

# 光起電体—絶縁体複合層を用いる電子写真の諸法とそれぞれの写真過程における複合層の意義

Various kinds of Electrophotography using Photovoltactor-Insulator Layer Combinatons and the Role of the Combined Layers in their Photographic Processes

野 崎 弘\*

Hiroshi NOZAKI

ゼロックスやエレクトロファックスの感光層の上に有機質絶縁体を密着させて用いる高感度電子写真法が近年続々出て来た。この高感度方式の根本原理は何であるか。これを採し求め、それが半導体の光起電力の発生作用と誘電体の帯電性との共役応答作用によることがわかった。本稿は更にこの光起電体—有機物複合層の機能が広く光を用いる画像形成に大きく役立っていることを指摘し、その例として光泳動写真法、RS法、銀塩写真などの感光原理を抽出解説した。

## まえがき

電子写真という言葉はXeroxやElectrofaxがいまから17～18年前に日本に入って来てコピーや軽印刷に使われ出したとき、これら写真法にその当時の研究懇談会（後に学会）が名づけたものである、Xerox, Electrofaxともその画像形成過程に電気と光を用いている。電気と光を用いるということでPIP写真もはやくから電子写真の範疇の中にあつた。その後電子写真は拡大解釈され長い歴史をもっている銀塩写真以外をすべて電子写真として扱う気風となつた。電子写真を画像形成にあつて物質の電子過程をへる写真法とすれば銀塩写真も亦電子写真である。

記録とか表示という立場からもう少し諸例をあげてみる。静電印刷とか静電記録では光を用いず電気信号だけで顕像させる。電気を使う記録や表示法すべてを称するElectrographyなる言葉もある。これも電気のほか熱的過程を組合せ熱可塑性物質を用いるホログラフィーとか電解化学反応を用いる記録法を広く含ませた名前である。光過程を含む場合も広くElectrographyとして扱っているのを見受けるが、前出の電子写真は光過程を含む電気写真という印象が強いし、事実その光過程が画像形成上重要な役割をなしていると見るべきである。

この光過程が大きな役割をなし、帯電操作など使わない写真法もある。光の作用と半導体の光導電性を用いる電解写真、また光効果を化学的現象するRS (Reduced Silber) 法などがある。ジアゾ複写やフोटポリマーの画像形成は光と化学反応による。

近年には光や電気の作用による粒子の泳動を用いる泳動写真法がある。これは今日大衆化した液晶表示と

共にソフトコピーといわれている。筆者の研究室でも酸化チタンによる光泳動写真法を生み出している。これは透明セラミックPLZT (Pb, Ln, Zr, Ti, のそれぞれの複合酸化物) 強誘電体の電場と光によるドメンの電荷配向を用いた画像の記録と表示法に代りうる可能性がある。

およそ画像表示または記録には何段階かの過程をへるのでそれら過程の組合せから多数の方式が生れてくる結果となる。その方式を分類するのに湿式、乾式による分け方もあつたし、近くはハードコピー、ソフトコピーの分類もある。ハードコピーにも転写型PPC (plain paper copy) と非転写型CPC (coated paper copy) とがある。さらに材料の種類と次々に新しく生れるプロセスを組合せると写真法の分類は限りなく続きそうである。

以上この表題の中に出てくる電子写真に関連して、その定義や内容また写真全般の分類などをやや永く述べた。しかしその意図するところは分類による各写真法の位置づけなどにあるのではない。それは光を用いる写真法で画像形成材料と光との作用をあらためて注目したいのである。画像形成に用いられている光の作用とは何であるか。従来は電子写真においてさえ光導電性を用いていると考えている。その他の写真法においても同様である。ところが次節で見るように半導体に絶縁層を接着させて用いる新しい電子写真とも云うべき写真法をよく掘り下げてみると現象の本体は光導電性でなく光起電力発生作用であることを見出すのである。そして電子写真以外の各写真法をだどってみるとそこに一貫して物質の光起電力発生作用が使われて

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

いることを見出し興味がある。XeroxやElectrofaxだけでなく、RS写真法、泳動写真法がそれであり、従来一見電子写真とは、縁遠いと思われる銀塩写真もその例外ではない。むしろ好例といえる。

次節に半導体—絶縁体の複合層を感光体とする電子写真法を述べるが、これについては既にP. Mark<sup>2)</sup>の論文がある。この論文の表題の複合層はPhotocouductor—Insulator Layer Combinationsとなっている。すなわち光導電性を感光体の一部としている。これは既に述べたよう、また以下に述べるよう光起電力発生性半導体とせねばならない。これを略して光導電体に対して光起電体としたのである。この光起電体を英文字で示すためPhotovoltaic Effectを示すSemiconductorを略しPhotoconductorに対しPhotovoltactorにしたのである。

従来光導電体という言葉はよく親しまれている。しかし光起電体という語はない。光起電力が発生する光電池現象はよく知られている。しかしこれとても光導電体のp型n型半導体の場合に光が当たって光導電性を示す結果として理解されて来た。ここではこれとは異なり半導体物質の基本的性質の1つとして光が当たってこれを吸収し、光の当たった方向に起電力が発生する性質を指すのである。すべての半導体にこの性質があるわけではなく特定物質にこの性質がある。この性質をもつ物質がまた光を用いる写真法に広く用いられていること、とくに絶縁物または有機半導体などの他物質との複合体でよく写真の機能を果していることを後に見出すであろう。

#### 光起電体—絶縁体複合層を用いる電子写真の諸例

電子写真は周知のようにSe板やZnO塗布層の上でコロナ帯電—露光—現像—一定着して画像がえられる。これはいわゆるCarlson方式(1939年発明)であり、A4版のコピーが数秒でいとも簡単に出来る、次第に信頼される技術となって来ている。先進国と称せられる国のコピーマシンの行きわたり方も大変なものである。この技術の一般的な説明は生産研究10巻11号358(1958)に筆者によって述べられている。その後まきがきて述べたようCarlson方式の改良型ともいべき半導体—絶縁体の複合層を感光体とする電子写真方式が4種あらわれている。この4方式とはKatsuragawa法<sup>3)</sup>、Canon法<sup>4)</sup>、Hall法<sup>2)</sup>、Simac法<sup>2)</sup>である。これをP. Mark<sup>2)</sup>がとりあげ、それぞれの写真過程を比較検討している。

