

Nº 349.235

MEMORIA DESCRIPTIVA
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: RANK XEROX LIMITED

Residencia: Rank Xerox House, 338 Euston Road,
LONDON N.W. 1, INGLATERRA

Enunciado: "UN METODO PARA FORMAR UNA CAPA FOTOCONDUCTORA"

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense nº
609.126 del 13 de Enero de 1.967



Este invento se refiere en general a la industria de la xerografía y, en particular, a un elemento fotosensible.

5 En la industria de la xerografía es corriente formar una imagen latente electrostática sobre un elemento o placa que comprende una base de apoyo conductora, tal como, por ejemplo, una superficie metálica con una capa aislante fotocon-
10 ductora adherida a la misma. Una placa apropiada para este fin es un elemento metálico revestido con una capa de selenio vítreo. Tal placa se caracteriza por el hecho de poder recibir una carga electrostática satisfactoria y disipar a voluntad ésta al ser expuesta a un grafismo luminoso, y, en general, es muy sensible a la luz en la gama espectral azul-verde.

15 El selenio vítreo se ha convertido en su mayor parte en normativo en xerografía comercial, pero muchas de sus propiedades pueden mejorarse mediante la adición de elementos de aleación que realcen tales propiedades como respuesta espectral, sensibilidad luminosa, estabilidad térmica, etc. Las patentes U.S.A. 2,803.542 a nombre de Ullrich y 2,822.300 a nombre de Mayer y otros muestran ambas las ventajas de modificar selenio
20 vítreo mediante la adición de apreciables cantidades de arsénico a fin de producir una gama más amplia de sensibilidad espectral, aumentar la velocidad fotográfica total y, en general, mejorar la estabilidad de la capa fotoconductor.

25 Aunque el selenio vítreo muestra una satisfactoria sensibilidad, se plantea la necesidad de fotoconductores que exhiban una mayor sensibilidad y respuesta espectral que las del selenio vítreo para procedimientos a gran velocidad que requieran una placa con un grado muy elevado de sensibilidad o pancromatividad debida al factor de tiempo reducido en ciclo rápido.

30 Un paso en este sentido implica la adición de anti-



monio al selenio en cantidades apreciables, tal como se pone de manifiesto en la solicitud asimismo pendiente No. 566.593 depositada el 20 de Julio de 1966. Se ha comprobado que las aleaciones vitreas de antimonio y selenio proporcionan una composición fotosensible que posee un factor de sensibilidad hasta 12 veces mayor que el del selenio vítreo y que además ofrece una respuesta relativa hasta 3 veces la del selenio vítreo en la gama espectral azul-verde. Si bien el sistema a base de antimonio-selenio ha aumentado la velocidad xerográfica, sufre un inconveniente en el sentido de que existe una falta relativa de estabilidad térmica con respecto a la cristalización.

De acuerdo con el invento, se dispone un elemento fotosensible que posee una capa aislante fotoconductoras constituida por una aleación vítrea de arsénico, antimonio y selenio.

Estas aleaciones se preparan de una manera similar a las aleaciones vitreas fotoconductoras del sistema arsénico-selenio tales como las descritas en las patentes U.S.A. 2,803,542 y 2,822,300 ya mencionadas anteriormente, y en la solicitud asimismo pendiente No. 566.593. Se ha descubierto que una aleación vítrea de arsénico, antimonio y selenio en una escala efectiva de hasta aproximadamente 50 At% (48,7 wt%) de arsénico, aproximadamente 0,1 a 22 At% (0,15 a 31,0 wt%) de antimonio, y no menos de aproximadamente 40At% (38,9 wt%) de selenio, produce una composición fotosensible que posee un factor de sensibilidad hasta aproximadamente 12 veces el del selenio vítreo, con mayor estabilidad térmica susceptible de ser controlada para superar la del selenio vítreo. Se ha comprobado que una escala preferida de aproximadamente 45 At% (43,7 wt%) de arsénico, hasta



aproximadamente 13 At% (18,8 wt%) de antimonio, y no menos de aproximadamente 55 At% (56,3 wt%) de selenio proporciona la combinación de óptimas estabilidad térmica y sensibilidad. La proporción de arsénico a antimonio necesaria para mantener la máxima estabilidad térmica debe ser del orden aproximado de 2 a 4 At% de arsénico o superior por aproximadamente cada 1 At% de antimonio. En cualquier caso, el arsénico debe estar presente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,5 At% (0,6 wt%) para impartir una apreciable estabilidad térmica, en tanto que el antimonio debe hallarse presente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,1 At% (0,15 wt%) para producir las deseadas sensibilidad o respuesta espectral.

