



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 408 966 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90112591.4**

51 Int. Cl.⁵: **G03G 5/082**

22 Anmeldetag: **02.07.90**

30 Priorität: **19.07.89 DE 3923931**
19.07.89 DE 3923930

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.01.91 Patentblatt 91/04

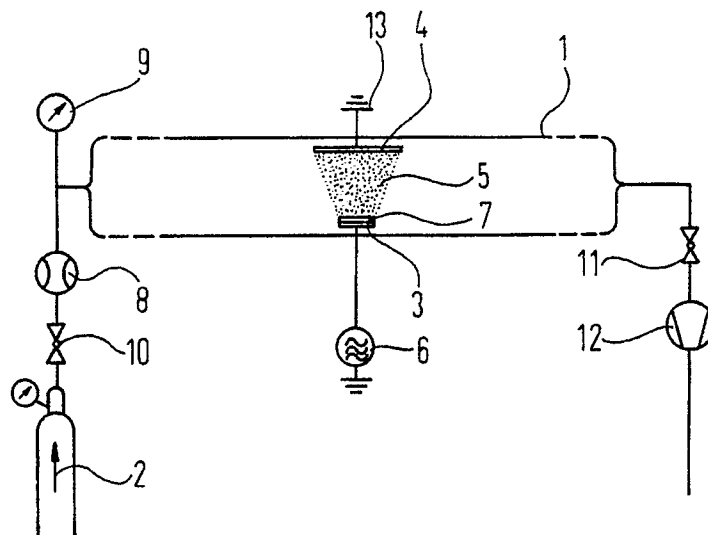
84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft**
Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2(DE)

72 Erfinder: **Rubner, Roland, Dr. rer. nat.**
Pirckheimer Strasse 8
D-8560 Lauf(DE)
Erfinder: **Birkle, Siegfried, Dr. rer. nat.**
Veit-Stoss-Strasse 46
D-8552 Höchststadt(DE)
Erfinder: **Kammermaier, Johann, Dr. rer. nat.**
Ziehrerstrasse 19
D-8025 Unterhaching(DE)

54 **Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zu seiner Herstellung.**

57 Es wird ein neues elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial für die Xerographie vorgeschlagen, welches auf einem platten- oder trommelförmigen Substrat im Schichtaufbau aufgebracht ist, eine photoleitfähige Schicht aufweist und bei dem zumindest die oberste Schicht aus amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff ausgebildet ist. In einer Variante des Verfahrens wird die amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht aus einem HF-angeregten Niederdruckplasma mit gasförmigem Kohlenwasserstoff als Reaktionsgas abgeschieden, wobei dem Hochfrequenzfeld eine self bias-DC-Spannung überlagert ist. Das so erhaltene a-C:H-Material ist halbleitend und weist photoleitende Eigenschaften auf, so daß es auch für die photoleitende Schicht im elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterial verwendet werden kann.



EP 0 408 966 A2

ELEKTROPHOTOGRAPHISCHES AUFZEICHNUNGSMATERIAL UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

Das Grundprinzip der heute weit verbreiteten xerographischen Kopierverfahren (Elektrophotographie) besteht darin, auf einem Zwischenträger zunächst ein latentes elektrisches Ladungsbild der zu übertragenden Zeichen zu erzeugen, an dieses latente Bild elektrostatisch Farbstoffteilchen anzulagern und schließlich den Farbstoff auf den Endträger (Papier) zu übertragen und zum Beispiel durch Wärme zu fixieren.

Der Zwischenträger, der auf einer flächenhaften Elektrode (Platte oder Trommel) aufgebracht ist, kann aus einer oder mehreren Schichten aufgebaut sein. Im Einschichtaufbau werden an diese Schicht folgende Anforderungen gestellt:

