、これらの溶剤は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。混合する際、使用される溶剤としては、混合溶剤として結着樹脂を溶かすことができる溶剤であれば、いかなるものでも使用することが可能である。また、電荷輸送層形成用塗布液における電荷輸送材料と上記結着樹脂との配合比は、10:1~1:5が好ましい。

10

【0112】

電荷輸送層6中にフッ素系樹脂粒子、さらには無機粒子を分散させる方法としては、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、横型サンドミル等のメディア分散機や、攪拌、超音波分散機、ロールミル、高圧ホモジナイザー等のメディアレス分散機が利用できる。さらに、高圧ホモジナイザーとして、高圧状態で分散液を液-液衝突や液-壁衝突させて分散する衝突方式や、高圧状態で微細な流路を貫通させて分散する貫通方式等が挙げられる。

20

【0113】

電荷輸送層6を形成する塗布液の分散例としては、溶媒に溶解した結着樹脂、電荷輸送材料等の溶液中にフッ素系樹脂粒子や無機粒子を分散する方法が挙げられる。

【0114】

電荷輸送層6を形成する塗布方法としては、浸漬塗布法、突き上げ塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、ブレード塗布法、ナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法を用いることができる。

【0115】

電荷輸送層6の膜厚は、好ましくは5~50μm、より好ましくは10~40μmである。

30

【0116】

図2に示すように、感光体1は単層型感光層8を備えるものであってもよい。この単層型感光層は、1種又は2種以上の電荷発生材料と、1種又は2種以上の電荷輸送材料と、フッ素系樹脂粒子と、フッ素系グラフトポリマーとを含んで構成される。なお、上記各成分には上述したものと同様のものを使用することができ、上記各成分の種類及び含有量は上記式(1)の条件を満たすように調節される。

【0117】

単層型感光層8の形成は、公知の方法で行なうことが可能であり、例えば、上記各成分及び結着樹脂を溶媒に溶かして、単層型感光層形成用塗布液を作製し、それを下層(図4では、下引き層4)上に塗布して乾燥することで形成することができる。また、単層型感光層8の膜厚は、通常範囲に設定される。

40

【0118】

図3に示すように、感光体1には感光層3(図3においては電荷輸送層6)上に保護層7を設けてもよい。この保護層7は、通常使用される材料を用いて構成される。なお、保護層7が設けられている場合には、感光層3の耐磨耗性を一層向上させ感光体寿命を向上させたり、現像剤とのマッチングを向上させたり、電子写真感光体の帯電時の感光層3の化学的变化を防止することが可能となる。

【0119】

保護層7としては、例えば、絶縁性の樹脂層、電荷輸送性を付与した高分子化合物によ

50

る電荷輸送性保護層、若しくは金属酸化物等の抵抗制御剤を分散した抵抗制御型表面保護層等が挙げられる。

【0120】

以上説明した感光体において感光層3中には、電子写真装置中で発生するオゾンや窒素酸化物、又は光、熱による感光体の劣化を防止する目的で、酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤等の添加剤を添加することができる。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノン及びそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機リン化合物等が挙げられる。光安定剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾアゾール、ジチオカルバメート、テトラメチルピペン等の誘導体等が挙げられる。また、表面の平滑性を向上させる目的で、支持体2から最も遠い側の層中にシリコンオイル等のレベリング剤を添加することができる。

10

【0121】

以上説明した本発明の感光体は、ライトレンズ系複写機、近赤外光又は可視光に発光するレーザービームプリンター、デジタル複写機、LEDプリンター、レーザーファクシミリ等の電子写真装置に用いることができる。また本発明の感光体は、一成分系、二成分系の現像剤とも合わせて用いることができる。また本発明の感光体は、帯電ローラーや帯電ブラシを用いた接触帯電方式においても電流リークの発生が少ない良好な特性が得られる。

【0122】

20

(電子写真装置)

図5は、本発明の電子写真装置の好適な実施形態を示す概略構成図である。図5に示した電子写真装置100は、タンデム型であり、いわゆる中間転写方式の電子写真装置であり、4つの画像形成ユニット120a、120b、120c、及び120dを備えており、4つの画像形成ユニット120a～120dは、中間転写体108の一部に沿って並列に配置されている。