La ventaja de esta composición fotosensible mejorada se pondrá de manifiesto al considerar el siguiente ejemplo del invento, especialmente tomado en relación y con referencia a los planos anexos, en los cuales:

La fig. 1 constituye una parte de un esquema ternario para antimonio, arsénico y selenio.

La fig. 2 es una serie de curvas de respuesta espectral para un grupo de fotoconductores que incluye una aleación ternaria de este invento.

En la fig. 1, el esquema ternario ilustra las zonas en las cuales la aleación de antimonio-arsénico-selenio exhibe las deseadas propiedades fotoconductoras y estabilidad térmica. La zona situada por debajo de la curva A-B-C-D representa composiciones que poseen una preferida estabilidad térmica. La zona situada por debajo de la curva E-F-G-H, que abarca también la zona debajo de A-B-C-D, incluye composiciones adicionales que poseen una estabilidad térmica algo menor pero propiedades xerográficas algo más deseables que las de debajo



de la curva A-B-C-D.

5 Las líneas de trazos J y K representan los límites para las cantidades mínimas de arsénico y antimonio, respectivamente, presentes en la aleación ternaria preferida. Según se muestra en el esquema ternario, el arsénico debe hallarse presente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,5 At% (0,6 wt%) siendo la cantidad de antimonio al menos aproximadamente de 0,1 At% (0,15 wt%).

10 Las aleaciones vítreas de arsénico-antimonio-selenio de este invento pueden prepararse por cualquier técnica apropiada. Las técnicas características son evaporación de una sola fuente convencional y evaporación "flash". En ambas técnicas de evaporación es preferible que tenga lugar una reacción previa de
15 los constituyentes antes de la evaporación ya que ello da como resultado la formación de compuestos de seleniuro con presiones de vapor más similares que los constituyentes elementales. Las aleaciones de partida se preparan pesando los elementales arsénico, antimonio y selenio, y cerrándolos herméticamente al vacío en una ampolla de vidrio de sílice. Los materiales se caldean a
20 600°C durante varias horas y luego se enfrían por aire a temperatura ambiente. Según la composición, la aleación enfriada es completamente poli-cristalina, una mezcla de fases cristalina y amorfa, o completamente amorfa. La aleación que se hace reaccionar previamente es sometida después a una trituradora a bolas hasta
25 convertirla en partículas finas de un tamaño menor de 1 milímetro aproximadamente de diámetro.

30 En la evaporación de una sola fuente, se coloca la cantidad apropiada de la aleación previamente sometida a reacción en un crisol o recipiente caldeado plano y poco profundo que se mantiene en una cámara de vacío bajo cualesquiera condiciones de



vacío tales como desde aproximadamente 10^{-4} a 10^{-7} milímetros de mercurio.

Los crisoles pueden fabricarse de cualquier material inerte tal como cuarzo, molibdeno o metal forrado de cerámica. La aleación arsénico-antimonio-selenio se mantiene a una temperatura que asegure suficiente vapor para depósito en un tiempo razonable. Esta temperatura de ordinario excede del punto de fusión de la aleación. Un tiempo de evaporación total de aproximadamente 20 minutos a una temperatura de aproximadamente 400° C bajo las condiciones de vacío anteriormente mencionadas da como resultado la formación de una capa de aleación de un espesor aproximado de 20 a 40 micras.

Se mantiene un sustrato por encima de los crisoles de caldeo sobre los cuales se evapora el arsénico-antimonio-selenio. Se conserva el sustrato a una temperatura relativamente baja. Las temperaturas del sustrato apropiadas son de 60 a 150° C., aproximadamente.

