

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年5月11日 (11.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/049327 A1

(51) 国際特許分類:
G03G 5/08 (2006.01)

[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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/020671

(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 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2005年11月4日 (04.11.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(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, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, 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.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-322773 2004年11月5日 (05.11.2004) 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).

(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, LV, 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).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 青木 誠 (AOKI, Makoto) [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). 古島 聡 (KOJIMA, Satoshi) [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). 大脇 弘憲 (OWAKI, Hironori) [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). 細井 一人 (HOSOI, Kazuto) [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). 大平 純 (OHIRA, Jun)

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。

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND ELECTROPHOTOGRAPHIC APPARATUS UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称: 電子写真感光体及びこれを用いた電子写真装置

(57) Abstract: A photosensitive layer exhibiting high sensitivity to wavelengths of about 380 to 500 nm; an electrophotographic photoreceptor that exhibits substantially no absorption of such wavelengths, having a striking image resolving capacity, and that exhibits use environment characteristics and high safety, excelling in abrasion resistance and production easiness, and that is capable of reducing photomemory and realizing high image quality; and an electrophotographic apparatus utilizing the same. There is provided an electrophotographic photoreceptor comprising a base material, a photoconductive layer superimposed on the base material and a surface layer superimposed on the photoconductive layer, the surface layer comprising a matrix of silicon atoms and nitrogen atoms and an amorphous material containing at least oxygen atoms, wherein the surface layer contains nitrogen atoms in an average concentration satisfying the formula: $0.3 \leq N/(Si+N) \leq 0.7$ (1) (wherein N is the number of nitrogen atoms and Si the number of silicon atoms) and contains oxygen atoms with Omax the maximum value of the number of oxygen atoms in the direction of thickness.

(57) 要約: 380~500nm付近の波長に対し高い感度を有する感光層と、かかる波長の吸収が殆ど認められず、顕著な画像解像性を有し、使用環境特性を有し、安全性が高く、耐摩耗性、製造容易性に優れ、光メモリーを低減し高画質電子写真感光体やこれを用いた電子写真装置を提供すること。基体と、該基体上に設けられる光導電層と、該光導電層上に設けられ、シリコン原子と窒素原子を母体とし、少なくとも酸素原子を含有するアモルファス材料を含む表面層とを有する電子写真感光体において、表面層が、式(1) $0.3 \leq N/(Si+N) \leq 0.7$ (1) (式中、Nは窒素原子の数を示し、Siはシリコン原子の数を示す。)で表される平均濃度として窒素原子を含有し、厚さ方向において酸素原子の数の極大値Omaxをもって酸素原子を含有する。

WO 2006/049327 A1

明 細 書

電子写真感光体及びこれを用いた電子写真装置

5 技術分野

本発明は電子写真感光体や、これを用いた電子写真装置に関し、特に波長が380nm以上500nm以下の波長の光を露光に用いたプリンタ、ファクシミリ、複写機などに最適な電子写真感光体に関する。

10 背景技術

プリンタ、ファクシミリ、複写機などに用いられる電子写真装置においては、帯電手段により帯電した感光体に光を照射し、画像に相当する部分以外、あるいは画像に相当する部分を露光することにより画像に対応した静電潜像を感光体に形成し、これにトナーを供給して静電潜像を現像し、静電潜像に付着したトナーを転写体へ転写し、定着し、その後感光体表面を除電する工程を経て、
15 画像の形成が行われている。

このような電子写真装置に用いられる感光体における光導電材料としては、高感度で、SN比〔光電流（ I_p ）／暗電流（ I_d ）〕が高く、照射する電磁波のスペクトル特性に適合した吸収スペクトルを有すること、光応答性が早く、
20 所望の暗抵抗値を有すること、使用時において人体に対して無害であること等の特性が要求される。特に、事務機としてオフィスで使用される電子写真装置内に組み込まれる電子写真感光体の場合には、上記の使用時における無公害性は重要な点であり、このような点に優れた性質を示す光導電材料にアモルファスシリコン（以下、 $a-Si$ と略記する）があり、電子写真感光体の光受容部材
25 として多用されている。

このような感光体を作成するには、光導電層として、一般的には、導電性基

体を50℃～350℃に加熱し、該基体上に真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法等の成膜法によりa-Si膜をからなる光導電層を形成する。作成する。なかでもプラズマCVD法、すなわち、原料ガスを高周波あるいはマイクロ波グロー放電
5 によって分解し、基体上にa-Si堆積膜を形成する方法が好適なものとして採用され、このように形成した光導電層上に、磨耗や、温度、湿度などの使用環境に対して耐久性を付与する表面層を積層し、実用に適した感光体が製造されている。

例えば、特開昭57-115556号公報には、a-Si堆積膜で構成され
10 た光導電層を有する光導電部材の、暗抵抗値、光感度、光応答性等の電氣的、光学的、光導電的特性及び耐湿性等の使用環境特性、さらには経時安定性について改善を図るため、シリコン原子を母体とした非単結晶材料(主にアモルファス状態の材料からなり、多結晶や微結晶を含んでいてもよい。)で構成された光導電層上に、シリコン原子及び炭素原子を含む非光導電性の非単結晶材料
15 で構成された表面障壁層を設ける技術が記載されている。また、特開平5-150532号公報には基板、障壁層、光導電層、表面層からなるアモルファスシリコン感光体を、SiH₄、H₂、N₂、B₂H₆から作成し、それぞれの流量比を規定することでp-i-n接合の逆バイアス状態となるように構成した感光体が記載されている。また、特公平5-73234号公報には支持体上に
20 少なくとも光導電層とアモルファス窒化シリコンからなる表面層とを有する感光体であり、表面層の窒素濃度を自由表面側に向けて増大させることにより、レーザーを用いたデジタル複写システムにおける画像ムラの低減が可能な感光体についての技術が記載されている。

また、特開平8-171220号公報には、導電性基体上にアモルファスシリ
25 コンからなる光導電層とアモルファス窒化シリコンからなる表面層を有する電子写真感光体において、感光体の最表面におけるN/Siの元素組成比が

0.8～1.33の範囲で、O/Siの元素組成比が0～0.9の範囲にあることを特徴とする電子写真感光体が記載されている。また、特開平 8-82943号公報には、表面層が窒素含有アモルファスシリコンか、窒素並びに第III族元素及び/又は第V族元素を含有するアモルファスシリコンからなり、表面層の赤外吸収スペクトル伸縮振動の吸光度がN-H>Si-Hの関係を有し、
5 且つ、水素量が1～7atm%の範囲にあることを特徴とする電子写真感光体が記載されている。また、特開平 7-306539号公報には、アモルファスシリコン感光体の表面層として、窒素、炭素、酸素のうち、少なくとも1つを含むアモルファスシリコンで構成されており、その含有量が最表面に向かって
10 連続的に増大する組成にすることが記載されている。

これらの技術により、電子写真感光体の電氣的、光学的、光導電的特性及び使用環境特性が向上し、それに伴って画像品質も向上してきたが、近年の高画質化に対する要求から、トナーの小粒径化と並んで、静電潜像の高精細化がますます求められるようになってきている。

15 なお、前記a-Si感光体を帯電する方法としては、コロナ帯電を用いたコロナ帯電方式、導電性ローラーを用い直接放電で帯電を行うローラー帯電方式、磁性粒子等により接触面積を十分にとり、感光体表面に直接電荷を付与することにより帯電を行う注入帯電方式などがある。中でも、コロナ帯電方式やローラー帯電方式は放電を用いるために感光体表面に放電生成物が付着しやすい。
20 加えてa-Si感光体は有機感光体などに比べてはるかに高硬度な表面層を持っているために放電生成物が表面に残存しやすく、高湿環境下などで水分の吸着によって放電生成物と水分が結合して表面を低抵抗化させ、表面の電荷が移動しやすくなって画像流れ現象が発生する場合がある。そのため、表面の摺擦方法や感光体の温度管理方法など、様々な工夫が必要となる場合があった。

25 これに対して、前記注入帯電方式は放電を積極的に用いることはせずに、感光体表面に接触した部分から直接電荷を付与する帯電方式であるために前記

の画像流れといった現象は発生しにくい。

また、接触帯電である注入帯電方式は、コロナ帯電方式が電流制御型であるのに対し、電圧制御型であるため、帯電電位のムラを比較的小さくしやすいというメリットがある。

- 5 従来の a-Si 系電子写真感光体は、暗抵抗値、光感度、光応答性等の電氣的、光学的、光導電特性、及び使用環境特性の点、さらには経時安定性および耐久性の点において、各々個々には特性の向上が図られてはいるが、総合的な特性向上を図る上でさらに改良される余地が存在するのが実状である。

- 10 特に、近年急速にデジタル化、カラー化へのシフトが進み、電子写真装置の高画質化への要求は以前に増して高まっている。ここでいう高画質とは、高解像であること、高精細であること、濃度ムラがないこと、画像欠陥(白抜けや黒点など)がないことを指している。加えて、高速化、高耐久化への要求も急速に増しており、電子写真感光体においては電氣的特性や光導電特性の向上、均一性や画像欠陥低減の向上とともに、耐久性や耐環境性(温度・湿度変化追
15 従性)も含めて大幅に性能を延ばすことが求められている。

- 例えば、画像の解像度を高めるためには、トナーの小粒径化と並んで、像形成用のレーザー光のスポット径を小さくすることが有効である。レーザー光のスポット径を小さくする手段としては、レーザー光を光導電層に照射する光学系の精度を向上させたり、結像レンズの開口率を大きくしたりすること等が挙げ
20 げられる。結像レンズの開口率を大きくするにはレンズの大型化や機械精度の向上等の理由により装置の大型化やコスト上昇は避け難い。

- そのため、近年、レーザー光の波長を短くしてスポット径を小さくし、静電潜像の解像度を高めるという技術が注目されている。これは、レーザー光のスポット径の下限がレーザー光の波長に正比例することによる。従来の電子写真
25 装置においては、画像露光の際に 600～800 nm の発振波長を有するレーザー光が一般的に用いられており、この波長をさらに短くすることで画像の解

像度を高めることができる。近年、発振波長の短い半導体レーザーの開発が急速に進んでおり、電子写真装置の画像露光に使用する400nm近辺に発振波長を有する半導体レーザーが実用化され、そのような短波長帯の光に対応できる感光体が要請されている。

- 5 そのような短波長光を用いた際の工夫として、例えば、特開2000-258938号公報には、感光層が水素化アモルファスシリコンを含有する層であり、露光手段が380nm～450nmに主たる発振波長を有する紫外青紫色レーザー光発振器を具備することを特徴とする画像形成装置が記載されている。また、特開2002-311693号公報には、a-Si系感光体を用い、
- 10 画像形成光線を露光する時点に於ける感光体にかかる電界が150kV/cm以上であり、画像形成光線の波長が500nm以下であることを特徴とする電子写真装置が記載されている。

- 400nm近辺に発振波長を有する半導体レーザーを画像露光に使用した場合に感光体に要請されることは、第一には、露光波長に関して十分な感度を
- 15 有すること、第二には、表面層が露光波長をほとんど吸収しないことである。アモルファスシリコン系の膜は感度のピークが600～700nm付近であるため、ピーク感度に比べればやや劣るものの、条件を工夫すれば400～410nm付近の感度は有しており、例えば、405nmの短波長レーザーを用いた場合でも使用可能である。ただし、感度的にはピークに比べて半分前後となる場合もあり、その場合に表面層における吸収が殆どないことが好ましいこ
- 20 とになる。

- しかし、従来表面層に好適に用いられてきたアモルファス炭化シリコン(以降a-SiC)系材料やアモルファスカーボン(以降a-C)系材料の場合、400～410nm近辺では吸収が大きくなりやすい傾向があった。即ち、a-SiC系材料では、条件を工夫することで透過率を向上させ、またある程度膜厚を薄くすることで対処することも可能であったが、表面層は複写機内で摺擦
- 25

によって徐々に削られていくという宿命にあり、長寿命という a-Si 系感光体の特性を十分に生かしきるためには、ある程度以上の膜厚が必要である。よって、表面領域における吸収量と寿命とがトレードオフの関係に陥る場合があった。また、a-C 系材料の場合、条件によっては透過率のよい膜も作成可能であったが、その場合にはポリマーに近い構造となり、硬度が低くなったり、抵抗値が高くなりすぎたりする場合があった。よって、a-C 系材料の場合には、透過率と硬度あるいは抵抗とのトレードオフになる場合があった。

これらの材料に対して、アモルファス窒化シリコン(以降 a-SiN)系材料を用いた場合、条件を最適化することにより 400~410 nm 付近の吸収係数を下げられることが判っていたが、そのような膜は感光体の表面層としては使用が難しく、これまで実用化されていない。

特開平 5-150532 においても、表面層として好適な a-SiN 系の膜の作成条件が開示されているが、この場合でも露光に供される波長は 550 nm までしか考慮されておらず、それよりさらに短波長の露光における感度の言及はない。その上 550 nm の露光波長でも、表面層の膜厚が 0.8 μ m を越えると感度が低下する。

発明の開示

本発明の課題は、380~500 nm 付近の短波長の光に対し吸収が殆ど認められず、耐磨耗性を有する表面層を備え、特に高い画像解像性を有し、暗抵抗値、光感度、光応答性、光メモリーがないなどの電気写真特性に優れ、使用環境特性、経時安定性、耐久性など総合的な特性が向上した電子写真感光体や、このような感光体を備えた電子写真装置を提供することにある。

本発明者らは高画質、高速の複写プロセスに好適に使用でき、短波長露光に対して実用上十分な感度を持ち、光メモリーがなく、帯電能が高く、高コントラストな複写プロセスを実現し、使用環境特性、経時安定性、耐久性など総合

的な特性が向上した電子写真感光体を得るために、鋭意研究を行った。

本発明者らはまず特開平 5-150532 などにあるような従来の方法により、表面層として好適な a-SiN:H 系材料の薄膜を作成したが、これらの方法で作成した膜は短波長の光、例えば 400~410 nm の光に対する吸収係数が比較的大きく、そのような表面層をもつ感光体では、波長が 400~410 nm 付近の光に対しては感度が不十分となる場合があることがわかった。その後検討を重ね、原料ガス種、原料ガスの流量とこれらの比率、投入電力とガス量に対する比などを適切に、これらが限定された特定の範囲において作製したとき、初めて 405 nm などの短波長光に対して吸収の少ない表面層が得られることが判った。ここで、吸収が少ない膜とは、定量的に表すとすれば、入射光の光量を T_0 、透過光の光量を T 、膜厚を t (cm) としたとき、下記式

$$\alpha = -(\ln T / T_0) / t$$

で表される吸収係数 α が、 5000 cm^{-1} 以下、好ましくは 3000 cm^{-1} 以下の膜をいう。

このような特定の限定された条件で作成した表面層を、最表面の環境による影響を受けた部分を取り除いた上で、XPS (X線光電子分光法)、RBS (ラザフォード後方散乱分光法)、SIMS (二次イオン質量分析法) などで分析したところ、窒素の含有範囲としては、実用膜厚における吸収が許容できる値として、 $N / (Si + N)$ (式中、 N は窒素原子の数を示し、 Si はシリコン原子の数を示す。) と表記した場合で 0.3 以上が好ましく、より好ましくは 0.35 以上であることが分かった。また、上限としては、膜の歩留まりの関係から、0.7 以下が好ましく、より好ましくは 0.6 以下であることが分かった。この範囲を超えるような条件で表面層を作成した場合、膜厚や硬度、抵抗などのムラが発生しやすくなり、歩留まり率が大きく低下する場合があることが分かった。この理由としては、窒素が多くなりすぎると膜の結合が非常に

不安定になるためではないかと予想される。また、0.7以下の範囲が、膜の強度が保て、表面層として使用する際にはより望ましいことが判った。

ここで、最表面の環境による影響を受けた部分とは、最表面に吸着した元素や表面に形成された酸化膜の影響を受けた部分のことを指している。シリコンを含む化合物は、表面にあるシリコン原子が空気中では容易に酸化されてしま
5 う。この影響を除去する方法としては、真空中でAr原子などを用いたスパッタを施すことにより、表面をおよそ10nm、好ましくは20nm程度除去する手段が採られる。例えば、SIMSなどでチャージアップを防ぐための導電膜を蒸着してから測定する場合には、蒸着膜の厚さと、除去膜厚20nm程度
10 とを合計した膜厚相当分をスパッタしてやればよい。このようにすることで、最表面の吸着原子や自然酸化膜の影響を実質的に除去することが可能である。

本発明者らは、別途の切り口から、露光用レーザーのスポットの小径化を図ることができる表面層の材質を見い出すべく、655nmと405nmの波長のレーザー光を用いて、アモルファスシリコン系光導電層と各種アモルファス
15 窒化シリコン系表面層を有する感光体に画像露光したときの、スポット径と画像上または感光体の静電潜像上のドット径の関係について検討した。各電子写真プロセス毎に、横軸にレーザースポット径、縦軸に静電潜像や画像上のドット径をとったグラフ上にプロットすると、図7に示すように、655nmのレーザー光を用いた場合の電子写真プロセス（図7の（1）、以下、電子写真プロ
20 セス（1）という。）では、スポット径は光学系の開口数などで何とか絞ることが可能でも、ある程度限界があるのに対し、405nmのレーザー光を用いた場合の電子写真プロセス（図7の（2）～（5）、以下、電子写真プロセス（2）～（5）という。）では短波長露光を用いているので、更にスポット径を絞る事が可能である。短波長露光を用いているので、更にスポット径を
25 絞ることが可能であることが分かった。

また、露光波長の違いは、光導電層における光吸収にも影響する。短い露光

波長では光導電層における光吸収が非常に薄い領域に限られる。光生成キャリアは、表面電荷が形成する電界によって加速され、膜の厚さ方向に移動する。そして、表面電荷と逆極性のキャリアが表面に移動し、電荷をキャンセルすることで、静電潜像が形成される。しかし、キャリア移動の際に、キャリア同士

5 の静電的な反発力によって、膜の面方向（厚さ方向と垂直方向）にも移動する可能性があり、潜像のぼけにつながるおそれがある。従って、露光パターンにより忠実な静電潜像パターンを形成するためには、光生成キャリアが表面電荷をキャンセルするために移動する距離を短くした方が好ましく、即ち、光キャリアの生成領域は、表面に近い方が好ましい。従来の600～800nmの露

10 光では、a-Si感光体の光学特性から光導電層の上部数 μm ～十数 μm まで光が到達してキャリア生成が起こる。一方、例えば405nmの露光では、光導電層最上部の極めて薄い範囲で光吸収が終了し、光生成キャリアが上部に到達するまでに広がる余地が殆どないため、更に高解像が期待できることとなる。このことから、仮に同じスポット径（図7のイにおける（1）と（2）に相当）

15 でも、解像力に差がでることが期待できる。

一方、感光体の実力から、ある程度以上スポット径を絞ってもそれ以上ドット径が小さくならない場合が発生する。例えば、レーザー光として同じ405nm波長光を用い最小スポット径は同じような大きさであっても、電子写真プロセス（5）においては電子写真プロセス（2）～（4）と比較して画像上または感光体の静電潜像上のドット径が小さくならない。同じ短波長のレーザー

20 光を用いて画像露光を行っても、スポット径を小さくしたことによるメリットが得られない場合があることが示された。これとは逆に、電子写真プロセス（3）、（4）では、スポット径を最小まで絞った場合、同じ最小径のスポット径を有する電子写真プロセス（2）における画像上または潜像上のドット径より小さいドット径とすることができる。このように、作成条件を工夫して短

