

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6825382号  
(P6825382)

(45) 発行日 令和3年2月3日(2021.2.3)

(24) 登録日 令和3年1月18日(2021.1.18)

(51) Int. Cl. F I  
**GO3G 5/14 (2006.01)** GO3G 5/14 I O I E  
**GO3G 5/047 (2006.01)** GO3G 5/14 I O I F  
 GO3G 5/047

請求項の数 7 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2017-9127 (P2017-9127)  
 (22) 出願日 平成29年1月23日(2017.1.23)  
 (65) 公開番号 特開2018-119999 (P2018-119999A)  
 (43) 公開日 平成30年8月2日(2018.8.2)  
 審査請求日 令和1年12月20日(2019.12.20)

(73) 特許権者 000005496  
 富士ゼロックス株式会社  
 東京都港区赤坂九丁目7番3号  
 (74) 代理人 110001519  
 特許業務法人太陽国際特許事務所  
 (72) 発明者 成田 幸介  
 神奈川県海老名市本郷2274番地 富士  
 ゼロックス株式会社内  
 (72) 発明者 星崎 武敏  
 神奈川県海老名市本郷2274番地 富士  
 ゼロックス株式会社内  
 審査官 福田 由紀

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、及び画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性基体と、前記導電性基体上に設けられた感光層と、前記導電性基体と前記感光層との間に設けられた下引層と、を有し、

前記下引層は、体積平均一次粒径が80nm以上95nm以下である酸化亜鉛粒子と、電子受容性化合物と、を含み、

電子写真感光体に対する矩形電圧の印加を開始してから電流値が最大値に達するまでの時間を $T_1$ 、前記矩形電圧の印加を開始してから電流値が最大値を経て最大値の5分の1の値に下がるまでの時間を $T_2$ としたとき、 $T_1$ は $0.010\mu s$ 以上 $0.050\mu s$ 以下であり、 $T_2$ は $T_1$ の3.2倍以上11.0倍以下である電子写真感光体。

10

【請求項2】

前記感光層は、電荷発生層及び電荷輸送層を有する請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】

前記酸化亜鉛粒子の比表面積が $10m^2/g$ 以上 $15m^2/g$ 以下である請求項1又は請求項2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】

前記感光層の厚さが $20\mu m$ 以上である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の電子写真感光体。

【請求項5】

請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の電子写真感光体を備え、

20

画像形成装置に着脱するプロセスカートリッジ。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と、  
前記電子写真感光体に接触する帯電部材を有し、前記帯電部材に直流電圧のみを印加して前記電子写真感光体の表面を帯電する帯電手段と、  
帯電した前記電子写真感光体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、  
トナーを含む現像剤により、前記電子写真感光体の表面に形成された静電潜像を現像してトナー像を形成する現像手段と、  
前記トナー像を記録媒体の表面に転写する転写手段と、  
を備える画像形成装置。

10

【請求項 7】

前記電子写真感光体の表面における残留電荷を除電する除電手段を有さない請求項 6 に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真感光体、プロセスカートリッジ、及び画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、下引き層が金属酸化物粒子を含有し、下引き層の体積抵抗率が、 $1 \times 10^7 \cdot \text{cm}$  以上  $1 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$  以下である電子写真感光体、直流電圧を印加する帯電ローラ、帯電ローラの周速が電子写真感光体の周速より速くなるように駆動力を伝達する駆動伝達手段、及び転写残トナーを回収する方式の現像手段を有する電子写真装置が開示されている。

20

【0003】

特許文献 2 には、結着樹脂、金属酸化物粒子、及び電子受容性物質を含み、インピーダンスを  $1 \text{ MHz}$  から  $1 \text{ mHz}$  までの範囲の交流電圧で測定したとき、インピーダンスの位相差の極大点が  $0.15 \text{ Hz}$  以上  $0.3 \text{ Hz}$  未満の周波数の範囲内にある下引層を有する電子写真感光体を備えた画像形成装置が開示されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2016 - 110129 号公報

【特許文献 2】特開 2014 - 153550 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、長寿命で安価な画像形成装置として、電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加して電子写真感光体を帯電する方式の画像形成装置が採用されている。しかし、電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加して電子写真感光体を帯電する方式の画像形成装置においては、画像欠陥として、意図しない微小色線が画像に表れることがある。

40

【0006】

本発明は、電子写真感光体に対する矩形電圧の印加を開始してから電流値が最大値に達するまでの時間を  $T_1$ 、前記矩形電圧の印加を開始してから電流値が最大値を経て最大値の 5 分の 1 の値に下がるまでの時間を  $T_2$  としたとき、 $T_2$  が  $T_1$  の 3.2 倍未満である場合に比べ、電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加して電子写真感光体を帯電する方式の画像形成装置に適用した場合における微小色線の発生を抑制する電子写真感光体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 0 7 】

前記課題を解決するための具体的手段には、下記の態様が含まれる。

## 【 0 0 0 8 】

< 1 >

導電性基体と、前記導電性基体上に設けられた感光層と、を有し、

電子写真感光体に対する矩形電圧の印加を開始してから電流値が最大値に達するまでの時間を  $T_1$ 、前記矩形電圧の印加を開始してから電流値が最大値を経て最大値の5分の1の値に下がるまでの時間を  $T_2$  としたとき、 $T_2$  は  $T_1$  の3.2倍以上11.0倍以下である電子写真感光体。

## 【 0 0 0 9 】

< 2 >

前記感光層は、電荷発生層及び電荷輸送層を有し、

前記導電性基体と前記感光層との間に下引層をさらに有する < 1 > に記載の電子写真感光体。

## 【 0 0 1 0 】

< 3 >

前記下引層は、体積平均一次粒径が80nm以上95nm以下であり比表面積が  $10\text{ m}^2/\text{g}$  以上  $15\text{ m}^2/\text{g}$  以下である酸化亜鉛粒子を含む < 2 > に記載の電子写真感光体。

## 【 0 0 1 1 】

< 4 >

前記感光層の厚さが  $20\text{ }\mu\text{m}$  以上である < 1 > ~ < 3 > のいずれか1つに記載の電子写真感光体。

## 【 0 0 1 2 】

< 5 >

< 1 > ~ < 4 > のいずれか1つに記載の電子写真感光体を備え、  
画像形成装置に着脱するプロセスカートリッジ。

## 【 0 0 1 3 】

< 6 >

< 1 > ~ < 4 > のいずれか1つに記載の電子写真感光体と、

前記電子写真感光体に接触する帯電部材を有し、前記帯電部材に直流電圧のみを印加して前記電子写真感光体の表面を帯電する帯電手段と、

帯電した前記電子写真感光体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、

トナーを含む現像剤により、前記電子写真感光体の表面に形成された静電潜像を現像してトナー像を形成する現像手段と、

前記トナー像を記録媒体の表面に転写する転写手段と、

を備える画像形成装置。

## 【 0 0 1 4 】

< 7 >

前記電子写真感光体の表面における残留電荷を除電する除電手段を有さない < 6 > に記載の画像形成装置。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 5 】

< 1 > 又は < 2 > に係る発明によれば、前記  $T_2$  が前記  $T_1$  の3.2倍未満である場合に比べ、電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加して電子写真感光体を帯電する方式の画像形成装置に適用した場合における微小色線の発生を抑制する電子写真感光体が提供される。

< 3 > に係る発明によれば、酸化亜鉛粒子を含む下引層を有し、かつ、前記酸化亜鉛粒子における体積平均一次粒径が80nm未満又は比表面積が  $15\text{ m}^2/\text{g}$  を超える場合に比べ、電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加して電子写真感光体を帯電する方式の画像形成装置に適用した場合における微小色線の発生を抑制する電子写真感

10

20

30

40

50

光体が提供される。

< 4 >に係る発明によれば、感光層の厚さを  $20 \mu\text{m}$ 以上としても、前記  $T_2$  が前記  $T_1$  の  $3.2$  倍未満である場合に比べ、電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加して電子写真感光体を帯電する方式の画像形成装置に適用した場合における微小色線の発生を抑制する電子写真感光体が提供される。

【 0 0 1 6 】

< 5 >に係る発明によれば、電子写真感光体における前記  $T_2$  が前記  $T_1$  の  $3.2$  倍未満である場合に比べ、電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加して電子写真感光体を帯電する方式の画像形成装置に適用した場合における微小色線の発生を抑制するプロセスカートリッジ

10

< 6 >に係る発明によれば、帯電手段が電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加して電子写真感光体を帯電するものであり、かつ、電子写真感光体における前記  $T_2$  が前記  $T_1$  の  $3.2$  倍未満である場合に比べ、微小色線の発生を抑制する画像形成装置が提供される。

< 7 >に係る発明によれば、帯電手段が電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加して電子写真感光体を帯電するものであり、かつ、除電手段を有さない場合においても、電子写真感光体における前記  $T_2$  が前記  $T_1$  の  $3.2$  倍未満である場合に比べ、微小色線の発生を抑制する画像形成装置が提供される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

20

【 図 1 】 電子写真感光体に対する矩形電圧の印加開始からの電流値の時間変化の一例を示す図である。

【 図 2 】 本実施形態の電子写真感光体の層構成の一例を示す模式断面図である。

【 図 3 】 本実施形態の電子写真感光体の層構成の別の一例を示す模式断面図である。

【 図 4 】 本実施形態の電子写真感光体の層構成の別の一例を示す模式断面図である。

【 図 5 】 本実施形態に係る画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【 図 6 】 本実施形態に係る画像形成装置の他の例を示す概略構成図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明の一例である実施形態について詳細に説明する。

30

【 0 0 1 9 】

[ 電子写真感光体 ]

本実施形態に係る電子写真感光体（以下「感光体」とも称する）は、導電性基体と、前記導電性基体上に配置された感光層と、を有する。

そして、感光体に対する矩形電圧の印加を開始してから電流値が最大値に達するまでの時間を  $T_1$ 、前記矩形電圧の印加を開始してから電流値が最大値を経て最大値の  $5$  分の  $1$  の値に下がるまでの時間を  $T_2$  としたとき、 $T_2$  は  $T_1$  の  $3.2$  倍以上  $11.0$  倍以下である。

【 0 0 2 0 】

ここで、上記電流値は、感光体に矩形電圧を印加した際に感光体の厚み方向に（すなわち、導電性基体上に配置された感光層を含む層の厚み方向に）流れる電流であり、具体的には以下のようにして測定する。

40

測定対象となる感光体に導電ゴム電極（具体的には、導電性ゴム、 $1 \text{mm}$ 厚、江南ゴム社製）を装着し、強誘電体評価装置（株式会社東陽テクニカ製、Model 6252）を用いて感光体に矩形電圧（最大値： $300 \text{V}$ 、パルス幅： $10 \mu\text{s}$ ）を印加し、印加を開始してからの電流値の時間変化を測定する。なお、上記矩形電圧の印加は、具体的には、例えば、導電ゴム電極を正極、導電性基体を負極として、これらの間に電圧を印加して行う。

【 0 0 2 1 】

図 1 に、感光体に対する矩形電圧の印加を開始してからの上記電流値における時間変化

50

の一例を示す。図1に示すように、感光体に矩形電圧を印加すると、上記電流値は上昇し、最大値を経た後に下降していく。そして、印加の開始から電流値が最大値に達するまでの時間を $T_1$ とし、印加の開始から電流値が最大値を経て最大値の5分の1の値に下がるまでの時間を $T_2$ とする。

上記 $T_2$ を $T_1$ の3.2倍以上11.0倍以下とすることで、感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加して感光体を帯電する方式の画像形成装置に適用した場合における微小色線の発生が抑制される。その理由は定かではないが、以下のように推測される。

#### 【0022】

現在の電子写真技術の領域では、長寿命で安価な装置が求められており、例えば、電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみが印加される帯電方式（以下「DC接触帯電方式」ともいう）の帯電装置が採用されている。しかし、DC接触帯電方式の帯電装置を採用すると、画像欠陥として意図しない微小色線が発生することがある。

微小色線の発生は、感光体と帯電部材との間で生じる放電現象の頻度（以下「放電頻度」ともいう）に起因していると考えられる。上記放電現象としては、帯電部材が感光体の表面に接触する接触帯電方式の画像形成装置では、感光体と帯電部材との接触後に離間することで生じた間隔（すなわち、微小ギャップ）で起こる放電（すなわち、ポスト放電）が挙げられる。この放電頻度が少ないほど、放電のムラが大きく、感光体の表面に帯電ムラが起こりやすくなり、微小色線が発生しやすい静電潜像が形成される。

そして、DC接触帯電方式の帯電装置を採用した場合は、放電頻度が低くなり易い。その理由としては、感光体の内部における電荷が飽和することで感光体の内部に電流が流れにくくなり、上記放電現象が起こりにくくなるからと考えられる。

#### 【0023】

これに対して、本実施形態の感光体では、前記 $T_2$ が前記 $T_1$ の3.2倍以上11.0倍以下である。つまり、電子写真感光体に対する矩形電圧の印加を開始してから電流値が最大値を経て最大値の5分の1の値に下がるまでの時間 $T_2$ が、前記矩形電圧の印加を開始してから電流値が最大値に達するまでの時間を $T_1$ の3.2倍以上11.0倍以下である。

$T_2$ が $T_1$ の3.2倍以上11.0倍以下である感光体では、 $T_2$ が $T_1$ の3.2倍未満である感光体に比べ、電圧が印加されたことによって感光体の内部における電荷が移動して飽和するまでの時間が長い。つまり、本実施形態の感光体は、帯電に対する応答が遅いため、DC接触帯電方式の画像形成装置に用いても、感光体の内部における電荷の飽和が起こりにくく、放電しやすい状態が維持され、放電頻度の低下に起因する微小色線の発生が抑制されると推測される。

