

Elektrophotographie

Von John W. Weigl^[*]

Elektrophotographie ist eine noch junge Disziplin. Obschon erste Versuche, die Photokonduktographie anzuwenden, auf die zwanziger Jahre zurückgehen, kam erst nach 1950 Leben in dieses Gebiet, als ein wachsender Bedarf an billigen Photokopien die Entwicklung einer neuen Technologie auf der Grundlage elektrostatischer Bildaufzeichnung stimulierte. Dieser Fortschrittsbericht gibt einen Überblick über die wichtigsten der heute bekannten elektrophotographischen Aufzeichnungsprozesse unter Hervorhebung der für den Chemiker interessanten Aspekte.

1. Einleitung

Für die Photographie braucht man einen Photoempfänger, der empfindlich genug ist, den flüchtigen Eindruck des durch eine Linse einfallenden Lichtes einzufangen. Optische Systeme arbeiten unrationell, Belichtungszeiten müssen kurz sein, Lichtquellen sind begrenzt in ihrer Lichtstärke. Der in der Bildebene verfügbare Photonenfluß ist weit geringer als er sein müßte, sollte jedes Quant ein Molekül eines Photoproduktes bilden. Daher ergibt sich die Notwendigkeit, das primäre („latente“) Bild zu verstärken. Dieser Prozeßschritt, genannt „Entwicklung“, kann chemischer oder elektrischer Natur sein. Während der Entwicklung muß freie Energie zur Verfügung gestellt werden, um das latente Bild in eine sichtbare Aufzeichnung mit hohem Kontrast umzuwandeln. Sehr erwünscht ist hierbei eine Schwelle, unterhalb der eine Belichtung unwirksam bleibt. Dies minimalisiert den Einfluß einer unbeabsichtigten Photo- oder Thermo-Vorbelichtung mit niedriger Intensität und verbessert die Lagerungsbeständigkeit des Materials.

Überlegen wir, wie groß die Verstärkung sein muß. Mit praktisch anwendbaren Lichtquellen liefern Projektionsoptiken bestenfalls ca. 10^{12} Photonen/cm² für den Photoempfänger in Belichtungszeiten von einer Sekunde oder weniger. Ungefähr 10^{17} lichtabsorbierende Moleküle/cm² benötigt man für die Erzeugung eines dichten schwarzen Bildes^[**]. Da bei primären photochemischen oder photophysikalischen Ereignissen höchstens ein Molekül eines Photoproduktes pro absorbierteres Photon entstehen kann, erfordert Photographie eine 10^5 -fache Bildverstärkung.

Es gibt eine Vielzahl von Aufzeichnungsprozessen ohne Verstärkung: Diazotypie, Photochromie, Farbbleichen, Verwendung von Photopolymeren und Photoresisten sowie von hochauflösenden „Printout“-Emulsionen auf der Basis anorganischer Salze. Diese Verfahren sind nützlich für die Photofabrikation von integrierten Schaltkreisen und für die KontaktDuplikierung von Transparentbildern, es mangelt ihnen aber an photographischer Empfindlichkeit, um bei brauch-

baren Belichtungszeiten in Projektionsanordnungen eingesetzt zu werden. Systeme solcher Art wurden schon vielfach beschrieben^[1] und werden im folgenden nicht diskutiert.

Bei der Photographie mit Silberhalogenid wird das Bild durch reduktive Fällung von schwarzen Silberfäden in denjenigen Mikrokristallen des Salzes entwickelt, die Schwellenbelichtung empfangen haben. In typischen Beispielen kann die Absorption von einigen Dutzend Photonen zur Keimbildung führen für die vollständige Umwandlung eines 1 μm großen Kristallites in Knäuel von schwarzem atomarem Silber. Ein Maß für die effektive Verstärkung ist das Verhältnis des pro Korn gebildeten Metalls zu der kleinsten Zahl von Photonen, die erforderlich sind, um das Korn entwickelbar zu machen. Da jeder Mikrokristall entweder vollständig oder gar nicht entwickelt wird, kann der Emulsionär durch Einstellen der mittleren Korngröße Auflösung gegen entwickelte Bilddichte (und damit gegen photographische Empfindlichkeit) einhandeln. Die auf diese Weise hergestellten Materialien reichen auf einer Skala von kolloidalen („Lippmann“-)Emulsionen mit Verstärkungsfaktoren von ca. 1000 bis zu relativ grobkörnigen Schichten mit einer 10^8 - bis 10^9 fachen Verstärkung bei entsprechend verminderter Bildauflösung^[2].

Alternativ hierzu kann das primäre Produkt der Photolyse geeignet sein, Keime für die reduktive Fällung von Silber- oder anderen Metall-Ionen aus einer Entwicklerlösung zu bilden. Dieses Verfahren – genannt „physikalische Entwicklung“ – ermöglicht es, das Material für die Herstellung des endgültigen Bildes durch den äußeren Entwickler einzubringen. Sowohl Silberhalogenide als auch PbI₂, TiO₂ und gewisse Diazoniumsalze liefern bei Belichtung geeignete Entwicklungskeime^[3]. In all diesen Fällen röhrt die für die Verstärkung notwendige freie Energie vom chemischen Potential des Entwicklersystems her. Über „chemische“ Photographie gibt es eine Fülle von Literatur, wir verweisen auf sie nur, um Bezugspunkte für den Gegenstand dieser Übersicht kenntlich zu machen.

Bei der Elektrophotographie ist die primäre Quantenausbeute im allgemeinen viel höher als der Wert von 1 %, welcher für die Silberhalogenide angegeben wird^[2]. Unter günstigen Bedingungen besteht eine Chance von 50–70 %, daß die Absorption eines Photons aktinischer Strahlung zur Bildung eines beweglichen elektronischen Ladungsträgers führt, der das primäre Aggregat der Bildinformation in allen elektrophotographischen Prozessen ist. Verschiebung solcher Ladungsträger in einem elektrischen Feld erzeugt ein „latentes“ Bild, das (sofort oder anschließend) entwickelt werden muß, um sichtbar zu werden. Die für Projektionsempfindlichkeit erforderliche Verstärkung wird durch eine „physikalische“ Entwicklung bewirkt, beispielsweise durch die Bewegung von großen farbigen

[*] Dr. J. W. Weigl
Joseph C. Wilson Center for Technology, Xerox Corporation
Webster, New York 14580 (USA)

[**] Zur Veranschaulichung stelle man sich ein schwarzes Bild vor, das aus einer Mischung von drei Farbstoffen mit maximalen (dekadischen) Extinktionskoeffizienten von $3 \cdot 10^4$ 1/mol · cm besteht, deren Absorptionsbanden sich gleichmäßig über das sichtbare Spektrum verteilen und die ein molekulares Volumen von (3.35 Å)³ besitzen. Solch eine Schicht würde einen mittleren linearen (dekadischen) Extinktionskoeffizienten von ca. $3 \cdot 10^4$ cm⁻¹ haben. Für eine Absorbanz von 2.0 (99 % Lichtabsorption) muß das Bild 0.67 μm dick sein; es müssen also $1.2 \cdot 10^{17}$ Farbstoffmoleküle/cm² belichtet werden. Ein auf Farbstoffen basierendes „molekulares“ photochemisches Aufzeichnungssystem mit der Quantenausbeute Φ würde also mindestens $1.2 \cdot 10^{17} / \Phi$ Photonen/cm² erfordern (vgl. [56]).

Teilchen unter dem Einfluß relativ weniger Oberflächenladungen, durch eine Änderung der elektrostatischen Haftung, durch die elektrostatisch hervorgerufene Runzelung einer glatten thermoplastischen Schicht oder durch Elektroplattieren von Metallionen. Die für die Bildverstärkung erforderliche freie Energie wird in Form eines elektrostatischen Potentials geliefert, das üblicherweise vor der Belichtung an eine dielektrische Schicht oder während der Entwicklung an eine Vorspannungselektrode angelegt wird. Bei typischen xerographischen Photoempfängern genügt z. B. eine Ladungsdichte von 10^{12} Elektronen/cm², um eine dichte schwarze Schicht von 10-μm-Tonerteilchen anzuziehen (Absorbanz ≥ 1.5). Bei einer primären Quantenausbeute von 0.5 erfordert vollständige Belichtung $2 \cdot 10^{12}$ Photonen/cm², was eine effektive Verstärkung von rund 10^5 gegenüber dem vorher erwähnten „molekularen“ System bedeutet^[*].

Elektrophotographie ist eine noch junge Disziplin. Obschon erste Versuche, die Photokonduktographie anzuwenden, auf die zwanziger Jahre zurückgehen, kam erst nach 1950 Leben in dieses Gebiet, als ein wachsender Bedarf an billigen Photokopien die Entwicklung einer neuen Technologie auf der Grundlage elektrostatischer Bildaufzeichnung stimulierte^[13]. Für diese Anwendung brauchte man keine tragbaren Geräte – ein anscheinend unerreichbares Ziel bei elektrophotographischen Kameras, welche im allgemeinen externe elektrische Verbindungen sowie spezielle Beleuchtung benötigen. Statt mit der Silberphotographie bezüglich Kompaktheit, Photoempfindlichkeit oder Bildwiedergabe zu wetteifern, bot die Elektrophotographie komplementäre Vorteile: sofortiges Bereitstellen billiger Kopien von Text und Zeichnungen, Abdrucke mit hohem Kontrast auf unbeschichtetes (oder fast unbeschichtetes) Papier und eine Befreiung vom Handicap, photoempfindliches Material vor Gebrauch dunkel zu lagern.

Die Prinzipien und Anwendungen der Elektrophotographie wurden in mehreren Monographien^[5–12] und in zahlreichen Zeitschriftenartikeln beschrieben (z. B. ^[13–18])^[**]. In diesem Beitrag soll ein Überblick über die wichtigsten der heute bekannten elektrophotographischen Aufzeichnungsprozesse gegeben werden, unter Hervorhebung materialbezogener Aspekte, die von speziellem Interesse für den Chemiker sein dürften, und gelegentlichen Abschweifungen zu interessanten Erfindungen. Verzichtet wird auf eine Diskussion des sehr aktiven Gebietes der photoelektronischen Bildverarbeitung und -übertragung, des Empfangs, der Manipulation und Übertragung graphischer Information durch elektronische anstelle optischer Mittel^[19].

1.1. Überblick über elektrophotographische Verfahren

Das photoempfindliche Material ist ausnahmslos ein photoleitender Isolator. Die Belichtung wird benutzt, um in einer Abbildungsanordnung eine Konzentration von beweglichen elektronischen Ladungsträgern zu erzeugen, die deren thermi-

[*] Zu Abschätzungen der elektrophotographischen Verstärkung und Diskussionen der Einflüsse von Fluktuationen der Empfindlichkeit, Körnigkeit und anderen Quellen von „Rauschen“ auf die Bildqualität vgl. [4, 179].

[**] Der Autor ist verzweifelt an einem Versuch, genügend Hinweise auf Originalarbeiten zu geben. Er mußte sich auf eine Auswahl der wichtigsten beschränken. Schafferts monumentales Buch [6] zitiert mehr als 4000 Patente und 1000 Zeitschriftenartikel und bleibt dennoch weit hinter Vollständigkeit zurück! Weitergehende Information möge der Leser den angeführten Monographien und neueren Publikationen – besonders in Photogr. Sci. Eng. und in Jpn. J. Electrophotogr. – entnehmen.

sche Population weit übertrifft. Extern angewandte elektrische freie Energie dient dazu, das latente Photoleitfähigkeitsmuster in ein sichtbares Bild zu verwandeln. Obwohl Verfahren und Anordnungen beträchtlich variieren, können sie einfach wie folgt klassifiziert werden:

Elektrostatische Aufzeichnungsprozesse unter Verwendung äußerer Entwicklung

Belichtung einer aufgeladenen photoleitfähigen dielektrischen Schicht erzeugt ein elektrisches Feldmuster, welches durch Bewegung und selektiven Einfang farbiger Teilchen sichtbar gemacht werden kann. Zu den bekannten Beispielen gehören die direkte und die Übertragungs-Xerographie, Aufzeichnung durch Übertragung elektrostatischer Ladungen und Verfahren mit „persistenter innerer Polarisation“. Eine verwandte Erscheinung ist das Zustandekommen elektrostatischer Bilder durch die Modulation eines Ionenflusses durch ein mit Photoleiter beschichtetes Gitter.

