

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4063498号
(P4063498)

(45) 発行日 平成20年3月19日(2008.3.19)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int. Cl. F 1
GO 3 G 5/04 (2006.01) GO 3 G 5/04
GO 3 G 5/147 (2006.01) GO 3 G 5/147 5 0 2
GO 3 G 21/00 (2006.01) GO 3 G 5/147 5 0 3
 GO 3 G 5/147 5 0 4
 GO 3 G 21/00

請求項の数 5 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2001-18537(P2001-18537)
 (22) 出願日 平成13年1月26日(2001.1.26)
 (65) 公開番号 特開2001-318475(P2001-318475A)
 (43) 公開日 平成13年11月16日(2001.11.16)
 審査請求日 平成15年9月16日(2003.9.16)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-57342(P2000-57342)
 (32) 優先日 平成12年3月2日(2000.3.2)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100105681
 弁理士 武井 秀彦
 (72) 発明者 小島 成人
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 武市 隆太
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 並木 章代
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、感光体を用い、帯電 - 画像露光 - 現像 - 転写 - 定着手段を有し、前記感光体外部より感光体表面に潤滑性物質を供給する手段を有する画像形成装置であって、前記潤滑性物質を削り取る感光体または供給ローラーは、該感光体または該供給ローラーと該潤滑性物質との間に幅30mmの短冊状試験紙をはさみ、それを引き抜くのに必要な力が10~30gfの範囲で前記潤滑性物質に当接するものであり、削りとられ前記感光体表面に供給される前記潤滑性物質はフッ素含有樹脂であり、該フッ素含有樹脂と前記感光体表面との間に界面が存在し、10万枚印刷後から20万枚印刷後の前記感光体表面のXPS分析によるF/C比が0.05~0.5の範囲にあり、かつ、10万枚印刷後から20万枚印刷後にイオンクロマトグラフ法による定量で検出される該感光体表面に付着する硝酸イオン(NO₃⁻)量が感光体単位面積当たり50~300μg/m²の範囲にあることを特徴とする画像形成装置。

【請求項2】

前記感光体表面に存在するフッ素含有樹脂がPTFEであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成装置。

【請求項3】

画像露光が書き込み画像情報に従って変調された露光ビームによって行なわれ、そのビーム径が50μm以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成装置。

【請求項4】

帯電手段が帯電部材を感光体に接触もしくは近接配置したものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 に記載の画像形成装置。

【請求項 5】

前記帯電部材が、直流成分に交流成分を重畳し、感光体に帯電を与えることを特徴とする請求項 4 に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真感光体及びそれを用いた電子写真プロセスに関し、本発明の電子写真感光体及びそれを用いた電子写真プロセスは、複写機、ファクシミリ、レーザープリンタ、ダイレクトデジタル製版機等の画像形成装置に応用される。

10

【0002】

【従来の技術】

複写機、ファクシミリ、レーザープリンタ、ダイレクトデジタル製版機等に応用されている電子写真用感光体を用いた電子写真方法とは、少なくとも電子写真用感光体に一次帯電、画像露光、現像の過程を経た後、画像保持体（転写紙）へのトナー画像の転写、定着及び電子写真用感光体表面のクリーニングというプロセスを含む方法である。

近年、複写機、ファクシミリ、レーザープリンタ等のパーソナル化が進む中、電子写真装置及びプロセスの高耐久化・高安定化（メンテナンスフリー化）及び小型化が要求されている。

20

また、本方式を用いた画像形成装置に基本的に要求される画像形成能力も、近年のスキヤナやコンピュータの性能向上に伴い、より高精細で安定性を求められるようになってきている。

【0003】

電子写真方式において使用される感光体としてはセレンやアモルファスシリコン等の無機系半導体材料を使用したもの、有機系半導体材料を使用したもの、或いはその両者を組み合わせたもの等、種々知られているが、近年では、コストの低さ、感光体設計の自由度の高さ、無公害性等から有機系感光体が広く利用されるようになってきている。

【0004】

有機系の電子写真感光体には、ポリビニルカルバゾール（PVK）に代表される光導電性樹脂、PVK-TNF（2, 4, 7-トリニトロフルオレノン）に代表される電荷移動錯体型、フタロシアニン-バインダーに代表される顔料分散型、電荷発生物質と電荷輸送物質とを組み合わせる機能分離型の感光体などが知られており、特に機能分離型の感光体が注目されている。

30

【0005】

この機能分離型の感光体における静電潜像形成のメカニズムは、感光体を帯電した後光照射すると、光は透明な電荷輸送層を通過し、電荷発生層中の電荷発生物質により吸収され、光を吸収した電荷発生物質は電荷担体を発生し、この電荷担体は電荷輸送層に注入され、帯電によって生じている電界にしたがって電荷輸送層中を移動し、感光体表面の電荷を中和することにより静電潜像を形成するものである。機能分離型感光体においては、主に紫外部に吸収を持つ電荷輸送物質と、主に可視部に吸収を持つ電荷発生物質とを組み合わせる用いることが知られており、かつ有用である。

40

【0006】

一方、有機系の電子写真感光体の弱点として、機械的、化学的な耐久性に乏しいという点が知られている。即ち、電荷輸送物質は多くが低分子化合物として開発されているが、低分子化合物は単独で製膜性がないため、通常、不活性高分子に分散・混合して用いられる。しかるに、低分子電荷輸送物質と不活性高分子からなる電荷輸送層は一般に柔らかく、機械的耐久性に乏しく、電子写真プロセスにおいては繰り返し使用による種々接触部材（現像・転写紙・クリーニングブラシ・クリーニングブレード等）から受ける機械的な負荷により、膜削れを生じやすい。

50

【 0 0 0 7 】

また、電子写真プロセスに必要な感光体表面への各種帯電過程で発生するオゾン、NO_x等の活性種（コロナ生成物とも称する）に反応し、帯電特性等の劣化や異常画像が発生（画像流れ・ボケ等）するという欠点がある。特に、後者の現象は高精細な画像品質を達成する上では、近年、特に要求されている電子写真エンジンの高耐久化・高安定化を達成する上で大きな課題となっており、改良が強く望まれている。

【 0 0 0 8 】

前者の機械的耐久性の問題に関しては、例えば、電子写真プロセスにおいて、感光体に対し最も機械的な負荷が大きいクリーニング工程で、ブレード方式でなくブラシにより負荷を下げる工夫や、特開平6-342236号公報、特開平8-202226号公報、特開平9-81001号公報等には、感光体表面に潤滑性付与剤を供給する手段を感光体の周りに配置し、感光層の摩耗を抑制する技術が開示されているが、摩耗は抑制されても、電氣的・化学的劣化の抑制に対しては効果が少なく、実質的な耐久性の向上には効果が不十分であった。

【 0 0 0 9 】

後者の電氣的・化学的劣化に関する問題に対しては、以下のような技術が知られている。電子写真法における帯電及び転写方法は、大きく非接触方式と接触方式の2つに分けられる。非接触方式とは、コロナ放電装置に代表されるような、感光体から離れた位置に感光体と平行に固定された導電性部材（細線状、板状等）に、高電圧を印加して帯電、転写を行なう方法のことである。感光体表面に均一な放電を比較的容易に与えることができる方法として、従来電子写真方法において最も一般的に用いられてきた。

【 0 0 1 0 】

これに対し、接触帯電或いは転写方式とは、適切な導電性と弾性を有したブラシ、ローラー状ブラシ、ローラー、ブレード、ベルト等の部材に電圧を印加して感光体表面に接触させ、帯電、転写を行なう方法（特開昭63-149668号公報、特開平7-281503号公報等）である。

この接触帯電或いは転写方式は、非接触方式と比較して、感光体に帯電或いは転写を行なうために印加する電圧が小さくてすむため、感光体や人体に化学的なダメージを及ぼすと考えられているオゾン等の発生が小さいというメリットが有り、近年急速に普及している帯電、転写方法である。

また、非接触帯電と接触帯電の中間的な帯電方法として、感光体と帯電部材（適切な導電性と弾性を有したブラシ、ローラー状ブラシ、ローラー、ブレード、ベルト等の部材）との間に微小なギャップを設け、直流又は交流を重畳した直流電圧を印加して帯電を行なう方法（近接帯電）も近年採用されはじめている。

【 0 0 1 1 】

機能分離型を含む有機光導電体の感光体を使用する場合、帯電効率が高く、オゾン、NO_x等のコロナ生成物の発生量が少ない接触帯電、近接帯電等を行なうことは、画像ボケ等の画像欠陥の発生を抑制し、感光体をコロナ生成物に暴露することによる劣化を避けて寿命を延ばすという観点からは非常に有効であるため、上記のように、また、特開昭56-104351号公報、特開昭57-178267号公報、特開昭58-40566号公報、特開昭58-139156号公報、特開昭58-150975号公報等に見られるように、多くの提案がなされている。しかし、これらも帯電工程でのオゾン等の発生が皆無ではなく、更なる高耐久性・高安定性の実現にはこれだけでは不十分であった。

