(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2005 年9 月22 日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/088401 A1

(51) 国際特許分類[7]: G03G 5/082, 5/147

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005305

(22) 国際出願日: 2005 年3 月16 日 (16.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-074413 2004 年3 月16 日 (16.03.2004) JP
特願2005-074570 2005 年3 月16 日 (16.03.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 秋山 和敬 (AKIYAMA, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 谷口 貴久 (TANIGUCHI, Takahisa) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子３丁目３０番２号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岡部 正夫, 外 (OKABE, Masao et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内３丁目２番３号 富士ビル６０２号室 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2005/088401 A1

(54) **Title:** PHOTOSENSITIVE BODY FOR ELECTROPHOTOGRAPH AND METHOD FOR FORMING PHOTOSENSITIVE BODY FOR ELECTROPHOTOGRAPH

(54) 発明の名称: 電子写真用感光体および電子写真用感光体の形成方法

(57) **Abstract:** A photosensitive body for electrophotograph having a first region layer and a second region layer on a board. The first region layer and the second region layer are deposited and formed in different methods, and a middle layer is provided between the layers. The composition of the middle layer is continuously changed so as to be almost the same as that of the first region layer on a surface which contacts the first region layer, and almost the same as that of the second region layer on a surface which contacts the second region layer. Thus, various characteristics of the photosensitive body for electrophotograph are prevented from deteriorating.

(57) 要約: 基体上に、第１領域層と第２領域層を有する電子写真用感光体が開示される。第１領域層と第２領域層とは互いに異なる方法で堆積・形成され、これらの層の間に中間層が設けられている。中間層の組成は、第１領域層と接する面においては第１領域層の組成と、そして第２領域層と接する面においては第２領域層の組成とそれぞれ概略同一になるように、連続的に変化されている、それによって、電子写真用感光体の諸特性の劣化が防止される。

明 細 書

電子写真用感光体および電子写真用感光体の形成方法

技術分野

本発明は電子写真用感光体の形成方法、および電子写真用感光体に関する。

背景技術

電子写真用感光体に用いる素子部材の１つとして、珪素原子を主成分として含む非単結晶堆積膜、例えば水素および/またはハロゲンで補償されたアモルファスシリコン(以下、a-Ｓｉという)堆積膜は高性能、高耐久、無公害な感光体として提案され、そのいくつかは実用化されている。

このようなa-Ｓｉ電子写真用感光体は、さまざまな性能要求に合わせ、種々の層構成を有するものが提案されているが、なかでも表面層は、電子写真用感光体の耐磨耗性、電荷保持性、耐環境性、光透過性など、さまざまな特性を得るための重要な層として認識されている。

近年、複写機の高精細化が進むにつれ、画像露光の短波長化が計画されるようになると、表面層に対して、特に短波長光を吸収少なく透過しえる、広いバンドギャップを有する特性が要求されるようになってきた。

上記のような特性を満足しえる材料として、金属フッ化物や窒化珪素などが挙げられる。

こうした材料を用いた電子写真用感光体として、たとえばフッ化マグネシウムを表面層として使用した例が開示されている。(たとえば、特開2003-29437号公報参照。)

上記特開2003-29437号公報には、フッ化マグネシウムを表面層として用いることで画像ボケや画像流れの発生が抑えられること、磨耗によっても電

位変動がほとんどないことなどの優れた特性が得られることが開示されている。

このように、フッ化マグネシウムに限らず、金属フッ化物には、その硬度と、光透過性、表面エネルギーの低さから、電子写真用感光体の表面層材料として好ましい特性が期待できる。

一方、堆積膜の形成方法の観点から見ると、光導電層等の形成は、比較的厚い膜厚が要求されること、原料となるガスが容易に入手可能であることから、プラズマＣＶＤ法が適しているが、プラズマＣＶＤ法で使用し得る表面層用の材料は必ずしも容易に入手できるものではない。たとえば金属フッ化物の材料となる金属材料は、原料となる原子をガス状物質より供給することが難しく、表面層の形成には、スパッタリング法等に代表されるＰＶＤ法が適している。

そのため、上記特許文献１にも、下部阻止層、光導電層、バッファ層、表面層からなる電子写真用感光体を、下部阻止層、光導電層、バッファ層をプラズマＣＶＤ法により形成し、フッ化マグネシウムからなる表面層をスパッタリング法により形成する例が開示されている。

このようなそれぞれの層に合わせて最適な形成方法を用いることによって、電気的および光学的特性、使用環境特性、および耐久性の向上、さらには画像の高精細化も可能となる電子写真用感光体が実用に供されるところとなってきた。

発明の開示

しかしながら、電子写真用感光体にはいまだ解決すべき課題も残っている。

上記のように、たとえば、光導電層と表面層に異なる堆積膜の形成方法を適用した場合、それらの間に必然的に界面が生じることになるが、その界面の状態によっては、たとえばゴーストなどの画像メモリー現象や、画像の輪

郭がぼやける画像流れなどの画像品位を悪化させる現象が起こる場合が散見される。また、残留電位や光感度などの電気特性にも、影響を与える場合もある。

また、電子写真装置では、高画質化が進んでおり、フルカラー分野に限らず、白黒分野においても、階調表現が画質を決定する重要な要素となる。高解像度を保ったまま階調表現を行うためには、より高精細な画像形成を行う必要があり、したがって電子写真用感光体に画像露光を行う光ビームのスポット径も必然的に微細化が進んでいる。

こうした状況のなかで、上記のような諸問題のうち、特に画像流れは階調性を損なう原因として認識されるにいたった。デジタル方式の電子写真装置において、光ビームの露光によってドットを形成し、この密度や大きさ、場合によっては濃度によって階調表現を行っている。この際1ドットに相当する光ビームのスポットに忠実な潜像を電子写真用感光体上に形成する必要があるが、画像流れが発生すると、潜像が電位的に浅く広くなるために、画像形成の際にドットの再現性が損なわれ、コピー画像上でドット同士が干渉し、必要以上の濃度になったり、あるいはドットそのものが形成されなくなるなどの現象により、結果として階調表現が損なわれるところとなる。

こうした現象は、比較的光ビームのスポット径が大きい従来の電子写真プロセスにおいてはあまり顕著に表れなかったが、近年の高精細化により改めて微細な画像流れまでも問題として顕在化するようになってきたものである。

一方で、上記のような問題に対し、従来知られている対策を施しても、必ずしも十分な効果が得られない場合もあった。

たとえば、前述の画像流れは、電子写真用感光体の表面に親水性の高い層が形成され、これに水分が吸着して低抵抗化するために発生することは広く知られている。これに対する対策として、電子写真用感光体内にヒーターを

設置し、加熱することは、前記特開 2003-29437 号公報にも記載されている。

しかしながら、本発明が解決しようとする課題の、特に微細な画像流れは、こうした対策によっても必ずしも改善しない場合もあり、そもそも発生の原因が従来より知られている原因とは異なったものであると推測されるにいたった。

本発明は上記のような課題を解決し、異なる方法を用いて形成した堆積膜を有する電子写真用感光体においても画像品位と電気特性に優れた電子写真用感光体を得ると同時に、それぞれの堆積膜形成方法の特徴を生かし、各層の堆積膜形成条件を最適化することで電子写真用感光体性能の向上を図るものである。したがって、本発明は、導電性の基体上に、アモルファスシリコンを主成分としてなる光導電層を含む第１領域層と、表面層を含む第２領域層とを順次形成することを含む電子写真用感光体の形成方法であって、第１領域層と第２領域層とは互いに異なる堆積膜の形成方法で形成されるとともに、第１領域層と第２領域層との間に中間層を設け、この中間層の組成を、第１領域層側表面の組成が、第１領域層の中間層側表面と概略同組成となり、第２領域層側表面の組成が、第２領域層の中間層側表面と概略同組成となるように、連続的に変化させることを特徴とする電子写真用感光体の形成方法である。

また、本発明は、導電性の基体上に、アモルファスシリコンを主成分としてなる光導電層を含む第１領域層と、表面層を含む第２領域層を順次形成してなる電子写真用感光体であって、表面層が金属フッ化物または窒化珪素のいずれかを主成分とする材料から形成され、第１領域層と第２領域層との間に中間層が設けられ、この中間層の組成が、第１領域層側表面の組成を、第１領域層の中間層側表面と概略同組成にし、第２領域層側表面の組成を、第２領域層の中間層側表面と概略同組成にするように、連続的に変化されていることを特徴とする電子写真用感光体である。

以下で説明するように、本発明によれば、光導電層と表面層に、各々の材料に最適の堆積膜の形成方法を選択し、互いに異なる形成方法を用いても、構造上の界面の形成を効果的に防止し、画像特性と電位特性に優れ、かつ、長期にわたって安定した特性を発揮できる電子写真用感光体を供給することができる。また、スポット径40μm以下の光ビームを用いた画像露光によっても階調性に優れた画像特性を得ることがでる。

さらに、金属フッ化物または窒化珪素を表面層に用いて、画像特性と電位安定性に優れた電子写真用感光体を得ることができる。

図面の簡単な説明

図１は電子写真用感光体の層構成を示す図である。

図２はレーザー光のスポット径を示す図である

図３は堆積膜形成装置を示す図である。

図４はプラズマＣＶＤ法による堆積膜形成容器の縦断面の模式図である。

図５はプラズマＣＶＤ法による堆積膜形成容器の横断面の模式図である。

図６はスパッタリング法による堆積膜形成容器の縦断面の模式図である。

図７はスパッタリング法による堆積膜形成容器の上部俯瞰模式図である。

図８Ａは露光階調と反射濃度との関係を示すグラフである。

図８Ｂは露光階調と反射濃度との関係を示すグラフである。

図８Ｃは露光階調と反射濃度との関係を示すグラフである。

図８Ｄは露光階調と反射濃度との関係を示すグラフである。

図９は表８におけるスポット径２３μｍ×３２μｍでの帯電能の結果を示すグラフである。

図１０は表３におけるスポット径２３μｍ×３２μｍでの光感度の結果を示すグラフである。

図１１は表３におけるスポット径２３μｍ×３２μｍでの残留電位の結

果を示すグラフである。

図１２は表３におけるスポット径２３μｍ×３２μｍでのゴーストの結果を示すグラフである。

図１３は電子写真用感光体の層構成を示す図である。

図１４は表８における帯電能の結果を示すグラフである。

図１５は表８における光感度の結果を示すグラフである。

図１６は表８における残留電位の結果を示すグラフである。

図１７は表８におけるゴーストの結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、異なる堆積膜の形成方法で形成された堆積層の間に中間層を設け、中間層の組成を連続的に変化させるものである。

堆積膜の形成にはさまざまな方法が用いられるが、その代表的なものとしては、前述のプラズマＣＶＤ法、スパッタリング法のほかに、真空蒸着法、イオンプレーティング法、熱ＣＶＤ法、光ＣＶＤ法などが挙げられる。

本発明者の知見によれば、電子写真用感光体において、少なくとも光導電層と表面層に異なる堆積膜の形成方法を用いた場合の諸課題の原因は、形成方法の違いによって生じる堆積膜の構造の違いによるものと考えられる。

その詳細は、おおよそ次のように推測される。

一般に、物質表面上に堆積膜を形成する場合、表面上に堆積物が均一に成長するのではなく、ある核を基点として島状に堆積物が成長する。こうした核を成長核と呼ぶ。このような事情から、種類の異なる堆積膜を積層すると、組成上の界面とは別に、膜の成長形態が異なる構造上の界面が形成される。

このような構造上の界面は、積層する堆積膜の組成や、堆積膜の形成条件によっても異なるが、互いに形成方法の異なる堆積膜を形成した場合に、顕著になりやすいことがわかった。

堆積膜の形成方法によって、堆積膜の元となる原子あるいはラジカルの生成過程、および堆積膜を形成する際の結合過程の違いから、堆積膜中の構造に差が出ることが知られている。このような堆積膜を積層した場合、下部層（たとえば光導電層）の表面に上部層（たとえば表面層）を形成する原子の成長核が形成されるが、ここで、堆積膜の成長過程が異なるため、成長核から均一な層が成長するまで、過渡的な領域が形成されるものと思われる。その結果、下部層と上部層の間には微小な空隙が形成されるのではないかと推測され、これが構造上の界面となっていると思われる。

以上が、構造上の界面の形成にかかわる推測であるが、こうした傾向は、とりわけプラズマＣＶＤ法で下部層を形成し、スパッタリング法で上部層を形成した場合に顕著になる。

プラズマＣＶＤにおいては、堆積膜の形成過程でプラズマからのイオン衝撃を受けやすいため、これによって３次元的な結合が促進される傾向にあり、堆積膜中に目立った構造が現れないことが多い。また、スパッタリング法においては、一般に、上記のようなイオン衝撃を受けにくく、堆積膜中に柱状の構造が発達しやすい傾向にある。このように、プラズマＣＶＤ法とスパッタリング法では堆積膜の成長過程が著しく異なるため、下部層上に上部層の均一な堆積膜が形成されるまでの過渡的な領域が広がりやすく、より大きな空隙が形成されやすいものと思われる。

以下、上記のような空隙を含めて、構造上の界面と表記する。

本来、電子写真用感光体には、表面上に保持された電荷が画像露光によって堆積層内をスムーズに走行する性能がもとめられる。しかし、構造上の界面が形成されると、そこで電荷が捕捉されやすくなるため、電荷の走行が妨げられる。捕捉された電荷は、界面に沿って移動する性質を帯び、感光体の厚さ方向に走行せず面方向の流れを起こしやすくなるため、画像の輪郭が不鮮明になる画像流れを発生させる。

また、構造上の界面に捕捉された電荷は、容易に消失しないため、次の画像形成時に電位の変動をもたらすゴーストや、電位特性に影響を与え、残留電位や光感度の変動を引き起こすことがある。

構造上の界面は、電子写真装置で長期にわたって画像形成を繰り返した場合、機械的なストレスはもちろん、電気的なストレスも受けることになる。もともと構造上の界面では、均一な堆積膜が形成されず結合状態も脆弱になっているため、構造上の界面周辺での結合状態が変化し、結果として上記のような画像特性と電位特性の変動をもたらすものと考えられる。

このような、構造上の界面に起因する電子写真用感光体としての特性上の課題、特に画像流れは、前述のような表面に低抵抗物質が付着して起こる場合と異なり、画像流れの程度は軽微であって、ハーフトーンの介在しない2値画像においては画像流れとして認識されない場合もある。しかしながら、前述のような、微小な画像流れによるドット再現性の悪化、すなわち階調性の悪化については、明らかな影響を及ぼす場合も少なくない。

特に、画像露光の光ビームのスポット径を微細化した場合、電子写真用感光体上に形成される潜像がより先鋭化するため、微小な画像流れの影響がより大きく現れる。その結果、隣り合うドット同士が互いに干渉して、必要以上の濃度の画像が形成されたり、逆にドットが画像として形成されないなどの現象がより発生しやすくなる。したがって光ビームのスポット径が小さくなるほど階調性が損なわれやすくなる傾向にある。

こうしたドット再現性の悪化は電子写真用感光体の層内部で発生することから、画像流れ対策として従来から行われている、電子写真用感光体をヒーターにより加温することでは改善できない場合が多い。

本発明者は、上記のような観点から、界面の形成に仔細に検討を加えた結果、形成方法の異なる堆積膜を積層した場合であっても、互いの層の組成が概略同組成であれば、構造上の界面の発生を軽減できることを見出した。

その効果は、概略同組成の堆積膜を形成する場合、主として、下部層を構成する原子の原子間距離や、結合エネルギーが上部層を構成する原子のものと同等となるため、上記の成長核が、高密度に形成されるためと推測される。そのため、たとえば、下部層をプラズマＣＶＤ法で形成し、上部層をスパッタリング法で形成した場合であっても、組成が異なっている場合に比較して早期に均一な堆積膜が形成され、微小な空隙の発生が効果的に防止できるものと思われる。

さらに、異なる形成方法で形成された堆積膜の間に中間層を形成し、該中間層の組成を連続的に変化させた電子写真用感光体を形成すれば、上記のような構造上の界面の発生を効果的に防止しつつ、結果として、ゴーストや画像流れの発生、階調性の悪化、残留電位、光感度などの電気特性の悪化を防止でき、長期の画像形成を繰り返しても、特性変化の少ない電子写真用感光体を得ることができる。

本発明では、電子写真用感光体形成過程において、光導電層を含む第１領域層と、表面層を含む第２領域層とが互いに異なる堆積膜の形成方法で形成される。これは、光導電層と表面層との要求される特性あるいは膜厚等の条件が大きく異なることにより、それぞれにまったく別の材料が適している場合も多く、したがって、異なる形成方法をもちいてそれぞれ個別に最適化することが、もっとも有効となるからである。

電子写真用感光体の層構成として光導電層および表面層以外の層を設ける場合には、光導電層、あるいは表面層の形成に用いる堆積膜の形成方法のうち、各層の形成に適した方法を選択すればよい。

たとえば、光導電層と表面層からなる電子写真用感光体を形成する場合、光導電層すなわち第１領域層と表面層すなわち第２領域層との間に中間層を形成する。この場合、中間層の光導電層側が光導電層と概略同組成となり、中間層の表面層側が表面層と概略同組成となるように、中間層の組成を連

続的に変化させればよい。

また、導電性の基体上に下部電荷注入阻止層、光導電層、上部電荷注入阻止層および表面層からなる電子写真用感光体を形成する場合、第１領域層として下部電荷注入阻止層、光導電層、上部電荷注入阻止層をたとえばプラズマＣＶＤ法を用いて形成し、第２領域層として表面層をたとえばスパッタリング法で形成することができる。

この場合、中間層は上部電荷注入阻止層と表面層との間に形成され、ここで、中間層の第１領域層側表面とは、中間層の上部電荷注入阻止層と接する面を指し、第１領域層の中間層側表面とは、上部電荷注入阻止層の、中間層と接する面を指す。また、中間層の第２領域層側表面とは、中間層の表面層と接する面を指し、第２領域層の中間層側表面とは、表面層の中間層と接する面を指す。

したがって中間層の上部電荷注入阻止層と接する面の組成が、上部電荷注入阻止層の中間層側の面と概略同組成となり、中間層の表面層と接する面の組成が、表面層の中間層側の面と概略同組成となるように、中間層の組成を連続的に変化させればよい。

また、本発明では、上記の層構成の場合、第１領域層として下部電荷注入阻止層と光導電層とをたとえばプラズマＣＶＤ法で形成し、第２領域層として上部電荷注入阻止層と表面層とを、たとえばスパッタリング法で形成することもできる。