【0123】

ここで、各画像形成ユニット120a～120dは、ドラム状の電子写真感光体1a～1dを備えており、電子写真感光体1a～1dは所定方向(紙面上は反時計回り)に所定の周速度(プロセススピード)で回転可能である。なお、電子写真感光体は、上述した本発明の感光体である。

30

【0124】

各電子写真感光体1a～1dに対しては、その回転方向に沿って感光体を帯電させる帯電装置103a～103d、静電潜像を現像してトナー像を形成する現像装置102a～102d、トナー像を中間転写体108に転写する1次転写装置104a～104d、クリーニング装置106a～106dが順次配置されている。現像装置102a～102dには、トナーカートリッジ(図示せず)に収容されたイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(K)の4色のトナーが供給可能であり、白黒画像はもちろんのこと、カラー画像も形成できる。電子写真装置100は、白黒画像を出力する場合には、カラー画像を出力する場合よりもプロセス速度を速くするモードを備えている。

40

【0125】

1次転写装置104a～104dはそれぞれ中間転写体108を介して電子写真感光体1a～1dに当接している。

【0126】

なお、現像装置102a～102dは、図1ではY、M、C、Kのトナー色の順に配置されているが、これは、例えば、M、Y、C、Kなどシステムの画像形成方法に合わせて適当な順序を設定することができる。

【0127】

さらに、電子写真装置100の所定の位置には帯電した感光体を露光して静電潜像を形成させる露光装置107(ROS(Raser Output Scanner))が配

50

置されている。露光装置 107 から出射されたレーザ光は、レーザ光 105a ~ 105d に分岐されて、各画像形成ユニット 120a ~ 120d における帯電後の電子写真感光体 1a ~ 1d の表面に照射されるようになっている。これにより、電子写真感光体 1a ~ 1d の回転工程において帯電、露光、現像、1 次転写、クリーニングの各工程が順次行われ、各色のトナー像が中間転写体 108 上に重ねて転写される。

#### 【0128】

ここで、帯電装置 103a ~ 103d は、従来から公知のコロトロン、スコロトロンによる非接触方式や、帯電ロール、帯電ブラシ、帯電フィルム、帯電チューブ等による接触帯電方式を採用することができる。

#### 【0129】

接触帯電方式は、感光体表面に接触させた導電性部材に電圧を印加することにより感光体表面を帯電させるものである。導電性部材の形状は、ブラシ状、ブレード状、ピン電極状、又はローラー状等の何れでもよいが、特にローラー状部材が好ましい。電子写真装置 100 では、感光体として上述した本発明の感光体を使用していることから、接触帯電方式の帯電装置であっても、感光体の磨耗が少なく、良好な画像を得ることができる。

#### 【0130】

通常、ローラー状部材は外側から抵抗層とそれらを支持する弾性層と芯材から構成される。さらに必要に応じて抵抗層の外側に保護層を設けることができる。ローラー状部材は、感光体に接触させることにより特に駆動手段を有しなくとも感光体と同じ周速度で回転し、帯電手段として機能する。しかし、ローラー部材に何らかの駆動手段を取り付け、感光体とは異なる周速度で回転させ、帯電させてもよい。

#### 【0131】

芯材の材質としては導電性を有するもので、一般には鉄、銅、真鍮、ステンレス、アルミニウム、ニッケル等が用いられる。また、その他導電性粒子等を分散した樹脂成形品等を用いることができる。弾性層の材質としては、導電性又は半導電性を有するもので、一般にはゴム材に導電性粒子又は半導電性粒子を分散したものである。

#### 【0132】

ゴム材としては、EPDM、ポリブタジエン、天然ゴム、ポリイソブチレン、SBR、CR、NBR、シリコンゴム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴム、SBS、熱可塑性エラストマー、ノルボネンゴム、フロロシリコンゴム、エチレンオキシドゴム等が

#### 【0133】

導電性粒子又は半導電性粒子としては、カーボンブラック、亜鉛、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、クロム、チタニウム等の金属、 $ZnO - Al_2O_3$ 、 $SnO_2 - Sb_2O_3$ 、 $In_2O_3 - SnO_2$ 、 $ZnO - TiO_2$ 、 $MgO - Al_2O_3$ 、 $FeO - TiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $MgO$ 等の金属酸化物が用いることができ、これらの材料は 1 種を単独で又は 2 種以上を混合して用いてもよい。