【 0 0 1 2 】

また、これらの感光体周りからの化学的・電氣的負荷に対して、抵抗力を向上するために、感光層内に各種添加剤を加える技術も多く知られている。例えば、特開平6-83097号公報、特開平7-152217号公報、特開平7-84394号公報のように保護層も含めた感光層の中にフッ素含有樹脂を含有或いは分散することにより、表面エネルギーを制御して、化学的耐久性を向上させる工夫がなされているが、これらにしても、感光層中に添加可能な量では要求される高耐久性の実現には不十分であり、逆にこれらの添加が

10

20

30

40

50

電気的特性等の他の感光体特性に悪影響を及ぼす可能性もあった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、これらの要求に適合する電子写真用感光体及び画像形成装置を提供することであり、特に、優れた高画質と耐久性・安定性が得られる電子写真用感光体及びそれを用いた画像形成装置を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題の解決方法を鋭意検討した結果、上記課題は、本発明の、(1)「少なくとも、感光体を用い、帯電 - 画像露光 - 現像 - 転写 - 定着手段を有し、前記感光体外部より感光体表面に潤滑性物質を供給する手段を有する画像形成装置であって、前記潤滑性物質を削り取る感光体または供給ローラーは、該感光体または該供給ローラーと該潤滑性物質との間に幅30mmの短冊状試験紙をはさみ、それを引き抜くのに必要な力が10～30gfの範囲で前記潤滑性物質に当接するものであり、削りとられ前記感光体表面に供給される前記潤滑性物質はフッ素含有樹脂であり、該フッ素含有樹脂と前記感光体表面との間に界面が存在し、10万枚印刷後から20万枚印刷後の前記感光体表面のXPS分析によるF/C比が0.05～0.5の範囲にあり、かつ、10万枚印刷後から20万枚印刷後にイオンクロマトグラフ法による定量で検出される該感光体表面に付着する硝酸イオン(NO_3^-)量が感光体単位面積当たり50～300 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ の範囲にあることを特徴とする画像形成装置」、(2)「前記感光体表面に存在するフッ素含有樹脂がPTFEであることを特徴とする前記第(1)項に記載の画像形成装置」、(3)「画像露光が書き込み画像情報に従って変調された露光ビームによって行なわれ、そのビーム径が50 μm 以下であることを特徴とする前記第(1)項又は第(2)項に記載の画像形成装置」、(4)「帯電手段が帯電部材を感光体に接触もしくは近接配置したものであることを特徴とする前記第(1)項乃至第(3)項のいずれか1に記載の画像形成装置」、(5)「前記帯電部材が、直流成分に交流成分を重畳し、感光体に帯電を与えることを特徴とする前記第(4)項に記載の画像形成装置」によって達成される。

【0017】

即ち、少なくとも、帯電 - 画像露光 - 現像 - 転写 - 定着工程を有する画像形成プロセスにおいて、感光層表面から検出される硝酸イオン(NO_3^-)量がイオンクロマトグラフ法による定量で感光体単位面積当たり50～300 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ の範囲にある電子写真用感光体及びそれを用いる画像形成装置を用いることにより、上記目的のうち、高精細画質を安定して達成することができた。即ち、感光体表面に一定範囲の硝酸イオンを存在・制御することにより、高精細画質を安定して達成することができるようになる。

【0018】

また、加えて、少なくとも、帯電 - 画像露光 - 現像 - 転写 - 定着工程を有する画像形成プロセスにおいて、感光層表面から検出される硝酸イオン(NO_3^-)量がイオンクロマトグラフ法による定量で感光体単位面積当たり50～300 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ の範囲にあり、且つ、感光体表面のXPS分析によるF/C比が0.05～0.5の範囲にある電子写真用感光体及びそれを用いる画像形成装置を用いることにより、高精細画質をより高耐久に維持することができた。

【0019】

更に、少なくとも、帯電 - 画像露光 - 現像 - 転写 - 定着工程を有する画像形成プロセスにおいて、感光層表面から検出される硝酸イオン(NO_3^-)量がイオンクロマトグラフ法による定量で感光体単位面積あたり50～300 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ の範囲にあり、かつ感光体表面のXPS分析によるZn/C比が0.001～0.1の範囲にある電子写真感光体及びそれを用いる画像形成装置とすることにより、高精細画質をより高耐久に維持することができた。

【0020】

ところで、感光層の膜削れが発生すると、感光体の電気特性(帯電性能や光減衰性能等)

10

20

30

40

50

が変化し、所定の作像プロセスが行なえなくなり、最終アウトプットとなるハードコピーの品質を維持することが困難になる。

この膜削れは電子写真プロセスにおいて、感光体と他の作像ユニットが接触する部位の全てで発生するが、一番問題となるユニットは感光体に残留するトナーを力学的に除去するクリーニングユニット（ブレード又はブラシ）である。他のユニットによる摩耗もあるが、実質寿命に影響するほどではない。

【0021】

クリーニングユニットで発生する摩耗は、主に二つの形態に分けられる。

一つは、感光体とブレード（ブラシ）に発生する剪断力による摩耗、もう一つは、トナーがブレード（ブラシ）と感光体に挟まれて、砥石のような働きをし摩耗する、ざらつき摩耗である。

10

【0022】

これら感光層の摩耗量を決定する要因として、感光体の構造上の強さ、クリーニングブレード（ブラシ）の当接圧、トナー粒子の組成、感光体の表面摩擦係数（ μ ）などがある。特に、感光体とクリーニングブレード（ブラシ）との接触部における剪断力と感光体表面摩擦係数及びその摩耗量には大きな相関があることを見だし、感光体表面摩擦係数を低く維持することにより、摩耗を小さく抑制することができ、高耐久な画像形成装置が得られることが判明した。

【0023】

感光体表面の摩擦係数を低下する手段としては、保護層も含む感光層の中に低摩擦係数を発現する物質を含有或いは分散する方法や、感光体の表面に外部より潤滑性物質を供給する方法がある。

20

前者は感光層中に低摩擦係数発現物質があらかじめ含有されているため、後者のような潤滑性物質を外部より供給する特別な手段が不要であるという反面、感光層内部に存在する潤滑性物質だけでは効果が長期的に持続しないこと、感光層内部に添加する潤滑性物質及びその添加量により感光体特性に副作用を及ぼす可能性がある等の欠点がある。一方、後者は逆に、効果を長期的に持続させることができること、潤滑性物質が感光体表面にのみ存在するため、感光体特性に及ぼす副作用が小さい等のメリットがある。

感光層中、或いは感光体表面に供給する潤滑性物質の量は少なすぎても効果が出ず、また、多すぎても副作用の発生があり、所定の範囲以内であることが重要である。

30

【0024】

感光層の摩耗以外に感光体寿命を左右するもう一方の問題として、前述のように帯電・転写工程で発生するイオン性の副生成物による感光層の劣化（表面電気抵抗、バルク電気抵抗の低下等）も知られている。これらの原因は上記物質の感光体表面への付着或いはこれら感光層材料との反応等に起因していると考えられている。その結果、特に大気中の湿度が高い場合などは特に感光体表面に水分子が吸着され感光体表面の2次元方向の抵抗が低下し、特に微細な領域での潜像電位が低下して高精細な画質を再現することができなくなる。したがって、この現象を抑制するには、感光層表面に付着存在するイオン性副生成物の量を一定範囲以内に抑制・制御することにより達成できる。

【0025】

40

感光体表面に帯電工程を経ることにより付着するイオン性副生成物には種々のものがあるが、大気中帯電で特に多量に発生するものは硝酸イオンである。したがって、イオン副生成物の感光体表面への付着量の大小を、この硝酸イオン付着量の大小をモニターすることで代用することができる。

この感光層表面に付着存在するイオン性副生成物の量を一定範囲以内に抑制・制御する手段としては、各種帯電部材への電圧印加を画像を形成するために必要最低限のタイミングにて加え、イオン副生成物の付着量をコントロールする方法や適切な硬度、圧力を設定したクリーニングブレードを使用してイオン副生成物を感光体表面から除去することによりコントロールする方法、また適切な硬度や太さ、密度の繊維（ポリエステル、ナイロン等の各種繊維又はこれらが導電性処理をされたもの）を使用したクリーニングブラシを適切

50

な感光体食い込み量、感光体表面との線速差、回転方向を設定しイオン副生成物を除去することにより付着量をコントロールする方法、または、画像形成工程とは別途のタイミングにて帯電を行わず、感光体をクリーニングユニット等と周動させてイオン副生成物を感光体表面から除去することによりコントロールする方法等を採用することができるが、重要なのはその結果として、感光体表面に存在するイオン性副生成物の付着量が所定範囲以内に制御されていることである。

本発明によれば、非常に高画質で、かつ、高耐久・高安定な電子写真用感光体及びそれを使用した画像形成装置を得ることが可能になる。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下図面に沿って本発明を詳細に説明する。

図1は本発明の画像形成装置の模式断面図の一例を示したものであり、図2～5は本発明の画像形成装置における潤滑性物質供給方式の種々の例を示したものである。また、図6～8は本発明の画像形成装置で用いられる電子写真用感光体の一例の模式断面図を示したものである。

