

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2626170号

(45) 発行日 平成9年(1997)7月2日

(24) 登録日 平成9年(1997)4月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/147	5 0 1		G 0 3 G 5/147	5 0 1

請求項の数3(全7頁)

(21) 出願番号	特願平2-133384	(73) 特許権者	999999999 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成2年(1990)5月23日	(72) 発明者	佐藤 徹哉 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
(65) 公開番号	特開平4-27960	(72) 発明者	小林 つむぎ 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
(43) 公開日	平成4年(1992)1月30日	(72) 発明者	新ヶ江 龍一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電 器産業株式会社内
前置審査		(74) 代理人	弁理士 滝本 智之
		審査官	深津 弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体ならびにその表面保護層の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性支持体上に感光層と、前記感光層の表面保護層を積層し、前記感光層が導電性支持体上に電荷輸送層、電荷発生層の順に積層して形成される有機感光体であり、前記表面保護層が少なくとも水素を含有する非晶質炭素層であり、且つ該非晶質炭素層が排気装置に接続された真空槽中で、平行に配置された1対の電極体に、前記電極体間の気体を放電分解させ得る電源を接続し、前記電極体のいずれか一方に、導電性支持体上に感光層を形成した有機感光体を配置し、一定の時間間隔で少なくとも炭素原子を含有する気体を一定量注入することによって成膜された表面保護層であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】排気装置に接続された真空槽中で、平行に配置された1対の電極体に、前記電極体間の気体を放電

2

分解させ得る電源を接続し、前記電極体のいずれか一方に、導電性支持体上に感光層を形成した有機感光体を配置し、一定の時間間隔で少なくとも炭素原子を含有する気体を一定量注入することを特徴とする電子写真感光体の表面保護層の製造方法。

【請求項3】電極体のうち導電性支持体及び感光層を配置した前記電極体の電位が、他方の電極体の電位よりも低いことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の表面保護層の製造方法。

10 【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、有機光導電性物質を含有する電子写真感光体に関し、特に正帯電で使用される積層型の電子写真感光体に関するものである。

従来技術

従来、電子写真感光体としてセレン、セレン - テルル合金、硫化カドミニウム、酸化亜鉛などの無機光導電性物質からなる感光体が広く用いられてきたが、近年、合成が容易であり、適当な波長域に光導電性を示す化合物を選択できるなどの特徴をもつ有機光導電性物質の研究が進められている。有機光導電性物質を感光層に用いた電子写真感光体は、成膜が容易である、可とう性が高く設計の自由度が大きい、安価で無公害であるなどの長所を有しているが、無機光導電性物質に比較して感度及び感光体寿命が劣っていた。そこで、それらを改善するために電荷発生層と電荷輸送層とに機能を分離させて感光層を形成する積層型電子写真感光体が提案され、実用化されるに至った。この積層型電子写真感光体において一般に用いられる電荷輸送剤はピラリゾン、ヒドラゾン、オキサゾールなどの電子供与性物質であるため、電荷輸送層は正孔移動型となり、従って電荷発生層上に電荷輸送層を積層した場合は負帯電で使用されている。

一方、これらの電子写真感光体は通常、帯電・露光・現像・転写・クリーニング・除電というプロセスに繰り返し供されるが、この一連のプロセスにおいて、負帯電に比べて正帯電の方がコロナ放電が安定しており、また発生するオゾン量が少なくオゾン酸化による特性劣化が少ない。また従来から使用されてきたセレン、セレン - テルル合金などの無機感光体が正帯電で使用されるため、これらの電子写真プロセスが共有できるなどの理由で正帯電で使用できる有機感光体の要望が強い。

ここで通常の電荷発生層上に電荷輸送層を積層した構成で正帯電にするためには、電荷輸送剤としてトリニトロフルオレノンなどの電子受容性物質を用いればよいが、これらの電子受容性物質は移動度の大きいものが余り得られておらず、また化学的に不安定であったり、発ガン性などの有害性があるなどで一般に用いられていない。従って電子供与性物質を用いて正帯電を可能とするために、導電性支持体上に電荷輸送層・電荷発生層の順で積層する構成が提案されているが、この場合、電荷発生層から電荷輸送層へのキャリア注入が大きく帯電性が低下するとか、一般に電荷発生層が薄層のため機械的強度が小さく耐久性の点で劣るなどの欠点を有していた。

