

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 068 187
A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 82104975.6

⑸ Int. Cl.³: **G 03 G 5/082, G 03 G 5/04**

⑱ Anmeldetag: 07.06.82

⑳ Priorität: 13.06.81 DE 3123608

⑴ Anmelder: **International Standard Electric Corporation, 320 Park Avenue, New York New York 10022 (US)**

⑸ Benannte Vertragsstaaten: **FR GB NL**

㉔ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.01.83
Patentblatt 83/1

⑴ Anmelder: **Standard Elektrik Lorenz Aktiengesellschaft, Hellmuth-Hirth-Strasse 42, D-7000 Stuttgart 40 (DE)**

⑸ Benannte Vertragsstaaten: **DE**

⑵ Erfinder: **Elsässer, Kurt, Dr., Günthersbühler Strasse 2, D-8500 Nürnberg 20 (DE)**
Erfinder: **Ebner, Helmut, Gustav-Mahler-Strasse 14, D-8500 Nürnberg (DE)**
Erfinder: **Baumgärtner, Armin, Dr., Einsteinring 9, D-8500 Nürnberg (DE)**

⑸ Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB NL**

⑶ Vertreter: **Fritsch, Helmut, Dipl.-Chem. et al, c/o Standard Elektrik Lorenz AG Patent- und Lizenzwesen Postfach 300 929 Kurze Strasse 8, D-7000 Stuttgart 30 (DE)**

⑵ **Aufzeichnungsträger für die Elektrophotographie.**

⑵ Bei einem Aufzeichnungsträger für die Elektrophotographie ist ein metallisches Substrat mit einer Selen-Tellur-Legierungsschicht versehen, die 5–30% Tellur, 10–5000 ppm eines metallischen Elementes der fünften Hauptgruppe und 10–100 ppm eines Halogens enthält. Ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel weist 15% Tellur, 40 ppm Arsen und 40 ppm Chlor auf. Durch die Zugabe des metallischen Elementes der fünften Hauptgruppe zur Selen-Tellur-Legierung ist eine Stabilisierung von Aufladepotentialen im Multizyklusbetrieb gegeben.

Der Aufzeichnungsträger läßt sich z. B. mit einer Aluminiumtrommel aus metallischem Substrat als Kopiertrommel in schnellaufenden Kopiergeräten verwenden.

EP 0 068 187 A2

Aufzeichnungsträger für die Elektrophotographie

Die Erfindung betrifft Aufzeichnungsträger für die Elektrophotographie mit einem metallischen Substrat und einer auf diesem abgeschiedenen photoempfindlichen Selen-Tellur-Legierungsschicht.

Derartige Aufzeichnungsträger werden z.B. in Fotokopiergeräten verwendet. Dabei ist der Aufzeichnungsträger in der Regel als beschichtete Aluminiumtrommel ausgebildet, d.h. die Aluminiumtrommel bildet in diesem Fall das metallische Substrat für die photoempfindliche Selen-Tellur-Legierungsschicht.

Selen wird für die photoempfindlichen Schichten von Aufzeichnungsträgern vorzugsweise verwendet, da es gute photoleitende Eigenschaften aber schlechte Leitfähigkeit im Dunkeln aufweist. Beide Eigenschaften sind für den Arbeitsablauf von Fotokopiergeräten oder anderen Geräten, die mit photoelektrischen Aufzeichnungsträgern arbeiten von Bedeutung. Der Aufzeichnungsträger wird nämlich im Dunkeln zunächst an seiner Oberfläche aufgeladen. Bei Verwendung von Selen erfolgt ein positives Aufladen. Wegen der geringen Dunkelleitfähigkeit des Selens bleibt diese Aufladung über längere Zeit bestehen. Beim Belichten mit Bildinformation werden dann aber im Selen Ladungsträgerpaare erzeugt, die zum stellenweisen Entladen der Oberfläche führen. Das Ober-

K.Elsässer-H.Ebner-A.Baumgärtner 3-4-6

flächenladungsbild wird mit einem Toner entwickelt und das so auf dem Aufzeichnungsträger festgehaltene Bild wird auf Papier oder einen anderen Aufzeichnungsendträger übertragen. Das Oberflächenladungsmuster des Aufzeichnungsträgers wird dann durch Belichten seiner ganzen Fläche entfernt und noch auf der Fläche vorhandener Toner wird abgewischt. Danach steht der Aufzeichnungsträger für ein neues Aufladen und somit einen neuen Kopierprozess zur Verfügung.