【0027】

図1において、(1)は矢印方向に回転する感光体ドラムで、その周辺部には、接触帯電装置あるいは近接帯電装置(2)、露光装置からの像露光手段(3)、現像装置(4)、接触転写装置(6)、クリーニングユニット(7)、除電ランプ(8)、定着装置(9)等が設けられており、ここに転写体(5)が供給される。

【0028】

また、図2～5は潤滑性物質供給手段の一例を図示したものであるが、図2は接触帯電装置(ローラー)(102)から感光体(101)表面に供給する方式のもの、図3は転写ユニット(ベルト)(106)より供給する方式のもの、図4はクリーニングユニット(ブラシ)(113)より供給する方式のもの、図5は潤滑性物質を供給する専用の部材(117)を有する方式のものをそれぞれ示している。

また、図1において、現像装置(4)内に潤滑性物質を混合したトナーあるいは現像剤を投入した場合、現像工程においてトナー、現像剤と接触させることにより感光体(1)表面に潤滑性物質を供給する手段とすることができる。

なお、本発明はこれら図面により、何ら限定されるものではなく、感光体外部より潤滑性材料を供給する目的で付設されるものであれば本発明に含まれるものである。

【0029】

電子写真プロセスを用いた画像形成装置の説明を以下に示す。

電子写真プロセスのまず最初のステップである、感光体帯電工程には、大きく非接触方式と接触方式の2つが用いられている。

非接触方式とはコロナ放電装置に代表されるような、感光体から離れた位置に感光体と平行に固定された導電性部材(細線状、板状等)に、高電圧を印加して帯電、転写を行なう方法のことである。感光体表面に均一な放電を比較的容易に与えることができる方法として、従来電子写真方法において最も一般的に用いられている。

【0030】

これに対し、接触帯電あるいは転写方式とは、適切な導電性と弾性を有したブラシ、ローラー状ブラシ、ローラー、ブレード、ベルト等の部材に電圧を印加して感光体表面に接触させ帯電、転写を行なう方法(特開昭63-149668号公報、特開平7-281503号公報等に記載)である。

この接触帯電方式は、非接触帯電方式と比較して、感光体に帯電あるいは転写を行なうために印加する電圧が小さくて済むため、感光体や人体に化学的なダメージを及ぼすと考えられているオゾン等の発生が小さいというメリットがあり、近年急速に普及している帯電方法である。

また、非接触帯電と接触帯電の中間的な帯電方法として、感光体と帯電部材(適切な導電性と弾性を有したブラシ、ローラー状ブラシ、ローラー、ブレード、ベルト等の部材)と

10

20

30

40

50

の間に微小なギャップを設け、直流又は交流を重畳した直流電圧を印加して帯電を行なう方法（近接帯電）も近年採用されはじめている。

【0031】

帯電工程の次に行なわれる、画像イメージ露光手段（3）は、複写原稿の反射光をレンズやミラーを介して照射するアナログイメージ露光、またはコンピュータ等からの電気信号あるいは、複写原稿をCCD等の画像センサで読み取り変換した電気信号等を、レーザー光やLEDアレイ等により光像として再現するデジタルイメージ露光があり、近年では、種々の処理が可能なことや、画質安定性などのメリットより後者が多く使用されている。

【0032】

画像イメージ露光により、感光体上に形成された静電潜像を可視化するためにトナーを付着させる現像手段としては1成分方式、2成分方式あるいは液体方式等の各種現像剤を用いた既知の現像手段が用いられる。

感光体上に現像されたトナーを直接あるいは中間転写体等を介して紙やプラスチックフィルム等の転写紙に転写する方式としては、帯電と同様にコロナ放電を使用するものや、ローラー、ブラシ、ベルト等の直接接触方式によるものが一般的に用いられる。

感光体に現像されたトナー像を転写体へ転写した後に感光体表面に残るトナーを清掃するクリーニングの方式としてはローラー状のブラシや弾力性のあるブレードを用いるスクイズによる方法が一般的であるが、近年では現像トナーの転写体への転写効率を向上させることによりクリーニング手段を必要としない画像形成装置も出現している。

【0033】

感光体表面に表面摩擦係数を低下させる目的で潤滑性物質を供給する手段には、大きく感光層表面に潤滑性物質を直接接触させることにより供給する直接方式と潤滑性物質を一旦別の部材を介して感光体表面に供給する間接方式の2通りに分けられる。

感光体表面に感光体表面摩擦係数を低下させる目的で供給する潤滑性物質には以下のようなものが例示できる。

すなわち、シリコンオイル、フッ素オイル等の潤滑性液体、PTFE・PFA・PVDF等の各種フッ素含有樹脂、シリコン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコングリース、フッ素グリース、パラフィンワックス、脂肪酸エステル類、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩、黒鉛、二硫化モリブデン等の潤滑性固体粉体等を適切な方法にて感光体表面に供給することにより目的が達成される。

【0034】

これらのうち、取り扱いや物性等の面から好適に使われる材料としてはフッ素含有樹脂、脂肪酸金属塩等が挙げられる。フッ素含有樹脂のうちでも、各種固体形状への加工が容易であり、粉末状態としても使用可能で感光体表面の摩擦係数低下効果に優れるものとしてPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）が好ましい。また、脂肪酸金属塩としてはパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の金属塩が好ましい。結合する金属としては亜鉛、カルシウム、アルミニウム等が好ましい。中でもステアリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛が好適に使用される。

【0035】

次に、感光体表面の硝酸イオンの付着量制御、或いは硝酸イオンの付着量かつ感光体表面に存在するフッ素と炭素の原子比制御の必要性について説明する。

感光体表面に各種帯電工程より発生するイオン性副生成物が付着すると、表面に水分子が吸着され、感光体表面抵抗が低下することを既に述べた。近年、画像書き込みに多く使用されるようになったレーザー光やLEDアレイ等により光像として再現するデジタルイメージ露光は、要求される高画質化のためにより照射ビーム径を小さくすることが試みられている。近年ではこれらのビーム径をより小さく絞り込むための光学系も性能向上が図られ、50 μ m以下の径まで得られるようになってきた。

【0036】

ところが、このような小さなビームで書き込まれた微細な静電潜像は表面抵抗の変化に敏

10

20

30

40

50

感で、従来許容されていた範囲では安定して潜像が保持できないことが明らかになった。このような小径ビームでの書き込みに際しても安定な静電潜像が保持できる許容範囲を詳細に調査した結果、感光体表面から検出される硝酸イオンの量が、イオンクロマトグラフ法での定量で、感光体単位面積当たり $50 \sim 300 \mu\text{g}/\text{m}^2$ の範囲にあることが必要であると判明した。

この範囲より硝酸イオンの量が多くなると、高湿環境下では明らかに高精細な静電潜像を保持することができなくなり、逆に、この範囲以下になると、帯電手段に接触帯電方式を採用した場合に感光体の帯電電位の環境依存性が大きくなるという不具合が発生することが明らかになった。

【0037】

次に、感光体表面が低摩擦係数化されると、感光体摩耗量を小さくすることができることは既に述べたが、感光体表面摩擦係数の制御に関し、感光体外部よりの潤滑剤供給が効果の持続性と副作用の少なさの点で有利であることも記載した。この場合、感光体表面摩擦係数は感光体表面に存在する潤滑性材料の付着量に依存する。また、この外部供給方式の最大の特徴は、潤滑性材料が感光層の構成材料となっていないことであり、すなわち、感光層表面と潤滑性材料との間に明確な界面が存在することである。

潤滑性材料としては、前述のように種々のものが存在するが、その形状的な扱い易さや、化学的な特性（摩擦係数低下機能、色、化学的安定性等）によりフッ素系材料、脂肪酸金属塩等が特に有効である。

【0038】

感光体表面の摩擦係数が大きくなり過ぎると感光体摩耗量が非常に大きくなり、特に有機系感光体を用いている場合、その摩耗速度が直接感光体寿命を決定することになる。一方、摩擦係数が必要以上に低下したときの不具合として、現像ユニットにより潜像を顕像化する際、トナーと感光体との付着力が低下し、トナーが感光体上に意図するように転移できなくなるという現象が発生する。これらは特に、2成分現像など現像剤が感光体上に接触しながら現像するシステムで顕著に生じることがある。すなわち、2成分現像の特徴である現像剤の穂が、感光体表層に接触した場合、接触時にその穂による力学的な力が生じ、感光体に転移された、トナーを再度掻き落としてしまったり、像が正規位置からずれてしまう等の現象がこの不具合の原因となっている。

【0039】

これらの不具合は、高精細画質を要求される画像形成装置において致命的な問題であり、発生を防ぐため、感光体表層の摩擦係数を一定範囲以内にコントロールしなければならない。

外部から供給する潤滑性材料としてフッ素系材料を使用した場合の、このような適正な摩擦係数が保持できる許容範囲を詳細に調査した結果、感光体表面のXPS分析によるF/C比が $0.05 \sim 0.5$ の範囲にあることが必要であることが判明した。