Otro método característico de evaporación comprende evaporación por "Flash" en condiciones de vacío similares a las definidas en la evaporación de una sola fuente, en el cual la aleación de arsénico-antimonio-selenio previamente sometida a reacción, que posee un tamaño de partícula aproximadamente menor de 1 milímetro de diámetro, se vierte a voluntad en el interior de un crisol inerte caldeado mantenido a una temperatura aproximada de 450 a 660° C. Los vapores formados al caldear la mezcla se evaporan hacia arriba sobre un sustrato sustentado por encima del crisol. La aleación se vierte a un ritmo suficiente como para evitar la formación de un charco de aleación en el crisol y reducir por tanto al mínimo el problema de vaporización fraccional. El sustrato se mantiene a una temperatura comprendida en los lí-



mites aproximados de 60 a 150°C. Este procedimiento se prosigue hasta haberse formado sobre el substrato el deseado espesor del fotoconductor vítreo arsénico-antimonio-selenio.

5 Las aleaciones de este invento pueden formarse convenientemente sobre cualquier substrato, conductor o aislante. Este puede estar constituido por una placa de metal tal como bronce, aluminio, oro, platino, acero o similar. El elemento sustentador puede ser de cualquier grueso conveniente, rígido o flexible, en forma de hoja, banda, cilindro
10 o similar, y puede revestirse con una fina capa de plástico. Puede también estar compuesto por tales materiales como papel metalizado, plástico o plástico cubierto con una fina capa de aluminio o yoduro de cobre, o vidrio revestido con una fina capa de yoduro de cobre parcialmente transparente, óxido de
15 estaño, u oro. En ciertos casos, tras la formación de la aleación, puede incluso desecharse el substrato, si se desea.

El grueso de la capa de aleación fotoconductora arsénico-antimonio-selenio no constituye un factor crítico. La capa puede tener un espesor aproximado de 0,1 micra o de
20 300 micras o más, pero para la mayor parte de las aplicaciones será generalmente de 20 a 80 micras aproximadamente.

En otra forma de realización, la aleación fotoconductora de este invento puede espesarse con un halógeno tal como yodo, cloro o bromo a fin de reducir el voltaje residual
25 y en general mejorar sus características eléctricas. El halógeno espesante se halla de ordinario presente en cantidades de aproximadamente 10 partes por millón hasta 2 por ciento en peso.

En otra forma de realización de este invento, la aleación arsénico-antimonio-selenio puede utilizarse en una
30 configuración a base de capas. Las configuraciones característi-



cas comprenden una capa relativamente fina de aproximadamente 0,1 a 5 micras de aleación arsénico-antimonio-selenio sobre una capa relativamente más gruesa de selenio vítreo. Otra estructura característica comprende una aleación de arsénico-selenio tal como la que se describe en la patente U.S.A. No. 2,822.300 que puede usarse en lugar de selenio en las dos configuraciones a base de capas definidas anteriormente. Debe entenderse que ambas capas de una estructura de dos pueden espesarse con un halógeno apropiado a fin de mejorar las características eléctricas. También se incluyen en el marco de este invento estructuras con más de dos capas fotoconductoras. La capa de aleación arsénico-antimonio-selenio puede también formarse en la interfase de un substrato transparente y constituirse en forma de imagen mediante exposición a través del substrato. En esta forma de realización, la aleación arsénico-antimonio-selenio puede usarse sola o juntamente con otras capas fotoconductoras tales como las definidas anteriormente.

DESCRIPCION DE LAS FORMAS DE REALIZACION PREFERIDAS

Los siguientes ejemplos definen aún más específicamente el presente invento con respecto a un método para fabricar un elemento fotosensible a base de arsénico-antimonio-selenio. Los porcentajes en la descripción, ejemplos y reivindicaciones son en peso a menos que se indique en otro sentido. Los ejemplos que siguen pretenden ilustrar las diversas formas de realización preferidas para fabricar un fotoconductor a base de arsénico-antimonio-selenio.

EJEMPLO I

Se prepara una aleación de partida pesando elementales arsénico, antimonio y selenio en la proporción de 18% en peso de arsénico, 1% en peso de antimonio y 81% en peso de sele-



5 nio y cerrando herméticamente al vacío la mezcla en una ampolla de vidrio de sílice. A continuación se caldea la mezcla aproximadamente a 600° C alrededor de 2 horas en un horno de balanceo y se enfría después a temperatura ambiente. La reacción resultante es una matriz policristalina solidificada de fases intermezcladas que se convierte después, en un triturador a bolas, en un material relativamente fino de menos de 1 mm. aproximadamente de diámetro.