#### 【0134】

抵抗層及び保護層の材質としては、結着樹脂に導電性粒子又は半導電性粒子を分散してその抵抗を制御したもので、抵抗率としては好ましくは  $10^3 \sim 10^{14} \text{ cm}$ 、より好ましくは  $10^5 \sim 10^{12} \text{ cm}$ 、さらに好ましくは  $10^7 \sim 10^{12} \text{ cm}$  である。また膜厚は、好ましくは  $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$  である。

#### 【0135】

結着樹脂としては、アクリル樹脂、セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、メトキシメチル化ナイロン、エトキシメチル化ナイロン、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリビニル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリチオフェン樹脂、PFA、FEP、PET等のポリオレフィン樹脂、スチレンブタジエン樹脂等が用いられる。

#### 【0136】

10

20

30

40

50

導電性粒子又は半導電性粒子としては、弾性層と同様のカーボンブラック、金属、金属酸化物が用いられる。また必要に応じてヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等の酸化防止剤、クレー、カオリン等の充填剤や、シリコンオイル等の潤滑剤を添加することができる。

【0137】

これらの層を形成する手段としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等を用いることができる。

【0138】

これらの導電性部材を用いて感光体を帯電させる方法としては、導電性部材に電圧を印加するが、印加電圧は直流電圧、又は直流電圧に交流電圧を重ねたものが好ましい。電圧の範囲としては、直流電圧は要求される感光体帯電電位に応じて正又は負の50～2000Vが好ましく、100～1500Vがより好ましい。交流電圧を重ねる場合は、ピーク間電圧は400～1800Vが好ましく、800～1600Vがより好ましく、1200～1600Vがさらに好ましい。交流電圧の周波数は、好ましくは50～20,000Hz、より好ましくは100～5,000Hzである。

【0139】

中間転写体108は、駆動ロール114、バックアップロール113及びテンションロール115により所定の張力をもって支持されており、これらのロールの回転によりたわみを生じることなく電子写真感光体1a～1dと同じ周速度で回転可能となっている。中間転写体108は、駆動ロール114及びバックアップロール113の中間に位置するその一部が電子写真感光体1a～1dと接している。

【0140】

中間転写体108としては、従来公知の導電性熱可塑性樹脂からなるものを用いることができる。例えば、導電剤含有のポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂(PC)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリアルキレンテレフタレート(PAT)、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)/PC、ETFE/PAT、PC/PATのブレンド材料等の導電性熱可塑性樹脂が挙げられる。この中でも、機械強度に優れる点で、導電剤を分散させたポリイミド樹脂を用いることが好ましい。

【0141】

導電剤としては、カーボンブラック、金属酸化物、ポリアニリン等の導電性ポリマーを用いることができる。

【0142】

中間転写体をベルトとして構成する場合、膜厚は50～500μmが好ましく、60～150μmがより好ましいが、材料の硬度に応じて適宜選択することができる。

【0143】

導電剤を分散させたポリイミド樹脂ベルトは、特開昭63-311263号公報に記載されているように、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸の溶液中に導電剤として5～20重量%のカーボンブラックを分散させ、分散液を金属ドラム上に流延して乾燥した後、ドラムから剥離したフィルムを高温下に延伸してポリイミドフィルムを形成し、更に適当な大きさに切り出してエンドレスベルトとすることにより製造される。

【0144】

上記フィルム成形は、一般には、導電剤を分散したポリアミド酸溶液の成膜用原液を円筒金型に注入して、例えば、100～200に加熱しつつ、500～2000rpmの回転数で円筒金型を回転させながら、遠心成形法によりフィルム状に成膜する。次いで、得られたフィルムを半硬化した状態で脱型して鉄芯に被せ、300以上の高温でポリイミド化反応(ポリアミド酸の閉環反応)を進行させて本硬化させることで成形する。また、成膜原液を金属シート上に均一な厚みに流延して、上記と同様に100～200に加熱して溶媒の大半を除去し、その後300以上の高温に段階的に昇温してポリイミドフィルムを形成する方法もある。また、中間転写体は、さらに表面層を有していても良い。