#### 【0024】

なお、 $T_2$ が $T_1$ の11.0倍を超える感光体は、基体から感光層への電荷注入が起こりやすい感光体であると考えられる。感光体に電圧を印加した後に上記電荷注入が起こると、感光体の表面における帯電電位が低下し、それに起因する画像の濃度上昇が発生することがある。一方、本実施形態では、 $T_2$ が $T_1$ の3.2倍以上11.0倍以下であるため、 $T_2$ が $T_1$ の11.0倍を超える感光体に比べ、上記電荷注入に起因する画像の濃度上昇が抑制される。

#### 【0025】

以上の理由から、上記 $T_2$ を $T_1$ の3.2倍以上11.0倍以下とすることで、3.2倍未満である場合に比べ、感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを感光体に印加する画像形成装置に適用した場合における微小色線の発生が抑制されると推測される。

なお、 $T_1$ に対する $T_2$ の比( $T_2/T_1$ )の値は、3.2以上11.0以下であり、5.0以上10.8以下が好ましく、9.0以上10.5以下がより好ましい。

また、 $T_1$ は、比( $T_2/T_1$ )の値が上記範囲であれば特に限定されず、例えば0.010 $\mu$ s以上0.050 $\mu$ s以下が挙げられ0.020 $\mu$ s以上0.040 $\mu$ s以下が好ましく、0.025 $\mu$ s以上0.035 $\mu$ s以下がより好ましい。 $T_2$ についても、比( $T_2/T_1$ )の値が上記範囲であれば特に限定されず、例えば0.10 $\mu$ s以上0.5

10

20

30

40

50

0  $\mu\text{s}$  以下が挙げられ 0.20  $\mu\text{s}$  以上 0.40  $\mu\text{s}$  以下が好ましく、0.25  $\mu\text{s}$  以上 0.35  $\mu\text{s}$  以下がより好ましい。

【0026】

また、上記微小色線の発生は、特に感光層の厚さ（感光層が電荷発生層及び電荷輸送層で構成されている場合は、電荷発生層の膜厚と電荷輸送層の膜厚との合計）が 20  $\mu\text{m}$  以上である場合に顕著となりやすい。しかし、上記  $T_2$  を  $T_1$  の 3.2 倍以上 11.0 倍以下とすることで、感光層の厚さが 20  $\mu\text{m}$  以上であっても、微小色線の発生が抑制される。

なお、感光層の厚さは、例えば 20  $\mu\text{m}$  以上 32  $\mu\text{m}$  以下が挙げられ、21  $\mu\text{m}$  以上 28  $\mu\text{m}$  以下が好ましく、22  $\mu\text{m}$  以上 25  $\mu\text{m}$  以下がより好ましい。

【0027】

感光体における上記  $T_1$  と上記  $T_2$  との関係を制御する方法は特に限定されないが、後述するように、例えば、酸化亜鉛粒子を含む下引層を導電性基体と感光層との間に設け、上記酸化亜鉛粒子の体積平均一次粒径及び比表面積を調整することにより、上記  $T_1$  と上記  $T_2$  との関係を制御する方法；酸化亜鉛粒子を含む下引層を導電性基体と感光層との間に設け、下引層の形成時における硬化温度及び硬化時間を調整することにより、上記  $T_1$  と上記  $T_2$  との関係を制御する方法；並びに酸化亜鉛粒子を含む下引層を導電性基体と感光層との間に設け、下引層形成用塗布液の調製時における酸化亜鉛粒子の分散時間を調整することで、上記  $T_1$  と上記  $T_2$  との関係を制御する方法；等が挙げられ、これらの方法を組み合わせてもよい。

また、感光体における上記  $T_1$  と上記  $T_2$  との関係を制御する方法としては、上記方法の他に、例えば、感光層に絶縁性粒子を含有させることで、上記  $T_1$  と上記  $T_2$  との関係を制御する方法も挙げられる。なお、感光層が電荷発生層及び電荷輸送層で構成されている場合は、絶縁性粒子を含有させる層としては、例えば電荷輸送層が挙げられる。

【0028】

以下、図面を参照しつつ、本実施形態に係る電子写真感光体を詳細に説明する。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。

図 2 は、本実施形態に係る電子写真感光体の一例を示す模式断面図である。図 3 及び図 4 はそれぞれ本実施形態に係る電子写真感光体の他の一例を示す模式断面図である。

【0029】

図 2 に示す電子写真感光体 7A は、いわゆる機能分離型感光体（又は積層型感光体）であり、導電性基体 4 上に下引層 1 が設けられ、その上に電荷発生層 2 及び電荷輸送層 3 が順次形成された構造を有するものである。電子写真感光体 7A においては、電荷発生層 2 及び電荷輸送層 3 により感光層が構成されている。

【0030】

図 3 に示す電子写真感光体 7B は、図 2 に示す電子写真感光体 7A と同様に電荷発生層 2 と電荷輸送層 3 とに機能が分離された機能分離型感光体であり、さらに電荷輸送層 3 の上に保護層 5 が設けられている。つまり、図 3 に示す電子写真感光体 7B は、導電性基体 4 上に下引層 1 が設けられ、その上に、電荷発生層 2、電荷輸送層 3、及び保護層 5 が順次形成された構造を有するものである。そして、電子写真感光体 7A と同様に、電子写真感光体 7B においては、電荷発生層 2 及び電荷輸送層 3 により感光層が構成されている。

【0031】

図 4 に示す電子写真感光体 7C 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 6（電荷発生 / 電荷輸送層））に含有するものである。つまり、図 4 に示す電子写真感光体 7C は、導電性基体 4 上に下引層 1 が設けられ、その上に、単層型感光層 6 が形成された構造を有するものである。

【0032】

なお、図 2 乃至図 4 に示す電子写真感光体において、下引層 1 は設けてもよいし、設けなくてもよく、必要に応じてその他の層（例えば後述する中間層等）をさらに設けてもよい。

10

20

30

40

50

また、図4に示す電子写真感光体7Cにおいて、単層型感光層6上にさらに保護層を設けてもよい。単層型感光層6上に設ける保護層としては、例えば、図3に示す電子写真感光体7Bにおける保護層5と同様の層が挙げられる。

【0033】

以下、代表例として図2に示す電子写真感光体7Aに基づいて、各要素について説明する。なお、符号は省略して説明する場合がある。

【0034】

(導電性基体)

導電性基体としては、例えば、金属(アルミニウム、銅、亜鉛、クロム、ニッケル、モリブデン、バナジウム、インジウム、金、白金等)又は合金(ステンレス鋼等)を含む金属板、金属ドラム、及び金属ベルト等が挙げられる。また、導電性基体としては、例えば、導電性化合物(例えば導電性ポリマー、酸化インジウム等)、金属(例えばアルミニウム、パラジウム、金等)又は合金を塗布、蒸着又はラミネートした紙、樹脂フィルム、ベルト等も挙げられる。ここで、「導電性」とは体積抵抗率が $10^{-3}$  cm未満であることをいう。

10

【0035】

導電性基体の表面は、電子写真感光体がレーザープリンタに使用される場合、レーザー光を照射する際に生じる干渉縞を抑制する目的で、中心線平均粗さRaで $0.04\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下に粗面化されていることが好ましい。なお、非干渉光を光源に用いる場合、干渉縞防止の粗面化は、特に必要ないが、導電性基体の表面の凹凸による欠陥の発生を抑制するため、より長寿命化に適する。

20

【0036】

粗面化の方法としては、例えば、研磨剤を水に懸濁させて支持体に吹き付けることによって行う湿式ホーニング、回転する砥石に導電性基体を圧接し、連続的に研削加工を行うセンターレス研削、陽極酸化処理等が挙げられる。

【0037】

粗面化の方法としては、導電性基体の表面を粗面化することなく、導電性又は半導電性粉体を樹脂中に分散させて、導電性基体の表面上に層を形成し、その層中に分散させる粒子により粗面化する方法も挙げられる。

【0038】

陽極酸化による粗面化処理は、金属製(例えばアルミニウム製)の導電性基体を陽極とし電解質溶液中で陽極酸化することにより導電性基体の表面に酸化膜を形成するものである。電解質溶液としては、例えば、硫酸溶液、シュウ酸溶液等が挙げられる。しかし、陽極酸化により形成された多孔質陽極酸化膜は、そのままの状態では化学的に活性であり、汚染され易く、環境による抵抗変動も大きい。そこで、多孔質陽極酸化膜に対して、酸化膜の微細孔を加圧水蒸気又は沸騰水中(ニッケル等の金属塩を加えてもよい)で水和反応による体積膨張でふさぎ、より安定な水和酸化物に変える封孔処理を行うことが好ましい。

30

【0039】

陽極酸化膜の膜厚は、例えば、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。この膜厚が上記範囲内にあると、注入に対するバリア性が発揮される傾向があり、また繰り返し使用による残留電位の上昇が抑えられる傾向にある。

40

【0040】

導電性基体には、酸性処理液による処理又はペーマイト処理を施してもよい。

酸性処理液による処理は、例えば、以下のようにして実施される。まず、リン酸、クロム酸及びフッ酸を含む酸性処理液を調製する。酸性処理液におけるリン酸、クロム酸及びフッ酸の配合割合は、例えば、リン酸が10質量%以上11質量%以下の範囲、クロム酸が3質量%以上5質量%以下の範囲、フッ酸が0.5質量%以上2質量%以下の範囲であって、これらの酸全体の濃度は13.5質量%以上18質量%以下の範囲がよい。処理温度は例えば $42^\circ\text{C}$ 以上 $48^\circ\text{C}$ 以下が好ましい。被膜の膜厚は、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以

50

下が好ましい。

【0041】

ペーマイト処理は、例えば90以上100以下の純水中に5分から60分間浸漬すること、又は90以上120以下の加熱水蒸気に5分から60分間接触させて行う。被膜の膜厚は、0.1 $\mu$ m以上5 $\mu$ m以下が好ましい。これをさらにアジピン酸、硼酸、硼酸塩、磷酸塩、フタル酸塩、マレイン酸塩、安息香酸塩、酒石酸塩、クエン酸塩等の被膜溶解性の低い電解質溶液を用いて陽極酸化処理してもよい。

【0042】

(下引層)

下引層は、例えば、無機粒子と結着樹脂とを含む層である。

10

【0043】

無機粒子としては、例えば、粉体抵抗(体積抵抗率)10<sup>2</sup> cm以上10<sup>11</sup> cm以下の無機粒子が挙げられる。

これらの中でも、上記抵抗値を有する無機粒子としては、例えば、酸化錫粒子、酸化チタン粒子、酸化亜鉛粒子、酸化ジルコニウム粒子等の金属酸化物粒子がよく、特に、酸化亜鉛粒子が好ましい。

【0044】

無機粒子のBET法による比表面積は、例えば、10 m<sup>2</sup>/g以上がよい。

無機粒子の体積平均粒径は、例えば、50 nm以上2000 nm以下(好ましくは60 nm以上1000 nm以下)がよい。

20

【0045】

なお、前記のように、酸化亜鉛粒子を含む下引層を導電性基体と感光層との間に設け、酸化亜鉛粒子の体積平均一次粒径及び比表面積を調整することで、感光体における上記T<sub>1</sub>と上記T<sub>2</sub>との関係を制御してもよい。つまり、感光体における上記T<sub>1</sub>と上記T<sub>2</sub>との関係を制御するために、下引層に含まれる上記無機粒子として、体積平均一次粒径及び比表面積が下記範囲の酸化亜鉛粒子を用いてもよい。

【0046】

酸化亜鉛粒子の体積平均一次粒径は、60 nm以上200 nm以下が好ましく、70 nm以上150 nm以下がより好ましく、80 nm以上95 nm以下がさらに好ましい。

また、酸化亜鉛粒子の比表面積は、8 m<sup>2</sup>/g以上20 m<sup>2</sup>/g以下が好ましく、9 m<sup>2</sup>/g以上18 m<sup>2</sup>/g以下がより好ましく、10 m<sup>2</sup>/g以上15 m<sup>2</sup>/g以下がさらに好ましい。

30

酸化亜鉛粒子の体積平均一次粒径及び比表面積を上記範囲に調整することで、体積平均一次粒径が上記範囲よりも小さい場合又は比表面積が上記範囲よりも大きい場合に比べて、T<sub>1</sub>に対するT<sub>2</sub>の比(T<sub>2</sub>/T<sub>1</sub>)の値が大きい感光体が得られやすくなる。そのため、微小色線の発生が抑制される。

また、酸化亜鉛粒子の体積平均一次粒径及び比表面積を上記範囲に調整することで、体積平均一次粒径が上記範囲よりも大きい場合又は比表面積が上記範囲よりも小さい場合に比べて、下引層の抵抗値調整の観点から、帯電性を確保しやすくなる利点がある。

【0047】

40

ここで、酸化亜鉛粒子の体積平均一次粒径の測定は、レーザ回折式粒度分布測定装置(LA-700:堀場製作所製)を用いて行う。測定法としては、分散液となっている状態の試料(すなわち、測定対象となる酸化亜鉛粒子)を固形分で2 gになるように調整し、これにイオン交換水を添加して、40 mlにする。これをセルに適当な濃度になるまで投入し、2分待ったところで測定する。得られたチャンネルごとの粒径を体積基準で小さい方から累積し、累積50%になったところを体積平均一次粒径とする。