EJEMPLO II

10 Se prepara una película de aleación de 40 micras de vítrea arsénico-antimonio-selenio sobre un substrato de aluminio que comprende aproximadamente 1% en peso de antimonio, 18% en peso de arsénico y 81% en peso de selenio, como sigue: Se coloca la aleación previamente sometida a reacción del Ejemplo I
15 en un recipiente metálico poco profundo forrado de cerámica de 2x4 pulg. (5x10cm). Se distribuye la aleación particulada de manera uniforme sobre la superficie del recipiente. A continuación se coloca éste en una cámara de vacío. Se limpia a fondo una placa de aluminio de 4x5 pulg. (10x12,5 cm) y se suspende
20 en la cámara de vacío a 12 pulg. (30cm) aproximadamente por encima del recipiente y se mantiene a una temperatura aproximada de 65°C con una platina enfriada por agua. La cámara es evacuada a un vacío aproximado de 10⁻⁶ milímetros de mercurio. A continuación se evapora la aleación arsénico-antimonio-selenio
25 sobre el substrato de aluminio caldeando el recipiente a una temperatura aproximada de 400° C durante aproximadamente 20 minutos. Se enfría luego éste a temperatura ambiente, se interrumpe el vacío y se extrae de la cámara de vacío la placa de aluminio revestida de aleación arsénico-antimonio-selenio.

30 Debido a la fraccionalización que tiene lugar durante



la evaporación, la superficie exterior de la capa de aleación de la placa formada en el Ejemplo II contiene un mayor porcentaje de antimonio que el interior de la película de aleación, conteniendo la superficie del sustrato de la capa de aleación la menor cantidad de antimonio. Estas determinaciones fueron efectuadas mediante análisis con probeta electrónica.

EJEMPLO III

La placa formada por el método del Ejemplo II se impresiona después en forma xerográfica como sigue: Se somete la placa a una carga en corona a un potencial positivo aproximado de 300 voltios, y se expone luego a una fuente luminosa de tungsteno de 100 vatios a una distancia aproximada de 16 pulg. (40 cm) durante 1/2 segundo aproximadamente hasta formar una imagen latente electrostática sobre la superficie de la placa. Se revela a continuación la imagen latente vertiendo en cascada partículas de marca electroscópica a través de la superficie contentiva de dicha imagen. Esta se transfiere a una hoja de papel y se funde térmicamente hasta hacerla permanente. Mediante este método se obtiene una excelente reproducción del original.

EJEMPLO IV

Se forma una capa de 25 micras de una aleación vítrea arsénico-antimonio-selenio sobre un sustrato de aluminio, como sigue: Se prepara una aleación previamente sometida a reacción que comprende aproximadamente 12% en peso de antimonio, 28% en peso de arsénico, y 60% en peso de selenio por el método del Ejemplo I. Se coloca dicha aleación en una tolva de latón que dispone de una rampa de cobre adaptada para alimentar la aleación particulada al interior de un crisol de cuarzo mantenido debajo de dicha tolva. El crisol de cuarzo está rodeado



5 por una resistencia de caldeo adaptada para mantenerlo a una temperatura aproximada de 600°C. Se coloca un sustrato de aluminio sobre una platina enfriada por agua mantenida a una temperatura aproximada de 70°C. El sustrato de aluminio y la platina son colocados en posición aproximadamente 12 pulgadas (30 cm) por encima del crisol de cuarzo. Se coloca a continuación una campana de cristal por encima de la tolva, crisol y sustrato y se hace un vacío aproximadamente de 10⁻⁶ mm de mercurio, caldeando el crisol de cuarzo a una temperatura aproximada de 600°C. Una vez éste a dicha temperatura, se abre la puerta de la tolva situada por debajo de la rampa que conduce al crisol de cuarzo dejando caer una pequeña muestra de la aleación arsénico-antimonio-selenio en el interior del mismo. La mezcla de aleación se evapora rápidamente haciendo que los vapores de arsénico, antimonio y selenio se pongan en contacto con el sustrato de aluminio suspendido. Se continúa este proceso durante aproximadamente 2 horas al cabo de cuyo tiempo se ha formado sobre el sustrato de aluminio una capa de 25 micras de una aleación vítrea de antimonio-arsénico-selenio con un contenido aproximado de 12% en peso de antimonio, 28% en peso de arsénico, y 60% en peso de selenio. Luego se deja enfriar el crisol a temperatura ambiente, se interrumpe el vacío y se extrae de la cámara el sustrato revestido.