この場合、中間層は光導電層と上部電荷注入阻止層の間に形成され、ここで、中間層の第１領域層側表面とは、中間層の光導電層と接する面を指し、第１領域層の中間層側表面とは、光導電層の中間層と接する面を指す。また、中間層の第２領域層側表面とは、中間層の上部電荷注入阻止層と接する面を指し、第２領域層の中間層側表面とは、上部電荷注入阻止層の中間層と接する面を指す。

したがって、中間層の光導電層と接する面の組成が、光導電層の中間層側の面と概略同組成となり、中間層の上部電荷注入阻止層と接する面の組成が、上部電荷注入阻止層の中間層側の面と概略同組成となるように、中間層の組成を連続的に変化させればよい。

この例のように、第１領域層と第２領域層とは、電子写真用感光体設計上の所望の層構成を含むものであって、任意に設定すればよく、中間層は、第１領域層と第２領域層とにそれぞれ接する面において、それぞれの層の組成と概略同組成になればよい。

上記のように、本発明では、それぞれ異なる堆積膜の形成方法で形成した層の間に中間層を設け、組成を連続的に変化させることが肝要であるが、これ以外の部分に、組成を連続変化させる変化層を加えても何ら差し支えない。たとえば第１領域層として下部電荷注入阻止層と光導電層をたとえばプラズマＣＶＤ法で形成し、第２領域層として上部電荷注入阻止層と表面層をたとえばスパッタリング法で形成する例では、下部電荷注入阻止層と光導電層の間に変化層を加えることができるし、上部電荷注入阻止層と表面層の間に変化層を設けても差し支えない。

また、これらの各個別の層中でも組成を連続的に変化させることもできる。中間層と接する層の組成が連続的に変化する場合には、互いに接する面で相互に概略同組成となるように設定すればよい。たとえば、第１領域層として下部電荷注入阻止層および光導電層を形成し、第２領域層として表面層を形成する層構成において、光導電層の組成を連続的に変化させる場合、光導電層の中間層側表面の組成と中間層の光導電層側の面の組成とが概略同組成となるように設定すればよい。

本発明において言及される“概略同組成”には、各層を構成する主要な元素の含有比率が±３０％の範囲で変化しているものを含む。

たとえば、上記の上部電荷注入阻止層を含む層構成において、上部電荷注

入阻止層が珪素（Ｓｉ）からなるａ－Ｓｉで形成される場合、上部電荷注入阻止層を構成する主要な元素はＳｉであり、その含有比率は１００原子％であるから、中間層の上部電荷注入阻止層側表面はＳｉの含有比率が７０原子％～１００原子％の範囲であれば本発明の効果を得ることができる。

また、上記の上部電荷注入阻止層を含む層構成において、上部電荷注入阻止層が、珪素（Ｓｉ）と炭素（Ｃ）からなるａ－ＳｉＣで構成され、ＳｉとＣの含有比が６：４の場合を考える。このとき、本発明でいうところの概略同組成のＳｉの含有比率の下限が３０原子％であり、Ｓｉはもっとも含有比率の多い元素ではなくなる場合もありえる。こうした場合は上部電荷注入阻止層を構成する主要な元素をＳｉおよびＣと考え、それぞれの元素の含有比率の差が±３０％の範囲に入るように中間層の上部電荷注入阻止層側表面の組成を調整すればよい。

これは、各層を構成する原子の結合状態が、各層に主要に含まれる原子の結合状態に依存する度合いが大きいので、各層を構成する主要な原子の含有比率が一致していれば、成長核の形成が高密度に行われると考えられるためである。

なお、アモルファス堆積膜を形成する場合、未結合手を補償するため、水素(H)や、フッ素(Ｆ)等のハロゲン原子を含有させることが一般的であるが、これらは、結合状態に対する寄与が小さいため、本発明においては、組成のうちに含めないものとしても差し支えない。

本発明において、中間層で組成を変化させる方式は、組成の変化が連続していればいずれの形式であってもよい。たとえば、一方の表面から他方の表面に一定の割合で組成を変化させる実質的な全変化層であってもよい、少なくとも一方の表面近傍に組成の変化しない一定領域と、組成を連続的に変化させる変化領域を設ける方式であってもよい。この場合、一定領域の組成は、それに接する層と概略同組成とし、一定領域と変化領域はそれぞれが接す

る部分で概略同組成とすればよい。

本発明における中間層を形成する際の方法は、中間層の上部に形成される層、すなわち第２領域層の形成に用いる堆積膜の形成方法を用いる。たとえば、第２領域層の形成にスパッタリング法を用いる場合には、中間層の形成にもスパッタリング法を用いる。

スパッタリング法において、中間層で組成を変化させるには、たとえば、複数のターゲットを配置した堆積膜形成装置において、おのおののターゲットに印加する電力を個別に連続的に変化させ、それぞれのターゲットに由来する原子の堆積速度を変化させるなどの方法をとることができる。

また、中間層の形成は、単一の堆積膜の形成方法を採用するに限らず、組成を変化させる目的で複数の堆積膜の形成方法を同時に併用して用いることもできる。

たとえば、第１領域層の形成にプラズマＣＶＤ法を用い、第２領域層の形成にスパッタリング法を用いる場合、中間層の形成にはプラズマＣＶＤ法とスパッタリング法を併用して用いることもできる。

この場合、プラズマＣＶＤ法で下部層の形成を終えた段階で、徐々にターゲットに電力を印加し、ターゲットに由来する原子の堆積速度を増加させるとともに、プラズマＣＶＤ法の原料となるガスを徐々に減らすことで、組成を下部層から表面層へと連続的に変化させることができる。この方法では、プラズマＣＶＤ法で形成した層とスパッタリング法で形成した層の堆積膜中の構造変化をもっとも効果的に緩和することができる。

このように、中間層の形成に複数の堆積膜の形成方法を用いる場合には、少なくとも１つの方法は、第２領域層の形成方法と同じ方法である必要があり、また、中間層の第２領域層側では、第２領域層の形成方法と同一の方法で第２領域層と概略同組成となる原子を堆積させる必要がある。

本発明では中間層の組成を連続的に変化させる方法は、上記の方法に限ら

ず、中間層と第２領域層の形成方法が同じ方法を含むものであれば、いかなる方法であっても差し支えない。

以下、本発明の電子写真用感光体について詳細に説明する。

(電子写真用感光体の構成)

本発明に用いる電子写真用感光体は、導電性基体上に、アモルファスシリコンを主体としてなる光導電層と少なくとも一部にアモルファス状の結合状態を有する表面層を積層してなることを特徴とする。

図１は本発明に用いられる電子写真用感光体 10 の模式的な断面図の一例である。

図１に示すａ-Ｓｉ感光体は、アルミニウム等の導電性の基体 11 と、導電性の基体 11 の表面に順次積層された下部電荷注入阻止層 12、光導電層 13、中間層 14、表面層 15 とからなり、下部電荷注入阻止層 12 と光導電層 13 は第１領域層 16 を構成し、表面層 14 は第２領域層 17 を構成する。

ここで、下部電荷注入阻止層 12 は、導電性基体 11 から光導電層 13 への電荷の注入を阻止するものであり、必要に応じて設けられ、特段設けなくてもよい。また、光導電層 13 は、少なくともシリコン原子を含むアモルファス材料で構成され、光導電性を示すものである。

次に、本発明の電子写真用感光体の構成の例について仔細に説明する。

(導電性基体)

導電性の基体としては特に限定されずいずれのものであってもよい。例えば、Ａｌ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ａｕ、Ｉｎ、Ｎｂ、Ｔｅ、Ｖ、Ｔｉ、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｆｅ等の金属、および、これらの合金、例えばステンレス等が挙げられる。また、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性支持体の少なくとも光導電層を形成する側の表面を導電処理したものも、導電性基体として用

いることができる。

(光導電層)

光導電層13は、プラズマＣＶＤ法、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、光ＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法など、公知の薄膜堆積法によって形成することができる。これらの堆積膜形成方法は、製造条件、設備資本投資の負荷程度、製造規模、作製される電子写真用感光体に所望される特性等の要因によって適宜選択されて採用されるが、所望の特性を有する画像形成装置用像担持体を製造するに当たっての条件の制御が比較的容易であることから、プラズマＣＶＤ法がもっとも適している。

プラズマＣＶＤ法について、グロー放電を発生させる電力の種類により、直流(ＤＣ)プラズマＣＶＤ法、交流プラズマＣＶＤ法、また高周波の周波数により、高周波プラズマＣＶＤ法、ＲＦプラズマＣＶＤ法、ＶＨＦプラズマＣＶＤ法、マイクロ波プラズマＣＶＤ法など、個別の呼称が用いられることもあるが、本発明の言うところのプラズマＣＶＤ法とは基本的にグロー放電を用いて原料を分解し堆積層をえるものを総称するものであって、これらすべてを含み、いずれのものであっても差し支えない。

プラズマＣＶＤ法によって光導電層13を形成するには、基本的には周知のごとくシリコン原子(Ｓｉ)を供給し得るＳｉ供給用の原料ガスと、水素原子(Ｈ)を供給し得る（Ｈ）供給用の原料ガスを、内部を減圧にし得る反応容器内に所望のガス状態で導入し、該反応容器内にグロー放電を生起させ、導入した原料ガスを分解し、あらかじめ所定の位置に設置されている導電性の基体11上にａ-Ｓｉ(ａ-Ｓｉ:Ｈとも記す)からなる層を形成すればよい。

また、シリコン原子の未結合手を補償し、層品質、特に光導電性および電荷保持特性を向上させるためには、光導電層13中に水素原子が含有されることが必要であるが、水素原子の含有量は、シリコン原子と水素原子の和に対して10原子％以上、特に15原子％以上であることが好ましく、また、シ

リコン原子と水素原子の和に対して30原子%以下、特に25原子%以下であることが好ましい。

本発明において、シリコン原子を供給しえる原料ガスは、シラン(SiH_4)ジシラン(Si_2H_6)等のシラン類が好適に使用できる。

また、光導電層中に水素原子を供給しえる原料ガスは、上記シラン類に加えて、水素(H_2)も好適に使用できる。

本発明では、シリコン原子の未結合手を補償するため、水素原子に加えて、ハロゲン原子(X)を使用することもできる。本発明において好適に使用し得るハロゲン原子源としては、具体的には、弗素ガス(F_2)、BrF、ClF、ClF_3、BrF_3、BrF_5、IF_3、IF_7等のハロゲン化合物を挙げることができる。また、ハロゲン原子を含む珪素化合物、いわゆるハロゲン原子で置換されたシラン誘導体、具体的には、例えば、SiF_4、Si_2F_6等の弗化珪素を好ましいものとして挙げることができる。

本発明において、光導電層13には必要に応じて伝導性を制御する原子を含有させることが好ましい。伝導性を制御する原子は、光導電層13中に万偏なく均一に分布した状態で含有されていてもよいし、また、層厚方向には不均一な分布状態で含有されている部分があってもよい。

伝導性を制御する原子としては、半導体分野における、いわゆる不純物を挙げることができ、周期表13族に属する原子(以後「第13族原子」と略記する)または周期表15族に属する原子(以後「第15族原子」と略記する)を用いることができる。

第13族原子としては、具体的には、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、タリウム(Tl)等があり、特にB、Al、Gaが好適である。第15族原子としては、具体的にはリン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)等があり、特にP、Asが好適である。

光導電層13に含有される伝導性を制御する原子の含有量は、1×10^{-2}原

子ppm以上、特に5×10^{-2}原子ppm以上、さらには1×10^{-1}原子ppm以上であることが好ましく、また、1×10^{4}原子ppm以下、特に5×10^{3}原子ppm以下、さらには1×10^{3}原子ppm以下であることが好ましい。

伝導性を制御する原子、例えば、第13族原子または第15族原子を構造的に導入するには、層形成の際に、第13族原子導入用の原料物質または第15族原子導入用の原料物質をガス状態で、光導電層13を形成するための他のガスとともに、反応容器中に導入してやればよい。第13族原子導入用の原料物質または第15族原子導入用の原料物質となり得るものとしては、常温常圧でガス状のもの、または、少なくとも層形成条件下で容易にガス化し得るものを採用することが好ましい。

たとえば、導電性を制御する原子としてBを用いる場合はジボラン(B_2H_6)のほか、BF_3、BCl_3等のハロゲン化物が使用できる。

また、導電性を制御する原子としてPを用いる場合は、フォスフィン(PH_3)等が使用できる。

必要に応じて、これらの伝導性を制御する原子導入用の原料物質をH_2やHe等により希釈して使用してもよい。

さらに本発明においては、光導電層13に炭素原子、酸素原子または窒素原子のいずれか1種以上を含有させることも有効である。炭素原子、酸素原子および窒素原子の含有量(合計量)は、シリコン原子、炭素原子、酸素原子および窒素原子の和に対して、1×10^{-5}原子%以上、特に1×10^{-4}原子%以上、さらには1×10^{-3}原子%以上であることが好ましく、また、シリコン原子、炭素原子、酸素原子および窒素原子の和に対して、10原子%以下、特に8原子%以下、さらには5原子%以下であることが好ましい。炭素原子、酸素原子および窒素原子は、光導電層中に万遍なく均一に含有されていてもよいし、光導電層の層厚方向に含有量が変化するような不均一な分布をもたせた部分があってもよい。

本発明において、光導電層13の層厚は、所望の電子写真特性が得られること、経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定されるが、15μm以上、特に20μm以上とすることが好ましく、また、60μm以下、特に50μm以下、さらには40μm以下とすることが好ましい。光導電層13の層厚が15μm未満であると、帯電部材への通過電流量が増大し、劣化が早まりやすい傾向がある。光導電層13の層厚が60μmを超えると、a-Si感光体の異常成長部位が大きくなることがあり、具体的には水平方向で50～150μm、高さ方向で5～20μmとなり、表面を摺擦する部材へのダメージが無視できなくなったり、画像欠陥となったりする場合がある。

(中間層)

本発明の中間層14は、第1領域層と第2領域層との間、すなわち図1の層構成では、光導電層13と表面層15の間に位置し、光導電層側の表面は光導電層13の中間層側表面と概略同組成であって、表面層側の表面は表面層15の中間層側表面と概略同組成となるように、組成を連続的に変化させてなる。

したがって、中間層14を形成する材料は、光導電層13、表面層15にどのような材料を用いるかによって決定される。

中間層14についての詳細は前述の通りであり、ここでは改めて記載しない。

(表面層)

本発明の表面層15は、たとえば炭化珪素(SiC)や窒化珪素(Si_3N_4)、金属フッ化物等を用いて形成することができる。これらのうち、窒化珪素、金属フッ化物はバンドギャップが広いことにより、たとえば青色光領域の画像露光に対しても光透過性に優れている。さらに金属フッ化物の場合は、表面エネルギーが低いことから、トナーの離型性がよく、また、表面に低抵抗物質が蓄積しにくいことから、電子写真用感光体としての性能向上が図られ、

もっとも好ましいものとして使用できる。

表面層として金属フッ化物を用いる場合、その材料としては、フッ化マグネシウム(MgF_2)、フッ化ランタン(LaF_3)、フッ化バリウム(BaF_2)、フッ化カルシウム(CaF_2)等が使用できるが、中でもフッ化マグネシウム、フッ化ランタン、フッ化バリウムは硬度が高く、表面層材料として最適な特性を有している。

本発明の表面層15の形成方法としては、前述の光導電層同様、プラズマＣＶＤ法、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、光ＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法などの公知の方法が使用できるが、少なくとも光導電層13と表面層15は互いに異なる形成方法により形成される。

表面層15の形成方法は、少なくとも光導電層と異なる形成方法で、使用する材料にあわせて最適なものを選択すればよいが、表面層材料として上記の金属フッ化物を使用する場合には、原料の選択がもっとも容易で、かつ、反応性ガス(この場合フッ素)を使用することで容易に化合物が形成できることから、スパッタリング法がもっとも適している。

また、表面層15として、窒化珪素を用いた場合にも、大面積にわたって均一な光透過性と硬度が得られやすいことから、スパッタリング法が好適に使用できる。

上記のような材料で形成された表面層は、いずれもその少なくとも一部がアモルファス状の結合状態を有するものであればよく、したがって、上記のような化学量論組成に限らず、さまざまな組成比を有するものであって差し支えない。

なお、上記のような反応性ガスを用いたスパッタリング法は、特に反応性スパッタリング法と呼ばれることもあるが、本発明ではこれを単にスパッタリング法と記している。

また、スパッタリング法でも直流電界を用いたＤＣスパッタリング法、高

周波電界を用いた高周波スパッタリング法、ターゲット近傍に形成された磁場を用いたマグネトロンスパッタリング法など、個別に呼称されることがあるが、本発明で言うところのスパッタリング法とは、基本的にターゲットに粒子を当てることによりスパッタリング現象を起こす、すべての方法を総称するものであって、いずれのものを用いても差し支えない。

上記のような理由から、本発明では、少なくとも光導電層をプラズマＣＶＤ法で形成し、表面層をスパッタリング法で形成する組み合わせがもっとも好ましいものであり、金属フッ化物または窒化珪素を表面層として用いた、画像品質および電位特性に優れた電子写真用感光体を容易に得ることができる。

(下部電荷注入阻止層)

下部電荷注入阻止層 12 を設ける場合には、一般的に a-Ｓｉ(H, X)に、13 族元素または 15 族元素などのドーパントを含有させることにより、導電型を制御し、導電性基体からのキャリアの阻止能をもたせた堆積層を形成する。また、必要に応じて炭素原子、窒素原子、酸素原子から選ばれる少なくとも一種類の原子を含有させることもできる。

下部電荷注入阻止層 12 は、上記の光導電層 13 と同じ公知の方法で形成することができる。

なお、組み合わせ上は、下部電荷注入阻止層 12 と光導電層 13 をそれぞれ異なる形成方法で形成し、間に中間層を設けることも可能だが、電子写真用感光体の形成工程がことさら複雑になることなどから、現実的な選択とはいえない。

本発明では、上記の層構成のほか、必要に応じて、上部電荷阻止層 12a 等を、たとえば光導電層 13 と中間層 14 の間に設けてもよい。これらの層設計は、所望とされる電子写真用感光体の特性を得るために適宜選択できるものである。