25 波長レーザー光の透過性のよいアモルファス窒化シリコン系膜を作成したと

しても、解像力の向上には直結しない場合があることがわかった。電子写真プロセス（５）では、表面層などの膜中の欠陥などに起因して潜像がぼけてしまうのではないかと考えられ、電子写真プロセス（３）、（４）では、表面層の最適化により更に解像力を向上させることが予測できた。

- 5 そこで本発明者らは、表面層の実力の最適化を狙って作成条件の様々な見直しを行ったところ、微量の酸素原子を添加することにより、吸収係数を小さく抑えながら解像力をより向上させることが可能であることがわかった。

この理由としてはまだ分かっていないが、酸素原子を微量添加することにより、応力の大きな a-SiN 系の膜において結合の緩和が起こり、結果として欠陥
10 が減少したと考えられる。前述したように窒素濃度の高い a-SiN 系の膜は吸収係数が小さく硬度も非常に大きいので、表面層として使用するには好適であるが、硬度が大きいと膜中の応力も大きくなる場合があり、非常に大きな残留応力が膜中に残ってしまう場合がある。このような場合には応力による歪を緩和するために結合が切れたりして、膜堆積後に欠陥が生成されることが考えられる。
15 酸素は結合手の数が 2 本であることから、原子間に効果的に入ることで結合のひずみを緩和する働きが予想でき、欠陥生成を効果的に防止できるのではないかと考えられる。一方、水素終端などは膜形成中に欠陥を修復する効果はあるものの、無理な結合や弱い結合が膜堆積後に欠陥に変わってしまうような場合には効果がない。よって、微量酸素によって結合の緩和が起こり、水素による欠陥修復と並行して、成膜後に生成される欠陥を効果的に低減させたこと
20 により、総合的に欠陥低減が実現できたのではないかと考えられる。このように、低欠陥化が実現すると、膜中にある浅いトラップが減り、例えば帯電後にトラップに束縛されたキャリアが、現像までの間に再励起して出てくることが抑制される。このような浅いトラップから出てくるキャリアは、潜像形成によって生じた電位差を埋めるようにドリフトすると考えられるので、潜像をなま
25 らせたり、潜像の深さを浅くしたりしてしまうと考えられるが、トラップの低

減が図れれば、潜像をなまらせる原因が減り、解像度が高まると考えられる。

更に、酸素の量が少ない場合には価電子制御性の不純物と同様の作用が発生すると思われ、バンド構造の不整合を修正する働きがあると考えられる。このようなバンドの不整合は、キャリアの蓄積や横流れを生じさせる原因となるお
5 それがあり、結果として解像力を低下させる可能性がある。

一方、酸素原子の含有量が表面層中において多量になると、添加物的な役割から構造的な役割に変化することがあり、膜の硬度が下がったり、抵抗値が上昇して残留電位が増大したり、親水性の SiO 結合が増加することで高温高湿下で画像がボケたりする現象が発生する場合があることが判った。

10 次に、本発明者らは検討を重ねたところ、表面層の酸素原子の含有量が厚さ方向の中間部分に極大値 O_{max} を有する場合、即ちピークを持つ場合、感光体の解像度向上が得られるとの知見を得た。また、このように表面層において厚さ方向の中間部分に極大値を有して含有することにより、感光体の解像度を向上させることができる元素としては、フッ素原子を挙げられることが判った。
15 加えて、酸素原子とフッ素原子が共に表面層の厚さ方向の中間部分に共にそれぞれ極大値を有して含有されると、更に好ましいことがわかった。

このように表面層において、厚さ方向の単位長さあたりに含有される酸素原子やフッ素原子の数において特定の分布をもたせた構造を有することにより欠陥生成が更に効果的に抑制される理由はまだ分かっていないが、酸素原子及び/またはフッ素原子を一部領域に比較的高濃度に含有することにより、応力の大きな a-SiN などの膜において部分的に応力を効果的に緩和する領域ができ、結果として膜全体で欠陥生成が効率的に抑制されたと考えられる。前述したように、酸素原子は結合手の数が 2 本であることから、a-SiN 系の膜中で結合のひずみを緩和する働きが予想できる。また、一方、フッ素原子は欠陥を終端することで膜形成中に欠陥を修復する効果に加え、原子半径が大きいために応力
20 集中を緩和でき、無理な結合や弱い結合が膜堆積後に欠陥に変わってしまうよ

うな状況を防止できたと思われる。

- 酸素原子は前述したようにひずみを緩和する効果があるが、あまり高濃度で入ると膜の硬度が落ちたり、膜の抵抗値が上がり過ぎて残留電位が増えたり、親水性の膜になって感光体を高湿下で使いにくくする傾向がある。しかし、膜中の厚さ方向における中間部分に高濃度の領域があることでその部分で集中的に応力の緩和がおこり、その応力緩和領域によって膜全体の応力も吸収できると考えられる。また、酸素原子の分布範囲をピーク状の高濃度領域に限定することにより、平均的な濃度としては硬度や抵抗値や親水性に影響しない濃度となり、低い吸収係数と良好な解像度とを両立させることができる。
- またフッ素原子は終端元素であり、効果的に終端することでネットワークの自由度は上がる方向になる。しかし終端元素を増やしすぎるとやはり膜の硬度が下がったり、吸収が大きくなったりして好ましくない場合が生ずることがある。しかしフッ素原子の場合も高濃度のピーク状分布を持たせることで、上記のような硬度や吸収の問題を回避しつつ、解像力の向上が可能であることが分かった。これは酸素原子の場合と同様に比較的高濃度の領域を作ることで、その領域で集中的に応力緩和が行えるためと考えられる。また、フッ素原子は水素原子に比べて原子半径がやや大きいので、フッ素が終端原子として終端することでネットワークの構造が水素終端している領域とは異なり、結合距離が増える状況が作れ、このような膜構造の違いが応力緩和に更に役立っていると考えられる。この場合、例えば塩素原子では原子半径が大きく結合の歪みを大きくする場合があることから、塩素原子と比較してフッ素原子の方が解像力を向上させ得ると考えられる。

- 特に、酸素原子とフッ素原子とを各々表面層の中間部分に濃度の極大値を有するように含有させた場合には、これら単独で得られる解像力向上の効果に加え、更に光メモリーの低減が顕著に得られることが判った。この理由も明らかではないが、酸素原子による結合の緩和に加え、ターミネーターとしてのフッ

素原子が有効に働いて膜堆積中の欠陥の生成抑制と膜堆積後に生成される欠陥の防止の両方が高次元で実現されることで、解像力の向上は勿論、局在準位密度の更なる低減により、光メモリ低減も同時に実現できたのではないかと考えられる。

- 5 ここで、酸素原子、フッ素原子の表面層における含有分布としては、表面層の厚さ方向の中間部分における酸素原子の数、フッ素原子の数の含有量の極大値をそれぞれ O_{max} 、 F_{max} 、表面層(例えば表面層と光導電層との間に変化領域などを設ける場合には、これを含まない。)における厚さ方向におけるこれらの原子の数の含有量の最小値を O_{min} 、 F_{min} としたとき、 $2 \leq O_{max}/O_{min}$ 、 $2 \leq$
10 F_{max}/F_{min} の関係を満たすと解像力の改善がより顕著に得られ好ましく、更に好ましくは $5 \leq O_{max}/O_{min}$ 、 $5 \leq F_{max}/F_{min}$ である。

- また、酸素原子、フッ素原子の表面層における濃度の極大値は、表面層の厚さを横軸とし、酸素原子、フッ素原子の含有量を縦軸として表したグラフにおいて、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ の半値幅を有することが好ましい。ピークの半値幅を
15 10 nm 以上とすることで、応力緩和による欠陥低減が効果的に得られる。また、ピークの半値幅を 200 nm 以下とすることで、ピーク近傍領域の膜質を阻害することなく、解像力等を更に向上させることができたと考えられる。

- また、表面層において、厚さ方向の全長に亘って単位長さ当たりの含有量を徐々に変化するように酸素原子を含有すること、また、厚さ方向の単位長さ当たり
20 以上に含有される数を徐々に変化するようにフッ素原子を含有することがより好ましいことが判った。この理由もわかっていないが、組成がなだらかに変化することで応力緩和がより効果的に得られると考えられる。応力緩和が一定領域に発生しないと、応力がなだらかに分散するためにより効果的な応力緩和が起こると考えられる。

- 25 特に、表面層において、厚さ方向の全長に亘って単位長さ当たりの含有量を徐々に変化するように酸素原子を含有する際に、下層との接触部分に、酸素原

子の数の最小値 0min を持つように、表面から酸素原子濃度を漸減させることで、電子写真特性のバランスをとりつつ、結合の緩和によって欠陥が発生することが効果的に抑制できると考えられる。また、この酸素原子の傾斜分布により、光メモリーの更なる低減が実現される。この理由についても明らかではないが、酸素の傾斜分布によってバンド構造の傾斜が起こり、キャリアの流れがよりスムーズになることが考えられる。

また、表面層の膜厚ムラや表面層での光の吸収を考慮すると、405nm 波長レーザー光の単位エネルギー量あたりの電位減衰分が、 $300\text{V} \cdot \text{cm}^2/\mu\text{J}$ 以上の電子写真感光体とすることが好ましい。

10 本発明者らは上記知見に基づき、本発明をするに至った。

すなわち、本発明は、基体と、該基体上に設けられた光導電層と、該光導電層上に設けられ、シリコン原子と窒素原子を母体とし、少なくとも酸素原子を含有する非単結晶材料からなる表面層とを有する電子写真感光体であって、表面層が、式(1)

15
$$0.3 \leq N/(\text{Si}+N) \leq 0.7 \quad (1)$$

(式中、Nは窒素原子の数を示し、Siはシリコン原子の数を示す。)で表される平均濃度として窒素原子を含有し、厚さ方向において酸素原子の数の極大値 O_{max} をもって酸素原子を含有する電子写真感光体に関する。

本発明の電子写真感光体は、380～500nm付近の波長に対し感度を有し、かかる波長の吸収が殆ど認められず、容易に形成することができる表面層を備え、顕著な画像解像性を有し、温度変化、湿度変化によらず如何なる環境においても良好な特性を示し、経時安定性、耐磨耗性、耐久性、製造容易性に優れ、高画質の電子写真装置に好適に使用することができる。また、本発明の電子写真装置は、電子写真特性、特に高い画像解像性を有し、光メモリーを低減でき、使用環境特性、経時安定性、耐久性に優れ、総合的な特性向上を図り、事務機器として安全性が高く実用機器として優れたものである。

図面の簡単な説明

図 1 A は、本発明の電子写真感光体の一実施例を示す概略模式図である。

図 1 B は、本発明の電子写真感光体の他の実施例を示す概略模式図である。

図 1 C は、本発明の電子写真感光体の他の実施例を示す概略模式図である。

5 図 1 D は、本発明の電子写真感光体の他の実施例を示す概略模式図である。

図 2 は、本発明の電子写真感光体の表面層中の酸素原子及びフッ素原子の含有分布のデプスプロファイルを示す図である。

図 3 は、本発明の電子写真感光体の製造に用いる高周波プラズマ CVD 装置を示す概略構成図である。

10 図 4 は、本発明の電子写真装置を示す概略構成図である。

図 5 は、本発明の電子写真感光体の波長に対する感度を示す概略図である。

図 6 は、本発明の電子写真感光体の 405 nm 波長に対する感度を示す概略図である。

15 図 7 は、本発明の電子写真感光体の画像のドット径とレーザー光のスポット径との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。

図 1 A 乃至 1 D は本発明における電子写真感光体の層構成の一例について示した模式図である。

20 図 1 A に示す電子写真感光体 10 は、基体 101 の上に光導電層 102、表面層 103 が順次積層された構成である。

本発明の電子写真感光体は、該基体上に設けられた光導電層と、該光導電層上に設けられ、シリコン原子と窒素原子を母体とし、少なくとも酸素原子を含有する非単結晶材料を含む表面層とを有する電子写真感光体であって、表面層
25 が、式 (1)

$$0.3 \leq N/(Si+N) \leq 0.7 \quad (1)$$

(式中、Nは窒素原子の数を示し、Siはシリコン原子の数を示す。)で表される平均濃度として窒素原子を含有し、厚さ方向において酸素原子の数の極大値 O_{max} をもって酸素原子を含有するものであれば特に限定されるものではない。

5 また、本発明の電子写真感光体は、図1Bに示すように、基体101上に導電性基体側からの電荷が光導電層102へ注入するのを阻止するために、下部電荷注入阻止層104を設けることが好ましく、下部電荷注入阻止層104上に光導電層102と、表面層103とを順次設けた電子写真感光体11であってもよい。

10 また、本発明の電子写真感光体は、図1Cに示すように、上部から光導電層102への電荷注入を低減し、帯電性を向上させる目的で上部電荷注入阻止層105を設け、基体101と、該基体101上に、下部電荷注入阻止層104と、光導電層102と、上部電荷注入阻止層105と、表面層103とを順次設けた電子写真感光体12としてもよい。このような構成は負帯電用電子写真
15 感光体に特に好適である。

 また、本発明の電子写真感光体は、図1Dに示すように、表面層103と上部電荷注入阻止層105との間に、屈折率の変化が連続的になるような組成傾斜層106を設けたものであってもよい。

 以下、各層について詳細に説明する。

20 [基体]

 本発明において使用される基体としては、その上に光導電層を設けることができるものであれば、特に制限されるものではなく、材質も導電性でも電気絶縁性であってもよい。

 かかる基体の導電性の材質としては、金属、例えばAlおよびAl合金、ステンレス等を挙げることができる。Al合金としてはMgやMn等を添加した
25 ものが好適である。

また、電気絶縁性の材質としては、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、セラミック等を挙げることができる。これらの電気絶縁性基体の場合は、少なくとも光導電層を形成する側の表面は、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、無電解メッキ法、プラズマスプレー法などの方法により導電性物質を堆積させるなどの導電処理がされたものが好ましい。

基体の形状は円筒状または無端ベルト状であることが搭載される電子写真装置の構造上好ましく、その表面は平滑表面または凹凸表面であってもよい。その厚さは、所望通りの光導電層を形成し得るように適宜決定するが、光導電層が可撓性を要求される場合には、基体としての機能が充分発揮できる範囲内で可能な限り薄くすることが好ましいが、製造上および取り扱い上、機械的強度等の点から通常は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上とされる。

[光導電層]

本発明の電子写真感光体における光導電層は、少なくとも $380\sim500\text{ nm}$ の波長の光に感度を有するものであれば、特に制限されるものではない。本発明における光導電層としては、いずれの波長の光に対して感度を有するものであってもよいが、 $380\sim500\text{ nm}$ の波長の光に対して感度を有する。ここで感度を有するとは、光を照射した部分の電位(明電位)が光を照射しない部分の電位(暗電位)より低くなっていることを意味する。

かかる波長の光に感度を有する光導電層の材質は、シリコン原子を母体とする非単結晶材料であり、ここで非単結晶材料とは、多結晶や微結晶など単結晶材料でない材料であればよいが、非晶質の状態、即ちアモルファスの状態の部分を主体として含んでいるものが好ましい。

また、光導電層は、水素原子および／またはハロゲン原子を含有していてもよい。これらの原子はシリコン原子の未結合手を補償し、層品質の向上、特に

光導電性および電荷保持特性を向上させる。水素原子の含有量は、特に制限はないが、シリコン原子と水素原子の和に対して10～40atm%とされるのが望ましい。また、その分布形状に関しても、露光系の波長に合わせて含有量を変化させるなど、適宜調整することが好ましい。特に、水素原子やハロゲン原子の含有量がある程度多くすると、光学的バンドギャップが大きくなり、感度のピークが短波長側にシフトすることが知られている。このような光学的バンドギャップの拡大は、短波長の露光を用いる際には好ましく、その場合にはシリコンと水素原子の和に対して15atm%以上とすることが好ましい。

加えて、光導電層には伝導性を制御する原子を光導電層の層厚方向に不均一な分布状態で含有することが好ましい。これは、光導電層のキャリアの走行性を調整し、また或は補償して走行性を高次元でバランスさせることにより、帯電能の向上、光メモリー低減、感度の向上を図ることができる。この伝導性制御原子は、膜厚方向の単位長さ当たりの含有量が連続的に、又は段階的に漸増または漸減するように含有されていてもよく、漸増または漸減して含有される状態において厚さ方向の一定長さあたりの含有量に変化しない状態を有して含有されていてもよい。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、周期表第13族に属する原子（第13族原子とも略記する）、又は周期表第15族に属する原子（第15族原子とも略記する）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、具体的には、リン（P）、ヒ素（As）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）等があり、特にP、As、Sbが好適である。これらの伝導性を制御する原子の含有量は、特に制限されないが、一般には光導電層中において0.05～5atmppmとするのが好ましい。また、光の到達する範囲においては、伝導性を制御する原子を実質的に含有しないこととすること

もできる。

また、光導電層は、物性の制御性、作製上などの点から、ヘリウム原子、水素原子など適宜含有していてもよい。

光導電層の層厚は所望の電子写真特性が得られること、効率よく製造すること、経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、例えば5～50 μm 、好ましくは10～45 μm 、より好ましくは20～40 μm である。層厚が5 μm 以上であれば帯電能や感度等の実用上の電子写真特性を備えたものとなり、50 μm 以下であれば光導電層の作製に時間を要せず製造コストを抑えることができる。

このような光導電層を作製するには、例えばグロー放電法によることができる。かかるグロー放電法としては、後述する高周波プラズマCVD装置を用いた方法を挙げることができ、この方法により光導電層を作製するには、基本的にはシリコン原子(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供給用の原料ガスと、必要に応じてハロゲン原子(X)を供給し得るX供給用の原料ガスとを、内部を減圧できる反応容器内に所望のガス状態で導入して、反応容器内にグロー放電を生起させ、あらかじめ所定の位置に設置されてある所定の基体上にa-Si:H、Xからなる層を形成すればよい。

Si供給用ガスとなり得る物質としては、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 Si_4H_{10} 等のガス状態の、またはガス化し得る水素化ケイ素(シラン類)を挙げることができ、更に層作製時の取り扱い易さ、Si供給効率の良さ等の点で SiH_4 、 Si_2H_6 が好ましいものとして挙げられる。なお、各ガスは単独種のみでなく所定の混合比で複数種混合したものであってもよい。そして、膜の物性の制御性、ガスの供給の利便性などを考慮し、これらのガスに更に、 H_2 、He及び水素原子を含むケイ素化合物から選ばれる1種以上のガスを所望量混合することもできる。

上記ハロゲン原子供給用の原料ガスとしては、具体的には、フッ素ガス(F

2) 、 BrF 、 ClF 、 ClF_3 、 BrF_3 、 BrF_5 、 IF_3 、 IF_7 等のハロゲン
間化合物、 SiF_4 、 Si_2F_6 等のフッ化ケイ素を好ましいものとして挙げるこ
とができる。光導電層中に含有されるハロゲン元素の量を制御するには、例え
ば、基体の温度、ハロゲン元素を含有させるために使用される原料物質の反応
5 容器内へ導入する量、放電空間の圧力、放電電力等を制御すればよい。

また、光導電層の伝導性を制御する原子を導入するための原料物質として、
第 13 族原子導入用の原料物質としては具体的には、ホウ素原子導入用として
は、 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{10} 、 B_6H_{12} 、 B_6H_{14} 等の水素化ホウ
素、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 等のハロゲン化ホウ素等が挙げられる。この他、
10 AlCl_3 、 GaCl_3 、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、 InCl_3 、 TlCl_3 等も挙げるこ
とができる。