EJEMPLO V

25 Se impresiona a continuación la aleación formada mediante el Ejemplo IV en la forma expuesta en el Ejemplo III. Se obtiene por este método una excelente copia del original.

EJEMPLOS VI-IX

30 Se preparan una serie de cuatro placas para comparación de respuesta espectral. Todas ellas contienen una capa de



40 micras de un fotoconductor sobre un substrato de aluminio. La placa No. 1 comprende una capa de 40 micras de selenio vítreo fabricada de acuerdo con el método expuesto en la patente U.S.A. 2,970.906. La placa No. 2 comprende una capa de 40 micras de una aleación vítrea de 18% en peso de arsénico, 82% en peso de selenio espesada con aproximadamente 1000 ppm de yodo formada por el método expuesto en la solicitud de patente U.S.A. asimismo pendiente 516.529, depositada el 27 de diciembre de 1965. La placa No. 3 comprende una aleación vítrea de 14% en peso de antimonio y 86% en peso de selenio fabricada de acuerdo con el método expuesto en la solicitud de patente U.S.A. asimismo pendiente 566.593, depositada el 20 de julio de 1966. La placa No. 4 comprende la aleación ternaria del ejemplo I compuesta por aproximadamente 1% en peso de antimonio, 18% en peso de arsénico y 81% en peso de selenio, espesada con aproximadamente 1000 ppm de yodo. Las curvas de respuesta espectral para cada una de las placas 1-4 se trazan en gráfica e ilustran en la fig. 2.

En la fig. 2, se traza en gráfica la respuesta espectral de las cuatro placas a diferentes longitudes de onda. E representa la energía en ergs/cm^2 necesaria para descargar la placa aproximadamente en un 25 por ciento. Fueron probadas cada una de las placas a las diversas longitudes de onda cargando cada una de ellas a una potencia de campo inicial de aproximadamente 15 voltios por micra, y exponiendo cada placa en la longitud de onda particular aproximadamente a 2×10^{12} fotones por cm^2 segundo. Según representan las curvas, la placa de arsénico-antimonio-selenio de este invento a 4000 angstroms exhibe aproximadamente dos veces la respuesta espectral que la aleación vítrea de selenio y arsénico-selenio, y una respuesta considerablemente

12 ENE 1968



superior a la de la aleación binaria antimonio-selenio.

Según se desprende de lo anterior, las aleaciones de arsénico-antimonio-selenio preparadas mediante este invento poseen una amplia respuesta espectral a todo lo largo aproximadamente de 7000 angstroms y una mayor respuesta en la zona de más corta longitud de onda. Por otra parte, estas aleaciones presentan una estabilidad térmica mejorada no alcanzable por la de los fotoconductores de antimonio-selenio, y en razones preferidas de arsénico a antimonio, muestran una estabilidad térmica que excede de la del selenio vítreo.

Aun cuando se han expuesto componentes y proporciones específicas en la descripción anterior de la forma de realización preferida de este invento, pueden utilizarse otros materiales y procedimientos apropiados tales como los enunciados con anterioridad con resultados similares. Además, pueden añadirse otros materiales que sinergicen, realcen o de otro modo modifiquen las propiedades de estas placas.

Otras modificaciones y ramificaciones resultarán evidentes para los expertos en la materia a través de la lectura de la descripción. Se pretende que éstas queden incluidas en los fines y alcance del invento.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



REIVINDICACIONES

5. 1.- Un método para formar una capa fotoconductoras caracterizado porque comprende evaporar al vacío una mezcla de arsénico, antimonio y selenio sobre un elemento sustentador mantenido a una temperatura suficientemente baja para condensar los componentes, con lo cual se forma una aleación vítrea de arsénico-antimonio-selenio sobre dicho elemento sustentador.

10 2.- Un método según la reivindicación 1, en el cual el arsénico comprende al menos 0,5 por ciento atómico aproximadamente, y el antimonio comprende al menos 0,1 por ciento atómico aproximadamente de dicha capa aislante fotoconductoras.