このP. Markの比較検討は各方式をそれぞれ等価回路によって現象論的に説明したものである。(しかしこの等価回路の説明というものは一般に物質集合体の性質を完全に記述することは困難なのである。たとえばそうなるという結果的記述はできてそのような機能

を生み出すに至る必然性は出てこない。その必然性の説明はどうしても物質の本性に立脚せねばならない。ここでいう物質の本性とは後に述べるようコロナ帯電の分子論的意義とか光起電力性なのである。これを述べる前に複合層感光体がどのように特徴をもっているかをたどってみる。まず一般的利点を述べる。

#### 複合層感光体による画像形成における利点

- 1 画像形成はこの場合絶縁体の表面でおこなわれる。よって下層の半導体はコロナ帯電に直接さらされない。このため感光半導体の損傷が少い。通常なら現像による機械的損傷が起り使用に耐えない感光半導体の使用を可能にする。
- 2 複合層では光に対する光導電体の感度が落ちないよう操作上手夫できる。従来の単一層感光体の暗減衰がはやく、光導電性のよいものは通常使えない。それにも拘らず複合では電荷保持を絶縁層にうけもたせうるので光感度の高い半導体を使いうる。その結果感度は単独層の約10~100倍となる。静電コントラストも大となる。このため医療X線透過画像のように保健上あまり照射ができないうきに感度を落さず画像形成を可能にする。
- 3 露光によって絶縁層表面にできる電氣的潜像の電位分布は適当な正、負値に変調できる。光の明暗部の電荷正、負の符号がある程度調節できるのは現像のネガ像、ポジ像を任意に作りうる利点となる。
- 4 複合層を用いる写真法ではその画像形成サイクルの終りに電荷が絶縁体表面だけに残り、下部の半導体には電荷がなくなっている。そのため現像前に静電潜像を明室に保ちうる。作業は通常の明るさの室で可能である。

以上の特徴をもつそれぞれの方法をごく簡単に述べると次のようになる。

#### (1) Katsuragawa法

このKatsuragawa(以下Kと略す)法でもプロセスシステムは3系統を考えている。最も通常の方法は次のようになる。

第1段階で初期コロナ帯電をする。これは1種の次の工程の増感のための帯電である。現像に使う帯電電荷とは符号が反対の帯電である。この増感帯電も特定物質に特定符号の帯電が望ましいとされている。

第2段階は初期コロナ帯電とは極性を逆にした帯電をなし、同時に露光をおこす。

第3段階で感光板の全面照射をおこす。この照射は電荷分布を電位分布に変換させるための操作としている。正負いずれでもよいというものではない。

Fig.1に複合層を用いるコロナ帯電回路、Fig.2(a)(b)(c)にそれぞれ第1, 2, 3段階の複合層および金属基板の電荷分布を示す。

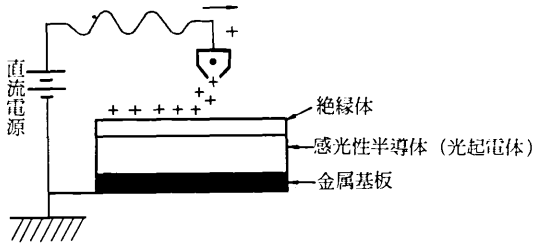


Fig. 1 複合層を用いるコロナ帯電回路

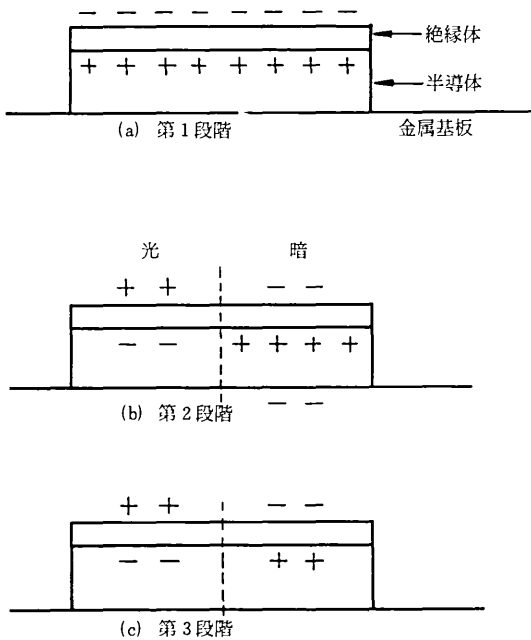


Fig. 2

(a) (b) (c) 各段階における複合層および金属基板の電荷分布

(2) Canography (以下C法とする)

この写真法も3段階からなる。第1段階にコロナ帯電である。第3段階は全面照射である。第2段階に交流コロナ帯電同時露光をおこなう。

Fig.3 (a) (b) (c) にそれぞれの段階における電荷分布を示している。

この方法で高感度になるのは現像に必要な静電コン

トラストをうるための電荷が静電容量と電位の関係から少なくてすむからだとしている。

第1段階 初期コロナ帯電は感光体がn型半導体には正コロナ帯電, p型半導体には負コロナ帯電を用いる。

第2段階 交流コロナ放電同時露光の結果光の当たった所では荷電はなくなり, 暗部では初めの荷電が残る。

第3段階 全面照射の結果荷電は暗部の絶縁体だけとなる。

暗抵抗のひくい半導体でも使えるという説明を具体的な数値をあげて次のごとくしている。光導電体の暗抵抗が低い値約 $10^{12} \Omega \text{cm}$ のときでさえ高感度高コントラストである。いま暗減衰の時定数が0.7秒とする。このように暗減衰がはやいと通常の電子写真では使えない。何故かという感光板が1秒間に10cm位の移動スピードの機械では帯電から現象がおわるまで約2秒かかる。帯電後2秒というのはその帯電位は時定数0.7秒のとの始めの値の6%の電位に落ち込む。処理時間が1秒に短縮するよう機械が改良されたにしても電位は始めの値の24%に落ちる。この方法では交流帯電と露光が0.1~0.5秒を要するに過ぎないので光導電層はその間の時間だけその電位を維持できればよい。このため低抵抗光導電体を用いて、しかも高感度をうる。