第 15 族原子導入用の原料物質として、リン原子導入用としては、 PH_3 、 P_2
 H_4 等の水素化リン、 PH_4I 、 PF_3 、 PF_5 、 PCl_5 、 PBr_3 、 PBr_5 、 PI_3
等のハロゲン化リンが挙げられる。この他、 AsH_3 、 AsF_3 、 AsCl_3 、 A
15 sBr_3 、 AsF_5 、 SbH_3 、 SbF_3 、 SbF_5 、 SbCl_3 、 SbCl_5 、 BiH
 $_3$ 、 BiCl_3 、

BiBr_3 等も第 15 族原子導入用の出発物質として挙げる事ができる。また、
これらの伝導性を制御する原子導入用の原料物質は必要に応じて H_2 および/
または He により希釈して使用してもよい。

20 これらの原料ガスを用いて光導電層を作製するには、 Si 供給用、ハロゲン
添加用等のガスと希釈ガスとの混合比、反応容器内のガス圧、放電電力ならび
に基体温度を適宜設定することが好ましい。希釈ガスとして使用する H_2 および/
または He の流量は、層設計にしたがって適宜最適範囲が選択されるが、 S
 i 供給用ガスに対し、通常の場合 3～30 倍、好ましくは 4～15 倍、最適に
25 は 5～10 倍の範囲に制御することが好ましい。反応容器内のガス圧も同様に
層設計にしたがって適宜最適範囲が選択されるが、例えば $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 1$

0^3 Pa 、好ましくは $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^2 \text{ Pa}$ である。放電電力もまた同様に層設計にしたがって適宜最適範囲が選択されるが、Si 供給用のガスの流量に対する放電電力の比(単位: $\text{W} \cdot \text{min/ml (normal)}$))を、0.5~8、好ましくは2~6の範囲に設定することが好ましい。さらに、基体の温度は、層設計にしたがって適宜最適範囲が選択されるが、例えば $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 、好ましくは $210 \sim 330^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $220 \sim 300^\circ\text{C}$ である。光導電層を形成するための基体温度、ガス圧の望ましい数値範囲として前記した範囲が挙げられるが、これらの条件は通常は独立的に別々に決められるものではなく、所望の特性を有する光導電層を形成すべく相互的かつ有機的関連性に基づいて最適値を決めるのが好ましい。

[表面層]

本発明の電子写真感光体に用いられる表面層は、シリコン原子と窒素原子を母体とし、少なくとも酸素原子を含有する非単結晶材料からなり、式(1)

$$0.3 \leq N/(Si+N) \leq 0.7 \quad (1)$$

(式中、Nは窒素原子の数を示し、Siはシリコン原子の数を示す。)で表される平均濃度として窒素原子を含有し、厚さ方向において酸素原子の数の極大値 $O_{\max}$ をもって酸素原子を含有するものであれば、特に制限されるものではなく、また、本発明の電子写真感光体に用いられる表面層は、シリコン原子と窒素原子を母体とし、少なくともフッ素原子を含有する非単結晶材料からなり、式

(4)

$$0.3 \leq N/(Si+N) \leq 0.7 \quad (4)$$

(式中、Nは窒素原子の数を示し、Siはシリコン原子の数を示す。)で表される平均濃度として窒素原子を含有し、厚さ方向の中間部分にフッ素原子の数の極大値 $O_{\max}$ をもってフッ素原子を含有するものであれば、特に制限されるものではない。

また、本発明の電子写真感光体に用いられる表面層は、シリコン原子と窒素原

子を母体とし、少なくとも酸素原子およびフッ素原子を含有する非単結晶材料からなり、式(7)

$$0.3 \leq N / (Si + N) \leq 0.7 \quad (7)$$

- (式中、Nは窒素原子の数を示し、Siはシリコン原子の数を示す。)で表される平均濃度として窒素原子を含有し、厚さ方向の中間部分に、酸素原子の数の極大値O_{max}をもって酸素原子を含有し、且つフッ素原子の数の極大値F_{max}をもってフッ素原子を含有するものであれば、特に制限されるものではない。

- 本発明における表面層は、主に380～500nmの波長光に対して光透過性、高解像度、連続繰り返し使用耐性、耐湿性、使用環境耐性、良好な電気特性などに関して良好な特性を得るために設けられており、正帯電用電子写真感光体の場合には帯電保持層としての役割も有している。負帯電用電子写真感光体の場合にも、それ自体が帯電保持層としての役割を持ってもよいが、後述する上部電荷注入阻止層を設け、これに帯電保持の機能を持たせる方が、表面層の組成設計自由度の点から好ましい。

- 本発明における表面層の材質は、シリコン原子と窒素原子を母体とし、酸素原子及び/またはフッ素原子を含む非単結晶材料を含むものである。シリコン原子と窒素原子を母体とする非単結晶材料とは、酸素原子および/またはフッ素原子を除いて総てがシリコン原子と窒素原子であってもよいが、非単結晶材料がシリコン原子と窒素原子を本体とするものであればよい。

- 表面層を構成する非単結晶材料中に含まれる窒素原子の含有量は、平均濃度として式(1)

$$0.3 \leq N / (Si + N) \leq 0.7 \quad (1)$$

- (式中、Nは窒素原子の数を示し、Siはシリコン原子の数を示す。)で表される範囲である。窒素原子の平均濃度がこの範囲であれば、均一な表面層を製作することが容易であり製造上歩留まりがよく、画像露光の吸収が殆どない。窒素原子の含有量が $0.4 \leq N / (Si + N) \leq 0.6$ で表される範囲であれ

ば、上記効果を更に顕著に得ることができる。なお、式（１）の関係式は、後述するように表面層においてフッ素原子が酸素原子に代わり、または酸素原子と共に厚さ方向の中間部分に層厚方向においてフッ素原子の数の極大値 $F_{\max}$ を有して含有される場合、式（４）または式（７）となる。

- 5 上記表面層における厚さ方向の中間部分の酸素原子の数の極大値 $O_{\max}$ は、表面層の厚さを横軸とし、含有される酸素原子の数を縦軸として表したグラフにおいて、10～200 nm、厚さ全体に対しては1.25%～25%の半値幅を有することが好ましい。かかるグラフとして表面層の二次イオン質量分析法（SIMS）によるデプスプロファイルを一例として図2に示す。図2に示すデプスプロファイルは、装置としてはCAMECA社製：IMS-4Fを用い、測定方法としては、一次イオンのエネルギーが14.5keVからなる Cs^+ を使用し、二次イオンとして Negative を検出した結果を示したものである。ここで半値幅とは、縦軸の極大値 $O_{\max}$ におけるピークの原子の数と、ベースラインにおける原子の数との差の半分になるときの横軸の幅（表面層の厚さの幅）を示し、ベースラインが傾いている場合は、ピーク値におけるベースラインの原子の数を基準にしてピーク値の半分になる2つの値をそれぞれ補正して半値幅を求めることができる。このようにして求めた表面層における酸素原子の含有量の極大値 $O_{\max}$ における半値幅が10 nm以上であれば、表面層全体の応力緩和を得ることができ、また、200 nm以下であれば、表面層全体の硬度維持、抵抗率維持による残留電位上昇の抑制、親水性への移行抑制による高温高湿下での特性維持などが実現できる。
- 10
15
20

上記表面層における酸素原子の含有量の最小値は下層の光導電層との接触部分にあることが好ましく、最小値 $O_{\min}$ として、式（２）

$$2 \leq O_{\max} / O_{\min} \quad (2)$$

- 25 で表される関係を有することが好ましい。極大値 $O_{\max}$ と最小値 $O_{\min}$ がかかる関係を満たすことにより感光体において解像度が著しく向上され、更に、5

$\leq O_{\max} / O_{\min}$ の関係を満たすことにより、顕著な効果を得ることができる。
なお、式（２）の関係式は、後述するように表面層においてフッ素原子が酸素原子と共に厚さ方向の中間部分に層厚方向の単位長さあたりに含有されるフッ素原子の数の極大値 $F_{\max}$ を有して含有される場合、式（８）となる。

- 5 表面層に含有される酸素原子は厚さ方向において極大値を除き、単位長さ当たりの含有量が一定であってもよいが、厚さ方向の全長に亘って単位長さ当たりの含有量を徐々に変化するように含有されることが好ましい。酸素原子の含有量が表面層の厚さ方向において変化することにより、表面層における応力緩和が分散され全体に亘って得ることができると考えられる。表面層において酸素原子は、下層との接触部分に、酸素原子の数の最小値 $O_{\min}$ を持ち、厚さ方向において極大値 $O_{\max}$ を有するピークを経て開放表面（空気中の酸素による酸化など環境により影響を受けた部分を除いたときの表面層の表面をいう。以下同じ。）に向かって増加するように含有されることが好ましい。例えば、図 2 に示すように、酸素原子の分布として、表面層の開放表面において、酸素原子の含有量が大きく、下層側へ向かって含有量が減少し中間部分の極大値 $O_{\max}$ を有するピークを経て、含有量が減少し下層（光導電層）との接触部分において最小値 $O_{\min}$ （図 2 において右端部分）を有することが好ましい。酸素原子の分布は、連続的な変化によるものであってもよく、指数関数的（図 2）な変化によるものでもよく、また、段階的な変化によるものであってもよいが、図 2 に示すような指数関数的な変化による酸素原子の分布を有する場合は、感光体において最も電子写真特性がよく、耐久性も優れるため、特に好ましい。このような表面層中の酸素原子の分布により、表面層中における応力緩和が局所的に生じることを抑制でき、例えて言えばアーチ橋にかかる加重が分散するように、応力緩和がなだらかに分散されて起こり、表面層全体の効率のよい応力緩和が達成でき、スムーズな電荷移動が起こると考えられる。
- 10
15
20
25

このような分布において含有される表面層における酸素原子含有量は、表面

層を構成するアモルファス材料中、平均濃度において式（3）

$$0.0001 \leq O / (Si + N + O) \leq 0.2 \quad (3)$$

（式中、Nは窒素原子の数を示し、Siはシリコン原子の数を示し、Oは酸素原子の数を示す。）で表される範囲であると、電子写真特性、耐久性に優れ、
5 好ましい。酸素原子の含有量が $0.001 \leq O / (Si + N + O) \leq 0.1$ で表される範囲であれば、上記効果を顕著に得ることができ、 $0.005 \leq O / (Si + N + O) \leq 0.08$ で表される範囲であれば、上記効果をより顕著に得ることができる。なお、式（3）の関係式は、後述するように表面層においてフッ素原子が酸素原子に代わり、または酸素原子と共に層厚方向の単位長さ
10 当たり含有されるフッ素原子の数の極大値 F_{max} を厚さ方向の中間部分に有して含有される場合、式（6）または式（10）となる。

本発明の電子写真感光体に用いられる表面層において、酸素原子に代わり、または酸素原子と共に、含有されるフッ素原子は、厚さ方向においてフッ素原子の数の極大値 F_{max} を厚さ方向の中間部分に有して含有される。原子の数として表示されるフッ素原子の数の極大値 F_{max} は、表面層の厚さを横軸とし、
15 フッ素原子の含有量を縦軸として表したグラフにおいて、10～200 nm、厚さ全体に対しては1.25%～25%の半値幅を有することが好ましい。かかるグラフとして表面層の二次イオン質量分析法（SIMS）によるデプスプロファイルを一例として図2に示す。図2に示すデプスプロファイルは、上述のように装置としてはCAMECA社製：IMS-4Fを用い、測定方法としては、一次イオンのエネルギーが14.5keVからなるCs⁺を使用し、二次イオンとしてNegativeを検出した結果を示したものである。半値幅が10 nm以上であれば、表面層全体の応力緩和を得ることができ、また、200 nm以下であれば、表面層全体の硬度維持、抵抗率維持による残留電位上昇の抑制、親水性への移行抑制による高温高湿下での特性維持などが実現できる。
25

上記表面層におけるフッ素原子の含有量の最小値は下層の光導電層との接

触部分（図2において右端部分）にあることが好ましく、最小値 F_{min} として、式（5）

$$2 \leq F_{max}/F_{min} \quad (5)$$

で表される関係を有することが好ましい。極大値 F_{max} と最小値 F_{min} がかかる関係を満たすことにより感光体において解像度が著しく向上され、 $5 \leq F_{max}/F_{min}$ の関係を満たすことにより、顕著な効果を得ることができる。なお、式（5）の関係式は、表面層においてフッ素原子が酸素原子と共に層厚方向において含有されるフッ素原子の数の極大値 F_{max} を厚さ方向の中間部分に有する場合、式（9）となる。

10 表面層に含有されるフッ素原子は、厚さ方向において極大値を除き、単位長さ当たりの含有量が一定であってもよいが、徐々に変化するように含有されていてもよい。フッ素原子の含有量が表面層の厚さ方向において変化することにより、表面層における応力緩和が分散され全体に亘って得ることができると考えられる。また、例えば、図2に示すように、フッ素原子の分布として、中間部分の極大値 F_{max} を有するピークと、下層との接触部分の最小値 F_{min} （図2
15 において右端部分）を除き一定であってもよい。

このような表面層には、他の原子を含有させることができ、かかる原子として水素原子はシリコン原子の未結合手を補償し、層品質の向上、特に光導電性特性および電荷保持特性を向上させるため好ましい。表面層中の水素含有量は、
20 構成原子の総量に対して膜中の平均値として例えば5～70atm%、好適には8～60atm%、より好ましくは10～50atm%である。

さらに、表面層には必要に応じて、周期表第13族原子または周期表第15族原子などを含有させてもよい。これらの原子は、表面層中に万遍なく均一に分布した状態で含有されてもよく、あるいは層厚方向の単位長さ当たりに含有される原子の数として不均一な分布状態で含有されていてもよい。表面層中の周期表第13族原子または周期表第15族原子の含有量としては、例えば 1×10
25

$10^{-3} \sim 1 \times 10^3 \text{atmppm}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^2 \text{atmppm}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 10^2 \text{atmppm}$ である。

表面層の層厚としては、例えば $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、好適には $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。層厚が $0.01 \mu\text{m}$ 以上であれば
5 感光体の耐磨耗性を向上させることができ、 $3 \mu\text{m}$ 以下であれば残留電位が増加することなく感光体において優れた電子写真特性を得ることができる。

このような表面層を作製するには、上記光導電層上に例えば、グロー放電法によって作製することができる。かかるグロー放電法としては、基本的にはシリコン原子 (Si) を供給し得る Si 供給用の原料ガスと、窒素原子 (N) を
10 供給し得る N 供給用の原料ガスと、酸素原子を供給しうる O 供給用の原料ガスと、水素原子 (H) を供給し得る H 供給用の原料ガス及び／又はハロゲン原子 (F) を供給し得る F 供給用の原料ガスを、内部を減圧し得る反応容器内に所望のガス状態で導入して、反応容器内にグロー放電を生起させ、あらかじめ所定の位置に設置された基体上に形成された光導電層上に成膜する方法を挙げ
15 ることができる。

表面層の作製において使用される上記シリコン (Si) 供給用ガスとなり得る物質としては、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 Si_4H_{10} 等のガス状物、またはガス化し得る水素化ケイ素 (シラン類) が挙げられ、更に層作製時の取り扱い易さ、Si 供給効率の良さ等の点で SiH_4 、 Si_2H_6 が好ましいものとして
20 挙げられる。また、これらの Si 供給用の原料ガスを必要に応じて H_2 、He、Ar、Ne 等のガスにより希釈して使用してもよい。

上記窒素または酸素供給用ガスとなり得る物質としては、 N_2 、 NH_3 、NO、 N_2O 、 NO_2 、 O_2 、CO、 CO_2 、等のガス状物、またはガス化し得る化合物が
25 挙げられる。中でも、窒素供給用ガスとしては窒素 (N_2) が最も良好な特性が得られるため、好ましい。また、酸素供給用ガスとしては同様に NO が好ましい。また、これらの窒素、酸素供給用の原料ガスを必要に応じて H_2 、He、

Ar、Ne等のガスにより希釈して使用してもよい。特に酸素を微量添加する場合、例えばN₂ガスをHeガスで予め希釈して供給することで、流量の正確な制御が可能となる。

また、上記フッ素原子供給ガスとなり得る物質としては、フッ素ガス(F₂)、
5 BrF、ClF、ClF₃、BrF₃、BrF₅、IF₃、IF₇等のハロゲン間化合物や、SiF₄、Si₂F₆等のフッ化ケイ素を挙げることができる。

これらの原料ガスを用いて表面層を作製するには、反応容器のガス圧、放電電力、ならびに基体の温度を適宜設定することが必要である。基体温度は、層設計に従って最適範囲が適宜選択されるが、例えば150℃以上350℃以下、好ましくは180℃以上330℃以下、より好ましくは200℃以上300℃以下である。
10 反応容器内の圧力も同様に層設計にしたがって最適範囲が適宜選択されるが、例えば 1×10^{-2} Pa以上 1×10^3 Pa以下、好ましくは 5×10^{-2} Pa以上 5×10^2 Pa以下、より好ましくは 1×10^{-1} Pa以上 1×10^2 Pa以下である。本発明においては、表面層を形成するための導電性基体の温度、ガス圧の望ましい数値範囲として前記した範囲が挙げられるが、条件は通常は独立的に別々に決められるものではなく、所望の特性を有する感光体を形成すべく相互的且つ有機的関連性に基づいて最適値を決めるのが望ましい。

また、RF帯の高周波を用いたグロー放電法にて表面層を作成する場合には、放電電力としては10W~5000W、カソード電極面積あたりに換算すると2mW/cm²
20 から1.4W/cm²程度の範囲が好適である。中でも、前述した範囲の含有量で窒素原子を含有し、透過率の良好なa-SiN系の膜を得るためには、シリコン含有ガスの流量F_{Si}(単位：ml/min(normal))、窒素含有ガスの流量F_N(単位：ml/min(normal))、放電電力P_W(単位：W)とを適切な関係にする必要がある。即ち、単位ガス量あたりの電力、特にシリコン原子含有ガスの単位ガス量に対する電力(P_W/F_{Si})と、窒素含有ガスとシリコン含有ガスのガス濃度比(F_N/F_{Si})との積であるP_W・F_N/(F_{Si})²が、50W・min/ml(normal)以上300W・min/ml(normal)

以下、より好ましくは $80 \text{ W} \cdot \text{min/ml}(\text{normal})$ 以上 $200 \text{ W} \cdot \text{min/ml}(\text{normal})$ 以下であることが分かった。このようにすることで、 $380 \sim 500 \text{ nm}$ 波長光に対して高い透過率を有する表面層に好適な膜が作成できる。この範囲に設定することで、膜の光学的バンドギャップとしては 2.8 eV 以上程度となり、吸収係数も 3000 cm^{-1} 以下とすることができる。この電力と流量比の積が 50 以上であれば吸収を抑制し短波長を透過させる。また、この値が 300 以下であれば、プラズマからのダメージが導入されず、膜の硬度を高く維持できる。この理由としてはプラズマ中に存在する原料物質のラジカルが適切なバランスをとっている必要がある点が考えられる。原料ガスが分解された際のラジカルの濃度は、複数の原料ガスを使用する場合、原料ガス濃度比と電力によって決まると考えられるが、ガス種によって分解効率に差があるため、電力値とガス流量比を適切な範囲にしないと、ラジカルの濃度が適切な範囲にならないと考えられる。

さらに表面層中に酸素原子や、フッ素原子を上記のように分布させて含有させるために、酸素原子および/またはフッ素原子供給用ガスのガス濃度や、高周波電力や基体温度といった堆積膜形成条件を適宜制御することが有効である。含有量を調整するためには、例えば NO のような O 供給用ガスを He ガスなどで希釈し、マスフローコントローラーを介して正確に流量制御して反応容器内へ供給することができる。酸素原子は O 供給用ガスを微量添加しただけで、膜中に容易に取り込まれるため、希釈ガスで適宜希釈し、例えば、 $100 \text{ ppm} \sim 20\%$ 程度に希釈したポンペを使用することで制御性が向上する。

