

# 実用化された研究成果

## アモルファスシリコン感光ドラム

アモルファスシリコンは非晶質シリコンとも呼ばれ、結晶とは異なりSi原子が3次元にランダムに結合したSiの凝集体である。種々の方法で作製されるアモルファスシリコンの中でも、シラン(SiH<sub>4</sub>)のグロー放電分解法によって作製されるアモルファスシリコンは約10%程度の水素を含み、大面積に適用可能な高品質な半導体材料として、太陽電池、液晶駆動用のTFT材料として、今日、広く実用的に用いられている。

アモルファスシリコンはほぼ可視域全域に吸収をもち、高い光導電性を示し、かつ、当時、複写機の感光体として実用的に用いられていたSe感光体に比べて、熱的にも安定で極めて硬いことから、電子写真感光体への応用は極めて魅力的であった。しかしながら、アモルファスシリコンは $10^{-10} \sim 10^{-11} (\Omega\text{m}^{-1})$ の伝導度をもつため、帯電を利用する電子写真感光体への応用は不可能と考えられていた。

小松、清水、井上らは、バルク層をBのライトドーピングにより高抵抗化するとともに、導電性基板と感光体層との界面にドーピングしたアモルファスシリコンやワイドバンドギャップ材料を電荷注入のブロッキング層として導入し、同時に表面層をワイドバンドギャップ材料を用いて安定化することにより、従来、不可能と考えられていたアモルファスシリコンの電子写真感光体への応用の道を拓いた。これらの成果は9報の論文として出版されるとともに、キヤノン(株)によって実用化された。アモルファス感光ドラムは高い光感度と $10^6$ 回の複写に耐える高い耐久性能をもち、高速の複写機やレーザープリンタに用いられている。

Journal of Non-Crystalline Solids 35 & 36 (1980) 773-778  
© North-Holland Publishing Company

### A-Si THIN FILM AS A PHOTO-RECEPTOR FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

Isamu Shimizu, Toshiyuki Komatsu,  
Keishi Saito and Eiichi Inoue

Imaging Science and Engineering Laboratory,  
Tokyo Institute of Technology,  
Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Japan

Charging with corona and its photo-discharging characteristics were investigated for a photo-receptor of a-Si thin film prepared by glow discharge of SiH<sub>4</sub>. A thin layer of P-doped Si(n-type) provided between the metal electrode(Ni/Cr) and a-Si("intrinsic") was adequate to give a sufficient charge-retentivity ( $t_d \sim 30$  sec) for negative corona. Excellent photo-sensitivity(4 erg/cm<sup>2</sup> for half decay) and wide spectral sensitivity(< 750 nm) were attained.

### Photoreceptor of a-Si:H with diodelike structure for electrophotography

Isamu Shimizu, Shigeru Shirai, and Eiichi Inoue  
Imaging Science and Engineering Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta, Midori-ku,  
Yokohama, Japan, 227

(Received 11 June 1980; accepted for publication 9 December 1980)

Charging and photodischarging characteristics were investigated for the photoreceptors of amorphous silicon prepared by rf glow discharge of silane. For the positive corona, a sufficient charge retention was attained in the photoreceptor providing a thin layer of a-silicon doped with boron between the photosensitive Si:H film and the conductive substrate to prohibit the injection of carriers from the substrate. The photoconductivity gain of unity was attained in the photoreceptor when it was illuminated with visible light. A range-limited photocurrent flow was observed in the photoreceptor with a thick a-Si:H layer and the value of  $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$  was estimated as  $\mu\tau$  product of photoholes. The space-charge perturbed photocurrent was observed in the photoreceptor for the negative corona. The structure of the photoreceptor is intrinsic a-Si:H/n-type of a-silicon on a conductive substrate. In this case, the photocurrent flow was effectively perturbed by a space charge that accumulated in the photoconductor owing to the incomplete blocking.

PACS numbers: 61.40.-a, 72.40 + w, 85.60.Gz

## ZnO樹脂分散型電子写真感光体

酸化亜鉛(ZnO)は古くからジンクホワイトとして知られた顔料で、光吸収が起こる紫外光を照射すると、電気抵抗が減少する性質(光導電性)があることが知られていた。

井上、小門、山口らによって研究が開始された1958年当時は、書類のCOPY(複写)を得るには写真に頼るしか方法がなく、普通紙が利用できる今日のXerography方式の複写機(Xerox 914)が米国で発表されたのが翌年、1959年という時代であった。

酸化亜鉛を樹脂に分散したものを紙に塗布した酸化亜鉛感光紙は米国のRCA社でエレクトロファックスとして技術開発が行われ、日本を含むいくつかの企業で実用化が行われたものの、この方式は感光紙の上に直接、トナー像を形成するもので、紙も厚く、文字を書き込みにも不都合なものであった。