【0048】

また、上記酸化亜鉛粒子の比表面積は、BET比表面積を意味し、以下のようにして測定を行う。具体的には、SA3100比表面積測定装置(ベックマンコールター(株)製)を用いて、3点法にて測定する。詳細には、試料(すなわち、測定対象となる酸化亜鉛

50

粒子) 5 g をセルに入れ、60 120 分の脱気処理を行い、窒素とヘリウムの混合ガス (体積比 30 : 70) を用いて測定する。

【0049】

無機粒子の含有量は、例えば、結着樹脂に対して、10 質量%以上 80 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 40 質量%以上 80 質量%以下である。

【0050】

無機粒子は、表面処理が施されていてもよい。無機粒子は、表面処理の異なるもの、又は、粒子径の異なるものを 2 種以上混合して用いてもよい。

【0051】

表面処理剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、界面活性剤等が挙げられる。特に、シランカップリング剤が好ましく、アミノ基を有するシランカップリング剤がより好ましい。

【0052】

アミノ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、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、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0053】

シランカップリング剤は、2 種以上混合して使用してもよい。例えば、アミノ基を有するシランカップリング剤と他のシランカップリング剤とを併用してもよい。この他のシラン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、3 - メタクリルオキシプロピル - トリス(2 - メトキシエトキシ)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、3 - 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、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - 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、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

表面処理剤による表面処理方法は、公知の方法であればいかなる方法でもよく、乾式法又は湿式法のいずれでもよい。

【0055】

表面処理剤の処理量は、例えば、無機粒子に対して 0.5 質量%以上 10 質量%以下が好ましい。

【0056】

ここで、下引層は、無機粒子と共に電子受容性化合物(アクセプター化合物)を含有することが、電気特性の長期安定性、キャリアブロック性が高まる観点からよい。

【0057】

電子受容性化合物としては、例えば、クロラニル、プロモアニル等のキノン系化合物；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 - ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、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フェノキノン化合物；等の電子輸送性物質等が挙げられる。

特に、電子受容性化合物としては、アントラキノン構造を有する化合物が好ましい。アントラキノン構造を有する化合物としては、例えば、ヒドロキシアントラキノン化合物、アミノアントラキノン化合物、アミノヒドロキシアントラキノン化合物等が好ましく、具

10

20

30

40

50

体的には、例えば、アントラキノン、アリザリン、キニザリン、アントラルフィン、ブルプリン等が好ましい。

【0058】

電子受容性化合物は、下引層中に無機粒子と共に分散して含まれていてもよいし、無機粒子の表面に付着した状態で含まれていてもよい。

【0059】

電子受容性化合物を無機粒子の表面に付着させる方法としては、例えば、乾式法、又は、湿式法が挙げられる。

【0060】

乾式法は、例えば、無機粒子をせん断力の大きなミキサ等で攪拌しながら、直接又は有機溶媒に溶解させた電子受容性化合物を滴下、乾燥空気や窒素ガスとともに噴霧させて、電子受容性化合物を無機粒子の表面に付着する方法である。電子受容性化合物の滴下又は噴霧するときは、溶剤の沸点以下の温度で行うことがよい。電子受容性化合物を滴下又は噴霧した後、更に100以上で焼き付けを行ってもよい。焼き付けは電子写真特性が得られる温度、時間であれば特に制限されない。

10

【0061】

湿式法は、例えば、攪拌、超音波、サンドミル、アトライター、ボールミル等により、無機粒子を溶剤中に分散しつつ、電子受容性化合物を添加し、攪拌又は分散した後、溶剤除去して、電子受容性化合物を無機粒子の表面に付着する方法である。溶剤除去方法は、例えば、ろ過又は蒸留により除去される。溶剤除去後には、更に100以上で焼き付けを行ってもよい。焼き付けは電子写真特性が得られる温度、時間であれば特に限定されない。湿式法においては、電子受容性化合物を添加する前に無機粒子の含有水分を除去してもよく、その例として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が挙げられる。

20

【0062】

なお、電子受容性化合物の付着は、表面処理剤による表面処理を無機粒子に施す前又は後に行ってもよく、電子受容性化合物の付着と表面処理剤による表面処理と同時に行ってもよい。

【0063】

電子受容性化合物の含有量は、例えば、無機粒子に対して0.01質量%以上20質量%以下がよく、好ましくは0.01質量%以上10質量%以下である。

30

【0064】

下引層に用いる結着樹脂としては、例えば、アセタール樹脂（例えばポリビニルブチラール等）、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、カゼイン樹脂、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、不飽和ポリエステル樹脂、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、尿素樹脂、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、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等の公知の高分子化合物；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が挙げられる。

40

下引層に用いる結着樹脂としては、例えば、電荷輸送性基を有する電荷輸送性樹脂、導電性樹脂（例えばポリアニリン等）等も挙げられる。

【0065】

これらの中でも、下引層に用いる結着樹脂としては、上層の塗布溶剤に不溶な樹脂が好適であり、特に、尿素樹脂、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、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂；ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂及びポリビニルアセタール樹脂からなる群から

50

選択される少なくとも1種の樹脂と硬化剤との反応により得られる樹脂が好適である。

これら結着樹脂を2種以上組み合わせて使用する場合には、その混合割合は、必要に応じて設定される。

【0066】

下引層には、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剤を含んでもよい。

添加剤としては、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が挙げられる。シランカップリング剤は前述のように無機粒子の表面処理に用いられるが、添加剤として更に下引層に添加してもよい。

10

【0067】

添加剤としてのシラン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、3-メタクリルオキシプロピル-トリス(2-メトキシエトキシ)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、3-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、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-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メトキシシラン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

20

【0068】

ジルコニウムキレート化合物としては、例えば、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。

【0069】

チタニウムキレート化合物としては、例えば、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。

30

【0070】

アルミニウムキレート化合物としては、例えば、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。

40

【0071】

これらの添加剤は、単独で、又は複数の化合物の混合物若しくは重縮合物として用いてもよい。

【0072】

下引層は、ビッカース硬度が35以上であることがよい。

下引層の表面粗さ(十点平均粗さ)は、モアレ像抑制のために、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 $1/2$ までに調整されていることがよい。

表面粗さ調整のために下引層中に樹脂粒子等を添加してもよい。樹脂粒子としてはシリ

50

コーン樹脂粒子、架橋型ポリメタクリル酸メチル樹脂粒子等が挙げられる。また、表面粗さ調整のために下引層の表面を研磨してもよい。研磨方法としては、バフ研磨、サンドブラスト処理、湿式ホーニング、研削処理等が挙げられる。

【0073】

下引層の形成は、特に制限はなく、周知の形成方法が利用されるが、例えば、上記成分を溶剤に加えた下引層形成用塗布液の塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥し、必要に応じて加熱することで行う。

【0074】

下引層形成用塗布液を調製するための溶剤としては、公知の有機溶剤、例えば、アルコール系溶剤、芳香族炭化水素溶剤、ハロゲン化炭化水素溶剤、ケトン系溶剤、ケトンアルコール系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤等が挙げられる。

これらの溶剤として具体的には、例えば、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、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロロベンゼン、トルエン等の通常の有機溶剤が挙げられる。

【0075】

下引層形成用塗布液を調製するときの無機粒子の分散方法としては、例えば、ロールミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、コロイドミル、ペイントシェーカー等の公知の方法が挙げられる。

【0076】

下引層形成用塗布液を導電性基体上に塗布する方法としては、例えば、ブレード塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法が挙げられる。

【0077】

なお、前記のように、酸化亜鉛粒子を含む下引層を導電性基体と感光層との間に設け、下引層の形成時における硬化温度及び硬化時間を調整することで、感光体における上記 $T_1$ と上記 $T_2$ との関係を制御してもよい。つまり、感光体の $T_1$ と $T_2$ との関係を制御するため、下引層に含まれる無機粒子として酸化亜鉛粒子を用い、下引層の形成時に下引層形成用塗布液の塗膜を加熱して硬化させ、かつ、その硬化温度及び硬化時間を下記範囲に調整してもよい。なお、上記塗膜の硬化を塗膜の乾燥後に行ってもよく、塗膜を乾燥しながら塗膜の硬化を行ってもよい。

【0078】

上記硬化温度としては、例えば120 以上220 以下が挙げられ、150 以上200 以下が好ましく、170 以上190 以下がより好ましい。

また、上記硬化時間としては、例えば、10分以上60分以下が挙げられ、15分以上45分以下が好ましく、20分以上40分以下がより好ましい。

硬化温度及び硬化時間を上記範囲に調整することで、硬化温度が上記範囲よりも高い場合又は硬化時間が上記範囲よりも長い場合に比べて、 $T_1$ に対する $T_2$ の比( $T_2 / T_1$ )の値が大きい感光体が得られやすくなる。

【0079】

また、前記のように、酸化亜鉛粒子を含む下引層を導電性基体と感光層との間に設け、下引層形成用塗布液の調製時における酸化亜鉛粒子の分散時間を調整することで、感光体における上記 $T_1$ と上記 $T_2$ との関係を制御してもよい。つまり、感光体の $T_1$ と $T_2$ との関係を制御するため、下引層に含まれる無機粒子として酸化亜鉛粒子を用い、下引層形成用塗布液を調製するときにおける酸化亜鉛粒子の分散時間を調整してもよい。上記分散時間を短くすることで、 $T_1$ に対する $T_2$ の比( $T_2 / T_1$ )の値が大きい感光体が得られやすくなる。

【0080】

下引層の膜厚は、例えば、好ましくは15  $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは20  $\mu\text{m}$ 以上50

10

20

30

40

50

μ m以下の範囲内に設定される。

【0081】

(中間層)

図示は省略するが、下引層と感光層との間に中間層をさらに設けてもよい。

中間層は、例えば、樹脂を含む層である。中間層に用いる樹脂としては、例えば、アセタール樹脂（例えばポリビニルブチラール等）、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、カゼイン樹脂、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、シリコン樹脂、シリコン-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化合物が挙げられる。

10

中間層は、有機金属化合物を含む層であってもよい。中間層に用いる有機金属化合物としては、ジルコニウム、チタニウム、アルミニウム、マンガン、ケイ素等の金属原子を含有する有機金属化合物等が挙げられる。

これらの中間層に用いる化合物は、単独で又は複数の化合物の混合物若しくは重縮合物として用いてもよい。

【0082】

これらの中でも、中間層は、ジルコニウム原子又はケイ素原子を含有する有機金属化合物を含む層であることが好ましい。

【0083】

中間層の形成は、特に制限はなく、周知の形成方法が利用されるが、例えば、上記成分を溶剤に加えた中間層形成用塗布液の塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥、必要に応じて加熱することで行う。

20

中間層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が用いられる。

【0084】

中間層の膜厚は、例えば、好ましくは0.1 μ m以上3 μ m以下の範囲に設定される。なお、中間層を下引層として使用してもよい。

【0085】

(電荷発生層)

電荷発生層は、例えば、電荷発生材料と結着樹脂とを含む層である。また、電荷発生層は、電荷発生材料の蒸着層であってもよい。電荷発生材料の蒸着層は、LED (Light Emitting Diode)、有機EL (Electro-Luminescence) イメージャー等の非干渉性光源を用いる場合に好適である。

30

【0086】

電荷発生材料としては、ビスアゾ、トリスアゾ等のアゾ顔料；ジプロモアントアントロン等の縮環芳香族顔料；ペリレン顔料；ピロロピロール顔料；フタロシアニン顔料；酸化亜鉛；三方晶系セレン等が挙げられる。

【0087】

これらの中でも、近赤外域のレーザ露光に対応させるためには、電荷発生材料としては、金属フタロシアニン顔料、又は無金属フタロシアニン顔料を用いることが好ましい。具体的には、例えば、特開平5-263007号公報、特開平5-279591号公報等に開示されたヒドロキシガリウムフタロシアニン；特開平5-98181号公報等に開示されたクロロガリウムフタロシアニン；特開平5-140472号公報、特開平5-140473号公報等に開示されたジクロロスズフタロシアニン；特開平4-189873号公報等に開示されたチタニウムフタロシアニンがより好ましい。

40

【0088】

一方、近紫外域のレーザ露光に対応させるためには、電荷発生材料としては、ジプロモアントアントロン等の縮環芳香族顔料；チオインジゴ系顔料；ポルフィラジン化合物；酸

50

化亜鉛；三方晶系セレン；特開2004-78147号公報、特開2005-181992号公報に開示されたビスアゾ顔料等が好ましい。

【0089】

450nm以上780nm以下に発光の中心波長があるLED、有機ELイメージレー等の非干渉性光源を用いる場合にも、上記電荷発生材料を用いてもよいが、解像度の観点より、感光層を20μm以下の薄膜で用いるときには、感光層中の電界強度が高くなり、基体からの電荷注入による帯電低下、いわゆる黒点と呼ばれる画像欠陥を生じやすくなる。これは、三方晶系セレン、フタロシアニン顔料等のp-型半導体で暗電流を生じやすい電荷発生材料を用いたときに顕著となる。

【0090】

これに対し、電荷発生材料として、縮環芳香族顔料、ペリレン顔料、アゾ顔料等のn-型半導体を用いた場合、暗電流を生じ難く、薄膜にしても黒点と呼ばれる画像欠陥を抑制し得る。n-型の電荷発生材料としては、例えば、特開2012-155282号公報の段落[0288]～[0291]に記載された化合物(CG-1)～(CG-27)が挙げられるがこれに限られるものではない。