本発明の電子写真用感光体はどのような形式の電子写真装置であっても良好に使用することができるが、画像露光に光ビームを照射するいわゆるデジタル式の電子写真装置に適し、とりわけ、画像露光の光ビームのスポット径を 40μm以下とする高精細な光学系を有する電子写真装置に適している。本発明において、下部層と上部層に互いに異なる堆積膜の形成方法を用いた場合に形成される構造上の界面を効果的に防止することで、微小な画像流れを抑制し、上記光ビームのスポット径を40μm以下とした場合においても、ドット再現性、すなわち階調性に優れた電子写真画像を形成することができる。

このような光ビームとしては、たとえば半導体レーザーによる走査光学系、ＬＥＤや液晶シャッター等による固体スキャナ等があげられ、これらが形成する光ビームの強度分布についても、ガウス分布やローレンツ分布等がある。本発明ではこれらの如何にかかわらず、ビーム内における光強度のピーク値の１/e^2までの範囲をスポット径とする。

図２に半導体レーザーによる走査光学系を例とした場合の光強度分布とスポット径の関係を模式的に示す。

一般に走査光学系ではポリゴンミラー等により走査される主走査方向と電子写真用感光体の回転による副走査方向とに分かれ、図２のように主走査スポット径と副走査スポット径が異なる楕円上の形状をとるのが普通である。本発明において、スポット径はいずれの方向ものでもよいが、ここでは、どちらか小さいほうを規定するものとする。これはいずれの方向においても、画像流れの影響が小さいスポット径の方向により顕著に表れるためである。

上記のような半導体レーザーを画像露光として用いる電子写真装置において、階調性を表現するためには、レーザーのＯＮ、ＯＦＦによる２値制御で濃度パターンを形成して表現する濃度パターン法や、たとえば各画素あたりのレーザー照射時間を制御して中間調を形成するパルス幅変調法（ＰＷＭ

法)、レーザー強度変調法などの方式があるが、本発明では、いずれの方法を用いても 40μm以下の光ビームのスポットに対してドット再現性に優れ、直線性の高い階調表現が可能となる。

次に、本発明における電子写真用感光体の形成の手順について、光導電層をプラズマＣＶＤ法で、また、表面層をスパッタリング法で形成する場合を例に、図面を用いて詳細に説明する。

図３は、本発明の堆積膜形成装置に使用できる、プラズマＣＶＤによる堆積膜形成装置の一例の模式図である。図３の装置では大別して堆積膜形成容器 100、排気装置 200、原料ガス供給手段 300 より成り立っている。

原料ガス供給手段 300 はボンベ 301～305、供給バルブ 306～310、圧力調整器 311～315、１次バルブ 316～320、マスフローコントローラ 321～325、２次バルブ 326～330 で構成される。なお、図３の例では、ボンベは５本接続されているが、これらは実際の真空プロセスにあわせて増減できることは言うまでもない。ボンベ 301～305 には真空処理プロセス用のガスが充填され、供給バルブ 306～310 を介して、圧力調整器 311～315 によって、たとえば 0.2MPa 程度の圧力に調整される。また、供給バルブ 306～310、１次バルブ 316～320、２次バルブ 326～330 を開くことによって、マスフローコントローラ 321～325 で、おのおの所望の流量に調整された後、バルブ 401、配管 402、バルブ 403、ガス供給路 404 を介して堆積膜形成容器 100 に原料ガスが供給される。

堆積膜形成容器 100 にはさらに排気配管 405、スロットルバルブ 406、排気バルブ 407 を介して排気装置 200 が接続されている。排気装置 200 はメカニカルブースターポンプ 201 とロータリーポンプ 202 より構成されており、堆積膜形成容器 100 内部を真空排気する。なお、排気装置 200 は使用する真空度にあわせて、たとえばターボ分子ポンプ、油拡散ポンプなどのフォアポンプを適宜追加することもできる。

図４は、図３の堆積膜形成装置に使用できる、堆積膜形成容器100の、プラズマＣＶＤによって基体上にアモルファスシリコン感光体を形成するために構成された処理容器の縦断面の一例を示した模式図である。また、図５は図４の処理容器の横断面を示した模式図である。堆積膜形成容器100は架台121上にベース板136、真空容器101を備えている。真空容器101内の概略中央には基体122を保持するための保持部材123が設けられており、基体122の内側には、基体122を所望の温度に加熱できるように、ヒーター124が設けられている。また、基体122の内部にあるヒーター124がプラズマにさらされないように、基体上部にキャップ125を設けている。真空容器101は上蓋126、ベース板136とシール部材(図示せず)によって結合され、内部を真空封止可能となっている。処理容器101の周りには真空容器101と同心円上に複数の電極127が設けられ、分岐板128を介してマッチングボックス423が接続され、さらに高周波導入ケーブル422および高周波電源421へと接続される。図３および図４の堆積膜形成容器の例では、真空容器101はアルミナなどのセラミックス部材で形成され、セラミックス部材が真空封止機能を有する壁部材の一部を形成する構成となっている。さらに、真空容器101は電極127から放射された高周波電力を真空容器101内部に透過する窓部材としての機能も兼ねている。

上述の様に電極127から放射された高周波電力は、真空容器101内部に透過され、真空容器101内にグロー放電を発生させる。また電極127の周りには周囲に高周波が漏洩するのを防止する高周波シールド129が設けられている。ベース板136には排気口130が、基体122を概略中心とする同一円周上に設けられ、これらは集合したのち排気配管405に接続される。ガス導入管131は、排気口130の配置円の外側に、やはり基体122を概略中心とする同一円周上に設けられ、ガス供給路404を介して原料ガス供給手段300に接続される。なお、ガス導入管131には複数のガス放出穴(図示せず)が設けら

れ、真空容器101内に原料ガスを供給できる。

次に、図３～５に示した堆積膜形成装置を用いた堆積膜形成の手順をアモルファスシリコン電子写真用感光体の場合を例に取り説明する。

まず、架台121上に設置されたベース板136に真空容器101を、シール部材(図示せず)を介して固定しておき、あらかじめ脱脂洗浄した基体122を処理容器101内に保持部材123を介して設置し、同時にキャップ125を設置したのち、上蓋126をシール部材(図示せず)を介して真空容器101に設置する。

次に、排気装置200を運転し、バルブ407を開いて真空容器101内を排気する。この際、スロットルバルブ406を調整し、真空容器101内のダストが舞い上がらないように、排気速度を調整することができる。

真空計111の表示を見ながら、真空容器101内の圧力がたとえば１Ｐａ以下の所定の圧力にったところで、ヒーター124に電力を供給し、基体122をたとえば50℃から350℃の所望の温度に加熱する。このとき、原料ガス供給手段300より、Ar、He等の不活性ガスを真空容器101に供給して、不活性ガス雰囲気中で加熱を行うこともできる。

具体的には、ボンベ301に不活性ガスたとえばArが充填されている場合を例に取ると、供給バルブ306、１次バルブ316、２次バルブ326、バルブ401、403を開き、マスフローコントローラ321に流量設定を行って、Arガスを所望の流量で真空容器101に供給する。

流量が安定したところで、圧力計111の表示を確認しながらスロットルバルブ406の開度を調整し、真空容器101内をたとえば１ｋＰａ程度の所望の圧力に調整する。おのおのの処理容器の圧力が安定したところで、ヒーター124に電力を投入し、基体122を加熱する。

基体122が所望の温度になったところで、ヒーター124を切り、供給バルブ306、１次バルブ316、２次バルブ326を閉じ、Arの供給を止め、同時にスロットルバルブ406を開き真空容器101内を一端１Ｐａ以下程度の圧力

まで排気する。

次に、原料ガス供給手段300より堆積膜形成に用いるガスを真空容器101に供給する。すなわち、必要に応じ供給バルブ306～310、1次バルブ316～320、2次バルブ326～330を開き、マスフローコントローラ321～325に流量設定を行う。各マスフローコントローラの流量が安定したところで、圧力計111の表示を見ながらスロットルバルブ406を操作し、真空容器101内の圧力が所望の圧力になるように調整する。

所望の圧力が得られたところで高周波電源421より高周波電力を印加すると同時にマッチングボックス423を操作し、真空容器101内にプラズマ放電を生起する。その後、速やかに高周波電力を所望の電力に調整し、堆積膜の形成を行う。

所定の堆積膜の形成が終わったところで、高周波電力の印加を停止し、供給バルブ306～310、1次バルブ316～320、2次バルブ326～330、およびバルブ402、403を閉じ、原料ガスの供給を終えると同時に、スロットルバルブ406を開き、真空容器101内を1Pa以下の圧力まで排気する。

以上で、堆積層の形成を終えるが、図1に示した層構成の電子写真用感光体を形成する場合、上記の手順で下部電荷注入阻止層12を形成したのち、再び上記の操作を繰り返して、光導電層13を形成すればよい。

また、下部電荷注入阻止層12を形成した後、高周波電力を印加したまま、原料ガス流量や、圧力等を光導電層形成用の条件に一定の時間で変化させて、連続的に光導電層13の形成を行うこともできる。

すべての堆積膜形成が終わったのち、前記の操作に従って真空容器101内をたとえば1Pa以下の圧力まで排気するが、このとき原料ガス供給手段300より不活性ガスを断続的に導入し、真空容器101内をパージする操作を行うこともできる。その後、リークバルブ(図示せず)を開き、真空容器101内を大気圧として、基体122を取り出す。

以上で光導電層 13 まで、すなわち第 1 領域層 16 の形成を終え、中間層 14、表面層 15、すなわち第 2 領域層 17、の形成を行う。

図 6 および図 7 は本発明で使用できるスパッタリング法による堆積膜形成装置の一例を模式的に示した図であり、図 6 は側断面図、図 7 は装置内部の上部俯瞰図である。

図 6 および図 7 の装置は、大別して、反応炉 5100 と、投入炉 5200 からなり、反応炉 5100 は反応容器 5108、反応性ガスノズル 5103、回転軸 5104、スパッタガス導入管 5105、カソード 5102、5302 を含む。

反応容器 5108 はバルブ 5117 を通して排気装置(図示せず)に接続され、内部を真空排気可能となっている。基体 122(上記の手順によって、少なくとも光導電層を形成されたもの)は、ホルダー5113 を介し回転軸 5104 に設置され、回転軸 5104 は回転軸シール 5119 により回転可能に支持され、大気下で、モーター5118 と接続される。

反応性ガスノズル 5103 はガス放出孔 5116 を備え、バルブ 5115 を通して、原料ガス供給手段(図示せず)に接続される。したがって、原料ガス供給手段から反応性ガスを基体 122 近傍に供給できる。なお、原料ガス供給手段は、図 3 に示した原料ガス供給手段 300 と同様のものが使用できる。

カソード 5102、5302 は絶縁部材 5107、5307 を介してそれぞれ反応容器 5108 に支持され、その外周はシールド 5111、5311 により、プラズマから隔離されている。また、カソード 5102、5302 はそれぞれ基体 122 と対向する様に配置され、外部から冷却水配管 5131、5331、5132、5332 を通して供給される冷却水によって、スパッタリングプロセス中に冷却することができる。

また、カソード 5102、5302 は反応容器 5108 の外部で電源 5109、5309 にそれぞれ接続され、個別により電圧を印加することで、カソード 5102、5302 近傍にプラズマを生成する。なお、電源 5109 および 5309 は例として直流電源を図示したが、これは周期的に印加極性を反転する機能をもつ電源を含む。

また、高周波電源を用いても差し支えない。

カソード5102は、ターゲット5106を備え、さらに永久磁石5129、5130が、ターゲット5106と平行な磁界を形成するように対を成して設置した、いわゆるマグネトロンスパッタリングを行う構成をとっている。

この方法では、磁界によってターゲットの表面近傍にイオンの高密度な領域を形成するため、比較的高い堆積速度が得られることが知られている。また、磁界の形状によってターゲット5106表面にエロージョン領域5133が形成される特徴がある。

なお、カソード5302も内部は上記のカソード5102とまったく同様の構成をとるため、説明は省略する。

カソード5102、5302近傍にはスパッタガス導入管5105が設置され、バルブ5110を介して、原料ガス供給手段(図示せず)に接続され、アルゴン(Ar)等のスパッタリング用のガスを導入する。なお、この原料ガス供給手段も前記のごとく、図3に示した原料ガス供給手段300と同様のものが使用できる。

投入炉5200は、真空容器5201、アクチュエータ5203、扉5202からなり、真空容器5201は、ゲートバルブ5101によって反応容器5108と連通する。また、真空容器5201はバルブ5205を介して接続される排気装置によって、反応容器5108とは別個に真空排気可能となっている。

アクチュエータ5203はシャフト5207を真空シール5206によって真空容器5201に指示される。シャフト5207にはチャッキング機構5208が設置され、真空中で基体122を保持可能であり、ゲートバルブ5101を開きシャフト5207を伸縮させることで基体122を反応炉5100と投入炉5200の間で搬送できる。

また、真空容器5201にはバルブ5204を介して不活性ガスが導入できるように構成され、不活性ガスで内部をベント可能としている。真空容器5201をベントした後は、扉5202を開閉して、チャッキング機構5208より基体

122の取り外し、もしくは設置が可能である。

図6および図7に示した装置では、複数のカソードを有し、それぞれ個別に電力を印加することで、おのおののカソードが備えるターゲットに由来する原子の堆積速度を自在に調節でき、したがって、基体122上に堆積する堆積膜の組成を連続的に変化させることができる。

図6および図7に示した装置を用いた場合の、堆積膜の形成手順は以下のようになる。 まずバルブ5117を開いて排気装置により反応容器5108内部を排気しておく。同時に前述の手順で、たとえば光導電層を形成した基体122を扉5202より投入炉5200に投入し、チャッキング機構5208にセットする。次に扉5202を閉じ、バルブ5205を開いて投入炉5200内部を排気する。

反応容器5108、投入炉5200内部がともにたとえば1×10^{-4}Pa以下の真空度になったところで、バルブ5101を開き、アクチュエータ5203を操作して、シャフト5207を伸ばし、基体122を反応容器5108内のホルダー5113に設置し、チャッキング機構5208をリリースして、基体122をホルダー5113上に残置する。

一般に、スパッタリング法は、プラズマＣＶＤ法等に比べると、コンタミネーションの影響が出やすいため、上記のようにプラズマＣＶＤ装置よりも高い真空度に真空排気することが望ましい。

その後、シャフト5207を縮めて、チャッキング機構5208を投入炉5200内に収納し、ゲートバルブ5101を閉じる。

次にスパッタガスおよび反応性ガスをそれぞれバルブ5110、5115を開いて、原料ガス供給手段(図示せず)より反応容器5108内に供給し、反応容器5108に接続された真空計(図示せず)により、例えば0.5Paの所定の圧力になったところで電源5109、5309よりカソード5102、5302に電力を印加してグロー放電を生起させる。

この際、回転軸5104をモーター5118により回転させることで、基体122の周方向に均一に堆積膜を得ることができる。

所望の堆積膜が形成されたところで、電源5109、5309よりカソード5102、5302への電力の供給を止め、堆積膜の形成を終える。

同時にバルブ5110、5115を閉じ、反応性ガス、スパッタガスの供給を終え、いったん反応容器5108内をたとえば1×10-4Pa以下の圧力まで排気し、ゲートバルブ5101を開く。

ここで、アクチュエータ5203を操作し、シャフト5207を伸ばしでチャッキング機構5208により基体122を保持した後、再びシャフト5207を縮め、基体122が投入炉5200内に収納されたところで、ゲートバルブ5101を閉じる。

ゲートバルブ5101が閉じたことを確認した後、バルブ5204を開き、真空容器5201内をベントし、扉5202を開いて、基体122を取り出し、電子写真用感光体の形成を終える。

なお、上記の電子写真用感光体の形成手順の例では、図3から図5に示したプラズマCVD法による堆積膜形成装置を用いて形成した電子写真用感光体をいったん大気中に取り出し、図6、図7に示したスパッタリング法による堆積膜形成装置に投入したが、この手順には特に規定は無く、たとえば両装置を結ぶ真空搬送可能な搬送装置を設置し、真空中で電子写真用感光体の移送を行ってもよい。

以下、本発明の実験例および実施例について詳細に説明する。

(実施例1および比較例1)

表面層としてフッ化マグネシウムを用いた図1に示した層構成の電子写真用感光体を、下部電荷注入阻止層と光導電層、すなわち第1領域層、をプラズマCVD法で形成した後、中間層、表面層、すなわち第2領域層、をスパッタリング法で形成した。プラズマCVD法では、図3から図5に示した

装置を用い、スパッタリング法では図６、図７に示した装置を用いて、前述の手順によって形成した。なおスパッタリング法では電源として１３．５６ＭＨｚの周波数を有するＲＦ電源を用いた。

本実施例では、基体として、鏡面加工を施した外径（φ）80mm、長さ358mm、肉厚３mmのアルミニウム製シリンダーを用い、下部電荷注入阻止層および光導電層を表１の条件で、そして中間層および表面層を表２の条件で形成した。ここで、高周波電力として周波数105MHzのＶＨＦ帯を使用した。

本実施例では中間層の形成において、ターゲットとしてシリコン、マグネシウムを用い、中間層形成初期のマグネシウムターゲットに印加する電力を０Ｗ～７００Ｗの範囲で変更することで中間層の光導電層側表面のシリコンとマグネシウムの含有比を調整した。また、中間層形成中はそれぞれのターゲットに印加する電力およびガス流量を調整して表面層側表面で実質的に表面層と同一の組成になるように連続的に変化させた。

（表１）

	第１領域層	
	下部電荷注入阻止層	光導電層
ガス流量 SiH_4 [ml/min (normal)]	１００	１５０
B_2H_6(ppm) （SiH_4に対して）	１０００	１．５
CH_4 [ml/min (normal)]	３００	０
圧力 ［Ｐａ］	１	１
高周波電力［ｗ］	５００	２０００
基体温度［℃］	２１０	２３０
層厚［μｍ］	３	２８

(表２)

	中間層	第２の層領域 表面層
ガス流量 Ａｒ［ml/min (normal)］ H_2［ml/min (normal)］ F_2［ml/min (normal)］	２００ ２０ 変更(０～１５) →１０	２００ ２０ １０
圧力 ［Ｐａ］	０．５	０．５
ＲＦ電力［w］ シリコンターゲット マグネシウムターゲット	５００ → ０ 変更（０～７００）→ ５００	０ ５００
基体温度［℃］	室温	室温
層厚〔μｍ〕	０．３	０．５

なお、表中の「→」は各要素を前後の数値に変化させることを示している。また、中間層および表面層の形成において、Ａｒはスパッタガス供給管 5105 から供給し、他のガスは反応性ガス供給ノズル 5103 から供給している。