1. Es muß eine ausreichende Photoleitfähigkeit vorhanden sein, um Lichtsignale in elektrisch erfaßbare Impulse umwandeln zu können. Für die Beweglichkeit der Ladungsträger genügen Werte größer 10^{-5} cm²/Vs, für die intrinsische Quantenausbeute Werte größer 10^{-2} Elektronen/Photon.
2. Die Dunkelleitfähigkeit muß kleiner 10^{-10} - (Ohm Meter)⁻¹ und die Durchschlagsfestigkeit größer 100 V/µm sein, damit die unbelichtete Schicht elektrostatisch aufladbar ist (Coronaentladung) und ein ungewolltes Abfließen der Ladungen verhindert wird.
3. Keine oder nur geringe Querdiffusion der Oberflächenladungen während des Kopiervorganges sollen vorhanden sein, um Bildunschärfen oder Fehler zu vermeiden. Dies erfordert eine ausreichende Zahl lokalisierter Zustände (Haftstellen) in der Oberfläche.
4. Das Material muß eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweisen, um übermäßiger Erwärmung durch Lichtabsorption entgegenzuwirken und auch um etwaige thermoelektrische Effekte auszuschließen.
5. Es soll zumindest im Oberflächenbereich eine hohe Verschleißfestigkeit gegen die beim Kopieren ablaufenden Papierbänder vorhanden sein.
6. Das Material soll homogen sein, das heißt, amorphe Struktur aufweisen.
7. Zur Vermeidung von Kriechstromeffekten durch die Schicht soll das Material feuchteunempfindlich sein.
8. Das Material soll keine toxischen Wirkungen haben.
9. Die Herstellung soll in einem Großflächenverfahren möglich und einfach durchzuführen sein und
10. das Material soll einen optischen Bandabstand E_g unter 3 eV aufweisen, um im sichtbaren Bereich zu absorbieren.

Als elektrostatisch aufladbarer photoleitfähiger Bildzwischenträger für elektrophotographische Verfahren werden, wie aus dem Buch von W. Heywang "Amorphe und polykristalline Halbleiter", Springer Verlag Berlin 1984, auf den Seiten 40 bis 46 zu entnehmen ist, derzeit immer noch in mehr als 90 Prozent der Fälle dünne polykristalline bzw. amorphe toxische Selenschichten verwendet, die sich durch günstige Transporteigenschaften für lichtelektrisch erzeugte Ladungsträger und geringe Querdiffusion der Ladungen auszeichnen. Nachteilig ist hierbei, daß Photoleitung nur mit kurzwelligem physiologisch schädlichem Licht von kleiner 400 nm erreicht werden kann und die Schichten mechanisch empfindlich und meist nur in Verbindung mit dünnen Cadmium-Elektroden photoelektrisch anwendbar sind.

Bekannt ist auch die Anwendung von amorphen, wasserstoffhaltigen Siliziumschichten (a-Si:H-Schichten) als latentem Bildzwischenträger im elektrophotographischen Kopierverfahren (siehe Buch von Heywang, Seite 47). a-Si:H weist eine hohe Photoleitfähigkeit auf, wird aber meist nur als ladungserzeugende Schicht in Verbindung mit einer den Ladungstransport besser gewährende anderen Schicht, zum Beispiel a-C:H wie zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung 0 250 910 beschrieben ist, benützt. In der Regel muß a-Si:H, da es aufgrund dünner Oxidschichten feuchteempfindlich ist und auch mechanisch nur begrenzt stabil ist, ohnehin durch eine dünne Schutzschicht abgedeckt werden.

Das Verfahren der Schichtkombination, wie zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung 0 250 916 oder in dem deutschen Patent 3 201 146 C2 beschrieben, ist technologisch sehr aufwendig.

Eine umfangreiche Auflistung möglicher Schichtkombinationen und deren denkbare Ausführungsmöglichkeiten ist der DE-OS 36 31 350 zu entnehmen. Ein dort beschriebenes elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial kann bis zu fünf übereinanderliegende unterschiedliche Schichten aufweisen, welche über einem elektrisch leitenden Substrat aufgebracht sind. In dieser Anordnung kommt jeder Schicht eine eigene Funktion zu, so daß die weiter oben genannten Anforderungen nicht mehr von einer einzigen Schicht erfüllt werden müssen. So kann zum Beispiel direkt über dem Substrat zunächst eine Sperr- oder Haftschicht vorgesehen sein. Zwischen der ladungserzeugenden Schicht und der Haftschicht ist eine ladungstransportierende Schicht vorgesehen, um das Abfließen der bei der Belichtung erzeugten

Ladungsträger zum Substrat zu ermöglichen. Eine weitere Ladungstransportschicht über der ladungserzeugenden Schicht ermöglicht den Transport von Ladungsträgern der anderen Sorte zur obersten Schicht, um die dort sitzende elektrostatische Aufladung an den belichteten Stellen zu neutralisieren. Diese oberste Schicht dient als Sperr- und Schutzschicht und ist Träger der elektrostatischen Aufladung. Gleichzeitig muß die den mechanischen Anforderungen beim Druckvorgang auch langfristig standhalten.

