

Int. Cl.: G 03 G



COMO DIVISIONAL DE LA PATENTE DE INVENCION
NUMERO 415.572

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: COULTER INFORMATION SYSTEMS, INC.

441862

Residencia: 7 de Angelo Drive, BEDFORD, Massachusetts,
Estados Unidos.

Enunciado: MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION
DE DISPOSITIVOS DE PELICULA FOTOCONDUCTORES PARA USO EN ELECTROFOTOGRAFIA.

Prioridades: patente estadounidense nº 260.848 del 8-6-72
" " " nº 323.132 " 12-1-73



El invento se refiere a una nueva película electrofotográfica en la cual un material fotoconductor tal como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc indio o elemento pa
recido se pulveriza por bombardeo iónico en una fina capa
5 sobre un substrato con una capa óhmica interpuesta entre el substrato y la fina película fotoconductora.

En los procesos electrofotográficos conocidos, se forma una imagen latente electrotática en la superficie de un elemento fotoconductor. El elemento fotoconductor
10 se carga inicialmente en toda su superficie mientras está en la oscuridad, conservándose la carga por medio de un aislamiento adecuado del elemento para evitar las fugas, pero la retención de dicha carga depende del caracter físico del material. Inmediatamente después de que la superficie
15 ha sido cargada, dicha superficie se expone a alguna forma de energía radiante que incluye un dibujo de tonos, de líneas, textos y elementos parecidos que se desea reproducir. Esta energía radiante puede tener la forma de un dibujo luminoso proyectado, de una proyección de rayos X, etc.

Las zonas de las superficies del elemento fotoconductor que están expuestas a las porciones más brillantes del dibujo pasan a ser más conductoras que las que están expuestas a las partes menos iluminadas del dibujo. El resultado de esto es que la carga eléctrica es selectivamente y
20 proporcionalmente eliminada de las diferentes zonas de la superficie del material fotoconductor de acuerdo con el grado respectivo de iluminación de las mismas.

La configuración geométrica resultante de la carga constituye la imagen latente mencionada más arriba.
30 La carga tiene la propiedad de atraer las finas partículas



electrostáticamente, y en la técnica de la xerografía, dichas finas partículas en forma de polvo finamente dividido o de suspensión líquida se ponen en contacto con la superficie. Las partículas se adhieren selectivamente a la superficie en grados variables, de acuerdo con la configuración de carga representada por la imagen latente, después de lo cual se cepilla o se elimina de otro modo el exceso de partículas de la superficie, y el "pigmento" restante, como se llama a las partículas, forma una imagen visible. Esta imagen se transfiere usualmente a un elemento receptor, tal como una hoja de papel y es fundida o "quemada" de manera permanente en la superficie del elemento receptor por técnicas bien conocidas.

Generalmente, la estructura más corriente actualmente utilizada en el comercio necesita un tambor de gran diámetro revestido con selenio como elemento fotoconductor. El procedimiento se lleva a cabo en una máquina compleja y costosa y las velocidades, la resolución y la flexibilidad de dichas máquinas, así como los procesos utilizados por ellas, dejan mucho que desear.

Estos procedimientos y aparatos no son fácilmente adaptables para ser utilizados en fotografía tal y como la que se obtiene con una cámara a gran velocidad que utiliza una película fotográfica a base de emulsión de haluro de plata con granos finos. Los defectos inherentes a los métodos, aparatos y materiales fotoconductores conocidos han impedido su utilización en campos de aplicación tales como la fotografía a gran velocidad, la microfotografía con resolución fina y numerosas otras aplicaciones técnicas. El archivado por medio de microfilms proyectables es un campo



de aplicación en el cual se necesita desde hace mucho tiempo un procedimiento capaz de formar rápidamente el elemento fotográfico proyectable con una resolución elevada, de manera económica, utilizando un aparato sencillo y con la capacidad de soportar largos periodos de almacenamiento. Por ejemplo, sería muy conveniente añadir información a un registro en microfilm de vez en cuando sin perjudicar la información ya contenida en él.

El microfilm fotográfico convencional no puede ser sobreimpresionado para añadir información. La construcción y el tratamiento propios del microfilm destruyen la emulsión al ser revelado el microfilm. El procedimiento electrofotográfico descrito más arriba podría proporcionar un registro de microfilm adecuado si se pudiera utilizar para preparar una película electrofotográfica teniendo una resolución elevada y una prolongada duración de almacenamiento. Como puede verse, si se pudiera preservar el fino revestimiento de película fotoconductor de manera indefinida, entonces cada vez que se hiciera una visión al registro ya contenido en el revestimiento, se cargaría simplemente la superficie del revestimiento de película fina, se impresionaría esta película y se fijaría la nueva imagen en la superficie. Esto presupone que el pigmento se aplica directamente a la superficie y se funde permanentemente en ella.

Los elementos de registro electrofotográfico transparentes conocidos son susceptibles de deteriorarse en caso de exposición prolongada a la luz, a temperatura y humedad elevadas. Deben ser manipulados cuidadosamente, almacenados en condiciones controladas y pueden ser impresionados de nuevo solamente un número limitado de veces. Su



utilización para registros de naturaleza permanente es muy limitada. Por tanto, no es práctico utilizar estos elementos para dichos registros.

5 La descripción que antecede tiene en cuenta solamente un aspecto limitado de las deficiencias de la técnica anterior. Un examen de alguno de los problemas solucionados por el invento permitirá hacer ver más claramente que el progreso en esta técnica no se limita a una pequeña zona.

10 Los revestimientos de gelatina convencionales a base de haluro de plata de la película fotográfica permiten obtener una velocidad más elevada y una mejor resolución que las películas electrofotográficas conocidas del tipo llamado xerográfico. Sin embargo, dichas emulsiones gelatinosas están propensas a los inconvenientes que el invento
15 permite evitar, además del hecho de que la película electrofotográfica del invento puede ser impresionada repetidamente para añadirle información sin efectos perjudiciales.

20 La película convencional a base de haluro de plata tiene una emulsión con un espesor de aproximadamente 140 micrones. El fino revestimiento de película del artículo de acuerdo con el invento tiene un espesor de una fracción de micron. La película convencional de haluro de plata no puede, por tanto, flexionar fácilmente sin deteriorarse.
25 Su resolución es limitada por el grado de rebaje interior de la imagen cuando la plata se precipita durante el revelado. Las burbujas de aire contenidas en la emulsión producen grietas en la diapositiva fotográfica revelada resultante. Durante la fabricación la película no puede ser inspeccionada con luz normal, no puede ser manipulada ni transporta-
30



da salvo en evases oscuros especiales. La emulsión es soluble en líquidos ordinarios y es higroscópica.