また、F_2流量は、マグネシウムターゲットに印加する電力によってＭｇとＦの比が１：２を満足するようにあらかじめ実験で求め、この流量にそって、適宜変化させている。

こうして形成した電子写真用感光体をデジタル複写機(キヤノン(株)社製、iR6000)の改造機に装着する。この複写機はクリーニングローラの部材をマグネットローラからウレタンゴムのスポンジローラに変更し、スポンジローラは感光体に５ｍｍのニップ幅をもって当接され、感光体回転に対して順方向、120%の周速差で回転するように改造されている。

(帯電能)

まず、この複写機に電子写真用感光体を設置し、画像露光(レーザー)を切った上で、帯電器に+6kVの高電圧を印加してコロナ帯電を行う。この際の電子写真用感光体上に発生する表面電位(すなわち暗部帯電電位)を、現像器に相当する位置に表面電位計(TREK社製 Model334)のセンサを設置して測定した。

帯電能は数値が大きいものほど優れている。

(光感度)

上記複写機に電子写真用感光体を設置し、現像器位置での暗部帯電電位が450Vとなるように帯電器に印加する帯電電流を調整する。

この帯電電流を維持したまま、画像露光(レーザー)を照射し、現像器位置での明部表面電位が50Vとなるようにレーザー強度を調整する。このときのレーザー強度をもって光感度とした。

光感度は数値が小さいものほど優れている。

(残留電位)

光感度の項と同様、電子写真用感光体の現像器位置での暗部表面電位が450Vとなるように調整したのち、強露光(たとえば1.2μJ/cm2)のレーザーを照射し、明部表面電位を残留電位とした。

残留電位は数値が小さいものほど優れている。

(ゴースト)

光感度の項と同様に、電子写真用感光体の暗部帯電電位を450Vに設定し、キヤノン製ゴーストテストチャートに反射濃度1.1、直径5mmの黒丸を貼り付けたテストチャートを原稿台の画像端部に設置し、さらにキヤノン製中間調テストチャートを重ね、コピー画像を形成する。ここで得られた中間調画像上に認められるゴーストチャートの直径5mmのゴースト部分と、中間調部分の反射濃度の差を計測した。なお、反射濃度の測定はGretag Macbeth 製 D220-II を用いて計測した。

ゴーストに関するテスト結果は、数値が小さいものほど優れている。

(階調性)

光感度の項と同様に、電子写真用感光体の暗部帯電電位を450Vに設定し、PWM法により256階調のグレートーンを出力してコピー画像を形成した。なお、PWM法はたとえば特開平11-198453号公報等に記載された既知の方法を用いた。

こうして得られた画像を16階調ごとに上記ゴーストの測定方法と同様に反射濃度を測定し、階調と反射濃度の関係を調べた。

こうして得られた階調と反射濃度の関係を図８Ａから図８Ｄに示したグラフと比較し、次のように評価した。

Ａ　図８Ａと同程度か、さらに直線に近い

(非常に良好な階調性を有する)

Ｂ　直線からのずれが図８Ａより大きく、図８Ｂと同程度までの範囲

(Ａに比べ階調性はやや劣るが、画像上での差異は目立たない)

Ｃ　直線からのずれが図８Ｂより大きく、図８Ｃと同程度までの範囲

(Ｂに比べ階調性が劣り画像上で差異が明確だが実用上は問題なし)

Ｄ　直線からのずれが図８Ｃより大きく、図８Ｄと同程度までの範囲

(Ｃに比べさらに階調性が劣り画像表現上問題あり)

Ｅ　直線からのずれが図８Ｄより大きい

(Ｄに比べさらに階調性が劣り、階調表現にはまったく適さない)

なお、図８Ａから図８Ｄの各図において、同一階調内の任意の５点について反射濃度を計測し、その平均値を採用した。この値が、各階調の反射濃度から白紙のコピー用紙の反射濃度を引くことによって得られたもっとも大きい値を１として規格化した値で示めされている。また、以上の評価において、Ａ、すなわち図８Ａの階調が直線であり、階調性が最もよく表現される。

なお、以上の評価は、画像露光用レーザーの発信波長を405nmとし、スポ

ット径は（１）６０μｍ×６０μｍ、（２）４０μｍ×６０μｍ、（３）２３μｍ×３５μ（いずれも主走査スポット径×副走査スポット径）の３種類で行われている。　さらに上記の評価を電子写真用感光体形成直後に行い、さらに同複写機においてキヤノン製テストチャートＮＡ-７を原稿台に置き、30℃、湿度80％ＲＨの環境下で10万枚の画像形成を繰り返す耐久試験を行ったのち、再度評価を行った。

上記の電子写真用感光体の評価に加え、表面層については、表２と同条件で、ガラス基板(コーニング社製　7059　25.4mm×12.7mm　厚さ１mm)上に、表面層単層からなるサンプルを形成した。

このサンプルについて、以下の条件でダイナミック硬度の測定を行った。

(ダイナミック硬度)

島津製作所製ダイナミック硬度計　ＤＵＨ-201にサンプルを設置し、先端半径0.1μｍ以下、稜線角度115度の三角錐ダイヤモンドスタイラスに垂直加重をかけた際の荷重と押し込み深さの関係を

$DH = \alpha \times p/d^2$

(α＝37.8　p＝荷重(gf；1gf＝9.8mN)、d:押し込み深さ(μｍ))に当てはめ、押し込み深さを0.1μｍとして測定した。なお、荷重レートは0.142mN/s(＝0.0145gf/s)とし、サンプル上の任意の５点を計測し平均をとった。

ダイナミック硬度は数値が大きいものほど優れている。

こうして作成した電子写真用感光体について、光導電層の主要な構成元素であるシリコン（シリコン含有比率約１００％（水素を除く））と中間層の光導電層側表面のシリコンの含有比率の差が±３０％以内のものを実施例１、同含有比率の差が３０％を超えるものを比較例１として評価した。

なお、上記の含有比率は、光導電層では、光導電層と同一条件で25.4mm×12.7mm、厚さ１mmのシリコンウェハ上に厚さ１μｍで形成して作成したサンプルを、また、中間層の光導電層側表面については、中間層

の初期の形成条件と同一条件で前述のシリコンウェハ上に厚さ１μｍで一定層を形成して作成したサンプルをそれぞれＳＩＭＳ（ＣＡＭＥＣＡ ims－４ｆ）で分析することによって測定した。

（比較例２）

上記実施例１とまったく同様にして表１の条件で第１領域層を形成した後、中間層を設けないで、表２における第２領域層の形成条件でフッ化マグネシウムからなる表面層を形成した。こうして形成した電子写真用感光体を実施例１および比較例１と同様にして評価した。

実施例１、および比較例１および比較例２の結果を表３に示す。

（表３）

	シリコン含有比率の差	スポット径	帯電能	光感度	残留電位	ゴースト	階調性
実施例１	０％	①(60μm×60μm)	1.00/0.96	1.00/1.02	1.00/0.98	1.00/0.98	A／A
		②(40μm×60μm)	0.98/1.02	0.96/0.98	1.02/0.95	0.96/0.96	A／A
		③(23μm×35μm)	1.06/0.99	1.00/1.02	1.00/1.02	1.03/0.96	A／A
	１６％	①(60μm×60μm)	0.98/0.98	1.03/1.05	1.20/1.20	1.00/1.00	A／A
		②(40μm×60μm)	0.99/0.98	1.02/1.00	1.18/1.20	1.02/0.95	A／A
		③(23μm×35μm)	0.97/0.99	1.05/1.04	1.20/1.18	0.98/0.96	A／A
	２８％	①(60μm×60μm)	1.03/1.05	1.01/1.02	1.15/1.15	0.98/1.02	A／A
		②(40μm×60μm)	1.02/1.02	0.98/0.96	1.16/1.18	0.98/1.00	A／A
		③(23μm×35μm)	1.02/1.04	1.03/1.01	1.18/1.22	1.02/1.03	A／B
比較例１	３４％	①(60μm×60μm)	1.03/1.02	1.12/1.22	1.60/1.81	1.13/1.19	A／A
		②(40μm×60μm)	1.02/1.03	1.12/1.20	1.68/1.90	1.18/1.26	B／C
		③(23μm×32μm)	1.03/1.08	1.12/1.15	1.65/1.89	1.31/1.36	B／C
	４４％	①(60μm×60μm)	0.98/1.01	1.16/1.19	1.80/2.15	1.18/1.25	A／A
		②(40μm×60μm)	1.03/1.05	1.15/1.19	1.83/2.09	1.25/1.49	B／C
		③(23μm×32μm)	0.98/0.96	1.16/1.19	1.80/2.18	1.32/1.57	B／C
比較例２	１００％（中間層なし）	①(60μm×60μm)	1.02/1.03	1.13/1.17	2.13/2.43	1.20/1.27	A／A
		②(40μm×60μm)	1.02/1.05	1.15/1.18	2.10/2.45	1.28/1.58	B／C
		③(23μm×32μm)	1.05/1.02	1.16/1.20	2.10/2.49	1.38/1.78	B／C

耐久前／耐久後

表３において、帯電能、光感度、残留電位、ゴーストの結果は、それぞれ実施例１におけるシリコン含有比率の差が０％での耐久前の値を1.00とした相対評価で示されている。

ここで、光感度は、1.20以下であれば、電子写真用感光体として実用上問題の無い特性が得られ、さらに、1.10以下であれば幅広い使用条件において非常に良好な特性を示すといえる。

また、残留電位は3.00以下であれば、実用上問題なく、さらに1.50以下であれば幅広い使用条件において非常に良好な特性を示すといえる。

ゴーストについては、2.00以下であれば実用上問題なく、さらに1.20以下であれば、ほとんどの場合画像上で認識されない非常に良好な特性を示すといえる。

以上表３の結果から、本発明の電子写真用感光体では、いずれの特性についても非常に良好な結果が得られることがわかる。一方、光導電層の主要な構成元素であるシリコンの含有比率と、中間層の光導電層側表面におけるシリコンの含有比率の差が大きくなると、次第に光感度、残留電位、ゴースト、階調性に悪化が見られ、耐久試験によってさらに特性の悪化が進行する傾向が見られた。さらに階調性、ゴーストについては、画像露光用レーザーのスポット径が小さくなるにしたがってより顕著に悪化する傾向が見られた。これは階調性の悪化がゴーストをさらに目立ちやすくする作用があるためと思われる。

また、表３の各シリコン含有比率におけるスポット径③（23μm×32μm）に係る帯電能、光感度、残留電位、ゴーストの結果をそれぞれ図９、図１０、図１１、図１２に示した。光導電層の主要な構成元素であるシリコンの含有比率と、中間層の光導電層側表面におけるシリコンの含有比率の差を小さくすることで界面にかかわる電子写真特性の悪化を防止することができ、また、その閾値は図９、図１０、図１１、図１２の結果より±３０％であると推測

される。

なお、本実施例および比較例で使用したフッ化マグネシウムの表面層のダイナミック硬度を測定した結果は9.83ｋＮ／ｍｍ^2（＝1003ｋｇｆ／ｍｍ^2）であり、表面層として十分な硬度を有するものであった。

（実施例２および比較例３）

表面層としてフッ化マグネシウムを用い、図１３に示した層構成の電子写真用感光体を形成した。図１３において、電子写真用感光体20は、導電性の基体11上に下部電荷注入阻止層12、光導電層13、上部電荷注入阻止層12a、中間層25、表面層26を順次形成し、下部電荷注入阻止層12、光導電層13、上部電荷注入阻止層12aより第１領域層を構成し、表面層15より第２領域層を構成している。

この電子写真用感光体において、下部電荷注入阻止層12と光導電層13と上部電荷注入阻止層12a、すなわち第１領域層をプラズマＣＶＤ法で形成した後、中間層および表面層、すなわち第２領域層をスパッタリング法で形成した。プラズマＣＶＤ法では、図３から図５に示した装置を用い、スパッタリング法では図６、図７に示した装置を用いて、それぞれ表４、表５に示した条件で形成した。ここで、表４中の高周波電力として周波数105MHzのＶＨＦ帯を使用した。

本実施例では中間層は、ターゲットとしてシリコン、マグネシウムを用い、中間層形成初期のマグネシウムターゲットに印加する電力を０Ｗ～５００Ｗの範囲で変更すると同時にCH_4流量を変化させることで中間層の光導電層側表面のシリコンと炭素およびマグネシウムの含有比率を変化させた。また、中間層形成中は、それぞれのターゲットに印加する電力およびガス流量を調整して表面層側表面で実質的に表面層と同一の組成になるように連続的に変化させた。

また、F_2流量は、マグネシウムターゲットに印加する電力によってＭｇ

とＦの比が１：２を満足するようにあらかじめ実験で求め、この流量に沿って適宜変化させている。また、CH_4流量においても、シリコンターゲットに印加する電力によって、ＳｉとＣの含有比が上部電荷阻止層の含有比率と実質的に一致する流量をあらかじめ実験で求め、この流量に沿って変化させている。

（表４）

	第１領域層		
	下部電荷注入阻止層	光導電層	上部電荷注入阻止層
ガス流量			
SiH_4	２５０	３００	２００
[ml/min (normal)]			
B_2H_6(ppm)	３０００	２	０
（SiH_4に対して）			
CH_4 [ml/min (normal)]	３００	０	４５０
H_2 [ml/min (normal)]	１５０	３００	１００
圧力 ［Ｐａ］	１．５	１	１
高周波電力［w］	５００	２０００	８００
基体温度［℃］	２１０	２３０	２３０
層厚［μｍ］	３	２８	２

（表５）

	中間層	第２領域層 表面層
ガス流量 Ａｒ［ml/min (normal)］ H_2［ml/min (normal)］ F_2［ml/min (normal)］ CH_4［ml/min (normal)］	 ３００ ２０ 変更→２５ 変更→０	 ３００ ２０ ２５ ０
圧力［Ｐａ］	０．５	０．５
ＲＦ電力［w］ シリコンターゲット マグネシウムターゲット	 ５００→０ 変更→５００	 ０ ５００
基体温度［℃］	室温	室温
層厚〔μｍ〕	０．５	０．５

こうして作成した電子写真用感光体を、実施例１と同様にして評価した。実施例２は、光導電層の主要な構成元素であるＳｉとＣの含有比の合計（ＳｉとＣの含有比の合計約１００％（水素を除く））と中間層の光導電層側表面のＳｉとＣの含有比の合計の差が±３０％以内の例であり、そして比較例３は、同含有比率の差が３０％を超える例である。なお、含有比の測定は実施例１および比較例１の場合と同様の手法で行っている。

（比較例４）

上記実施例２とまったく同様にして表４の条件で第一の層領域を形成した後、中間層を設けないで、表５に示す第２領域層の形成条件でフッ化マグネシウムからなる表面層を形成した。

こうして形成した電子写真用感光体を画像露光用レーザーの発信波長を６６０ｎｍ、スポット径を６０μｍ×６０μｍとし、実施例１および比較例１と同様にして評価した。

実施例２および比較例３、比較例４の結果を表６に示す。

（表６）

	Ｓｉ＋Ｃ含有比率の差	帯電能	光感度	残留電位	ゴースト	階調性
実施例２	０％（68%）	1.00/0.96	1.00/1.02	1.00/0.98	1.00/0.98	Ａ／Ａ
	２１％（67%）	0.96/0.98	1.06/1.06	1.00/1.00	1.05/1.04	Ａ／Ａ
	２９％（67%）	1.03/1.03	1.06/1.09	1.28/1.31	1.09/1.08	Ａ／Ａ
比較例３	３２％（66%）	0.98/1.03	1.09/1.13	1.60/1.85	1.12/1.19	Ａ／Ａ
	４２％（68%）	0.98/0.97	1.12/1.16	1.80/2.13	1.18/1.23	Ａ／Ａ
比較例４	１００％（中間層なし）	1.03/1.03	1.16/1.18	2.10/2.41	1.21/1.26	Ａ／Ａ

耐久前／耐久後

表６において、各項目の数値は、実施例１における耐久前の値を１とした相対比較で示されている。表６の実施例２および比較例３の「Ｓｉ+Ｃ含有比率の差」の項目の括弧内の数値は各電子写真用感光体における中間層の上部電荷注入阻止層側表面のＳｉとＣの含有量中のＳｉの含有比（Ｓｉ／Ｓｉ+Ｃ）を表している。なお、上部電荷注入阻止層のＳｉおよびＣの含有量中のＳｉの含有比は６７％であり、いずれの電子写真用感光体でも誤差を考えると実質的に同じＳｉ含有比を有するといえる。

表６の結果からＳｉとＣの含有比率の合計の差が３０％以内の本発明の電子写真用感光体ではいずれの特性も非常に良好な結果が得られた。

また、ＳｉとＣの含有比率の合計の差が３０％を超えると感度、残留電位、ゴーストに係る特性が悪化し、さらに耐久試験によってそれらの特性の悪化が促進される傾向が見られた。

なお、本実施例２および比較例３、４では上部電荷注入阻止層としてａ－ＳｉＣを用いた。したがって、評価において６６０ｎｍの画像露光用レーザーを用いたため、スポット径は６０μｍ×６０μｍよりも小さく絞り込むことが困難であったので、階調性では特に変化は見られなかったが、実施例１および比較例１、２の場合と同様、画像露光用レーザーのスポット径を小さくできれば、比較例３および比較例４の電子写真用感光体では階調性の悪化が現れるものと予想される。

（実施例３および比較例５）

実施例２および比較例３と同様にして、図１３に示した層構成の電子写真用感光体の第１領域層をプラズマＣＶＤ法で作成したのち、表７の条件で中間層および第２領域層をスパッタリング法で形成した。

本実施例および比較例では、中間層の上部電荷注入阻止層側の表面ではＭｇおよびＦを含まず、流量を変える事でＳｉとＣの比を変化させた。なお、中間層形成中は、中間層の表面層側表面の元素の含有比率が実質的に表面層の含有比率と一致するようにガス流量およびシリコンターゲット、マグネシウムターゲットに印加する電力を連続的に変化させた。

なお、CH_4流量は、シリコンターゲットに印加する電力によって、ＳｉとＣの含有比が中間層形成初期の含有比と実質的に一致するようにあらかじめ実験で求め、この流量に沿って変化させている。