(3) Hall法<sup>2)</sup>

このHall法(以下H法とする)は明室で処理できることその他複合層の通常の特徴をもちK法と大体似ている。構造上と操作上にややちがいが出ている。構造的ちがいは金属基板と半導体の接触がオーミックになっていないことである。このためコロナ帯電の正, 負帯電がいずれも同等に可能である。操作上では表層の絶縁層をそれに潜像をもたせながら半導体から分離できる(実際上は分離しない)特徴をもつが欠点としてこの方法は静電位コントラストが悪く, 電荷の符号の調節はできない。

(4) Simac法(以下S法とする)

この方法は光導電体の構造と表面の絶縁体層の構造との結びつきがFig.4のごとく前3者と非常に異っている。図のように絶縁体表面層をエンドレスベルト状にとりつけこれに圧着固定されている半導体とは分離され別のところでトナーで現像される。明所でできる。像露光は透明電極よりおこなわれる。この方法が前3者と非常に異っていることがある。それは $V_a$ により電圧を印加するが帯電にはコロナ放電を使っていないことである。露光同時帯電ではK, C, H法と同じでこの方法は静電潜像を用いる画像形成法としては迅速でありまたコントラストもよいという。以上は本来電子写真と称せられる範囲にあると見ら

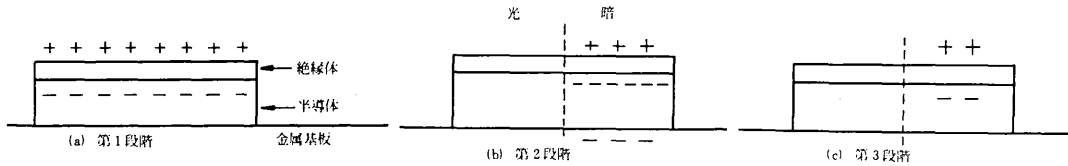


Fig. 3 C法の複合層および金属板の電荷分布

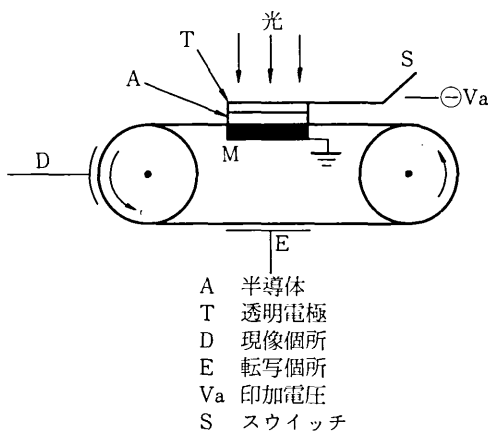


Fig. 4 Simac法

れるK法, C法, H法, S法の4法についての方法, 特徴の概略である。これらの特徴の出るものが感光半導体—絶縁体複合層である。この複合層の特性を用いている写真法は以上の4法にとどまらない。これ以外にも数多くあげうる。しかし次節にその複合層の意義を抽出したあとで再びこれら諸例にふれることにする。

電子写真における複合層の意義とはひとことでいえばコロナ帯電をどのようにうけとめ, またその感光半導体内に出来る光起電力をその帯電とどのようにかみ合わせるかである。ところが電子写真の標準的教科書としてよく知られたSchaffert<sup>1)</sup>の書物にもこれについては殆んど記されていない。前者コロナ放電については, これによる帯電とはコロナイオンの表面における吸着によるのかあるいは表面の電子準位の荷電のトラップによるのか表面電荷の真の性格はわかっていない (Schaffert p. 265)<sup>1)</sup>としている。

後者の光起電力の方の記述に欠けている。これに関連してSchaffertの著書には次のような分類がされている。これはつまりその分類だけからすべての画像形成が解釈される結果特定物性による画像形成がそれと

異なる別特性面から解釈していると見られるむきがある。Schaffertが述べていることはおよそ電子写真における画像形成の範疇は次の3種類の基礎物性にあるとしている。

- (1) 静電的帯電性
- (2) 持続的内部分極性
- (3) 持続的光導電性

これに対して著者によればも1つ最も重要なものとしてこれまで述べて来た画像形成の根拠となる物性があるとす。それは

- (4) 光充放電性光起電力

である。上記4項目はそれぞれ異った基本的物性である。(4)が(1)(2)(3)のいずれかと同一視されて(4)で説明されるべきを説明する結果不明瞭な説明となって今日に至ったものと解される。(4)の内容を詳しく説明しないと(4)と(1)(2)(3)の関係を論じえないが, たとえば(2)と(4)のちがいは(4)は光の当たった方向性と光の当たった物質がn型かp型かによって光による分極の方向性と其の正負の符号は異なる。しかし(2)の物性には分極ということでは一致してもこのような半導体の種類と発生起電力の方向性と符号との関係は問うものではない。

この節で述べたK法, C法, H法, S法の各プロセスの何故そうなるかの説明も(1)(2)(3)の物性の範囲でなされている。そのため説明も非常にわかりにくい結果となっている。画像形成の基本物性としての(4)を見落してはならない。と同時に前述のように画像形成には(4)の物性とコロナ帯電との結びつきを考慮する必要がある。

#### コロナ帯電と界面電導

電子写真はこの巧妙なコロナ帯電によって成功したともいえる。ところがこのコロナ帯電について従来理解は十分とはいえない。Schaffert<sup>1)</sup>のp.265にも述べているようにその真相はまだわからない。詳しい理屈はわからないが, 技術が先行し成功している例は多いがこれもその一例である。何故このようにコロナ帯電が理解されていないのか, それは解明のための適切な探究方法に欠けていたものと考えられる。

この探究方法に界面電導論を用いることを提唱する。界面電導論は詳しくは物質情報論<sup>6)</sup>に記されている。

これは要するに界面を通過する電流を運搬する粒子の種類とその濃度分布に注目しかつ界面で電流を運ぶ粒子が他の粒子に交代するときはその点の粒子の消滅発生を考慮する。これによって界面における電圧分布と電流との関係を出そうとする。また電圧と電流の実測から逆に界面における正負荷電粒子の分布を知ろうとするものである。