井上、小門、山口らは酸化亜鉛-樹脂分散系の光導電性の基礎物性、帯電特性、色素の添加による増感、電荷受容性物質による増感効果などについて精力的に研究を進め、これらの成果を40報近い論文として報告をした。

この成果は、わが国初となる普通紙を用いるXerography方式の複写機の実現や電子写真方式をもちいたオフセットマスター(オフセット印刷用刷版)のための感光体-色素増感した酸化亜鉛を樹脂に分散した感光体の実用化に大きな役割を果たした。

### 酸化亜鉛・樹脂分散系の光導電的性質に関する研究

受 理 (34. 11. 13)

井 上 英 一\*, 小 門 宏\*, 山 口 隆 司\*  
永 島 伸 一 郎\*\*, 高 橋 賢 次\*\*\*

#### 1. ま え が き

多方面にわたって電子写真技術を縦横に応用する上の一の大きな障害は、セレン、酸化亜鉛等の感光材料の光導電的およびその他の一般的性質に関する十分な知識がえられていないことであり、したがって感光材料としての諸性質の微妙な制御が意のままにならぬということである。酸化亜鉛の場合を例にとってみても、その光導

電的性質が製造条件、粒状、微量の不純物、測定条件その他数多くの因子に支配され、しかもそれぞれについて十分な説明がなされていない、したがって、異なる種類の酸化亜鉛を用いた感光板に関して統一的な解析適用して、それらの特性を論ずることも現在まだ成っていない。このような現状にあって、光導電物質自性質に対する基礎的な探究の努力が強く要求される。実用面での基礎的問題として、感光板の特性を表示・便宜的な方法に対する試みにも注意が払われねばない。筆者らは、先づ後者の立場に立って酸化亜鉛・コン樹脂分散系光導電体に与えた表面電荷の減衰特

### Hypersensitization of Photoconduction in Microcrystalline Zinc Oxide<sup>1</sup>

by Eiichi Inoue, Hiroshi Kokado, and Takashi Yamaguchi

Graphic Engineering Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan (Received November 4, 1964)

A discussion is given of two types of sensitization for photoconduction in microcrystalline zinc oxide. Sensitization by organic acid or acid anhydride is supposed to take place similarly to that by oxygen: the electron transfer between a positively charged interstitial zinc ion and a negatively charged organic acid radical ion is suggested. Optical sensitization, the other type of sensitization, also is studied with various dyestuffs and photodesorption of oxygen is observed during that process. Between the efficiencies for photodesorption and for sensitized photoconduction, a parallel relation is found. When acid anhydride or other electron-affinitive substances and dyestuff coexist on zinc oxide surface, an anomalous sensitizing effect is observed. This "hypersensitization" is considered to be caused by an interaction between the dye and the electron-affinitive molecule. Weigl's mechanism for optical sensitization is favored on the basis of the experimental results.

\* 東京工業大学印刷技術研究所  
\*\* オリエンタル写真工業株式会社  
\*\*\* 大日本インキ製造株式会社

# 実用化された研究成果

## ZnS蛍光表示素子のカラー化

1975年頃の自発光型ディスプレイ素子としては発光ダイオード(LED)と蛍光表示管が実用化されて、種々の情報表示に用いられていた。当時LEDには青色(B)が欠如しており、RGBの3色表示はできなかった。一方蛍光表示管では低速電子線を励起源とするために伝導度の高い蛍光体を必要としており、当時はZnO蛍光体の緑白色発光だけしかなかった。

柘元研究室では、半導体の物性制御の研究の一環として従来の硫化物系の絶縁性蛍光体に伝導性を付与することに取り組み、RGBの3色発光可能な導電性蛍光体を開発した。蛍光表示管のメーカーと協力してこれらの蛍光体を用いるディスプレイの開発を促進し、3色ディスプレイの実用化に大きな役割を果たした。

Journal of Luminescence 18/19 (1979) 365-368  
© North-Holland Publishing Company

Journal of Luminescence 16 (1978) 323-330  
© North-Holland Publishing Company

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF LOW-VOLTAGE CATHODOLUMINESCENT ZnS

Hiroshi KUKIMOTO, Shunri ODA  
*Tokyo Institute of Technology, Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama, 227, Japan*

and

Tadahisa NAKAYAMA  
*NHK Broadcasting Science Research Laboratories, Kinuta, Setagaya-ku, Tokyo, 157, Japan*

Low-resistivity ZnS and ZnSe incorporated with activators of Cu or Ag together with an Al coactivator are presented. These phosphors show bright low-voltage cathodoluminescence over the whole range of the visible spectrum.