Photoplastische Aufzeichnung

Belichtung eines unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes stehenden thermoplastischen Materials erzeugt ein Ladungsmuster, das durch elektrostatische Oberflächendeformationen entwickelt wird, die ein Lichtstrebibild hervorrufen. Zu den Varianten dieses Prozesses gehören „Frost“-Verfahren und xerographisch-thermoplastische Holographie.

Photo-aktive Pigment-Elektrographie (PAPE)

Belichtung von „elektrisch photoempfindlichen“ Partikeln unter Hochfeldbedingungen ändert deren Ladungs/Masse-Verhältnis – und in vielen Fällen ihre Polarität – hinreichend stark, um eine bildweise Wanderung der belichteten Teilchen durch eine dielektrische Flüssigkeit oder durch eine weichgemachte thermoplastische Matrix zu bewirken. Beispiele hierfür sind die Photoelektrophorese und die bildmäßige Teilchenmigration. Die Aufzeichnung durch photoelektrisch gesteuerte Adhäsion („Manifold“) ist eng damit verwandt.

Photokonduktographie

Belichtung einer Schicht mit persistenter Photoleitfähigkeit erzeugt ein Bildmuster von leitfähigen Flächen, welches dazu dienen kann, das elektrische Niederschlagen von Ionen, Kolloiden oder leitfähigen „Toner“-Teilchen zu steuern, um sichtbare Bilder herzustellen.

2. Übertragungsxerographie

Im Jahre 1938 demonstrierte Carlson die grundlegenden Prinzipien eines neuen Aufzeichnungsverfahrens, das für die Herstellung billiger Kopien von Bürodokumenten bestimmt war^[13, 20]. Sein Konzept sah vor, durch bildmäßige Beleuchtung auf einem großflächigen Photoleiter ein Ladungsmuster zu erzeugen, dieses mit entgegengesetzt geladenem Tonerpulver zu entwickeln und schließlich das Pulverbild auf ein Empfängerblatt, vorzugsweise Papier, zu übertragen und zu fixieren. Dieses Verfahren und seine Varianten erhielten schließlich den Namen „Xerographie“^[*]. In den beinahe 40 Jahren seit

[*] Griechisch: „trockenes Schreiben“ [20].

Carlsons ersten erfolgreichen Experimenten hat sich die Xerographie zu einer ausgereiften Technologie entwickelt. Selenlegierungen, anorganische Photoleiter und organische Polymerbeschichtungen haben Carlsons Schwefel- und Anthracen-Schichten abgelöst; sie weisen eine wesentlich höhere Photoempfindlichkeit und Stabilität auf und sprechen in einem weiteren Spektralbereich an. Thermoplastische „Toner“ mit Kohlenstoffpigmenten und verfeinerte Entwicklermischungen werden anstelle von Lykopodiumpollen verwendet. Methoden zur Flüssigentwicklung sind eingeführt worden. Es gibt ausgefeilte automatische Kopierer, Duplizierer und Printer. Dennoch – die grundlegenden Prinzipien haben mit bemerkenswert geringen Änderungen überdauert^[5, 6].

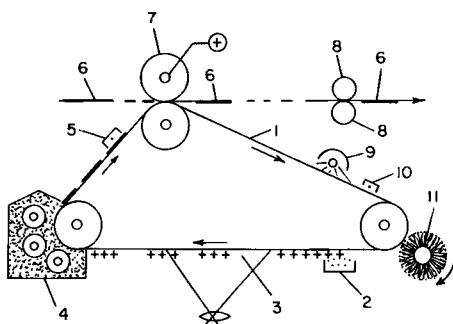


Abb. 1. Xerographische Verfahrensschritte – erläutert an einem Dupliziergerät, das auf der Grundlage eines mit Photoleiter beschichteten Riemens (1) arbeitet. Eine gleichförmige Aufladung, deren Quelle ein Scorotron (2) ist, wird durch Blitzbelichtung in ein latentes Bild umgewandelt (3). Geladenes „Toner“-Pulver, aufgetragen durch Bürsten (4), entwickelt das Bild, wird von einem Corotron (5) entladen und dann auf Papierblätter (6) mit einem elektrisch vorgespannten Walzenpaar (7) übertragen und schließlich mittels geheizter Andruckwalzen (8) mit dem Papier verschmolzen. Auf dem Photoleiter verbliebene Ladung wird durch gleichförmige Belichtung (9) und Wechselspannung-Coronabeladung (10) entfernt, Tonerreste werden abgebürstet (11). Innerhalb von 3 bis 5 s ist derselbe Abschnitt des Photoempfängers bereit für einen neuen Zyklus. Dupliziergeräte wie dieses können 1 bis 2 Kopien pro Sekunde auswerfen.

Die zur konventionellen („Übertragungs“-)Xerographie gehörenden Verfahrensschritte sind in Abbildung 1 skizziert. Das durch Licht bildmäßig modulierte Ladungsmuster auf der Oberfläche einer photoleitenden isolierenden Schicht wird durch Anziehung oder Abstoßung geladener thermoplastischer Tonerteilchen entwickelt. Auf diese Weise können positive oder negative Bilder erzeugt werden. Das Tonerbild wird auf Papier oder Film übertragen und fixiert. Der Photoempfänger wird gleichförmig belichtet und entgegengesetzt geladen, um Restladungen zu entfernen, und schließlich gereinigt und wiederverwendet.

2.1. Entstehung des elektrostatischen latenten Bildes

Corona-Entladungsgeräte – Hochspannungs-, „Corotron“-Drähte mit stabilisierenden Abschirmungen, wahlweise mit „Scorotron“-Steuergittern – haben sich für das Ausbringen einer stabilen gleichförmigen Ladungsschicht auf großflächige Photoleiter am besten bewährt (Abb. 2)^[21]. Gasionen, wie hydratisierte Protonen und CO_3^- , werden dabei zur Oberfläche des Dielektrikums transportiert^[22], wo sie einen relativ stabilen Sperrkontakt bilden; d. h. sie werden nicht sofort in das Innere injiziert und auf diese Weise entladen^[23]. Im Falle von ZnO -Bindemittel-Schichten nimmt man an, daß die Ladungsschicht adsorbierte O_2^- -Ionen enthält^[24], in anderen Fällen ist die Natur der Ladungsschicht weniger gut bekannt.

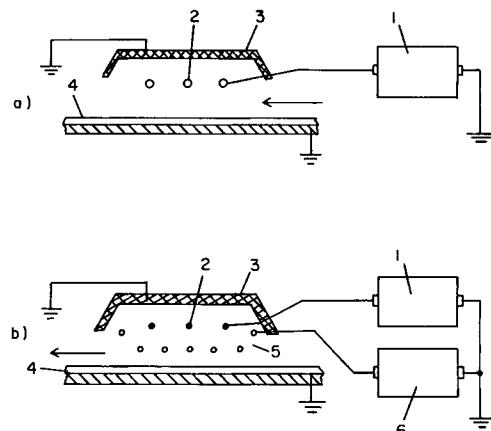


Abb. 2. Zwei gebräuchliche Corona-Aufladevorrichtungen. – a) Dreidraht-Corotron, verbunden mit einer Hochspannungsquelle von 6 bis 7 kV (1); es besteht aus drei Wolframdrähten mit 75 µm Durchmesser (2) und einem geerdeten Schutzschild (3). Der Photoleiter (4) wird unter dem Corotron vorbeigeführt. – b) Scorotron mit drei emittierenden Drähten auf einem Potential von 6 bis 7 kV (2) und einem aus sieben Drähten bestehenden Steuergitter (5), das mit einer Quelle niedrigerer Spannung (6) verbunden ist, und dessen Einstellung das Aufladepotential der Photoleiteroberfläche (4) bestimmt. Nach [6], S. 234.

Die zuverlässige Kontaktaufladung von großen Flächen hat sich als schwierig erwiesen – teils wegen der Rauigkeit sowie chemischen Unregelmäßigkeiten der Oberflächen und teils, weil zu diesem Prozeß ein Luftdurchschlag gehört und er deshalb ziemlich empfindlich auf Fluktuationen der umgebenden Feuchtigkeit reagiert. Eine etwas erfolgreichere Alternative ist die Induktionsaufladung. Sie beruht auf feldinduzierter Injektion von Ladungsträgern aus einem leitfähigen Substrat durch den Photoleiter hindurch mit nachfolgendem Einfang an der Oberfläche (Abb. 3)^[25].

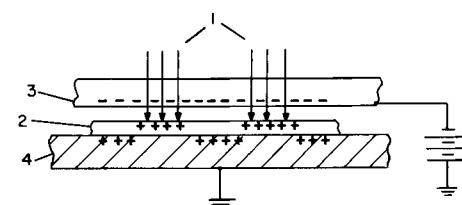


Abb. 3. Bildmäßige Induktionsaufladung. Bild-Belichtung (1) eines Photoleiters (2) in einem äußeren Feld, das mittels einer transparenten Elektrode (3) angelegt wird, führt zur Bildung eines latenten Bildes in einem einzigen Schritt. Bewegliche Ladung wird aus der Basiselektrode (4) injiziert. Stattdessen kann auch eine Rückseitenbelichtung angewendet werden. Nach [21c].

Ein dielektrischer Überzug kann als Schutz für die Photoleiteroberfläche aufgebracht werden und zugleich als separate Ladungsspeicherschicht dienen. Abbildung 4 zeigt eines von mehreren eng verwandten photodielektrischen Verfahren, bei dem eine bildmäßige Photoentladung des Photoleiters über eine dielektrische Schicht der genannten Art hinweg ein entwickelbares latentes Bild einzuprägen vermag. Die Reihenfolge von Ladungs- und Belichtungsschritten kann ohne weiteres vertauscht werden, um entweder positive oder negative Bilder des Originals herzustellen. Übertragung, Fixierung und Reinigungsschritte sind ähnlich denen bei anderen Formen der Xerographie^[26–31].

Sowohl bei nackten als auch bei beschichteten Photoleitern erzeugt die Belichtung ein latentes Bild, das aus einem Muster

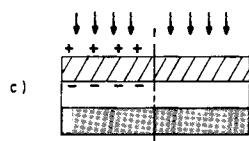
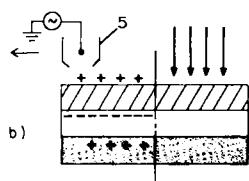
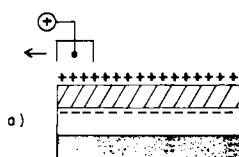


Abb. 4. Ein typischer „photo-dielektrischer“ Prozeß. a) Ladung wird durch ein konventionelles Corotron (1) auf ein Dielektrikum (2) niedergeschlagen, während Gegenladung in den Photoleiter (3) aus dem Substrat (4) injiziert wird. b) Bild-Belichtung (Pfeile) wird durch ein transparentes, geerdetes Wechselspannungscorotron (5) aufgebracht, um eine Äquipotentialoberfläche zu erzeugen, deren Ladungsdichte bildmäßig variiert. c) Gleichförmige Belichtung erzeugt ein stabiles, entwickelbares Bild mit variablem Potential. Nach [29] (vgl. auch [27]).