Fig. 5 は絶縁層なしの半導体面におけるコロナ帯電の略図である。Cはコロナ発生機、Sは半導体、Mは

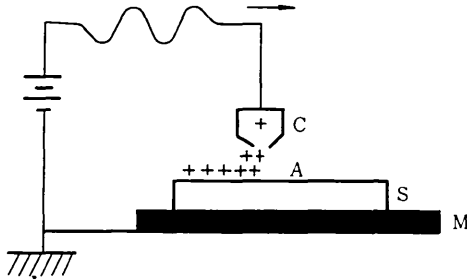


Fig. 5 コロナ放電回路

金属基板である。このコロナ放電回路を見たときまず注目されることがある。それはコロナ放電電流の電導粒子の種類からみると非対称になっていることである。このように電流を運ぶ粒子の種類が場所的に非対称ということが電子写真感光板に対するコロナ放電の特徴であり、またこれによって空間電荷型帯電とかまたイオン吸着型帯電ともなりうる。交流コロナ放電で正または負の帯電ができるのもこの非対称性によるのである。

いまp型半導体にC極を正にしたコロナ放電をしたとする。放電回路の構造の上からA間と半導体内では電流を運ぶ粒子は定ってしまっている。CA間では正イオンが電流を運ぶS内では半導体の陽孔が電流を運ぶ。またコロナ放電が構造的にそれ以外の電流運搬粒子があらわれぬよう作られていなければならない。その第1はCとSの距離、Sの厚さおよびそれぞれをとりまく雰囲気である。CとSの間隔があまり小さいときや雰囲気が真空であるとそこに電子電導が起って電子写真の目的の放電にはならない。半導体の方もあまり薄い1 $\mu$ m以下では陽孔以外の粒子の電導が起る可能性がある。である故にSの厚さは実際に10 $\mu$ m以上を必要とする。つまりA、Sはそれぞれの場所で荷電粒子の種類を規制する役目であり、また雰囲気を含め構造がそのように作られていなければならない。むろんエネルギー的規制もある。放電に必要な最小限の加電圧から通常は1万ボルト以下ということになる。あまり加電圧が大であるとコロナ放電という範疇以外の通電状態があらわれ、いまの目的の電子写真用の帯電に適さない通電とかまた放電破壊の状態が起ることになる。電子写真の理想的コロナ放電とはAが正イオンの通電だけSでは陽孔だけの通電であり、これによってS表面に

正帯電を起させることである。その機構は次のように考えられる。

Cに用いられる金属電極、Mの金属電極内はいずれも電子電導である。C極が正になるとその電極に近接したガスがその電極に電子をあたえて自分は正イオンとなる。その正イオンはC極とは静電的に反撥し電場によってSの方向にむこう。同時にこれは電流を運ぶことになる。この正イオンがS面に近づきその正電荷をS内に送りこむのであるがこのとき半導体Sの方からどうしても電子を貰わねばならぬ。電流運搬のバトンタッチでもある。Sの中は陽孔が流れるだけであるので正イオンにうつる電子は電導電子ではなくどうしてもSの表面から電子をもぎとって正イオンにわたさないと電流は形成しないことになる。電流は連続である以上このとき電子移動がなければならないし、その電子はS表面からもぎとられた電子である。電子がもぎとられた結果S表面には空間電荷としての正電荷が出来、正帯電の電位が発生することになる。このときFig.6 (a)のごとき状態の帯電となる。これは吸着イオンによる帯電ではない。Sの内面から電子がもぎとられたので帯電の位置も図のごとくでなければならない。いままし負コロナ放電で半導体が負に帯電したときは、このとき吸着型帯電となるのでFig.6(b)のごとき状態の帯電である。

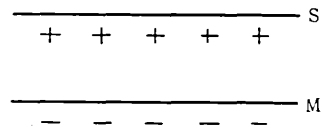


Fig. 6 コロナ帯電(a)内部帯電

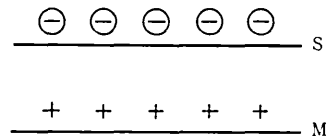


Fig. 6 コロナ帯電(b)吸着帯電

負イオンの吸着型帯電が生ずる場合を考えてみる。Cの金属電極は負極であり、Mは正極である。Cに近接したガスがまず電子を貰い、電子を貰った負イオン

が電場によってSに近づく。一方M極からは陽孔がSに入ることができず結局Sから電子を取り去ってその部分に正の空間電荷が発生する。Sの中を流れた陽孔は負イオンから電子を貰って電流に寄与する。AS界面で負イオンによる吸着帯電があらわれる。

つぎのコロナ通電について数式的取扱をする。AまたはSにおける電導方程式は次式となる。

$$\frac{\partial n^+}{\partial t} + \nabla \cdot J^+ = \phi^+ \quad (1)$$

$$\frac{\partial n^-}{\partial t} + \nabla \cdot J^- = \phi^- \quad (2)$$

$$J^+ = -u^+ \{ n^+ \nabla \phi + \nabla (n^+ \mu^+) \} \quad (3)$$

$$J^- = u^- \{ n^- \nabla \phi - \nabla (n^- \mu^-) \} \quad (4)$$

$$i = e (J^+ - J^-) \quad (5)$$

$$\nabla \cdot i = 0 \quad (6)$$

ここに $n^+, n^-$ はそれぞれ正、負の電導粒子密度、 $\phi^+, \phi^-$ はそれぞれの正、負電導粒子の単位時間、単位容積に発生または消滅する数である。 $J^+, J^-$ が正負電導粒子による流束である。 $i$ は電流。 $\phi$ は電位、 $e$ は電子電荷量。 $\mu^+, \mu^-$ が正負電導粒子のそれぞれの化学ポテンシャル。(1)(2)(5)(6)は従来通りの式である。(3)(4)に新しい表現を含んでいる。すなわち両式の右辺等2項で詳細は別報<sup>6)</sup>とするがこれが電導粒子の密度分布による項であって等価回路などでは完全にあらわしえない項である。 $u^+, u^-$ が粒子の易動度に相当し電場や粒子密度にはよらない比例係数である。その他の記号は慣用どおりとする。