そこで、電荷輸送層・電荷発生層の上にさらに樹脂薄膜の表面保護層を設けた3層構成の提案、あるいは電荷輸送層・電荷発生層・電荷注入阻止層・表面保護層の4層構成の提案、また電荷輸送層・電荷発生層の2層構成において、電荷発生層の樹脂比率を上げて5 μm位まで厚膜化して機械的強度を向上させ、さらに電荷発生層に電荷輸送剤を添加して感度を維持する提案などが成されている。例えば、ザ サード インタナショナル コンgress オン アドバンス イン ノンインパクト プリンティング テクノロジ (The 3rd International Congress on Advances in Non - Impact Printing Technologies) 予稿集p115、電子写真学会第59回研究討論会予

稿集p184など)

また一般に感光体の保護層として、樹脂薄膜ではポリエステル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、フェノール樹脂、酢酸セルロース、スチレン無水マレイン酸共重合体、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂等(例えば、特公昭38 - 15446号公報、特公昭51 - 15748号公報、特公昭52 - 24414号公報、特公昭56 - 34860号公報、特公昭56 - 53756号公報、特公昭60 - 55357号公報、特公昭61 - 22345号公報等)が提案されているが、繰り返し使用による傷、耐磨耗性などの耐久性、環境安定性などの点で十分とはいえない。

またこれらの樹脂薄膜の保護層では、薄膜では耐久性が十分ではなく、一方、膜厚を厚くすると残留電位が上昇したり、繰り返し特性が悪くなるなどの欠点を有している。

そこで、保護層としてバインダー樹脂中に金属酸化物を分散させた保護層を用いる方法(例えば特公昭57 - 39846号公報、特公昭58 - 121044号公報、特公昭59 - 223445号公報等)も提案されているが、バインダー樹脂中における金属酸化物はバインダー樹脂および溶剤に不溶で、かつ、その形状が塊状のために、保護層中の含有量が一定であってもその分散状態によって、抵抗値が変動し、特性が不安定になったり、また、配合比・粒径等を細かく制御しないと、帯電性や残留電位の環境変動あるいは繰り返し変動をひきおこすという欠点がある。

発明が解決しようとする課題

従って、上述したように、感度、耐久性などの点で満足いく特性のものは余り得られないという課題を有していた。本発明は上記課題に鑑み温湿度等の使用環境に対して安定で、さらに正帯電で使用でき、かつ電子写真感光体として要求される特性を満足する、さらに高寿命な電子写真感光体を提供するものである。

課題を解決するための手段

本発明は、導電性支持体上に感光層と表面保護層を積層し、前記表面保護層上に電荷輸送層、電荷発生層の順に積層して形成される有機感光体であって、真空中で平行に配置された1対の電極体に、前記電極体間の気体を放電分解させ得る電源を接続して、前記電極体のいずれか一方に、感光層を形成した有機感光体を配置し、一定の時間間隔で少なくとも炭素原子を含有する気体を一定量注入することによって成膜された非晶質炭素層の表面保護層を設けた電子写真感光体と、真空槽中で、平行に配置された1対の電極体に、前記電極体間の気体を放電分解させ得る電源を接続し、前記電極体のいずれか一方に、導電性支持体上に感光層を形成した有機感光体を配置し、一定の時間間隔で少なくとも炭素原子を含有する気体を一定量注入することを特徴とする電子写真感光体の表面保護層の製造方法である。

作用

本発明の電子写真感光体は導電性支持体上に電荷輸送

10

20

30

40

50

層・電荷発生層・表面保護層の順で積層することによって正帯電で感度を有する。

また、本発明の電子写真感光体は表面保護層として高硬度で高抵抗な非晶質炭素層を用いることによって、耐磨耗性・耐久性に優れ、温湿度に対して安定で、特に高温高湿下での画像流れを改善できるものである。

実施例

以下、本発明の電子写真感光体及びその表面保護層の製造方法について詳細に説明する。

本発明の電子写真感光体に用いられる導電性支持体は、従来から知られている導電性を有するものであればよく、アルミニウム、アルミニウム合金などの金属板及び金属ドラム、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物からなる板、またはそれらの金属及び金属酸化物などを真空蒸着、スパッタリング、ラミネート、塗布などによって付着させ導電性処理した各種プラスチックフィルム紙などである。