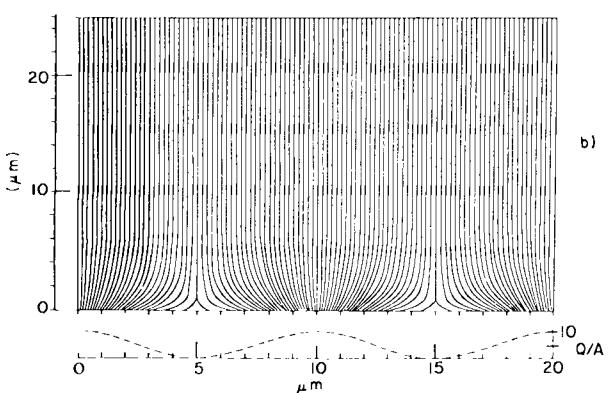
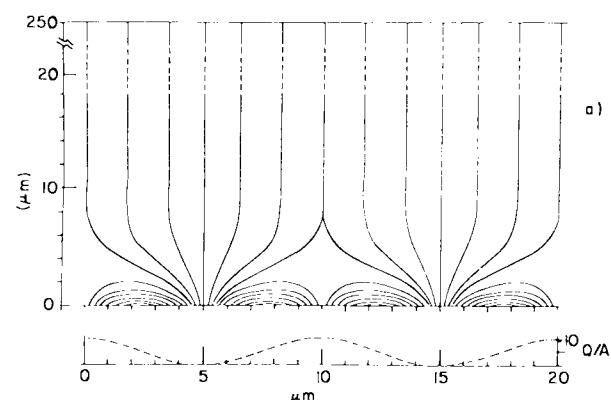


Abb. 5. Einfluß des Elektrodenabstands auf das elektrische Feld über einer $25 \mu\text{m}$ dicken Selenplatte mit sinusförmigem Ladungsmuster (Q/A in Einheiten von $10^{-4} \text{ C}/\text{m}^2$, $V_{\max} = 500 \text{ V}$). Befindet sich die Elektrode in der relativ weiten Entfernung von $250 \mu\text{m}$ (a), so überwiegen die Randfelder; wenn sich die Elektrode auf $25 \mu\text{m}$ (b) nähert, sind die Feldlinien praktisch geradlinig und gleichmäßig verteilt. Nach [32].

von Oberflächenladungen besteht. Die Feldlinien verlaufen von dieser Oberfläche zur Gegenladung, die in der Basiselektrode induziert oder, bei beschichteten Photoleitern, an der Grenzfläche zwischen dielektrischer und photoleitender Schicht gefangen wird.

Wie Abbildung 5a zeigt, verlaufen in den geladenen Gebieten die Feldlinien ausschließlich durch das Innere des Dielektrikums. Äußere Felder erscheinen lediglich in Form von Randfeldern rings um die geladenen Flächen. Wie Schaffert^[32] und Neugebauer^[33] fanden, haben solche Randfelder nach außen eine Reichweite, die vergleichbar ist mit der Dicke der obersten dielektrischen Schicht, sei dies nun der Photoleiter selbst oder seine Überschichtung. Enge Annäherung einer geerdeten Gegenelektrode zieht die Feldlinien nach außen, und zwar proportional zum Verhältnis der Kapazitäten des Dielektrikums und des Luftpaltes (Abb. 5b). Geladene Teilchen, die in diesen Raum eingeführt werden, können nun in das Flächeninnere oder auch an die Ränder von Bildern gezogen werden und bewirken auf diese Weise eine „Flächen“-Entwicklung.

2.2. Xerographische Entwicklung

In der Xerographie wird das latente Bild durch die Anziehung von entgegengesetzt geladenen Tonerteilchen längs elektrischer Feldlinien entwickelt. Ein Entwicklungssystem muß enthalten:

Einrichtungen für die Handhabung und Einführung der Teilchen in den Entwicklungsbereich,
reproduzierbare Mittel für die Aufladung der Tonerteilchen,
Regelung der Entwicklungsfeldkonfiguration^[34, 35].

Kontaktaufladung ist das allgemein übliche Verfahren, die gewünschte Ladung auf das dielektrische Tonerpulver zu bringen. Praktisch werden die Teilchen z. B. durch Metalldüsen geschickt, die unter Hochspannung stehen, wobei ein geladenes Aerosol entsteht. Die Pulverwolke wird zwischen Photocenter und Entwicklungselektrode eingeführt. Da die einzelnen Tonerteilchen bei der Annäherung an das latente Bild nicht genügend Kapazität besitzen, um das Feld zu stören, folgen sie einfach den existierenden Feldlinien und schlagen sich entsprechend ihrer Polarität an den inneren oder äußeren Rändern von geladenen Flächen nieder. Zentrale Teile des Bildes haben kein äußeres Feld und bleiben unentwickelt (Abb. 6). Die resultierende Kantenverstärkung ist besonders nützlich für die Verschärfung der Wahrnehmung von geringen Dichteunterschieden bei der Xerographie von Weichgeweben^[36, 37].

Pulverwölken erwiesen sich als schwerfällig für den Gebrauch beim Photokopieren. Um 1945 erfand Wise^[38] die „Kaskadenentwicklung“, eine Methode, triboelektrisch geladene Toner auf die Photoempfängeroberfläche aufzubringen (Abb. 7). Tonerpulver wird mit relativ massiven „Träger“-Teilchen von der 50- bis 100fachen Menge seines Gewichtes gemischt, welche die gewünschten triboelektrischen Eigenschaften haben, und diese Mischung wird über das latente Bild geschüttet. Während eine solche Entwicklungsmasse über den Photoempfänger gleitet und springt, werden Tonerteilchen losgeschlagen und verteilen sich zwischen den Trägerperlen und den geladenen Flächen des Photoempfängers. Im üblichen Fall isolierender Träger ist die Kantenentwicklung vorherrschend, und geschlossene Flächen werden weitgehend unterdrückt. Dies führt zu befriedigenden Ergebnissen beim Kopieren

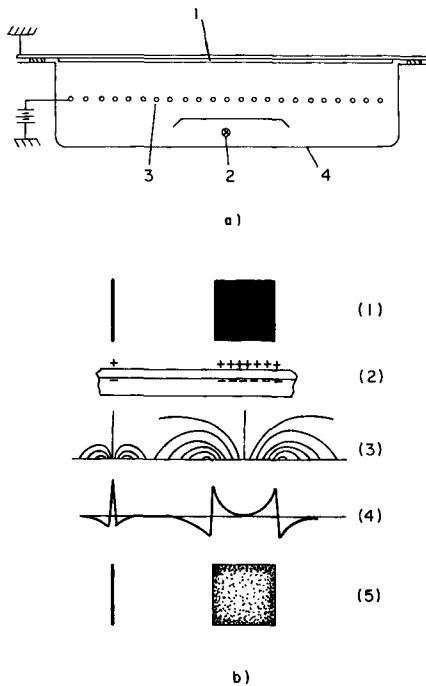


Abb. 6. „Kantenentwicklung“ von geschlossenen Flächen. – a) Schema der Pulverwolkenentwicklung: Selenplatte mit Oberfläche nach unten (1); Pulverwolkengenerator (2); offenes Drahtsteuergitter mit einer Spannung von 1500 V (3); Behälter, 10 cm tief (4). Nach [37]. – b) Das zu reproduzierende Original mit einer schwarzen Linie und einem geschlossenen schwarzen Quadrat (1); Ladungsmuster auf dem Photoleiter, das aus der Belichtung resultiert (2); Konfiguration des elektrostatischen Feldes (3), man beachte die starken Randfelder; Normalkomponente der elektrischen Feldstärke (4), man beachte die Kantenkomponenten; entwickeltes Bild (5), man beachte die Kantenverstärkung. Nach [35].

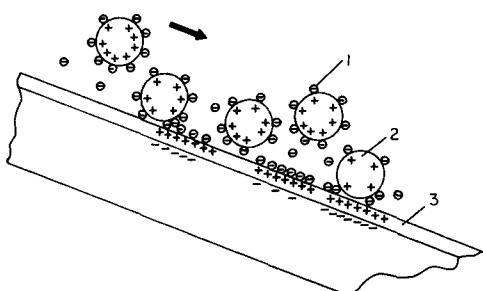


Abb. 7. Schema der Kaskadenentwicklung: 10 µm-Tonerteilchen (1); 500 µm-Trägerperlen (2); 50 µm dicker Photoleiter auf leitfähigem Substrat (3). Nach [35].

von Text und Strichzeichnungen, aber es stört die Halbtonwiedergabe bei Bildvorlagen. Die Größe der Trägerperlen – üblicherweise 100 bis 500 µm – macht es unmöglich, Entwicklungselektroden nahe genug heranzubringen, um die Feldlinien zu begradigen (vgl. Abb. 5). Die Kaskadenentwicklung von geschlossenen Flächen kann durch Aufrasterung des latenten Bildes etwas verbessert werden, wenn auch auf Kosten der Maximaldichte^[35, 39, 40].

Zu einer besseren Lösung des Problems kommt man durch Anheben der effektiven Dielektrizitätskonstante der Entwicklermischung, so daß diese als ihre eigene „Entwicklungselektrode“ wirken kann. Dies läßt sich durch die Verwendung von leitenden Trägerperlen erreichen. Eine sehr gute Möglichkeit der Handhabung solch eines Entwicklermaterials bot die „Magnetbürste“ von Young und Giaimo^[41] – im wesentlichen ein Magnet, der eine Mischung von feinem Toner mit groben magnetisierten Trägerperlen in Form einer weichbürstenarti-

gen Struktur trägt (Abb. 8). Die Trägerperlen sind im allgemeinen mit einer dünnen Polymerschicht überzogen, die dazu

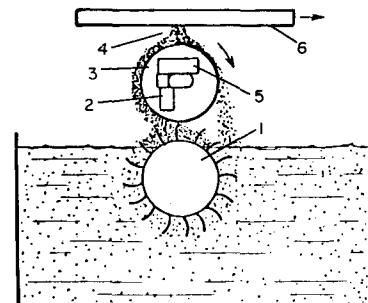


Abb. 8. Schema der Magnetbürstenentwicklung: Die Beschickungswalze (1) trägt den Entwickler zum Aufnahmemagneten (2); die Entwicklungswalze (3) fördert eine Hülle von Entwicklermischung in die Entwicklungszone (4), wo der Entwicklermagnet (5) eine aufgerichtete Bürstenstruktur erzeugt, welche die Photoleiteroberfläche (6) berührt. Nach [42a].

dient, dem Toner die gewünschte Reibungsladung zu geben und direkte Kurzschlüsse zwischen Entwicklermasse und Photoempfängeroberfläche zu verhindern. Die Bürstenelektrode kann vorgespannt werden, um eine unvollständige Photoempfängerentladung zu kompensieren oder den Kontrast zu verändern. Falls die richtige Wahl der triboelektrischen Eigenschaften getroffen und die Mischung gut bewegt wird, ist eine „Bürste“ imstande, Toner proportional zum Oberflächenpotential freizusetzen, sobald sie über ein elektrostatisches latentes Bild gezogen wird. Durch geeignete Einstellung der Leitfähigkeit der Entwicklermischung wird entweder der Kantenkontrast oder die Entwicklung geschlossener Flächen bevorzugt^[41, 42].

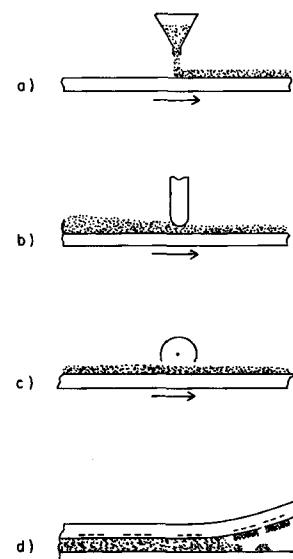


Abb. 9. Andruckentwicklung. – a) Der Toner wird auf eine Spenderfläche aufgetragen, b) mit einem Messer glattgestrichen, c) aufgeladen und d) ohne eine Scherungsbewegung schwach gegen den Photoleiter gepreßt. Der Toner wird so auf dem elektrostatischen Bild niedergeschlagen. Nach [43].