Una calidad muy añorada de la película electrofotográfica es que debe ser muy duradera. Su revestimiento de película fina debe ser tan duro como el vidrio, in soluble en la mayor parte de los líquidos, debe presentar una resolución extremadamente fina, debe poder ser aplicado por procedimientos de pulverización por bombardeo iónico en recipientes bajo presión y por tanto debe ser denso y exento de burbujas. No debe ser afectado por la luz y por tanto debe poder ser manipulado libremente e inspeccionado fácilmente con luz brillante; debe ser no higroscópico y no estar propenso a deterioros debidos a cualquiera de los factores capaces de deteriorar fácilmente los revestimientos fotográficos del tipo de emulsión a base de plata corriente. Los fungus u otros microorganismos no deben tener efecto sobre una película electrofotográfica.

La emulsión fotográfica corriente y los revestimientos electrofotográficos conocidos tienen una respuesta espectral relativamente limitada lo que limita su utilización. La ganancia fotoeléctrica de los revestimientos electrofotográficos conocidos es substancialmente inferior a la del artículo del invento que se debe en gran parte a la incapacidad de las películas electrofotográficas de la técnica anterior en presentar la resolución extremadamente elevada del invento. El mayor espesor de los artículos de la técnica anterior ha sido un factor muy importante de reducción de la resolución.

La técnica anterior está representada típicamente por las siguientes Patentes de los Estados Unidos núme-



ros: 2.861.903; 2.995.474; 3.379.527; 3.519.480; 3.535.112;
3.573.905; 3.574.615; 3.592.643; 3.615.404; 3.003.869;
3.545.969; 3.398.021; 3.393.070; 3.095.324; 3.104.229;
3.677.816; 2.732.313; y 2.844.493.

5 Por consiguiente, el invento proporciona un
método para fabricar una película electrofotográfica caracte-
rizada por las etapas que consisten en: depositar una capa
de película fina de material óhmico, sobre un sustrato or-
gánico fino, transparente y flexible, uniéndolo firmemente
10 con él y con un espesor que hace que dicha capa de película
fina sea substancialmente transparente y flexible, proyectar
por bombardeo iónico un revestimiento en forma de película
fina de un material fotoconductor completamente inorgánico
sobre dicho material óhmico uniéndolo firmemente con el y
15 con un espesor que proporcione una ganancia de dicho mate-
rial fotoconductor superior a la unidad, y que sea substan-
cialmente transparente y flexible, siendo el espesor total
de dicho artículo tal que no absorba la luz en mas de 30% y
en un grado no inferior a 15%.

20 Además, el invento proporciona un artículo ma-
nufacturado caracterizado por: un sustrato capaz de sopor-
tar revestimientos de película fina, un revestimiento de pe-
lícula fina formado mediante proyección por bombardeo iónico
de un material fotoconductor completamente inorgánico en
25 dicho sustrato, y una fina capa entre el sustrato y dicho
revestimiento de película fina para facilitar la elimina-
ción selectiva de las cargas de dicho material de revesti-
miento cuando se expone selectivamente dicho material de re-
vestimiento a una radiación.

30 Un modo de realización del invento se ilustra



en los dibujos adjuntos, en los cuales:

5 La figura 1 es una vista en sección muy esquemática de una película electrofotográfica transparente constituida de acuerdo con el invento y que ilustra esquemáticamente un circuito para cargar la superficie de la capa fotocon-
conductora;

La figura 2 es otra vista en sección esquemática de una película electrofotográfica similar, ligeramente modificada;

10 La figura 3 es una vista similar a la figura 2 que ilustra una forma ligeramente modificada;

La figura 4 es una vista similar a la de la figura 2 que ilustra esquemáticamente la manera de aplicar el pigmento en la superficie de la capa fotocon-
15 de impresionar ésta; y

La figura 5 es un gráfico que representa las tensiones de carga y de descarga de la película electrofotográfica del invento en comparación con una placa xerográfica típica.

20 En resumen, se proporciona un artículo manufacturado destinado a ser utilizado como película electrofotográfica que incluye un elemento de substrato constituido por una hoja de plástico polímero transparente y flexible que lleva en ella un revestimiento de película fina, incluyen-
25 do el revestimiento de película fina un material fotoconductor tal como por ejemplo sulfuro de cadmio tipo n o sulfuro de cinc indio, con interposición de una fina capa entre el elemento de substrato y la capa fotocon-
30 ductora, estando dicha capa intermedia constituida por una capa ómica de óxido de indio o elemento parecido.



A modo de definición, la expresión "película fina" que se utiliza aquí está destinada a indicar una capa de alguna substancia, como por ejemplo el material semiconductor o fotoconductor mencionado más arriba, aplicada en una superficie. Dicha capa de película fina es una capa con un espesor que se mide en varios millares de Angstroms, como por ejemplor 5.000 Angstroms ó 0,5 micrón.

Por otra parte, la expresión "película electrofotográfica" o "película fotográfica" que se utiliza aquí está destinada a designar un artículo completo con varias capas o láminas destinado a ser utilizado en algún procedimiento fotográfico. La referencia al substrato o a un elemento de substrato, o a un dispositivo de substrato, no incluirá la utilización de la palabra "película" aunque el substrato previsto en el invento pueda ser considerado como una película en el sentido corriente de la palabra. Como podrá verse, es preferible que el substrato sea un elemento transparente flexible y fino de hoja de plástico, llamado corrientemente película de plástico.

La película electrofotográfica del invento incluye una capa de película fina formada por bombardeo iónico de un fotoconductor inorgánico encima de una capa de película fina obtenida por bombardeo iónico de un material conductor que está unido a su vez a un substrato aislante, fino y flexible, tal como una hoja de plástico de elevada estabilidad. Los objetivos perseguidos por la película electrofotográfica del invento son la transparencia, la flexibilidad, una gran sensibilidad, una elevada ganancia fotoeléctrica, la economía, la comodidad de fabricación de utilización y de manipulación, la capacidad de ser impresionadas repetidas ve-



ces, la estabilidad en condiciones variables de luz, calor, humedad y otras propiedades que aparecerán en la descripción que sigue. Las características del invento dan lugar a una amplia gama de aplicaciones importantes de las cuales la me-
5 nos importante no es la de su utilización en archivos de microfilm.

Los tres elementos importantes de la película electrofotográfica 10 están constituidos por la fina capa de película 12 de material fotoconductor formada por bombardeo iónico, la fina capa de película óhmica o conductora 14 formada por bombardeo iónico y el substrato 16.