なお、n-型の判定は、通常使用されるタイムオブフライト法を用い、流れる光電流の極性によって判定され、正孔よりも電子をキャリアとして流しやすいものをn-型とする。

【0091】

電荷発生層に用いる結着樹脂としては、広範な絶縁性樹脂から選択され、また、結着樹脂としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニリアントラセン、ポリビニルピレン、ポリシラン等の有機光導電性ポリマーから選択してもよい。

結着樹脂としては、例えば、ポリビニルブチラル樹脂、ポリアリレート樹脂(ビスフェノール類と芳香族2価カルボン酸の重縮合体等)、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等が挙げられる。ここで、「絶縁性」とは、体積抵抗率が $10^{13}$  cm以上であることをいう。

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られる。

【0092】

なお、電荷発生材料と結着樹脂の配合比は、質量比で10:1から1:10までの範囲内であることが好ましい。

【0093】

電荷発生層には、その他、周知の添加剤が含まれていてもよい。

【0094】

電荷発生層の形成は、特に制限はなく、周知の形成方法が利用されるが、例えば、上記成分を溶剤に加えた電荷発生層形成用塗布液の塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥し、必要に応じて加熱することで行う。なお、電荷発生層の形成は、電荷発生材料の蒸着により行ってもよい。電荷発生層の蒸着による形成は、特に、電荷発生材料として縮環芳香族顔料、ペリレン顔料を利用する場合に好適である。

【0095】

電荷発生層形成用塗布液を調製するための溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、クロロホルム、クロロベンゼン、トルエン等が挙げられる。これら溶剤は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いる。

【0096】

電荷発生層形成用塗布液中に粒子(例えば電荷発生材料)を分散させる方法としては、

10

20

30

40

50

例えば、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される。高圧ホモジナイザーとしては、例えば、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。

なお、この分散の際、電荷発生層形成用塗布液中の電荷発生材料の平均粒径を  $0.5 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $0.3 \mu\text{m}$  以下、更に好ましくは  $0.15 \mu\text{m}$  以下にすることが有効である。

【0097】

電荷発生層形成用塗布液を下引層上（又は中間層上）に塗布する方法としては、例えば  
10 ブレード塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法が挙げられる。

【0098】

電荷発生層の膜厚は、例えば、好ましくは  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $5.0 \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $2.0 \mu\text{m}$  以下の範囲内に設定される。

【0099】

（電荷輸送層）

電荷輸送層は、例えば、電荷輸送材料と結着樹脂とを含む層である。電荷輸送層は、高分子電荷輸送材料を含む層であってもよい。

【0100】

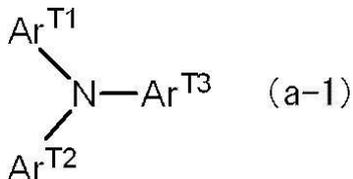
電荷輸送材料としては、p-ベンゾキノン、クロラニル、ブロマニル、アントラキノン等のキノン系化合物；テトラシアノキノジメタン系化合物；2,4,7-トリニトロフルオレノン等のフルオレノン化合物；キサントン系化合物；ベンゾフェノン系化合物；シアノビニル系化合物；エチレン系化合物等の電子輸送性化合物が挙げられる。電荷輸送材料としては、トリアリールアミン系化合物、ベンジジン系化合物、アリールアルカン系化合物、アリール置換エチレン系化合物、スチルベン系化合物、アントラセン系化合物、ヒドラゾン系化合物等の正孔輸送性化合物も挙げられる。これらの電荷輸送材料は1種を単独で又は2種以上で用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0101】

電荷輸送材料としては、電荷移動度の観点から、下記構造式(a-1)で示されるトリアリールアミン誘導体、及び下記構造式(a-2)で示されるベンジジン誘導体が好ましい。  
30

【0102】

【化1】



【0103】

構造式(a-1)中、 $\text{Ar}^{\text{T}1}$ 、 $\text{Ar}^{\text{T}2}$ 、及び $\text{Ar}^{\text{T}3}$ は、各々独立に置換若しくは無置換のアリール基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{R}^{\text{T}4})=\text{C}(\text{R}^{\text{T}5})(\text{R}^{\text{T}6})$ 、又は $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{R}^{\text{T}7})(\text{R}^{\text{T}8})$ を示す。 $\text{R}^{\text{T}4}$ 、 $\text{R}^{\text{T}5}$ 、 $\text{R}^{\text{T}6}$ 、 $\text{R}^{\text{T}7}$ 、及び $\text{R}^{\text{T}8}$ は各々独立に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。

上記各基の置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、炭素数1以上5以下のアルコキシ基が挙げられる。また、上記各基の置換基としては、炭素数1以上3以下のアルキル基で置換された置換アミノ基も挙げられる。

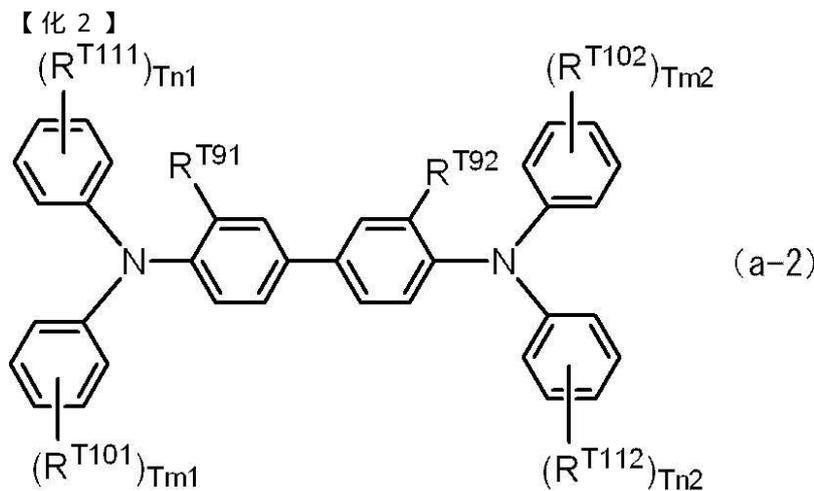
【0104】

10

20

30

40



10

## 【0105】

構造式(a-2)中、 $R^{T91}$ 及び $R^{T92}$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、又は炭素数1以上5以下のアルコキシ基を示す。 $R^{T101}$ 、 $R^{T102}$ 、 $R^{T111}$ 及び $R^{T112}$ は各々独立に、ハロゲン原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、炭素数1以上5以下のアルコキシ基、炭素数1以上2以下のアルキル基で置換されたアミノ基、置換若しくは無置換のアリール基、 $-C(R^{T12})=C(R^{T13})(R^{T14})$ 、又は $-CH=CH-CH=C(R^{T15})(R^{T16})$ を示し、 $R^{T12}$ 、 $R^{T13}$ 、 $R^{T14}$ 、 $R^{T15}$ 及び $R^{T16}$ は各々独立に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。 $Tm1$ 、 $Tm2$ 、 $Tn1$ 及び $Tn2$ は各々独立に0以上2以下の整数を示す。

20

上記各基の置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1以上5以下のアルキル基、炭素数1以上5以下のアルコキシ基が挙げられる。また、上記各基の置換基としては、炭素数1以上3以下のアルキル基で置換された置換アミノ基も挙げられる。

## 【0106】

ここで、構造式(a-1)で示されるトリアリールアミン誘導体、及び前記構造式(a-2)で示されるベンジジン誘導体のうち、特に、「 $-C_6H_4-CH=CH-CH=C(R^{T7})(R^{T8})$ 」を有するトリアリールアミン誘導体、及び「 $-CH=CH-CH=C(R^{T15})(R^{T16})$ 」を有するベンジジン誘導体が、電荷移動度の観点で好ましい。

30

## 【0107】

高分子電荷輸送材料としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の電荷輸送性を有する公知のものが用いられる。特に、特開平8-176293号公報、特開平8-208820号公報等に記載されているポリエステル系の高分子電荷輸送材は特に好ましい。なお、高分子電荷輸送材料は、単独で使用してよいが、結着樹脂と併用してもよい。

## 【0108】

電荷輸送層に用いる結着樹脂は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、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、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等が挙げられる。これらの中でも、結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂又はポリアリレート樹脂が好適である。これらの結着樹脂は1種を単独で又は2種以上で用いる。

40

なお、電荷輸送材料と結着樹脂との配合比は、質量比で10:1から1:5までが好ま

50

しい。

【0109】

電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、電荷輸送層の耐摩耗性の観点から、ポリカーボネート樹脂が好ましく、ビフェニル骨格を有する構造単位を含むビフェニル共重合体型ポリカーボネート樹脂（以下「BPポリカーボネート樹脂」ともいう）がより好ましい。

【0110】

BPポリカーボネート樹脂としては、例えば、ビフェニル骨格を有する構造単位として、下記一般式（PCA）で示される構造単位と、他の構造単位とを有するビフェニル共重合体型ポリカーボネート樹脂が挙げられる。

他の構造単位としては、ビスフェノール骨格（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールBP、ビスフェノールC、ビスフェノールF、ビスフェノールZ等）を有する構造単位等が挙げられる。

10

【0111】

BPポリカーボネート樹脂として具体的には、例えば、ジヒドロキシビフェニル化合物と、ジヒドロキシビスフェノール化合物との共重合体が挙げられる。なお、この共重合体は、例えば、ジヒドロキシビフェニル化合物およびジヒドロキシビスフェノール化合物を原料として用い、ホスゲン等の炭酸エステル形成性化合物との重縮合又はビスアリアルカーボネートとのエステル交換反応等の方法によって得られる。

【0112】

ジヒドロキシビフェニル化合物は、ビフェニル骨格を有し、ビフェニル骨格の2つのベンゼン環に、各々、一つのヒドロキシル基を有するビフェニル化合物である。ジヒドロキシビフェニル化合物としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジシクロヘキシルビフェニル、3,3'-ジフルオロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジフェニルビフェニル等が挙げられる。

20

これらジヒドロキシビフェニル化合物は、1種単独で用いてもよいし、複数併用してもよい。

【0113】

ジヒドロキシビスフェノール化合物は、ビスフェノール骨格を有し、ビスフェノール骨格の2つのベンゼン環に、各々、一つのヒドロキシル基を有するビスフェノール化合物である。ジヒドロキシビスフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-ジフェニルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、1,1-ビス(2-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパン、

30

40

50

1, 1 - ビス(2 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)ブタン、  
 1, 1 - ビス(2 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)イソブタン、  
 1, 1 - ビス(2 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)ヘブタン、  
 1, 1 - ビス(2 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) -  
 1 - フェニルメタン、1, 1 - ビス(2 - tert - アミル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチル  
 フェニル)ブタン、ビス(3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3,  
 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2 - ビス(3 - クロロ - 4 - ヒド  
 ロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル)プ  
 ロパン、2, 2 - ビス(3 - ブromo - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス  
 (3, 5 - ジフルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジ  
 クロロ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジブromo - 4 - ヒ  
 ドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - ブromo - 4 - ヒドロキシ - 5 - クロロ  
 フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル)ブタ  
 ン、2, 2 - ビス(3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、1 - フェニル  
 - 1, 1 - ビス(3 - フルオロ - 4 - ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(3 - フルオロ  
 - 4 - ヒドロキシフェニル)エーテル、1, 1 - ビス(3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロ  
 キシフェニル)シクロヘキサン等が挙げられる。

10

これらビスフェノール化合物は、1種単独で用いてもよいし、複数併用してもよい。

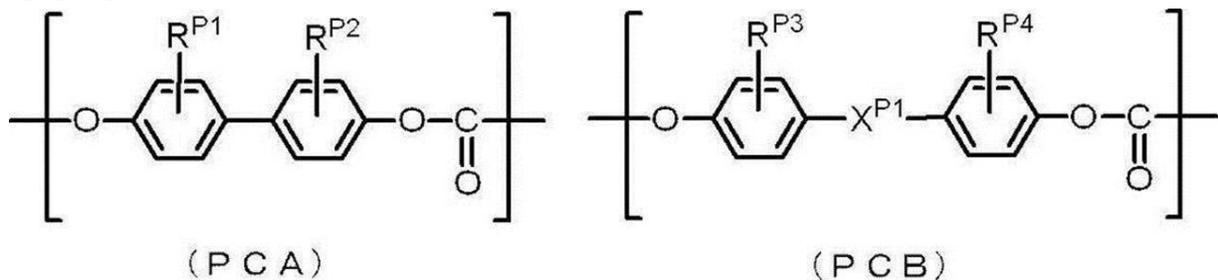
【0114】

これらの中でも、BPポリカーボネート樹脂は、電荷輸送層の耐摩耗性の点から、下記  
 一般式(PCA)で示される構造単位と、下記一般式(PCB)で示される構造単位と、  
 を含むポリカーボネート樹脂であることが好ましい。

20

【0115】

【化3】



30

【0116】

一般式(PCA)及び(PCB)中、R<sup>P1</sup>、R<sup>P2</sup>、R<sup>P3</sup>、及びR<sup>P4</sup>は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1以上6以下のアルキル基、炭素数5以上7以下のシクロアルキル基、又は、炭素数6以上12以下のアリアル基を表す。X<sup>P1</sup>は、フェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、アルキレン基、又は、シクロアルキレン基を表す。

40

【0117】

一般式(PCA)及び(PCB)中、R<sup>P1</sup>、R<sup>P2</sup>、R<sup>P3</sup>、及びR<sup>P4</sup>が表すアルキル基としては、炭素数1以上6以下(好ましくは炭素数1以上3以下)の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。