Ein Nachteil des Selen als photoelektrisches Material für Aufzeichnungsträger besteht in seiner geringen Rotempfindlichkeit. Um diese Rotempfindlichkeit zu verbessern, wird dem Selen Tellur zugesetzt, und zwar in Mengen zwischen etwa 5 - 30 %. Unterhalb von 5 % Tellur in Selen findet nur eine praktisch kaum verwertbare Steigerung der Rotempfindlichkeit statt und bei mehr als 30 % Tellur macht sich die Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit durch das zum Selen legierte Tellur nachteilig bemerkbar. Nur bei sehr schnell arbeitenden Aufzeichnungsträgern, bei denen ein gesamter Kopierkreisprozess schneller abläuft als der Abfall der Oberflächenspannung aufgrund der erhöhten Dunkelleitfähigkeit, können noch höhere Tellurzusätze als 30 % sinnvoll sein.

Die Oberflächenladung wird auf die Aufzeichnungsträger üblicherweise durch eine Corona-Entladung aufgebracht. Dabei liegt zwischen Aufzeichnungsträger und Corona z.B. eine Spannung von 6 kV. Ist der Aufzeichnungsträger eine beschichtete Aluminiumtrommel, die mit 60 U/min umläuft, wird

./.

K.Elsässer-H.Ebner-A.Baumgärtner 3-4-6

dabei die Trommel beim ersten Umlauf auf 1000 V aufgeladen. Wird nun die Trommel vor jedem Umlaufende entladen und dann wieder geladen und wird dies in 200 direkt aufeinanderfolgenden Zyklen durchgeführt, ist festzustellen, daß die Trommel beim 200-sten Zyklus nur noch auf 800 V aufgeladen wird. Wird entsprechend das Potential nach Belichtung mit einer Lux-Sekunde gemessen, so fällt dies von anfangs etwa 500 V auf nur noch 350 V beim 200-sten Zyklus. Dieser Spannungsabfall führt dazu, daß von Zyklus zu Zyklus die Darstellbarkeit von Graustufen schlechter wird. Um die ursprünglichen Spannungswerte nach dem Aufladen wieder zu erreichen, bedarf es einer Pause von mehreren Minuten, während der der Aufzeichnungsträger keiner Belichtung und Aufladung unterworfen ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Aufzeichnungsträger für die Elektrophotographie mit einem metallischen Substrat und einer auf diesem abgeschiedenen photoempfindlichen Selen-Tellur-Legierungsschicht mit mindestens 5 % Tellur anzugeben, dessen Aufladespannungen im Dunkeln oder nach einer jeweils gleichen Belichtung auch nach mehreren 100 aufeinanderfolgenden Arbeitszyklen vom Anfangswert weniger stark abweicht als bei bisher verwendeten Aufzeichnungsträgern.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß ein Aufzeichnungsträger vorstehend genannter Art eine Selen-Tellur-Legierungsschicht aufweist, die 10 - 5000 ppm eines metallischen Elements der fünften Hauptgruppe enthält. Als metallische Elemente

K.Elsässer-H.Ebner-A.Baumgärtner 3-4-6

kommen dabei Arsen, Antimon oder Wismut infrage. Die Zugabe derartiger Elemente bewirkt genau den geforderten Effekt, daß nämlich auch nach vielen aufeinanderfolgenden Arbeitszyklen kein Abfall der Ladespannungen festzustellen ist.

Bei unterem Wert von 10 ppm ist der gewünschte Effekt an seiner unteren Nachweisgrenze. Bei 20 - 50 ppm ist er schon sehr ausgeprägt und läßt sich bei weiterer Zugabe nicht mehr erheblich verbessern. Nachteile durch die Zumischung eines metallischen Elements der fünften Hauptgruppe treten jedoch erst bei viel höheren Werten, nämlich bei etwa 5000 ppm auf, wenn das metallische Element der fünften Hauptgruppe eine nicht mehr durch ein dotiertes Halogen kompensierbare

Zunahme des Restpotentials verursacht. Die Erscheinung des Restpotentials ist bei photoempfindlichen Aufzeichnungsträgern, besonders in Fotokopiergeräten, sehr unerwünscht. Dies bedeutet nämlich, daß ein aufgeladener Aufzeichnungsträger nicht mehr vollständig entladen werden kann. Dies führt zu einem erheblichen Herabsetzen der darstellbaren Graustufen.