Se examinará la figura 5 que es un gráfico que representa las características de una placa xerográfica típica de la técnica anterior (A) y las características de un
15 elemento de película electrofotográfica construida de acuerdo con el invento y que se utiliza como se indica aquí (B).

El eje horizontal de la figura 5 representa el tiempo que aumenta hacia la derecha, no necesariamente a escala, y el eje vertical representa el potencial que aumenta
20 hacia arriba sin que sea necesariamente a escala. En el proceso xerográfico, la superficie fotoconductor, típicamente selenio amorfo o mezclas de óxido de cinc-resina, se carga someténdola al efecto corona en la oscuridad. Para el espesor típico de dicha superficie, concretamente del orden
25 de 20 a 160 micrones, el potencial representado por la carga seguirá la línea continua 30 que sube hasta aproximadamente 500 voltios. Esto se produce en un periodo del orden de 60 segundos aproximadamente. Mientras está todavía en la oscuridad, la carga empieza a desaparecer lentamente, a lo largo
30 de la línea continua 32 y a continuación a lo largo de la lí



nea de puntos 34. Se considera como nivel de saturación 35 el punto en el cual la corriente corona es aproximadamente igual a la corriente de fuga.

5 En el punto del tiempo representado por la línea de puntos vertical 36, que se indica aquí típicamente en 90 segundos, se expone la placa a un dibujo de zonas luminosas y oscuras las cuales representan naturalmente la información proyectada sobre la placa. A continuación la carga se escapa selectivamente en grados proporcionales a la cantidad
10 de luz que choca contra la superficie. Cada fotón luminoso desplazará un electrón desde la superficie para combinarse con un "agujero". La ausencia total de electrones está representada por el estado de las zonas superficiales con el potencial residual en 38 en la parte inferior del gráfico
15 típicamente del orden de 30 a 50 voltios. Este último estado representa el blanco puro. Las zonas completamente negras, concretamente las zonas en las cuales absolutamente ningún electrón ha sido desplazado porque no han sido sometidas a la luz, permanecen en el nivel de saturación 34. Todas las
20 otras zonas presentan un estado incluido entre estos dos extremos.

La reducción de la carga continúa de la manera indicada, pero en algún punto adecuado del proceso, la superficie de la placa xerográfica recibe las partículas de pigmento y estas partículas son transferidas por un procedimiento de contacto tipo Offset sobre una hoja de papel y adheridas permanentemente por fusión en la hoja de papel. A
25 continuación, se cepilla el pigmento de la placa y la placa queda disponible para ser utilizada. En el intervalo puede ser descargada totalmente por una luz brillante en caso de
30



necesidad.

El invento describe la utilización de lo que puede ser considerado como la placa para hacer una diapositiva fotográfica, y por tanto no hay transferencia de pigmento. Por el contrario, según puede verse, las partículas se funden directamente en la misma película electrofotográfica después de impresionarla y aplicar el pigmento ya que la economía extrema del proceso y de materiales lo permite. De acuerdo con la información disponible, no hay proceso xerográfico disponible en el comercio que utilice la placa o elemento xerográfico propiamente dicho como producto final. En cualquier caso existe una transferencia. Los papeles de óxido de cinc son la única excepción pero no se produce ninguna transparencia. En realidad la utilización de uno de estos elementos conocidos como producto final no tendría aplicación útil aunque fuera transparente y no podría ser utilizado como negativo o diapositiva.

El espesor del elemento electrofotográfico del invento es como máximo una fracción de un micrón sin tener en cuenta el substrato propiamente dicho que tiene un espesor de una fracción de milímetro. Por tanto, las tensiones utilizadas son substancialmente inferiores a las que se emplean con las gruesas capas xerográficas de la técnica anterior. Para realizar la comparación deseada en el gráfico de la figura 5, se extrapolan las características para una estructura en la cual la capa fotoconductoras tiene substancialmente el mismo espesor que la capa fotoconductoras de la placa xerográfica.

Por tanto, para la estructura extrapolada, la velocidad de reducción de la carga es tan rápida que se ob-



tiene una situación totalmente diferente. En primer lugar, el efecto corona al cual está sometida la superficie fotocon-
conductora aumenta el potencial de la misma a un valor del or-
den de 2.000 o más voltios, lo que es numerosas veces supe-
rior a su potencial de saturación. Naturalmente este poten-
cial de saturación no puede ser superior al potencial capaz
de perforar la superficie fotoconductor. Aplicando así el
efecto corona, el potencial de la superficie fotoconductor
del invento sube por la línea 40 hasta el valor de cresta de
seado en una fracción de segundo que se representa aquí co-
mo siendo medio segundo. Tan pronto como se interrumpe el
efecto corona, estando el elemento todavía en la oscuridad,
este comienza a descargarse a lo largo de la línea de declive
fuerte 42 que es el equivalente de la pequeña porción conti-
nua de la línea de descarga en la oscuridad 32 de A. En
cualquier momento adecuado como por ejemplo una centésima de
segundo después, la superficie de la capa fotoconductor se
impresiona con una escena proyectada u otra forma de energía
radiada tal como rayos X. La velocidad de exposición puede
ser muy rápida debido a la fuerte inclinación de la curva de
reducción lo que permite desplazar fácilmente los electrones
de la superficie. La curva de reducción para el negro conti-
núa a lo largo de la línea de puntos 44 que alcanza el nivel
de saturación muy por debajo del potencial de carga mientras
que la línea de descarga a la luz sigue como se representa en
46 hasta el potencial residual. Puede verse que todo ocurre
rápidamente y permite utilizar la película electrofotográfica
del invento en cámaras de alta velocidad y máquinas parecidas.

Una gran ventaja de dicha película electrofotográfica a gran velocidad es que el efecto corona puede apli-



5 carse estando ya impresionada la superficie fotoconductor es decir a la luz y aplicándose el pigmento cada vez que se alcanza el potencial deseado. Este potencial podría ser prácticamente superior a la curva 42 que se representa, e incluso al valor de cresta 48.

10 Ahora bien, con relación a los potenciales utilizados en la realidad, ya que la capa fotoconductor del invento es tan fina, el potencial real en el punto máximo de carga determinado por 48 no es superior a 50 o 60 voltios o una tensión parecida. Las demás tensiones son proporcionalmente inferiores igualmente, haciendo que el aparato con el cual el invento puede ser utilizado, sea fácil de construir. El potencial residual podría por ejemplo ser de unos pocos voltios en el caso del invento mientras que es de 30 a 50 voltios en el caso de las placas xerográficas convencionales. Se observará que la gama de potenciales de funcionamiento de la película electrofotográfica del invento está enteramente inferior a las tensiones que incluyen la más baja utilizada en los procesos xerográficos convencionales.