上式で実質的な未知数は $n^+, n^-, \phi$ の3個でこれを解くために必要な基本式は3式にまとめられる。よって原理的にはこの方程式はとけるわけであるが実際には困難である。そこで電圧電流の内容をうる目的には(3)(4)を積分する。半導体Sに加はる電圧を $\Delta\phi_s$ とし、X方向だけを考え次式をうる。

$$\Delta\phi_s = - \int_s \frac{J^+}{e u^+ n^+} dx - \frac{kT}{e} \left( 1 + \ln \frac{\sqrt{n_{AS}^+ n_{SM}^+}}{n_0^+} \right) \ln \frac{n_{AS}^+}{n_{AS}^+} \quad (7)$$

$$\Delta\phi_s = \int_s \frac{J^-}{e u^- n^-} dx - \frac{kT}{e} \left( 1 + \ln \frac{\sqrt{n_{AS}^- n_{SM}^-}}{n_0^-} \right) \ln \frac{n_{AS}^-}{n_{AS}^-} \quad (8)$$

ただし  $\mu^+ = \frac{kT}{e} \ln \frac{n^+}{n_0^+} \quad (9) \quad \mu^- = \frac{kT}{e} \ln \frac{n^-}{n_0^-} \quad (10)$

ここにTは絶対温度、kはボルツマン定数。 $n_{AS}^+, n_{SM}^+$ はAS, SM界面それぞれにおける陽孔の密度、 $n_{AS}^-, n_{SM}^-$ はAS, SM界面それぞれにおける電導電子密度である。 $n_0^+, n_0^-$ は半導体特有の定数。

$n_{AS}, n_{SM}$ をそれぞれ正負を区別しないAS, SM界面における電導粒子密度とするならば、これらは電流と共に一般に変化する。また電流が0のときでも半導体Sの母体の密度 $n_s$ とはことなる。 $n_s$ は電流の大きさと界面の密度にはよらない値であるが層があまりうすい

と固有密度を保持できない。そこで $n_s$ 本来の値が維持できるまで半導体を厚くする必要がある。

電子写真で用いる帯電は固定電荷による帯電である。固定電荷とは半導体内の不純物(離散)準位にトラップされた正または負の荷電である。この正、負の空間電荷を $N^+, N^-$ とする。これらは電導粒子の $n^+, n^-$ とは異なる。しかも相互の関係は密接で(1)(2)の $\phi$ と次の関係がある。

$$\phi^- = \frac{dN^+}{dt} = \frac{\partial n^-}{\partial t} + \nabla \cdot J^- \quad (11)$$

$$\phi^+ = \frac{dN^-}{dt} = \frac{\partial n^+}{\partial t} + \nabla \cdot J^+ \quad (12)$$

上式と(7)または(8)から電圧時間曲線をうるには更に仮定をもうける条件を簡単化させる必要がある。これを求めることはいまとくに必要がないので略すが、帯電が時間と共に上昇する帯電曲線および帯電が時間と共に減衰する減衰曲線の機構を(11)(12)は示していることに注目したい。Schaffertの論<sup>1)</sup>のP266によるとP型半導体で表面を正に荷電したとき空間電荷は $N^-$ であり、それが金属電極近傍に存在する。電導粒子は $n^+$ で半導体表面に集まっているとしている。しかし当論の推定結果によれば固定荷電の分布状況は全くその逆である。すなわち空間電荷は $N^+$ によって半導体表面にある。電導粒子は電子であり、それは金属電流側に集積している。(11)により帯電が消えてゆく場合を考えると、そのときは金属電極側から電子がP型半導体の導電帯にはい上り、それが半導体表面近傍にある正固定荷電まで達し両者が合体する。帯電がある時間保持されるのは電子がこの導電帯にはい上るのに何らかの(熱的、電気的)エネルギーが必要であるからである。P型半導体と金属電流が接しているのであるから半導体の陽孔と電子がその界面ですぐ合体すればよきそうだがそうはいかない。そこで合体するためには後続の陽孔がなければならぬ。後続の陽孔はそう簡単に半導体表面でできるものではない。このようにして $N^+$ と $n^-$ の両者はSをはさんで対立できる。正電荷保持が可能である。ところが前述の $n^+$ と $N^-$ の両者の対立がP型半導体を介して発生することがむずかしい、また発生しても両者は容易に合体する機会に恵まれている。よってこのような $n^+$ と $N^-$ による帯電ではないということになる。

### 半導体の光起電力と電子写真帯電の光減衰

半導体に光が当たって光起電力が発生することはよく知られている。これを用いた古くは亜酸化鉛、セレンの光電池がある。0.2~0.4ボルトの光起電力を発生しうる。新しくはシリコン太陽電池がある。これは0.4~0.6ボルトの光起電力である。この光起電力理論は従来半導体のpn接合の結果と説明している。ところが実験的にも理論的に必ずしもこのpn構造がなくとも光

起電力の発生があることがわかった。

酸化亜鉛については光起電力発生が報告がなされている。酸化チタンについては筆者の研究室で観測された。酸化チタンは溶融法で大きな結晶をうるるので結晶単独で光起電力をうるかどうかの研究には便利である。この実験で0.35ボルトの光起電力を観測している。後に述べるReduced Silver写真法で用いる酸化チタンはこれを樹脂に埋めこんで塗布したものであるが光起電力0.3~0.5ボルトをえている。<sup>5)</sup>これは振動容量法で求められた。実験の詳細は略すが半導体の光起電力については次のようまとめうる。

1. 電子写真に実用されている半導体では単独で可成り大きい光起電力0.1~0.5ボルトを出しうる。
2. 光起電力の正負の方向性が一定している。n型半導体では光の当たったところが光電池としては正となり、光進行方向の背部が負となる。p型半導体ではこれが逆で光の当たった面が負、背面が正極となる。

以上の光起電力発生理論的取扱いは次のようになる。前出(1)から(6)までの式はそのままあてはまる。ただしこの中で $\phi$ ,  $\phi$ が光照射を考慮すると次式となる

$$\phi^+ = I^+ - \frac{n^+ - n_0^+}{\tau^+} \quad (13)$$

$$\phi^- = I^- - \frac{n^- - n_0^-}{\tau^-} \quad (14)$$

ここに $I^+$ ,  $I^-$ は単位時間、単位容積に光によって発生する陽孔または電子のそれぞれの数である。 $\tau^+$ ,  $\tau^-$ は陽孔と電子のそれぞれの平均寿命時間である。よって(13)の右辺第2項は単位時間、単位容積中で半導体内固定準位に捕捉される陽孔と熱的に発生する陽孔との差引きの数である。(14)の右辺第2項も同様の電子に関する項である。