（表７）

	中間層	第２領域層 表面層
ガス流量 Ａｒ［ml/min (normal)］ H_2［ml/min (normal)］ F_2［ml/min (normal)］ CH_4［ml/min (normal)］	 ３００ ２０ 変更→２５ 変更→０	 ３００ ２０ ２５ ０
圧力［Ｐａ］	０．５	０．５
ＲＦ電力［w］ シリコンターゲット マグネシウムターゲット	 ５００→０ ０→５００	 ０ ５００
基体温度［℃］	室温	室温
層厚〔μｍ〕	０．５	０．５

こうして作成した電子写真用感光体を、実施例１および比較例１と同様にして評価した。実施例３は、光導電層の主要な構成元素であるＳｉとＣの含有比率（ＳｉとＣの含有比率の合計は約１００％（水素を除く））と中間層の光導電層側表面のＳｉとＣの含有比率の差が±３０％以内の例であり、比較例５は、同含有比の差が±３０％を超える例である。なお、含有比の測定は実施例１および比較例１の場合と同様の手法で行っている。

こうして形成した電子写真用感光体を画像露光用レーザーの発信波長を６６０ｎｍ、スポット径を６０μｍ×６０μｍとし、実施例１および比較例１と同様にして評価した。

以上、実施例３および比較例５の結果を表８に示す。

（表８）

	Ｓｉの含有比率の差	帯電能	光感度	残留電位	ゴースト	階調性
比較例５	－６７％（０％）	0.98/1.02	1.16/1.20	2.10/2.49	1.38/1.78	Ａ／Ａ
	－３５％（３２％）	1.05/1.02	1.08/1.12	1.60/1.80	1.28/1.38	Ａ／Ａ
実施例３	－２６％（４１％）	1.06/1.02	1.06/1.07	1.32/1.36	1.12/0.15	Ａ／Ａ
	０％（６７％）	0.99/0.96	0.98/0.96	1.03/1.00	0.98/1.03	Ａ／Ａ
	２８％（９５％）	1.03/1.06	1.04/1.06	1.26/1.33	1.13/1.28	Ａ／Ａ
比較例５	３３％（１００％）	1.05/1.02	1.10/1.13	1.65/1.83	1.18/1.28	Ａ／Ａ

耐久前／耐久後

なお、表８において、各項目の値は実施例１における耐久前の値を１とした相対評価で示されている。また、表８における帯電能、光感度、残留電位、ゴーストの結果をぞれぞれ、図１４、図１５、図１６、図１７に示した。

表８の結果から、Ｓｉの含有比の差が小さい場合はのいずれの特性も非常に良好な結果が得られた。一方でＳｉの含有比の差が大きくなると光感度、残留電位、ゴーストの項目で特性の悪化が見られた。

また、図１４～１７の結果よりその閾値は±３０％と推定できる。

なお、表８の結果において、階調性には差が現れなかったが、実施例２および比較例３、４の場合と同様、画像露光用レーザーのスポット径が小さくできれば、比較例５の電子写真用感光体では、階調性の悪化が見られるものと予想される。

実施例２、３および比較例３～５の結果より、上部電荷注入阻止層が複数の元素より成り立っている場合には、中間層の上部電荷注入阻止層側の表面の元素の含有比率を、主要な元素の含有比率の合計の差が±３０％以内とな

るようにするとともに、各々の元素の含有比率が±３０％以内となるように、調整することで本発明の効果を得られることがわかる。

（実施例４）

図６、図７の装置に、マグネシウムにかえてランタンのターゲットを設置し、表面層をフッ化ランタンとした以外は、実施例１とまったく同様にして電子写真用感光体を作成した。

中間層および表面層の形成条件を表９に示す。

（表９）

	第２領域層	
	中間層	表面層
ガス流量 Ａｒ［ml/min (normal)］ H_2［ml/min (normal)］ F_2［ml/min (normal)］	 ２００ １５ ０ → ２５	 ２００ １５ ２５
圧力［Ｐａ］	０．５	０．５
ＲＦ電力［w］ シリコンターゲット ランタンターゲット	 ５００ → ０ ０ → ５００	 ０ ５００
基体温度［℃］	室温	室温
層厚〔μｍ］	０．３	０．５

なお、中間層、表面層の形成において、Ａｒはスパッタガス供給管5105から供給し、他のガスは反応性ガス供給ノズル5103から供給している。こうして形成した電子写真用感光体およびサンプルを用いて、実施例１と同様にして評価した。

（実施例５）

図６、図７の装置に、マグネシウムにかえてバリウムのターゲットを設置

し、表面層をフッ化バリウムをとした以外は、実施例１とまったく同様に電子写真用感光体を作成した。

中間層および表面層の形成条件を表１０に示す。

（表１０）

	中間層	第２領域層 表面層
ガス流量 Ａｒ［ml/min (normal)］ H_2［ml/min (normal)］ F_2［ml/min (normal)］	 ３００ ６０ ０ → ２５	 ３００ ６０ ２５
圧力［Ｐａ］	０．５	０．５
ＲＦ電力［w］ シリコンターゲット バリウムターゲット	 ５００ → ０ ０ → ８００	 ０ ８００
基体温度［℃］	室温	室温
層厚〔μｍ〕	０．３	０．５

なお、中間層、表面層の形成において、すべてのガスは反応性ガス供給ノズル5103から供給している。

こうして形成した電子写真用感光体およびサンプルを、実施例１と同様にして評価した。

（比較例６）

図３から図５に示したプラズマＣＶＤ法による堆積膜形成装置を用いて、表１１の条件で、表面層にa-ＳｉＣを用いた電子写真用感光体を形成した。

なお、光導電層と表面層の間に組成を連続的に変化させる変化層を形成した。

（表１１）

	下部電荷注入阻止層	光導電層	変化層	表面層
ガス流量 ＳｉＨ４［ml/min (normal)］	１００	１５０	１５０→３０	３０
Ｂ２Ｈ６(ppm) （ＳｉＨ４に対して）	１０００	１．５	１．５→０	０
ＣＨ４［ml/min (normal)］	３００	０	０→１５０	１５０
圧力［Ｐａ］	１	１	０．８	０．８
高周波電力［w］	５００	２０００	８００	８００
基体温度［℃］	２１０	２３０	２００	２００
層厚［μｍ］	３	２８	０．３	０．５

こうして形成した電子写真用感光体とサンプルを実施例１と同様にして評価した。

以上、実施例３から５および比較例６の結果を表１２に示す。

（表１２）

	帯電能	光感度	残留電位	ゴースト	階調性	ダイナミック硬度	
						kN/mm^2	(kg/mm^2)
実施例３	0.98／0.98	0.96／0.95	1.00／1.03	0.97／0.96	A／A	9.61	(980)
実施例４	0.95／0.98	0.95／0.98	0.96／0.98	1.06／1.08	A／A	9.64	(983)
実施例５	1.09／1.10	0.99／0.95	1.00／1.00	0.95／0.93	A／A	7.83	(798)
比較例６	0.97	—	28	—	—	7.06	(720)

耐久前／耐久後

表１２中で、帯電能、光感度、残留電位、ゴーストはそれぞれ実施例１の耐久前の値を１とした相対評価で示されている。実施例１はいずれの項目も良好な結果であったが、比較例１の電子写真用感光体では、画像露光波長が405nmである場合、表面層の光吸収のため、光感度の測定が不能であり、また、評価可能な画像を得ることができなかった。また、比較例１の電子写真用感光体については、適正な画像が得られなかったため、耐久試験を行わず、耐久前の数値のみ表記している。

表１２の結果から、本発明によって、表面に金属フッ化物を用いた電子写真用感光体は405nmの短波長の露光に対しても、耐久前、耐久後ともに良好な電位特性と階調性を示すことがわかった。また、ダイナミック硬度に関しても、a-ＳｉＣよりも優れた結果が得られた。

なお、表１２における耐久前と耐久後の帯電能、光感度、残留電位、ゴーストの値の変化はそれぞれ許容し得るばらつきの範囲内である。

（実施例６）

表面層として窒化珪素を用いた、図１に示した層構成の電子写真用感光体を形成したが、このとき、下部電荷注入阻止層および光導電層をプラズマＣ

ＶＤ法で形成した後、中間層および表面層をスパッタリング法で形成した。プラズマＣＶＤ法では、図３から図５に示した装置を用い、スパッタリング法では図６、図７に示した装置を用いて、実施例１と同様の手順でそれぞれの層を形成した。

下部電荷注入阻止層および光導電層は表１３の条件で、中間層および表面層は表１４の条件で形成した。ここで、表１３中の高周波電力としては、周波数105MHzのＶＨＦ帯を使用した。

なお、中間層は、ターゲットとしてシリコンを用い、窒素(N_2)の流量を変化させることにより、変化層として形成した。

（表１３）

	第１領域層	
	下部電荷注入阻止層	光導電層
ガス流量 SiH_4 [ml/min (normal)]	２５０	３００
B_2H_6(ppm)（SiH_4に対して）	３０００	２
H_2 [ml/min (normal)]	１５０	３００
圧力 [Pa]	１．５	１
高周波電力 [w]	５００	２０００
基体温度 [℃]	２１０	２３０
層厚 [μm]	３	２８

(表１４)

	中間層	第２領域層 表面層
ガス流量 Ａｒ［ml/min (normal)］ H_2［ml/min (normal)］ N_2［ml/min (normal)］	 ３００ ２０ ０ → ３００	 ３００ ２０ ３００
圧力 ［Ｐａ］	０．５	０．５
ＲＦ電力［w］ シリコンターゲット	 ５００	 ５００
基体温度［℃］	室温	室温
層厚〔μｍ〕	０．３	０．５

なお、中間層および表面層の形成において、Arはスパッタガス供給管5105から供給し、他のガスは反応性ガス供給ノズル5103から供給している。

また、表面層に関しては、ガラス基板上に表11の条件でサンプルを形成した。

こうして形成した電子写真用感光体とサンプルを実施例１と同様にして評価した。なお、画像露光用レーザーの発信波長は405nm、スポット径は30μｍ×40μｍとした。

(実施例７)

図３から図５に示したプラズマＣＶＤ法による堆積膜の形成装置を用いて、表１５の条件で、窒化珪素を表面層とする電子写真用感光体を、プラズマＣＶＤ法のみで形成した。

（表１５）

	下部電荷注入阻止層	光導電層	変化層	表面層
ガス流量 ＳｉＨ４ [ml/min (normal)]	２５０	３００	３００→３０	３０
Ｂ２Ｈ６(ppm) （ＳｉＨ４に対して）	３０００	２	２→０	０
N_2 [ml/min (normal)]	１５０	０	０→４５０	４５０
圧力 [Ｐａ]	１．５	１	１→２．５	２．５
高周波電力 [ｗ]	５００	２０００	２０００	２０００
基体温度 [℃]	２１０	２３０	２３０ →２００	２００
層厚 [μｍ]	３	２８	０．３	０．５

ここで表１５中の高周波電力は周波数105MHzのＶＨＦ帯を使用した。

また、実施例１の場合と同様に、ガラス基板上に表１５の条件で表面層のサンプルを形成した。

こうして形成した電子写真用感光体とサンプルを実施例１と同様にして評価した。

上記実施例６および実施例７についての評価結果を表１６に示す。

（表１６）

	帯電能	光感度	残留電位	ゴースト	階調性	ダイナミック硬度 (kg/mm²)	
						kN/mm²	(kg/mm²)
実施例６	1.03／0.99	0.98／0.98	0.96／0.96	1.03／1.03	A／A	10.08	(1028)
実施例７	0.98／0.95	1.45／1.46	1.36／1.38	1.16／1.15	B／B	9.70	(989)

耐久前／耐久後

表１６において、帯電能、光感度、残留電位、ゴーストはそれぞれ、実施例１における耐久前の値を１とした相対評価で示されている。

表１６の結果から、実施例６の電子写真用感光体はいずれの特性においても非常に良好な特性を示した。一方、実施例７の電子写真用感光体では、プラズマＣＶＤ法で窒化珪素を形成したことによる特性ムラの影響から光感度、残留電位、ゴースト、階調性の各項目で若干の特性の悪化が見られた。しかしながら、いずれも本実施例における評価条件では、画像に明確な差異が現れない範囲であった。

なお、上記サンプルを用いて測定されたダイナミック硬度の値は実施例６および実施例７ともに良好であり、両者の差は許容し得るばらつきの範囲内と判断できるものであった。

以上のように、窒化珪素の表面層は、プラズマＣＶＤ法を用いて形成しても、短波長の画像露光に対して良好な特性をもつが、電子写真用感光体の全域を考慮すると、ムラが発生しやすいことがわかった。一方、スパッタリング法では、電子写真用感光体全域に渡って均一な特性をもつ窒化珪素の表面層が形成された。

このように、表面層の材質によって、その特性を十分に生かすためには、材質に合わせた堆積膜の形成方法を選択することがより望ましいといえる。

（実施例８）

表面層として、フッ化マグネシウムを用いた、図１に示した層構成の電子写真用感光体を形成したが、このとき、、下部電荷注入阻止層および光導電層をプラズマＣＶＤ法で形成した後、中間層および表面層をスパッタリング法で形成した。プラズマＣＶＤ法では、図３から図５に示した装置を用い、スパッタリング法では図６、図７に示した装置を用いて、実施例１と同様の手順で電子写真用感光体を形成した。

下部電荷注入阻止層および光導電層は表１７の条件で、中間層および表面層は表１８の条件で形成した。ここで、表１７中の高周波電力としては、周波数105MHzのＶＨＦ帯を使用した。

なお、中間層の組成は、ターゲットとしてシリコン、マグネシウムを用い、それぞれのターゲットに印加する電力を調整して、連続的に変化されているが、中間層の光導電層側に組成が一定となる層領域を設けた。

（表１７）

	第１領域層	
	下部電荷注入阻止層	光導電層
ガス流量 SiH_4 [ml/min (normal)]	２５０	３００
B_2H_6(ppm) （SiH_4に対して）	３０００	２
CH_4 [ml/min (normal)]	３００	０
H_2 [ml/min (normal)]	１５０	３００
圧力 [Pa]	１．５	１
高周波電力 [w]	５００	２０００
基体温度 [℃]	２１０	２３０
層厚 [μm]	３	２８

（表１８）

	中間層		第２領域層
	一定領域	変化領域	表面層
ガス流量 Ａｒ［ml/min(normal)］ H_2［ml/min(normal)］ F_2［ml/min(normal)］	 ３００ ２０ ０	 ３００ ２０ ０ → １０	 ３００ ２０ １０
圧力［Ｐａ］	０．５	０．５	０．５
ＲＦ電力［w］ シリコンターゲット マグネシウムターゲット	 ５００ ０	 ５００→０ ０→５００	 ０ ５００
基体温度［℃］	室温	室温	室温
層厚〔μｍ〕	０．３	０．５	０．５

なお中間層、表面層の形成において、Ａｒはスパッタガス供給管5105から供給し、他のガスは反応性ガス供給ノズル5103から供給した。また、実施例１の場合と同様に、ガラス基板上に表１８の条件で表面層のサンプルを形成した。

（実施例９）

表面層として、フッ化マグネシウムを用いた、図１に示した層構成の電子写真用感光体形成したが、このとき、下部電荷注入阻止層および光導電層をプラズマＣＶＤ法で形成した後、中間層および表面層をスパッタリング法で形成した。プラズマＣＶＤ法では、図３から図５に示した装置を用い、スパッタリング法では図６、図７に示した装置を用いて、実施例１と同様の手順でそれぞれの層を形成した。

下部電荷注入阻止層および光導電層は表１９の条件で、中間層および表面層に関しては表２０の条件で形成した。ここで、表１９中の高周波電力としては、周波数105MHzのＶＨＦ帯を使用した。

本実施例では、中間層はシリコンのターゲットを用いず、ＳiH4ガスを供給し、マグネシウムターゲットに電力を印加することでプラズマを生起し、実質的にラズマＣＶＤ法とスパッタリング法を併用することで組成を変化させた。

（表１９）

	第１領域層	
	下部電荷注入阻止層	光導電層
ガス流量 SiH_4 [ml/min (normal)]	３００	３００
B_2H_6 (ppm) （SiH_4に対して）	１０００	２
H_2 [ml/min (normal)]	１５０	３００
圧力 [Pa]	１．５	１
高周波電力 [w]	５００	１２００
基体温度 [℃]	２１０	２３０
層厚 [μm]	３	２８

(表２０)

	中間層	第２領域層 表面層
ガス流量		
Ａｒ［ml/min (normal)］	３００	３００
H_2［ml/min (normal)］	２０	２０
SiH_4［ml/min (normal)］	２００ → ０	
F_2［ml/min (normal)］	０ → ３０	３０
圧力［Ｐａ］	０．５	０．５
ＤＣ電力［w］ マグネシウムターゲット	１００→８００	５００
基体温度［℃］	室温	室温
層厚〔μｍ〕	０．３	０．５

なお中間層、表面層の形成において、Arはスパッタガス供給管5105から供給し、他のガスは反応性ガス供給ノズル5103から供給している。また、実施例１の場合と同様に、ガラス基板上に表２０の条件で表面層のサンプルを形成した。

以上、実施例８と実施例９において、画像露光用レーザーの発信波長は405nm、スポット径は23μｍ×32μｍ(主走査スポット径×副走査スポット径)とした。

以上、実施例８から実施例９の結果を表２１に示す。

（表２１）

	帯電能	光感度	残留電位	ゴースト	階調性	ダイナミック硬度	
						kN/mm^2	(kg/mm^2)
実施例８	0.95／0.98	1／1.04	0.99／1.04	0.95／0.96	A／A	9.61	(980)
実施例９	0.96／0.96	0.99／0.95	1.06／1.03	0.96／0.98	A／A	9.77	(996)

耐久前／耐久後

表２１中の帯電能、光感度、残留電位、ゴーストはそれぞれ、実施例１における耐久前の値を１とした相対評価で示めされている。

表２１から明らかなように、実施例８と実施例９の電子写真用感光体はいずれの項目についても良好な結果を示した。

この出願は２００４年３月１６日に出願された日本国特許出願番号第２００４－０７４４１３号、２００５年３月１６日に出願された日本国特許出願番号第２００５－０７４５７０号からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

請求の範囲

1．導電性の基体上に、アモルファスシリコンを主成分としてなる光導電層を含む第１領域層と、表面層を含む第２領域層とを順次形成することを含む電子写真用感光体の形成方法であって、第１領域層と第２領域層とは互いに異なる堆積膜の形成方法で形成されるとともに、第１領域層と第２領域層との間に中間層を設け、この中間層の組成を、第１領域層側表面の組成が、第１領域層の中間層側表面と概略同組成となり、第２領域層側表面の組成が、第２領域層の中間層側表面と概略同組成となるように、連続的に変化させることを特徴とする電子写真用感光体の形成方法。