20 Se hará ahora referencia a las figuras 1 a 3 que ilustran la película electrofotográfica del invento en sección, habiendo sido exageradas las dimensiones y sin proporcionalidad para facilitar la explicación de las varias partes del artículo. En cada caso existe un elemento de sustrato 16, una capa fotoconductor 12 y una capa intermedia o capa óhmica 14. En la figura 1, el contacto está hecho en 18 con la capa óhmica ya que la capa fotoconductor no se extiende sobre toda la superficie de dicha capa óhmica dejando una porción expuesta. El número de referencia 20 indica una fuente de alta tensión y el número de referencia 21 representa

25

30



un generador de efecto corona, siendo este circuito simbólico de un circuito de carga que permite someter la fina capa de película fotoconductora 12 a una carga superficial.

5 En la estructura de la figura 2, una porción de la capa conductora 14 o una tira independiente de algún conductor tal como aluminio se aplica a lo largo del borde según se representa en 22 para facilitar el contacto con la capa conductora 14. En la figura 3, esta tira tiene la forma de un elemento 24 que se acopla alrededor del borde y de
10 una parte de la superficie inferior del sustrato. Esta tira de contacto 22 o 24 proporciona un buen contacto con la capa óhmica o conductora 14 y se aplica fácilmente con un espesor substancial para que sea resistente al desgaste.

Los tres elementos de la estructura básica se
15 ensamblan mediante técnicas de pulverización por bombardeo iónico realizadas en una cámara de presión adecuada. El elemento de sustrato se corta preferentemente a la anchura adecuada antes de revestirlo y se hace pasar a través de una primera cámara de presión en la cual la capa de fina película óhmica 14 se sitúa en una superficie. En una variante
20 del procedimiento, la fuente de suministro y de recogida de la tira de elemento de sustrato está contenida completamente en la cámara. De manera idéntica, la segunda capa o capa fotoconductora 12 se pulveriza a continuación por bombardeo iónico sobre la capa óhmica. La zona de contacto 18 o los
25 bordes 22 o los elementos laterales 24 pueden aplicarse por técnicas de vacío o de proyección por bombardeo iónico y/o mediante la colocación de una máscara, usualmente antes de que las dos capas 14 y 12 sean aplicadas.



CAPA FOTOCONDUCTORA 12

La capa fotoconductor 12 es el elemento más importante de la película electrofotográfica porque representa las características funcionales y físicas que constituyen las ventajas del invento respecto a la técnica anterior.

El material a partir del cual se hace la capa 12 es un compuesto o una aleación fotoconductor que presenta las propiedades descritas. Los dos ejemplos que se presentan más adelante utilizan sulfuro de cadmio tipo n (CdS) y sulfuro de cinc indio (SnIn_2S_4). Otros materiales que pueden ser utilizados como capa 12 son Si_3N_4 , ZnS, Sb_2S_3 , As_2S_3 , GaAs, CdSe, ZnSe y eventualmente otros. Estos materiales pueden ser ventajosamente dopados. Las características del material se describen en lo que sigue:

1.- En cada caso el material es completamente microcristalino inorgánico, y su espesor es de varios millares de Angstroms. Las capas o placas fotoconductoras de la técnica anterior son más gruesas en un grado importante y por tanto no son muy flexibles y transparentes. Los materiales de la técnica anterior se mezclan en grado importante con aglomerantes resinosos y otros materiales que aumentan su opacidad y en regla general se depositan bajo vacío para evitar formaciones cristalinas debido a que los cristales de grandes dimensiones hacen que las capas sean frágiles. El espesor de la capa de película fina 12 es preferentemente inferior a 3.500 Angstroms pero podría llegar hasta 5.000 Angstroms. La conducción de los electrones y de los agujeros en la capa no es inhibida de manera alguna por dichas capas finas. La estructura cristalina por lo menos de uno de estos materiales está orientada verticalmente, es decir que es perpendicular



con relación a la superficie en la cual la capa está depositada, y esto se debe al proceso de proyección por bombardeo iónico que se utiliza.

5 Como ejemplo de la flexibilidad que se consigue cuando la película se deposita en una hoja de poliéster flexible de 0,127 mm. (0,005 pulgada) de espesor, la película electrofotográfica del invento puede ser enrollada alrededor de un cilindro de 5,35 mm. (0,25 pulgada) de diámetro sin que se agriete o se rompa. La capacidad de enrollarse alrededor
10 de cilindros de un diámetro de una fracción de pulgada es representativa de la posibilidad de transportar la película electrofotográfica a través de la maquinaria de manipulación y de visualización sin problemas.

15 Otra característica relacionada con el hecho de que la capa 12 es inorgánica, fina y de caracter cristalino es su dureza. La superficie se menciona más arriba como siendo tan dura como el cristal. La resistencia a la abrasión es importante para manipular la película ya que evita rayas, ranuras y defectos parecidos que pueden dar lugar a pérdidas de detalles y de información, parcialmente en los sujetos finos. En la fabricación de la película electrofotográfica no se experimentan dificultades para desplazarla por fricción acoplando su superficie con rodillos de fricción y elementos parecidos.
20

25 El material es eléctricamente anisotrópico debido a su finura y a sus propiedades semi-conductoras. Esto quiere decir que el material, por lo menos durante un periodo substancial de tiempo tendrá una configuración no uniforme de electrones y agujeros que se le aplican o que se producen en él según las necesidades del proceso de utilización
30



de la película electrofotográfica descrita.

2.- El material tiene una elevada ganancia fotoeléctrica. Los dos materiales específicos mencionados más arriba son el sulfuro de cadmio del tipo n y el sulfuro de cinc indio. El primero tiene una resistividad en la oscuridad de 10^{12} ohmios/cm., una resistividad a la luz de 10^8 ohmios/cm., y un salto de energía de aproximadamente 2,45 eV. El último tiene una resistividad en la oscuridad de 10^{14} ohmios/cm., una resistividad a la luz incluida entre 10^8 ohmios/cm y 10^{10} ohmios/cm. Su transmitancia óptica ha de ser de 70% y no puede ser superior a 85%. Una relación de resistividad oscuridad-luz de 10^4 o más es particularmente ventajosa para película electrofotográfica extremadamente rápida.