また、外部から供給する潤滑性材料として各種脂肪酸亜鉛塩を使用した場合の、このような適正な摩擦係数が保持できる許容範囲を詳細に調査した結果、感光体表面のXPS分析によるZn/C比が $0.001 \sim 0.1$ の範囲にあることが必要であることが判明した。

【0040】

上記説明より明らかのように、電子写真用感光体として機械的耐久性の低い有機系感光体を使用して、感光体表面に潤滑性材料を供給することにより摩耗速度を減少させて耐久性を向上させ、且つ、小径ビーム書き込みによる高精細画像を長期的に安定に形成させるためには、感光体表面に存在する硝酸イオン量、且つ、付着潤滑性材料がフッ素系材料の場合には、F/C比の双方が、また且つ、付着潤滑性材料が脂肪酸亜鉛塩の場合にはZn/C比の双方が上記所定範囲内になくなくてはならない。

以上、感光体表面の硝酸イオンの付着量制御、或いは硝酸イオンの付着量、且つ、感光体表面に存在するフッ素と炭素の原子比制御の必要性、硝酸イオンの付着量かつ感光体表面に存在する亜鉛と炭素の原子比制御の必要性について説明した。

【0041】

次に、本発明の画像形成装置において使用される感光体としては、導電性支持体上にセレンないしセレン合金を主体とする光導電層を設けたもの、酸化亜鉛・硫化カドミウム等の無機系光導電材料をバインダー中に分散させたもの、及び非晶質シリコン系材料を用いたもの等、また有機系感光体のいずれもが利用できる。

図6に示されるように、これら感光体の導電性支持体(21)としては、体積抵抗 10^{10}

以下の導電性を示すもの、例えばアルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、銀、金、白金、鉄などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの酸化物を、蒸着またはスパッタリングによりフィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙等に被覆したもの、あるいはアルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらをD・I・I、I・I・I、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などで表面処理した管などを使用することができる。

10

【0042】

本発明における感光層(23)は、単層型でも積層型でもよいが、ここでは説明の都合上、有機系積層型感光体について述べる。

はじめに、電荷発生層(31)について説明する。電荷発生層(31)は、電荷発生物質を主成分とする層で、必要に応じてバインダー樹脂を用いることもある。電荷発生物質としては、無機系材料と有機系材料を用いることができる。

【0043】

無機系材料には、結晶セレン、アモルファス・セレン、セレン-テルル、セレン-テルル-ハロゲン、セレン-ヒ素化合物や、アモルファス・シリコン等が挙げられる。アモルファス・シリコンにおいては、ダングリングボンドを水素原子、ハロゲン原子でターミネートしたものや、ホウ素原子、リン原子等をドーブしたものが良好に用いられる。

20

【0044】

一方、有機系材料としては、公知の材料を用いることができる。例えば、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビスチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチルルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノ系顔料、キノイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノ及びナフトキノ系顔料、シアニン及びアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。これらの電荷発生物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

30

【0045】

電荷発生層(31)に必要なに応じて用いられるバインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドなどが用いられる。これらのバインダー樹脂は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

40

【0046】

電荷発生層(31)に併用できる低分子電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。

電子輸送物質としては、たとえばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ〔1,2-b〕チオフェン-4オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイドなどの電子受容性物質が挙げられる。これらの電子輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

50

【 0 0 4 7 】

正孔輸送物質としては、以下に表わされる電子供与性物質が挙げられ、良好に用いられる。たとえば、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、9 - (p - ジエチルアミノスチリルアントラセン)、1 , 1 - ビス - (4 - ジベンジルアミノフェニル) プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、 - フェニルスチルベン誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナジン誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チオフェン誘導体などが挙げられる。これらの正孔輸送物質は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【 0 0 4 8 】

電荷発生層 (3 1) を形成する方法には、真空薄膜作製法と溶液分散系からのキャストリング法とが大きく挙げられる。

前者の方法には、真空蒸着法、グロー放電分解法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、CVD法等が用いられ、上述した無機系材料、有機系材料が良好に形成できる。

また、後述のキャストリング法によって電荷発生層を設けるには、上述した無機系もしくは有機系電荷発生物質を必要ならばバインダー樹脂と共にテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジオキサン、ジクロロエタン、ブタノン等の溶媒を用いてボールミル、アトライター、サンドミル等により分散し、分散液を適度に希釈して塗布することにより、形成できる。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコート法などを用いて行なうこと

ができる。

以上のようにして設けられる電荷発生層の膜厚は、0 . 0 1 ~ 5 μ m程度が適当であり、好ましくは0 . 0 5 ~ 2 μ mである。

【 0 0 4 9 】

次に、電荷輸送層 (3 3) について説明する。

電荷輸送層 (3 3) は、電荷発生層へのイメージ露光により選択的に発生した光キャリアを輸送し、感光体表面に静電潜像を形成するための機能層であるが、電荷発生層 (3 1) の説明で記載した低分子電荷輸送物質をバインダー樹脂とともに用いるもの、あるいは高分子電荷輸送物質を主成分とする層であり、それぞれ適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することにより形成できる。

【 0 0 5 0 】

低分子電荷輸送物質とともに用いられるバインダー樹脂の例としては、ポリカーボネート (ビスフェノール A タイプ、ビスフェノール Z タイプ)、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリスチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリ塩化ビニリデン、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリアクリレート、ポリアクリルアミド、フェノキシ樹脂などが用いられる。これらのバインダーは、単独または2種以上の混合物として用いることができる。

【 0 0 5 1 】

高分子電荷輸送物質は以下に記載したような公知材料等を用いることができる。

(a) 主鎖および/または側鎖にカルバゾール環を有する重合体

例えば、ポリ - N - ビニルカルバゾール、特開昭 5 0 - 8 2 0 5 6 号公報、特開昭 5 4 - 9 6 3 2 号公報、特開昭 5 4 - 1 1 7 3 7 号公報、特開平 4 - 1 8 3 7 1 9 号公報等に記載の化合物等が例示される。

(b) 主鎖および/または側鎖にヒドラゾン構造を有する重合体

例えば、特開昭 5 7 - 7 8 4 0 2 号公報、特開平 3 - 5 0 5 5 5 号公報等に記載の化合物等が例示される。

(c) ポリシリレン重合体

例えば、特開昭 6 3 - 2 8 5 5 5 2 号公報、特開平 5 - 1 9 4 9 7 号公報、特開平 5 - 7 0 5 9 5 号公報等に記載の化合物等が例示される。

10

20

30

40

50

(d) 主鎖および/または側鎖に第3級アミン構造を有する重合体

例えば、N, N - ビス(4 - メチルフェニル) - 4 - アミノポリスチレン、特開平1 - 13061号公報、特開平1 - 19049号公報、特開平1 - 1728号公報、特開平1 - 105260号公報、特開平2 - 167335号公報、特開平5 - 66598号公報、特開平5 - 40350号公報等に記載の化合物等が例示される。

(e) その他の重合体

例えば、ニトロピレンのホルムアルデヒド縮重合体、特開昭51 - 73888号公報、特開昭56 - 150749号公報等に記載の化合物等が例示される。

【0052】

本発明に使用される電子供与性基を有する重合体は、上記重合体だけでなく、公知単量体の共重合体や、ブロック重合体、グラフト重合体、スターポリマーや、また、例えば特開平3 - 109406号公報に開示されているような電子供与性基を有する架橋重合体等を用いることも可能である。

【0053】

また、必要により適当なバインダー樹脂(前述の低分子電荷輸送材料用バインダー樹脂を使用することが可能)、低分子電荷輸送物質(電荷発生層(31)の箇所で説明したものと同様なものが使用可能)、可塑剤やレベリング剤を添加することもできる。

電荷輸送層(33)の膜厚は、5 ~ 100 μm程度が適当であり、好ましくは、10 ~ 40 μm程度が適当である。

【0054】

また、本発明において電荷輸送層(33)中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、バインダー樹脂100重量部に対して0 ~ 30重量部程度が適当である。

レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいはオリゴマーが使用され、その使用量は、バインダー樹脂100重量部に対して0 ~ 1重量部程度が適当である。

【0055】

次に、図7を参照しつつ感光層(23)が単層構成の場合について述べる。

キャスト法で単層感光層を設ける場合、多くは電荷発生物質と低分子ならびに高分子電荷輸送物質よりなる機能分離型のものが挙げられる。即ち、電荷発生物質ならびに電荷輸送物質には、前出の材料を用いることができる。

また、必要により可塑剤やレベリング剤を添加することもできる。更に、必要に応じて用いることのできるバインダー樹脂としては、先に電荷輸送層(33)の箇所で挙げたバインダー樹脂をそのまま用いることができる他に、電荷発生層(31)で挙げたバインダー樹脂を混合して用いてもよい。単層感光体の膜厚は、5 ~ 100 μm程度が適当であり、好ましくは10 ~ 40 μm程度が適当である。