Neben den genannten amorphen Halbleitermaterialien werden, wie ebenfalls aus dem Buch von W. Heywang, Seite 47 bekannt ist, auch organische Polymere als Photoleiter in der Elektrophotographie eingesetzt, am häufigsten Ladungsübertragungskomplexe aus Trinitrofluoren (TNF Akzeptor) und Polyvinylkarbazol (PVK Donator). Diese Systeme sind kostengünstig großflächig herstellbar, jedoch ist ihre Ladungsträgerbeweglichkeit extrem niedrig und ihr mechanische Stabilität und die Wärmeleitung nur sehr gering.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial anzugeben, welches einen vereinfachten Aufbau aufweist und dabei die eingangs gestellten Anforderungen erfüllt.

Diese Aufgabe wird durch ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial gelöst, welches

- auf einem platten- oder trommelförmigen Substrat im Schichtaufbau aufgebracht ist,

- eine photoleitfähige Schicht aufweist und

- bei dem zumindest die oberste Schicht aus amorphem, wasserstoffhaltigem Kohlenstoff (a-C:H) besteht.

Dabei ist in einer Weiterbildung des Erfindungsgedankens vorgesehen, daß die amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht die photoleitfähige Schicht ist.

Ein bevorzugtes Herstellungsverfahren des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist in Unteransprüchen angegeben.

Folgende Betrachtungen haben zu der Erfindung geführt: Amorpher wasserstoffhaltiger Kohlenstoff a-C:H ist eine Kohlenstoffmodifikation, in der ein amorphes Kohlenstoffnetzwerk vorliegt. Dieses Material wird aufgrund seiner hohen mechanischen Härte, infolge derer es außerordentlich verschleißfest ist, auch als diamantartiger Kohlenstoff bezeichnet. Die C-Atome sind überwiegend durch sp^3 - und zu einem geringeren Anteil durch sp^2 -Orbitale gebunden, wobei der gebundene Wasserstoff (H/C-Verhältnis 0,15 bis ca. 0,6) strukturstabilisierend wirkt.

Die amorphe Kohlenstoffschicht kann durch ein geeignetes Abscheideverfahren und die Auswahl spezieller Abscheidebedingungen mit solchen Eigenschaften erzeugt werden, daß sie bestens als

Oberflächenschicht für ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial geeignet ist. Der elektrische Widerstand läßt sich auf größer als 10^{12} Ohm $\cdot$ m einstellen. Die Wärmeleitfähigkeit von a-C:H-Schichten kann bis 600 W/mk und damit so hoch eingestellt werden, daß schädliche Erwärmungen des Schichtaufbaus bzw. des elektrophotographischen Materials vermieden werden. Thermoelektrische Effekte werden so ausgeschlossen.

Mit a-C:H können sehr niedrige Permeationskoeffizienten für Wasser, etwa 10^{-13} m²/s erreicht werden, so daß eine außerordentlich hohe Feuchtesperrwirkung gegeben ist. Somit bleiben die elektrostatischen Eigenschaften der amorphen Kohlenstoffschicht auch in feuchter Umgebung konstant, auf der Oberfläche erzeugte Ladungen können nicht über Kriechstromwege abfließen. Chemisch ist der amorphe Kohlenstoff völlig inert, so daß er auch bei Einfluß von Lösungsmitteln oder anderen chemischen Substanzen keine Veränderungen erfährt. Weder bei der Herstellung noch bei der Verwendung einer amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht in einem elektrophotographischen Aufzeichnungsmaterial werden toxische Wirkungen beobachtet. Der Abrieb einer solchen Schicht ist äußerst gering, da sie eine Knoop-Härte von über 1200 kp/mm² aufweist und somit äußerst kratzfest ist. Mit einem Reibungskoeffizienten von ca. 0,023 ist die Oberflächenreibung extrem niedrig. Beides zusammen ergibt eine hohe Verschleißfestigkeit.

Zur Herstellung einer amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht mit den genannten Eigenschaften sind gängige Plasmaabscheideverfahren geeignet, zum Beispiel ein mikrowellenangeregtes Plasma oder ein Hochfrequenzplasma. Dadurch ist das Herstellverfahren kompatibel mit den Bedingungen zur Herstellung geeigneter photoleitfähiger Materialien, zum Beispiel mit der Erzeugung von amorphem Silizium. Auf diesen Materialien und auf Metallen, sofern diese karbidbildend sind, weist a-C:H eine gute Haftung auf. Beliebige elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien lassen sich daher mit einer obersten Schicht aus amorphem Kohlenstoff kombinieren, welche aufgrund der genannten Eigenschaften hervorragend als Schutzschicht geeignet ist. Der optische Bandabstand des Materials kann auf Werte größer 2 eV eingestellt werden, so daß das Material ausreichend lichtdurchlässig ist.