## 【 0 1 4 5 】

また、２次転写装置１０９は、中間転写体１０８を介してバックアップロール１１３と当接するように配置されている。また、バックアップロール１１３と２次転写装置１０９との間を通過した中間転写体１０８は、例えば駆動ロール１１４の近傍に配置されたクリーニングブレード（図示せず）により表面を清浄化された後、次の画像形成プロセスに供される。

## 【 0 1 4 6 】

また、電子写真装置１００内の所定の位置にはトレイ１１１が設けられている。トレイ１１１内には被転写媒体（用紙）１１２が入っており、トレイ１１１内の被転写媒体１１２は搬送手段（図示せず）により２次転写手段１０９とバックアップロール１１３との間に搬送される。被転写媒体１１２は、さらには相互に当接する２個の定着ロール１１０の間に順次移送され、電子写真装置１００の外部に排出される。

10

## 【 0 1 4 7 】

以下、上述した電子写真装置１００を用いた画像の形成について、説明する。電子写真装置１００においては、電子写真感光体１ａ～１ｄを回転駆動させると、これに連動して帯電装置１０３ａ～１０３ｄが駆動する。そして、電子写真感光体１ａ～１ｄの表面を所定の極性、電位に一樣に帯電させる（帯電工程）。次に、表面が一樣に帯電された電子写真感光体１ａ～１ｄは、露光装置１０７から出射されたレーザ光１０５ａ～１０５ｄによって像様に露光され、感光体１ａ～１ｄ表面に静電潜像が形成される（露光工程）。

## 【 0 1 4 8 】

静電潜像は、現像装置１０２ａ～１０２ｄのトナーにより現像され、トナー像が形成される（現像工程）。このときのトナーは二成分系トナーであるが、一成分系トナーでもよい。

20

## 【 0 1 4 9 】

このトナー像は、感光体１ａ～１ｄと中間転写体８との界面（ニップ部）を通過する過程で、第１転写装置１０４ａ～１０４ｄから中間転写体８に印加される１次転写バイアスにより形成される電界により、中間転写体６の外周面に順次、１次（中間）転写される（中間（一次）転写工程）。

## 【 0 1 5 0 】

このように各画像形成ユニット１２０ａ～１２０ｄにより異なる色のトナー像が中間転写体１０８に重畳転写され、カラートナー像が形成される。そして、このトナー像は、２次転写手段１０９による接触帯電作用により中間転写体１０８から被転写媒体１１２に転写され（二次転写工程）、定着ロール１１０によりカラートナー像が被転写媒体１１２に定着され、カラー画像が形成される。

30

## 【 0 1 5 1 】

（プロセスカートリッジ）

図６は、本発明のプロセスカートリッジの好適な実施形態を示す概略構成図である。プロセスカートリッジ２００は、電子写真感光体１とともに、帯電装置２０１、現像装置２０３、クリーニング装置（クリーニング手段）２０５、および露光のための開口部２０７を取り付けレール２１６を用いて組み合わせ、そして一体化したものである。

40

## 【 0 1 5 2 】

そして、このプロセスカートリッジ３００は、露光装置２１１と、中間転写体２１２と、転写装置２１４と、定着装置２１５と、図示しない他の構成部分とからなる電子写真装置本体に対して着脱自在としたものであり、電子写真装置本体とともに電子写真装置を構成するものである。

## 【 実施例 】

## 【 0 1 5 3 】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

## 【 0 1 5 4 】

50



## (実施例 1)

4 重量部のポリビニルブチラル樹脂 (エスレック B M - S、積水化学社製) を溶解した n - ブチルアルコール 170 重量部に、有機ジルコニウム化合物 (アセチルアセトンジルコニウムブチレート) 30 重量部及び有機シラン化合物 ( - アミノプロピルトリメトキシシラン) 3 重量部を添加して混合攪拌し、下引き層形成用塗布液を得た。

## 【0155】

この塗布液を、ホーニング処理により粗面化された 30 mm のアルミニウム支持体上に浸漬塗布し、室温で 5 分間風乾を行った。そして、支持体を 10 分間で 50 に昇温し、50、85% RH (露点 47) の恒温恒湿槽中に入れて、20 分間加湿硬化促進処理を行った。その後、熱風乾燥機に入れて 170 で 10 分間乾燥を行い、下引き層を形成した。 10