【0056】

本発明に用いられる電子写真感光体には、導電性支持体(21)と感光層(23)(積層タイプの場合には、電荷発生層(31))との間に下引き層(25)を設けることができる。下引き層(25)は接着性を向上する、モワレなどを防止する、上層の塗工性を改良する、残留電位を低減するなどの目的で設けられる。下引き層(25)は一般に樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はそれの上に感光層を溶剤でもって塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶解性の高い樹脂であることが望ましい。

【0057】

このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、アルキッド - メラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂などが挙げられる。また、酸化チタン、シリカ、アルミナ、

10

20

30

40

50

酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物、あるいは金属硫化物、金属窒化物などの微粉末を加えてもよい。これらの下引き層は、前述の感光層のごとく適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。

【0058】

更に本発明の下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用して、例えばゾル-ゲル法等により形成した金属酸化物層も有用である。

この他に、本発明の下引き層には Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン(パリレン)等の有機物や、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ITO、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作製法にて設けたものも良好に使用できる。下引き層の膜厚は0~5 μm が適当である。

10

【0059】

本発明の感光体においては、表層として、感光層の保護及び耐久性の向上を目的にフィラーを含有する保護層(34)を感光層の上に設けられることもある。この保護層(34)に使用される材料としては、ABS樹脂、ACS樹脂、オレフィン-ビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル樹脂、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、ポリブチレン樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエチン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、AS樹脂、AB樹脂、BS樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。

20

【0060】

保護層(34)には、耐摩耗性を更に向上する目的でフィラーが添加されてもよい。このフィラーとしては、ポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコーン樹脂、これら樹脂に酸化チタン、酸化スズ、チタン酸カリウム、シリカ、アルミナ等の無機材料を分散したもの等が挙げられる。保護層(34)に添加されるフィラーの量は、重量基準で通常は、10~40%、好ましくは、20~30%である。フィラーの量が、10%未満では摩耗が大きく耐久性に劣り、40%を越えると露光時における明部電位の上昇が著しくなると、感度低下が無視できなくなるので望ましくない。

30

【0061】

さらに保護層(34)には、フィラーの分散性を向上させるために分散助剤を添加することができる。添加される分散助剤は塗料等に使用されるものが適宜利用でき、その量は重量基準で通常は含有するフィラーの量に対して0.5~4%、好ましくは、1~2%である。

【0062】

また、保護層(34)には、前述の電荷輸送材料を添加することも有効であり、さらに酸化防止剤も必要に応じて添加することができる。酸化防止剤については後述する。保護層(34)の形成法としては、スプレー法等通常の塗布法が採用される。保護層(34)の厚さは、0.5~10 μm 、好ましくは4~6 μm 程度が適当である。

40

【0063】

本発明の感光体においては感光層と保護層との間に中間層を設けることも可能である中間層には、一般にバインダー樹脂を主成分として用いる。これら樹脂としては、ポリアミド、アルコール可溶性ナイロン、水溶性ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。中間層の形成法としては、前述のごとく通常の塗布法が採用される。なお、中間層の厚さは0.05~2 μm 程度が適当である。

【0064】

また、本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤は有機物を含む層ならばいずれに添加してもよいが、電荷輸送物質を含む層に添加すると良好な結果が得られる。

50

【 0 0 6 5 】

本発明に用いることができる酸化防止剤として、下記のもものが挙げられる。

[モノフェノール系化合物]

2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、ステアリル - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートなど。

【 0 0 6 6 】

[ビスフェノール系化合物]

2, 2' - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス - (4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - チオビス - (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス - (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) など。

10

【 0 0 6 7 】

[高分子フェノール系化合物]

1, 1, 3 - トリス - (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス - [メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]メタン、ビス [3, 3' - ビス (4' - ヒドロキシ - 3' - t - ブチルフェニル) ブチリックアアシッド] グリコールエステル、トコフェロール類など。

20

【 0 0 6 8 】

[パラフェニレンジアミン類]

N - フェニル - N' - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - s e c - ブチル - p - フェニレンジアミン、N - フェニル - N - s e c - ブチル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - イソプロピル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジメチル - N, N' - ジ - t - ブチル - p - フェニレンジアミンなど。

【 0 0 6 9 】

[ヒドロキノン類]

2, 5 - ジ - t - オクチルヒドロキノン、2, 6 - ジドデシルヒドロキノン、2 - ドデシルヒドロキノン、2 - ドデシル - 5 - クロロヒドロキノン、2 - t - オクチル - 5 - メチルヒドロキノン、2 - (2 - オクタデセニル) - 5 - メチルヒドロキノンなど。

30

【 0 0 7 0 】

[有機硫黄化合物類]

ジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジステアリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジテトラデシル - 3, 3' - チオジプロピオネートなど。

【 0 0 7 1 】

[有機燐化合物類]

トリフェニルホスフィン、トリ (ノニルフェニル) ホスフィン、トリ (ジノニルフェニル) ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ (2, 4 - ジブチルフェノキシ) ホスフィンなど。

40

これら化合物は、ゴム、プラスチック、油脂類などの酸化防止剤として知られており、市販品を容易に入手できる。

本発明における酸化防止剤の添加量は、電荷輸送物質 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 1 0 0 重量部、好ましくは 2 ~ 3 0 重量部である。

【 0 0 7 2 】

【実施例】

次に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。尚、実施例中使用する「部」は、すべて重量部を表わす。

[実施例評価用感光体 1 の作製]

50

30mmのアルミニウムドラム上に、下記組成の下引き層用塗工液、電荷発生層用塗工液、電荷輸送層用塗工液を順次、塗布乾燥することにより、3.5μmの下引き層、0.2μmの電荷発生層、25μmの電荷輸送層を形成して、評価用の電子写真感光体(感光体No.1)を得た。

【0073】

〔下引き層用塗工液〕

アルキッド樹脂	6部	
(ベッコゾール1307-60-EL、大日本インキ化学工業製)		
メラミン樹脂	4部	
(スーパーベッカミンG-821-60、大日本インキ化学工業製)		
酸化チタン	40部	
メチルエチルケトン	200部	

10

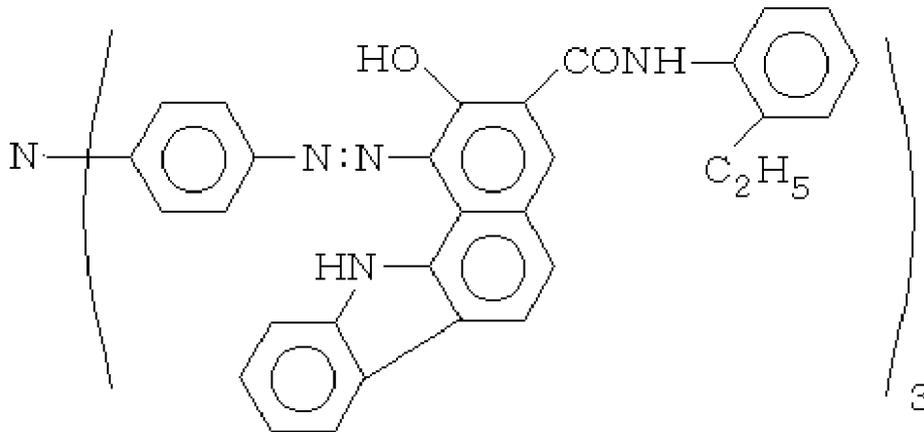
【0074】

〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造のトリスアゾ顔料	2.5部	
--------------	------	--

【0075】

【化1】



20

30

ポリビニルブチラール(UCC:XYHL)	0.25部	
シクロヘキサノン	200部	
メチルエチルケトン	80部	

【0076】

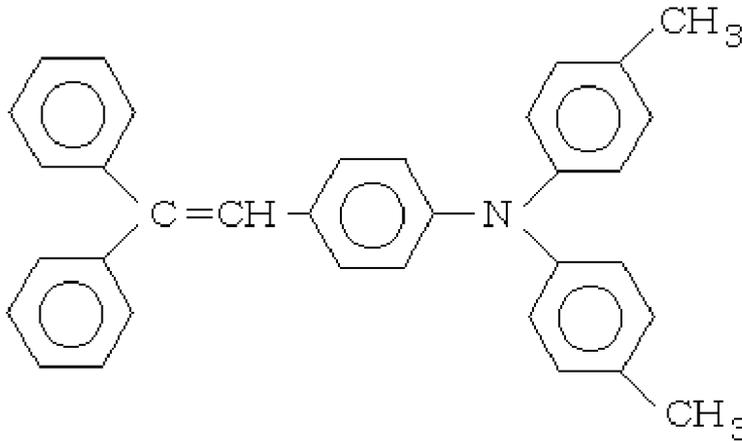
〔電荷輸送層用塗工液〕

ビスフェノールA型ポリカーボネート	10部	
(帝人:パンライトK1300)		
下記構造の低分子電荷輸送物質	10部	

【0077】

【化2】

40



10

塩化メチレン

100部

【0078】

〔実施例評価用感光体2の作製〕

実施例評価用感光体1の作成において、電荷発生層用塗工液を以下に変えた以外は全く同様にして、評価用の電子写真感光体（感光体No.2）を作製した。

〔電荷発生層用塗工液〕

20

下記成分を混合しボールミルで分散した。

Y型オキソチタニルフタロシアニン顔料

2部

ポリビニルブチラル（エスレックBM-S、積水化学製）

0.2部

テトラヒドロフラン

50部

この分散液を電荷発生層用塗工液とした。

【0079】

〔実施例評価用感光体3の作製〕

実施例評価用感光体1の電荷輸送層上に下記組成の保護層塗工液を用い、2μmの保護層を積層した以外は、同様に電子写真感光体を作製し、評価用の電子写真感光体（感光体No.3）を得た。