本発明の電子写真感光体の電荷輸送層に用いる電子供与性物質としては、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、イミド基などの電子供与性基を有する化合物、アントラセン、ピレン、フェナントレンなどの多環芳香族化合物またはそれらを含む誘導体、インドール、オキサゾール、オキサジアゾール、カルバゾール、チアゾール、ピラゾリン、イミダゾール、トリアゾールなどの複素環化合物またはそれらを含む誘導体などが挙げられる。これらの電子供与性物質とバインダー樹脂を適当な溶剤に溶解し、通常の塗布法によって塗布・乾燥し電荷輸送層を形成せしめるが、電子供与性物質が高分子化合物の場合はバインダー樹脂を混合せずに単独で電荷輸送層を形成しても良い。電荷輸送層の膜厚としては数 μm ~数十 μm であるが、好ましくは5~25 μm の厚さである。

また、本発明の電子写真感光体の電荷発生層に用いる電荷発生物質としては、フタロシアニン系、アゾ系、スクエアリリウム系、シアニン系、ペリレン系等の各種顔料あるいは染料が挙げられる。電荷発生層はこれらの顔料あるいは染料と適当なバインダー樹脂を加えて分散させて調液された塗布液を通常の塗工法によって塗布、加熱乾燥し、数 μm の膜厚で形成するが、好ましくは0.2~2 μm の膜厚に形成するのがよい。フタロシアニン系顔料としては、型、型、型銅フタロシアニンや、その他の金属フタロシアニン、無金属フタロシアニン等を用いることができる。

電荷発生層、電荷輸送層に用いられるバインダー樹脂は、他層との接着性向上、塗布膜の均一性向上、塗工時の流動性調整などの目的で、必要に応じて用いられ、具体的には、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネイト、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、シリコン樹脂、またはこれらの樹脂の共重合体および混合物などが挙げられる。また、溶剤としては電荷発生層の場合は、バインダー樹脂

を溶解させ且つ電荷発生物質の分散性が良好なものがよく、また電荷輸送層の場合は電荷輸送剤とバインダー樹脂を溶解するものであればよく、具体的には、ハロゲン化炭化水素類、ハロゲン化芳香族類、芳香族類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アルコール類などを用いることができる。さらに、本発明の電子写真感光体は、通常の電子写真感光体と同様に、導電性支持体と電荷輸送層との間にカゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリアミドなどの接着層またはバリア層を設けることができる。

本発明の電子写真感光体は、このようにして形成された、電荷輸送層、電荷発生層からなる感光層上に表面保護層として非晶質炭素層を形成する。以下にこの非晶質炭素層の製造方法について第1図に概念的系統図として例示するような製造装置により説明する。円筒形真空槽101の内部に感光層および導電性支持体よりなる感光体ドラム105とそれに対向する円筒形電極体104と材料ガス供給用ノズル弁107が配置される。円筒形真空層101は排気速度調節用バルブ102を通して排気装置103により排気される。円筒形電極体104と感光体ドラム105の間には放電用電源106が接続される。放電用電源としては供給される材料ガスを放電分解させうるものであればよく、具体的には直流電源、高周波電源、マイクロ波電源等を用いることができる。材料ガスは材料ガス供給装置108から材料ガス供給用ノズル弁107を通して供給される。材料ガス供給装置108は材料ガスボンベ112、材料ガス流量计111、材料ガス流量調節弁110、材料ガス選択弁109よりなり、使用する材料ガスの材料ガス選択弁109を開き材料ガス流量調節弁110で流量を調節して供給する。材料ガス供給用ノズル弁107はノズル弁開閉装置113によって適当な一定の時間間隔で開閉され、ガス供給用ノズル弁が開となっている間に一定量の気体を注入するものである。ここで適当な一定の時間間隔での開閉とは、例えば後述の実施例1に例示する場合は、一回のガス供給用ノズル弁107の開時間が1msecであり、1secおきにこの1msecのガス供給用ノズル弁107の開状態が実行されるような、間欠的な気体の注入を指すものであり、一回のガス供給用ノズル弁107の開時間、およびその繰り返し間隔の時間いずれも任意の適当な一定の時間とすることができる。