Die „Touchdown“- (oder „Impression“-)Entwicklung unterscheidet sich von den bisher erwähnten Methoden dadurch, daß die Tonerschicht auf einer weichen Geberoberfläche sanft

gegen die ladungstragende Photoempfängeroberfläche gedrückt wird^[34a, 43]. Der „Geber“ kann ein leitfähiger bürstenartiger Stoff oder eine elastomere Schicht sein. Die Toner schicht wird im allgemeinen vorgeladen, um das Pulver an Ort und Stelle zu halten, bis es die Entwicklungszone erreicht (Abb. 9c). Der enge Abstand zwischen Geber und Photoempfänger kann genutzt werden, um eine gute Flächendeckung für Xerographie von Bildvorlagen zu erreichen. Der Kontrast läßt sich durch eine Vorspannung der Entwicklungselektrode steuern. Da hier der Toner auf absolute Oberflächenpotentiale anspricht – nicht auf Potentialdifferenzen benachbarter Flächen wie bei der Pulverwolken- und Kaskadenentwicklung – verlangt diese Methode eine besonders enge Regelung des Photoempfänger-Aufladungsniveaus und der Photoentladung, und es muß Vorsorge getroffen werden, um Untergrundentwicklung zu vermeiden. Bei einer interessanten Variante des „Touchdown“-Verfahrens (vorgeschlagen von J. C. Wilson) wird leitfähiger Toner durch Induktion von der Entwicklungselektrode aufgeladen und erfordert dann nur eine Einkomponenten-Magnetbürste^[44, 45].

2.3. Andere Verfahrensschritte bei der Übertragungs-Xerographie

Das Tonerbild wird auf Papier übertragen – im allgemeinen mit Unterstützung eines von außen angelegten Vorspannungsfeldes (Abb. 10)^[55]. Der Untergrund im endgültigen Bild kann durch „selektive Übertragung“ beträchtlich vermindert werden, d. h. durch Verwendung einer Coronaentladung zur Unterdrückung der Übertragung der letzten Tonerschicht auf dem Photoempfänger. Ein unerwünschter Nebeneffekt der elektrostatisch unterstützten Übertragung ist eine geringe laterale Versetzung des Pigmentes in den Randfeldern bei der

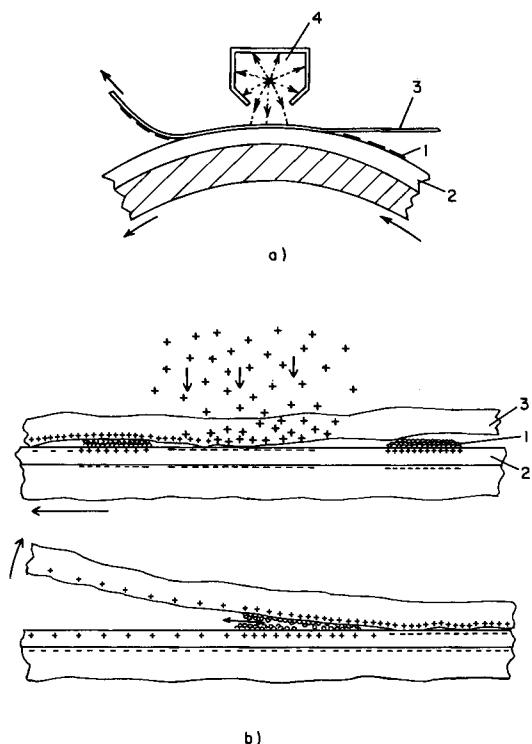


Abb. 10. a) Elektrostatische Übertragung von negativ geladenem Toner (1) vom Photoleiter (2) auf Papier (3) unter Verwendung eines Corotrons (4) als Quelle entgegengesetzter Ladung. – b) Detaillierte Schnittansicht bei 50facher Vergrößerung. Nach [55].

Loslösung des Papiers vom Empfänger. Dies begrenzt die Auflösung im fertigen Bild auf ungefähr 40 bis 100 mm^{-1} , je nach Teilchengröße des Toners^[55, 107]. Adhäsive Übertragung, wie sie ursprünglich von Carlson angewendet wurde, ist an sich einer viel höheren Auflösung fähig, hat aber den Nachteil, speziell beschichtete Papiere zu erfordern.

Der thermoplastische Toner kann auf dem Papier durch Strahlungshitze fixiert werden oder durch Kontakt mit einer erhitzten Walze, die eine abweisende Oberfläche aus Fluorcarbon- oder Siliconelastomer hat^[57]. Fixierung mit Lösungsmitteldampf ist eine andere Möglichkeit, die für spezielle Anwendungen mit geringer Kopienzahl genutzt wurde, besonders für Xeroradiographie und Farbkopieren^[58]. Die Restladung auf dem Photoempfänger lässt sich durch eine gleichförmige Belichtung entfernen; die letzten Reste von Toner werden mit einer Wechselspannungscorona neutralisiert und schließlich mechanisch – von Bürsten, Geweben, Wischerblättern oder Saugdüsen – abgetragen^[59].

2.4. Flüssigentwicklung

Drei Flüssigentwicklungsverfahren sind bekannt. Das wichtigste beruht auf einer elektrophoretischen Teilchenwanderung – ein Prozeß, der unabhängig von Metcalfe und Wright sowie von Mayer entdeckt wurde. Pigmentteilchen (Größenordnung μm) werden in einer dielektrischen Flüssigkeit wie z. B. hochgereinigtes Kerosin dispergiert und aufgeladen durch eine selektive Adsorption von ionischen Spezies und Polymeren, welche als „Ladungskontrollagentien“ fungieren; außerdem können Klebstoffe zugesetzt werden. Diese Dispersion wird an den belichteten Photoempfänger herangebracht, dabei werden Pigmentteilchen elektrophoretisch auf dem latenten Bild niedergeschlagen (Abb. 11). Entwicklungswalzen und andere Elektroden – oder leitfähige Additive – können eingesetzt werden, um eine Deckung geschlossener Flächen zu erreichen. Da diese Methode sehr feine Teilchen verwendet, die sehr nahe an das latente Bild herankommen, bietet die elektrophoretische Entwicklung eine außerordentlich hohe Bildauflösung (800 mm^{-1}). Man braucht dazu relativ einfache Geräte, und Wärmefixierung kann umgangen werden. Zu den Nachteilen gehören begrenzte Entwicklerstabilität und unerwünschtes Heraustragen von anhängender Flüssigkeit auf Photoempfänger und Bildträger^[46–48].

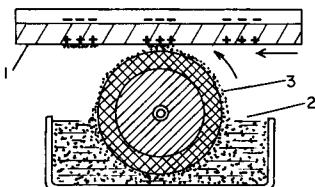


Abb. 11. Entwicklung eines latenten Bildes auf einem Photoleiter (1) unter Verwendung von elektrophoretischem Flüssigentwickler (2) und einer Antragwalze (3). Nach [6], S. 134.

Eine Flüssigversion der Induktions-Andruckentwicklung, die das Problem des Heraustragens von Flüssigkeit vermeidet, wurde von Gundlach^[49] beschrieben. Leitfähige Tinte wird aus den Vertiefungen eines fein strukturierten leitfähigen Applikators (beispielsweise einer Tiefdruckwalze) entsprechend dem äußeren Feld des Latentbildmusters herausgesaugt auf den Photoempfänger. Die Auflösung ist begrenzt durch die

Strukturierung des Applikators. Als dritte Möglichkeit haben *Gesierich, Cassiers, Marx* et al. die Entwicklung durch „selektive Benetzung“ vorgeschlagen: Flüssiger Entwickler wird gleichförmig an einen Photoempfänger mit niedriger Oberflächenenergie angetragen und selektiv nur auf den geladenen Flächen zurückgehalten. Der Effekt kann als eine elektrostatische Verstärkung der effektiven Oberflächenenergie des Photoempfängers verstanden werden^[50–53]. Problematisch bei diesem Prozeß, wie auch bei anderen Flüssigentwicklungsverfahren, sind unvollständige Übertragung und Reinigung. Daher hat die Flüssigentwicklung von wenigen Ausnahmen abgesehen^[54] vorwiegend bei der direkten Elektrophotographie Anwendung gefunden.

2.5. Photoempfänger für die Übertragungs-Xerographie

Ein typischer Photoempfänger besteht aus drei Schichten (Abb. 12): einer Basiselektrode, einer dünnen dielektrischen Sperrsicht, dem Photoleiter selbst.

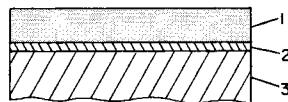


Abb. 12. Querschnitt durch einen typischen xerographischen Photoempfänger: Photoleitfähige Schicht (1), Injektionsbarriere (2), Basiselektrode (3).

Die Dunkelrelaxationszeit des Photoempfängers muß lang sein im Vergleich zu der Zeit zwischen Aufladung und Entwicklung – im allgemeinen 0.3 bis 10 s, je nach Anwendung. Bewegliche Ladungsträger dürfen anfänglich nicht vorhanden sein oder müssen während des Ladeschrittes abgesaugt werden. Eine dünne Sperrsicht dient dazu, die Injektion aus der Basiselektrode zu minimalisieren; hierfür werden im allgemeinen Metalloxide, Sulfide und organische Polymere verwendet^[60]. Die Oberflächenladung – von der man annimmt, daß sie generell in der Form von adsorbierten Corona-Ionen vorliegt – kann stabilisiert werden durch eine Oberflächenschicht aus Elektronendonoren oder -acceptoren für positive bzw. negative Ladung, welche als tiefe Fallen wirken^[*]. Untersuchungen an ZnO-Oberflächen haben Einsichten in die beteiligten Energieniveaus ergeben^[24, 63]; ergänzende Forschung auf diesem Gebiet wäre hochwillkommen.

Die optimale Dicke der Photoleiterschicht wird bestimmt durch das Potential, das für die Entwicklung erforderlich ist – üblicherweise 300 bis 800 V. Da xerographische Photoleiter grundsätzlich kapazitive Vorrichtungen sind und da jedes absorbierte Photon höchstens ein Leitungselektron erzeugen kann, ist der durch die Belichtung erzeugte Spannungskontrast im Prinzip proportional zur dielektrischen Dicke. Allerdings wird der Transport von Ladungsträgern ineffizient, wenn die Dicke über die mittlere Einfangreichweite der Ladungsträger wächst. In der Praxis scheint der beste Kompromiß zwischen 15 und 25 µm für organische Schichten und solche mit Bindemittel (Dielektrizitätskonstante 3 bis 5) zu liegen und zwischen 30 und 100 µm für Selen und seine Legierungen (Dielektrizitätskonstante 6.6)^[61].

[*] Einer von *Carlsons* Schlüsselbeiträgen war seine Entdeckung, daß die Coronladung nicht sofort in die xerographischen Photoleiter injiziert wird; daher sind diese stabil gegen eine vorzeitige Dunkelentladung [21a].

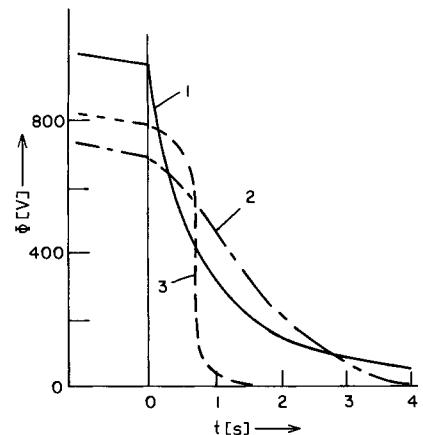


Abb. 13. Photoinduzierte Entladungseigenschaften von typischen Photoleitern (die gleichbleibende Belichtung beginnt bei der Zeit $t=0$): 1: Homogene Photoleiter wie Selen [62a] oder PVK-TNF-Charge-Transfer-Komplex [73c]; 2: Negativ geladene ZnO-Bindemittel-Elektrofaxschicht [62b]; 3: Phthalocyanin-Bindemittel-Platte mit einer Induktionsperiode, der ein steiler Entladungsabfall folgt [66a].