[下部電荷注入阻止層]

図 1 B から図 1 D に示すように、本発明の電子写真感光体 11 ~ 13 には、基体が導電性の場合、導電性基体 101 の上層に基体 101 側から光導電層への電荷の注入を阻止する働きのある下部電荷注入阻止層 104 を設けるのが好ましい。下部電荷注入阻止層は光導電層 102 が一定極性の帯電処理をその自由表面に受けた際、基体 101 側より光導電層側に電荷が注入されるのを阻止する

機能を有している。

下部電荷注入阻止層は、シリコン原子を母材とする非単結晶材料からなり、不純物として、周期表第 13 族元素または周期表第 15 族元素を、光導電層に比べて比較的多く含有するのが好ましい。正帯電用電子写真感光体の場合、下部電荷注入阻止層に含有される不純物元素としては、周期表第 13 族元素を用いることができる。また、負帯電用電子写真感光体の場合、下部電荷注入阻止層に含有される不純物元素としては、周期表第 15 族元素を用いることができる。本発明においては下部電荷注入阻止層中に含有される不純物元素の含有量は、本発明の目的が効果的に達成できるように所望にしたがって適宜決定されるが、好ましくは下部電荷注入阻止層中の構成原子の総量に対して 1 0 atmpm 以上 1 0 0 0 0 atmpm 以下、好適には 5 0 atmpm 以上 7 0 0 0 atmpm 以下、好ましくは 1 0 0 atmpm 以上 5 0 0 0 atmpm 以下である。

更に、下部電荷注入阻止層には、窒素及び酸素を含有させることによって、下部電荷注入阻止層と基体 101 との間の密着性の向上を図ることが可能となる。また、負帯電用電子写真感光体の場合には、下部電荷注入阻止層に不純物元素をドーピングしなくても窒素および酸素を最適に含有させることで優れた電荷注入阻止能を有することも可能となる。具体的に、下部電荷注入阻止層の全層領域に含有される窒素原子および酸素原子の含有量は、窒素および酸素の和を下部電荷注入阻止層中の構成原子の原子の総量に対して、好ましくは 0.1 atm% 以上 4 0 atm% 以下、より好ましくは 1.2 atm% 以上 2 0 atm% 以下であり、4 0 atm% 以下、更に 2 0 atm% 以下とすることにより、電荷注入阻止能が向上する。

また、本発明における下部電荷注入阻止層には水素原子を含有させるのが好ましく、この場合、含有される水素原子は、層内に存在する未結合手を補償し膜質の向上に効果を奏する。下部電荷注入阻止層中に含有される水素原子の含有量は、下部電荷注入阻止層中の構成原子の総量に対して 1 atm% 以上 5 0 atm% 以下が好ましく、5 atm% 以上 4 0 atm% 以下がより好ましく、1 0 atm% 以上 3 0

atm%以下が更に好ましい。

本発明において、下部電荷注入阻止層の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的効果等の点から例えば100nm以上5000nm以下、好ましくは300nm以上4000nm以下、より好ましくは500nm以上3000nm以下である。層厚を100nm以上5000nm以下とすることにより、基体101からの電荷の注入阻止能が充分となり、充分な帯電能が得られると共に電子写真特性の向上が期待でき、残留電位の上昇などの弊害が発生しない。

下部電荷注入阻止層を形成するには、反応容器内のガス圧、放電電力ならびに基体の温度を適宜設定することが必要である。導電性基体温度(T_s)は、層設計にしたがって最適範囲が適宜選択されるが、例えば150℃以上350℃以下、好ましくは180℃以上330℃以下、より好ましくは200℃以上300℃以下である。反応容器内の圧力も同様に層設計にしたがって最適範囲が適宜選択されるが、例えば 1×10^{-2} Pa以上 1×10^3 Pa以下、好ましくは 5×10^{-2} Pa以上 5×10^2 Pa以下、より好ましくは 1×10^{-1} Pa以上 1×10^2 Pa以下である。

[上部電荷注入阻止層]

図1C、1Dに示すように、本発明の電子写真感光体12、13において、光導電層102と表面層103の間に上部電荷注入阻止層105を設けることが、負帯電電子写真感光体の場合、その目的を効果的に達成するためには好ましい構成である。本発明の上部電荷注入阻止層は、上部から(即ち表面層側から)の光導電層への電荷の注入を阻止し、帯電能を向上させる。

本発明において、上部電荷注入阻止層の材質としては、表面層と同じくシリコン原子と窒素原子を母体とした非単結晶材料であることが好ましい。上部電荷注入阻止層に含有されるシリコン原子および窒素原子は、該層中に万偏なく均一に分布されてもよいし、あるいは層厚方向に不均一に分布する状態で含有していてもよい。しかしながら、いずれの場合にも基体の表面と平行面内方向

においては、均一な分布で万偏なく含有されることが面内方向における特性の均一化を図る点からも好しい。

本発明における上部電荷注入阻止層の各層領域に含有される窒素原子の含有量は、構成原子のシリコン原子と窒素原子の総和に対して5 atm%以上35 atm%以下の範囲とするのが好ましい。より好ましくは10 atm%以上30 atm%以下、更に好ましくは15 atm%以上30 atm%以下である。

本発明においては上部電荷注入阻止層には、周期表第13族元素が含有されることが好ましく、かかる周期表第13族元素としては、具体的には、硼素(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、特に硼素が好適である。

上部電荷注入阻止層に含有される周期表第13族元素は、上部電荷注入阻止層に万偏なく均一に分布されていてもよいし、あるいは層厚方向に不均一に分布する状態で含有していてもよい。しかしながら、いずれの場合にも基体の表面と平行面内方向においては、均一な分布で万偏なく含有されることが面内方向における特性の均一化を図る点からも必要である。

本発明における上部電荷注入阻止層に含有される周期表第13族元素の含有量は、構成原子の総量に対して30atmp pm以上5000atmp pm以下、好適には100atmp pm以上3000atmppm以下の範囲とするのが好ましい。

また、本発明においては上部電荷注入阻止層には、水素原子が含有されることが好ましく、水素原子はシリコン原子の未結合手を補償し、層品質の向上、特に光導電性特性および電荷保持特性を向上させるために必須不可欠である。水素原子の含有量は、上部注入阻止層中の構成原子の総量に対して例えば30 atm%以上70 atm%以下、好適には35 atm%以上65 atm%以下、より好ましくは40 atm%以上60 atm%以下である。

本発明において、上部電荷注入阻止層の各々の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的効果等の点から例えば5 nm以上1000 nm以下、

好ましくは10 nm以上800 nm以下、より好ましくは15 nm以上500 nm以下である。層厚が5 nm以上であれば、表面側からの電荷の注入阻止能力が充分となり充分な帯電能力が得られる電子写真特性を有し、1000 nm以下であれば電子写真特性が向上し、充分な感度を得られる。

- 5 上部電荷注入阻止層は光導電層側から表面層に向かって組成を連続的に変化させることも好ましく、密着性の向上や干渉防止等に効果がある。

本発明の目的を達成し得る特性を有する上部電荷注入阻止層を形成するには、シリコン原子供給用のガスと窒素原子供給用のガスとの混合比、反応容器内のガス圧、放電電力ならびに基体の温度を適宜設定することができる。反応
10 容器内の圧力も同様に層設計にしたがって最適範囲が適宜選択されるが、例えば 1×10^{-2} Pa以上 1×10^3 Pa以下、好ましくは 5×10^{-2} Pa以上 5×10^2 Pa以下、より好ましくは 1×10^{-1} Pa以上 1×10^2 Pa以下である。さらに、基体の温度は、層設計にしたがって最適範囲が適宜選択されるが、通常の場合、好ましくは150℃以上350℃以下、好ましくは180℃以上33
15 0℃以下、より好ましくは200℃以上300℃以下である。

[組成傾斜層]

図1Dに示す本発明の電子写真感光体13に設けられる組成傾斜層106は、表面層103と上部電荷注入阻止層105間の組成傾斜を有する。表面層103と上部電荷注入阻止層105間の屈折率の変化を連続的になだらかに
20 することにより、表面層と光導電層の密着性を向上させ、光キャリアの表面への移動をスムーズに行わせると共に光導電層と表面層の界面での光の反射による干渉の影響をより少なくすることができる。特に、可干渉光を画像露光に用いた場合の層界面での干渉を抑制する作用を有するが、可干渉光以外の例えばLEDなどを画像露光に用いた場合でも、層界面における光の反射を抑制し、
25 ほんの少しの削れムラに起因し、干渉によって発生する画像濃度のムラを抑制する作用を有する。また、上部電荷注入阻止層105を有しない場合には光導

電層 102 と表面層 103 間に組成傾斜層を設け、光導電層 102 と表面層 103 間において屈折率の差に起因する層界面における光の反射を抑制し画像ムラの発生を抑制してもよい。更に、上部電荷注入阻止層 105 と光導電層 102 間の屈折率の差が大きい場合には、上部電荷注入阻止層 105 と光導電層 102 間に組成傾斜層を設け屈折率をなだらかに変化させることにより画像露光の反射を抑制し画像ムラの発生を抑制することができる。

[電子写真感光体の製造装置]

次に、本発明の電子写真感光体を作製するための装置及び膜形成方法について詳述する。

図 3 は、電源周波数として RF 帯を用いた高周波プラズマ CVD 法 (RF-PCVD と略記する) による電子写真感光体の製造装置の一例を示す模式的な構成図である。図 3 に示す製造装置の構成は以下の通りである。

この装置は大別すると、堆積装置 (2100)、原料ガスの供給装置 (2200)、反応容器 (2111) 内を減圧にするための排気装置 (図示せず) から構成されている。堆積装置 (2100) 中の反応容器 (2111) 内には円筒状基体 (2110) を載置する載置台 (2112)、基体加熱用ヒーター (2113)、原料ガス導入管 (2114) が設置され、さらに高周波マッチングボックス (2115) が接続されている。

原料ガス供給装置 (2200) は、原料ガスのポンペ (2221~2226) とバルブ (2231~2236、2241~2246、2251~2256) 及びマスフローコントローラー (2211~2216) から構成され、各原料ガスのポンペは補助バルブ (2260) を介して反応容器 (2111) 内のガス導入管 (2114) に接続されている。

この装置を用いた堆積膜の形成は、例えば以下のように行なうことができる。

まず、反応容器 (2111) 内の載置台 (2112) に円筒状基体 (2110) を設置し、不図示の排気装置 (例えば真空ポンプ) により反応容器 (2111) 内を排気する。続いて、基体加熱用ヒーター (2113) により円筒状基体 (2110) の温度を 150℃~350℃の所定の温度に制御する。

堆積膜形成用の原料ガスを反応容器（2111）に流入させるには、ガスポンベ
のバルブ（2231～2236）、反応容器のリークバルブ（2117）が閉じられている
ことを確認し、又、ガス流入バルブ（2241～2246）、流出バルブ（2251～2256）、
補助バルブ（2260）が開かれていることを確認して、まずメインバルブ（2118）
5 を開いて反応容器（2111）及び原料ガス配管内（2116）を排気する。

次に、真空計（2119）の読みが約 0.1Pa 以下になった時点で補助バルブ（2260）、
ガス流出バルブ（2251～2256）を閉じる。その後、ガスポンベ（2221～2226）
より各ガスを原料ガスポンベバルブ（2231～2236）を開いて導入し、圧力調整
器（2261～2266）により各ガス圧を 0.2 MPa に調整する。次に、ガス流入
10 バルブ（2241～2246）を徐々に開けて、各ガスをマスフローコントローラー
（2211～2216）内に導入する。

以上のようにして成膜の準備が完了した後、以下の手順で各層の形成を行う。

円筒状基体（2110）が所定の温度になったところで流出バルブ（2251～2256）
のうちの必要なもの及び補助バルブ（2260）を徐々に開き、ガスポンベ（2221
15 ～22266）から所定のガスを原料ガス導入管（2114）を介して反応容器（2111）
内に導入する。次にマスフローコントローラー（2211～2216）によって各原料
ガスが所定の流量になるように調整する。その際、反応容器（2111）内の圧力
が 1×10^{-2} Pa 以下の所定の圧力になるように真空計（2119）を見ながらメイ
ンバルブ（2118）の開口を調整する。内圧が安定したところで、周波数 13.
20 56 MHz の RF 電源（不図示）を所望の電力に設定して、高周波マッチング
ボックス（2115）を通じて反応容器（2111）内に RF 電力を導入し、グロー放
電を生起させる。この放電エネルギーによって反応容器内に導入された原料ガ
スが分解され、円筒状基体（2110）上に所定のシリコンを主成分とする堆積膜
が形成されるところとなる。所望の膜厚の形成が行われた後、RF 電力の供給
25 を止め、流出バルブを閉じて反応容器へのガスの流入を止め、堆積膜の形成を
終える。

同様の操作を複数回繰り返すことによって、所望の多層構造の電子写真感光体が形成される。それぞれの層を形成する際には必要なガス以外の流出バルブはすべて閉じられていることは言うまでもなく、また、それぞれのガスが反応容器（2111）内、流出バルブ（2251～2256）から反応容器（2111）に至る配管内に残留することを避けるために、流出バルブ（2251～2256）を閉じ、補助バルブ（2260）を開き、さらにメインバルブ（2118）を全開にして系内を一旦高真空に排気する操作を必要に応じて行う。

また、膜形成の均一化を図るために、層形成を行なっている間は、円筒状基体（2110）の載置台（2112）を駆動装置（不図示）によって所定の速度で回転させることも有効である。

さらに、上述のガス種及びバルブ操作は各々の層の作製条件に従って変更が加えられることは言うまでもない。

基体の加熱方法は、真空仕様である発熱体であればよく、より具体的にはシース状ヒーターの巻き付けヒーター、板状ヒーター、セラミックヒーター等の電気抵抗発熱体、ハロゲンランプ、赤外線ランプ等の熱放射ランプ発熱体、液体、気体等を温媒とした熱交換手段による発熱体等が挙げられる。加熱手段の表面材質は、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、銅等の金属類、セラミックス、耐熱性高分子樹脂等を使用することができる。

それ以外にも、反応容器以外に加熱専用の容器を設け、加熱した後、反応容器内に真空中で基体を搬送する方法が用いられる。

[電子写真装置]

本発明の電子写真装置は、本発明の電子写真感光体を搭載したものであれば特に制限されるものではない。

本発明の電子写真装置を適用したカラー電子写真装置について図4の概略構成図を参照して説明する。図4に示す電子写真装置は、フィルム状の誘電体ベルトからなる中間転写ベルト305を用いて転写を行う電子写真プロセス

を利用したカラー電子写真装置（複写機またはレーザービームプリンタ）の一
例である。

この電子写真装置は、上述の基体上に光導電層と表面層とが順次積層され、
回転機構（図示せず）により回転される感光体 301 が備えられ、感光体ドラ
ム 301 の周りには、感光体ドラム 301 の表面を所定の極性・電位に一様に
5 帯電させる磁気ブラシを備えた 1 次帯電器 302 と、帯電された感光体ドラム
301 の表面に画像露光 303 を行って静電潜像を形成する、不図示の画像露
光装置とが配置されている。画像露光装置には、カラー原稿画像の色分解・結
像露光光学系や、画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して変調され
10 たレーザービームを出力するレーザースキャナによる走査露光系などが備え
られる。更に、感光体 301 の周りには、形成された静電潜像上にトナーを付
着させて現像する現像器として、ブラックトナー B を付着させる第 1 現像器 3
04 a と、イエロートナー Y を付着させる現像器とマゼンタトナー M を付着さ
せる現像器とシアントナー C を付着させる現像器とを内蔵した回転型の第 2
15 の現像器 304 b とが配置されている。さらに、中間転写ベルト 305 にトナ
ー像を転写した後、感光体ドラム 301 上をクリーニングする感光体クリーナ
306、及び、感光体ドラム 301 の除電を行う除電露光 307 が設けられて
いる。

中間転写ベルト 305 は、感光体ドラム 301 に当接ニップ部を介して駆動
20 するように配置されており、内側には感光体ドラム 301 上に形成されたトナ
ー像を中間転写ベルト 305 に転写するための一次転写ローラ 308 が配備
されている。一次転写ローラ 308 には、感光体ドラム 301 上のトナー像を
中間転写ベルト 305 に転写するための一次転写バイアスを印加するバイア
ス電源（不図示）が接続されている。中間転写ベルト 305 の周りには、中間
25 転写ベルト 305 に転写されたトナー像を記録材 313 にさらに転写するた
めの二次転写ローラ 309 が、中間転写ベルト 305 の下面部に接触するよう

に設けられている。二次転写ローラ 309 には、中間転写ベルト 305 上のトナー像を記録材 313 に転写するための二次転写バイアスを印加するバイアス電源が接続されている。また、中間転写ベルト 305 上のトナー像を記録材 313 に転写した後、中間転写ベルト 305 の表面上に残留した転写残トナーをクリーニングするための中間転写ベルトクリーナ 310 が設けられている。

また、この電子写真装置は、画像が形成される複数の記録材 313 を保持する給紙カセット 314 と、記録材 313 を給紙カセット 314 から中間転写ベルト 305 と二次転写ローラ 309 との当接ニップ部を介して搬送する搬送機構とが設けられている。記録材 313 の搬送経路上には、記録材 313 上に転写されたトナー像を記録材 313 上に定着させる定着器 315 が配置されている。

次に、この電子写真装置の動作について説明する。

まず、図 4 に矢印で示すように、感光体ドラム 301 が、時計方向に所定の周速度（プロセススピード）で回転駆動され、中間転写ベルト 305 が、反時計方向に、感光体ドラム 301 と同じ周速度で回転駆動される。

感光体ドラム 301 は、回転過程で、一次帯電器 302 により所定の極性・電位に一樣に帯電処理され、次いで、画像露光 303 を受け、これにより感光体ドラム 301 の表面上には、目的のカラー画像の第 1 の色成分像（例えばマゼンタ成分像）に対応した静電潜像が形成される。次いで、第 2 現像器が回転し、マゼンタトナー M を付着させる現像器が所定の位置にセットされ、その静電潜像が第 1 色であるマゼンタトナー M により現像される。このとき、第 1 現像器 304 a は、作動オフになっていて感光体ドラム 301 には作用せず、第 1 色のマゼンタトナー像に影響を与えることはない。

このようにして、感光体ドラム 301 上に形成担持された第 1 色のマゼンタトナー像は、感光体ドラム 301 と中間転写ベルト 305 とのニップ部を通過する過程で、一次転写バイアスがバイアス電源（不図示）から一次転写ローラ

308に印加されることによって形成される電界により、中間転写ベルト305外周面に順次中間転写される。

中間転写ベルト305に第1色のマゼンタトナー像を転写し終えた感光体ドラム301の表面は、感光体クリーナ306によりクリーニングされる。次に、感光体ドラム301の清掃された表面上に、第1色のトナー像の形成と同様に、第2色のトナー像（例えばシアントナー像）が形成され、この第2色のトナー像が、第1色のトナー像が転写された中間転写ベルト305の表面上に重畳転写される。以下同様に、第3色のトナー像（例えばイエロートナー像）、第4色のトナー像（例えばブラックトナー像）が中間転写ベルト305上に順次重畳転写され、目的のカラー画像に対応した合成カラートナー像が形成される。

次に、給紙カセット314から中間転写ベルト305と二次転写ローラ309との当接ニップ部に所定のタイミングで記録材313が給送され、二次転写ローラ309が中間転写ベルト305に当接されると共に、二次転写バイアスがバイアス電源から二次転写ローラ309に印加されることにより、中間転写ベルト305上に重畳転写された合成カラートナー像が、第2の画像担持体である記録材313に転写される。記録材313へのトナー像の転写終了後、中間転写ベルト305上の転写残トナーは中間転写ベルトクリーナ310によりクリーニングされる。トナー像が転写された記録材313は定着器315に導かれ、ここで記録材313上にトナー像が加熱定着される。