3.- Un método según la reivindicación 2, en el cual la aleación comprende a lo sumo 50% atómico de arsénico y a lo sumo 22% atómico de antimonio, siendo el resto selenio.

15 4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual se espesa la aleación con un halógeno.

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la capa aislante fotoconductoras se superpone sobre un sustrato sustentador.

20 6.- Un método según la reivindicación 1 a 5, en el cual el elemento sustentador es eléctricamente conductor.

7.- Un método según las reivindicaciones 5 a 6, que comprende al menos una capa fotoconductoras intermedia entre dicho elemento sustentador y dicha capa aislante fotoconductoras.

25 8.- Un método según la reivindicación 7, en el cual dicha capa fotoconductoras intermedia comprende selenio vítreo.

9.- Un método según la reivindicación 7, en el cual dicha capa fotoconductoras intermedia comprende una aleación de arsénico-selenio.

30 10.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones



22 EN

7 ciones 7 a 9, en el cual la capa fotoconductoras intermedias espesa con un halógeno.

5 11.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, que comprende una pluralidad de capas fotoconductoras intermedias.

12.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, en el cual el elemento sustentador es sensiblemente transparente.

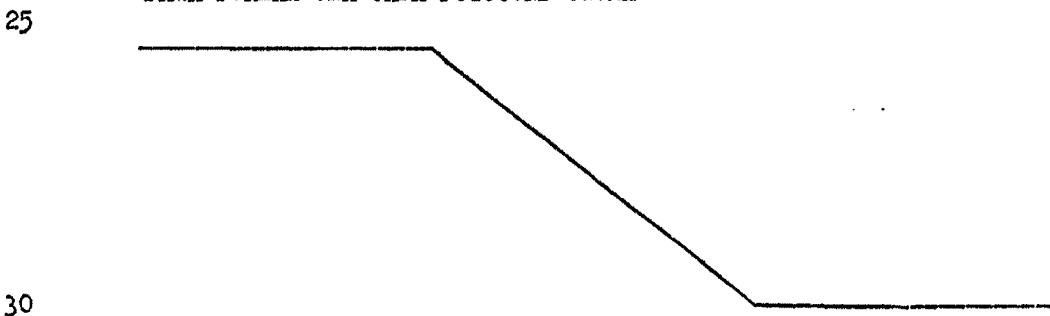
10 13.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, en el cual la capa de arsénico-antimonio-selenio se reviste con otra capa de material fotoconductor.

14.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, en el cual la capa de arsénico-antimonio-selenio se reviste con una pluralidad de capas fotoconductoras.

15 15.- Un método según las reivindicaciones 1 a 6, en el cual se vierte la mezcla arsénico-selenio-antimonio dentro de un crisol caldeado y se evapora por "flash" sobre el elemento sustentador.

20 16.- Un método según las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el arsénico, antimonio y selenio se evaporan a partir de un recipiente plano poco profundo.

25 17.- Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita, UN METODO PARA FORMAR UNA CAPA FOTOCONDUCTORA.





Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva, que consta de dieciseis paginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