Dunkel- und photoinduzierte Entladungscharakteristiken („PIDC“) typischer xerographischer Photoempfänger sind in Abbildung 13 wiedergegeben. Um eine hohe Photoempfindlichkeit zu haben, muß der Photoleiter zu einer wirksamen Lichtabsorption im gewünschten Spektralbereich, einer Trennung der photoerzeugten Elektron-Loch-Paare im angelegten Feld sowie vollständigem Transport der beweglichen Ladungsträger durch die Schicht befähigt sein. Die meisten Photoleitermaterialien zeigen gute Transporteigenschaften entweder für Elektronen oder für Löcher; daraus folgt, daß die Strahlung stark absorbiert werden sollte (Extinktionskoeffizienten 10^4 bis $10^5/\text{cm}$), und bei Vorderseitenbeleuchtung sollten Photoleiter mit Elektronenbeweglichkeit negativ und solche mit Löcherbeweglichkeit positiv geladen werden. Da die geforderten Reaktionszeiten in der Größenordnung von 0.1 bis 10 s liegen, sind xerographische Photoleiter im wesentlichen Gleichspannungsvorrichtungen, und Driftbeweglichkeiten in der Größenordnung 10^{-6} bis $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ reichen aus^[*].

Ein Gebot der Stabilität bei der Wiederverwendung ist, daß der Photoempfänger kurz nach Gebrauch vollständig in seinen ursprünglichen Zustand zurückgebracht wird; im allgemeinen gelingt dies durch optische Freisetzung und Neutralisierung der eingefangenen Ladungsträger mittels einer Wechselspannungscorona. Zusätzlich ist die Oberfläche von elektrisch aktiven Verunreinigungen zu säubern, und es müssen Oberflächenabrieb, Filmbildung sowie mechanische Fehler minimiert werden. Da xerographische Photoempfänger üblicherweise zwischen 10^4 - und 10^6 mal wiederverwendet werden, ergeben sich daraus hohe Anforderungen an die Reproduzierbarkeit des Materials und an den Wirkungsgrad der Lösch- und Reinigungsschritte.

Glassartiges Selen, ein amorphes Gemisch aus achtgliedrigen Ringen und kettenförmigen Polymeren, hergestellt durch Aufdampfen im Vakuum, dient seit langem als Basis der meistverwendeten Photoempfänger. Tellur kann zugesetzt werden, um die Rotempfindlichkeit zu erweitern, Arsenlegierungen verbessern

[*] Die meisten xerographischen Photoleiter zeigen Transporteigenschaften mit nichtlinearer Feldabhängigkeit; daher muß der Ausdruck „Beweglichkeit“ mit Vorsicht gebraucht und auf die maßgebende Feldstärke bezogen werden [61, 74, 75, 83].

sern die Photoempfindlichkeit und die Stabilität gegen Kristallisation^[64].

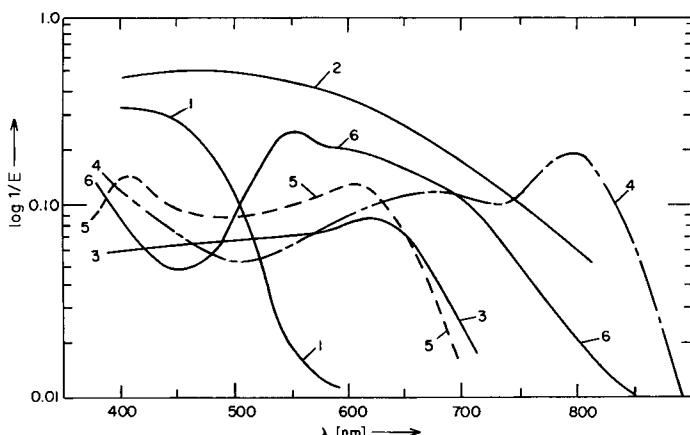


Abb. 14. Relative spektrale Verteilungscharakteristik typischer xerographischer Photoempfänger. Die Photoempfindlichkeit ($1/E$) wird näherungsweise in cm^2/erg gemessen. 1: Selen (nach [64e]); 2: As_2Se_3 (nach [62c]); 3: PVK·TNF; 1:1-Komplex von Polyvinylcarbazol mit Trinitrofluoren (nach [73c]); 4: Phthalocyanin-Bindemittel-Photoempfänger (nach [66a]); 5: ZnO-Bindemittel-Beschichtung, farbstoffsensibilisiert mit Bromphenolblau (nach [62d]); 6: CdS-Bindemittel-Beschichtung (nach [65a]).

Auch Dispersionen von photoleitfähigen Pigmenten wie Cadmiumsulfid, Zinkoxid oder Phthalocyanin in dielektrischen Bindemitteln sind brauchbar, vorausgesetzt, die Ladungsdichte des Pigmentes reicht aus, den Ladungsträgertransport über die dünnen dielektrischen Sperrsichten zwischen benachbarten Teilchen sicherzustellen^[65, 66]. Die Grenzfläche Teilchen-Bindemittel kann mit sensibilisierenden Farbstoffen, Elektronenacceptoren oder „Supersensibilisatoren“ zur Verstärkung der Photoempfindlichkeit, der Ladungsannahmefähigkeit und anderer wünschenswerter Eigenschaften „dotiert“ werden^[67, 68].

Organische Photoleiter sind für den Chemiker von besonderem Interesse, weil ihr Verhalten die Lücke zwischen Photochemie und Festkörperphysik überbrückt. Carlson^[69] verwendete für einige seiner ersten Experimente Anthracen. Seither haben sich viele Typen von mehrkernigen aromatischen und heterocyclischen Verbindungen als nützlich erwiesen, und zwar sowohl in Bindemitteldispersionen als auch als homogene Polymere wie Polyvinylcarbazol^[70, 71]. Obwohl die Eigenempfindlichkeit der meisten dieser Materialien im Ultravioletten liegt, kann ihr Empfindlichkeitsbereich durch Zusatz von sensibilisierenden Farbstoffen^[67d, 72] und Pigmenten^[66e] ins Sichtbare ausgedehnt werden oder durch die Bildung von Donor-Acceptor-Komplexen mit photoaktiven Charge-Transfer-Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich^[71, 73]. Die Ladungsträgererzeugung in diesen Materialien ist stark feldabhängig: Im allgemeinen ist die Quantenausbeute proportional zum Quadrat der Feldstärke^[74, 75]. Die Photoerzeugung von Ladungsträgern scheint analog zu sein zur Oxidations/Reduktions-Chemie lichtangeregter Zustände derselben organischen Moleküle in anderen Medien: Der Singulett-Singulett-Anregung folgt eine Elektronenübertragung zu einem nahen Platz in der Matrix – d. h., es findet eine „Redox“-Reaktion zwischen benachbarten Molekülen statt. Es wurde gefunden, daß Charge-Transfer-Komplexbildung sowohl die Quantenausbeute vergrößert als auch den spektralen Bereich ausdehnt – vermutlich durch die Erleichterung der anfänglichen Trennung von

photoerzeugten Elektron-Loch-Paaren, so daß eine prompte („Paar“-)Rekombination unterdrückt wird durch Lokalisierung der Ladungsträger an benachbarten D^+ - und A^- -Plätzen^[73]. Hier können die nur schwach separierten Ladungsträger in einem angeregten Zustand verharren (ähnlich dem Popescu eingefangen „Charge-Transfer-Exciton“), bis die thermisch aktivierte Diffusion, unterstützt durch das bei der Xerographie verwendete starke äußere Feld, die beweglicheren Ladungsträger von den Erzeugungsplätzen zu entfernen vermag^[76].

Das langsame, feldunterstützte Driften der elektronischen Ladungsträger, das auf ihre Trennung folgt^[82], kann im molekularen Bild als Wanderung von ionischen Radikalzuständen durch die Matrix angesehen werden^[*]. Für solch einen Prozeß genügt eine lokale Orbitalüberlappung zwischen nächsten Nachbarn, eine Fernordnung wie im Kristall ist nicht erforderlich. Der Ladungsträgertransport kann so analog zur konzentrationsabhängigen Spinwanderung beispielsweise zwischen Anthracenid-Ionen durch neutrales Anthracen in Benzollösung^[77] behandelt werden. Unter diesem Gesichtspunkt ist Ladungsträgertransport ein rein molekularer Prozeß – einer der weder ferngeordnete Strukturen noch kooperative Effekte benötigt, wie sie etwa für Bandmodell-Photoleiter als wesentlich angesehen werden. Die Einflüsse von Kristallinität sowie Polymerentaktivität sind beschränkt auf die Verbesserung der Orbitalüberlappung. Elektronendonoren wie Carbazol, aromatische Amine und Kohlenwasserstoffe transportieren zwar Löcher, aber (im allgemeinen) keine Elektronen; umgekehrt wird in starken Elektronenacceptoren wie Trinitrofluoren ein guter Elektronentransport beobachtet^[78–83].

Da der Mechanismus der Farbstoffsensibilisierung speziell bei Silberhalogeniden über Jahrzehnte Gegenstand von Kontroversen gewesen ist^[2, 84], wurde dieses Problem auch im Zusammenhang mit der Elektrophotographie untersucht. Schlüsselfrage ist, ob der photoangeregte Farbstoff den UV-empfindlichen Photoleiter durch den Transfer von neutraler Anregungsenergie oder von Ladungsträgern sensibilisiert. Hier bietet die Elektrophotographie eine bequeme Untersuchungsmethode: Man kann einen doppelschichtigen Photoempfänger aufbauen, der eine dünne „sensibilisierende“ Schicht enthält, in welcher sichtbares Licht stark absorbiert wird, und die einer relativ dicken Schicht von UV-empfindlichem Photoleiter überlagert ist (Abb. 15a). Da beide Schichten isolierend gemacht werden können, lassen sich die Einflüsse der Polarität und der Stärke von äußeren angelegten Feldern auf die Photoempfindlichkeit des Verbundes studieren. In typischen Beispielen wurden amorphes Selen und organische Pigmente als „Sensibilisatoren“ und Schichten von Polyvinylcarbazol oder Trinitrofluoren als Photoleiter benutzt. Die Ergebnisse haben gezeigt, daß – zumindest unter Hochfeldbedingungen – der Mechanismus sich aus einer Photoerzeugung von Ladungsträgern in der sensibilisierenden Schicht und ihrer Injektion in den sowie Bewegung in dem darunterliegenden Photoleiter zusammensetzt. Ähnliche Befunde erhielt man für die Sensibilisierung von amorphen Selentransportschichten mit dem rot-empfindlichen Pigment Phthalocyanin. Spektroskopische Messungen der Energieniveaus der beteiligten Materialien ermöglichen Voraussagen, wie weit sie einer Wechselwirkung dieser Art fähig sind^[74, 78, 80, 85].

[*] Mulder et al. konnten eine Korrelation zwischen dem Auftreten von Radikalkationen und der Photoleitfähigkeit in Anthracen aufzeigen [82d].

Solche Experimente haben zu einer neuen Familie von Doppelschicht-Photoempfängern geführt (Abb. 15a und b), bei welchen ein dünner, für sichtbares Licht empfindlicher „Ladungsträgererzeugungsfilm“ mit einer wesentlich dickeren, transparenten, polymeren „aktiven Transportschicht“ kombiniert ist. Der erstere liefert die Photoempfindlichkeit, die letztere die Durchschlagsfestigkeit und den Spannungskontrast. Auf diese Weise können Photoempfänger mit den erforderlichen mechanischen Eigenschaften und mit großer Photoempfindlichkeit hergestellt werden^[86].