2．前記第１領域層がプラズマＣＶＤ法で形成され、前記第２領域層がスパッタリング法により形成されることを特徴とする請求項１に記載の電子写真用感光体の形成方法。

3．導電性の基体上に、アモルファスシリコンを主成分としてなる光導電層を含む第１領域層と、表面層を含む第２領域層とを順次形成してなる電子写真用感光体であって、前記表面層が金属フッ化物または窒化珪素のいずれかを主成分とする材料から形成され、第１領域層と第２領域層との間に中間層が設けられ、この中間層の組成が、第１領域層側表面の組成を、第１領域層の中間層側表面と概略同組成にし、第２領域層側表面の組成を、第２領域層の中間層側表面と概略同組成にするように、連続的に変化されていることを特徴とする電子写真用感光体。

4．前記第１領域層がプラズマＣＶＤ法により形成され、前記第２領域層がスパッタリング法で形成されていることを特徴とする請求項３に記載の電子写真用感光体。

5．前記金属フッ化物が、フッ化マグネシウム、フッ化ランタンまたはフッ化バリウムのいずれかであることを特徴とする請求項３または請求項４に記載の電子写真用感光体。

6． スポット径が40μm以下の画像露光用光ビームにより潜像を形成する電子写真装置において使用されることを特徴とする請求項3から請求項5のいずれか1項に記載の電子写真用感光体。

5

FIG.1

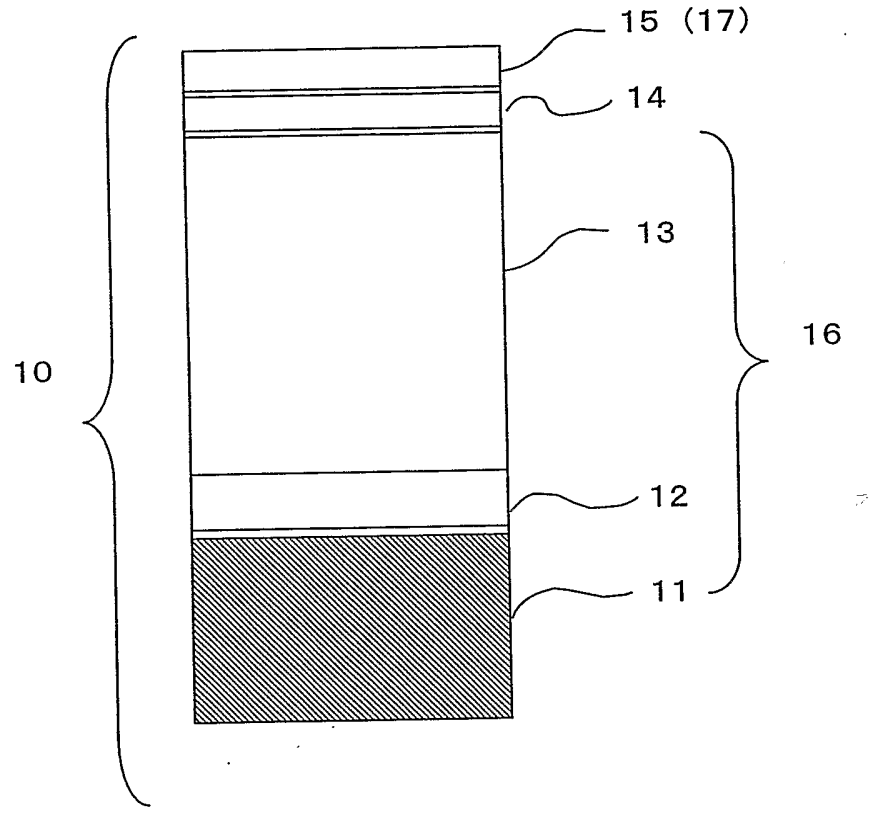


FIG.2

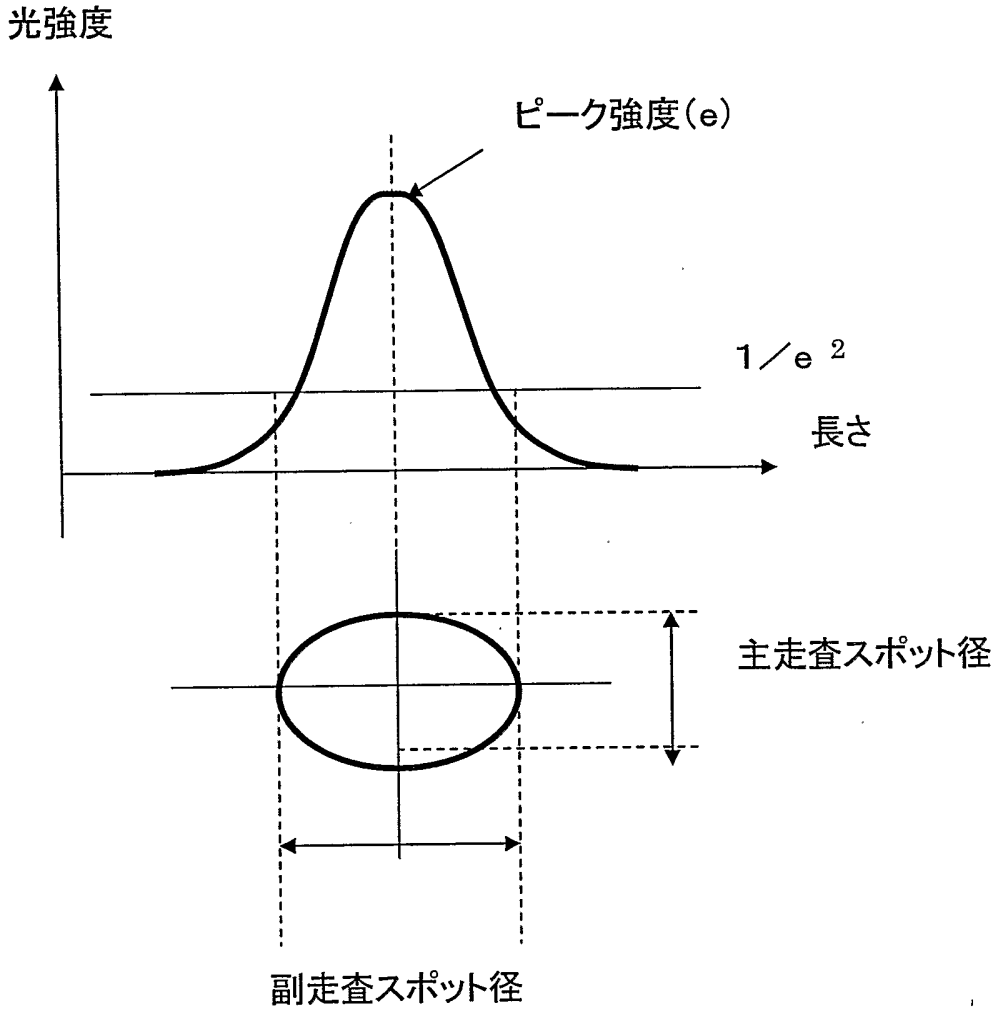


FIG.3

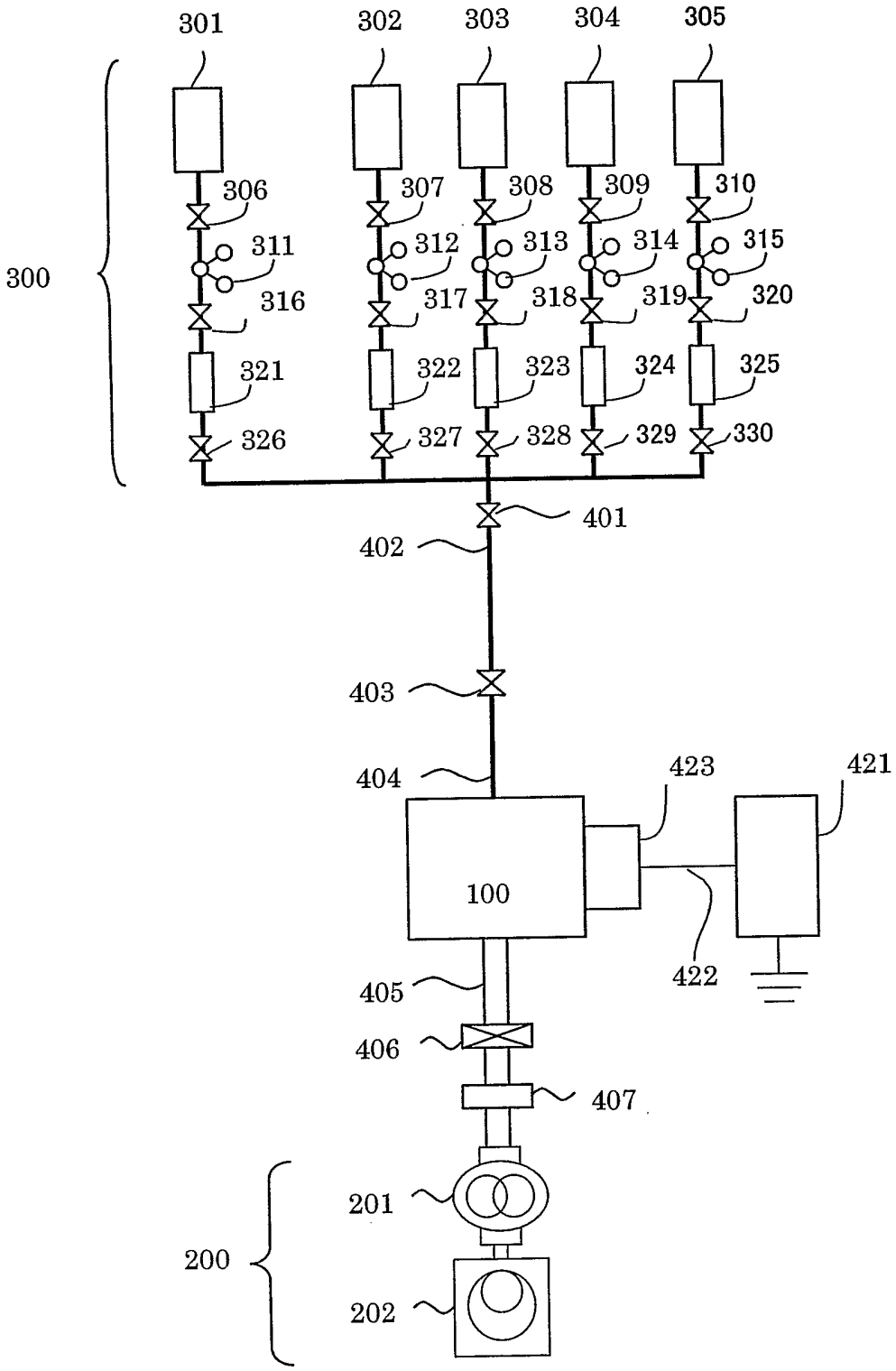

301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
300
401
402
403
404
423
421
100
422
405
406
407
201
200
202

FIG. 4

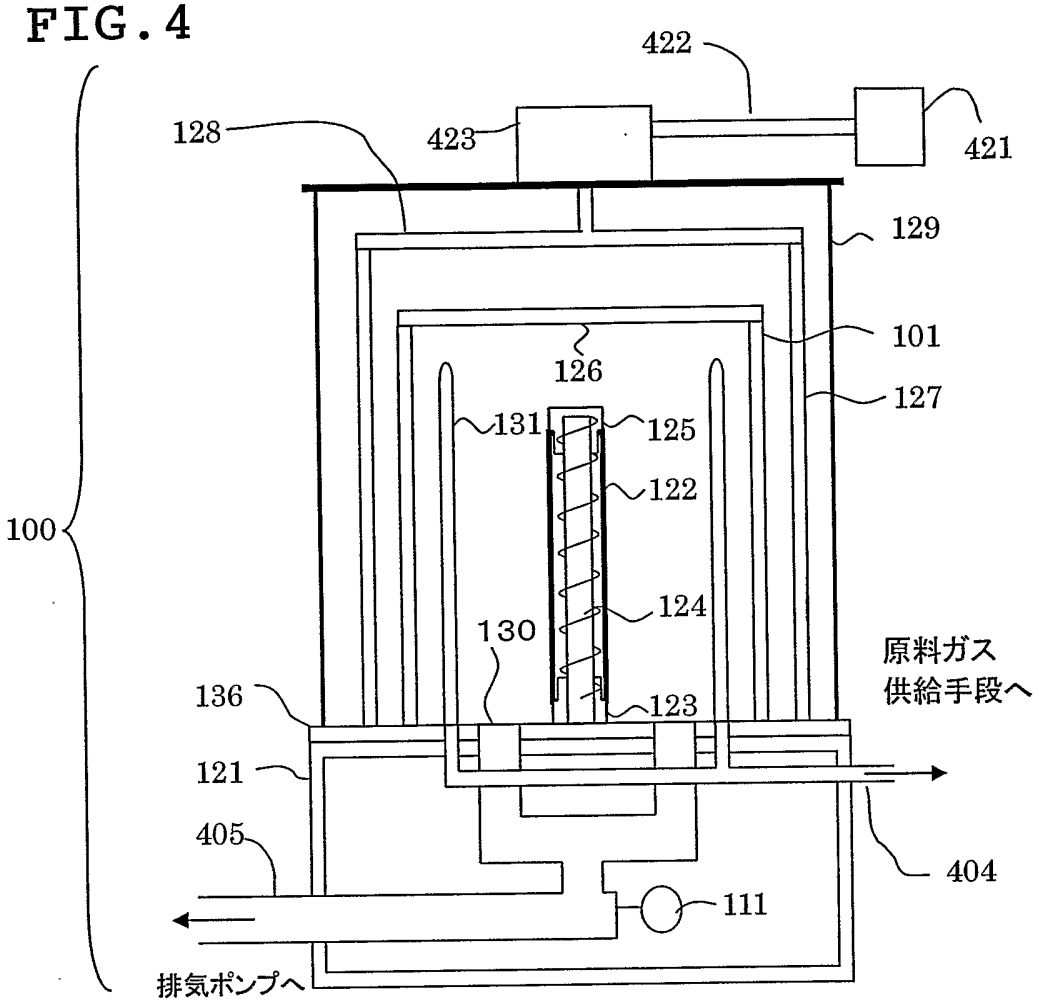

422
128
423
421
129
101
126
127
131
125
122
100
124
130
原料ガス
供給手段へ
136
123
121
405
404
111
排気ポンプへ

FIG. 5

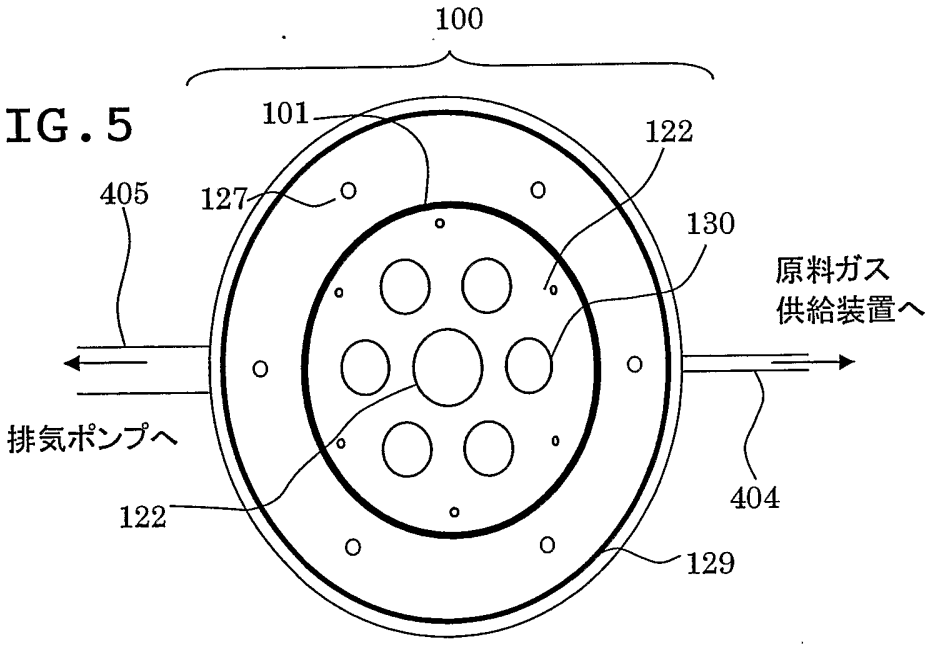

100
101
122
405
127
130
原料ガス
供給装置へ
排気ポンプへ
404
122
129

FIG.6

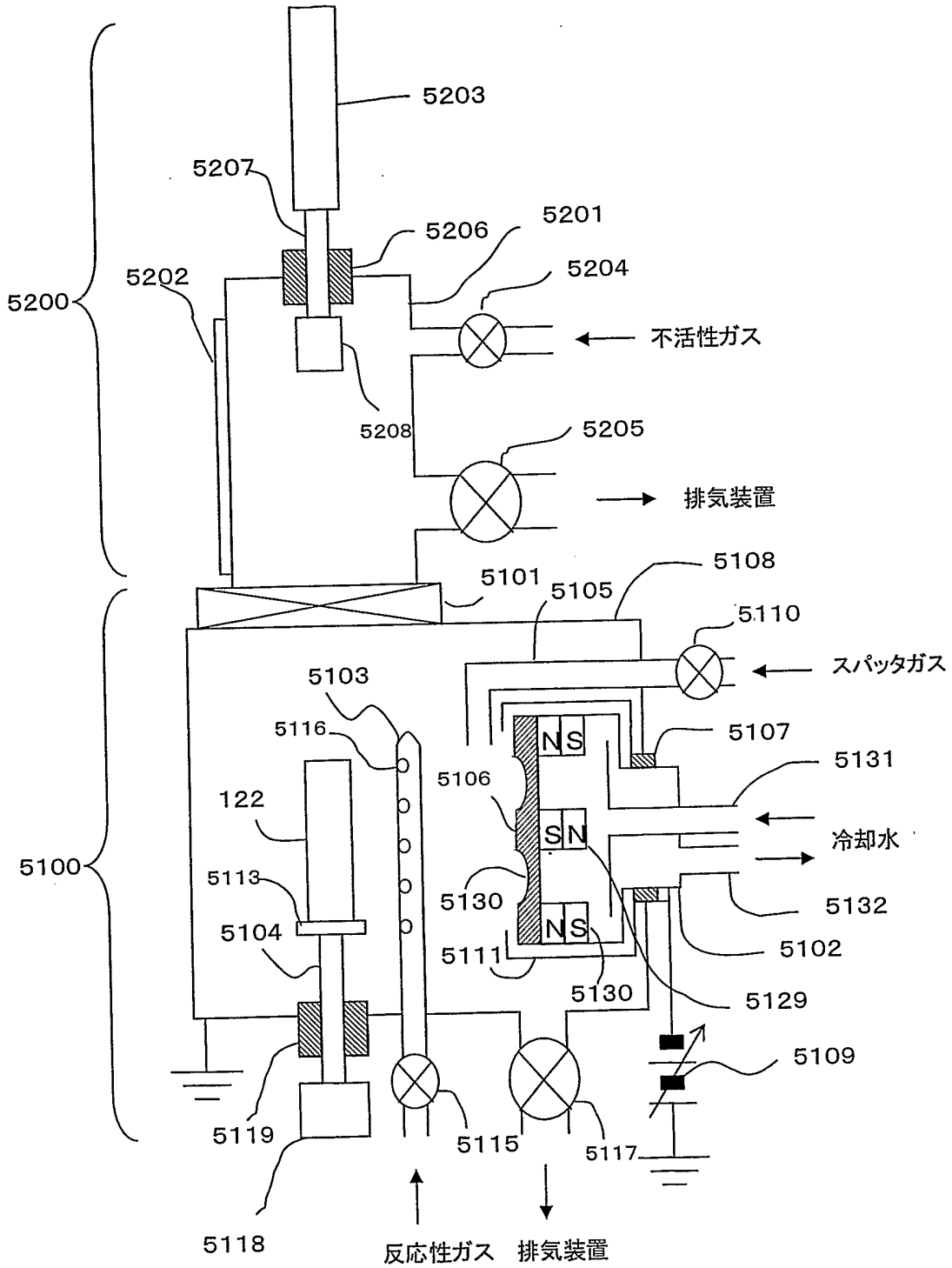

5203
5207
5206
5201
5202
5204
5200
不活性ガス
5208
5205
排気装置
5101
5105
5108
5110
スパッタガス
5103
5116
5107
5131
5106
122
冷却水
5100
5113
5130
5132
5104
5111
5102
5130
5129
5109
5119
5115
5117
5118
反応性ガス
排気装置