### LOW-VOLTAGE CATHODOLUMINESCENCE OF ZnS SINGLE CRYSTALS

Shunri ODA, Kenji AKAGI, Hiroshi KUKIMOTO  
*Imaging Science and Engineering Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama, 227, Japan*

and

Tadahisa NAKAYAMA  
*NHK Broadcasting Science Research Laboratories, Kinuta, Setagaya-ku, Tokyo, 157, Japan*

(Received July 4, 1977)

Bright blue and green cathodoluminescence from low resistivity ZnS crystals has been observed under the excitation of low-energy electron beams of several tens of volts; i.e., 40 eV at 50 V. Properties of the surface of the crystals are studied by the dependence of current and brightness on applied voltage and by the spectra of cathodoluminescence and photoluminescence.

# 実用化された研究成果

## 化学気相成長法薄膜成長(MO-CVD)装置

通信用の高周波半導体デバイスや半導体発光デバイス(LED, LD)に用いられるGaAs系、InP系、GaN系などの化合物半導体は有機金属化合物とアルシン、フォスフィン、アンモニアなどを原料として熱分解して成長させる。この成長技術は1980年ごろから注目されるようになった。

柘元研究室ではこの技術のもつ将来性をいち早く見抜き、わが国のMO-CVD法による半導体薄膜の作製のパイオニアとして研究が推進された。原料となる有機金属化合物は常温で液体のものが多く、また、大気に触れると容易に酸化されるなど、従来のCVD法に用いられる原料と比べて取り扱いが難しく、また、原料物質の調達、CVD装置の設計、ガスの供給方法を含めて、研究は手探りの状態であった。特に、装置設計、ガスの供給法などは不明な点が多く、CVD装置メーカーとの密接な協力の下で研究が進められた。こうして得られた成果はわが国でのMO-CVD技術の普及に貢献した。

現在の高速通信デバイス、半導体レーザなどの工業的製造には本技術が広く用いられており、今や社会基盤となった今日の情報通信技術の発展に大きな役割を果たした。

### METALORGANIC VAPOR PHASE EPITAXIAL GROWTH OF $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$

Junji YOSHINO, Takashi IWAMOTO and Hiroshi KUKIMOTO

Imaging Science and Engineering Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuda-cho, Midori-ku, Yokohama 227, Japan

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  layers have been grown by low pressure metalorganic vapor phase epitaxy using triethylindium (TEIn), triethylgallium (TEGa) and phosphine as source materials. The epitaxial layers of  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  lattice matched to GaAs substrate, obtained by controlling the TEIn and TEGa flows, have featureless surface morphology and exhibit efficient photoluminescence at room temperature. The peak energy and half width of photoluminescence spectra were studied in relation to the growth conditions.

### Organometallic Vapor Phase Epitaxial Growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ ( $x \sim 0.5$ ) on GaAs

Junji YOSHINO, Takashi IWAMOTO and Hiroshi KUKIMOTO

Imaging Science and Engineering Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama 227

(Received January 30, 1981; accepted for publication March 11, 1981)

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  ( $x \sim 0.5$ ) layers have been grown on GaAs by low-pressure vapor phase epitaxy using triethylindium (TEI), triethylgallium (TEG) and phosphine. The observation of surface morphology and the measurements of peak energy and half-width of photoluminescence spectra indicate that high quality layers lattice-matched to GaAs substrates can be grown by controlling the substrate temperature and the TEI and TEG flows. The best sample has shown a room-temperature photoluminescence efficiency comparable to that of LPE layers of the same composition.

$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  is one of the most important III-V alloy systems, since it has a direct band gap as large as 2.25 eV ( $x=0.74$ ) and can be lattice-matched to GaAs and also to  $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ . Great interest has been shown, therefore, towards growing wide-gap  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$  at the desired compositions on GaAs and GaP substrates by vapor phase epitaxy (VPE)<sup>1,2)</sup> and  $\text{In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  lattice-matched to GaAs by liquid phase epitaxy (LPE)<sup>3-5)</sup> for the purpose of developing yellow-green light-emitting diodes and visible laser diodes. The VPE technique using hydrogen chloride requires a number of temperature zones in the furnace. By the LPE

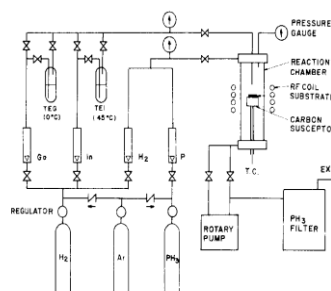


Fig. 1. Schematic diagram of growth system.