本電子写真装置の動作において、感光体ドラム301から中間転写ベルト305への第1～第4色のトナー像の順次転写実行時には、二次転写ローラ309および中間転写ベルトクリーナ310は中間転写ベルト305から離間させるようにしてもよい。

本発明の電子写真装置は、380～500nmの波長の画像露光に対して、表面層において吸収が抑制されたため、高画質の画像が得られ、耐磨耗性、耐

環境性に優れ寿命を著しく延長することができる。また、中間転写ベルトを用いたカラー電子写真装置においては、第一に、重ね合わせ時に各色のトナー像の形成位置がずれる色ズレが少ない。また、図4に示すように、記録材313をなんら加工、制御（例えばグリッパーに把持する、吸着する、曲率を持たせるなど）する必要なしに、中間転写ベルト305からトナー像を転写させることができ、記録材313として多種多様なものを用いることができる。例えば、薄い紙（ 40 g/m^2 紙）から厚い紙（ 200 g/m^2 紙）までの種々の厚みのものを選択して記録材313として使用可能である。また、幅の広狭または長さの長短によらず種々の大きさのものを記録材313として使用可能である。

さらには、封筒、ハガキ、ラベル紙などを記録材313として使用可能である。

実施例

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明の技術的範囲についてはこれらに限定されるものではない。

〔実施例1〕

図3に示したプラズマCVD装置を用い、直径80mmの鏡面加工を施したアルミニウムシリンダー（支持体）上に、表1に示した条件で堆積膜を順次積層し、図1Cに示す下部電荷注入阻止層、光導電層、上部電荷注入阻止層、及び、表面層からなる感光体を製作した。下部電荷注入阻止層、光導電層、上部電荷注入阻止層については、共通条件としてすべて表1に示した条件で成膜した。表面層に関しては、 SiH_4 と N_2 ガスの流量、電力量を表2に示すように各感光体毎に変化させて SiH_4 と N_2 の混合比、 SiH_4 ガス量あたりの電力量を変えて成膜し、表面層中における窒素原子濃度が異なる感光体B-1～D-3を製作した。このとき、 N_2 ガスや SiF_4 ガスの流量を表1及び表2に示したように増減して、酸素原子やフッ素原子の含有量が膜中でピークを持つようにした。

また、 N_2 ガス、 SiF_4 ガスは、流量が少ない場合には希釈ポンペを用いた。具体的には、 N_2 と SiF_4 は10%He希釈ポンペを、流量に応じて適宜切り替えて使用

した。希釈ポンベを使用した際にも、表中の流量や濃度に関しては、それぞれのガス成分に換算した流量ないし SiH_4 に対する濃度を示している。

[比較例 1]

5 SiH₄とN₂ガスの流量、電力量を表2に示す条件とした他は実施例1と同様に、表面層中における窒素原子濃度が異なる感光体A、Eを作製した。このとき、NOガスやSiF₄ガスの流量を表1及び2に示したように一定とし酸素原子やフッ素原子の含有量が膜中で一定となるようにした。

【表 1】

ガス種/条件	下部電荷 注入阻止層	光導電層	上部電荷 注入阻止層	表面層		
				ピーク前領域	ピーク領域	ピーク後領域
SiH ₄ [ml/min(normal)]	170	170	50	20~80 ¹⁾	20~80 ¹⁾	20~80 ¹⁾
H ₂ [ml/min(normal)]	600	1000	100	100	100	100
CH ₄ [ml/min(normal)]	—	—	—	2	2	2
N ₂ [ml/min(normal)]	—	—	200	350~400 ¹⁾	350~400 ¹⁾	350~400 ¹⁾
B ₂ H ₆ [ppm(対SiH ₄)]	—	0.5	2000	—	—	—
NO[ppm(対SiH ₄)]	5	—	—	1	1~150 ¹⁾	1
SiF ₄ [ppm(対SiH ₄)]	—	—	—	1	1~25 ¹⁾	1
基体温度[°C]	270	260	240	220	220	220
圧力[Pa]	80	80	55	55	55	55
RF電力[W]	200	400	200	200~300 ¹⁾	200~300 ¹⁾	200~300 ¹⁾
膜厚[μm]	2	20	0.05	0.4	0.05	0.3

1) 表2を参照

10 このようにして作製した感光体 A~E の表面層中における実際の窒素原子濃度を、表面をおよそ 20nm 程度除去することで最表面の影響を取り除いた上で ESCA(X 線光電子分光法)分析器(アルバック・ファイ社製 QUANTUM2000)と SIMS(2 次イオン質量分析)分析器(CAMECA 社製 IMS-4F)を用いて分析した。結果について表 2 に示す。

また、同様に酸素、フッ素についても測定した。その結果、感光体B-1の
 15 Omin は 1.9×10^{18} atoms/cm³、Fmin は 1.2×10^{18} atoms/cm³、Omax / O
 min は 78、感光体B-2のOmin は 1.9×10^{18} atoms/cm³、Fmin は $1.2 \times$
 10^{18} atoms/cm³、Fmax / Fmin は 2.9、B-3のOmin は 1.9×10^{18}

$^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、 $F_{\min}$ は $1.2 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、 $O_{\max}/O_{\min}$ は 82、 $F_{\max}/F_{\min}$ は 3.0、

感光体 C-1 の $O_{\min}$ は $1.8 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、 $F_{\min}$ は $1.2 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、 $O_{\max}/O_{\min}$ は 78、感光体 C-2 の $O_{\min}$ は $1.9 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、 $F_{\min}$ は $1.3 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、 $F_{\max}/F_{\min}$ は 2.9、感光体 D-1 の $O_{\min}$ は $2.0 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、 $F_{\min}$ は $1.3 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、 $O_{\max}/O_{\min}$ は 81、感光体 D-2 の $O_{\min}$ は $2.0 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、 $F_{\min}$ は $1.2 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、 $F_{\max}/F_{\min}$ は 2.9、感光体 D-3 の $O_{\min}$ は $2.1 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、 $F_{\min}$ は $1.3 \times 10^{18}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、 $O_{\max}/O_{\min}$ は 83、 $F_{\max}/F_{\min}$ は 3.0 であった。

また、感光体 A~E の表面層膜厚を干渉膜厚計（大塚電子製：MCPD-2000）によって軸方向 10 点、周方向 6 点の 60 点に対して測定し、（最大値）－（最小値）の値を平均膜厚で除した値を膜厚ムラ（単位％）として求めた。この膜厚ムラの値も表 2 に合わせて示す。

さらに、感光体 A~E の分光感度特性を測定した。ここで分光感度特性とは、一定暗部電位から一定明部電位まで光減衰させるのに必要な光量の逆数、即ち、光の単位エネルギー量当たりの電位減衰量を、各波長について求め、最大の電位減衰量を 100 として各波長についての電位減衰量の換算値を相対感度として示した。図 5 に感光体 D-3 について求めた分光感度特性の一例を示した。

また、405 nm の光に対する絶対感度を、表面層の窒素原子の含有量が異なる感光体 A~E の各々について求め、表 2 に合わせて示す。更に、図 6 に、感光体 A~E の表面層中における窒素原子濃度と 405 nm の光に対する絶対感度との相関についてプロットしたグラフを示す。

表 2 から明らかなように、窒素原子濃度と 405 nm の光に対する感度との間には、明確な相関が見られ、概ね窒素原子濃度が高くなるにつれて、405 nm の光に対する感度がよくなり、即ち、青色発光半導体レーザー光に対する

適応性が向上する傾向を示すことがわかった。表面層の窒素原子濃度が低い感光体 A に関しては、波長 405 nm の光に対する感度が足りず、電子写真装置に用いるのに十分な電位コントラストを得ることが困難であった。電子写真プロセスにおいて必要とされる感度の値に関しては、使用するレーザー素子や光学系の性能に依存するものであり、一概に、その絶対値を言及することは難しいが、本発明者らの検討によれば、表面層を設けない場合で分光感度を測定したところ、図 6 に示したような分光感度で $500 \sim 550 \text{ V} \cdot \text{cm}^2 / \mu \text{J}$ 程度であった。表面層での吸収を考慮すれば、 $300 \text{ V} \cdot \text{cm}^2 / \mu \text{J}$ 以上の感度を有することが好ましく、 $400 \text{ V} \cdot \text{cm}^2 / \mu \text{J}$ 以上の感度を有することがより好ましいと考えられる。

従って、青色発光半導体レーザーのような 405 nm 付近の短波長レーザー光に対してそのような感度を得るためには、表面層中の窒素原子濃度は、30 atm% 以上、より好ましくは 35 atm% 以上とすればよいことが分かった。

その一方、感光体 E では膜厚ムラが 30% 以上と大きく、表面層においては窒素濃度が 70 atm% 以下、より好ましくは 65 atm% 以下が好適であることがわかった。

【表 2】

	感光体	SiH ₄ ml/min(normal)	N ₂ ml/min(normal)	NO ml/min(normal)	SiF ₄ ml/min(normal)	Power W	N/(Si+N) atm%	405nmの光に 対する感度 V-cm ² /μJ	表面層の 膜厚ムラ %
比較例 1-1	A	80	350	1	1	300	25	180	11
実施例 1	B-1	50	400	150	1	250	30	305	8
	B-2	50	400	1	25	250	31	310	8
	B-3	50	400	150	25	250	30	305	8
	C-1	32	350	150	1	200	42	474	7
	C-2	32	350	1	25	200	42	480	7
	D-1	25	380	150	1	200	70	509	16
	D-2	25	380	1	25	200	68	510	16
	D-3	25	380	150	25	200	70	510	16
比較例 1-2	E	20	380	1	1	200	75	509	35

[実施例 2]

図 3 に示したプラズマ CVD 装置を用い、直径 80 mm の鏡面加工を施したアルミニウムシリンダー（支持体）上に、表 3 に示した条件で堆積膜を順次積層し、図 1 B に示す下部電荷注入阻止層、光導電層、及び、表面層からなる正帯電用感光体 G を製作した。NO、SiF₄ をそれぞれヘリウムで希釈したガスを用い、所定時間をかけて 1 ppm から表 3 の値 (200ppm、20ppm) まで直線的に増加させ、その後同じ速度で再び 1 ppm まで直線的に減少させた。

得られた感光体 G の表面層を SIMS (CAMECA 社製：IMS-4F) により組成分析した。表面層中、酸素原子とフッ素原子の厚さ方向の単位長さあたりに含有される原子の数が、ピークを持つことがわかった。ピークにおける $I_{\text{max}}/I_{\text{min}}$ 、 $F_{\text{max}}/F_{\text{min}}$ はそれぞれ 92 と 2.5 であり、ピーク形成部の半値幅はおよそ 70nm であった。 I_{min} の値は $2.1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 、 F_{min} の値は $1.8 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であった。また、窒素の量は $N/(Si+N)$ の表記で 43atm% であった。

[比較例 2]

表面層として表 3 に示すガス種を用い供給ガス量は一定としピークを持たない他は実施例 1 と同様の条件で下部電荷注入阻止層、光導電層を作成し、a-SiC:H からなる表面層を堆積させた正帯電用感光体 H（比較例 2-1）と、a-SiN:H からなる表面層を堆積させた正帯電用感光体 I（比較例 2-2）とを作成した。

【表 3】

ガス種／条件	実施例 2 (感光体 G)					比較例 2-1 (感光体 H) 表面層	比較例 2-2 (感光体 I) 表面層
	下部電荷注入阻止層	光導電層	表面層		ピーク後領域		
			ピーク前領域	ピーク領域	ピーク後領域		
SiH ₄ [ml/min(normal)]	170	170	30	30	30	15	30
H ₂ [ml/min(normal)]	600	1000	100	100	100	100	100
CH ₄ [ml/min(normal)]	—	—	—	—	—	600	—
N ₂ [ml/min(normal)]	—	—	300	300	300	—	300
B ₂ H ₆ [ppm(対 SiH ₄)]	1500	0.5	—	—	—	—	—
NO [%又は ppm(対 SiH ₄)]	5%	—	1 ppm	200 ppm	1 ppm	—	—
SiF ₄ [ppm(対 SiH ₄)]	—	—	1 ppm	20 ppm	1 ppm	—	—
基板温度 [°C]	270	260	220	220	220	270	220
圧力 [Pa]	80	80	60	60	60	60	60
RF 電力 [W]	200	400	180	180	180	250	180
膜厚 [μm]	2	20	0.3	0.07	0.4	0.8	0.8

得られた感光体 G、比較例の感光体 H、I について、電子写真装置に搭載し評価を行った。図 4 に概略構成を示す電子写真装置（キヤノン製電子写真装置 i

R-6000を用い、実験用に帯電器をプラス帯電の磁気ブラシ方式に改造し、画像露光方式を画像部を露光するイメージ露光方式（IAE方式）に改造し、画像露光の光源を発振波長660nmの赤色発光半導体レーザーもしくは405nmの青色発光半導体レーザーに交換可能に改造し、ドラム面照射スポット径が調整可能に画像露光の光学系を改造した機械（以下、iR-6000改造機という。）にセットし、次の評価を行った。

まず、感光体Gを用い、青色(405nm)半導体レーザーを露光光源とした。この組み合わせにおいて、1ドット1スペース画像をプリントアウトし、その画像におけるドットの再現性によって解像度の評価を行った。出力画像を光学顕微鏡で拡大観察し、ドットサイズを求め、その数値と画像形成光レーザーのスポットサイズとの比較を行った。画像上で計測したドットサイズとレーザースポット径との差の絶対値をドットの歪みとし、ドットの歪み/レーザースポット径の値によって、感光体の解像度の評価を行った。露光波長が短いため、特殊な光学系を用いずともレーザースポット径を30 μ mまで容易に絞ることができた。スポット径30 μ m、1200dpiとした場合の、ドットの歪み/レーザースポット径の値を求めた。この値が小さい方がドット再現性が良好であることを示す。得られた結果を表4に示す。

ただし、感光体Hに関しては赤色(660nm)半導体レーザーを用い、スポット径を60 μ mとして600dpiによる画像形成を、感光体Iに関しては赤色(660nm)半導体レーザーのスポット径60 μ mのビームを用いた場合、青色(405nm)半導体レーザーでスポット径60 μ mのビームを用いた場合、青色(405nm)半導体レーザーを用いてスポット径を30 μ mに絞ったビームを用い、1200dpiで画像形成を行った場合、の計4種類で比較を行った。感光体Hについて赤色(660nm)半導体レーザーを用い、スポット径を60 μ mとした場合の結果を基準(REF)として、下記に示す判断によって各々の感光体の評価を行った。

☆: REFに比べて20%以上向上し、非常に良いレベル

◎：REFに比べて10%以上向上し、かなり良いレベル

○：REFに比べて5%以上向上し、良いレベル

△：REFに比べて5%未満の向上であり、ほぼREF同等レベル

【表4】

	感光体	表面層		光の波長 nm	スポット径 μm	ドットピッチ dpi	解像度
		材質	組成分布				
実施例2	G	SiN	有り	405	30	1200	☆
比較例2-2	I	SiN	無	405	30	1200	○
比較例2-2	I	SiN	無	405	60	600	△
比較例2-2	I	SiN	無	660	60	600	△
比較例2-1	H	SiC	無	660	60	600	△

- 5 表4から明らかなように、同じ波長(660nm)、同じスポット径(60μm)を用いた場合には、解像度は表面層の材質によらなかった。次に青色半導体レーザーを用いるためには、表面層の材料として青色(405nm)を十分に透過できる組成のSiN系材料である必要がある。更に、評価のランクは同じではあるが、青色(405nm)露光を用いることで、同じスポット径(60μm)でも赤色(660nm)露光を用いた場合よりドット再現性が若干ながら向上した。これは光導電層中のキャリアのドリフト距離が異なるためであると考えられる。更に、青色(405nm)半導体レーザーを用いるときには、同様の光学系を用いた場合でも、スポット径を30μmまで容易に絞ることができ、そのためにドット再現性は大きく向上するが、スポット径を半分にしたことによってドットの大きさは半分にはならず、表面層の特性で定まる限界があることが判った。そこで、表面層中に酸素ピークを持つように作成された表面層を用いると、更にドット再現性を向上させることができ、本来のスポット径を絞った効果が十分に発揮されることがわかった。

15 [実施例3]

- 図3に示すRF-PCVD法による電子写真感光体の製造装置を用いて、直径80mmの鏡面加工を施した円筒状アルミニウム基体(導電性基体)上に、表

5 に示す作製条件で、堆積膜を順次積層し、図 1 B に示す下部電荷注入阻止層、光導電層、表面層からなる正帯電用電子写真感光体 3-a~3-m を作製した。表面層の堆積膜形成中に NO ガス、SiF₄ ガスのガス流量をそれぞれ Xppm、Yppm (いずれも SiH₄ 流量に対して) に変化させた。具体的には、NO、SiF₄ をそれぞれヘリウムで希釈したガスを用い、ピーク形成領域内で所定時間をかけて 1 ppm から Xppm、Yppm まで直線的に増加させ、その後同じ速度で再び 1 ppm まで直線的に減少させることで、酸素原子のピーク、フッ素原子のピーク、酸素原子およびフッ素原子のピークをそれぞれ有するように作製した。

このようにして作製した電子写真感光体について、SIMS (CAMECA 社製：IMS-4F) により酸素原子とフッ素原子の含有量のデプスプロファイルをそれぞれ測定した。その結果、表面層の厚さ方向において、酸素原子および/またはフッ素原子の含有量がピークを有することが確認できた。ピーク形成部の半値幅はおよそ 70nm であった。また、窒素の量は $N/(Si+N)$ の表記で 57atm% であった。

15 また、各々の電子写真感光体について、SIMS によりデプスプロファイルを測定した結果から表面層中の酸素原子及びフッ素原子の含有量の極大値 O_{max} 、 F_{max} 、最小値 O_{min} 、 F_{min} としたときの、 O_{max}/O_{min} 、 F_{max}/F_{min} を表 6 に示す。なお、試料により多少のばらつきはあるが、 O_{min} の値は $2.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 、 F_{min} の値は $1.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ であった。

20 [比較例 3]

表面層として表 5 に示すガス種を一定量として用い作製した他は実施例 3 と同様にして、下部電荷注入阻止層、光導電層、表面層からなる正帯電用電子写真感光体 J (比較例 3) を作製した。実施例 2 と同様に SIMS により測定したところ、表面層中の厚さ方向において酸素原子及びフッ素原子の含有量がピークを有しないことを確認した。

25

【表 5】

ガス種/条件	実施例 3						比較例 3 (感光体 J)	
	下部電荷注入阻止層	光導電層	表面層		ピーク前後領域		表面層	
			ピーク前領域	ピーク領域	ピーク後領域			
SiH ₄ [ml/min(normal)]	200	200	15	15	15		15	
H ₂ [ml/min(normal)]	600	750	100	100	100		100	
N ₂ [ml/min(normal)]	—	—	300	300	300		300	
B ₂ H ₆ [ppm(対 SiH ₄)]	3000	0.2	—	—	—		—	
NO [%又は ppm(対 SiH ₄)]	8%	—	1 ppm	X ppm	1 ppm		1 ppm	
SiF ₄ [ppm(対 SiH ₄)]	—	—	1 ppm	Y ppm	1 ppm		1 ppm	
基体温度 [°C]	260	260	240	240	240		240	
圧力 [Pa]	65	80	60	60	60		60	
R.F.電力 [W]	100	400	200	200	200		200	
膜厚 [μm]	3	30	0.3	0.07	0.4		0.8	