直鎖状のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基等が挙げられる。

分岐状のアルキル基として具体的には、イソプロピル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert - ペンチル基、イソヘキシル基、sec - ヘキシル基、tert - ヘキシル基等が挙げられる。

これらの中でも、アルキル基としては、メチル基、エチル基等の低級アルキル基が好ま

50

しい。

【0118】

一般式(PCA)及び(PCB)中、 $R^{P1}$ 、 $R^{P2}$ 、 $R^{P3}$ 、及び $R^{P4}$ が表すシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルが挙げられる。

【0119】

一般式(PCA)及び(PCB)中、 $R^{P1}$ 、 $R^{P2}$ 、 $R^{P3}$ 、及び $R^{P4}$ が表すアリアル基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基等が挙げられる。

【0120】

一般式(PCA)及び(PCB)中、 $X^{P1}$ が表すアルキレン基としては、炭素数1以上12以下(好ましくは炭素数1以上6以下、より好ましくは炭素数1以上3以下)の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が挙げられる。

直鎖状のアルキレン基として具体的には、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ペンチレン基、*n*-ヘキシレン基、*n*-ヘプチレン基、*n*-オクチレン基、*n*-ノニレン基、*n*-デシレン基、*n*-ウンデシレン基、*n*-ドデシレン基等が挙げられる。

分岐状のアルキレン基として具体的には、イソプロピレン基、イソブチレン基、*sec*-ブチレン基、*tert*-ブチレン基、イソペンチレン基、ネオペンチレン基、*tert*-ペンチレン基、イソヘキシレン基、*sec*-ヘキシレン基、*tert*-ヘキシレン基、イソヘプチレン基、*sec*-ヘプチレン基、*tert*-ヘプチレン基、イソオクチレン基、*sec*-オクチレン基、*tert*-オクチレン基、イソノニレン基、*sec*-ノニレン基、*tert*-ノニレン基、イソデシレン基、*sec*-デシレン基、*tert*-デシレン基、イソウンデシレン基、*sec*-ウンデシレン基、*tert*-ウンデシレン基、ネオウンデシレン基、イソドデシレン基、*sec*-ドデシレン基、*tert*-ドデシレン基、ネオドデシレン基等が挙げられる。

これらの中でも、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、ブチレン基等の低級アルキル基が好ましい。

【0121】

一般式(PCA)及び(PCB)中、 $X^{P1}$ が表すシクロアルキレン基としては、炭素数3以上12以下(好ましくは炭素数3以上10以下、より好ましくは炭素数5以上8以下)のシクロアルキレン基が挙げられる。

シクロアルキレン基として具体的には、シクロプロピレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基、シクロドデカニレン基等が挙げられる。

これらの中でも、シクロアルキレン基としては、シクロヘキシレン基が好ましい。

【0122】

なお、一般式(PCA)及び(PCB)中、 $R^{P1}$ 、 $R^{P2}$ 、 $R^{P3}$ 、 $R^{P4}$ 、及び $X^{P1}$ が表す上記各置換基は、さらに置換基を有する基も含む。この置換基としては、例えば、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子)、アルキル基(例えば炭素数1以上6以下のアルキル基)、シクロアルキル基(例えば炭素数5以上7以下のシクロアルキル基)、アルコキシ基(例えば炭素数1以上4以下のアルコキシ基)、アリアル基(例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニリル基等)等が挙げられる。

【0123】

一般式(PCA)において、 $R^{P1}$ 、及び $R^{P2}$ は、各々独立に、水素原子、又は炭素数1以上6以下のアルキル基を表すことが好ましく、 $R^{P1}$ 、及び $R^{P2}$ は、水素原子を表すことがより好ましい。

一般式(PCB)において、 $R^{P3}$ 、及び $R^{P4}$ は、各々独立に、水素原子、又は炭素数1以上6以下のアルキル基を表し、 $X^{P1}$ がアルキレン基、又はシクロアルキレン基を表すことが好ましい。

【0124】

B Pポリカーボネート樹脂の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられるが、こ

10

20

30

40

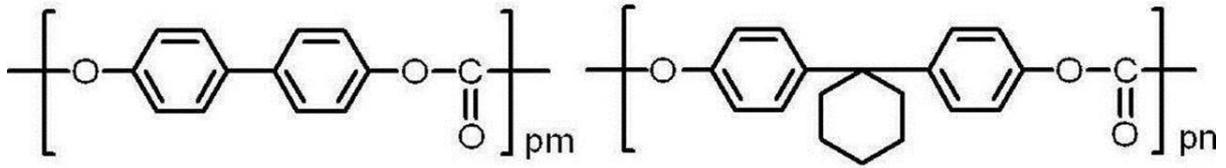
50

れらに限定されるものではない。なお、例示化合物中、 $p_m$ 、 $p_n$ は共重合比を示す。

【0125】

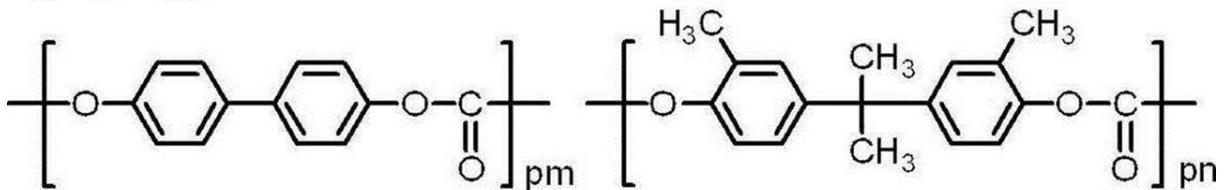
【化4】

(PC-1)



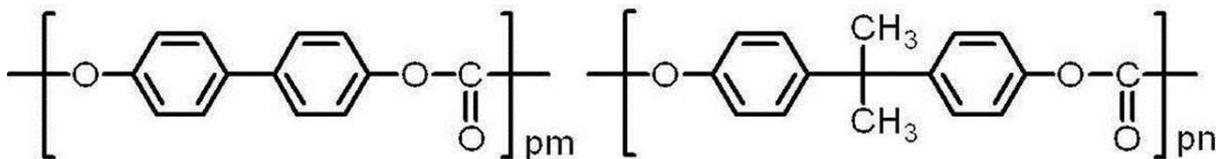
10

(PC-2)



20

(PC-3)



【0126】

ここで、BPポリカーボネート樹脂において、一般式(PC-A)で示される構造単位の含有率(共重合比)は、BPポリカーボネート樹脂を構成する全構造単位に対して5モル%以上95モル%以下の範囲がよく、感光層(電荷輸送層)の耐摩耗性を高める観点から、好ましくは5モル%以上50モル%以下の範囲、さらに好ましくは15モル%以上30モル%以下の範囲である。

30

具体的には、BPポリカーボネート樹脂の上記例示化合物中、 $p_m$ 、 $p_n$ は共重合比(モル比)を示すが、 $p_m : p_n = 95 : 5$ から $5 : 95$ の範囲、 $50 : 50$ から $5 : 95$ の範囲、更に好ましくは、 $15 : 85$ から $30 : 70$ の範囲が挙げられる。

【0127】

BPポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量としては、例えば20,000以上80,000以下が好ましい。

なお、BPポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量の測定方法としては、次の方法により測定される値である。樹脂1gをメチレンクロライド100cm<sup>3</sup>に均一溶解し、25の測定環境下でウペローデ粘度計により、その比粘度 $s_p$ を測定し、 $s_p / c = [ ] + 0.45 [ ]^2 c$ の関係式(ただし $c$ は濃度(g/cm<sup>3</sup>))より極限粘度 $[ ]$ (cm<sup>3</sup>/g)をもとめ、H. Schnellによって与えられている式、 $[ ] = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$ の関係式より粘度平均分子量 $M_v$ を求める。

40

【0128】

BPポリカーボネート樹脂は、他の結着樹脂と併用してもよい。ただし、他の結着樹脂は、全結着樹脂に対して10質量%(好ましくは5質量%以下)で併用することがよい。

【0129】

ここで、BPポリカーボネート樹脂の含有量は、例えば、感光層(電荷輸送層)の全固

50

形分に対して、10質量%以上90質量%以下が好ましく、30質量%以上90質量%以下がより好ましく、50質量%以上90質量%以下が更に好ましい。

【0130】

電荷輸送層には、その他、周知の添加剤が含まれていてもよい。

【0131】

電荷輸送層は、フッ素含有樹脂粒子を含んでもよい。

フッ素含有樹脂粒子としては、フッ素原子を有する樹脂の粒子が挙げられ、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それらの共重合体の粒子の中から1種又は2種以上を選択するのが望ましい。これらの中でも、フッ素含有樹脂粒子としては、特に、4フッ化エチレン樹脂粒子、フッ化ビニリデン樹脂粒子が望ましい。

10

【0132】

フッ素含有樹脂粒子の個数平均一次粒径は、0.05 $\mu$ m以上1 $\mu$ m以下であることがよく、望ましくは0.1 $\mu$ m以上0.5 $\mu$ m以下である。

なお、この個数平均一次粒径は、感光層（電荷輸送層）から試料片を得て、これをSEM（走査型電子顕微鏡）により例えば倍率5000倍以上で観察し、一次粒子状態のフッ素樹脂粒子の最大径を測定し、これを50個の粒子について行った平均値とする。なお、SEMとして日本電子製JSM-6700Fを使用し、加速電圧5kVの二次電子画像を観察する。

20

【0133】

フッ素樹脂粒子の市販品としては、例えば、ルプロン（登録商標）シリーズ（ダイキン工業株式会社製）、テフロン（登録商標）シリーズ（デュポン製）、ダイニオン（登録商標）シリーズ（住友3M製）等が挙げられる。

【0134】

フッ素含有樹脂粒子の含有量は、感光層の耐摩耗性を向上させ、感光体の長寿命化を図る点から、感光層（電荷輸送層）の全固形分に対して、1質量%以上30質量%以下が好ましく、3質量%以上20質量%以下がより好ましく、5質量%以上15質量%以下が更に好ましい。

【0135】

電荷輸送層は、フッ素含有樹脂粒子の分散剤として、フッ素含有分散剤を含んでもよい。

30

フッ素含有分散剤としては、例えば、フッ化アルキル基を有する重合性化合物を単独重合又は共重合させた重合体（以下「フッ化アルキル基含有重合体」とも称する）が挙げられる。

【0136】

フッ素含有分散剤として具体的には、例えば、フッ化アルキル基を有する（メタ）アクリレートの単独重合体、フッ化アルキル基を有する（メタ）アクリレートとフッ素原子を有さないモノマーとのランダム又はブロック共重合体等が挙げられる。なお、（メタ）アクリレートとは、アクリレートおよびメタクリレートの双方を意味する。

40

フッ化アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、2,2,2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレートが挙げられる。

フッ素原子を有さないモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシエチ

50

ル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル $\alpha$ -フェニルフェノール(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -フェニルフェノールグリシジルエーテル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0137】

その他、フッ素含有分散剤として具体的には、米国特許5637142号明細書、特許第4251662号公報などに開示されたブロック又はブランチポリマーも挙げられる。更に、フッ素含有分散剤として具体的には、フッ素系界面活性剤も挙げられる。

10

【0138】

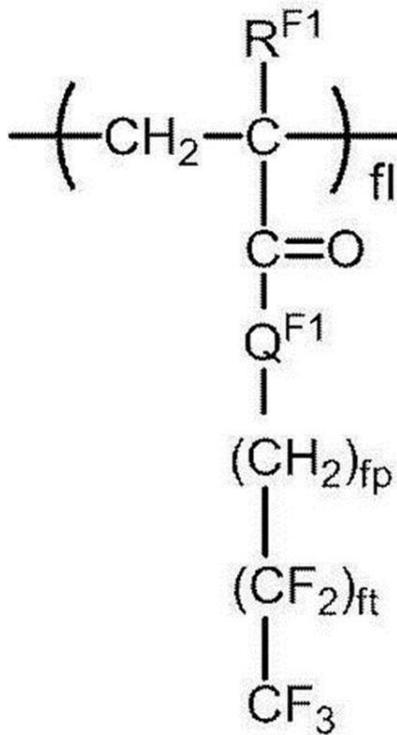
これらの中でも、フッ素含有分散剤としては、下記一般式(F A)で示される構造単位を有するフッ化アルキル基含有重合体が好ましく、下記一般式(F A)で示される構造単位と、下記一般式(F B)で示される構造単位とを有するフッ化アルキル基含有重合体がより好ましい。