## 【0156】

電荷発生材料として、ヒドロキシガリウムフタロシアニン (上記 I - 11、イオン化ポテンシャル = 5.31) 10 重量部、ポリブチラル樹脂 (エスレック B M - S、積水化学社製) 10 重量部及び n - ブチルアルコール 280 重量部からなる混合物をサンドミルにて 4 時間分散した。得られた分散液 (電荷発生層形成用塗布液) を、下引き層上に浸漬塗布して乾燥し、膜厚 0.2 μm の電荷発生層を形成した。

## 【0157】

次に、ベンジジン系化合物 (上記 I I I - 1、イオン化ポテンシャル = 5.28) 40 重量部、トリアリールアミン系化合物 (上記 I I - 2、イオン化ポテンシャル = 5.39) 40 重量部、ビスフェノール Z ポリカーボネート樹脂 (分子量 32,000) 120 重量部、及びフッ素系グラフトポリマー溶液 (商品名: G F - 300、東亜合成 (株) 製。以下、同様のものを用いた。) 0.5 重量部をテトロヒドロフラン 560 重量部及びトルエン 240 重量部に十分に溶解混合した。その後、4 フッ化エチレン樹脂粒子 (商品名: ルブロン L 2、ダイキン工業 (株) 製) 20 重量部を加えて混合した。さらに、高圧ホモジナイザーにて分散し、電荷輸送層形成用塗布液を作製した。得られた塗布液を電荷発生層上に浸漬塗布して乾燥し、膜厚 2.6 μm の電荷輸送層を形成した。 20

## 【0158】

ここで、電荷輸送層に含有される 2 種の電荷輸送材料であるベンジジン系化合物 (I I I - 1)、トリアリールアミン系化合物 (I I I - 2) のうち、ベンジジン系化合物 (I I I - 1) は電荷発生材料のイオン化ポテンシャルより小さいイオン化ポテンシャルをもつ。また、ベンジジン系化合物 (I I I - 1) とトリアリールアミン系化合物 (I I I - 2) との含有量の総量に対する、ベンジジン系化合物 (I I I - 1) の含有量の質量比 X は 50 質量% であった。上記式 (1) に関わるデータを表 4 に示す。 30

## 【0159】

得られた感光体の電子写真特性を、以下のようにして評価した。先ず、図 5 と同様の構成で、接触帯電装置を有する富士ゼロックス社製フルカラー複写機 (DocuCentre Color 400 CP) の改造機に、得られた感光体を搭載した。このフルカラー複写機を用いて、28、85% RH の高温高湿環境下で、初期帯電電位 (V H) を 720 (-V)、露光後電位 (V L) を 350 (-V) となるように帯電と露光を調整し、A4 サイズの用紙を用い 1 万枚プリント試験を行い、その後の V H、V L、除電後残留電位 (R P)、及び画質を評価した。得られた結果を表 4 に示す。 40

## 【0160】

なお、感光体は、DocuCentre Color 400 CP 用プロセスカートリッジに組み込んで、上記フルカラー複写機に装着し、トナーは形状係数値 S F 1 = 1.32 である E A トナーを用いた。

## 【0161】

## (実施例 2)

実施例 1 の電荷輸送層形成用塗布液中の、電荷輸送材料をベンジジン系化合物 (I I I - 1) 80 重量部のみとし、フッ素系グラフトポリマー溶液を 0.7 重量部に変更した以 50

外は、実施例 1 と同様に感光体を作製した。上記式 ( 1 ) に関わるデータを表 4 に示す。また、実施例 1 と同様に感光体の電子写真特性を評価した。得られた結果を表 4 に示す。

【 0 1 6 2 】

( 実施例 3 )

実施例 1 の電荷輸送層形成用塗布液中の、電荷輸送材料をトリアリールアミン系化合物 ( I I - 2 ) 8 0 重量部のみとし、フッ素系グラフトポリマー溶液を 0 . 3 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に感光体を作製した。上記式 ( 1 ) に関わるデータを表 4 に示す。また、実施例 1 と同様に感光体の電子写真特性を評価した。得られた結果を表 4 に示す。

【 0 1 6 3 】

10

( 実施例 4 )

実施例 1 の電荷輸送層形成用塗布液中のフッ素系グラフトポリマー溶液を 0 . 1 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に感光体を作製した。上記式 ( 1 ) に関わるデータを表 4 に示す。また、実施例 1 と同様に感光体の電子写真特性を評価した。得られた結果を表 4 に示す。