Besonders gute Stabilisierungswerte der Aufladepotentiale wurden bisher bei Verwendung von Arsen verzeichnet. In einer Selen-Tellur-Legierungsschicht mit 10 - 20 % Tellur werden 10 - 50 ppm, vorzugsweise 20 - 40 ppm, Arsen verwendet. Der vorteilhafteste Telluranteil richtet sich nach der Arbeitsgeschwindigkeit für den Aufzeichnungsträger. Für eine Kopiertrommel, die mit 60 U/min umläuft, hat sich die Verwendung einer Selen-Tellur-Legierung mit etwa 15 % Tellur

./.

K.Elsässer-H.Ebner-A.Baumgärtner 3-4-6

als vorteilhaft erwiesen. Bei langsamer umlaufenden Trommeln kann weniger Tellur, bei schneller umlaufenden mehr Tellur verwendet werden. Bei einer mit 30 U/min umlaufenden Trommel haben sich z.B. etwa 7,5 % Tellur in der Selen-Tellur-Legierungsschicht als vorteilhaft herausgestellt.

Bei schnell umlaufenden Trommeln kann es statt dem eingangs beschriebenen Abfallen der Auflagepotentiale zu einem Ansteigen derselben kommen. Dies daher, da durch die Zugabe des metallischen Elements der fünften Hauptgruppe das Abfallen verhindert ist und da dann sich aufbauende Restpotentiale zu einem Ansteigen führen können. Um dieses Ansteigen weitgehend zu verhindern, wird der Selen-Tellur-Legierungsschicht, die ein metallisches Element der fünften Hauptgruppe enthält, vorzugsweise noch ein Halogen zugesetzt, das in bekannter Art und Weise ein Absenken von Rechtspotentialen bewirkt. Die Halogendotierung liegt etwa zwischen 10 - 100 ppm, vorzugsweise zwischen 20 - 30 ppm bei Verwendung von etwa 20-50 ppm Arsen. Bei höheren Arsendotierungen ist auch der Halogenanteil zu erhöhen.

Zusätze von Arsen zu Selen-Aufzeichnungsträgerschichten sind schon seit langem bekannt, so z.B. aus der US PS 2 803 542 (0,5 - 20 % Arsen), der US PS 2 822 300 (1 - 48,7 % Arsen), der US PS 3 312 548 (0,5 - 50 % Arsen) und dem Buch von R.M. Schaffert, "Electrophotography", 1975, Seite 300 (mehr als 1 % Arsen). Alle diese Schriften betreffen die Steigerung der Lichtempfindlichkeit mit einer Selen-Aufzeichnungsträgerschicht durch Zugabe von mindestens 0,5 % Arsen. Dagegen wurde bei der vorliegenden Erfindung erstmals von der Erkenntnis Gebrauch gemacht, daß sich durch Zugabe

K.Elsässer-H.Ebner-A.Baumgärtner 3-4-6

geringer Mengen im Bereich von 10 - 5000 ppm eines metallischen Elements der fünften Hauptgruppe zu einer Selen-Tellur-Legierungsschicht, deren Aufladepotentiale bei schnell aufeinanderfolgenden Arbeitszyklen stabilisieren lassen.

Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung weist ein Aufzeichnungsträger eine Selen-Tellur-Legierungsschicht mit 15 % Tellur, 40 ppm Arsen und 40 ppm Chlor auf. Die Herstellung eines derartigen Aufzeichnungsträgers und seine Eigenschaften werden im folgenden erläutert. Das Herstellungsbeispiel gilt entsprechend für Aufzeichnungsträger, bei denen die Selen-Tellur-Legierungsschicht statt mit Arsen mit den sich physikalisch und chemisch sehr ähnlich verhaltenden Elementen Antimon oder Wismut dotiert ist.

Das Herstellungsbeispiel bezieht sich auf eine mit einer photoempfindlichen Schicht versehene Aluminiumtrommel wie sie in Fotokopiergeräten verwendet wird. Die Aluminiumtrommel weist typischerweise einen Durchmesser von etwa 120 mm und eine Länge von etwa 300 mm auf. Sie wird in einem Trichloräthylenbad unter Einwirkung von Ultraschall entfettet und von Schmutzteilchen gereinigt. Danach wird sie drehbar in einem Vakuumgefäß befestigt, das auf etwa 10^{-4} Torr evakuiert wird. Durch eine Glimmentladung wird die Trommel auf 50 - 70° C, typischerweise 55° C, aufgeheizt und während des gesamten Aufdampfens der photoempfindlichen Schicht auf dieser Temperatur gehalten. Unter der Aluminiumtrommel ist in einem Abstand von etwa 40 - 50 mm ein

./.