5

Madrid, 12 de Enero de 1.968

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

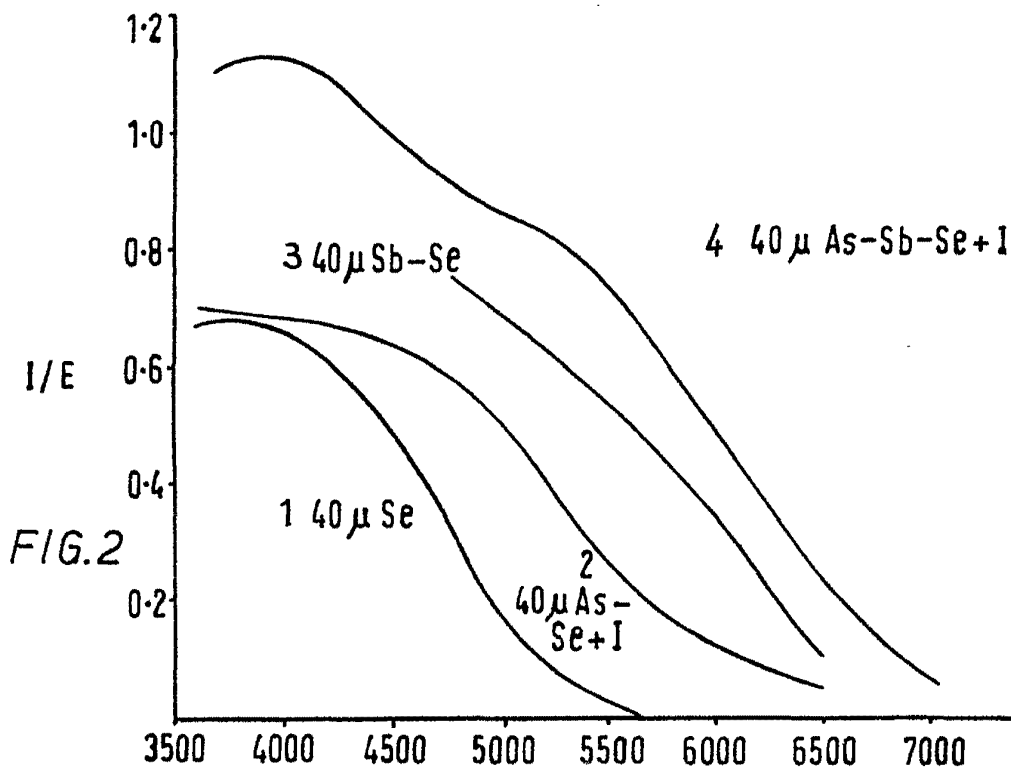
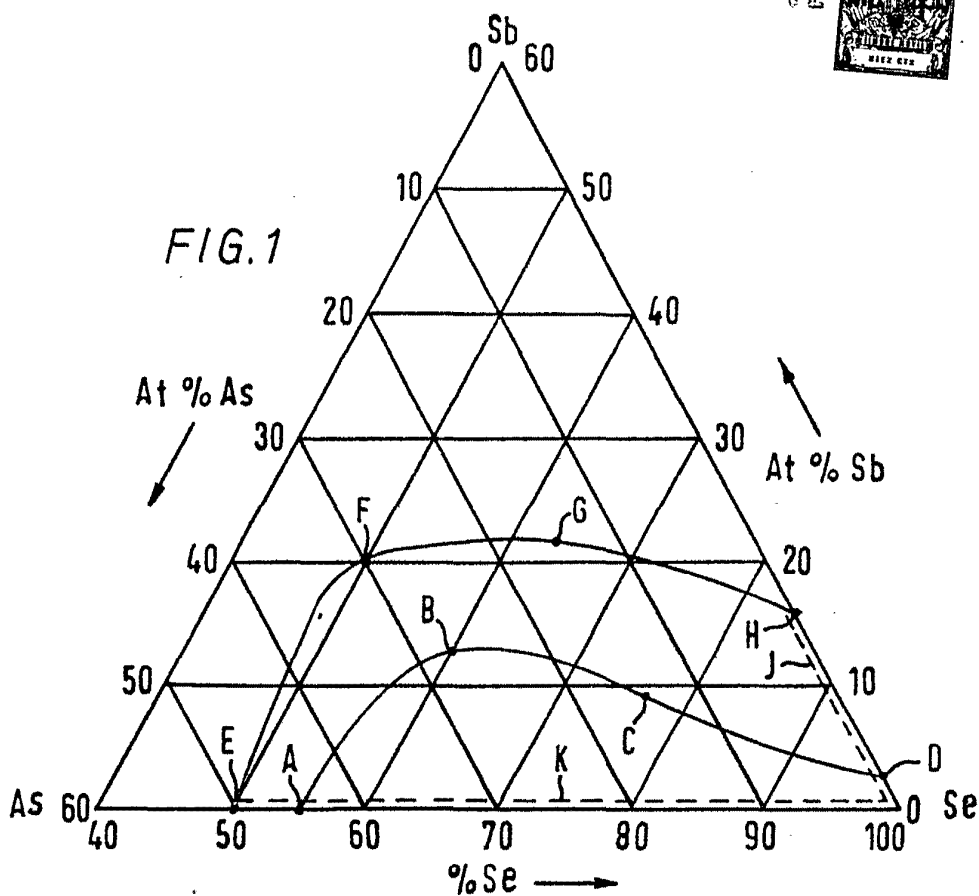
25

30

349235



02



MADRID, 12 DE enero DE 1968
 EMPLEADO: *[Signature]*