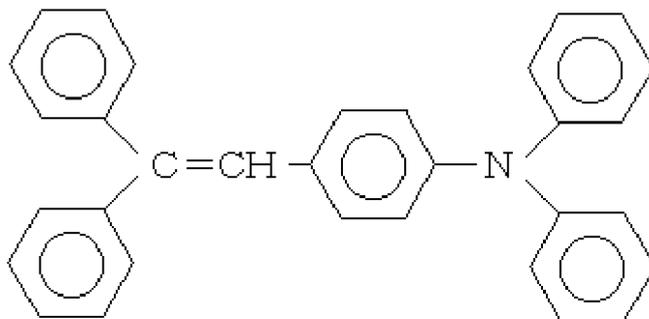
30

〔保護層塗工液〕

下記構造の電荷輸送物質

2部

【化3】



40

A型ポリカーボネート

4部

塩化メチレン

100部

50

【 0 0 8 0 】

[実施例評価用感光体 4 の作製]

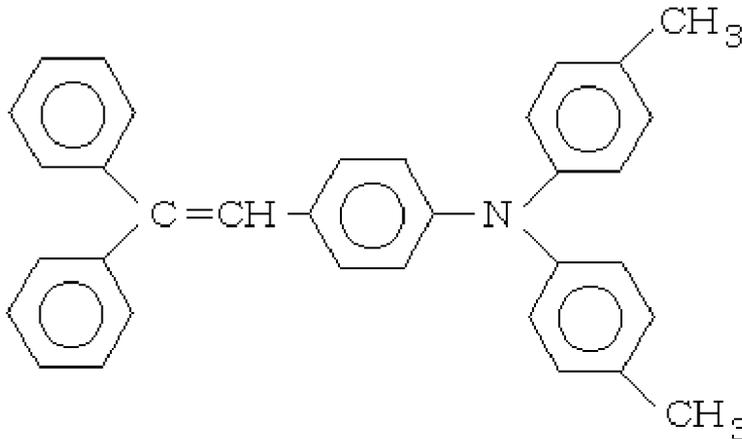
実施例評価用感光体 1 の電荷輸送層上に下記組成の保護層塗工液を用い、2 μm の保護層を積層した以外は、同様に電子写真感光体を作製し、評価用の電子写真感光体（感光体 No. 4）を得た。

[保護層塗工液]

下記構造の電荷輸送物質 4 部

【 0 0 8 1 】

【 化 4 】



A 型ポリカーボネート 4 部

酸化チタン 1 部

塩化メチレン 100 部

【 0 0 8 2 】

[実施例評価用感光体 5 の作製]

実施例評価用感光体 4 において保護層に分散するフィラーの酸化チタンを酸化アルミに変えた以外は同様にして電子写真感光体を作製し、評価用の電子写真感光体（感光体 No. 5）を得た。

以上のように作製した電子写真感光体を実装用にした後、以下に示す各実施例及び比較例の条件の画像形成装置に搭載し、評価を行なった。

【 0 0 8 3 】

[実機ランニング特性評価方法]

各実施例及び比較例の画像形成装置は（株）リコー製デジタル複写機イマジオ MF 200 に各種潤滑性物質供給装置の搭載や、帯電方式の変更等改造を施したものを適宜使用し、それぞれ最高 20 万枚までの通紙試験を行なった。

通紙試験中及び通紙試験後に画像品質特性、感光層表面摩擦係数、感光層摩耗量の評価を適時行なった。なお、それぞれのサンプルに対し、初期電位を $V_D = 850 \text{ V}$ 、 $V_L = 120 \text{ V}$ と設定して評価を開始した。

画像品質：ベタ濃度、細線再現性、異常画像等総合的に評価

感光層表面摩擦係数（ μ_s ）：オイラーベルト方式による値

摩耗量（ d ）：実機ランニングによる感光層膜厚初期値からの減少量

【 0 0 8 4 】

本発明で、感光体表面摩擦係数の定量化方法として採用しているオイラーベルト法を以下に説明する。

円筒形の感光体表面の外周 1 / 4 部分に、中厚上質紙を紙すき方向が長手方向になるように切断したベルト状測定部材を接触させ、その一方（下端）に荷重（100 g）をかけ、もう一方にフォースゲージをつないだ後、このフォースゲージを一定速度で移動させ、ベ

10

20

30

40

50

ルトが移動開始した際のフォースゲージの値を読みとり、次の式により算出する。

$$\mu_s = 2 / \times \ln (F / W)$$

ただし、 μ_s : 静止摩擦係数

F : フォースゲージ読み値 (g)

W : 荷重 (100 g)

また、感光層表面の潤滑性物質付着状態の観察は、SEM等による形態観察やXPS等による表面元素のマッピング分析法等既知の方法にて評価することができる。

【0085】

各実施例及び比較例の評価結果を表1に示した。基準は以下の通りである。

：非常に良好（画像濃度、解像度等総合的に）

：良好（同上）

1：わずかな画像濃度低下発生

2：わずかなスジ状画像、地汚れ発生

3：画像流れがわずかに発生

×1：明らかな画像濃度低下発生

×2：スジ状画像、地汚れ発生

×3：画像流れ発生

【0086】

[感光体表面付着硝酸イオン測定方法]

感光体表面に付着している硝酸イオンの定量は、感光体表面を蒸留水を含ませた不織布等で拭き取ったものを更に超音波洗浄機を使用して蒸留水中に抽出し、規定量にメスアップした溶液をイオンクロマトグラフ装置（横川電機製、IC-7000P）を用いて定量し、感光体単位面積当たりの付着量に換算した。

【0087】

[感光体表面フッ素、炭素原子比（F/C比）定量方法]

感光体表面に存在するフッ素系材料の付着量の指標となるF/C比の定量は、X線光電子分光法（XPS法）による表面定量分析により行なった。使用装置はPHI社製、Quantum2000走査型X線光電子分光装置を使用した。X線源はAlKを使用し、分析領域は100 μ m \times 100 μ mとした。

【0088】

[感光体表面亜鉛、炭素原子比（Zn/C比）定量方法]

感光体表面に存在する脂肪酸亜鉛塩系材料の付着量の指標となるZn/C比の定量は、F/C比の定量と同様、X線光電子分光法（XPS法）による表面定量分析により行なった。使用装置はPHI社製、Quantum2000走査型X線光電子分光装置を使用した。X線源はAlKを使用し、分析領域は100 μ m \times 100 μ mとした。

【0089】

[比較例1]

感光体No.1を使用して、図1に示した画像形成装置（（株）リコー製、デジタル複写機イマジオMF200）により連続通紙試験を行なった。帯電は接触帯電方式でDCを印加、クリーニングはブレードによるもので、潤滑性材料の供給はない状態で試験を行なった。なお、適時通紙枚数の負荷を行なった際の画像品質、感光層膜厚減少量、感光体表面硝酸イオン付着量、F/C比、Zn/C比を評価した。

【0090】

[比較例2]

感光体No.2を使用した以外は、比較例1と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【0091】

[比較例3]

感光体No.3を使用した以外は、比較例1と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

[比較例 4]

感光体 No. 1 を使用して、図 1 に示した画像形成装置において、クリーニングブレードを取り除き、導電性ナイロン繊維を使用したクリーニングブラシと置き換えた改造機を使用して連続通紙試験を行なった。各種評価は比較例 1と同様に行なった。

【 0 0 9 3 】

[比較例 5]

感光体 No. 2 を使用した以外は、比較例 4と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 0 9 4 】

[比較例 6]

感光体 No. 3 を使用した以外は、比較例 4と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 0 9 5 】

[比較例 7]

感光体 No. 1 を使用して、図 1 に示した画像形成装置において、クリーニング装置に、更にポリエステル繊維を使用したクリーニングブラシを追加した改造機を使用して連続通紙試験を行なった。各種評価は比較例 1と同様に行なった。

【 0 0 9 6 】

[比較例 8]

感光体 No. 2 を使用した以外は、比較例 7と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 0 9 7 】

[実施例 1]

感光体 No. 1 を使用して、図 1 に示した画像形成装置に図 5 の P T F E 直接接触方式を搭載した画像形成装置により連続通紙試験を行なった。

P T F E 供給部材の感光体に対する当接圧は、感光体と P T F E 供給部材との間に幅 30 mm の短冊状試験紙（リコピー P P C 用紙 T Y P E 6 2 0 0 : (株)リコー製）をはさみ、それを引き抜くのに必要な力をフォースゲージにより測定することにより評価した。実施例 1 では、この値を 30 g f に設定した。各種評価は比較例 1と同様に行なった。