作製した正帯電用電子写真感光体を、i R-6000改造機に搭載して、後述する評価項目について評価を行った。その評価結果を表 6 に示す。

(1) 解像度 (ドット再現性)

実施例 1 と同様に青色 (405nm) 半導体レーザーを露光光源とし、1 ドット 1
スペース画像をプリントアウトし、その画像におけるドットの再現性によって
解像度の評価を行った。スポット径 30 μm 、1200dpi とした場合の、ドットの
5 歪み/レーザースポット径の値を測定した。

得られた結果について、感光体 J について赤色半導体レーザー (660 nm)
を用いスポット径 60 μm としたときの画像を基準 (REF) として、相対評
価でランク付けを行った。

◎・・・85%未満。非常に優れている

10 ○・・・85%以上、95%未満。優れている

△・・・95%以上、105%未満。従来技術並。

(2) 帯電能

作製した電子写真感光体を iR-6000 改造機に設置して帯電を行ない、
現像器位置に設置した表面電位計 (TREK 社製: Model 344) により電子写真感
15 光体の暗部表面電位を測定した。このとき、帯電条件 (帯電器への DC 印加電
圧、重畳 AC 振幅、周波数など) は一定とした。

得られた結果について、感光体 J の暗部表面電位を基準として相対評価でラ
ンク付けを行った。

◎・・・115%以上。非常に優れている

20 ○・・・105%以上、115%未満。優れている

△・・・95%以上、105%未満。従来技術並。

(3) 感度

作製した電子写真感光体に対し、現像器位置における表面電位が+450V (暗
電位) になるように帯電器を調整した後、像露光 (波長 405nm の半導体レー
25 ザー) を照射し、像露光光源の光量を調整して、感光体の表面電位が+50V (明
電位) となるようにし、そのときの露光量を感度とした。

得られた結果について、感光体Jの露光量を基準として相対評価でランク付けを行った。

◎ … 85%未満。非常に優れている

○ … 85%以上、95%未満。優れている

5 △ … 95%以上、105%未満。従来技術並

(4) 光メモリー

光メモリー電位は、「感度」評価条件下において同様の電位センサーにより画像露光しない状態で帯電したときの表面電位と一旦像露光した後に再度帯電したときの表面電位との電位差を測定した。

10 得られた結果について、感光体Jの電位差を基準とした相対評価でランク付けを行った。

◎ … 85%未満。非常に優れている

○ … 85%以上、95%未満。優れている

△ … 95%以上、105%未満。従来技術並

【表 6】

	NO Xppm	SiF ₄ Yppm	Omax/ Omin	Fmax/ Fmin	ドット 再現性	帯電能	感度	光メモリ
3-a	5	1	1.8	—	○	○	○	○
3-b	7	1	2	—	◎	◎	◎	◎
3-c	20	1	8.5	—	◎	◎	◎	◎
3-d	100	1	34	—	◎	◎	◎	◎
3-e	1000	1	300	—	◎	◎	◎	◎
3-f	1	5	—	1.7	○	○	○	○
3-g	1	10	—	2.5	◎	◎	◎	◎
3-h	1	30	—	4.5	◎	◎	◎	◎
3-i	1	50	—	6.5	◎	◎	◎	◎
3-j	50	10	13	2	◎	◎	◎	◎
3-k	300	20	105	3	◎	◎	◎	◎
3-l	1500	40	500	4.5	◎	◎	◎	◎
3-m	3000	60	850	8	◎	◎	◎	◎
感光体 J	1	1	—	—	△	△	△	△

表 6 より、表面層中の酸素原子および/またはフッ素原子の含有量が、表面層中に厚さ方向において原子の数がピークを有するように組成制御を行うことで、ピークを形成させない比較例 3 に対して、ドット再現性が向上できた。

- 5 酸素原子とフッ素原子を比べた場合、酸素原子の方がよりドット再現性の効果が顕著であった。また、表面層中のピークに関して $2 \leq O_{\max}/O_{\min}$ 、 $2 \leq F_{\max}/F_{\min}$ の関係を満たすように酸素原子および/またはフッ素原子の含有量が厚さ方向においてピークを形成した実施例 3-b から 3-e、3-g から 3-i、3-j から 3-m において、ピークを形成させない比較例 3 に対して、ドット
10 再現性および帯電能の向上、感度アップおよび光メモリーの低減のすべてについての更なる改善を同時に達成することができた。

【実施例 4】

- 次に、酸素原子および/またはフッ素原子の含有量のピークの半値幅の異なる表面層を作製した。表面層作製中のガスの供給量の増減に要する時間を変化
15 させた他は実施例 3 と同様にして、正帯電用電子写真感光体 4-a ~ 4-w を

- 作製した。表面層の堆積膜形成中に流した N_2 ガス、 SiF_4 ガスのガス流量 $X\text{ppm}$ 、 $Y\text{ppm}$ (いずれも SiH_4 流量に対して) について、(1) $X=15\text{ppm}$ 、 $Y=1\text{ppm}$ 、(2) $X=1\text{ppm}$ 、 $Y=14\text{ppm}$ 、(3) $X=18\text{ppm}$ 、 $Y=20\text{ppm}$ に制御し、ガスの供給量の増加時間、減少時間を変化させ、表 7 に示す酸素原子、フッ素原子の半値幅を有する表面層を作製した。表 7 に示す表面層の厚さは $0.8\mu\text{m}$ であった。
- 5

このようにして作製した電子写真感光体について、実施例 3 と同様に評価した結果を表 7 に示す。ここでピークの半値幅は、デプスプロファイルにおいて酸素原子および/またはフッ素原子のピーク含有量と、ベースラインにおける含有量との差が半分になるピーク幅である。

【表 7】

	NO Xppm	SiF ₄ Yppm	Omax/ Omin	Fmax/ Fmin	O半値幅 (nm)	F半値幅 (nm)	ドット 再現性	帯電能	感度	光メモ
4-a	15	1	8.1	—	5.	—	◎	○	○	◎
4-b	15	1	8	—	10	—	◎	◎	◎	◎
4-c	15	1	8.2	—	15	—	◎	◎	◎	◎
4-d	15	1	8.2	—	56	—	◎	◎	◎	◎
4-e	15	1	8.1	—	150	—	◎	◎	◎	◎
4-f	15	1	8.2	—	180	—	◎	◎	◎	◎
4-g	15	1	8.2	—	200	—	◎	◎	◎	◎
4-h	15	1	8.1	—	210	—	○	◎	◎	○
4-i	1	14	—	2.3	—	6	◎	○	○	◎
4-j	1	14	—	2.4	—	10	◎	◎	◎	◎
4-k	1	14	—	2.4	—	14	◎	◎	◎	◎
4-l	1	14	—	2.3	—	50	◎	◎	◎	◎
4-m	1	14	—	2.3	—	170	◎	◎	◎	◎
4-n	1	14	—	2.3	—	200	◎	◎	◎	◎
4-o	1	14	—	2.4	—	220	○	◎	◎	○
4-p	18	20	8.3	2.7	6	8	◎	○	○	◎
4-q	18	20	8.3	2.7	10	12	◎	◎	◎	◎
4-r	18	20	8.4	2.8	15	18	◎	◎	◎	◎
4-s	18	20	8.4	2.8	50	56	◎	◎	◎	◎
4-t	18	20	8.4	2.8	150	180	◎	◎	◎	◎
4-u	18	20	8.3	2.8	180	200	◎	◎	◎	◎
4-v	18	20	8.2	2.7	210	230	○	◎	◎	○
4-w	18	20	8.3	2.7	215	241	○	◎	◎	○

表 7 より、表面層中において酸素原子および/またはフッ素原子の厚さ方向
 に対するピークの半値幅が 10nm 以上 200nm 以下（表面層全体の厚さに対して
 1.25%から 25%）になるように形成した実施例 4-b から 4-g、4-j から
 4-n、4-q から 4-u において、ドットの再現性および帯電能の向上に加え
 て、さらに感度アップおよび光メモリーの低減を同時に達成することができた。

【実施例 5】

次に、酸素原子および/またはフッ素原子の含有量の組成分布の異なる表面
 層を作製した。

図 3 に示す RF-P.CVD 法による電子写真感光体の製造装置を用いて、直

径 80mm の鏡面加工を施した円筒状アルミニウム基体（導電性基体）上に、表面層作製中のガスの供給量やその増減時間を表 8 に示す条件で変化させた他は表 5 に示す作製条件で、図 1 A に概略構成を示す下部電荷注入阻止層、光導電層、表面層からなる正帯電用電子写真感光体 5 - a ~ 5 - f を作製した。但し、本実施例では、表面層の堆積膜形成中に流した NO ガス、SiF₄ ガスのガス流量 Xppm、Yppm（いずれも SiH₄ 流量に対して）について、(1) X=60ppm、Y=2 ppm、(2) X=2 ppm、Y=25ppm、(3) X=25ppm、Y=35ppm に制御した。ピーク形成領域内では各々のガス流量を調整し、酸素原子および/またはフッ素原子のピーク形状が一定領域を持つもの、持たないものの 2 通りができるように制御した。具体的には、一定領域部分を持つものに関してはガス導入をある時間一定とし、その他の部分においては直線的に変化させ、ガス流量の時間変化パターンとしては台形形状になるように制御した。一定領域がないものに関しては、実施例 2 ~ 4 と同様に、ガス流量の時間変化パターンとしては三角形形状になるように制御した。表面層の形成中、NO ガスの供給量を SiH₄ ガスに対して 2 から X ppm（X=60）まで直線的に増加させ、その後同じ速度で再び 2 ppm まで直線的に減少させた。このとき、NO ガスの供給が X ppm に至った後、X ppm の供給を所定時間継続して行うもの（表中、継続と表示）と、直ちに減少させるもの（表中、ピークと表示）の 2 通りとした。また SiF₄ ガスの供給量を SiH₄ ガスに対して 2 から Y ppm（Y=25）まで直線的に増加させ、その後同じ速度で再び 2 ppm まで直線的に減少させた。このとき、SiF₄ ガスの供給が Y ppm に至った後、Y ppm の供給を所定時間継続して行うもの（表中、継続と表示）と、直ちに減少させるもの（表中、ピークと表示）の 2 通りとした。また、NO ガスの供給量を SiH₄ ガスに対して 2 から X ppm（X=25）まで増加させ、これと同時に SiF₄ ガスの供給量を SiH₄ ガスに対して 2 から Y ppm（Y=35）まで直線的に増加させ、その後同じ速度で再び 2 ppm まで直線的に減少させた。このとき、NO ガスの X ppm の供

給と SiF_4 ガスの Y ppm の供給を継続して行うもの（表中、継続と表示）と、直ちに減少させるもの（表中、ピークと表示）の 2 通りとした。このとき得られた膜中の酸素原子および／またはフッ素原子の組成分布はガス供給量の最大量に至った後最大量を継続して供給したとき、原子の組成分布は台形形状となり、ガス供給量の最大量に至った後直ちに減少して供給したとき、原子の組成分布はピーク状となった。ピーク形成領域のピーク半値幅は 200nm とした。 O_{min} の値は $3.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 、 F_{min} の値は $2.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であった。

このようにして作製した正帯電用電子写真感光体を実施例 2 と同様に評価した。結果を表 8 に示す。

【表 8】

	NO Xppm	SiF_4 Yppm	$\text{O}_{\text{max}} / \text{O}_{\text{min}}$	$\text{F}_{\text{max}} / \text{F}_{\text{min}}$	O 最大値 ピーク状	F 値最大 ピーク状	ドット 再現性	帯電能	感度	光メモリ
5-a	60	2	12.1	—	ピーク	—	◎	◎	◎	◎
5-b	60	2	12.1	—	継続	—	○	○	○	○
5-c	2	25	—	3	—	ピーク	◎	◎	◎	◎
5-d	2	25	—	3.1	—	継続	○	○	○	○
5-e	25	35	8.7	3.7	ピーク	ピーク	◎	◎	◎	◎
5-f	25	35	8.7	3.7	継続	継続	○	○	○	○

表 8. より、表面層中において酸素原子および／またはフッ素原子の供給を最大供給量に至った後、直ちに減少させたものは、ドットの再現性および帯電能の向上、さらに顕著な感度アップおよび光メモリーの低減を同時に達成することができた。

【実施例 6】

カラー電子写真装置における負帯電用電子写真感光体を作製した。

図 3 に示す RF-PCVD 法による電子写真感光体の製造装置を用いて、直径 80mm の鏡面加工を施した円筒状アルミニウム基体（導電性基体）上に、表 9 に示す作製条件で、図 1 C に概略構成を示す下部電荷注入阻止層、光導電層、

周期表第 13 族元素を含有する領域からなる上部電荷注入阻止層、表面層からなる負帯電用電子写真感光体 6-a~6-c を作製した。表面層中の酸素原子及び/またはフッ素原子の含有量が、表面層中の厚さ方向においてピークを有するように、表面層の堆積膜形成中に N_2 ガスを SiH_4 ガスに対して 1 から X ppm まで、 SiF_4 ガスを SiH_4 ガスに対して 1 から Y ppm までそれぞれ直線的に増加させ、その後同じ速度でそれぞれ再び 1 ppm まで直線的に減少させた。ピーク形成領域のピーク半値幅は 100nm とした。0min の値は $2.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ 、Fmin の値は $1.0 \times 10^{18} \text{atoms/cm}^3$ であった。

作製した各々の電子写真感光体の表面層について、SIMS (CAMECA 社製：IMS-4F) によりデプスプロファイルを測定した結果から表面層中の酸素原子及びフッ素原子の含有量についての $\text{O}_{\text{max}}/\text{O}_{\text{min}}$ 、 $\text{F}_{\text{max}}/\text{F}_{\text{min}}$ を表 10 に示す。
[比較例 4]

表面層として表 9 に示すガス種を用い、a-SiN:H を成膜条件を一定として堆積させた他は実施例 6 と同様にして、負帯電用電子写真感光体 K (比較例 4) を作製した。

得られた感光体について実施例 6 と同じく SIMS により表面層中の厚さ方向で酸素原子及びフッ素原子の含有量を測定し、ピークを有しないことを確認した。

【表 9】

ガス種/条件	実施例 6						比較例 4
	下部電荷注 入阻止層	光導電層	上部電荷注入 阻止層	表面層		表面層	
				ピーク前領域	ピーク領域	ピーク後領域	
SiH ₄ [ml/min(normal)]	200	200	70	15	15	15	15
H ₂ [ml/min(normal)]	600	750	—	100	100	100	100
N ₂ [ml/min(normal)]	—	—	300	300	300	300	300
B ₂ H ₆ [ppm(対 SiH ₄)]	3000	0.2	6000	—	—	—	—
NO[%又は ppm(対 SiH ₄)]	8%	—	—	1 ppm	X ppm	1 ppm	1 ppm
SiF ₄ [ppm(対 SiH ₄)]	—	—	—	1 ppm	Y ppm	1 ppm	1 ppm
基体温度[°C]	260	260	240	240	240	240	240
圧力[Pa]	65	80	60	60	60	60	60
RF電力[W]	100	400	200	200	200	200	200
膜厚[μm]	3	30	0.05	0.3	0.1	0.4	0.8

作製した負帯電用電子写真感光体を、i R-6000改造機に搭載して、以下の評価項目について評価を行った。その評価結果を表10に示す。

(1) 解像度 (ドット再現性)

実施例 1 と同様に青色 (405nm) 半導体レーザーを露光光源とし、1 ドット 1
スペース画像をプリントアウトし、その画像におけるドットの再現性によって
解像度の評価を行った。スポット径 30 μm 、1200dpi とした場合の、ドットの
5 歪み/レーザースポット径の値を測定した。得られた結果について、感光体 K
について赤色半導体レーザー (660 nm) を用いスポット径 60 μm とした
ときの画像を基準 (REF) として、相対評価でランク付けを行った。

◎・・・85%未満。非常に優れている

○・・・85%以上、95%未満。優れている

10 △・・・95%以上、105%未満。従来技術並。

(2) 帯電能

作製した電子写真感光体を iR-6000 改造機に設置して帯電を行ない、
現像器位置に設置した表面電位計により電子写真感光体の暗部表面電位を測
定した。このとき、比較のために帯電条件 (帯電器への DC 印加電圧、重畳 AC
15 振幅、周波数など) は一定とした。得られた結果について、感光体 K の暗部表
面電位を基準として相対評価でランク付けを行った。

◎・・・115%以上。非常に優れている

○・・・105%以上、115%未満。優れている

△・・・95%以上、105%未満。従来技術並。

20 (3) 感度

作製した電子写真感光体に対し、現像器位置における表面電位が -450V (暗
電位) になるように帯電器を調整した後、像露光 (波長 405 nm の半導体レー
ザー) を照射し、像露光光源の光量を調整して、感光体の表面電位が -50V (明
電位) となるようにし、そのときの露光量を感度とした。

25 得られた結果について、感光体 K の露光量を基準として相対評価でランク付
けを行った。

◎ … 85%未満。非常に優れている

○ … 85%以上、95%未満。優れている

△ … 95%以上、105%未満。従来技術並

(4) 光メモリー

- 5 光メモリー電位は、「感度」評価条件下において同様の電位センサーにより、画像露光しない状態で帯電したときの感光体の表面電位と一旦像露光した後に再度帯電したときの表面電位との電位差を測定した。

得られた結果について、感光体Kの電位差を基準とした相対評価でランク付けを行った。

- 10 ◎ … 85%未満。非常に優れている

○ … 85%以上、95%未満。優れている

△… 95%以上、105%未満。従来技術並

【表10】

	NO Xppm	SiF ₄ Yppm	Omax/ Omin	Fmax/ Fmin	ドット 再現性	帯電能	感度	光メモリー
6-a	65	0	14	—	◎	◎	◎	◎
6-b	0	30	—	3.5	◎	◎	◎	◎
6-c	65	30	14	3.6	◎	◎	◎	◎
感光体K	1	1	—	—	△	△	△	△

- 表10より、周期表第13族元素を含有する上部電荷注入阻止層を有した負帯電用電子写真感光体において、表面層中の酸素原子および/またはフッ素原子の含有量が、厚さ方向の単位長さあたりの原子の数が極大値ピークを有するように組成制御を行うことで、ピークを形成させない比較例に対して、ドット再現性および帯電能の向上、更には感度アップおよび光メモリーの低減を同時に達成することが可能であることが判った。

20 [実施例7]

実施例6と同様にして、表11に示した条件で堆積膜を順次積層し、図1C

に示す下部電荷注入阻止層、光導電層、上部電荷注入阻止層、及び、表面層からなる負帯電用感光体を作成した。表面層の形成時には、表面層全体において、一定量の O_2 を SiH_4 ガスに対して Z (ppm) 供給し、最大量を含有させるピーク領域においては更に NO ガスを供給し、酸素原子濃度の異なる感光体 7-a
5 ~ 7-g を作製した。同様にフッ素原子含有量のピーク領域の形成には SiF_4 ガスを用いた。

このようにして作成した感光体の表面層中における実際の窒素原子濃度及び酸素原子濃度を、表面をおよそ 20 nm 程度除去し最表面の影響を取り除いた上で SIMS により分析した。窒素濃度は膜中平均、 $N/Si+N$ の表記で約 53atm%
10 程度であった。また、異なる酸素ガス添加量 Z (ppm) で作成した感光体における酸素濃度の膜中平均、 $O/Si+N+O$ の表記での値を表 12 に示す。また、ピークの高さを示す O_{max}/O_{min} は、ピーク以外での膜中の酸素濃度によって若干変化するが、全ての膜において 1.4 であった。また、 F_{max}/F_{min} は 3.5 であった。