El sulfuro de cincindio, debido a su elevada resistividad en la oscuridad y a su reducida resistividad a la luz es útil en numerosas aplicaciones electrofotográficas del invento. El sulfuro de cadmio, por otra parte, debido a su reducción de carga rápida en la oscuridad encuentra una aplicación preferida en los procedimientos en los cuales las imágenes deben ser creadas muy rápidamente.

La característica de ganancia elevada es importante porque aumenta la sensibilidad de la película electrofotográfica del invento hasta el punto de que sea comparable a la sensibilidad de las películas fotográficas de mayor velocidad, pero no necesariamente con la misma característica de pérdidas de detalles debida a un grano de grandes dimensiones. No hay grano en el material del invento, ya que la estructura cristalina es microscópica. Una ganancia elevada en un material fotoconductor significa que en lugar de ser liberado un solo electron cuando un fotón choca con el mate-



rial, se libera una pluralidad de electrones. Cuanto más electrones se liberan tanto más elevada es la ganancia.

El incremento de ganancia del material fotoeléctrico del invento es probablemente el resultado de la liberación de electrones libres procedentes de niveles de energía en la banda prohibida del fotoconductor y está relacionado exponencialmente con el espesor del fotoconductor. En otras palabras, cuanto más fina es la capa tanto más importante es la liberación de electrones y más sensible es la película electrofotográfica.

La capa fotoconductor se deposita necesariamente mediante proyección por bombardeo iónico para conseguir las características descritas. Ningún otro método de depósito conocido en este momento será capaz de producir estas características.

Podemos observar que la naturaleza de la ganancia de la capa fotoconductor. Si un electrón es llevado fuera de la capa cuando un fotón es absorbido, puede decirse que la ganancia es unitaria. Si se "expulsa" una pluralidad de electrones, la ganancia es superior a la unidad. Esta claro que el espesor de la capa ha de ser tal que exista una cantidad de material suficiente para producir la absorción deseada de la luz así como las calidades de resistencia a la abrasión necesarias, y sin embargo suficientemente fina para producir la ganancia deseada. Lo que puede hacerse es depositar un espesor de capa que produzca la ganancia máxima con el mínimo de espesor práctico. Esto se realiza fácilmente de manera experimental para cualquier material dado midiendo la absorción de la luz y determinando la resistencia a la abrasión y la resistencia por medios ade-



cuados, continuando el depósito del material hasta que se obtenga un compromiso práctico entre estas calidades y la ganancia fotoeléctrica deseada.

5 Los requisitos de absorción de la luz deben ser cumplidos en cualquier caso. Con el invento, es posible cumplir esta meta con una capa fotoconductor que tiene una ganancia substancialmente superior a la unidad y una excelente resistencia a la abrasión.

10 Debe entenderse que las proporciones de los elementos que constituyen la capa fotoconductor deben ser estequiométricamente correctas, consiguiéndose este efecto mediante el control de las condiciones de posición. Las proporciones de dopante deben igualmente ser controladas pero ya que toda la capa es inorgánica, esta operación
15 puede hacerse de manera relativamente cómoda con métodos de control convencionales.

3.- El material tiene una amplia respuesta espectral. La respuesta de cresta en la zona de 5.000 Angstroms es particularmente adecuada para una amplia variedad de aplicaciones electrofotográficas. Los materiales mencionados
20 más arriba para la capa 12 de película fina presentan una amplia respuesta espectral. Se desea que la mayor parte de las radiaciones de un tipo que se quiere registrar sea capaz de producir imágenes en la película electrofotográfica
25 del invento. Toda la luz visible normal está incluida conjuntamente con los rayos X y las radiaciones que se encuentran en los laboratorios físicos y que se registran en otros medios actualmente.

El sulfuro de cadmio dopado con un material dador apropiado presentará una respuesta pancromática. El sul
30



furo de cinc indie tiene una respuesta más universal pero debe ser dopado selectivamente para mejorar su respuesta en caso de necesidad. Dicha respuesta tiene normalmente un valor de cresta alrededor de 4.800 Angstroms. El dopante de sulfuro de cadmio que se utiliza en los ejemplos descritos más arriba es cobre.

4.- El material se deposita fácilmente. Esta característica es imporrante porque permite una producción uniforme a grán velocidad controlada. La forma requerida de depósito es la proyección por bombardeo iónico en una cámara de presión adecuada utilizando un campo de radiofrecuencia. No se deben manipular pastas ni resinas. Todos los materiales se introducen en la cámara, bien por medio de blancos que se gastan, de gases o de compuestos sublimados que se introducen en la atmósfera del recipiente antes de iniciar el proceso. Las proporciones estequiométricas correctas se controlan fácilmente para obtener un producto substancialmente perfecto y uniforme.

Las características descritas más arriba no son exclusivas. La capa fotoconductora del invento presenta numerosas otras ventajas. Además, el orden de enumeración no debe ser considerado como orden de importancia.

CAPA OHMICA 14

La capa óhmica 14 es una capa conductora que se deposita en el elemento de substrato 16 antes de depositar la capa fotoconductora 12. Su objeto principal consiste en promover la conducción de los electrones desde la superficie de la capa fotoconductora cuando esta última absorbe fotones. Puede también servir para ayudar a la aglomeración de la capa fotoconductora con el elemento de substrato.



Esta capa óhmica es mucho más fina que la capa fotoconductora 12, y preferentemente su espesor es del orden de 500 Angstroms. Este espesor no perturbará la transparencia o la flexibilidad del producto de película electrofotográfica final. Constituye la superficie de separación entre la capa fotoconductora 12 y el elemento de substrato 16. Funciona como un elemento del circuito capacitivo durante la carga de la superficie del fotoconductor además de servir para conducir los electrones expulsados de la capa fotoconductora.

El óxido de indio semi-conductor puro es un material adecuado para ser utilizado como capa óhmica 14. Se une fácilmente a los bordes o a las tiras conductoras de aluminio. Puede también aplicarse fácilmente por técnicas de bombardeo iónico en el mismo aparato que el que se utiliza para aplicar la capa fotoconductora. Otros métodos de depósito conocidos no proporcionan la densidad, la unión, la durabilidad y la flexibilidad necesarias en una película fotográfica.

Una capa metálica del orden de 100 Angstroms de espesor puede depositarse directamente en el substrato entre la capa óhmica 14 y el substrato 16 para mejorar la afinidad adhesiva del substrato 16 y de las capas subyacentes de material óhmico inorgánico y fotoconductor 14 y 12, pero esto no se necesita generalmente. Esta capa puede ser metal titanico y se indica por 15 en la figura 4. Se deposita fácilmente por las mismas técnicas utilizadas para depositar las demás capas, es decir preferentemente por bombardeo iónico pero es posible utilizar otras técnicas de depósito.