以下、下記一般式(F A)で示される構造単位と、下記一般式(F B)で示される構造単位とを有するフッ化アルキル基含有重合体について説明する。

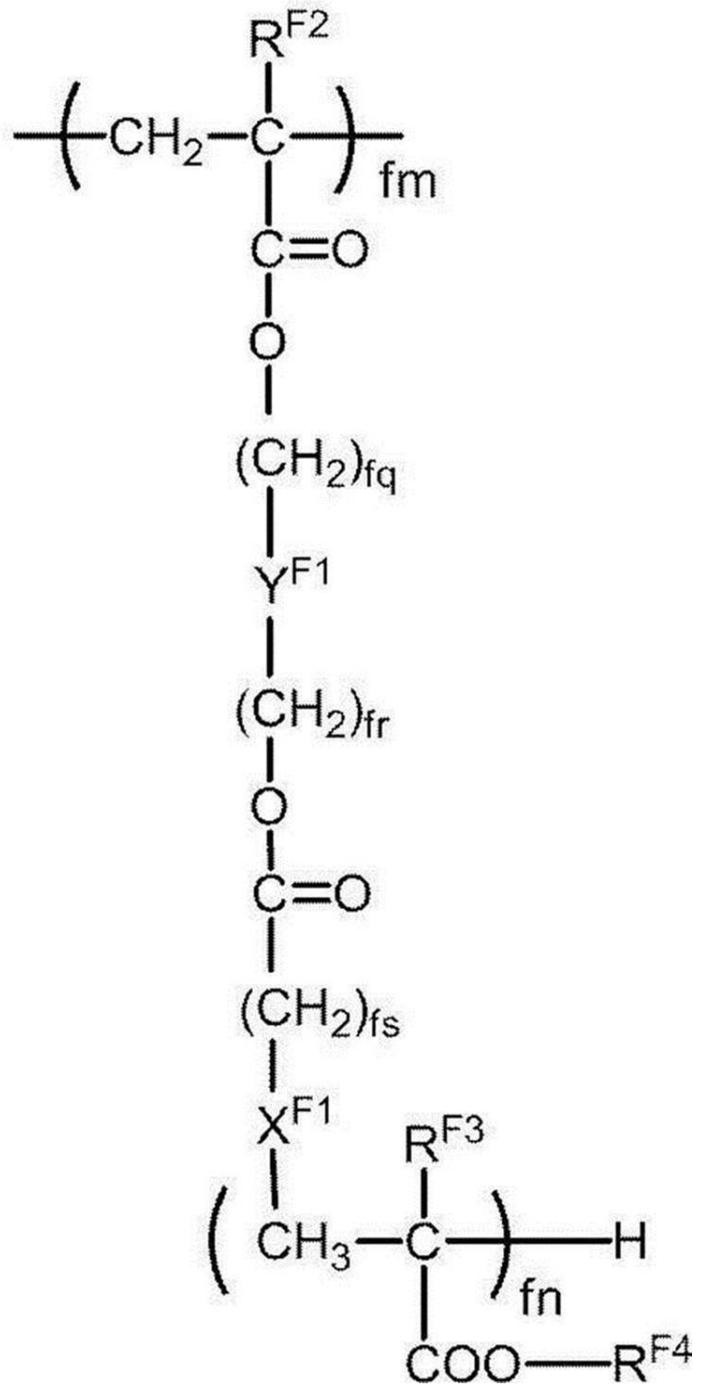
【0139】

【化5】

(FA)



(FB)



10

20

30

40

【0140】

一般式(FA)及び(FB)中、 $\text{R}^{\text{F1}}$ 、 $\text{R}^{\text{F2}}$ 、 $\text{R}^{\text{F3}}$ 及び $\text{R}^{\text{F4}}$ は、各々独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。

$\text{X}^{\text{F1}}$ は、アルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、又は単結合を表す。

$\text{Y}^{\text{F1}}$ は、アルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖、 $-(\text{C}_{\text{fx}}\text{H}_{2\text{fx}-1}(\text{OH}))-$ 又は単結合を表す。

$\text{Q}^{\text{F1}}$ は、 $-\text{O}-$ 、又は $-\text{NH}-$ を表す。

$\text{fl}$ 、 $\text{fm}$ 及び $\text{fn}$ は、各々独立に、1以上の整数を表す。

50

$f_p$ 、 $f_q$ 、 $f_r$ 及び $f_s$ は、各々独立に、0または1以上の整数を表す。

$f_t$ は、1以上7以下の整数を表す。

$f_x$ は1以上の整数を表す。

【0141】

一般式(F A)及び(F B)中、 $R^{F1}$ 、 $R^{F2}$ 、 $R^{F3}$ 及び $R^{F4}$ を表す基としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基等が好ましく、水素原子、メチル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

【0142】

一般式(F A)及び(F B)中、 $X^{F1}$ 及び $Y^{F1}$ を表すアルキレン鎖(未置換アルキレン鎖、ハロゲン置換アルキレン鎖)としては、炭素数1以上10以下の直鎖状又は分岐状のアルキレン鎖が好ましい。

$Y^{F1}$ を表す  $-(C_{f_x}H_{2f_x-1}(OH))-$  中の  $f_x$  は、1以上10以下の整数を表すことが好ましい。

$f_p$ 、 $f_q$ 、 $f_r$ 及び $f_s$ は、それぞれ独立に0または1以上10以下の整数を表すことが好ましい。

$f_n$ は、例えば、1以上60以下が好ましい。

【0143】

ここで、フッ素含有分散剤において、一般式(F A)で示される構造単位と一般式(F B)で示される構造単位との比、つまり、 $f_l : f_m$ は、1 : 9から9 : 1までの範囲が好ましく、3 : 7から7 : 3までの範囲がより好ましい。

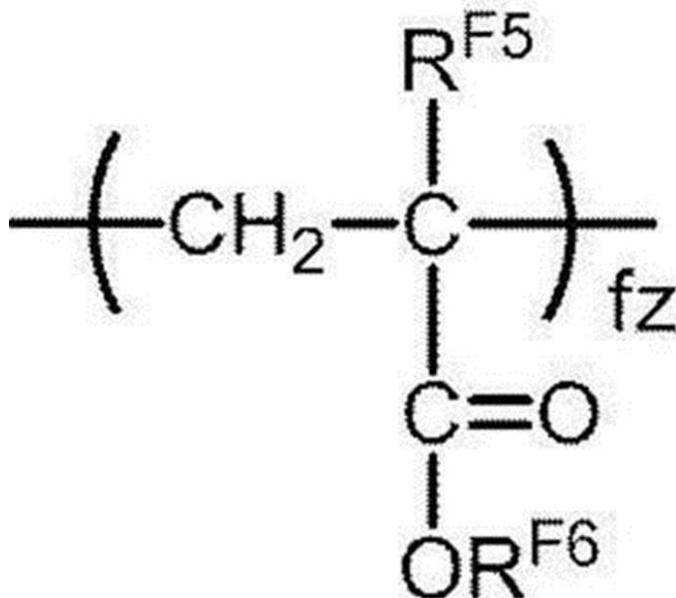
【0144】

また、フッ素含有分散剤、一般式(F A)で示される構造単位と一般式(F B)で示される構造単位に加え、一般式(F C)で示される構造単位を更に有していてもよい。一般式(F C)で示される構造単位の含有比は、一般式(F A)及び(F B)で示される構造単位の合計、即ち $f_l + f_m$ との比( $f_l + f_m : f_z$ )で、10 : 0から7 : 3までの範囲が好ましく、9 : 1から7 : 3までの範囲がより好ましい。

【0145】

【化6】

(F C)



10

20

30

40

50

## 【0146】

一般式(FC)中、 $R^{F5}$ 、及び $R^{F6}$ は、各々独立に、水素原子、又はアルキル基を表す。 $fz$ は、1以上の整数を表す。

## 【0147】

一般式(FC)中、 $R^{F5}$ 、及び $R^{F6}$ を表す基としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基等が好ましく、水素原子、メチル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

## 【0148】

フッ素含有分散剤の市販品としては、例えば、GF300、GF400(東亜合成社製)、サーフロン(登録商標)シリーズ(AGCセイメイケミカル社製)、フタージェントシリーズ(ネオス社製)、PFシリーズ(北村化学社製)、メガファック(登録商標)シリーズ(DIC製)、FCシリーズ(3M製)等が挙げられる。

10

## 【0149】

フッ素含有分散剤の重量平均分子量は、例えば、2000以上250000以下が好ましく、3000以上150000以下がより好ましく、50000以上100000以下が更に好ましい。

フッ素含有分散剤の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定される値である。GPCによる分子量測定は、例えば、測定装置として東ソー製GPC・HLC-8120を用い、東ソー製カラム・TSKgel GMHHR-M+TSKgel GMHHR-M(7.8mmI.D.30cm)を使用し、クロロホルム溶媒で行い、この測定結果から単分散ポリスチレン標準試料により作製した分子量校正曲線を使用して算出する。

20

## 【0150】

フッ素含有分散剤の含有量は、フッ素含有樹脂粒子の分散性と繰り返し使用による残留電位上昇の抑制とを両立させる観点から、フッ素含有樹脂粒子100質量部に対し、1質量部以上5質量部以下が好ましく、2質量部以上4質量部以下がより好ましく、2.5質量部以上3.5質量部以下がさらに好ましい。

本実施形態では、最表面層が0.01質量%以上0.1質量%以下の含有量で有機溶剤を含有するため、フッ素含有分散剤の含有量が上記範囲であっても、繰り返し使用による残留電位の上昇が抑制される。

30

なお、電荷輸送層が複数種のフッ素含有分散剤を含有する場合、フッ素含有分散剤の含有量とは、電荷輸送層に含有される複数種のフッ素含有分散剤の合計含有量を意味する。

フッ素含有分散剤は、1種を単独でまたは2種以上を併用してもよい。

## 【0151】

電荷輸送層は、必要に応じて酸化防止剤を含んでもよい。

酸化防止剤としては、例えば、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、アリアルカン、ヒドロキノン、スピロクロマン、スピロイダノン及びそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物などが挙げられる。

## 【0152】

酸化防止剤の具体的な化合物例として、フェノール系酸化防止剤では2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール、*n*-オクタデシル-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、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-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)、1,3,5-トリリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、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、3,9-ビス[2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-

40

50

2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [ 5, 5 ] ウンデカンなどが挙げられる。ヒンダードアミン系化合物ではビス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート、ビス ( 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル ) セバケート、1 - [ 2 - [ 3 - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオニルオキシ ] エチル ] - 4 - [ 3 - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオニルオキシ ] - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、8 - ベンジル - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 3 - オクチル - 1, 3, 8 - トリアザスピロ [ 4, 5 ] ウンデカン - 2, 4 - ジオン、4 - ベンゾイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、コハク酸ジメチル - 1 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ [ { 6 - ( 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル ) イミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイミル } { ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) イミノ } ヘキサメチレン { ( 2, 3, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル ) イミノ } ]、2 - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) - 2 - n - ブチルマロン酸ビス ( 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル )、N, N' - ビス ( 3 - アミノプロピル ) エチレンジアミン - 2, 4 - ビス [ N - ブチル - N - ( 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル ) アミノ ] - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン縮合物などが挙げられる。有機イオウ系酸化防止剤としてジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジミリスチル - 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、ペンタエリスリトール - テトラキス - ( - ラウリル - チオプロピオネート )、ジトリデシル - 3, 3' - チオジプロピオネート、2 - メルカプトベンズイミダゾールなどが挙げられる。有機燐系酸化防止剤としてトリスノニルフェニルフォスフィート、トリフェニルフォスフィート、トリス ( 2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル ) - フォスフィートなどが挙げられる。

10

20

#### 【 0 1 5 3 】

電荷輸送層は、必要に応じて絶縁性粒子を含んでもよい。前記のように、上記  $T_1$  と上記  $T_2$  との関係を制御する方法として、感光層である電荷輸送層に絶縁性粒子を含有させる方法が挙げられ、電荷輸送層に絶縁性粒子を含有させることで、上記  $T_1$  に対する  $T_2$  の比 (  $T_2 / T_1$  ) の値が大きい感光体を得られやすくなる。その理由は定かではないが、電荷輸送層に絶縁性粒子を含有させることで電荷輸送層の誘電率が上がり、感光層の内部における電荷の飽和が起こりにくくなるためと推測される。

30

#### 【 0 1 5 4 】

絶縁性粒子としては、絶縁性の粒子であれば特に限定されないが、例えば、絶縁性の無機粒子及び絶縁性の樹脂粒子が挙げられる。

絶縁性の無機粒子の具体例としては、例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot (\text{TiO}_2)_n$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $10\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、ガラス、雲母等の粒子が挙げられる。

また、絶縁性の樹脂粒子の具体例としては、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリメチルメタクリレート ( PMMA )、メラミン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン樹脂等の粒子が挙げられる。

40

電荷輸送層全体に対する絶縁性粒子の含有量は、例えば、比 (  $T_2 / T_1$  ) の値が 3 . 2 以上 1 1 . 0 以下となる量であればよく、特に限定されるものではない。

#### 【 0 1 5 5 】

電荷輸送層の形成は、特に制限はなく、周知の形成方法が利用されるが、例えば、上記成分を溶剤に加えた電荷輸送層形成用塗布液の塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥、必要に応じて加熱することで行う。

#### 【 0 1 5 6 】

電荷輸送層形成用塗布液を調製するための溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；アセトン、2 - ブタノン等のケトン類；塩化

50

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類；テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状又は直鎖状のエーテル類等の通常の有機溶剤が挙げられる。これら溶剤は、単独で又は2種以上混合して用いる。

【0157】

また、電荷輸送層形成用塗布液には、塗膜の平滑性向上のためのレベリング剤としてシリコーンオイルを添加してもよい。

【0158】

電荷輸送層形成用塗布液を電荷発生層の上に塗布する際の塗布方法としては、ブレード塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法、ビード塗布法、エアナイフ塗布法、カーテン塗布法等の通常の方法が挙げられる。

10

【0159】

電荷輸送層の膜厚は、例えば、好ましくは5 μm以上50 μm以下、より好ましくは10 μm以上30 μm以下の範囲内に設定される。

【0160】

(保護層)

保護層は、必要に応じて感光層上に設けられる。保護層は、例えば、帯電時の感光層の化学的变化を防止したり、感光層の機械的強度をさらに改善したりする目的で設けられる。

そのため、保護層は、硬化膜(架橋膜)で構成された層を適用することがよい。これら層としては、例えば、下記1)又は2)に示す層が挙げられる。

20

【0161】

1) 反応性基及び電荷輸送性骨格を同一分子内に有する反応性基含有電荷輸送材料を含む組成物の硬化膜で構成された層(つまり当該反応性基含有電荷輸送材料の重合体又は架橋体を含む層)