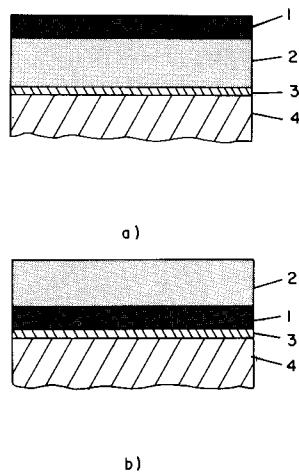


Abb. 15. Doppelschicht-Photoempfänger mit Erzeugungsschicht für Ladungsträger auf der Oberfläche (a) oder in der Zwischenlage (b). 1: Erzeugungs-(Sensibilisierungs-)schicht; 2: Transportschicht; 3: Sperrsicht; 4: Basiselektrode.

Schließlich sei an die bereits in Abbildung 4 gezeigte Photoempfänger-Struktur erinnert, bei der eine *inerte* dielektrische Schutzschicht dem Photoleiter überlagert ist. Bei einigen der gebräuchlichen Formen (z. B. ^[29]) wird das elektrostatische latente Bild ausschließlich über die dielektrische Schicht gebildet, so daß der Photoleiter keiner längeren Beanspruchung durch das elektrische Feld ausgesetzt wird. Dies ermöglicht die Verwendung von hochempfindlichen Photoleitermaterialien wie gesintertes Cadmiumsulfid, deren extreme Ladungsträgerkonzentration im Dunkeln einen Einsatz für konventionelle einschichtige Photoempfänger verbietet würde. Da der Aufzeichnungsschritt hier gleichzeitige Belichtung und Wiederaufladung erfordert, empfiehlt sich besonders die Anwendung im Zusammenhang mit „Spaltscan“-Optiken. Wie früher erwähnt, haben diese Photoempfänger den Vorteil, daß das photoaktive Material geschützt ist gegen Corona-Ionen, Abrieb und andere schädliche Wechselwirkungen mit Entwicklermaterialien, Papier und Reinigungsvorrichtungen, wie sie beim xerographischen Prozeß verwendet werden.

2.6. Entwicklermaterialien

Die „Toner“-Teilchen, die für die Entwicklung xerographischer Bilder benutzt werden, sind im allgemeinen 8 bis 15 µm große Kugeln aus einem thermoplastischen Material, das durch eine 5- bis 10proz. Dispersion von submikron-großen Kohlenstoffpartikeln gefärbt ist. Die Kohlenstoffkomponente wird für die Colorxerographie durch Blaugrün-, Purpur- oder Gelbfarbstoffe ersetzt^[87, 88]. Pigmentkonzentration und Dispersion müssen so eingestellt werden, daß sie der Tonermasse

eine für den Entwicklungsprozeß geeignete Leitfähigkeit erteilen. Für eine wirksame *Induktions-Entwicklung*^[44, 89] ist eine Leitfähigkeit von mehr als $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ wünschenswert^[90], hingegen verlangen die meisten anderen Entwicklungsverfahren, daß der Toner die ihm durch Kontaktaufladung zugefügte Ladung beibehält. Die Auswahl des plastischen Tonermaterials wird im allgemeinen durch seine Schmelzeigenschaften bestimmt: Es muß plötzlich schmelzen bei der niedrigst möglichen Temperatur, die mit der Lagerungsbeständigkeit vereinbar ist und mit Stabilität unter den Bedingungen kräftiger Bewegung, wie sie in xerographischen Entwicklungskammern vorherrschen^[91, 92].

Für die Kaskaden- oder Magnetbürstenentwicklung wird üblicherweise eine Konzentration von 1 bis 2 Gew.-% Toner, dispergiert in einer frei beweglichen Masse von Glas-, Stahl- oder Ferritperlen mit Durchmessern von 100 bis 500 µm, eingestellt^[34, 42]. Diese Perlen werden durch Beschichtung mit einem stoßresistenten Polymer so modifiziert, daß eine bestimmte Menge von positiven oder negativen Ladungen durch Kontaktaufladung auf den Toner übertragen wird. Die physikalisch-chemischen Effekte, die für die Ladungsübertragung zwischen Isolatoren verantwortlich sind, werden bis jetzt kaum verstanden. Man nimmt an, daß der Prozeß zumindest teilweise auf Elektronenaustausch beruht, der bestimmt wird durch die relativen elektrochemischen Potentiale der Materialien^[93]. Allerdings ist Ladungsaustausch in Dielektrika ein langsamer Prozeß, der wahrscheinlich kein Gleichgewicht erreicht^[94]. In der sich heftig bewegenden Entwicklermasse wird die Situation beträchtlich kompliziert durch Abrieb und Stoßübertragung von Ionen, durch Adsorbate und durch Oxidation des Polymers sowie durch lokale elektrische Durchschläge über Luftspalte zwischen bewegten Toner- und Trägerteilchen^[95]. Feuchtigkeit hat einen starken Einfluß auf das triboelektrische Verhalten^[39, 96]. Außerdem muß die dielektrische Relaxationszeit der Entwicklermasse unterhalb der Entwicklungszeit gehalten werden, falls man eine gute Flächendeckung erreichen will. Deshalb sind sorgfältige Kontrolle der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante sehr wichtig.

Bei einem Wiederverwendungsprozeß müssen zusätzlich die Langzeitwechselwirkungen des Entwicklers mit anderen Systemkomponenten berücksichtigt werden. Die Tonerteilchen müssen leicht übertragbar und mit dem Empfangsblatt verschmelzbar sein, ohne jedoch so weich zu sein, daß sie die Trägerperlen beschichten. Die Entwicklermasse darf die Photoleiteroberfläche nicht abschleifen, vergiften oder verschmieren; sie muß sich leicht durch ein einfaches Reinigungssystem entfernen lassen; sie sollte wenig verschlechtert werden durch Stöße, Wärme oder Coronaoxidation. Schließlich erfordern einige mechanische Reinigungssysteme den Zusatz von Schmiermitteln, um die van-der-Waals-Kräfte zwischen Photoleiteroberfläche und Tonerrückständen zu vermindern^[97]. Eingedeknet all dieser Komplikationen nimmt es kaum wunder, daß „praktische“ Entwicklermaterialien nach wie vor empirisch ausgesucht werden und die Patentliteratur von geheimnisvollen Rezepten wimmelt^[98].

3. Direkte Elektrophotographie: „Elektrofax“ und verwandte Prozesse

Es wird überliefert^[99], daß eine Zufallsbeobachtung auf die Erfindung der „Xerographie mit beschichtetem Papier“

geführt hat. Dem Vernehmen nach machte C. J. Young bei der Firma RCA Experimente zur Übertragungsxerographie mit einer einfachen Laborausstattung: Selenplatten, ein Coronastab, ein Projektor und ein ziemlich staubiger Entwicklungs-kasten. Zu seiner Verwunderung bemerkte er, daß sich ein schwaches Tonerbild auf einem Stück unbeschichtetem Papier gebildet hatte, das zufällig aufgeladen, belichtet und mit Tonerückständen bestreut worden war – aber nie Kontakt mit einer Selenplatte hatte. Offensichtlich war das Papier selbst photoempfindlich! Das Experiment wurde sofort mit allen im Labor verfügbaren Papiersorten wiederholt. Das beste Ergebnis erhielt man mit einem unbeschrifteten Stück des glänzenden Deckblattes vom Magazin LIFE. Es stellte sich heraus, daß diejenigen Papiere, welche sich als photoempfindlich erwiesen, eine Oberflächengrundierung aus Zinkoxid hatten. Daraus folgte die Idee, daß xerographische Bilder direkt auf weißem, mit Zinkoxid-in-Bindemittel beschichtetem Papier gebildet und permanent auf der Oberfläche verschmolzen werden könnten – ein Verfahren, das unter dem Handelsnamen „Elektrofax“^[100] bekannt wurde. Bildübertragung, Reinigung des Photoempfängers und seine Wiederverwendung waren hierbei überflüssig, wenn auch auf Kosten der Notwendigkeit, beschichtetes Papier zu verwenden.

Das kommerzielle Elektrofaxsubstrat wird im allgemeinen mit polymeren Antistatika behandelt^[101], um es zuverlässig leitfähig zu machen, und das Zinkoxid wird mit Farbstoffen sensibilisiert^[67], um seine Photoempfindlichkeit über das gesamte sichtbare Gebiet auszudehnen. Eine gleichmäßige Mischung von blau-, grün- und rotempfindlichen Farbstoffen ergibt für die Beschichtung ein neutrales helles Grau^[102] bei panchromatischer Empfindlichkeit. Die wesentliche Neuerung bei Elektrofax war die Herstellung der Bilder direkt auf dem endgültigen Aufzeichnungsträger. (Schaffert hat darauf hingewiesen^[103], daß schon vorher Bindemittelschichten mit Zinkoxid, Cadmiumsulfid sowie anderen anorganischen „Phosphor“-Pigmenten für Übertragungsxerographie und persistente innere Polarisation vorteilhaft herangezogen worden waren^[104, 105].)

Durch Vielfach-Filterbelichtungen, abwechselnd mit Trocken-^[88a] oder Flüssigentwicklung^[46c] mit „Prozeß“-Farbktronern lassen sich vollständige Farbkopien herstellen. Elektrofax hat für das Schwarz-Weiß-Vervielfältigen mit niedriger Kopienzahl breite Anwendung gefunden, außerdem ist auf dem Markt mindestens ein Farbkopierer mit diesem Prinzip erschienen.

Metcalfe und *Wright*^[108] haben eine interessante Form von „ladungloser Elektrophotographie“ beschrieben, die ihre Entdeckung einem amüsanten Zufall verdankt^[109]. In der ersten Zeit nach seiner Erfahrung der elektrophoretischen Entwicklung pflegte *Metcalfe* Besucher in seinem Labor zu überraschen, indem er beiläufig ein Blatt mit Zinkoxid beschichtetes Papier aus einer Dunkelkammerschublade herauszog, es belichtete und in eine Schale mit seinem Feinteilchen-Flüssigentwickler tauchte. Wie durch ein Wunder erschien ein schönes Bild auf dem scheinbar *unbeladenen* Blatt. Dieser Zaubertrick wurde mit Hilfe eines Corotrons inszeniert, das der neckische Erfinder in der Schublade versteckt hatte^[110]. Aber eines Tages versagte das Corotron zufällig – und *Metcalfe* selbst staunte, als er ein negatives Bild auf seinem Zinkoxid-Papier entdeckte! Sorgfältige Nachforschungen ergaben, daß das latente Bild eine bildmäßige Verteilung von positivem Dember-Potential der Größe 0.3 bis 0.4 V war, entstanden im Zinkoxid durch

eine selektive innere Diffusion von Photoelektronen, bei der die Löcher an den Erzeugungsplätzen nahe der belichteten Oberfläche gefangenblieben^[111]. Die ultrafeine Flüssigdispersion war imstande, diese kleinen Potentiale zu entwickeln und bot so eine außergewöhnlich hohe Auflösung – unbbeeinflußt durch die Ungleichmäßigkeiten infolge Corotronentladungsstreifen. Unglücklicherweise sind Entwicklungszeiten in der Größenordnung von 30 s erforderlich, und der Effekt ist stark temperaturempfindlich; daher eignet sich der Prozeß nicht für automatische Photokopiergeräte.

Direkte Elektrophotographie auf transparenten organischen Photoleiterfilmen hat bei der Herstellung von Transparentbildern Anwendung gefunden. Da der Übertragungsschritt entfällt, können ohne weiteres Auflösungen von 200 mm^{-1} erzielt werden, besonders mit elektrophoretischen Flüssigentwicklern^[106]. Das „Strip-out“-Verfahren, Abstreifen von zusätzlichem Pigment von einem zweiten Donorfilm auf ein klebrig gemachtes primäres Bildmuster, gibt eine nützliche Möglichkeit zur Verstärkung der Bilddichte^[107].