【表 11】

実施例 7					
ガス種／条件	下部電荷注 入阻止層	光導電層	上部電荷注入 阻止層	表面層	
				ピーク前領域	ピーク後領域
SiH ₄ [ml/min(normal)]	200	200	70	15	15
H ₂ [ml/min(normal)]	600	750	—	100	100
N ₂ [ml/min(normal)]	—	—	300	300	300
B ₂ H ₆ [ppm(対 SiH ₄)]	3000	0.2	6000	—	—
NO [%又は ppm(対 SiH ₄)]	8%	—	—	1 ppm	65 ppm
SiF ₄ [ppm(対 SiH ₄)]	—	—	—	1 ppm	30 ppm
O ₂ [ppm(対 SiH ₄)]	—	—	—	Z ppm	Z ppm
基体温度[°C]	260	260	240	240	240
圧力[Pa]	65	80	60	60	60
R F電力[W]	100	400	200	200	200
膜厚[μm]	3	30	0.05	0.3	0.1
					0.4

これらの感光体を、i R-6000 改造機に搭載し、次の評価を行った。

まず、感光体の解像度を測定するために、実施例 6 と同様の評価方法でドッ

ト再現性を評価した。Z=0ppm、即ち酸素を添加しなかったものを基準として以下のような評価を行った。

◎・・・85%未満。非常に優れている

○・・・85%以上、95%未満。優れている

5 △・・・95%以上、105%未満。従来技術並。

次に、感光体の耐環境特性を評価するため、室温30℃、湿度80%の高温高湿環境実験室に、上記iR-6000改造機を設置し、A4コピー紙50万枚の通紙耐久試験を行いながら、所定の間隔にて、画像特性の評価を行った。画像特性は、

10 (1)画素密度が0%～100%まで段階的に変化している画像

(2)5ポイントサイズの文字を配列した画像

の2種類の画像を用いて評価を行った。具体的には、(1)を用いてドットレベルでのミクロな画像流れの有無を、ハーフトーンの階調性、即ち、画素密度と画像濃度とのリニアリティによって評価し、(2)を用いて文字レベルにおいて
15 確認できる画像流れの有無を評価した。そして更に、以上に説明した高温高湿環境における画像特性評価を、露光光学系を600dpi、1200dpi、2400dpiに調整してそれぞれ行った。以上の測定により得られた結果について、下記に示す基準によって、各々の感光体に対して評価した。

◎：耐久期間にわたって、画像流れがまったく発生せず、非常によい。

20 ○：耐久が進んだ時に、朝一の機械立上げ直後において、ハーフトーン階調性が低下する場合があったが、数枚の通紙で完全に回復し、よい。

△：耐久が進んだ時に、朝一の機械立上げ直後において、文字レベルで確認できる画像流れが発生する場合があったが、数枚の通紙で完全に回復し、実用は問題なし。

【表 1 2】

	O ₂	O濃度	ドット	高温高湿環境での画像流れ		
	Zppm	atm%	再現性	600dpi	1200dpi	2400dpi
7-a	0	0.002	REF	◎	◎	◎
7-b	5	0.01	○	◎	◎	◎
7-c	250	0.51	◎	◎	◎	◎
7-d	1500	4.1	◎	◎	◎	◎
7-e	3500	9.7	◎	◎	◎	◎
7-f	9000	19	◎	◎	◎	○
7-g	14000	25	◎	◎	○	○

表 1 2 から明らかなように、表面層全体に酸素原子をさらに添加することで、酸素原子を添加していない場合に比べて解像度が向上していることが分かった。酸素原子の膜中平均濃度を 0.01atm% 以上とすることで、酸素原子を表面層全体に添加していない実施例 7-a より 10% 以上解像度が向上し、更に、酸素原子濃度を 0.5atm% 以上とすることで、比較例 3 実施例 7-a より 20% 以上解像度が向上することがわかった。

その一方で、600dpi の場合においては、酸素濃度によらず総ての感光体で、高温高湿環境での画像流れはまったく発生しなかったが、1200dpi や 2400dpi にし、より高画質を狙った感光体においては、表面層中の酸素濃度が高くなったときに、高温高湿環境での画像流れの評価ランク低下が認められた。この結果より、酸素濃度の好適な範囲としては上限があり、好ましくは 20atm% 以下、より好ましくは 10atm% 以下が好適であることがわかった。

【実施例 8】

実施例 7 と同様に、表 1 1 に示した条件で堆積膜を順次積層し、下部電荷注入阻止層、光導電層、上部電荷注入阻止層、及び、表面層からなる感光体を作成した。表面層の作製において、O₂ 添加量について、添加しない (Z = 0ppm

m)、一定量添加する ($Z=1500$ ppm)、表面層中で直線的に添加量を変化させる ($Z=0 \rightarrow 3000$ ppm とし、膜中の平均値としては 1500 ppm)、の 3 通りの感光体を作成し、表面層中での酸素原子濃度が異なる 3 種類の感光体 8-a ~ 8-c を作成した。

- 5 このようにして作製した感光体の表面層中における実際の窒素原子濃度及び酸素原子濃度を、表面をおよそ 20 nm 程度除去し最表面の環境の影響を受けた部分を取り除いた上で SIMS により分析した。窒素濃度は表面層の膜中平均、 $N/Si+N$ の表記で約 53 at% 程度であった。また、感光体の表面層における酸素濃度の膜中平均、 $O/Si+N+O$ の表記での値を表 13 に示す。また、ピーク高さを示す O_{max}/O_{min} 、 F_{max}/F_{min} はいずれも 2 以上であった。

これらの感光体を、i R-6000 改造機に搭載し、以下の評価を行った。

まず、感光体の解像度を測定するために、実施例 6 と同様の評価方法でドット再現性を評価した。ピーク以外の領域に酸素を添加しなかったもの ($Z=0$ ppm) (実施例 8-a。) を基準として以下のように評価を行った。

- 15 ◎・・・75%以上、85%未満。非常に優れている
 ○・・・85%以上、95%未満。優れている
 △・・・95%以上、105%未満。

次に実施例 6 と同様の方法により、光メモリーの評価を行った。基準としては実施例 8-a を用いて以下のように評価を行った。

- 20 ◎・・・85%未満。非常に優れている
 ○・・・85%以上、95%未満。優れている
 △・・・95%以上、105%未満。

【表 1 3】

	O ₂ Zppm	ピーク以外のO濃度 Yatm%	ドット再現性	光メモリ
8-a	0	0.002	△	△
8-b	1500	4.1	◎	○
8-c	0→3000	4.2	◎	◎

表 1 3 から明らかなように、表面層全体に酸素原子をさらに添加することで、まず解像度とメモリー特性が向上した。更に膜中の酸素原子の平均濃度は等しいが、その濃度を表面側に向かって増加するように分布させることにより、更に光メモリーが向上していることがわかった。

この出願は 2004 年 11 月 5 日に出願された日本国特許出願番号第 2004-322773 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. 基体と、該基体上に設けられた光導電層と、該光導電層上に設けられ、シリコン原子と窒素原子を母体とし、少なくとも酸素原子を含有する非単結晶材料からなる表面層とを有する電子写真感光体であって、表面層が、式（1）

$$0.3 \leq N/(Si+N) \leq 0.7 \quad (1)$$

（式中、Nは窒素原子の数を示し、Siはシリコン原子の数を示す。）で表される平均濃度として窒素原子を含有し、厚さ方向において酸素原子の数の極大値 O_{max} をもって酸素原子を含有することを特徴とする電子写真感光体。

2. 前記表面層が、厚さを横軸とし酸素原子の含有量を縦軸として表したグラフにおいて、10～200nmの半値幅を有することを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

3. 前記表面層が、厚さ方向において酸素原子の数の最小値 O_{min} をもって酸素原子を含有し、最小値 O_{min} が、式（2）

$$2 \leq O_{max}/O_{min} \quad (2)$$

で表される関係を満たすことを特徴とする請求項1または2に記載の電子写真感光体。

4. 前記表面層が、下層との接触部分に、酸素原子の数の最小値 O_{min} を持つことを特徴とする請求項3に記載の電子写真感光体。

5. 前記表面層を構成するシリコン原子と窒素原子を母体とし、少なくとも酸素原子を含有する非単結晶材料が、式（3）

$$0.0001 \leq O/(Si+N+O) \leq 0.2 \quad (3)$$

（式中、Nは窒素原子の数を示し、Siはシリコン原子の数を示し、Oは酸素原子の数を示す。）で表される平均濃度として酸素原子を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子写真感光体。

6. 前記光導電層が、シリコン原子を母体とする非単結晶材料からなること

を特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の電子写真感光体。

7. 405nm 波長レーザー光の単位エネルギー量あたりの電位減衰分が、 $300\text{V}\cdot\text{cm}^2/\mu\text{J}$ 以上であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の電子写真感光体。

- 5 8. 基体と、該基体上に設けられた光導電層と、該光導電層上に設けられ、シリコン原子と窒素原子を母体とし、少なくともフッ素原子を含有する非単結晶材料からなる表面層とを有する電子写真感光体であって、表面層が、式 (4)

$$0.3 \leq N/(\text{Si}+N) \leq 0.7 \quad (4)$$

- 10 (式中、N は窒素原子の数を示し、Si はシリコン原子の数を示す。) で表される平均濃度として窒素原子を含有し、厚さ方向においてフッ素原子の数の極大値 F_{max} をもってフッ素原子を含有することを特徴とする電子写真感光体。

- 15 9. 前記表面層が、厚さを横軸としフッ素原子の含有量を縦軸として表したグラフにおいて、10nm 以上 200nm 以下の半値幅を有することを特徴とする請求項 8 に記載の電子写真感光体。

10. 前記表面層が、厚さ方向においてフッ素原子の数の最小値 F_{min} をもってフッ素原子を含有し、最小値 F_{min} が、式 (5)

$$2 \leq F_{\text{max}}/F_{\text{min}} \quad (5)$$

- 20 で表される関係を有することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の電子写真感光体。

11. 前記表面層が、下層との接触部分に、フッ素原子の数の最小値 F_{min} を持つことを特徴とする請求項 10 に記載の電子写真感光体。

12. 前記表面層を構成するシリコン原子と窒素原子を母体とし、少なくともフッ素原子を含有する非単結晶材料がさらに酸素原子を含み、式 (6)

- 25 $0.0001 \leq O/(\text{Si}+N+O) \leq 0.2 \quad (6)$

(式中、N は窒素原子の数を示し、Si はシリコン原子の数を示し、O は酸素

原子の数を示す。) で表される平均濃度として酸素原子を含有することを特徴とする、請求項 8 ～ 11 のいずれかに記載の電子写真感光体。

13. 前記光導電層が、シリコン原子を母体とする非単結晶材料からなることを特徴とする請求項 8 ～ 12 のいずれかに記載の電子写真感光体。

- 5 14. 405nm 波長レーザー光の単位エネルギー量あたりの電位減衰分が、 $300\text{V} \cdot \text{cm}^2/\mu\text{J}$ 以上であることを特徴とする請求項 8 ～ 13 のいずれかに記載の電子写真感光体。

- 15 15. 基体と、該基体上に設けられた光導電層と、該光導電層上に設けられ、シリコン原子と窒素原子を母体とし、少なくとも酸素原子およびフッ素原子を含有する非単結晶材料からなる表面層とを有する電子写真感光体であって、表面層が、式 (7)

$$0.3 \leq N/(Si+N) \leq 0.7 \quad (7)$$

- (式中、N は窒素原子の数を示し、Si はシリコン原子の数を示す。) で表される平均濃度として窒素原子を含有し、厚さ方向において酸素原子の数の極大値 $O_{\max}$ をもって酸素原子を含有し、且つフッ素原子の数の極大値 $F_{\max}$ をもってフッ素原子を含有することを特徴とする電子写真感光体。

16. 前記表面層が、厚さを軸とし、酸素原子およびフッ素原子の含有量を縦軸として表したグラフにおいて、各々 10nm 以上 200nm 以下の半値幅を有することを特徴とする請求項 15 に記載の電子写真感光体。

- 20 17. 前記表面層が、厚さ方向において酸素原子の数の最小値 $O_{\min}$ をもって酸素原子を含有し、且つフッ素原子の数の最小値 $F_{\min}$ をもってフッ素原子を含有し、最小値 $O_{\min}$ 、 $F_{\min}$ が、それぞれ式 (8)、(9)

$$2 \leq O_{\max}/O_{\min} \quad (8)、$$

$$2 \leq F_{\max}/F_{\min} \quad (9)$$

- 25 で表される関係を満たすことを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の電子写真感光体。

18. 前記表面層が、下層との接触部分に、酸素原子の数の最小値 $O_{\min}$ およびフッ素原子の数の最小値 $F_{\min}$ を持つことを特徴とする請求項17に記載の電子写真感光体。

19. 前記表面層を構成するシリコン原子と窒素原子を母体とし、少なくとも
5 も酸素原子およびフッ素原子を含有する非単結晶材料が、式(10)

$$0.0001 \leq O/(Si+N+O+F) \leq 0.2 \quad (10)$$

(式中、Nは窒素原子の数を示し、Siはシリコン原子の数を示し、Oは酸素原子の数を示し、Fはフッ素原子の数を示す。)で表される平均濃度として酸素原子を含有することを特徴とする請求項15～18のいずれかに記載の電
10 子写真感光体。

20. 前記光導電層が、シリコン原子を母体とする非単結晶材料からなることを特徴とする請求項15～19のいずれかに記載の電子写真感光体。

21. 405nm波長レーザー光の単位エネルギー量あたりの電位減衰分が、
300V・cm²/μJ以上であることを特徴とする請求項15～20のいずれかに記
15 載の電子写真感光体。

22. 請求項1～21のいずれか記載の電子写真感光体を搭載したことを特徴とする電子写真装置。

1 / 5

FIG. 1A

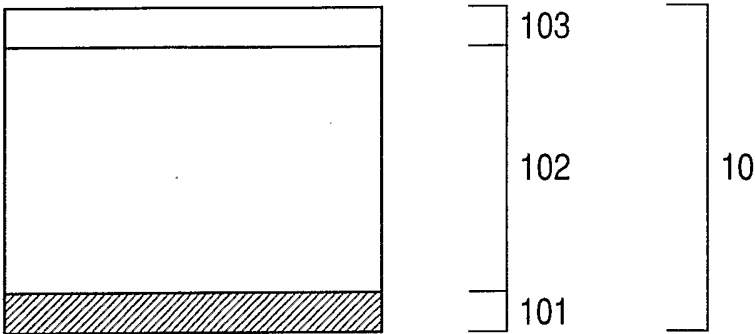


FIG. 1B

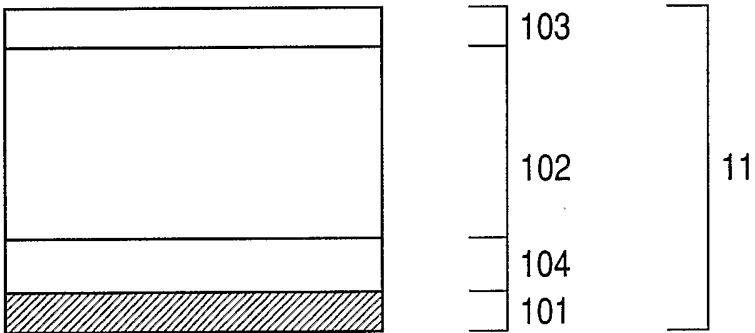


FIG. 1C

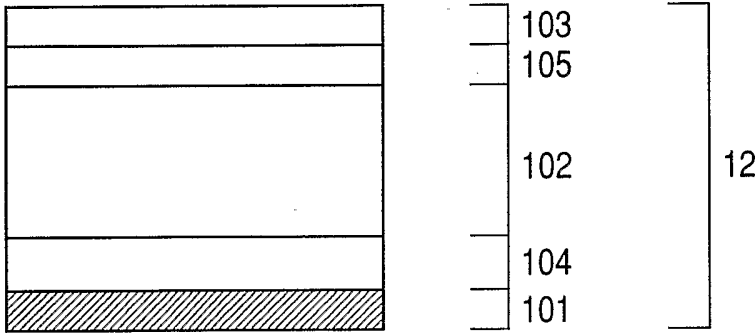


FIG. 1D

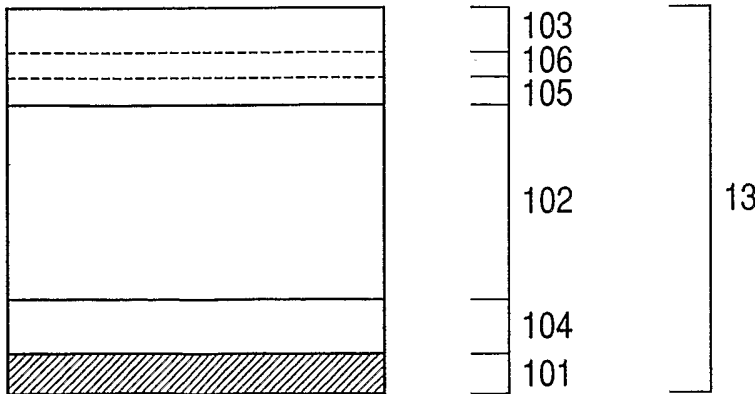
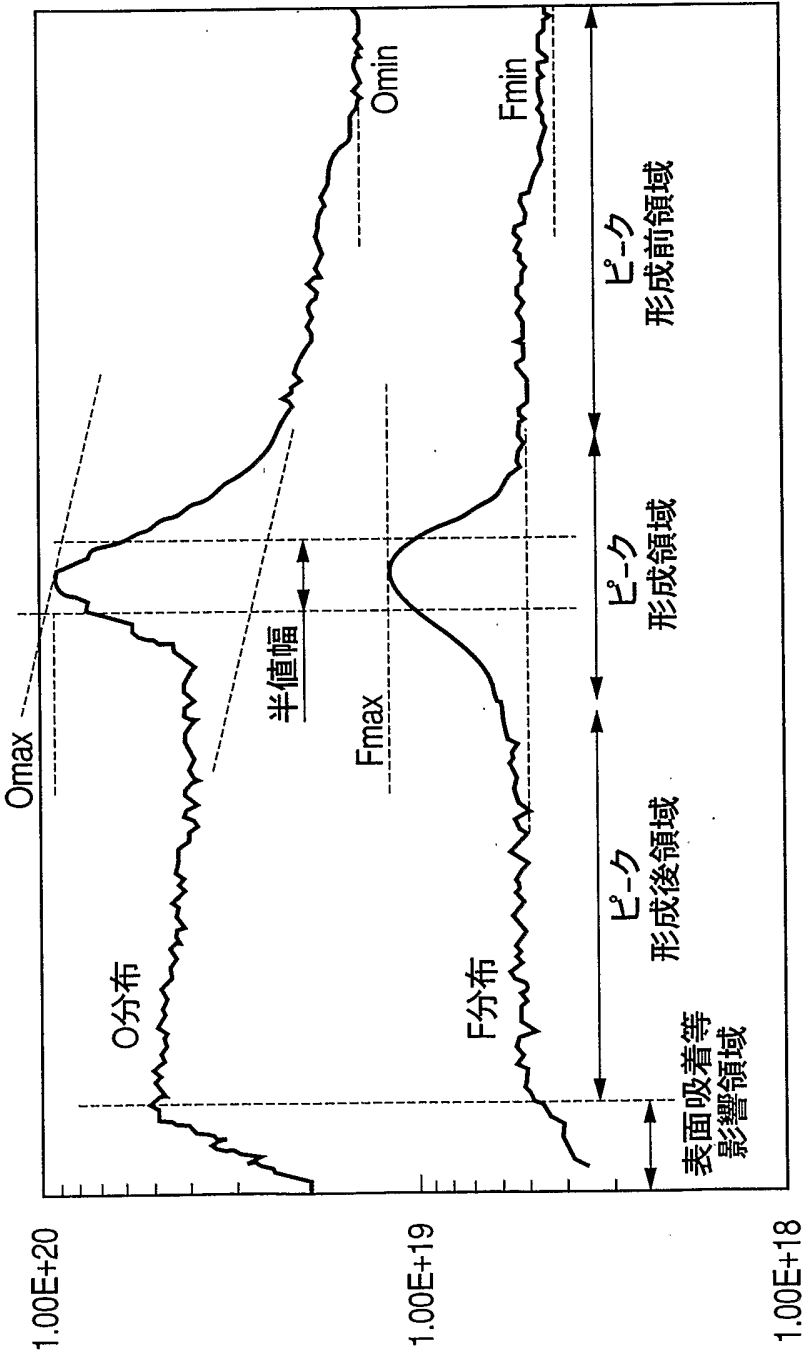