このようなガス供給用ノズル弁107の開閉によって、一回のガス供給用ノズル弁107の開について、一定量の気体を注入することができ、例えば後述の実施例1に例示する場合は、材料ガスとしてメタンと水素を合わせて流量210sccmとしているため、1secに一回のガス供給用ノズル弁107の開状態の時に、1気圧で3.5ミリリットルの一定量の気体が注入されることとなる。

また、同期回路115によってドラム回転装置114で回転される感光体ドラム105と同期を図り、ドラムの周方向にわたって均一な膜の形成が行えるように図る。

使用する材料ガスの種類および流量は、例えば炭素供給用ガスとしてメタン (CH_4) を10sccm、希釈ガスとして水素 (H_2) を200sccm等であり、酸素 (O_2)、二酸化炭素 (CO_2) 等を添加してもよい。炭素供給用ガスとしてはメタン、エタン、プロパン、アセチレン等の炭化水素ガスおよびメタノール、エタノール、アセトン等の有機溶剤の蒸気等を用いることができる。希釈ガスとしては水素の他にアルゴン、ヘリウム等を用いることができる。

感光体ドラム105はドラム回転装置114を用いて適当な回転数、例えば0.2~120rpmで回転させる。材料ガス供給用ノズル弁107と感光体ドラム105の回転は同期回路115により同期させる。円筒形真空槽101内部の圧力は平均で0.001~1Torrとなるように、また放電用電源106の出力は材料ガス供給用ノズルから材料ガスが供給されて局部的に圧力の上昇した部分でのみ放電分解が起こり、他の部分では放電分解が起こらないように設定すればよい。

以下、本発明の一実施例を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に示す組合せに限定されるものではない。

実施例 1

導電性支持体としてアルミニウムのドラムを用い、電荷輸送層・電荷発生層・表面保護層を下記のように作製した。

電荷輸送層として、1,1-ビス(P-ジエチルアミノフェニル)-4,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン 1重量部とポリカーボネイト(三菱化成工業株式会社製 商品名ノバレックス7030A) 1重量部を塩化メチレン 9重量部に溶解し、この塗液を導電性支持体上に浸漬塗布し、80にて1時間乾燥して膜厚25 μm の電荷輸送層を形成した。

次に電荷発生層として、型無金属フタロシアニン(東洋インキ製造株式会社製) 5重量部とアクリル樹脂(三菱レーヨン株式会社製 商品名ダイヤナールHR664) 4重量部およびメラミン樹脂(大日本インキ株式会社製 商品名スーパーベッカミンL145-60) 1重量部とをs-ブチルアルコール115重量部に分散した。この塗液を前記電荷輸送層上に浸漬塗布し、100にて1時間乾燥して膜厚0.2 μm の電荷発生層を形成した。このようにして得た電荷輸送層および電荷発生層よりなる感光体ドラムを先に述べた第1図に概念的系統図として示した装置の円筒形真空槽101内部に感光体ドラム105として配置し、円筒形真空槽101を 10^{-5} Torrまで排気した後にノズル弁開閉装置113を用い材料ガス供給用ノズル弁107を1secおきに1msecの間、開いて材料ガスを供給した。使用する材料ガスは材料ガス供給装置108内の材料ガス選択弁109によって選び、材料ガス流量計111および材料ガス流量調節弁110によって材料ガスの流量を設定した。使用した材料ガスの種類および流量は、炭素供給用

ガスとしてメタン (CH_4) を10sccm、希釈ガスとして水素 (H_2) を200sccmである。放電用電源106として直流電源を用い、電極間電圧500Vとなるように、また円筒形電極体104に対して感光体ドラム105の電位が負になるように接続した。円筒形真空槽101内の圧力は平均で0.1Torrとなるように排気速度調節用バルブ102を設定した。排気装置103にはメカニカルブースタポンプを前段に持つロータリポンプを用いた。排気速度は1800l/secである。感光体ドラム105はドラム回転装置114を用いて1rpmで回転させた。

上記の合成条件で1時間の膜堆積を行い、約0.1 μm の表面保護層を得た。

このようにして得た表面保護層のピッカース硬度は2000kg/mm²以上の高硬度であり、抵抗率が 10^{10} -cm以上の高抵抗であり、屈折率が約2.2であり、光学的禁制帯幅が約1.6eVであり、ラマン散乱スペクトルでは主として1520cm⁻¹でのみブロードな散乱が観測され、赤外線吸収スペクトルでは2960cm⁻¹における吸収係数 1と3030cm⁻¹における吸収係数 2の比 1/ 2の値が約3であった。また透過電子線回折 (TED) および高速反射電子線回折 (RHEED) においてハロー状のリングパターンとなり、X線回折 (XRD) においても有意な信号はみられなかったことから得られた膜は特定の結晶構造を持たないアモルファスであると考えられる。