Durch geeignete Auswahl der Abscheidebedingungen für die amorphe Kohlenstoffschicht läßt sich ein halbleitendes Material herstellen, welches in der Bandlücke eine Defektdichte von weniger als 10^{18} cm⁻³ eV⁻¹, Photolumineszenz und eine Photoleitfähigkeit von größer 10^{-6} (Ohm m)⁻¹/W und eine Bandlücke von 0,8 bis ca. 3 eV aufweist.

Aufgrund der amorphen Struktur kann a-C:H sehr homogen abgeschieden werden, so daß in der

Bildübertragung Korngrenzeneffekte und dergleichen nicht auftreten können.

Die elektrische Durchschlagsfestigkeit beträgt größer $150 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die Defektdichte kann innerhalb 10^{16} bis $10^{17} \text{ m}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ eingestellt und den Anforderungen, die im bezug auf die Querdiffusion von Oberflächenladungen in der Xerographie bestehen, angepaßt werden. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt maximal ca. 600 W/mK und kann dann sogar die von Kupfer übertreffen. Aufgrund der guten wärmeleitenden Eigenschaften von a-C:H treten schädliche Erwärmungen des Materials und thermoelektrischen Effekte nicht auf.

Damit ist es erfindungsgemäß möglich, bereits mit einem Mono schichtaufbau aus a-C:H die eingangs genannten Anforderungen für ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial zu erfüllen.

Weitere Vorteile bezüglich Haftfestigkeit und Photoleitung der a-C:H-Schicht werden jedoch erzielt, wenn diese Schicht über einer beliebigen weiteren, karbidbildenden Halbleiterschicht aufgebracht wird, beispielsweise über amorphem Silizium (a-Si:H).

Die für amorphen Kohlenstoff bisher nicht bekannten photoleitenden Eigenschaften (Ladungsträgertransport und Ladungsträgererzeugung) erfordern allerdings ein modifiziertes Plasmaabscheideverfahren. Damit wird ein Kohlenstoff erzeugt, dessen Eigenschaften dem Diamanten noch ähnlicher sind, als bekannte amorphe Kohlenstoffschichten. Ein solches Verfahren und weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend in einem Ausführungsbeispiel und anhand der in der Zeichnung befindlichen Figur noch näher beschrieben. Dabei zeigt die Figur in schematischer Darstellung einen für die Erzeugung der a-C:H-Schicht mittels RF-Anregung vorgesehenen Plasmaabscheide-Reaktor.

In ein zylindrisches Quarzglasgefäß 1 wird ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, zum Beispiel Methan CH_4 als Reaktionsgas (siehe Pfeil 2) bei einem Druck von 200 Pa eingeleitet. Das Reaktionsgas 2 gelangt in das sich zwischen zwei ungleichen Elektroden 3 und 4 (Flächenverhältnis 1:5 bis 1:8, zum Beispiel 1:6) ausbildende Plasma 5 mit einem Volumen von ca. 400 cm^3 . Die beiden Elektroden 3 und 4 weisen einen Abstand von 1 - 5 cm, vorzugsweise 2,5 cm auf und sind mit einem RF-Generator 6 verbunden ($f_g = 13,56 \text{ MHz}$). Aufgrund der ungleichen Elektroden 3 und 4 entsteht zwischen diesen eine - sich der RF-Spannung (6) überlagernde - self bias-DC-Spannung, wobei die dicht kleinere Elektrode 3, welche die zu beschichtenden Substrate 7, die aus einer Xeroxplatte oder Xeroxtrommel bestehen können, trägt, zur Kathode wird. Vorzugsweise ist die Anode ge erdet.

Bei einer Hochfrequenz-Leistungsdichte von ca. $1,3 \text{ W.cm}^{-2}$ (± 50 Prozent), bezogen auf die