FIG. 2



3/5

FIG. 3

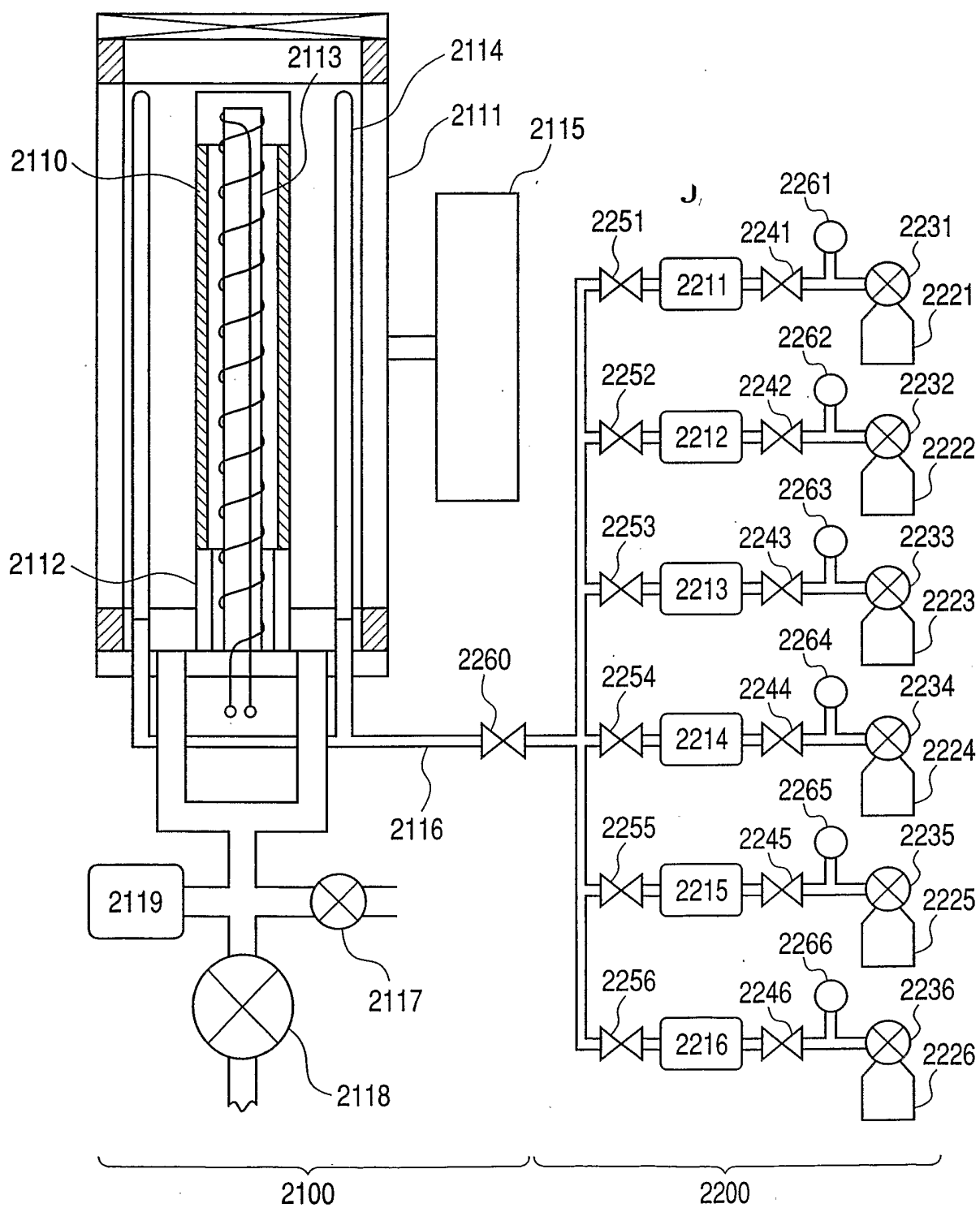


FIG. 4

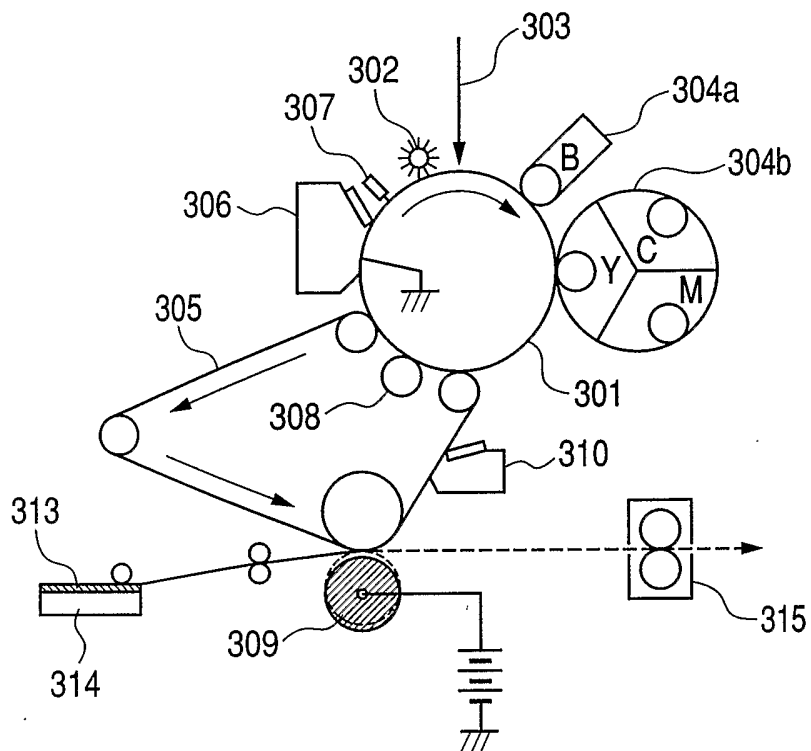
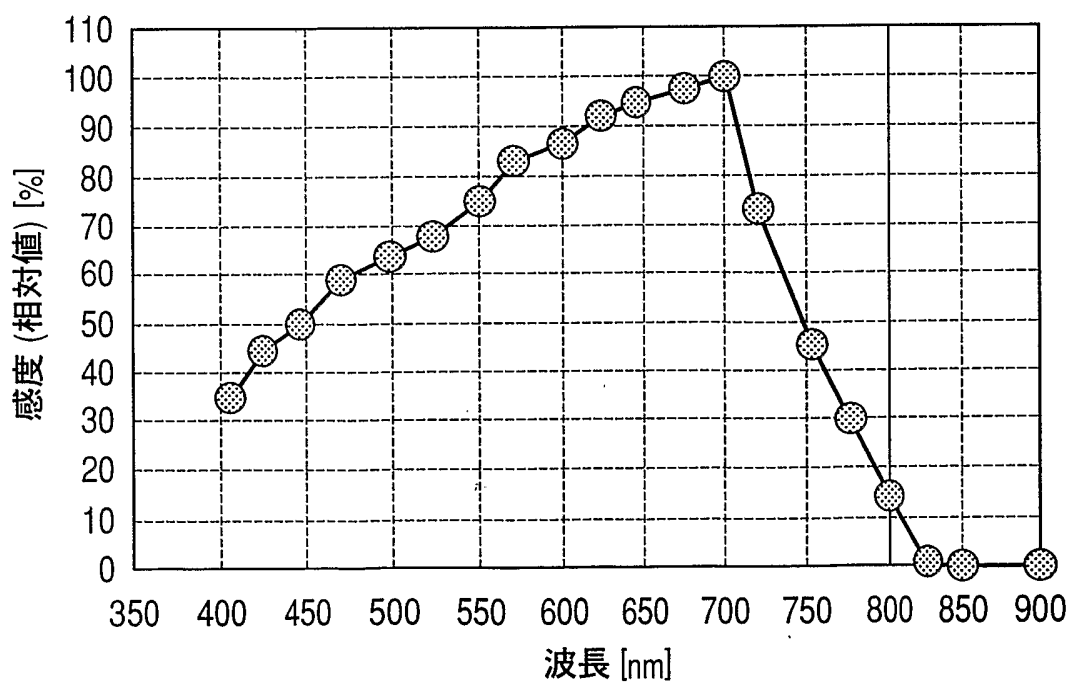


FIG. 5



5/5

FIG. 6

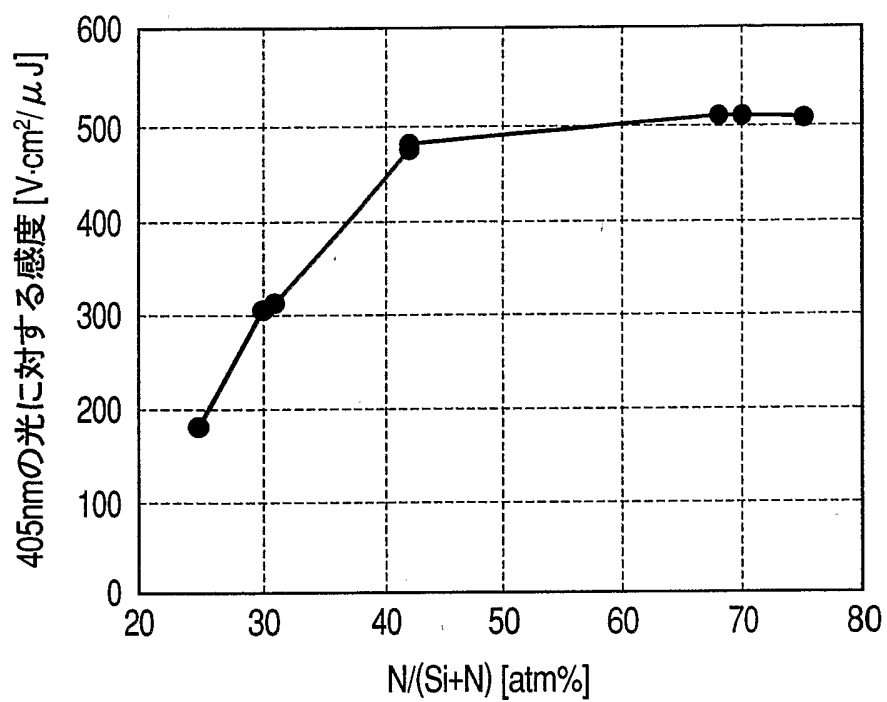
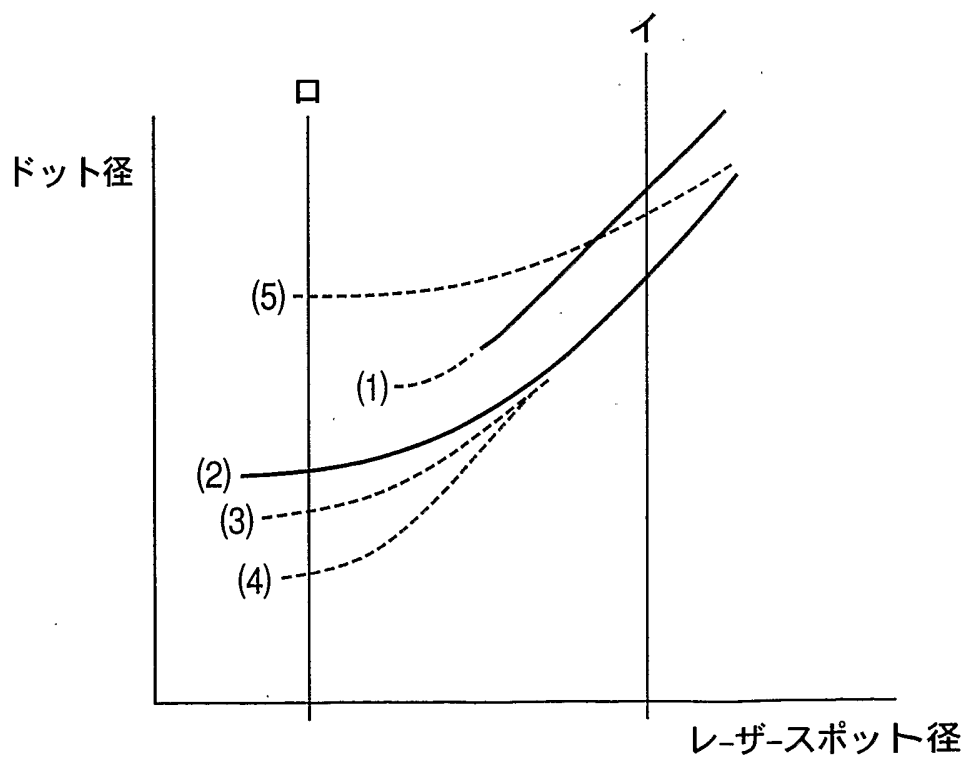


FIG. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G5/08 (2006.01)

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)

G03G5/08 (2006.01)

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.
X Y	JP 1-289963 A (Konica Corp.), 21 November, 1989 (21.11.89), Claims; page 5, upper right column, lines 1 to 9; page 5, lower right column, table-1 Nos.6, 7; page 7, Fig. 1 (Family: none)	1, 5-7, 22 12, 15, 19-21
X Y	JP 6-266139 A (Canon Inc.), 22 September, 1994 (22.09.94), Claims; Par. No. [0162], table 2; Par. No. [0165], table 6; Par. No. [0172], table 13; Par. No. [0175], table 16; Fig. 1 & EP 616260 B1	8, 13-14, 22 12, 15, 19-21

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
30 November, 2005 (30.11.05)

Date of mailing of the international search report
20 December, 2005 (20.12.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020671

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-188618 A (Hitachi Koki Co., Ltd.), 30 July, 1993 (30.07.93), Claims (Family: none)	1-22
A	JP 1-106071 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 24 April, 1989 (24.04.89), Page 4, lower left column, table 1 & US 4923773 A1	1-22
A	JP 2-124578 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 11 May, 1990 (11.05.90), Page 4, upper left column, table 1 & US 5059501 A1	1-22
A	JP 5-150532 A (Hitachi Koki Co., Ltd.), 18 June, 1993 (18.06.93), Claims (Family: none)	1-22
A	JP 8-76397 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 22 March, 1996 (22.03.96), Claims (Family: none)	1-22
A	JP 8-82943 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 26 March, 1996 (26.03.96), Claims; Par. Nos. [0042], [0048], [0051] (Family: none)	1-22
A	JP 2-82261 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 March, 1990 (22.03.90), Claims; page 4, upper column, table 1 (Family: none)	1-22
A	JP 2000-19759 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 January, 2000 (21.01.00), Claims; Par. No. [0029], table 5 (Family: none)	1-22
A	JP 7-306539 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 November, 1995 (21.11.95), Claim 1; Fig. 7 (Family: none)	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020671

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to the invention of claims 1-7 and 15-22 and the invention of claims 8-14 is "electrophotographic photoreceptor wherein the surface layer of non-single-crystal material contains nitrogen in an average concentration satisfying the formula: $0.3 \leq N/(Si+N) \leq 0.7$ (1)," "the surface layer comprising a matrix of silicon atoms and nitrogen atoms." However, search has revealed that the constitution of the surface layer is not novel as the layer arrangements satisfying $0.3 \leq N/(Si+N) \leq 0.7$ are described in the references JP 1-289963 A (Konica Corp.), 21 November, 1989 (21.11.89), page 5, lower right column, table-I, No.6 and No.7 and JP 6-266139 A (Canon Inc.), 22 September,
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020671

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

1994 (22.09.94), Par. No. [0162], table 3, Par. No. [0165], table 6, Par. No. [0172], table 13 and Par. No. [0175], table 16. Consequently, the constitution of the above surface layer falls within the category of prior art and hence this common matter is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence. Therefore, there is no matter common to all the inventions of claims 1 to 22. As there exists no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be found among the different inventions. Therefore, it is apparent that the inventions of claims 1 to 22 do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.Cl. G03G5/08(2006.01)

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. G03G5/08(2006.01)

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
X Y	JP 1-289963 A (コニカ株式会社) 1989. 11. 21 特許請求の範囲, 第5頁右上欄第1~9行、第5頁右下欄表—1 NO. 6、NO. 7, 第7頁第1図 (ファミリー無し)	1, 5-7, 22 12, 15, 19-21
X Y	JP 6-266139 A (キヤノン株式会社) 1994. 09. 22, 特許請求の範囲, [0162]【表2】, [0165]【表6】, [0172]【表 13】, [0175]【表16】, 【図1】 & EP 616260 B1	8, 13-14, 22 12, 15, 19-21

☒ 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

30. 11. 2005

国際調査報告の発送日

20. 12. 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）

磯貝 香苗

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

9607

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
A	J P 5-188618 A (日立工機株式会社) 1993. 07. 30 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-22
A	J P 1-106071 A (富士ゼロックス株式会社) 1989. 04. 24, 第4頁左下欄第1表 & US 4923773 A1	1-22
A	J P 2-124578 A (富士ゼロックス株式会社) 1990. 05. 11, 第4頁左上欄第1表 & US 5059501 A1	1-22
A	J P 5-150532 A (日立工機株式会社) 1993. 06. 18, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-22
A	J P 8-76397 A (富士ゼロックス株式会社) 1996. 03. 22, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-22
A	J P 8-82943 A (富士ゼロックス株式会社) 1996. 03. 26, 特許請求の範囲, [0042], [0048], [0051] (ファミリー無し)	1-22
A	J P 2-82261 A (三洋電機株式会社) 1990. 03. 22, 特許請求の範囲, 第4頁上欄第1表 (ファミリー無し)	1-22
A	J P 2000-19759 A (三菱重工業株式会社) 2000. 01. 21, 特許請求の範囲, [0029] 【表5】 (ファミリー無し)	1-22
A	J P 7-306539 A (三菱重工業株式会社) 1995. 11. 2 1, 【請求項1】, 【図7】 (ファミリー無し)	1-22

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-7・15-22に係る発明と請求の範囲8-14に係る発明との共通の事項は、「シリコン原子と窒素原子を母体とし」た「非単結晶材料からなる表面層が式 $(1) 0.3 \leq N / (Si+N) \leq 0.7$ で表される平均濃度として窒素を含有する電子写真感光体」である。しかしながら、調査の結果、当該表面層の構成は文献JP 1-289963 A (コニカ株式会社) 1989.11.21, 第5頁右下欄表-IのNO.6及びNO.7文献JP 6-266139 A (キヤノン株式会社) 1994.09.22, [0162]【表3】, [0165]【表6】, [0172]【表13】, [0175]【表16】に各々 $0.3 \leq N / (Si+N) \leq 0.7$ を満たす層組成が記載されているから、新規ではないことが明らかになった。結果として、当該表面層の構成は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、特別な技術的特徴ではない。それ故、請求の範囲1-22に係る発明全てにおいて共通の事項はない。PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。よって、請求の範囲1-22に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。