電圧電流関係式をうるには(13)(14)と(1)~(6)を用いて $n^+$ ,  $n^-$ を時間、座標、 $I^+$ ,  $I^-$ の関数で求め(3)と(4)からえられる次式に代入して積分してえられる。X方向だけを考慮

$$\frac{d\phi^+}{dx} = \frac{i}{\epsilon(u^+n^+ + u^-n^-)} - \frac{u^+ \frac{d(n^+\mu^+)}{dx} - u^- \frac{d(n^-\mu^-)}{dx}}{u^+n^+ + u^-n^-} \quad (15)$$

定常状態を考え光の当たった面についての $n^+$ ,  $n^-$ について次式をうる。

$$n^+ = n_s^+ \left(1 + \frac{I^+}{I_0^+}\right) \quad (16)$$

$$n^- = n_s^- \left(1 + \frac{I^-}{I_0^-}\right) \quad (17)$$

$$\text{ここに } I_0^+ = \frac{n_s^+}{\tau^+} \quad (18) \quad I_0^- = \frac{n_s^-}{\tau^-} \quad (19)$$

である。 $I_0^+$ は単位時間単位容積中で熱的に発生または捕捉される陽孔の数、 $I_0^-$ は同様の電子の数である。

(15)を積分し境界条件に(16)(17)などを用いて電圧電流関係式をうることは厳密には困難である。そこで数式を内容的に考察をなし、次のようなことがわかってくる。まず光の当たった面で光を吸収すればそこに電子と陽孔が同時にかつ同量生れる。そこで下地の光のそこまで達しないところの母体の電子と陽孔の密度は光の当たった面におけるそれら密度とは大きい差が出来る。この密度差が光起電力の根源である。外部に電流を流さないとその光起電力は(15)の右辺第2項を積分すればよい。p型半導体では光の当たった面が負、n型半導体では正となることも(15)の積分から定性的に明確である。

光電池は一般に光の入力に対する出力が低い。10~15%程度といわれる。それは何故かというところと吸収されたエネルギーが電流に使われるほかに励起子の流動に使われるからである。光を吸収し発生した同量の電子と陽孔が対となって、つまり励起子が発生し、それが暗所で再結合したのでは光起電力発生には少しも寄与しない。また理論的には励起子の流動がなければ光吸収したn型またはp型半導体は必ず光起電力が発生するはずである。これに合致する材料がTiO<sub>2</sub>, CdS, Seのように結果は出ている。ZnO, Siは合致しないようである。要するに発生励起子の流動のできにくいもの言いかえれば励起子がいくらかでも光の当たった場所にとどまりうる半導体が光起電力発生となると推定される。このことから考えて従来言われていたような光起電力発生はpn接合が必須の条件ではないということである。このpn界面があると励起子の移動が防げるとのことである。

以上は光起電力発生について述べたが本論はこれとコロナ帯電との関係である。半導体面に光が当りそこで光が吸収されるとすると光の到達する厚さはまず1 $\mu$ mである。光起電力が仮に0.1~0.5V(ボルト)とすると1 $\mu$ mの間にこれだけの起電力が発生していることになる。電場の強さにすると1,000~5,000V/cmとなる。この強さはコロナ帯電の電場と比較しうる値である。

p型半導体でFig.5のコロナ放電で正に帯電したとする。するとこれに光があたると上面が負になろうとする。丁度正負短絡したような状況があらわれ敏感に帯電は消失する結果となる。

ここで前述の半導体-絶縁体の複合層の意義が明かである。複合層を用いコロナ放電同時露光が極めて効果的ということがわかる。これは帯電はすべて絶縁皮膜で分擔させる。しかも帯電の明暗による調節は半導体をはたらかせていることである。光が半導体に当たってその表面に前出の充電的光起電力像が形成されそれが絶縁層の帯電画像として反映する。これが複合層の機能にほかならない。絶縁層の方はコロナ放電の符号

によって正にも負にも帯電できる。これに対して半導体の光起電力の方は符号は一定である。n型半導体では光の当たった方が正であり、p型半導体では負である。しかもこの光起電力によってコロナ帯電を打ち消すよう働かせるのでおのずからコロナ放電の符号はきまってくる。初期の増感帯電は光起電力の方向と一致させておく。これは光起電力発生を助成させるためのものである。第2段のコロナ放電同時露光は既に説明した。最後の全面照射は半導体の残留電荷をとることである。いずれの段階でも半導体のもっている光起電力の方向性とその大きさ、これに見合ったコロナ放電の符号と強さが複合層の機能を果させる上に重要なことである。一定の半導体に対しコロナ放電は強すぎとはいけない。適当な強さであればコロナ放電同時露光1回だけで複合層法は静電画像がえられよう。

### 光起電体を用いる画像形成の諸法

これまでに光起電体—絶縁体の複合層をもつ電子写真がどのような特性をもって のであるかまたその特徴を発揮する根源は何であるかを示した。その根源は従来あまり注目されていない半導体光起電力である。光の当たった面の約 $1\mu$ の厚さの間に $0.1\sim 0.5V$ の起電力を発生する。しかもこれが電池的に外に向って放電ができる。この意味から充放電的光起力と呼んだまでである。要するに光電池が極めて薄い層に発生すると考えてよい。この基本的性質は複合層といわず既に従来の単層の電子写真に使われていたのである。つまり酸化亜鉛を樹脂に分散させて用いたことは酸化亜鉛の一粒一粒がすでに半導体と樹脂との複合層を用いていることである。そのため感度を高め露光後の現象定着の取扱いを容易にしている。セレンを用いるXeroxの単層法でさえ、考えようによっては複合体を用いている。何故かといえば結晶セレンが絶縁性の高い無定形セレンに埋っていると考えられるからである。結晶セレンが感光体であり、無定形セレンとかテレルが絶縁層を形成していると見なす。

この半導体の光起電力発生現象は画像形成以外にも重要な役をつとめる。太陽エネルギーの補集のために当然重要視される。半導体酸化チタン電極と水とを接触させて光をあたえ水電解ができるとの報告がある。これは酸化チタンと水との接触が必要なのではなく光が当たってこれを吸収した酸化チタン結晶の中に出る光電池現象であることをついでながらここに述べておきたい。さらに $TiO_2$ でいえばホトクロミズムとか化学反応に対する光触媒作用など物理的、化学的作用がこの光起電力作用と関連するであろう。