ELEMENTO DE SUBSTRATO 16

El elemento de substrato 16 es el soporte o vehículo mecánico de la capa fotoconductor 12 y de la capa química 14. Sus propiedades han sido mencionadas más arriba pero no han sido detalladas específicamente. Las propiedades mecánicas son la flexibilidad, la resistencia, la transparencia, la capacidad de adherirse a las capas depositadas y, lo que tiene una gran importancia, su estabilidad. La estabilidad se refiere a la estabilidad dimensional, la estabilidad para conservar el espesor, la estabilidad para resistir cualquier cambio que pudiera producirse en razón de someter el material a fenómenos térmicos y eléctricos que se producen en el recipiente sometido a presión durante los procesos de depósito. La resistencia a la abrasión es una buena propiedad que debe incluirse a la hora de elegir el material de substrato.

Las hojas de poliéster de 0,127 mm. (0,005 pulgada) de espesor han sido mencionadas más arriba como ejemplo de substrato satisfactorio. Este material es un polímero orgánico. Un material de este tipo que presenta características excelentes es el material fabricado por E.I. du Pont de Nemours Company de Wilmington, Delaware, U.S.A., vendido bajo el nombre comercial "Mylar". Este material se vende con un estado de tensión interna inherente a su método de fabricación. Es preferentemente necesario eliminar estas tensiones antes de utilizar el material, llamándose este proceso normalización. Esto puede hacerse sometiendo la película a una humedad relativa de 80% con una temperatura de aproximadamente 100°C durante un periodo de 30 minutos aproximadamente. Este proceso es bien conocido.



El material de substrato no debe tener gases ocluidos y estos deben ser retirados desgasificando el material en camaras adecuadas. Igualmente, las hojas deben estar perfectamente limpias y exentas de cargas estaticas. Se realiza un cepillado radioactivo antes de su utilizacion.

Se dara en lo que sigue una descripcion de la manera de fabricar la pelicula 10.

Comenzando con el substrato totalmente preparado 16, la primera etapa de fabricacion consiste en depositar la capa ohmica 14 (que puede incluir mas de una lamina de material conductor incluyendo una capa 15, por ejemplo).

Considerando el metodo de deposito requerido, se emplea una camara de presion y los depositos se realizan mediante bombardeo ionico con un vapor de plasma en un campo electrico de radiofrecuencia. El substrato se colcca en un anodo o puede situarse encima de un anodo en el caso de metodos de produccion, siendo el anodo de acero inoxidable y estando debidamente enfriado a 80°C aproximadamente con agua u otro refrigerante. En una estructura preferida, el substrato tiene la forma de una larga tira y se situa encima del anodo que puede tener la forma de un cilindro o de un tambor. Los elementos de substrato pequenos por ejemplo del orden de 5 cm de lado (aproximadamente 2 pulgadas) pueden situarse en el anodo de camaras de bombardeo ionico conocidas para trabajo de laboratorio o fabricacion en cantidades reducidas.

El catodo de dicho aparato esta formado por el material con el cual debe realizarse la capa, o con los varios elementos utilizados. Otros elementos pueden ser añadidos introduciéndolos en la camara. En un ejemplo llevado



a cabo para comprobación, el cátodo era óxido de indio, calidad semi-conductor. Se utilizó para el depósito de la capa iónica 14. El cátodo está separado del ánodo de acuerdo con las características físicas de la cámara particular, teniendo en cuenta la geometría, las tensiones que se utilizarán, etc. En este ejemplo la cámara se vació hasta 10^{-7} torr. Se trata naturalmente de un vacío importante. A continuación se introdujo argón ultrapuro es decir conteniendo menos de 10 partes por millón de H_2O y de N_2 , en la cámara de bombardeo iónico a través de una servo-válvula hasta una presión de aproximadamente 50 militorr.

En un punto adecuado, se crea el campo de radiofrecuencia y la ionización del argón produce electrones que bombardean el blanco o el cátodo, expulsando las partículas de óxido de indio fuera del blanco con lo cual se produce el vapor de plasma entre el cátodo y el ánodo y se lleva las partículas hacia el ánodo para depositarse en el elemento de sustrato.

Este bombardeo iónico se realiza a una velocidad determinada por las condiciones que reinan en el interior de la cámara, de manera típica en un valor algo inferior a 75 Angstroms por segundo. El espesor se verifica por medios ópticos bien conocidos en la técnica hasta alcanzar un espesor de aproximadamente 500 Angstroms.

Se retira ahora el elemento de sustrato de la cámara y se introduce o sitúa en otra cámara de fabricación. Si el proceso es un proceso de laboratorio o de producción a escala muy pequeña, puede utilizarse la misma cámara pero debe cambiarse el cátodo o el blanco.

En cualquier caso, el elemento de sustrato 16



con su primer revestimiento de capa óhmica 14, la cual en el caso del ejemplo descrito es óxido de indio, se monta de nuevo en un soporte de ánodo o se sitúa encima de un ánodo giratorio o parecido. En tal caso, el enfriamiento del ánodo puede ser aumentado hasta aproximadamente 40°C porque se necesita mas energía para depositar la capa fotoconductora 12. Puede utilizarse agua fría o nitrógeno líquido.

Para una capa fotoconductora de sulfuro de cadmio del tipo n, el cátodo o el blanco se hará de sulfuro de cadmio o incluso de cadmio solo. La presión se reduce en primer lugar hasta 10^{-8} torr antes de ajustarse en 60 millitorr y se admite a continuación gas argón y sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno asegura la cantidad correcta de azufre en el plasma de vapor de modo que se deposite una proporción estequiométricamente correcta de cadmio y de azufre encima de la capa iónica. Se observará que en ambos procesos de depósito, la superficie posterior del elemento de substrato 16 está bloqueada u oculta para impedir que se produzca cualquier depósito en ella en los procesos normales. En el caso de utilizar un cátodo de sulfuro de cadmio, la cantidad de sulfuro de hidrógeno admitida es de aproximadamente 500 partes por millón de argón. En otros casos, cuando se utiliza un cátodo de cadmio, esta proporción puede ser aumentada.

Se admite en la cámara de bombardeo iónico una pequeña cantidad de cobre en forma de cloruro de cobre sublimado, efectuándose esta operación manteniendo la sal de cobre en un recipiente vaciado que comunica con la cámara de bombardeo iónico a través de una válvula de control. En este caso el cobre constituye el agente de dopado que forma el



sulfuro de cadmio tipo n.

Otros métodos de dopado son la implantación iónica, la migración por difusión, etc.