2) 非反応性の電荷輸送材料と、電荷輸送性骨格を有さず、反応性基を有する反応性基含有非電荷輸送材料と、を含む組成物の硬化膜で構成された層(つまり、非反応性の電荷輸送材料と、当該反応性基含有非電荷輸送材料の重合体又は架橋体と、を含む層)

【0162】

反応性基含有電荷輸送材料の反応性基としては、連鎖重合性基、エポキシ基、-OH、-OR [但し、Rはアルキル基を示す]、-NH<sub>2</sub>、-SH、-COOH、-SiR<sup>Q1</sup><sub>3</sub>-Q<sub>n</sub>(OR<sup>Q2</sup>)<sub>Q<sub>n</sub></sub> [但し、R<sup>Q1</sup>は水素原子、アルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、R<sup>Q2</sup>は水素原子、アルキル基、トリアルキルシリル基を表す。Q<sub>n</sub>は1~3の整数を表す]等の周知の反応性基が挙げられる。

30

【0163】

連鎖重合性基としては、ラジカル重合しうる官能基であれば特に限定されるものではなく、例えば、少なくとも炭素二重結合を含有する基を有する官能基である。具体的には、ビニル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、ビニルフェニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びそれらの誘導体から選択される少なくとも一つを含有する基等が挙げられる。なかでも、その反応性に優れることから、連鎖重合性基としては、ビニル基、ビニルフェニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、及びそれらの誘導体から

40

【0164】

反応性基含有電荷輸送材料の電荷輸送性骨格としては、電子写真感光体における公知の構造であれば特に限定されるものではなく、例えば、トリアリールアミン系化合物、ベンジジン系化合物、ヒドラゾン系化合物等の窒素の正孔輸送性化合物に由来する骨格であって、窒素原子と共役している構造が挙げられる。これらの中でも、トリアリールアミン骨格が好ましい。

【0165】

これら反応性基及び電荷輸送性骨格を有する反応性基含有電荷輸送材料、非反応性の電荷輸送材料、反応性基含有非電荷輸送材料は、周知の材料から選択すればよい。

50

## 【 0 1 6 6 】

保護層には、その他、周知の添加剤が含まれていてもよい。

## 【 0 1 6 7 】

保護層の形成は、特に制限はなく、周知の形成方法が利用されるが、例えば、上記成分を溶剤に加えた保護層形成用塗布液の塗膜を形成し、当該塗膜を乾燥し、必要に応じて加熱等の硬化処理することで行う。

## 【 0 1 6 8 】

保護層形成用塗布液を調製するための溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル等のセロソルブ系溶剤；イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール系溶剤等が挙げられる。これら溶剤は、単独で又は2種以上混合して用いる。

なお、保護層形成用塗布液は、無溶剤の塗布液であってもよい。

## 【 0 1 6 9 】

保護層形成用塗布液を感光層（例えば電荷輸送層）上に塗布する方法としては、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が挙げられる。

## 【 0 1 7 0 】

保護層の膜厚は、例えば、好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは2  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下の範囲内に設定される。

## 【 0 1 7 1 】

（単層型感光層）

単層型感光層（電荷発生／電荷輸送層）は、例えば、電荷発生材料と電荷輸送材料と、必要に応じて、結着樹脂、及びその他周知の添加剤と、を含む層である。なお、これら材料は、電荷発生層及び電荷輸送層で説明した材料と同様である。

そして、単層型感光層中、電荷発生材料の含有量は、全固形分に対して10質量%以上85質量%以下がよく、好ましくは20質量%以上50質量%以下である。また、単層型感光層中、電荷輸送材料の含有量は、全固形分に対して5質量%以上50質量%以下がよい。

単層型感光層の形成方法は、電荷発生層や電荷輸送層の形成方法と同様である。

単層型感光層の膜厚は、例えば、5  $\mu\text{m}$ 以上50  $\mu\text{m}$ 以下がよく、好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以上40  $\mu\text{m}$ 以下である。

## 【 0 1 7 2 】

〔画像形成装置（及びプロセスカートリッジ）〕

本実施形態に係る画像形成装置は、電子写真感光体と、電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加して電子写真感光体の表面を帯電する帯電手段と、帯電した電子写真感光体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成手段と、トナーを含む現像剤により電子写真感光体の表面に形成された静電潜像を現像してトナー像を形成する現像手段と、トナー像を記録媒体の表面に転写する転写手段と、を備える。そして、電子写真感光体として、上記本実施形態に係る電子写真感光体が適用される。

## 【 0 1 7 3 】

本実施形態に係る画像形成装置では、電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加して電子写真感光体の表面を帯電する帯電工程と、帯電した前記電子写真感光体の表面に静電潜像を形成する静電潜像形成工程と、トナーを含む現像剤により、前記電子写真感光体の表面に形成された静電潜像を現像してトナー像を形成する現像工程と、前記トナー像を記録媒体の表面に転写する転写工程と、を有する画像形成方法（本実施形態に係る画像形成方法）が実施される。

## 【 0 1 7 4 】

本実施形態に係る画像形成装置は、記録媒体の表面に転写されたトナー像を定着する定

10

20

30

40

50

着手段を備える装置；電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を直接記録媒体に転写する直接転写方式の装置；電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を中間転写体の表面に一次転写し、中間転写体の表面に転写されたトナー像を記録媒体の表面に二次転写する中間転写方式の装置；トナー像の転写後、帯電前の電子写真感光体の表面をクリーニングするクリーニング手段を備えた装置；トナー像の転写後、帯電前に電子写真感光体の表面に除電光を照射して除電する除電手段を備える装置；電子写真感光体の温度を上昇させ、相対湿度を低減させるための電子写真感光体加熱部材を備える装置等の周知の画像形成装置が適用される。

【0175】

ただし、本実施形態では、電子写真感光体の表面における残留電荷を除電する除電手段（例えば、帯電前に電子写真感光体の表面に除電光を照射して除電する除電手段等）を有さない画像形成装置であっても、電子写真感光体における上記 $T_2$ が $T_1$ の3.2倍以上11.0倍以下であるため、微小色線の発生が抑制される。

10

【0176】

中間転写方式の装置の場合、転写手段は、例えば、表面にトナー像が転写される中間転写体と、電子写真感光体の表面に形成されたトナー像を中間転写体の表面に一次転写する一次転写手段と、中間転写体の表面に転写されたトナー像を記録媒体の表面に二次転写する二次転写手段と、を有する構成が適用される。

【0177】

本実施形態に係る画像形成装置は、乾式現像方式の画像形成装置、湿式現像方式（液体現像剤を利用した現像方式）の画像形成装置のいずれであってもよい。

20

【0178】

なお、本実施形態に係る画像形成装置において、例えば、電子写真感光体を備える部分が、画像形成装置に対して着脱されるカートリッジ構造（プロセスカートリッジ）であってもよい。プロセスカートリッジとしては、例えば、本実施形態に係る電子写真感光体を備えるプロセスカートリッジが好適に用いられる。なお、プロセスカートリッジには、電子写真感光体以外に、例えば、帯電手段、静電潜像形成手段、現像手段、転写手段からなる群から選択される少なくとも一つを備えてもよい。

【0179】

以下、本実施形態に係る画像形成装置の一例を示すが、これに限定されるわけではない。なお、図に示す主要部を説明し、その他はその説明を省略する。

30

【0180】

図5は、本実施形態に係る画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

本実施形態に係る画像形成装置100は、図5に示すように、電子写真感光体7を備えるプロセスカートリッジ300と、露光装置9（静電潜像形成手段の一例）と、転写装置40（一次転写装置）と、中間転写体50とを備える。なお、画像形成装置100において、露光装置9はプロセスカートリッジ300の開口部から電子写真感光体7に露光し得る位置に配置されており、転写装置40は中間転写体50を介して電子写真感光体7に対向する位置に配置されており、中間転写体50はその一部が電子写真感光体7に接触して配置されている。図示しないが、中間転写体50に転写されたトナー像を記録媒体（例えば用紙）に転写する二次転写装置も有している。なお、中間転写体50、転写装置40（一次転写装置）、及び二次転写装置（不図示）が転写手段の一例に相当する。

40

【0181】

図5におけるプロセスカートリッジ300は、ハウジング内に、電子写真感光体7、帯電装置8（帯電手段の一例）、現像装置11（現像手段の一例）、及びクリーニング装置13（クリーニング手段の一例）を一体に支持している。クリーニング装置13は、クリーニングブレード（クリーニング部材の一例）131を有しており、クリーニングブレード131は、電子写真感光体7の表面に接触するように配置されている。なお、クリーニング部材は、クリーニングブレード131の態様ではなく、導電性又は絶縁性の繊維状部材であってもよく、これを単独で、又はクリーニングブレード131と併用してもよい。

50

## 【 0 1 8 2 】

なお、図 5 には、画像形成装置として、潤滑材 1 4 を電子写真感光体 7 の表面に供給する繊維状部材 1 3 2 (ロール状)、及び、クリーニングを補助する繊維状部材 1 3 3 (ブラシ状)を備えた例を示してあるが、これらは必要に応じて配置される。

## 【 0 1 8 3 】

以下、本実施形態に係る画像形成装置の各構成について説明する。

## 【 0 1 8 4 】

## - 帯電装置 -

帯電装置 8 としては、例えば、導電性又は半導電性の帯電ローラ、帯電ブラシ、帯電フィルム、帯電ゴムブレード、帯電チューブ等を用いた接触型帯電器が使用される。

10

なお、帯電装置 8 は、電子写真感光体に接触する帯電部材に直流電圧のみを印加する方式であれば特に限定されない。

## 【 0 1 8 5 】

## - 露光装置 -

露光装置 9 としては、例えば、電子写真感光体 7 表面に、半導体レーザー光、LED 光、液晶シャッタ光等の光を、定められた像様に露光する光学系機器等が挙げられる。光源の波長は電子写真感光体の分光感度領域内とする。半導体レーザーの波長としては、780 nm 付近に発振波長を有する近赤外が主流である。しかし、この波長に限定されず、600 nm 台の発振波長レーザーや青色レーザーとして 400 nm 以上 450 nm 以下に発振波長を有するレーザーも利用してもよい。また、カラー画像形成のためにはマルチビームを出力し

20

得るタイプの面発光型のレーザー光源も有効である。

## 【 0 1 8 6 】

## - 現像装置 -

現像装置 11 としては、例えば、現像剤を接触又は非接触させて現像する一般的な現像装置が挙げられる。現像装置 11 としては、上述の機能を有している限り特に制限はなく、目的に応じて選択される。例えば、一成分系現像剤又は二成分系現像剤をブラシ、ローラ等を用いて電子写真感光体 7 に付着させる機能を有する公知の現像器等が挙げられる。中でも現像剤を表面に保持した現像ローラを用いるものが好ましい。

## 【 0 1 8 7 】

現像装置 11 に使用される現像剤は、トナー単独の一成分系現像剤であってもよいし、トナーとキャリアとを含む二成分系現像剤であってもよい。また、現像剤は、磁性であってもよいし、非磁性であってもよい。これら現像剤は、周知のものが適用される。

30

## 【 0 1 8 8 】

## - クリーニング装置 -

クリーニング装置 13 は、クリーニングブレード 131 を備えるクリーニングブレード方式の装置が用いられる。

なお、クリーニングブレード方式以外にも、ファーブラシクリーニング方式、現像同時クリーニング方式を採用してもよい。

## 【 0 1 8 9 】

## - 転写装置 -

40

転写装置 40 としては、例えば、ベルト、ローラ、フィルム、ゴムブレード等を用いた接触型転写帯電器、コロナ放電を利用したスコトロロン転写帯電器やスコトロロン転写帯電器等のそれ自体公知の転写帯電器が挙げられる。

## 【 0 1 9 0 】

## - 中間転写体 -

中間転写体 50 としては、半導電性を付与したポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ゴム等を含むベルト状のもの(中間転写ベルト)が使用される。また、中間転写体の形態としては、ベルト状以外にドラム状のものを用いてもよい。

## 【 0 1 9 1 】

50

なお、本実施形態に係る画像形成装置100は、上記構成に限られず、周知の構成、例えば、電子写真感光体7に形成したトナー像を直接記録媒体に転写する直接転写方式の画像形成装置を採用してもよい。

【0192】

図6は、本実施形態に係る画像形成装置の他の一例を示す概略構成図である。

図6に示す画像形成装置120は、プロセスカートリッジ300を4つ搭載したタンデム方式の多色画像形成装置である。画像形成装置120では、中間転写体50上に4つのプロセスカートリッジ300がそれぞれ並列に配置されており、1色につき1つの電子写真感光体が使用される構成となっている。なお、画像形成装置120は、タンデム方式であること以外は、画像形成装置100と同様の構成を有している。

10

【実施例】

【0193】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、特に断りのない限り、「部」及び「%」はすべて質量基準である。

【0194】

[実施例1]

- 下引層の形成 -

酸化亜鉛粒子(テイカ株式会社製、体積平均一次粒径: 85nm、比表面積: 12m<sup>2</sup>/g)55質量部をテトラヒドロフラン500質量部と攪拌混合し、シランカップリング剤(表面処理剤)として、KBM603(信越化学工業製、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)を酸化亜鉛粒子100質量部に対し0.80質量部添加し、2時間攪拌した。その後、テトラヒドロフランを減圧蒸留にて除去し、120℃で3時間焼き付けを行い、シランカップリング剤で表面処理した酸化亜鉛粒子を得た。