4. Persistente innere Polarisation und Photoelektrete

Wir wenden uns nun elektrophotographischen Prozessen zu, die der Xerographie verwandt sind, sich aber in einigen wesentlichen Punkten von ihr unterscheiden. Erstes Beispiel sei die „persistente innere Polarisation“ (PIP), erfunden von *Kallmann* et al. in den USA^[112] und unabhängig davon – als „Photoelektretaufzeichnung“ – von *Fridkin* et al. in der UdSSR^[113]. Dieser Prozeß unterscheidet sich von der Xerographie in dem Verfahren zur Erzeugung des elektrostatischen latenten Bildes. Bei der Xerographie wird die *äußere* Ladung *im Dunkeln* auf den Photoleiter gebracht (vgl. Abb. 2 und 3). Bei PIP wird ein polarisierendes Feld an den Photoleiter gelegt, während dieser *belichtet* ist, um bewegliche Ladungsträger zu erzeugen, welche getrennt und innerhalb der Schicht eingefangen werden. Sperrkontakte dienen dazu, eine Verschlechterung des Kontrastes durch Coronabelegung oder Elektrodeninjektion zu verhindern.

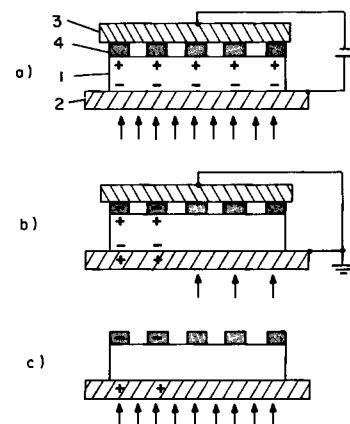


Abb. 16. Persistente innere Polarisation. In dieser Ausführungsform der PIP wird das polarisierende Feld an den Photoleiter (1) auf einem Träger (2) angelegt mittels Kontakt zwischen einer äußeren Elektrode (3) und leitfähigen Punkten (4), die auf der Photoleiteroberfläche aufgetragen sind. Belichtung ist durch Pfeile angedeutet. – a) Die Platte wird gleichförmig polarisiert, Ladung wird in der Photoleiterschicht eingefangen. – b) Die externe Elektrode wird während der bildmäßigen Belichtung geerdet. – c) Die Elektrode wird abgehoben und hinterläßt ein entwickelbares latentes Bild. Nach [112a].

Das optische Bild kann entweder während der Induktionsaufladung oder danach auf den Photoempfänger projiziert werden; ein entwickelbares Muster erscheint im ersten Fall in den belichteten Flächen, im zweiten Fall in den dunklen Flächen. In seinem polarisierten Zustand ähnelt der Photoleiter einem Elektret^[114]. Spezielle Photoleiter mit tiefen Hafttermen – wie Schwefel und ZnS-CdS-Phosphore – müssen verwendet werden, damit der photoinduzierte Polarisationszustand lange genug anhält, um die Entwicklung des Feldmusters zu ermöglichen. Die Anwesenheit solcher Einfangstellen im Innern begrenzt von Natur aus den Ladungsträgertransport, daher ist die Photoempfindlichkeit von PIP sehr viel kleiner als die der konventionellen Xerographie^[115]. Obwohl mehrere Anwendungen für diesen Prozeß vorgeschlagen wurden, z. B. auch tragbare Kameras und Display-Vorrichtungen, scheint PIP keine kommerzielle Nutzung gefunden zu haben.

5. Aufzeichnung durch persistente Photoleitfähigkeit^[*]

Es wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, die übliche xerographische Folge umzukehren: d. h., den Photoleiter in einem neutralen Zustand zu belichten und ihn dann aufzuladen, um ein latentes Bild zu erhalten. Dies erfordert einen Photoleiter, in welchem die photoerzeugten Ladungsträger ihre Beweglichkeit hinreichend lange behalten, um zu einem entwickelbaren latenten Bild zu führen. Zu den Materialien, die für diesen Zweck vorgeschlagen wurden, gehören z. B. dotiertes Zinkoxid, säurebehandelte organische Charge-Transfer-Komplexe und photolysierbare organische Verbindungen^[116–121]. Keines dieser Systeme scheint praktische Anwendung gefunden zu haben – zumindest teilweise deswegen, weil die Photoempfindlichkeit der meisten photoleitfähigen Dielektrika niedrig ist, wenn kein äußeres elektrisches Feld anwesend ist, das die neu entstehenden Ladungsträger am Ort ihrer Erzeugung trennen kann.

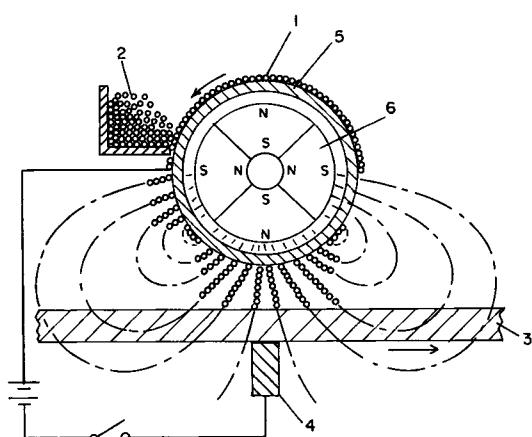


Abb. 17. Einkomponenten-Magnetbürste. Der magnetische Toner (1) bewegt sich von einem Vorratsbehälter (2) zum Bildbereich, wo weiche „Borsten“ den Photoleiter (3) berühren, auf dessen Rückseite sich eine Vorspannungselektrode (4) befindet. Um den Toner zu transportieren, können entweder die leitfähige Hülle der Walze (5) oder der Sektormagnet (6) oder beide gedreht werden. Nach [45a].

Shelys „Magnedynamic“-Prozeß ist eine weiterentwickelte Methode der „ladungslosen“ Elektrophotographie. Eine unbe-

ladene TiO_2 -Bindemittel-Schicht, aufgetragen auf eine dielektrische Unterlage mit metallischer Rückseite, wird mit einem Bildmuster belichtet und dann schnell mit einer positiv vorgespannten „Bürste“ von leitfähigem magnetischem Toner entwickelt, der locker an einer magnetischen Walze haftet (Abb. 17). Die Belichtung macht nicht nur den Photoleiter zeitweise leitfähig, sondern sie konvertiert auch den Kontakt zwischen seiner Oberfläche und der anschließend angetragenen Tonermasse von einem sperrenden zu einem injizierenden Zustand. In den belichteten Flächen wird positive Ladung injiziert, und der Toner wird abgestoßen, wohingegen in den dunklen Flächen der Toner durch elektrostatische Anziehung auf dem Substrat niedergeschlagen wird. Auf diese Weise wird ein positives Tonerbild entwickelt. Dieses kann auf Papier übertragen werden wie bei der Xerographie, und das latente Bild kann erneut entwickelt und mehrere Male wieder gebraucht werden, ohne zusätzlich zu belichten. Der Photoempfänger läßt sich durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht löschen, wird dann gereinigt, aufgerollt, einige Stunden lang liegengelassen und später wiederverwendet^[45, 89, 122].

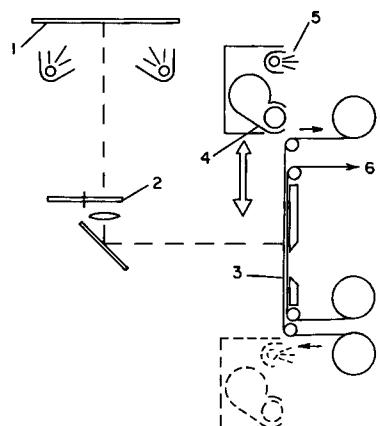


Abb. 18. Schematische Darstellung des Color-in-Color-Verfahrens. Das Original (1) wird durch Farbfilter (2) auf den Photoleiter (3) belichtet. Die magnetische Tonerentwicklungswalze (4) bewegt sich zusammen mit der Heizlampe (5) auf und nieder, parallel zur Oberfläche des feststehenden Photoleiterblattes (3). Hinter einem wärmeabsorbierenden Tonermuster wird der Farbstoff thermographisch auf das Empfangspapier (6) übertragen. Nach [123a].

Eine ingenöse Erweiterung dieses Prozesses liegt dem „Color-in-Color“-Verfahren zugrunde (Abb. 18). Man benutzt dazu einen speziellen Photoempfänger mit einer Rückschicht aus thermisch verdampfbarem Farbstoff. Nach Belichtung durch ein geeignet gewähltes Farbfilter wird ein Tonerbild unmittelbar auf der TiO_2 -Oberfläche entwickelt. Die Rückseite des Photoempfängers wird nun gegen das Empfangsblatt gepreßt, während die Vorderseite gleichmäßig belichtet wird. Mit Toner bedeckte Flächen absorbieren die Strahlung selektiv und leiten Wärme zur Rückschicht, von wo ein entsprechendes Farbstoffmuster auf das Empfangspapier übertragen wird. Das Photoempfängerband wird vorgerückt bis zu einem benachbarten Abschnitt, dessen Rückseite mit einem verdampfbaren Farbstoff einer anderen Farbe beschichtet ist, und der Prozeß wird wiederholt. Drei Photoempfängerabschnitte mit Blaugrün-, Purpur- und Gelbrückschichten können auf diese Weise von einem feststehenden Farboriginal durch passende Farbfilter belichtet werden und bewirken so die Aufzeichnung eines Vielfarbenbildes auf dem Empfangsblatt^[123].

[*] Siehe auch Abschnitt 10 „Photokonduktographie“.

6. Übertragung von elektrostatischen Bildern („TESI“)

Bei der konventionellen Xerographie wird, wie schon gezeigt, das *entwickelte (Toner-)Bild übertragen* auf das Empfangsblatt, wonach der Photoempfänger gelöscht und gereinigt werden muß, bevor er wieder verwendbar ist. Eine Alternative, welche Tonerübertragungs- und Reinigungsschritte erübrigt, ist die *Übertragung des elektrostatischen latenten Bildes selbst* auf ein geeignetes Empfängerblatt vor der Entwicklung. Der Transfer eines elektrostatischen Ladungsmusters kann entweder während der Belichtung des Photoempfängers (d. h. während das latente Bild gebildet wird; vgl. Abb. 19) durchgeführt werden oder nachdem ein stabiles Ladungsmuster auf dem Photoempfänger vorhanden ist durch konventionelle Aufladung und Belichtung (Abb. 20). Die Bezeichnungen für diese beiden Prozeßvarianten sind „simultane TESI“ und „sequentielle TESI“^[124, 125]. In jedem Fall wird dielektrisch beschichtetes Papier oder dielektrisch beschichteter Film in innigen Kontakt mit dem Photoempfänger gebracht, im allgemeinen in einem geeigneten Vorspannungsfeld. Schaffert und Brodie et al. haben die Bedingungen definiert, die für einen wirkungsvollen Ladungstransfer über kleine Luftspalte zwischen dielektrischen Oberflächen erforderlich sind^[126, 127]. Eine dritte Alternative, „sequentielle TESI von einem persistent leitfähigen latenten Bild“, wurde von Sporer^[120] sowie von Melz und Vahtra^[172b] beschrieben.

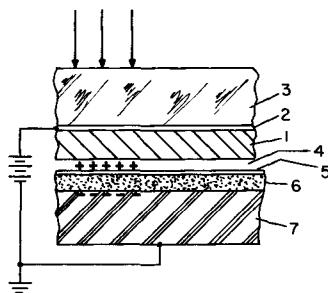


Abb. 19. Simultan-TESI. Die Bildstrahlung (Pfeile) erreicht den Photoleiter (1) durch einen leitfähig beschichteten (2) Glasträger (3). Positive Ladung wird über einen Luftspalt (4) auf eine dielektrische Empfängerschicht (5) übertragen, die sich mit einem elastischen leitfähigen Rückseitenpolster (6) versehen auf einer Unterlage (7) befindet. In den dunklen Flächen wird das Schwellenfeld im Luftspalt nicht überschritten und deshalb dort keine Ladung übertragen. Nach [128 b].