5 La aplicación de una tensión elevada de radio-
frecuencia crea el plasma necesario para producir el depó-
sito de sulfuro de cadmio en la capa óhmica con el objeto de
deformar la capa fotoconductora 12. La velocidad de depó-
sito en la prueba realizada era de 50 Angstroms por segundo
aproximadamente. El cobre se admite en pequeñas cantidades
10 controladas suficientes para dopar el sulfuro de cadmio en
la capa óhmica en un grado de $5 \times 10^{-4}\%$ en peso. Se prosi-
gue el bombardeo iónico hasta que el espesor de la capa 12
sea de 3.000 Angstroms. En la prueba realizada la capa te-
nía una estructura micro-cristalina con un diámetro medio de
15 cristales de 0,1 micron o aproximadamente la tercera parte
del espesor de la capa propiamente dicha.

La película electrofotográfica resultante tiene
las propiedades descritas más arriba para el artículo 10.
El artículo experimental tiene un aspecto amarillento que
20 es característico de las películas finas que se depositan
en él. La película electrofotográfica que utiliza sulfuro
de cinc indio no necesita ser dopada con cobre. En tal caso,
el color de la película será azulado.

25 Durante la utilización, la película electrofoto-
gráfica se carga a un potencia elevado por medio del efecto
corona según se explica con relación a la figura 5, siendo
dicho potencial muy elevado en comparación con lo que se
consideraría como nivel de saturación normal de la película
electrofotográfica. La exposición se hace en un punto alto
30 de la curva de reducción en la oscuridad. Por tanto, el ar-



título se carga hasta el punto 48 de la curva 40 y se impresionada una fracción de segundo más tarde solamente después de que la porción 42 de la curva haya sido rebasada por la reducción de carga en la oscuridad.

5 La sincronización adecuada se obtiene observando un medidor de exposición de modo que la carga se acumule hasta un valor óptimo para las condiciones de luz particulares a las cuales la película electrofotográfica ha de ser sometida, haciéndose automáticamente.

10 Se observará que el método de utilización de la película electrofotográfica 10 preferido es un método en el cual la película es sometida a un choque. En xerografía convencional el medio o placa se carga a saturación, es decir hasta el punto en el que la carga que se escapa del medio es aproximadamente igual a la carga que se forma en él.
15 Esto se representa en la curva 30, aproximadamente en el punto 32. En el caso de la película electrofotográfica 10 del invento, el medio se carga muy rápidamente mucho más allá del punto de saturación; y a continuación se impresiona para reducir la tensión rápidamente.
20

 Después de que la película electrofotográfica del invento ha sido impresionada, se aplica el pigmento a la superficie de la capa fotoconductoras muy rápida y uniformemente. Preferentemente, el pigmento se aplica en presencia
25 de una tensión de polarización en la proximidad inmediata de la superficie de la película para acelerar las partículas de pigmento hacia la superficie y para obtener una distribución uniforme de las partículas. Los pigmentos convencionales constituidos por finas partículas de carbón pueden ser utilizados para diapositivas blancas y negras. Es posible uti-
30



lizar también resinas colorcadas.

Finalmente, se barre inmediatamente el exceso de pigmento de la superficie y se funde el pigmento restante en la superficie de la película por medio de una aplicación uniforme de radiación infrarroja o parecida, de modo que to
5 do el proceso queda terminado antes de que la tensión superficial aplicada a la película electrofotográfica se disipe hasta su nivel más bajo o de fondo. Este tiempo es del orden de una pequeña fracción de segundo y preferentemente del orden de 10 milisegundos aproximadamente. A continuación, el
10 pigmento queda adherido permanentemente en la superficie 28 según se indica en 26, figura 4.

En el procedimiento de utilización de la película electrofotográfica 10, después de aplicar el pigmento y antes de fundirlo, se fija su distribución. Por tanto,
15 la reducción de la carga que sigue no afectará materialmente la imagen ahora visible representada por las posiciones de las partículas de pigmento. No es absolutamente necesario utilizar un aparato a gran velocidad para fundir el pigmento
20 inmediatamente después de que ha sido distribuido y que su exceso ha sido eliminado. Esto puede hacerse en un tiempo razonablemente largo. Sin embargo, se obtiene otra ventaja, particularmente en el caso de utilización de película electrofotográfica en trabajos experimentales. Antes de fundir el
25 pigmento, el técnico puede examinar éste cuidadosamente para ver si ha conseguido la imagen deseada. Si no está satisfecho, puede cambiar las condiciones de iluminación, el tiempo de exposición, ajustar el enfoque, etc., para obtener una mejor "imagen". Por lo que se refiere a la imagen de pigmento obtenida en la impresión anterior, basta borrarla de
30



la película por cualquier dispositivo sencillo tal como un cepillo o un trapo, para limpiar la superficie. Por tanto, no se desperdicia película electrofotográfica y no es preciso esperar o perder tiempo para conseguir los resultados de seados.

5

El artículo resultante es una dispositiva adecuada para ser proyectada o para realizar impresiones. La imagen está caracterizada por un elevado grado de resolución, lo que hace que el artículo y el procedimiento sean muy ventajosos para obtener microimágenes. Presenta un excelente contraste y un fondo excepcionalmente limpio. Cuando se proyecta a escala muy ampliada para visualización o copia, la imagen ampliada resultante sigue siendo muy detallada y está relativamente exenta de imperfecciones en las zonas blancas o luminosas.

10

15

Los compuestos mencionados que incluyen sulfuro de cadmio y sulfuro de cinc-indio tienen características que difieren de un compuesto a otro. Los requisitos de respuesta espectral, de resistividad, de reducción de carga a la oscuridad y a la luz, de ganancia, de facilidad de pulverización por bombardeo iónico, etc., deben ser estudiados todos y eventualmente determinados experimentalmente de acuerdo con las circunstancias en las cuales se prevé utilizar el compuesto. Generalmente, todos los compuestos que son fotoconductores conocidos pueden ser utilizados con grados de eficacia variable.

20

25

En resumen: La Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las Reivindicaciones siguientes:

30



REIVINDICACIONES

1

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de dispositivos de película fotoconductores para uso en electrofotografía, caracterizadas porque incluyen:

5

A. un substrato (16) capaz de soportar revestimientos de película fina,

B. un revestimiento (12) de película fina obtenida por pulverización mediante bombardeo iónico de un material fotoconductor completamente inorgánico en dicho substrato, y

10

C. una capa de película fina (14) entre el substrato y dicho revestimiento de película fina para facilitar la eliminación selectiva de las cargas de dicho material de revestimiento cuando se expone selectivamente dicho material de revestimiento a una radiación.