20

【0195】

前記シランカップリング剤で表面処理した酸化亜鉛粒子100質量部と、電子受容性化合物としてアントラキノン1質量部と、硬化剤としてブロック化イソシアネート(スミジュール3173、住友バイエルンウレタン社製)22.5質量部と、ブチラール樹脂(エスレックBM-1、積水化学工業製)25質量部とを、メチルエチルケトン142質量部と混合した混合液を得た。この混合液38質量部と、メチルエチルケトン25質量部とを混合し、直径1mmのガラスビーズを用いてサンドミルにて5時間の分散(すなわち分散時間を5時間とする分散)を行い、分散液を得た。

30

得られた分散液に、触媒としてジオクチルスズジラウレート0.008質量部と、シリコーン樹脂粒子(トスパール145、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製)6.5質量部とを添加し、下引層形成用の塗布液を得た。

この塗布液を、浸漬塗布法にて直径30mmのアルミニウム基材上に塗布し、硬化温度: 183℃、硬化時間: 24分、風速: 1.1m/sの条件で乾燥硬化を行い、厚さ25μmの下引層を得た。

【0196】

- 電荷発生層の形成 -

次に、電荷発生材料として、CuK特性X線を用いたX線回折スペクトルのブラッグ角(2θ ± 0.2°)が少なくとも7.4°、16.6°、25.5°、及び28.3°の位置に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15質量部、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂(VMCH、日本ユニオンカーバイド社製)10質量部、及びn-ブチルアルコール300質量部からなる混合物を、直径1mmのガラスビーズを用いてサンドミルにて4時間分散して電荷発生層形成用の塗布液を得た。この電荷発生層形成用の塗布液を前記下引層上に浸漬塗布し、150℃、5分で乾燥して、厚みが0.2μmの電荷発生層を得た。

40

【0197】

50

- 電荷輸送層の形成 -

次に、4フッ化エチレン樹脂粒子（個数平均一次粒径：0.2 μm）8質量部と、フッ化アルキル基含有メタクリルコポリマー（重量平均分子量：30000）0.015質量部と、テトラヒドロフラン4質量部と、トルエン1質量部と、を20の液温に保って48時間攪拌混合し、4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液Aを得た。

【0198】

次に、電荷輸送材料として、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - [1, 1']ピフェニル - 4, 4' - ジアミン4質量部と、ビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（粘度平均分子量：40,000）6質量部と、酸化防止剤として2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール0.1質量部と、を混合して、テトラヒドロフラン24質量部とトルエン11質量部との混合溶媒に溶解して、混合溶解液Bを得た。

10

【0199】

この混合溶解液Bに前記4フッ化エチレン樹脂粒子懸濁液Aを加えて攪拌混合した後、微細な流路を持つ貫通式チャンバーを装着した高圧ホモジナイザー（吉田機械興行株式会社製）を用いて、500 kgf/cm<sup>2</sup>まで昇圧して行う分散処理を6回繰り返し、フッ素変性シリコンオイル（商品名：FL-100 信越シリコン社製）を5 ppmとなるように添加し、攪拌して電荷輸送層形成用の塗布液を得た。この塗布液を電荷発生層上に24.0 μm塗布して150で25分間乾燥して電荷輸送層を形成し、目的の電子写真感光体を得た。このようにして実施例1の感光体を得た。

20

【0200】

[実施例2]

下引層の作製において、酸化亜鉛粒子（テイカ株式会社製、体積平均一次粒径：85 nm、比表面積：12 m<sup>2</sup>/g）に代えて酸化亜鉛粒子（テイカ株式会社製、体積平均一次粒径：90 nm、比表面積：10 m<sup>2</sup>/g）を用い、サンドミルによる分散時間を4.5時間とした以外は、実施例1と同様の方法で、感光体を得た。

【0201】

[実施例3]

下引層の作製において、酸化亜鉛粒子（テイカ株式会社製、体積平均一次粒径：85 nm、比表面積：12 m<sup>2</sup>/g）に代えて酸化亜鉛粒子（テイカ株式会社製、体積平均一次粒径：60 nm、比表面積：15 m<sup>2</sup>/g）を用い、サンドミルによる分散時間を5.5時間とした以外は、実施例1と同様の方法で、感光体を得た。

30

【0202】

[実施例4～実施例5]

下引層の作製において、硬化温度及び硬化時間を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様の方法で、感光体を得た。

【0203】

[比較例1]

下引層の作製において、酸化亜鉛粒子（テイカ株式会社製、体積平均一次粒径：85 nm、比表面積：12 m<sup>2</sup>/g）に代えて酸化亜鉛粒子（テイカ株式会社製、体積平均一次粒径：50 nm、比表面積：19 m<sup>2</sup>/g）を用い、サンドミルによる分散時間を5時間とした以外は、実施例1と同様の方法で、感光体を得た。

40

【0204】

[比較例2]

下引層の作製において、酸化亜鉛粒子（テイカ株式会社製、体積平均一次粒径：85 nm、比表面積：12 m<sup>2</sup>/g）に代えて酸化亜鉛粒子（テイカ株式会社製、体積平均一次粒径：80 nm、比表面積：12 m<sup>2</sup>/g）を用い、サンドミルによる分散時間を3時間とした以外は、実施例1と同様の方法で、感光体を得た。

【0205】

<測定及び評価>

50

〔感光体の電流値の測定〕

前述の方法により、矩形電圧の印加を開始してからの感光体の電流値の時間変化を測定し、印加の開始から電流値が最大値に達するまでの時間  $T_1$  に対する、印加の開始から電流値が最大値を経て最大値の5分の1の値に下がるまでの時間  $T_2$  の比 ( $T_2 / T_1$ ) を求めた。結果 ( $T_1$ 、 $T_2$ 、及び比 ( $T_2 / T_1$ )) を表1に示す。

【0206】

〔微小色線の評価〕

帯電ロールに直流電圧のみを印加する接触帯電方式の帯電装置を備えた DocuCentre V C2263 の改造機に、各実施例及び比較例の感光体を搭載して、高温高湿（温度28℃ 且つ相対湿度85%）の環境下、画像密度30%の全面ハーフトーン画像をA4紙に5000枚出力した後、画像密度30%の全面ハーフトーン画像をA4紙に1枚出力した。最後の1枚の出力画像の左上の縦94mm、横200mmの領域を目視で観察して、下記のとおり分類した。G0～G2が許容範囲である。結果を表1に記す。

【0207】

- G0 : 微小色線未発生  
 G1 : 1箇所以上3箇所以下の微小色線発生  
 G2 : 4箇所以上10箇所以下の微小色線発生  
 G3 : 11箇所以上20箇所以下の微小色線発生  
 G4 : 21箇所以上の微小色線発生

【0208】

【表1】

	金属酸化物種類	金属酸化物粒径 (nm)	金属酸化物比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	分散時間 (hr)	硬化温度 (°C)	硬化時間 (分)	$T_1$ ( $\mu$ s)	$T_2$ ( $\mu$ s)	比 ( $T_2/T_1$ )	微小色線評価	その他障害
実施例1	酸化亜鉛	85	12	5	183	24	0.030	0.267	8.9	G1	無し
実施例2	酸化亜鉛	90	10	4.5	183	24	0.028	0.294	10.5	G0	無し
実施例3	酸化亜鉛	60	15	5.5	183	24	0.030	0.105	3.5	G2	無し
実施例4	酸化亜鉛	85	12	5	170	24	0.032	0.240	7.5	G1	無し
実施例5	酸化亜鉛	85	12	5	190	24	0.030	0.099	3.3	G2	無し
比較例1	酸化亜鉛	50	19	5	183	24	0.032	0.064	2.0	G4	無し
比較例2	酸化亜鉛	80	12	3	183	24	0.034	0.544	16.0	高濃度の為評価できず	濃度上昇

【0209】

上記結果から、本実施例では、比 ( $T_2 / T_1$ ) が3.2未満である比較例1に比べ、微小色線の発生が抑制されていることが分かる。

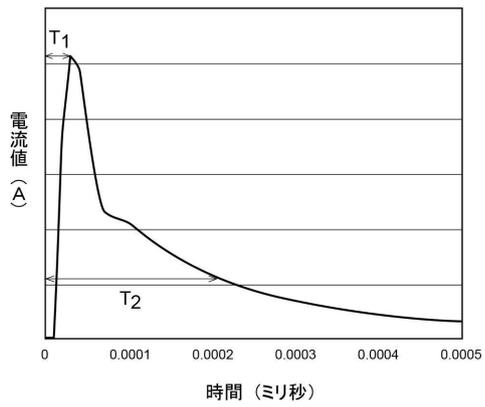
【符号の説明】

【0210】

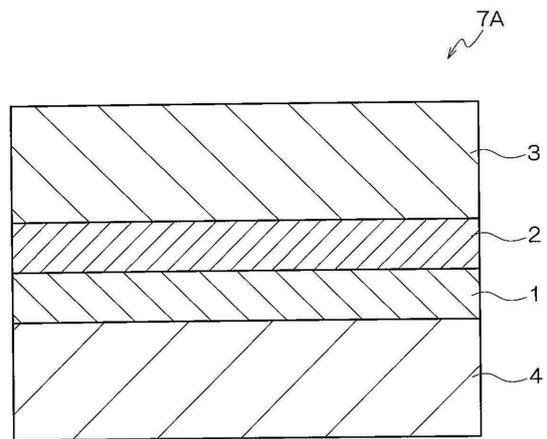
1 下引層、2 電荷発生層、3 電荷輸送層、4 導電性基体、5 保護層、6 単層型感光層、7 電子写真感光体、7A 電子写真感光体、7B 電子写真感光体、7C 電子写真感光体、8 帯電装置、9 露光装置、11 現像装置、13 クリーニング

装置、14 潤滑材、40 転写装置、50 中間転写体、100 画像形成装置、120 画像形成装置、131 クリーニングブレード、132 繊維状部材（ロール状）、133 繊維状部材（平ブラシ状）、300 プロセカートリッジ

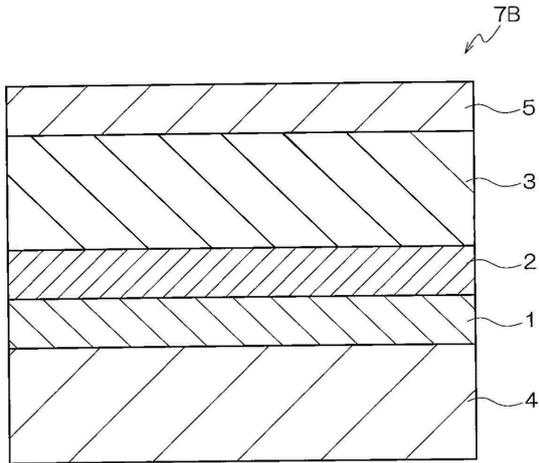
【図1】



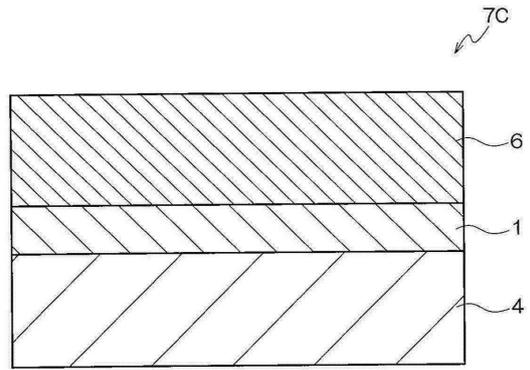
【図2】



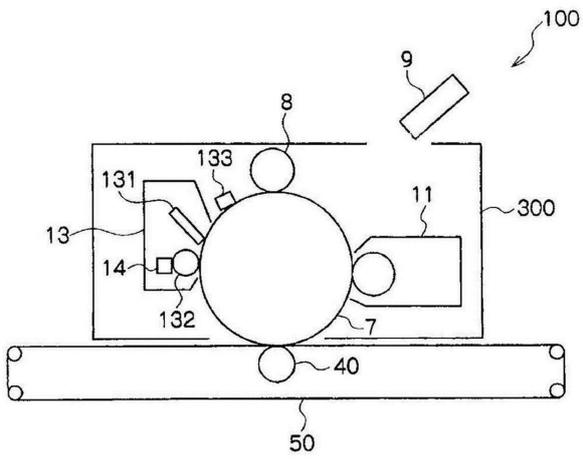
【図3】



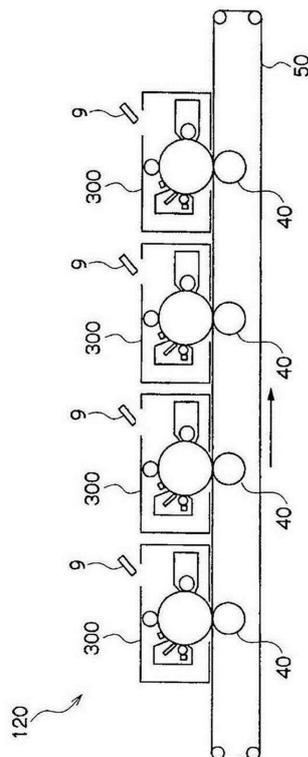
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2013-190494(JP,A)  
特開2013-242436(JP,A)  
特開2013-068825(JP,A)  
特開2008-304897(JP,A)  
特開2013-186342(JP,A)  
特開2015-132807(JP,A)  
特開2007-057820(JP,A)  
特開2014-191103(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 5/05-5/06, 5/14