いまこれまでに述べなかつた画像形成に限り、それに光起電力作用が重要な役割を果す例をあげよう。たとえば電池型電子写真<sup>9)</sup> 光泳動写真法、RS (Redu

ced Silver) 写真法、銀塩写真である。いずれにも共通に光起電体と有機質皮膜(絶縁体または有機半導体)との複合層を用いていることが注目される。

### 光泳動写真法<sup>10,11)</sup>

光泳動とは液状物質を媒体として、その中で分散状態にある固体粒子が光を吸収して、その媒体中を光の投射する方向に対して特定方向に泳ぎ移動することを意味する。実際には外部から補助エネルギーを用いて泳動させ、通常電場を用いるのでこれを光電泳動photoelectrophoresisとよんでいる。原理的には自己の吸収したエネルギーを用いて自己移動ができる。酸化チタン結晶粒子は光を吸収し、照射面が正となる約 $0.4V$ の起電力をもつ。この起電力が媒体と何らかの作用があればたとえば正電荷が流動物質に移行するか、あるいは自分は変化しなくとも周囲に化学作用を与えたとすれば作用反作用の原理で粒子はその媒体の中で移動する。これに類する作用反作用の古い実験が静電気学の本に出ている。ハミルトンの電気作用車 electric reaction millとか電気風 electric windがそれぞれある。前者は軸となる金属棒から横に腕のように出た何本かの針金をもっている。この針金に帯電すると空気中で風車のごとく廻転運動をする。後者は帯電金属の先端を蠟燭のほのおに近づけるとほのほが風で吹きつけられるよう靡びくことである。光泳動では光の投射をやめれば移動はやむ。また光泳動は液体の中だけでなく粘性の高い物質の中また固体の中でも微小ながら移動する。現在光泳動が報告されている物質は有機色素半導体<sup>10)</sup>、セレン<sup>7)</sup>、酸化チタン<sup>11)</sup>である。このほか当然臭化銀<sup>10)</sup>、硫化カドミウム<sup>12)</sup>にこの現象が認められよう。はじめに筆者の研究室で見出した酸化チタンの光泳動の画像表示の例を述べる。

光泳動表示には液晶表示とか電気泳動表示 Electro Phoretic Image Displayに用いるのと同様のセルを使用する。このセルは透明導電膜を有するガラス板2枚を約 $50\mu m$ の間隔をもたせ向い合せて固定し、この間隙に分散液体を封じ込んだものである。この分散液体とは絶縁性有機溶剤と色素とにより着色液体を作り、その着色液体に酸化チタンを分散させる。酸化チタンは白色の表示用である。その分散液体の組成の1例をあげるとおよその重量割合で酸化チタン17、アゾ染料15、ベンゼン50、植物油50となる。酸化チタンはルチル型で光に感ずるものでなければならぬ。粒子は微細にすることはできるがあまり微細では白色表示力はなくなる。大きい粒子では分散状態が保持できなく沈降が大となる。大きさは $0.3\sim 1\mu m$ が実用的である。このセルを用い画像表示には次のごとくする。まず向い合った透明電極間に直流電圧を加える、そうすると正極側面に酸化チタン粒子が泳動し、その面が白色となる。負極側面は溶媒にとけた染料の色となる。泳動方



向から酸化チタン粒子が分散液体中で負の荷電をもっていることがわかる。このとき直流加電圧は150~200Vの範囲である。(あまり電圧が高いとセルは放電破壊する)。つぎに酸化チタンの集っているセルの正極面にネガフィルムの画像を瞬時投影する。投影中電圧を切るとその光を投射した正極面にはポジ画像があらわれ記録をうる。写真1(a)は光泳動記録、(b)は銀塩写



写真1 (a) 光泳動表示画像



写真1 (b) 銀塩写真

真で同一ネガフィルムよりえたものである。この記録状態はセルを静置の状態におくときは数日間はそのままである。圧着や振動では像がくずれる。正負いずれでも電圧を加えると直ちに記録画像は消え去る。この光電泳動セルの光に対する応答は速かでその時定数を電流一時間曲線から求めると数ミリ秒またはそれ以下となっている。画像の解像力もよく100本/1mm程度は可能である。中間調も出しうる。

この光電泳動写真法の理論に対しTulagin<sup>10)</sup>は分散粒子が光の作用をうけて電極に荷電をあたえるとしている。しかしこれでは説明のつかないことがある。それは酸化チタンの場合分散媒中の荷電が負であるときのみ光泳動が可能で、分散条件で正に荷電しているときは不可能である事実がある。この事実を説明するために酸化チタンがn型半導体でありこれが光を吸収して光の当たった面が正極の光起電力が発生するとすれば満足である。光泳動は粒子の吸収した光起電力とその周囲の絶縁性有機液体との複合層のもつ機能としての起

動力が根源である。電極間の電場は増幅作用の役目である。外部から何ら電場を加えずに光泳動セルに光を投射すると2枚の電極間に数十ミリボルトの起電力の発生を実験的にえている。光の投射電極が正となっている。このことから光起電力がもたれていることを推定せしめる。電極への電荷移動は2次的作用である。

セレンの光泳動写真法<sup>7)12)</sup>を述べる。約0.3 $\mu$ mのセレン粒子を熱可塑性プラスチック(スチレンとヘキシルメタアクリレート)の共重合体に埋め分散させこれをマイラーフィルムに薄く塗布する。マイラーフィルムの背面にはAlを半透明程度に蒸着し導通のための電極とする。このフィルムに光を投影すると分散セレン粒子はフィルム面に直角に移動する。このフィルムベースへの向っての移動の大きさは粒子の吸収した光の量に比例する。実際のプロセスとして始めに増感帯電をする。これにはアルミ蒸着面をアースしてセレン分散プラスチック面にコロナ放電をする。次に露光し現象する。現象は有機溶剤の液体または蒸気を用いる。あるいは加熱を用いる。プラスチック層を軟かくする。そうすると前に光を吸収していたセレン粒子が移動を開始し画像を形成する。このときのセレン粒子は負の電荷をもった粒子のごとく移動する。