【 0 1 6 4 】

( 実施例 5 )

実施例 1 の電荷発生材料として、クロロガリウムフタロシアニン ( 上記 I - 1 、イオン化ポテンシャル = 5 . 4 1 ) を用い、電荷輸送層形成用塗布液中の電荷輸送材料をトリアリールアミン系化合物 ( I I - 3 、イオン化ポテンシャル = 5 . 3 2 ) 6 0 重量部とベンジジン系化合物 ( I I I - 3 、イオン化ポテンシャル = 5 . 4 6 ) 2 0 重量部とし、フッ素系グラフトポリマー溶液を 0 . 4 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に感光体を作製した。上記式 ( 1 ) に関わるデータを表 4 に示す。また、実施例 1 と同様に感光体の電子写真特性を評価した。得られた結果を表 4 に示す。

20

【 0 1 6 5 】

( 比較例 1 )

実施例 1 の電荷輸送層形成用塗布液中のフッ素系グラフトポリマー溶液を 0 . 7 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に感光体を作製した。上記式 ( 1 ) に関わるデータを表 4 に示す。また、実施例 1 と同様に感光体の電子写真特性を評価した。得られた結果を表 4 に示す。

30

【 0 1 6 6 】

( 比較例 2 )

実施例 1 の電荷輸送層形成用塗布液中の電荷輸送材料をベンジジン系化合物 ( I I I - 1 ) 8 0 重量部のみとし、フッ素系グラフトポリマー溶液を 0 . 8 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に感光体を作製した。上記式 ( 1 ) に関わるデータを表 4 に示す。また、実施例 1 と同様に感光体の電子写真特性を評価した。得られた結果を表 4 に示す。

【 0 1 6 7 】

( 比較例 3 )

実施例 1 の電荷輸送層形成用塗布液中の電荷輸送材料をトリアリールアミン系化合物 ( I I - 2 ) 8 0 重量部のみとし、フッ素系グラフトポリマー溶液を 0 . 5 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に感光体を作製した。上記式 ( 1 ) に関わるデータを表 4 に示す。また、実施例 1 と同様に感光体の電子写真特性を評価した。得られた結果を表 4 に示す。

40

【 0 1 6 8 】

( 比較例 4 )

実施例 1 の電荷輸送層塗布液中にフッ素系グラフトポリマー溶液を加えなかったこと以外は、実施例 1 と同様に感光体を作製した。上記式 ( 1 ) に関わるデータを表 4 に示す。また、実施例 1 と同様に感光体の電子写真特性を評価した。得られた結果を表 4 に示す。

【 0 1 6 9 】

( 比較例 5 )

50

実施例 1 の電荷発生材料としてクロロガリウムフタロシアニン（上記 I - 1、イオン化ポテンシャル = 5 . 4 1）を用い、電荷輸送層塗布液中の電荷輸送材料をトリアリールアミン系化合物（II - 3、イオン化ポテンシャル = 5 . 3 2）60重量部とベンジジン系化合物（III - 3、イオン化ポテンシャル = 5 . 4 6）20重量部のみとし、フッ素系グラフトポリマー溶液を 0 . 8 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に感光体を作製した。上記式（1）に関わるデータを表 4 に示す。また、実施例 1 と同様に感光体の電子写真特性を評価した。得られた結果を表 4 に示す。

【 0 1 7 0 】

【表 4】

	X	$(0.02 \times X) + 1.5$	Y	1万枚プリント試験			
				VH	VL	VRP	画質
実施例 1	50	2.5	2.5	725	370	40	良好
実施例 2	100	3.5	3.5	720	360	30	良好
実施例 3	0	1.5	1.5	730	370	40	良好
実施例 4	50	2.5	0.5	720	355	10	良好
実施例 5	75	3	2	730	375	40	良好
比較例 1	50	2.5	3.5	725	440	150	濃度低下
比較例 2	100	3.5	4	720	430	130	濃度低下
比較例 3	0	1.5	2.5	725	465	160	濃度低下
比較例 4	50	2.5	0	715	355	10	黒点あり
比較例 5	75	3	4	730	470	180	濃度低下