FIG.7

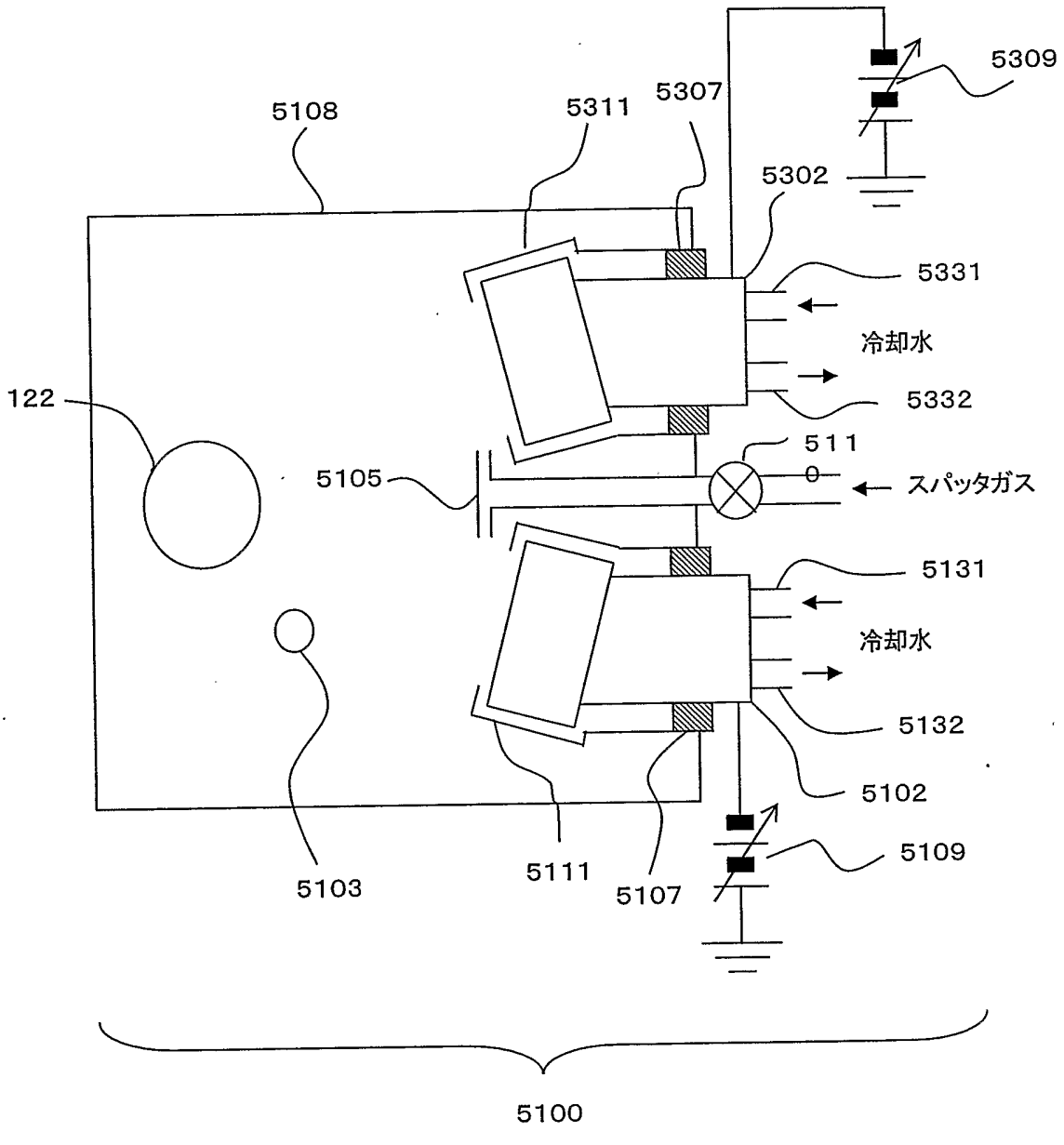

5309
5108
5311
5307
5302
5331
冷却水
5332
122
511
0
5105
スパッタガス
5131
冷却水
5132
5102
5109
5103
5111
5107
5100

FIG.8A

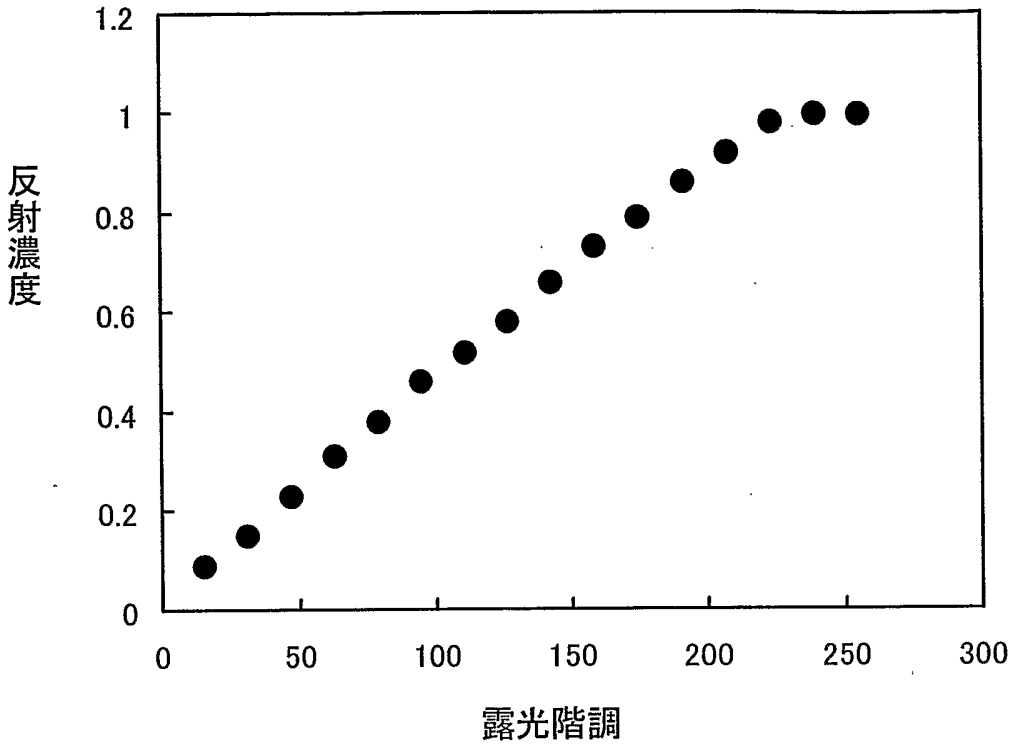

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
反射濃度
0
50
100
150
200
250
300
露光階調

FIG.8B

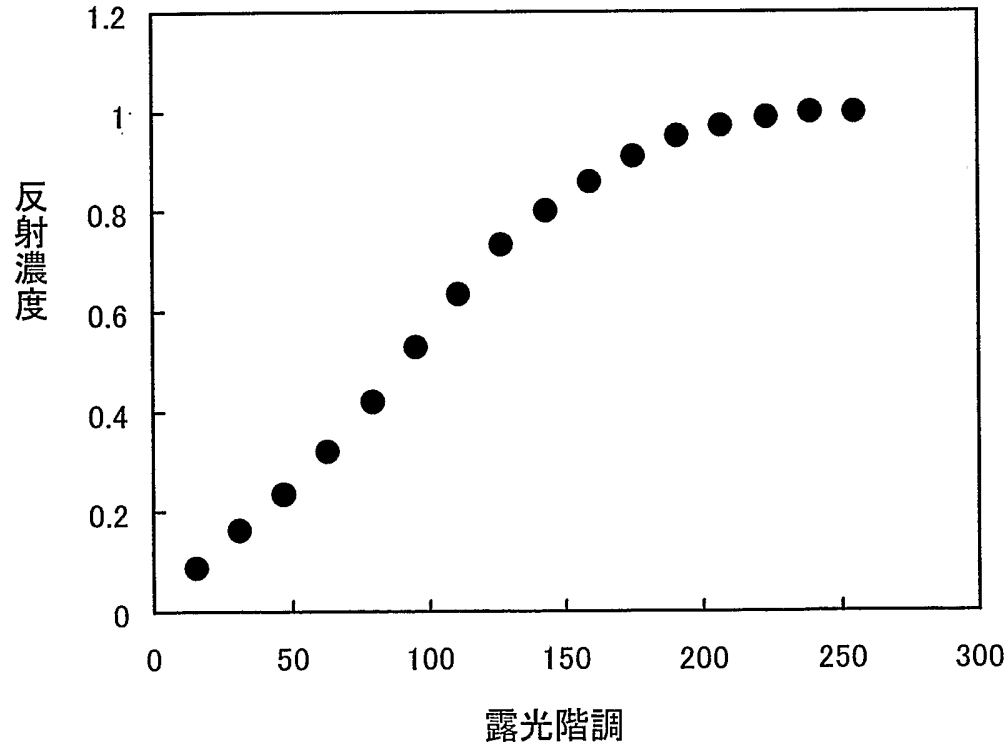

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
反射濃度
0
50
100
150
200
250
300
露光階調

FIG.8C

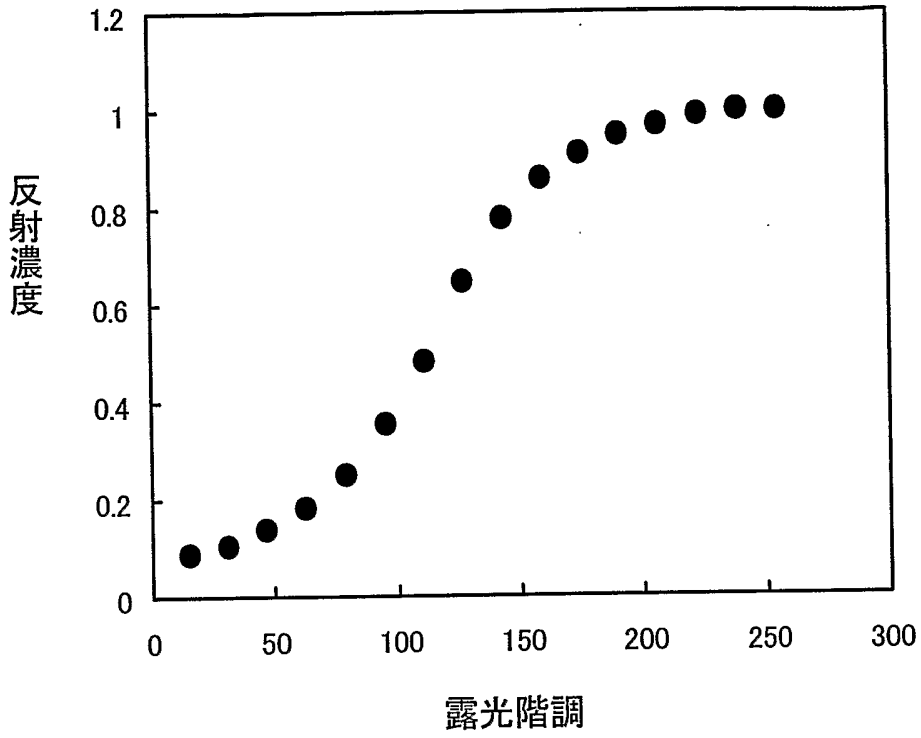

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
反射濃度
0
50
100
150
200
250
300
露光階調

FIG.8D

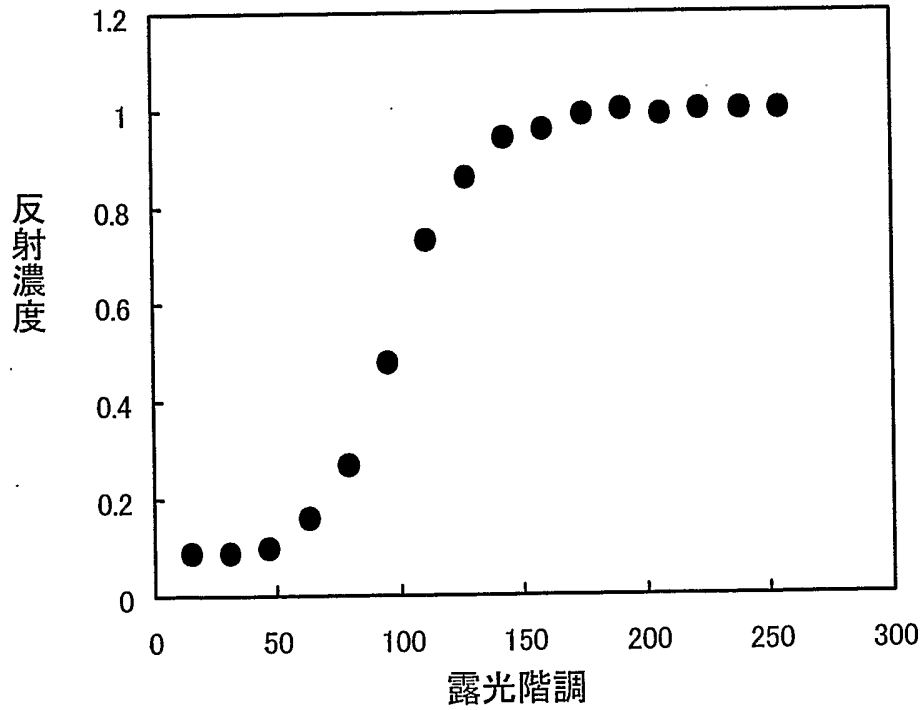

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
反射濃度
0
50
100
150
200
250
300
露光階調

FIG.9

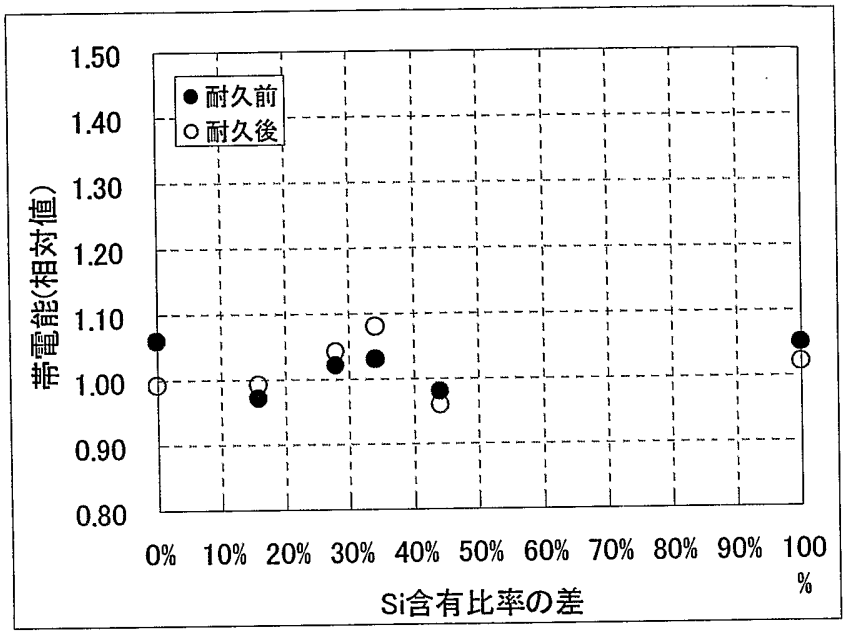

1.50
1.40
1.30
1.20
1.10
1.00
0.90
0.80
帯電能(相対値)
●耐久前
○耐久後
0% 10% 20% 30% 40% 50% 60% 70% 80% 90% 100 %
Si含有比率の差