以上の実験事実をみたととき当論による光起電体—絶縁体複合層の理論がそのままあてはまる。セレン粒子が負電荷をもつ行動とはまずセレン粒子が光を吸収し、セレンがp型半導体であるため光照断面が負となることから理解しうる。現象のときの粒子の移動が吸収した光の量に比例するという事は光のエネルギーを複合層全体として静電エネルギーとして貯えているとを示している。

#### RS (Reduced Silver) 写真法<sup>14)15)</sup>

まずRS写真法の概要を述べると次のようになる。TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TeO<sub>2</sub>, CdS, SnO<sub>2</sub>, ZnS, ZrO<sub>2</sub>など金属の酸化物、硫化物を用いるという。実際は酸化チタンがもっぱら用いられる。TiO<sub>2</sub>を樹脂たとえばポリスチレン中に分散させ紙に塗布したものを感光紙とする。この感光紙にネガフィルムを密着し1,000ルックスで数秒の露光をする。これをAgNO<sub>3</sub>のメタノール飽和液に浸し、次に銀塩写真の現像薬フェニドンのメタノール溶液で現像する。つぎにKCNSのメタノール溶液の停止浴に入れる。ついで通常の定着処理水洗して画質の良好なポジ画像をうる。この方法は1969年米国IteK社の研究陣が開発しRS法と名づけたものである。(銀の還元析出の意味のほか世界的に不足している銀の節約を意味するらしい)RS法で光の当たった処に還元剤の存在のもとで銀が析出する機構は尚不明なところがある。けれども酸化チタン—樹脂複合層

が光を吸収してエネルギーを蓄えこれを銀析出反応に使っていることは至極明瞭なことである。

### 銀塩写真法<sup>16)</sup>

銀塩写真の感光膜は臭化銀AgBrの結晶をゼラチン中にうずめ、これを適当な支持体の上に塗布したものである。これに光が当たるとどの部分にどのような変化が起るか。これについては物理説、化学説様々な説が古くから出ているがいずれも十分納得できるものではない。1959年当時は化学説が多く出されていたがこれに対し筆者は半導体説<sup>16)</sup>を述べた。臭化銀を半導体、ゼラチンを有機半導体の立場から見直すべきことの主旨である。すでにAgBrはp型半導体であり、ゼラチン中のコラーゲンは有機半導体としての電子材料であることが知られていた<sup>16)</sup>。現在からこれを見ると益々半導体論が必要であることが痛感される。AgBr結晶とゼラチンとの組合せは本論の主題である光起電体一有機物複合型感光体の範疇そのものである。p型半導体に光が当り吸収されれば光の当たった面が負の起電体になることは繰り返して述べて来たことである。しかもこの複合体は光のエネルギーを充電的にとり込む機能をもつものである。エネルギーを蓄え、極性が定まった複合体が次の現象定着でどのような作用を果したか受けるかは説明の要はないであろう。乳剤を作る工程としての第1熟成はp型の結晶成長であり、次に第2熟成がここでいう半導体一有機物の複合構造の形成にほかならない。

要するに写真感光はp型光起電体一有機物複合体の光エネルギーの吸収である。AgBr結晶は露光後は光の当たった箇所が負極とする、充電ずみのマイクロ電池になっているとしてよい。

### ま と め

使い始めてからまもなく20年近くにもなるセレンや酸化亜鉛を用いる電子写真にもその後感光半導体の上に絶縁有機質膜を用いる高感度新方式が出て来た。この新方式にも構造や操作上のちがいがから4種類が出ている。これらの方式の背景となる物性とか原理をたどってゆくと半導体の光起電発生作用があることがわかった。更にこの作用が画像形成上おそろかにされていた

ことも明かとなった。この半導体の光起電発生作用と絶縁体の帯電作用とが相互に共役応答して電子写真の感度向上を実現していることがわかった。

この光起電体一絶縁体複合層の機能は単に電子写真だけでなく、光照射を用いる多くの写真法に応用されていることもつきとめるに至った。そのうちいくつかの例として光泳動写真法、Reduced Silver写真法、銀塩写真法などについて光起電体一有機物層の複合感光体が画像形成過程に大きな役割を果していることを抽出説明した。(1974年11月12日受理)

### 参考文献

- 1) R. M. Schaffert; *Electrophotography* (New York: Focal, 1965)
- 2) P. Mark; *Photographic Science and Engineering*, vol 18, NO.3 254~261 (1974)
- 3) K. Nakamura; *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. Ed-19, NO. 4, 405~412 (1972)
- 4) M. J. Mitsui; *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. Ed-19, NO. 4, 396~404 (1972)
- 5) 野崎 弘; 電子写真について, 生産研究, 第10巻, 第11号, 358~366 (1958)
- 6) 野崎 弘; 物質情報論 (文部省補助刊行物, 総合科学出版, 1974)
- 7) S. Tutihasi; *Photographic Sensitivity of particle Migration Microfilm*, SPSE Tokyo Symposium (1973) A-5-1
- 8) R. W. Gundlach, C. J. Cluus; *Phot. Sci. Eng.* vol. 7, 14~19 (1963)
- 9) 井上英一, 小門 宏, 大庭有二; 日化誌, NO. 11, 2079 (1973)
- 10) V. Tulagin; *J. opt. Soc. Amer.* 59, 328~331 (1969)
- 11) 野崎 弘, 豊島喜則, 小見川宏, 飯田武揚; TiO<sub>2</sub>を用いる光泳動表示, 電子写真学会講演要旨 (1974. 11. 28, 大阪)
- 12) W. L. Goffe; *Photographic Migration Imaging—A New Concept in photography*, *Phot. Sci. Eng.* vol. 15, NO. 4, 304~308 (1971)
- 13) W. R. Salaneck; *App. Phys. Lett.* vol. 22, NO. 1, 11~13 (1973)
- 14) G. L. McLeod; *Phot. Sci. Eng.* vol. 13, 93~94 (1969)
- 15) 野崎 弘, 飯田武揚, 高橋 章, 亀井重徳; 電子写真学会講演要旨, TiO<sub>2</sub>を用いるRS法 (1974. 11. 28, 大阪)
- 16) 野崎 弘; 銀塩写真の感光理論とその電子写真の意義, 電子写真, vol. 2, 35~39 (1959)