このようにして得た電子写真感光体を、自作の特性試験機を用いて特性を測定した。試験機は第2図に示すような構成で、表面電位計プローブA203にて帯電後の電位V0を、表面電位計プローブB206にて露光後の電位VLを測定した。表面電位計はトレック・ジャパン株式会社製モデル344を用い、露光光量は800nm光で3 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ とした。また、帯電・露光・除電のサイクルを100回繰り返して同様の測定を行った。このようにして得た電子写真感光体の特性は温度湿度の影響が比較的少なく、100000回までの繰り返しに対しても比較的安定した特性を示した。また、同様にして得た電子写真感光体ドラムを、通常の2成分磁気ブラシ現象法で全面現像した後ウレタンゴムブレードでクリーニングするサイクルを1000000回繰り返した後も、表面はトナーフィルミング等はまったく見られず、平滑で、傷や摩耗も見られなかった。

さらに、同様にして得た電子写真感光体ドラムを、市販のレーザービームプリンタ(松下電器産業株式会社製FP-L136)に装着して、高温高湿(33、85%RH)で100000枚プリントした後、そのまま高温高湿中に18時間放置した後さらにプリントしても、画像流れ等の異常の無い良好な画像が得られた。

比較例

比較例として、熱硬化性シリコーン樹脂とウレタンエラストマーとからなる塗布型表面保護層を用いた場合のサンプルを作成した。実施例と同様にして電荷輸送層、電荷発生層を作成し、表面保護層を電荷発生層上に作成

し、特性の測定を行なった。また、表面保護層は熱硬化性シリコン樹脂（東芝シリコン株式会社製 商品名トスガード520）7重量部とウレタンエラストマー（三井東圧化学株式会社製 商品名オレスター-NL249E）3重量部とをn-ブチルアルコール115重量部に溶解し、この塗液を前記電荷発生層上に浸漬塗布し、120℃にて1時間加熱処理し、硬化させて膜厚1μmの表面保護層を形成した。

このようにして得た電子写真感光体の特性は温度湿度の影響が大きく、高温高湿下では繰り返しに対しても比較的安定した特性を示すが、低温低湿下では初期10回の繰り返しで露光後の電位は2倍以上となり、さらに100回までに初期の4倍以上の電位まで上昇した。

また、同様にして得た電子写真感光体ドラムを、通常の2成分磁気ブラシ現像法で全面現像した後、ウレタンゴムブレードでクリーニングするサイクルを1000000回繰り返すと、表面保護層および電荷発生層は完全に摩耗し無くなった。

さらに、同様にして得た電子写真感光体ドラムを、市販のレーザービームプリンタ（松下電器産業株式会社製 FP-L136）に装着して、高温高湿（33℃、85%RH）で10000枚プリントした後、そのまま高温高湿中に18時間放置した後さらにプリントすると非常に激しい画像流れが見られた。

発明の効果

以上、本発明の電子写真感光体について詳細に説明したが、本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に電荷輸送層・電荷発生層・表面保護層の順で積層して形成され、且つ表面保護層が高硬度・高抵抗の非晶質炭素層であることによって、正帯電で感度を有し、高温高湿下での画像流れがなく、温湿度の環境条件に対して安定で、特に繰り返しによる露光後電位の上昇が少なく、さらに耐磨耗性・耐久性に優れた電子写真感光体を得ることができた。