K.Elsässer-H.Ebner-A.Baumgärtner 3-4-6

Molybdänboot in etwa der Länge der Aluminiumtrommel angeordnet, in dem die zu verdampfende Substanz auf etwa 250° C erwärmt wird.

Die verdampfende Substanz ist eine Selen-Tellur Legierung mit 15 % Tellur, 40 ppm Arsen und 40 ppm Chlor. Bei bisherigen Untersuchungen hat sich ergeben, daß die Selen-Tellur-Legierung mit dem dotierten metallischen Element der fünften Hauptgruppe und dem dotierten Halogen quantitativ verdampft und quantitativ auf der Aluminiumtrommel abgeschieden wird. Die in der bisherigen Beschreibung und den Patentansprüchen angegebenen Mengenangaben beziehen sich streng genommen auf das Mengenverhältnis der Elemente in der zu verdampfenden Legierung. Da bisher Unterschiede in den Mengenverhältnissen der einzelnen Elemente zwischen zu verdampfen-der Substanz und aufgedampfter Substanz nicht festgestellt werden konnten, sind die Mengenverhältnisse jeweils gleich gesetzt. Die dotierte Selen-Tellur-Legierung, von der ausgegangen wird, liegt in Form eines feinen Granulats vor.

Innerhalb von zwei Stunden wird aus dem 250° C heißen Molybdänboot eine etwa 50 - 60 µm dicke Selen-Tellurschicht aufgedampft. Abschließend wird die Vakuumkammer langsam belüftet und der fertige Aufzeichnungsträger entnommen.

In der Figur sind die Aufladespannungen einer so hergestellten Trommel und einer bisher bekannten Fotokopiertrommel mit 7,5 % Tellur im Selen und 20 ppm Chlor, ohne Zugabe von Arsen, über der Anzahl direkt aufeinanderfolgender Arbeitszyklen dargestellt. Die Trommeln wurden jeweils

K.Elsässer-H.Ebner-A.Baumgärtner 3-4-6

in einem Fotokopiergerät montiert und mit einer Umlaufgeschwindigkeit von 60 U/min betrieben. Zwischen der Fotokopiertrommel und einer eine Oberflächenladung erzeugenden Corona lag eine Spannung von 6 kV. Innerhalb jedes Arbeitszyklus wurde die Trommel wieder entladen. Bei abgeänderten Versuchsbedingungen wurde vor dem Entladen zunächst mit einer bestimmten Lichtmenge belichtet. Gemessen wurde die Spannung zwischen Trommel und Erde nach einem Arbeitszyklus, nach zehn, nach fünfzig, hundert und zweihundert Arbeitszyklen. Die mit der herkömmlichen Fotokopiertrommel erzielten Messwerte sind als Kreise und die extrapolierte Messkurve als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die mit der verbesserten Fotokopiertrommel erzielten Messwerte sind als Kreuze und die zugehörige extrapolierte Messkurve ist als durchgezogene Linie dargestellt.

Die obersten beiden Kurven sind mit O und O' bezeichnet. Dies soll darauf hinweisen, daß ohne jegliche Belichtung gearbeitet wurde, daß bei jedem Arbeitszyklus also nur ein Aufladen und Entladen der Trommeln stattfand. Aus der Messkurve O' für die herkömmliche Trommel ist ersichtlich, daß die Spannung von ca. 1000 V im ersten Arbeitszyklus auf etwa 800 V nach 200 Arbeitszyklen abfällt. Erst nach einer Pause von mehreren Minuten werden in einem erneuten ersten Arbeitszyklus 1000 V wieder erreicht. Die Messwerte der verbesserten Trommel sind demgegenüber erheblich stabiler. Aus der Messkurve O ist ersichtlich, daß die Spannung von anfangs ebenfalls etwa 1000 V auf etwa 1070 V

./.

K.Elsässer-H.Ebner-A.Baumgärtner 3-4-6

nach dem 200-sten Arbeitszyklus ansteigt. Während also bei der herkömmlichen Trommel ein Spannungsabfall um 20 % zu vermerken ist, weist die verbesserte, mit einer Arsen dotierten Selen-Tellur-Legierung beschichtete Trommel einen Spannungsanstieg um etwa 7 % auf.