10

20

30

【図面の簡単な説明】

【 0 1 7 1 】

【図 1】本発明の電子写真感光体の好適な実施形態を示す模式断面図である。

【図 2】本発明の電子写真感光体の好適な実施形態を示す模式断面図である。

【図 3】本発明の電子写真感光体の好適な実施形態を示す模式断面図である。

【図 4】イオン化ポテンシャル測定装置によって測定される計数値（CPS）の平方根と紫外線励起エネルギー（eV）との関係の一例を示す曲線である。

【図 5】本発明の電子写真装置の好適な実施形態を示す概略構成図である。

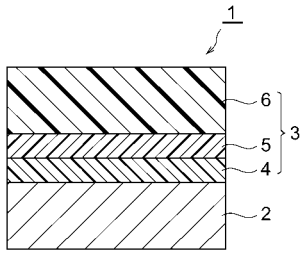
【図 6】本発明のプロセカートリッジの好適な実施形態を示す概略構成図である。

【符号の説明】

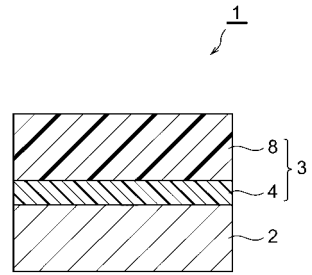
【 0 1 7 2 】

1 ... 電子写真感光体、 2 ... 導電性支持体、 3 ... 感光層。

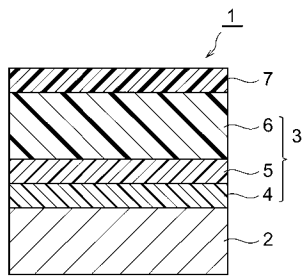
【図 1】



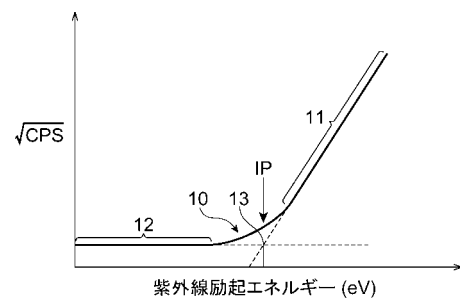
【図 2】



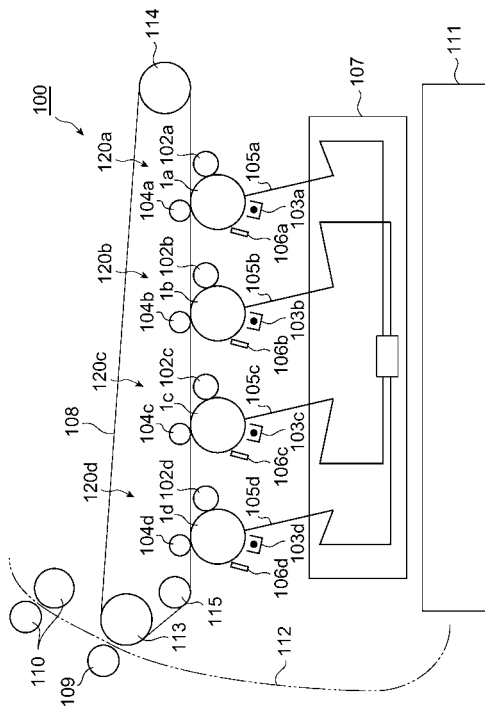
【図 3】



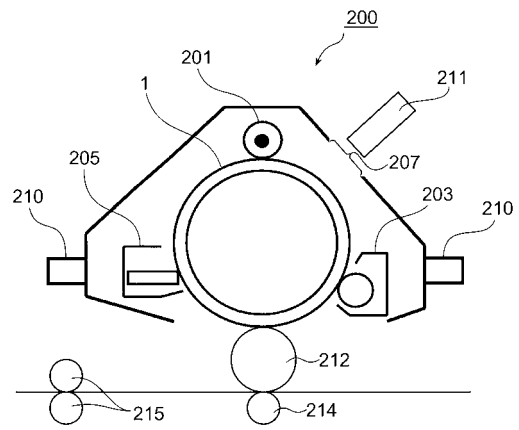
【図 4】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 朝日 徹  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 草柳 誠  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 江角 鉄也  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 中村 和行  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 高橋 幸喜  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- F ターム(参考) 2H068 AA14 AA19 AA20 BB31 FA27