【 0 0 9 8 】

[実施例 2]

感光体 No. 2 を使用した以外は、実施例 1と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 0 9 9 】

[実施例 3]

感光体 No. 3 を使用した以外は、実施例 1と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 1 0 0 】

[比較例 9]

感光体 No. 1 を使用して、実施例 1における P T F E 供給部材の当接圧を 5 g f と設定した以外は、実施例 1と同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 1 0 1 】

[比較例 10]

感光体 No. 2 を使用した以外は、比較例 9と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 1 0 2 】

[比較例 11]

感光体 No. 1 を使用して、実施例 1における P T F E 供給部材の当接圧を 150 g f と設定した以外は、実施例 1と同様にして連続通紙試験を行なった。

10

20

30

40

50

【0103】

[比較例1.2]

感光体No. 2を使用した以外は、比較例1.1と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【0104】

[実施例4]

感光体No. 1を使用して、図1に示した画像形成装置に図4のクリーニングブラシによるPTFE供給方式を搭載した画像形成装置により連続通紙試験を行なった。

PTFE(115)の供給ローラー(114)に対する当接圧も、実施例4で行なった方法を使用して測定した。実施例4では、この値を10gfに設定した。各種評価は比較例1と同様に行なった。

10

【0105】

[実施例5]

感光体No. 2を使用した以外は、実施例4と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【0106】

[実施例6]

感光体No. 3を使用した以外は、実施例4と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【0107】

[実施例7]

感光体No. 4を使用した以外は、実施例4と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

20

【0108】

[実施例8]

感光体No. 5を使用した以外は、実施例4と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【0109】

[比較例1.3]

感光体No. 1を使用して、実施例4におけるPTFE(115)の当接圧を2gfと設定した以外は、実施例4と同様にして連続通紙試験を行なった。

30

【0110】

[比較例1.4]

感光体No. 2を使用した以外は、比較例1.3と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【0111】

[比較例1.5]

感光体No. 1を使用して、実施例4におけるPTFE(115)の当接圧を50gfと設定した以外は、実施例4と同様にして連続通紙試験を行なった。

【0112】

[比較例1.6]

感光体No. 2を使用した以外は、比較例1.5と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

40

【0113】

[参考例1]

比較例1で使用した画像形成装置の現像ユニットに、トナー重量に対し0.05部のステアリン酸亜鉛粉末を混合したトナーを用いた2成分現像剤を入れ替え、補給トナーにも本ステアリン酸亜鉛混合比と同様のものを使用し、感光体No. 1を使用した以外は全く比較例1と同様にして連続通紙試験を行なった。

【0114】

50

[参考例 2]

感光体 No. 2 を使用した以外は、参考例 1 と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 1 1 5 】

[参考例 3]

感光体 No. 3 を使用した以外は、参考例 1 と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 1 1 6 】

[参考例 4]

感光体 No. 4 を使用した以外は、参考例 1 と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

10

【 0 1 1 7 】

[参考例 5]

感光体 No. 5 を使用した以外は、参考例 1 と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 1 1 8 】

[比較例 17]

参考例 1 においてトナー重量に対するステアリン酸亜鉛の混合比を 0.3 部とした以外は全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 1 1 9 】

20

[参考例 6]

比較例 1 で使用した画像形成装置の現像ユニットに、トナー重量に対し 0.3 部のステアリン酸亜鉛粉末を混合したトナーを用いた 2 成分現像剤を入れ替え、補給トナーにも本ステアリン酸亜鉛混合比と同様のものを使用し、クリーニング装置に、更にポリエステル繊維を使用したクリーニングブラシを追加した改造機を使用して連続通紙試験を行なった。各種評価は比較例 1 と同様に行なった。感光体は No. 1 を使用した。

【 0 1 2 0 】

[参考例 7]

感光体 No. 3 を使用した以外は、参考例 6 と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

30

【 0 1 2 1 】

[参考例 8]

感光体 No. 4 を使用した以外は、参考例 6 と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 1 2 2 】

[参考例 9]

感光体 No. 5 を使用した以外は、参考例 6 と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 1 2 3 】

[参考例 10]

40

参考例 6 において、使用した画像形成装置の帯電装置を帯電ローラーの感光体の非画像領域に接触する両端の位置に膜厚 50 μm のギャップ制御用テープをローラーの一周分貼ることにより、近接帯電方式に改造し、帯電ローラーに DC 成分としてマイナス 750 V、AC 成分として周波数 1 KHz、ピーク to ピーク電圧として 1.5 KV を印加した以外は全く同様にして連続通紙試験を行なった。各種評価は比較例 1 と同様に行なった。感光体は No. 1 を使用した。

【 0 1 2 4 】

[参考例 11]

感光体 No. 3 を使用した以外は、参考例 10 と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

50

【 0 1 2 5 】

[参考例 1 2]

感光体 No. 4 を使用した以外は、参考例 1 0 と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

【 0 1 2 6 】

[参考例 1 3]

感光体 No. 5 を使用した以外は、参考例 1 0 と全く同様にして連続通紙試験を行なった。

上記実施例、参考例、及び比較例の評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 7 】

【 表 1 - 1 】

	感光体No.	初期				画像品質
		硝酸イオン付着量	F/C比	Zn/C比	$\Delta d[\mu m]$	
比較例 1	1	50	0	0	0.0	◎
比較例 2	2	50	0	0	0.0	◎
比較例 3	3	50	0	0	0.0	◎
比較例 4	1	50	0	0	0.0	◎
比較例 5	2	50	0	0	0.0	◎
比較例 6	3	50	0	0	0.0	◎
比較例 7	1	50	0	0	0.0	◎
比較例 8	2	50	0	0	0.0	◎
実施例 1	1	50	0	0	0.0	◎
実施例 2	2	50	0	0	0.0	◎
実施例 3	3	50	0	0	0.0	◎
比較例 9	1	50	0	0	0.0	◎
比較例 10	2	50	0	0	0.0	◎
比較例 11	1	50	0	0	0.0	◎
比較例 12	2	50	0	0	0.0	◎
実施例 4	1	50	0	0	0.0	◎
実施例 5	2	50	0	0	0.0	◎
実施例 6	3	50	0	0	0.0	◎
実施例 7	4	50	0	0	0.0	◎
実施例 8	5	50	0	0	0.0	◎
比較例 13	1	50	0	0	0.0	◎
比較例 14	2	50	0	0	0.0	◎
比較例 15	1	50	0	0	0.0	◎
比較例 16	2	50	0	0	0.0	◎
参考例 1	1	50	0	0	0.0	◎
参考例 2	2	50	0	0	0.0	◎
参考例 3	3	50	0	0	0.0	◎
参考例 4	4	50	0	0	0.0	◎
参考例 5	5	50	0	0	0.0	◎
比較例 17	1	50	0	0	0.0	◎
参考例 6	1	50	0	0	0.0	◎
参考例 7	3	50	0	0	0.0	◎
参考例 8	4	50	0	0	0.0	◎
参考例 9	5	50	0	0	0.0	◎
参考例 10	1	50	0	0	0.0	◎
参考例 11	3	50	0	0	0.0	◎
参考例 12	4	50	0	0	0.0	◎
参考例 13	5	50	0	0	0.0	◎

10

20

30

40

50

【 0 1 2 8 】

【 表 1 - 2 】

	感光体No.	10万枚後				
		硝酸イオン付着量	F/C比	Zn/C比	$\Delta d[\mu m]$	画像品質
比較例 1	1	80	0.00	0.000	8.0	◎
比較例 2	2	70	0.00	0.000	7.0	◎
比較例 3	3	90	0.00	0.000	5.0	◎
比較例 4	1	350	0.00	0.000	0.2	×3
比較例 5	2	350	0.00	0.000	0.2	×3
比較例 6	3	360	0.00	0.000	0.2	×3
比較例 7	1	30	0.00	0.000	12.0	△2
比較例 8	2	30	0.00	0.000	13.0	△2
実施例 1	1	150	0.25	0.000	1.0	◎
実施例 2	2	180	0.26	0.000	0.9	◎
実施例 3	3	200	0.27	0.000	0.6	◎
比較例 9	1	100	0.03	0.000	7.0	◎
比較例 10	2	80	0.03	0.000	7.0	◎
比較例 11	1	400	0.55	0.000	0.2	×3
比較例 12	2	450	0.60	0.000	0.2	×3
実施例 4	1	160	0.26	0.000	0.9	◎
実施例 5	2	160	0.26	0.000	1.0	◎
実施例 6	3	150	0.25	0.000	0.7	◎
実施例 7	4	180	0.27	0.000	0.2	◎
実施例 8	5	170	0.26	0.000	0.2	◎
比較例 13	1	80	0.03	0.000	8.0	◎
比較例 14	2	70	0.03	0.000	7.0	◎
比較例 15	1	500	0.60	0.000	0.2	×3
比較例 16	2	550	0.62	0.000	0.2	×3
参考例 1	1	60	0.00	0.002	1.8	◎
参考例 2	2	70	0.00	0.002	1.9	◎
参考例 3	3	80	0.00	0.005	0.9	◎
参考例 4	4	140	0.00	0.050	0.2	◎
参考例 5	5	150	0.00	0.050	0.2	◎
比較例 17	1	580	0.00	0.150	0.1	×3
参考例 6	1	160	0.00	0.040	0.9	◎
参考例 7	3	180	0.00	0.050	0.5	◎
参考例 8	4	200	0.00	0.060	0.2	◎
参考例 9	5	210	0.00	0.060	0.2	◎
参考例 10	1	220	0.00	0.040	1.2	◎
参考例 11	3	240	0.00	0.050	0.6	◎
参考例 12	4	250	0.00	0.060	0.2	◎
参考例 13	5	250	0.00	0.060	0.2	◎