FIG.10

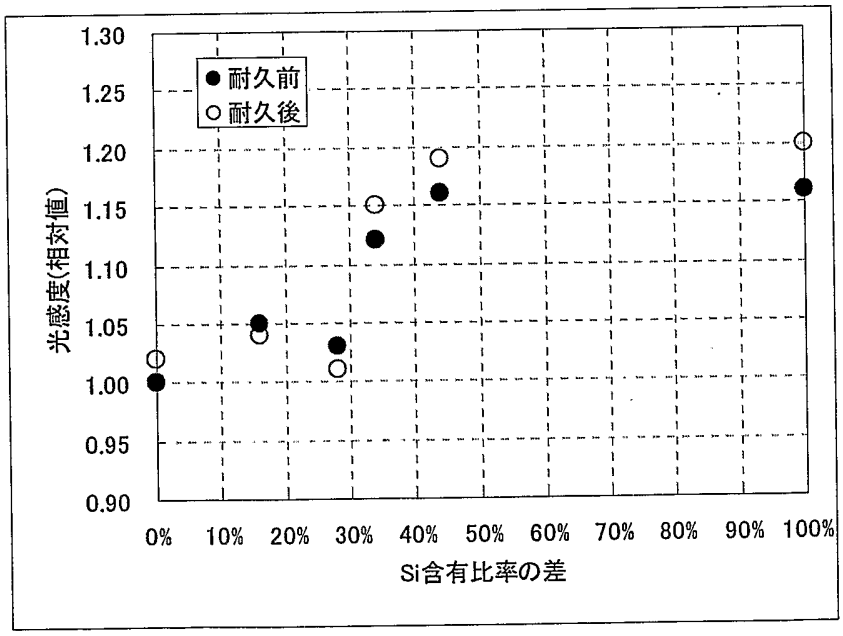

1.30
1.25
1.20
1.15
1.10
1.05
1.00
0.95
0.90
光感度(相対値)
●耐久前
○耐久後
0% 10% 20% 30% 40% 50% 60% 70% 80% 90% 100%
Si含有比率の差

FIG.11

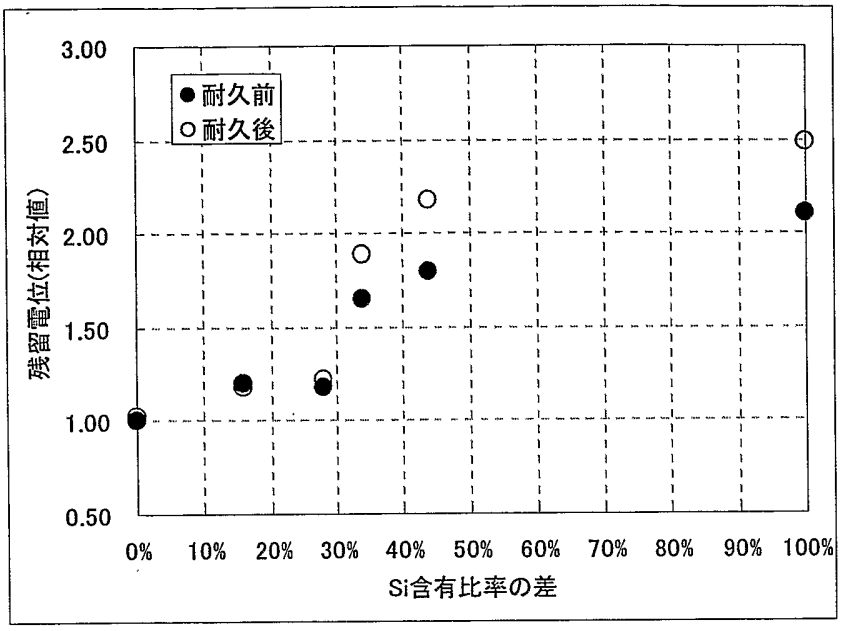

3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
残留電位(相対値)
●耐久前
○耐久後
0%
10%
20%
30%
40%
50%
60%
70%
80%
90%
100%
Si含有比率の差

FIG.12

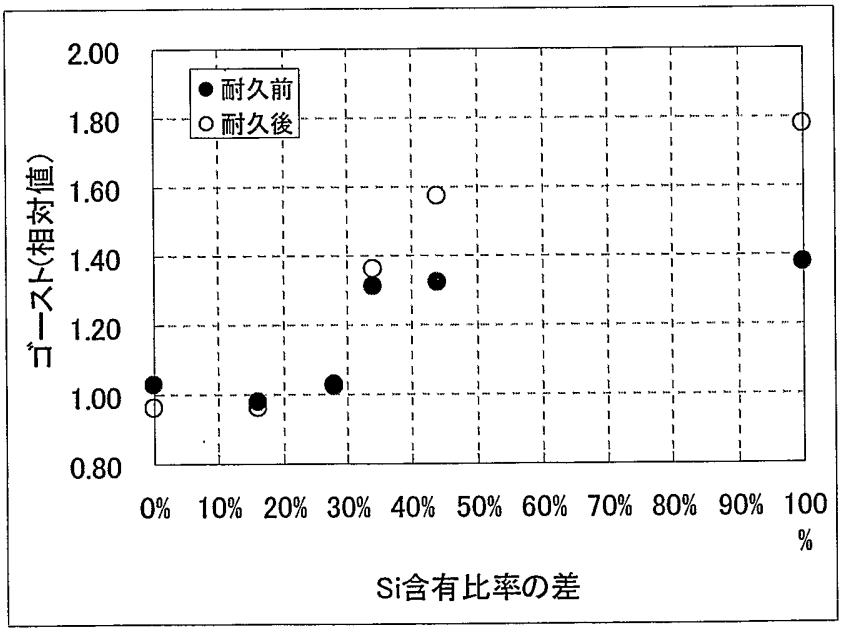

2.00
1.80
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
ゴースト(相対値)
●耐久前
○耐久後
0%
10%
20%
30%
40%
50%
60%
70%
80%
90%
100
%
Si含有比率の差

FIG.13

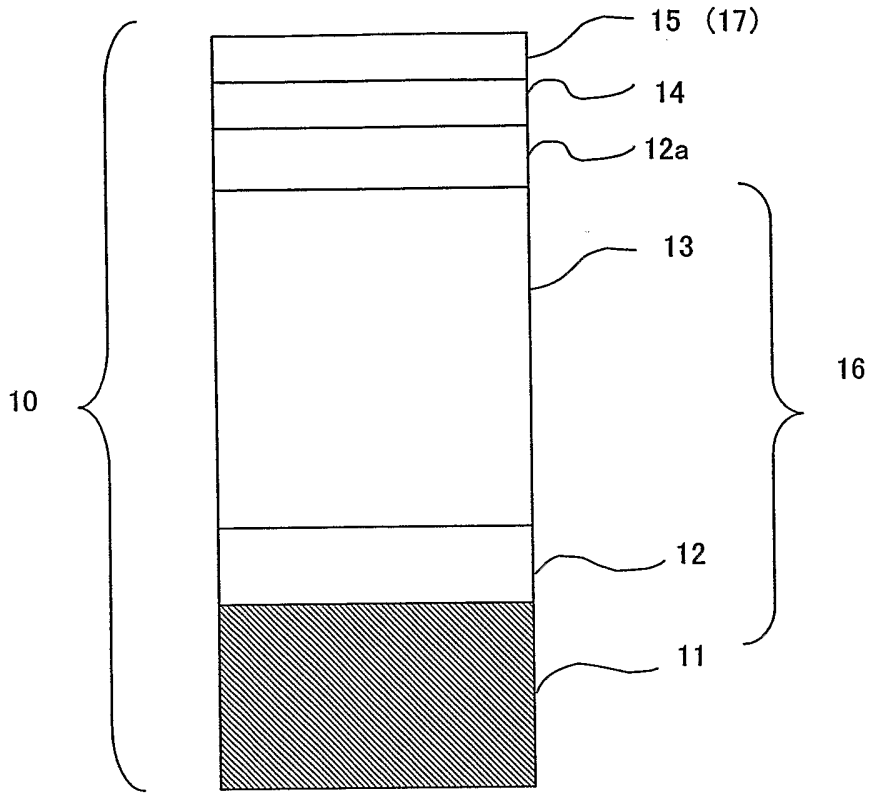


FIG.14

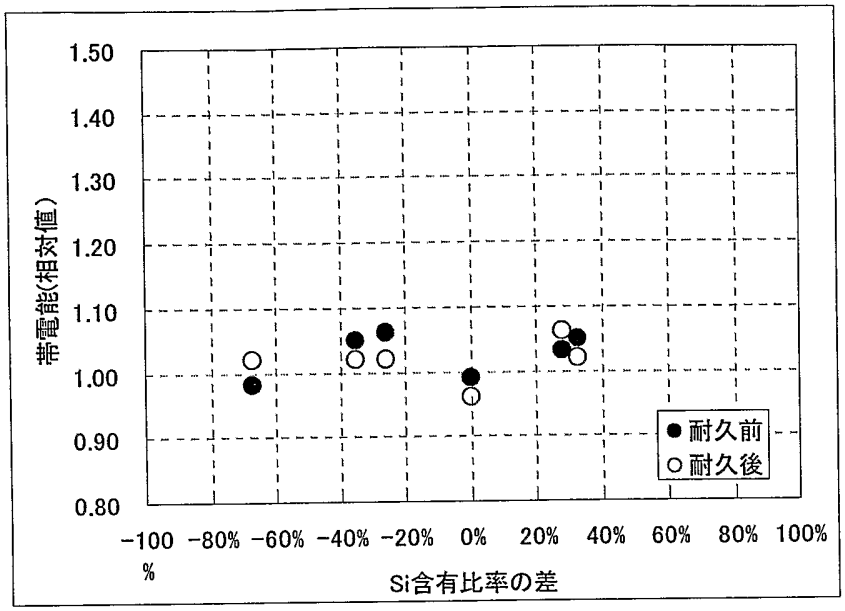

1.50
1.40
1.30
1.20
1.10
1.00
0.90
0.80
帯電能(相対値)
●耐久前
○耐久後
-100 -80% -60% -40% -20% 0% 20% 40% 60% 80% 100%
%
Si含有比率の差

FIG.15

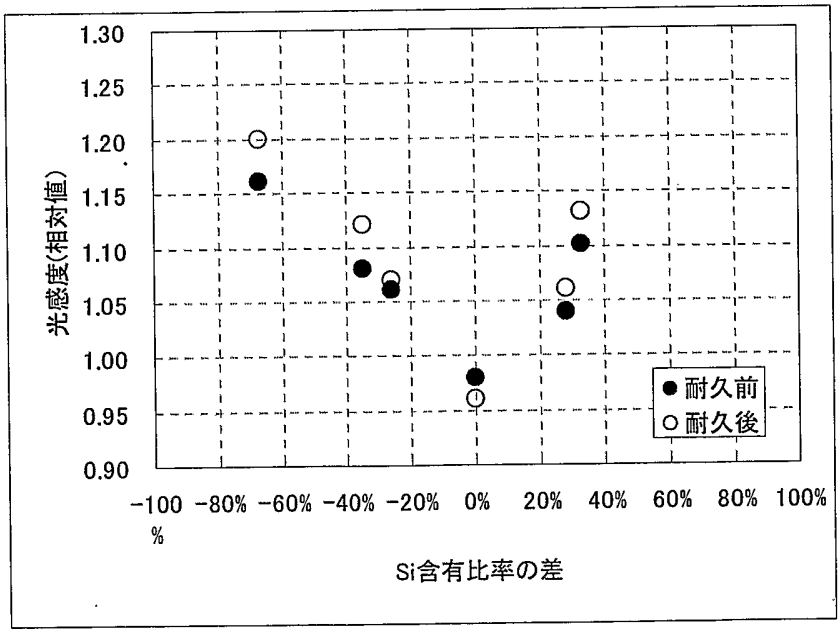

1.30
1.25
1.20
1.15
1.10
1.05
1.00
0.95
0.90
光感度(相対値)
●耐久前
○耐久後
-100 -80% -60% -40% -20% 0% 20% 40% 60% 80% 100%
%
Si含有比率の差

FIG.16

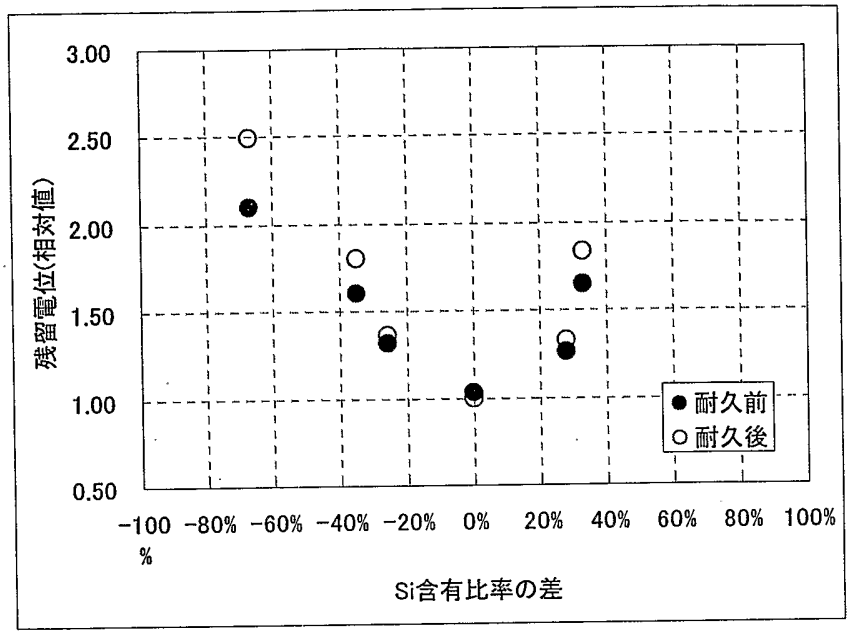
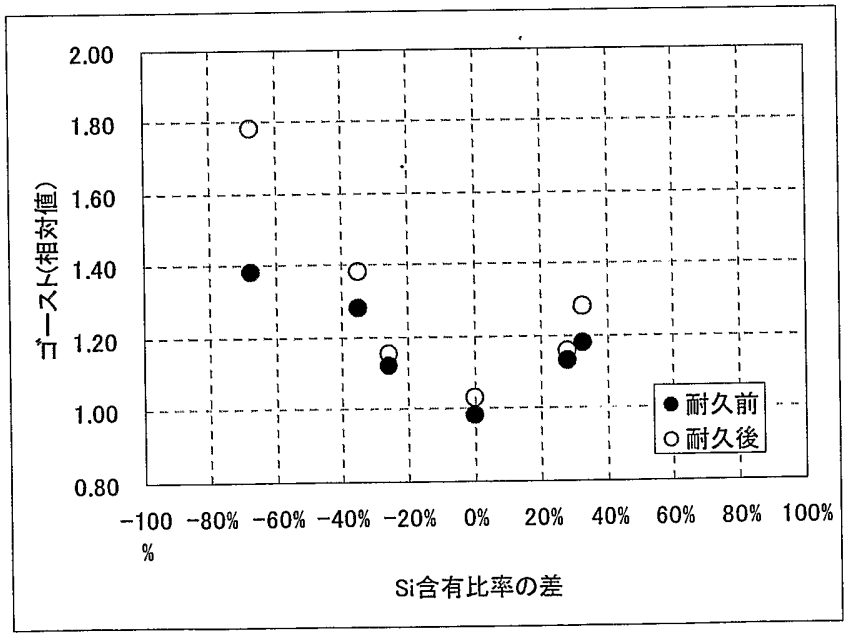

3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
0.50
残留電位(相対値)
-100 -80% -60% -40% -20% 0% 20% 40% 60% 80% 100%
%
Si含有比率の差
耐久前
耐久後

FIG.17


2.00
1.80
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
ゴースト(相対値)
-100 -80% -60% -40% -20% 0% 20% 40% 60% 80% 100%
%
Si含有比率の差
耐久前
耐久後

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/005305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] G03G5/082, 5/147

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] G03G5/082, 5/147

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-29437 A (Canon Inc.), 29 January, 2003 (29.01.03), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 62-89063 A (Canon Inc.), 23 April, 1987 (23.04.87), Claims; page 12, lower left column, line 11 to page 13, upper right column, line 17; page 13, lower right column, line 15 to page 14, upper left column, line 9; page 21, lower right column; page 22, table A, example 4 on the table B & EP 0223361 A1 & US 4798776 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 April, 2005 (13.04.05)	10 May, 2005 (10.05.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/005305

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-2912 A (Canon Inc.), 06 January, 1999 (06.01.99), Claim 5 & EP 872770 B1 & US 6322943 B1	1-6
Y	JP 7-244394 A (Ricoh Co., Ltd.), 19 September, 1995 (19.09.95), Claims 9 to 11 & US 5656406 A	1-6
Y	JP 2003-285466 A (Canon Inc.), 07 October, 2003 (07.10.03), Claim 2; Par. Nos. [0006], [0022], [0034] (Family: none)	6
A	JP 1-200268 A (Minolta Co., Ltd.), 11 August, 1989 (11.08.89), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2-6961 A (Minolta Co., Ltd.), 11 January, 1990 (11.01.90), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 62-87967 A (Canon Inc.), 22 April, 1987 (22.04.87), Full text (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／００５３０５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　G03G5/082, 5/147

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　G03G5/082, 5/147

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　２００３－２９４３７　Ａ（キヤノン株式会社） ２００３．０１．２９，全文参照。 （ファミリー無し）	１－６
Ｙ	ＪＰ　６２－８９０６３　Ａ（キヤノン株式会社） １９８７．０４．２３，特許請求の範囲，第１２頁左下欄第１１行～第１３頁右上欄第１７行、第１３頁右下欄第１５行～第１４頁左上欄第９行、第２１頁右下欄、第２２頁Ａ表及びＢ表の実施例４参照。 ＆　ＥＰ　０２２３３６１　Ａ１	１－６

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １３．０４．２００５	国際調査報告の発送日　10.5.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　2H　9607 磯貝　香苗 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
	＆　ＵＳ　４７９８７７６　Ａ	
Ｙ	ＪＰ　１１－２９１２　Ａ（キヤノン株式会社） １９９９．０１．０６，請求項５参照。 ＆　ＥＰ　８７２７７０　Ｂ１ ＆　ＵＳ　６３２２９４３　Ｂ１	１－６
Ｙ	ＪＰ　７－２４４３９４　Ａ（株式会社リコー） １９９５．０９．１９，請求項９～１１参照。 ＆　ＵＳ　５６５６４０６　Ａ	１－６
Ｙ	ＪＰ　２００３－２８５４６６　Ａ（キヤノン株式会社） ２００３．１０．０７，請求項２，［０００６］、［００２２］、［００３４］参照。 （ファミリー無し）	６
Ａ	ＪＰ　１－２００２６８　Ａ（ミノルタ株式会社） １９８９．０８．１１，全文参照。 （ファミリー無し）	１－６
Ａ	ＪＰ　２－６９６１　Ａ（ミノルタ株式会社） １９９０．０１．１１，全文参照。 （ファミリー無し）	１－６
Ａ	ＪＰ　６２－８７９６７　Ａ（キヤノン株式会社） １９８７．０４．２２，全文参照。 （ファミリー無し）	１－６