Die unter den beiden Messkurven O und O' eingetragenen Messkurven 1 und 1' betreffen Messungen, bei denen die Trommeln in jedem Umlauf mit einer Lux-Sekunde belichtet wurden. Die Stabilisierung der Trommelspannungen durch Verwendung von Arsen dotierten Selen-Tellur-Legierungen hat außer der Stabilisierung auch eine Erhöhung des Spannungswertes zur Folge. So sind aus der Messkurve 1 für die verbesserte Trommel für Spannungen nach einem Zyklus und nach 200 Zyklen etwa 650 bzw. etwa 690 V ersichtlich. Aus der Messkurve 1' für die herkömmliche Trommel ergeben sich dagegen etwa 490 bzw. 350 V. Die von vornherein niedrigeren Spannungswerte bei der herkömmlichen Trommel, die zusätzlich bei jedem weiteren Zyklus noch weiter abfallen, haben zur Folge, daß mittlere Graustufen erheblich schlechter dargestellt werden können, als dies bei einer verbesserten Trommel der Fall ist.

Die unterste dargestellte Kurve 2 = 2', die bei etwa 25 V verläuft, stellt das Restpotential der Trommeln dar, das erreicht wird, wenn die Trommel mit mindestens etwa 2 Lux-Sekunden belichtet wird. Die Restpotentiale sind für die verbesserte und die herkömmliche Trommel in etwa gleich. Erhebliche Unterschiede zwischen einer verbesserten und einer herkömmlichen Trommel ergeben sich auch dann nicht,

K.Elsässer-H.Ebner-A.Baumgärtner 3-4-6

wenn sehr starke Belichtungen von z.B. etwa 1,8 Lux-Sekunden gewählt werden, die die Trommeln schon bis in die Nähe des Restpotentials entladen. So ergeben sich bei der genannten Belichtung von 1,8 Lux-Sekunden für die verbesserte Trommel eine Messkurve 1,8 und für die herkömmliche Trommel eine Messkurve 1,8', die beide unabhängig von der Trommelart und unabhängig von der Zahl der Zyklen in etwa 150 V anzeigen.

Es ergibt sich somit, daß sich durch die Zugabe eines metallischen Elements der fünften Hauptgruppe zu einer Selen-Tellur-Legierung eine Stabilisierung der Aufladespannungen von Aufzeichnungsträgern auch bei vielen schnell aufeinanderfolgenden Arbeitszyklen ergibt. Die Verbesserung ist vor allem bei hohen Spannungswerten, die für die Darstellung mittlerer Graustufen wichtig sind, deutlich erkennbar.

Das Ausführungsbeispiel galt einem metallischen Substrat in Form einer Aluminiumtrommel, wie sie in Fotokopiergeräten verwendet wird. Für die Erfindung selbst ist es aber unerheblich, ob ein metallisches Substrat in Form einer Trommel oder z.B. eine Ebene oder eine beliebige andere Form des Substrats verwendet wird. Statt Aluminium kommen auch andere metallische Substrate infrage.

Besonders vorteilhaft macht sich die erzielte Verbesserung in der Stabilisierung der Aufladespannungen bei Fotokopier-trommeln bemerkbar, die in Fotokopiergeräten mit einem Nasstoner und/oder einem Kunststoffreibungs-glied zum reinigenden Abstreifen auf der Trommel verbliebenen Toners verwendet werden. Bei solchen Anordnungen wurde bisher eine besonders starke Abnahme von Aufladepotentialen mit zunehmender Anzahl direkt aufeinanderfolgender Arbeitszyklen beobachtet.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsträger für die Elektrophotographie mit einem metallischen Substrat und einer auf diesem abgeschiedenen photoempfindlichen Selen-Tellur-Legierungsschicht mit 5 - 30 % Tellur,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Selen-Tellur-Legierungsschicht 10 - 5000 ppm eines metallischen Elementes der fünften Hauptgruppe enthält.
2. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das metallische Element Arsen ist.
3. Aufzeichnungsträger nach Anspruch 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Selen-Tellur-Legierungsschicht 10 - 20 %, vorzugsweise 15 % Tellur und 10 - 50 ppm, vorzugsweise 20 - 40 ppm Arsen, enthält.
4. Aufzeichnungsträger nach einem der vorstehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Selen-Tellur-Legierungsschicht 10 - 100 ppm, vorzugsweise 20 - 30 ppm, eines Halogens enthält.