【 0 1 2 9 】

【 表 1 - 3 】

	感光体No.	20万枚後				
		硝酸イオン付着量	F/C比	Zn/C比	$\Delta d[\mu m]$	画像品質
比較例 1	1	80	0.00	0.000	15.0	△2
比較例 2	2	80	0.00	0.000	14.0	△2
比較例 3	3	95	0.00	0.000	12.0	△2
比較例 4	1	450	0.00	0.000	0.5	×3
比較例 5	2	470	0.00	0.000	0.4	×3
比較例 6	3	480	0.00	0.000	0.3	×3
比較例 7	1	30	0.00	0.000	23.0	×2
比較例 8	2	30	0.00	0.000	24.0	×2
実施例 1	1	200	0.28	0.000	2.0	◎
実施例 2	2	220	0.29	0.000	2.0	◎
実施例 3	3	250	0.29	0.000	1.8	◎
比較例 9	1	120	0.03	0.000	13.0	△2
比較例 10	2	100	0.03	0.000	13.0	△2
比較例 11	1	500	0.60	0.000	0.6	×3
比較例 12	2	550	0.62	0.000	0.5	×3
実施例 4	1	180	0.28	0.000	2.0	◎
実施例 5	2	200	0.27	0.000	2.2	◎
実施例 6	3	210	0.28	0.000	1.6	◎
実施例 7	4	220	0.27	0.000	0.5	◎
実施例 8	5	200	0.27	0.000	0.5	◎
比較例 13	1	100	0.03	0.000	15.0	△2
比較例 14	2	90	0.03	0.000	15.0	△2
比較例 15	1	580	0.64	0.000	0.5	×3
比較例 16	2	600	0.62	0.000	0.4	×3
参考例 1	1	80	0.00	0.002	3.8	◎
参考例 2	2	90	0.00	0.002	4.0	◎
参考例 3	3	100	0.00	0.006	1.9	◎
参考例 4	4	180	0.00	0.060	0.4	◎
参考例 5	5	200	0.00	0.050	0.5	◎
比較例 17	1	620	0.00	0.180	0.2	×3
参考例 6	1	200	0.00	0.050	1.9	◎
参考例 7	3	220	0.00	0.050	1.1	◎
参考例 8	4	250	0.00	0.060	0.3	◎
参考例 9	5	230	0.00	0.050	0.4	◎
参考例 10	1	240	0.00	0.050	2.2	◎
参考例 11	3	250	0.00	0.050	1.5	◎
参考例 12	4	270	0.00	0.060	0.4	◎
参考例 13	5	280	0.00	0.060	0.4	◎

10

20

30

40

【0130】

表1より明らかのように、本発明の電子写真用感光体及びそれを使用した画像形成装置は、電子写真用感光体の摩耗が非常に少なく、かつ画像ボケや画像濃度低下等の副作用が無く、高精細のハードコピーを長期間安定して得ることができる。

一方、本発明の範囲から外れる比較例に関しては、膜厚の減少が大きかったり、異常画像の発生が認められ、高耐久性、高信頼性の画像形成装置としては実施例より明らかに劣ることがわかる。

【0131】

【発明の効果】

以上、詳細かつ具体的な説明より明らかのように、本発明の電子写真用感光体及びそれを

50

使用した画像形成装置によって、高性能でかつ非常に長期的に信頼性の高い電子写真感光体及びそれを用いた画像形成装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の装置が用いられる画像形成装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明の潤滑性物質供給装置の一例を示す断面図である。

【図3】本発明の潤滑性物質供給装置の別の一例を示す断面図である。

【図4】本発明の潤滑性物質供給装置の更に別の一例を示す断面図である。

【図5】本発明の潤滑性物質供給装置のまた更に別の一例を示す模式図である。

【図6】本発明の画像形成装置に用いる感光体の一例を示す模式断面図である。

【図7】本発明の画像形成装置に用いる感光体の別の一例を示す模式断面図である。

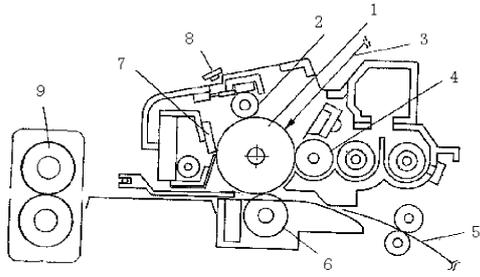
10

【図8】本発明の画像形成装置に用いる感光体の更に別の一例を示す模式断面図である。

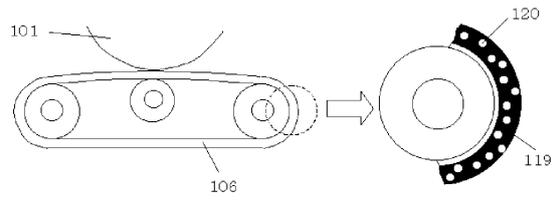
【符号の説明】

- | | | |
|-----|-------------|----|
| 1 | 感光体ドラム | |
| 2 | 接触帯電装置 | |
| 3 | イメージ露光 | |
| 4 | 現像装置 | |
| 5 | 転写体 | |
| 6 | 接触転写装置 | |
| 7 | クリーニングブレード | |
| 8 | 除電ランプ | 20 |
| 9 | 定着装置 | |
| 101 | 感光体 | |
| 102 | 帯電ローラー | |
| 106 | 転写ベルト | |
| 107 | クリーニングブレード | |
| 111 | 帯電電圧印加用機能材料 | |
| 112 | 潤滑性付与材料 | |
| 113 | クリーニングブラシ | |
| 114 | 潤滑剤供給ローラー | |
| 115 | 潤滑性材料 | 30 |
| 116 | スプリング | |
| 117 | 潤滑性物質供給部材 | |
| 119 | 転写電圧印加用機能材料 | |
| 120 | 潤滑性付与材料 | |
| 21 | 導電性支持体 | |
| 23 | 感光層 | |
| 25 | 下引き層 | |
| 31 | 電荷発生層 | |
| 33 | 電荷輸送層 | |
| 34 | 保護層、表面層 | 40 |

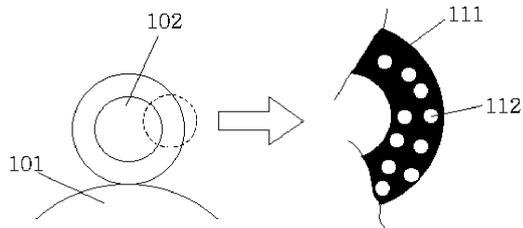
【図1】



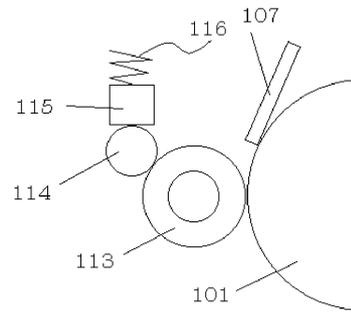
【図3】



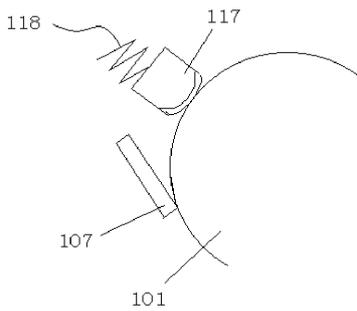
【図2】



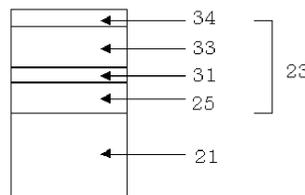
【図4】



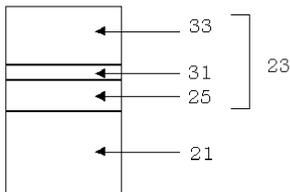
【図5】



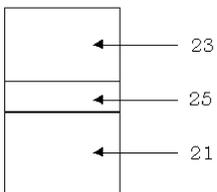
【図8】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

- (72)発明者 永目 宏
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 左近 洋太
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 江口 州志

- (56)参考文献 特開平11-305475(JP,A)
特開平10-069098(JP,A)
特開平09-185219(JP,A)
特開平06-083097(JP,A)
特開平08-160649(JP,A)
特開平09-034156(JP,A)
特開2000-035735(JP,A)
特開2000-019765(JP,A)
特開昭64-66658(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 5/147
G03G 5/04
G03G 5/06
G03G 9/08