Kathodenfläche (3), entsteht zwischen den beiden Elektroden 3 und 4 eine self bias-DC-Spannung von bis zu 150 V. Davon wird ungefähr ein Zehntel als kinetische Energie auf die sich abscheidenden Ionen übertragen. Die erzeugte self-bias-Spannung ist generell von der angelegten HF-Spannung dem Flächenverhältnis der Elektroden und vom Gasdruck abhängig. Ein niedrigerer Gasdruck erzeugt eine höhere self bias-Spannung, ebenso wie eine höhere HF-Spannung. Wegen des mit höherer Ionenenergie eintretenden Sputtereffektes werden jedoch die Bedingungen so gewählt, daß sich eine self bias-DC-Spannung nicht über 1 KV einstellt. Mit einer self-bias-DC-Spannung von ca. 100 V erhält man bei einem CH_4 -Massendurchfluß von $8,8 \times 10^4 \text{ Pa} \times \text{cm}^3 \times \text{s}^{-1}$ auf einer Si-haltigen Oberfläche (Si-Wafer) (7) nach 10 Minuten (Abscheiderate: ca. $1,7 \text{ nm} \times \text{s}^{-1}$) eine ca. $1 \mu\text{m}$ dicke a-C:H-Schicht mit einer intrinsischen Photoleitfähigkeit größer $1 \times 10^{-6} (\text{Ohm m})^{-1}/\text{W}$ bei einer Dunkelleitfähigkeit kleiner $10^{-12} (\text{Ohm m})^{-1}$ und einer Durchschlagsfestigkeit von größer $150 \text{ V}/\mu\text{m}$. Diese Werte werden von einem a-C:H-Material mit einem H/C-Verhältnis von 0,3 bei bis zu 68 Prozent sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff erreicht.

Als weitere Variation kann das Verfahren mit einem Trägergas, zum Beispiel mit Argon durchgeführt werden, welches dann auch als Energiespeicher (Stoßenergie) für das Plasma bzw. die Ionen dienen kann. Ebenso ist es möglich, als Prozeßgas ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit Wasserstoff zu verwenden. Damit läßt sich auch die Abscheiderate steuern. Bei hoher Abscheiderate und/oder hoher Ionenenergie kann eine Kühlung des oder der Substrate 7 bzw. der die Substrate tragenden Elektrode 3 erforderlich sein.

Mit dem Bezugszeichen 8 ist der Durchflußregler für das Methan, mit 9 das Druckmeßgerät, mit 10 und 11 Druckregelgeräte und mit 12 die Vakuumpumpe zum Evakuieren des Reaktionsgefäßes 1 bezeichnet.

Ansprüche

1. Elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial, welches
 - auf einem platten- oder trommelförmigem Substrat in Schichtaufbau aufgebracht ist,
 - eine photoleitfähige Schicht aufweist und
 - bei dem zumindest die oberste Schicht aus amorphem wasserstoffhaltigen Kohlenstoff (a-C:H) besteht.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschicht die photoleitfähige Schicht darstellt.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, **da-**

durch gekennzeichnet, daß die photoleitfähige a-C:H-Schicht über einer Schicht aus einem karbidbildenden Halbleitermaterial aufgebracht ist.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das karbidbildende Material amorphes Silizium (a-Si:H) ist. 5

5. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die photoleitfähige a-C:H-Schicht aufweist:
 - einen optischen Bandabstand von 0,8 bis 2,8 eV, 10
 - ein H/C-Verhältnis von 0,15 bis 0,6, vorzugsweise von 0,3,
 - und einen sp^3 -Hybridisierungsgrad der C-Atome von zumindest 68 Prozent.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oberste Schicht aus a-C:H als Schutzschicht über einer photoleitfähigen Schicht aus einem anderen Material ausgebildet ist. 15

7. Verfahren zum Erzeugen einer amorphen wasserstoffhaltigen Kohlenstoffschicht für ein elektrophotographisches Aufzeichnungsmaterial, bei dem zwischen zwei Elektroden in einer kohlenwasserstoffhaltigen Niederdruckatmosphäre ein hochfrequenzangeregtes Plasma erzeugt wird, wobei dem HF-Feld eine DC-bias-Spannung überlagert wird und das zu beschichtende Material auf der Kathode (bezüglich des DC-Feldes) angeordnet wird. 20

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die DC-Spannung eine überlagerte self bias-DC-Spannung ist, die durch unterschiedlich große HF-Elektroden erzeugt wird. 25

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Flächenverhältnis von Kathode zu Anode auf kleiner gleich 1:5 eingestellt wird. 30

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **gekennzeichnet durch**
 - eine HF-Leistungsdichte von 0,5 bis 2 W cm⁻²
 - einen Elektrodenabstand von 1 bis 5 cm,
 - einen Druck von 100 bis 500 Pa, 40
 wobei Druck und Flächenverhältnis so abgestimmt sind, daß eine self bias-DC-Spannung von maximal 1000 Volt entsteht.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß als kohlenwasserstoffhaltiges Reaktionsgas Methan, Ethan oder ein Gemisch dieser Gase mit Wasserstoff H₂ verwendet wird. 45

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Substrat oder die das Substrat tragende Elektrode gekühlt wird. 50

55