15

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho substrato (16) es un elemento en forma de hoja de polímero orgánico flexible y transparente; dicho material de revestimiento de película fina (12) es un semiconductor que tiene una capacidad de transmisión de la luz superior al 70%; y porque dicha capa de película fina (14) está constituida por un material óhmico.

20

25

3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el revestimiento de película fina (12) tiene una resistividad en la oscuridad igual por lo menos a 10^{12} óhmios/cm. y una relación entre resistividad en la oscuridad y resistividad a la luz igual por lo menos a 10^4 .

30

4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, caracterizadas porque dicho revestimiento de película fina (12) y dicha capa de película fina (14) tienen un espesor inferior a 5.000 Angstroms aproximadamente, son flexibles, y conjuntamente con dicho substrato (16) son general-



1 mente transparentes, absorbiendo menos de 30% de la luz que cae en ellas pero no mas de 15% aproximadamente.

5 5.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 , caracterizadas porque el semiconductor es del tipo n.

6.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque dicho revestimiento de película fina (12) es principalmente sulfuro de cadmio.

10 7.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque dicho revestimiento de película fina (12) es principalmente sulfuro de cinc indio.

8.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque dicho revestimiento de película fina (12) está dopado con cobre.

15 9.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque dicho revestimiento de película fina (12) tiene un espesor de 3.000 Angstroms aproximadamente y porque dicha capa de película fina tiene un espesor inferior a 1.000 Angstroms.

20 10.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas porque dicha capa de película fina (14) es principalmente óxido de indio.

25 11.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas porque existe una capa metálica de película fina (15) entre dicha capa de película fina (14) y dicho revestimiento de película fina (12) por una parte y dicho sustrato (16) por otra parte.

30 12.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas porque existe un conductor (22, 24) para establecer un contacto eléctrico desde dicha



1 capa de película fina hasta el circuito externo del artículo.

13.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizadas porque el revestimiento de película fina (12) tiene una ganancia fotoconductoras substancialmente superior a la unidad.

14.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE DISPOSITIVOS DE PELÍCULA FOTOCONDUCTORES PARA USO EN ELECTROFOTOGRAFIA.

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de treinta y tres páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 16 de Octubre de 1.975

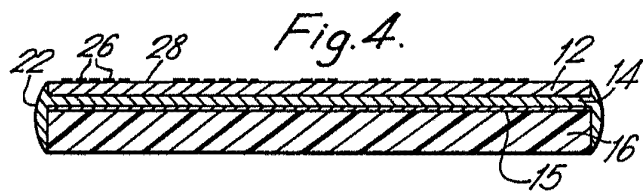
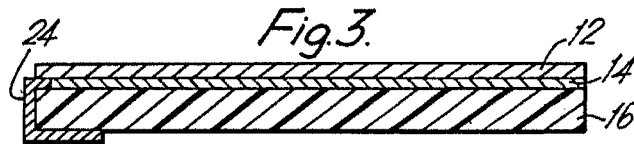
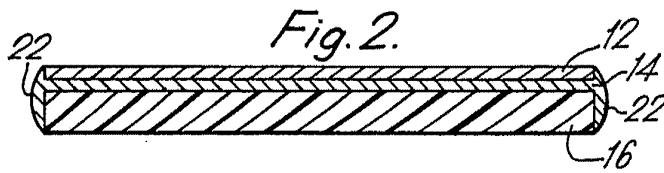
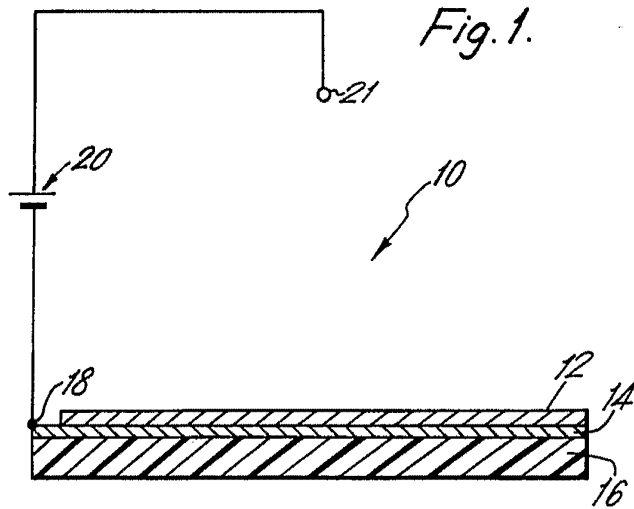
15

BERNARDO UNGRIA
p.p.

20

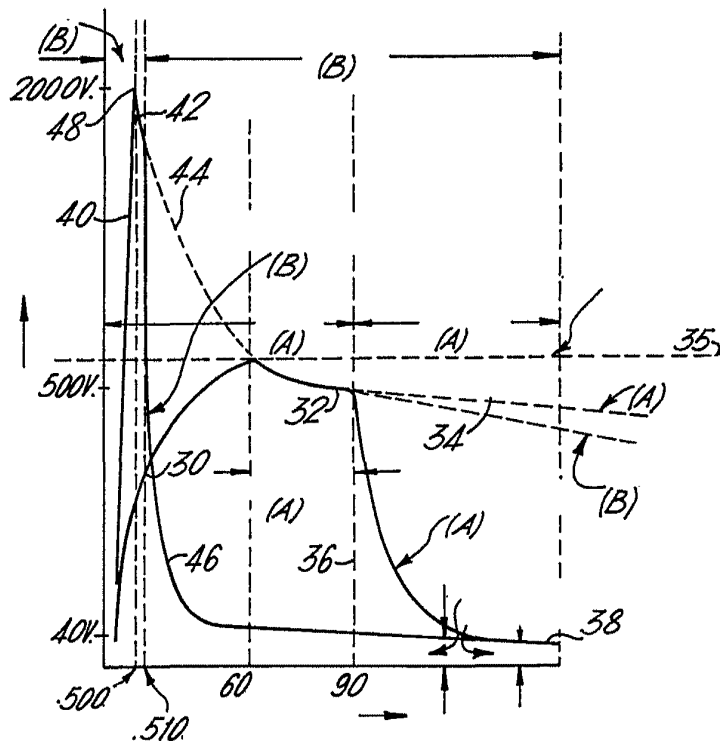
25

30



SCALA VARIABLE
16 DE octubre DE 1975
ALVARO VICENTE
D.E.

Fig. 5.



ESCALA VARIABLE
MADRID, 16 DE octubre DE 1975
BERNARDO UNGRÍA
P. E.