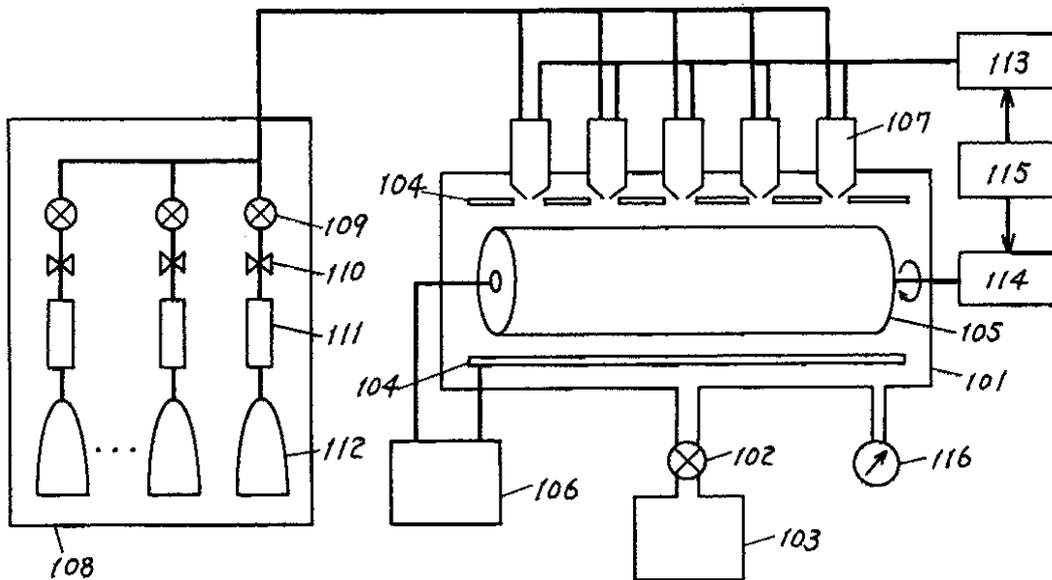
10 【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の一実施例に用いる製造装置の一例の概念的説明図、第2図は、感光体ドラムの特性を測定するための自作の特性試験機の概略図である。

101.....円筒形真空槽、102.....排気速度調節用バルブ、103.....排気装置、104.....円筒形電極体、105.....感光体ドラム（電極体）、106.....放電用電源、107.....材料ガス供給用ノズル弁、108.....材料ガス供給装置、109...材料ガス選択弁、110.....材料ガス流量調整弁、111...材料ガス流量計、112.....材料ガスポンプ、113.....ノズル弁開閉装置、114.....ドラム回転装置、115.....同期回路、116.....圧力計、201.....感光体ドラム、202.....コロナ帯電器、203.....電位計、204、207.....タンクステンランプ、205.....干渉フィルター（800nm）、206...電位計プローブB、208.....色ガラスフィルター（紫外線カット）。

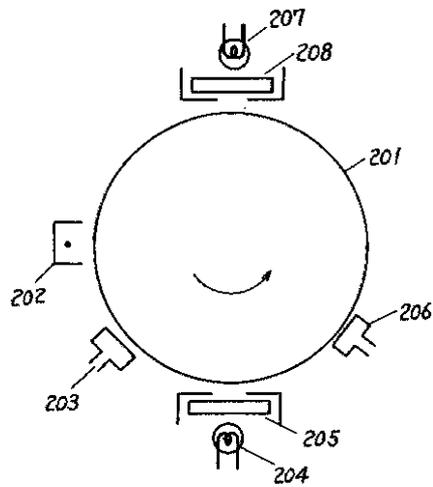
【第 1 図】

- 101 ... 円筒形真空槽
- 102 ... 排気速度調節用バルブ
- 103 ... 排気装置
- 104 ... 円筒形電極体
- 105 ... 感光体ドラム (電極体)
- 106 ... 放電用電源
- 107 ... 材料ガス供給用ノズル弁
- 108 ... 材料ガス供給装置
- 109 ... 材料ガス選択弁
- 110 ... 材料ガス流量調節弁
- 111 ... 材料ガス流量計
- 112 ... 材料ガスボンベ
- 113 ... ノズル弁開閉装置
- 114 ... ドラム回転装置
- 115 ... 同期回路
- 116 ... 圧力計



【第 2 図】

- 201 … 感光体ドラム
 202 … コロナ帯電器
 203 … 電位計プローブ A
 204, 207 … タングステンランプ
 205 … 干渉フィルター (800nm)
 206 … 電位計プローブ B
 208 … 色ガラスフィルター
 (紫外線カット)



フロントページの続き

(72)発明者 九門 明
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内

(72)発明者 久田 均
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内

(72)発明者 村上 嘉信
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内

(56)参考文献 特開 平 1 - 225959 (J P , A)
特開 昭63 - 97964 (J P , A)
特開 昭63 - 11671 (J P , A)