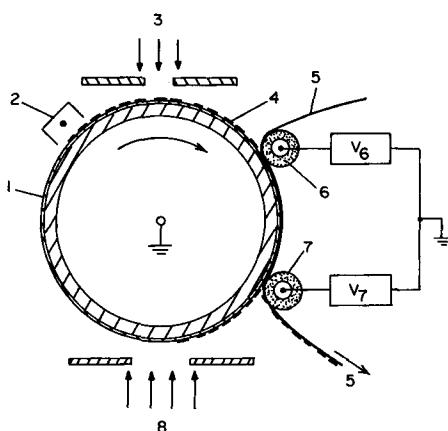


Abb. 20. Sequentielle TESI. Die Photoleitertrommel (1) wird geladen (2) und durch einen Schlitz belichtet (3). Das latente Bild (4) wird auf ein dielektrisches Empfangsblatt (5) mittels getrennt vorgespannter Walzen (6, 7) übertragen, die sich am Eingang und am Ausgang des Transferegebietes befinden. Das Blatt (5) wird entwickelt, der Photoleiter (1) wird gelöscht (8) und kann wiederverwendet werden. Nach [128 b].

Obwohl diese Verfahren vor mehr als zwei Dekaden erfunden wurden, hat sich ihre kommerzielle Anwendung verzögert, teils durch das Erfordernis von speziell beschichtetem Papier und teils wegen der relativ schwerwiegenden Einflüsse der Kontaktgeometrie und von Feuchtigkeit aus der Umgebung auf die Ausbeute der Ladungsübertragung. Simultane TESI wurde kürzlich für einen Kopierer an einem Kathodenstrahl-Display-Terminal herangezogen^[128], und es wurde auch ein Kompaktkopierer eingeführt, der den sequentiellen Prozeß verwendet^[129].

7. Photoplastische Aufzeichnung

Bei allen bisher skizzierten Verfahren wird ein elektrostatisches latentes Bild durch Anziehung geladener Teilchen entwickelt, die von außen geliefert werden. Wir betrachten nun einige Alternativen, bei welchen das bildformende Material Teil des Photoempfängers ist.

Das Konzept der photoplastischen Aufzeichnung leitet sich ab aus der Beobachtung von Thiemann^[130a], daß die Oberfläche eines dielektrischen Ölfilms durch Einschreiben mit einem Elektrodenstrahl deformiert werden kann; die Oberflächendeformationen lassen sich unter Verwendung von Schlierenoptiken „lesen“[*].

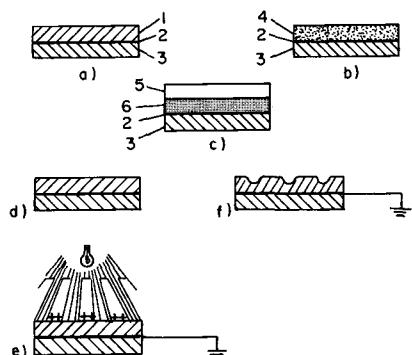


Abb. 21. Photoplastische Aufzeichnungsvorrichtungen (a–c) und das Verfahren (d–f). – a) Transparenter photoleitender thermoplastischer Film (1) auf transparent metallisiertem (2) Träger (3). b) Eine photoleitfähige Pigmentdispersion in einem thermoplastischen Material (4) nimmt die Stelle der transparenten Schicht (1) ein. c) Frost-Anordnung, bei der eine transparente thermoplastische Schicht (5) einer transparenten photoleitfähigen Schicht (6) überlagert ist. – d) Der Film (a) vor der Aufzeichnung. e) Der Film wurde ausgeladen, belichtet und f) erhitzt, um eine Oberflächendeformation auszubilden. – Nach [133d].

Dieses Prinzip wurde später von Glenn^[131] zur Aufzeichnung mit Elektrodenstrahl auf erweichte Thermoplaste und schließlich von Mehl, Greig und Wolff, Gaynor et al. sowie von anderen Autoren für die direkte Aufzeichnung optischer Relieffelder auf thermoplastischen organischen Photoleiterschichten benutzt (Abb. 21)^[132–134].

Inzwischen erfanden Gundlach und Claus^[135] eine interessante Doppelschichtvariante dieses Verfahrens, genannt „Frost“-Aufzeichnung, welche die direkte Betrachtung von Deformationsmustern ohne Schlierenraster ermöglicht (Abb. 22). Grundlegend war folgende Beobachtung: Wenn man eine kritische elektrische Spannung bildmäßig an eine dünne thermoplastische Schicht legt, deren Rückseite mit einem Photolei-

[*] Dieser Prozeß ist die Grundlage für das „Eidophor“-Fernsehprojektionsystem [130 b].

ter überzogen ist, und die thermoplastische Schicht anschließend erwacht, so wird die Oberfläche des Filmes zu einem statistischen Runzelmuster deformiert. Da solch ein Muster lichtstreuend wirkt, kann es ein latentes elektrostatisches Bild anzeigen. Nach Cressman^[136] beruht die Frost-Deformation auf einer Kombination von zwei Faktoren:

Gegenseitige Abstoßung der eingefangenen Oberflächenladungen; dies führt zu einer Vergrößerung der Gesamtoberfläche und erzeugt ein Runzelmuster über die gesamte geladene Fläche.

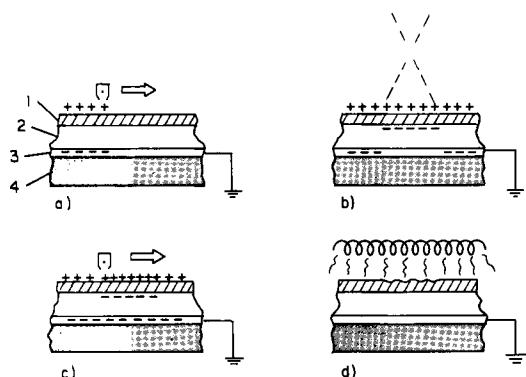


Abb. 22. Frost-Aufzeichnungsverfahren. Die thermoplastische Schicht (1) auf einem transparenten Photoleiter (2) über einem transparent metallisierten (3) Träger (4) wird a) aufgeladen, b) belichtet, c) wieder aufgeladen auf konstantes Oberflächenpotential und d) erhitzt, um eine lichtstreuende Oberflächendeformation in den belichteten Flächen hervorzurufen. Nach [139].

Gegenseitige Anziehung der eingefangenen Oberflächenladung und der Gegenladung, die in der photoleitenden Rückseite induziert worden ist; hierdurch entstehen Liniendeformationen, und der Kantenkontrast wird vergrößert.

Die charakteristischen Ortsfrequenzen sind zu hydrodynamischen Instabilitäten^[137] in Beziehung gesetzt worden. Das Streubild besteht aus statistischen Deformationen mit einem bevorzugten „Zellenabstand“ von ungefähr zwanzigmal der Schichtdicke. Urbach et al.^[138] konnten den Hochfrequenzkontrast dadurch verbessern, daß sie ein Raster mit optimaler Gitterkonstante als „Trägerfrequenz“ für die optischen Signale einführten. Thermoplastische Hologramme mit Hochauflösungsrastern konnten auf der Belichtungsseite mit einem warmen Luftstrom entwickelt werden, der das resultierende holographische Bild sofort sichtbar machte. Die Auflösung war hoch genug, um Rasterfrequenzen von 210 bis 1000 mm⁻¹ anwenden zu können. Sullivan et al.^[139] haben den Einfluß von optischen Systemen auf die Halbtönwiedergabe von Frost-Bildern beschrieben.

Zu den Photoleitern, die für die photoplastische Aufzeichnung eingesetzt wurden, gehören z. B. Selen, Farbstoff- oder Charge-Transfer-sensibilisierte organische Substanzen und Phthalocyanindispersionen^[133c, 135, 138]. Die Bilder können wieder gelöscht werden, indem der Film erwacht und das über ihm liegende Feld abgebaut wird; der Photoempfänger ist dann bereit für ein neues Bild. Da die Photosensibilisierung von der Lichtabsorption in der Schicht abhängt, muß Empfindlichkeit gegen Transparenz eingehandelt werden, ebenso wie Streuungswirkungsgrad gegen Auflösung und Bildbeständigkeit gegen schnelle Wiederverwendung. Während optisches Kontaktkopieren (z. B. auf Diazo-film) praktisch nicht anwendbar ist, können photoplastische Bilder durch Oberflächenabdruck vervielfältigt werden^[140]. Trotz optimistischer Vorher-

sagen für die Verwendung von photoplastischen Aufzeichnungsfilmen als löschrable Displays und „add-on“-Mikrofiches sowie in „instant“-Mikrofilmkameras hat sich bislang keine kommerzielle Anwendung ergeben^[*].

8. Elektrophotographie mit photoaktiven Pigmenten („PAPE“)

Das erste praktisch anwendbare Verfahren, welches von der Bewegung elektrisch photoempfindlicher Teilchen zur Herstellung von Bildern Gebrauch machte, wurde von R. W. Gundlach^[143] erfunden. Er brachte eine gleichförmige Schicht von lockerem photoleitfähigem Toner auf eine flache Elektrode, lud den Niederschlag auf, belichtete ihn durch ein projiziertes Bild und entfernte das in den belichteten Flächen nur lose anhaftende Pulver. Der verbleibende Toner konnte auf der Platte verschmolzen werden. Dieses Bilderzeugungsverfahren fand ausgedehnte Anwendung bei der Herstellung von Schablonen – beispielsweise beim Markieren von Schiffssplatten (speziell in Japan^[144], Abb. 23). Versuche, das Verfahren auch für Photokopierzwecke anzuwenden, hatten keinen Erfolg^[145]. In neuerer Zeit werden photoleitfähige Pigmente verwendet, um Bilder in thermoplastischen und flüssigen Dispersionen herzustellen, welche leichter zu beherrschen sind als lockerer trockner Toner. Diese Verfahren werden in den nächsten drei Abschnitten behandelt.

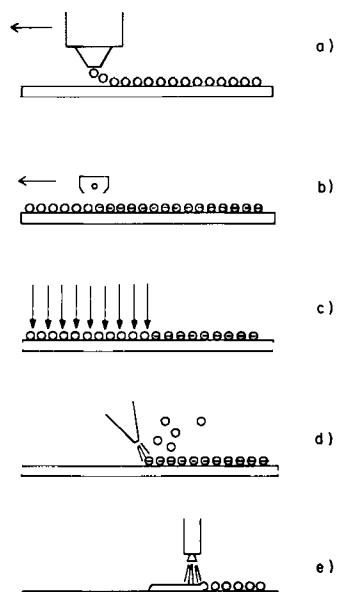


Abb. 23. Aufzeichnung mit leitfähigem Toner. Der Toner wird a) auf eine Unterlage aufgebracht, b) aufgeladen und c) belichtet. Das photo-entladene Pulver wird d) weggeblasen, es bleibt ein elektrostatisch haftender Toner in den dunklen Flächen zurück, der e) dort verschmolzen werden kann. Nach [144].

8.1. Teilchen-Migrations-Aufzeichnung

Bei seinen Experimenten über die Photosensibilisierung von geladenen photoplastischen Frost-Schichten mittels einer dünnen aufgedampften Selenschicht verwendete W. L. Goffe ge-

[*] Zwei verwandte Vorrichtungen mit Photoleiter-gesteuerten Elastomeren für Projektionsdisplay namens „Elmikon“ [141] und „Reticon“ [142] sind in der Literatur beschrieben.

gentlich Lösungsmitteldampf, um die thermoplastische Unterlage zu erreichen. Er machte dabei die überraschende Beobachtung, daß sich die geladenen und belichteten Gebiete der Selenschicht nicht nur wie erwartet deformierten, sondern daß sie sich buchstäblich von der Oberfläche losrissen und durch die thermoplastische Schicht zur transparenten Basis-elektrode rasten, auf welcher sie dann fest anhafteten (Abb. 24). Eine genaue Untersuchung dieses Phänomens führte Goffe zur Erfindung einer gänzlich neuen Form der Elektrophotographie, die auf der bildmäßigen Wanderung von geladenen photoempfindlichen Teilchen durch eine dünne, zeitweise erwärmte, thermoplastische Schicht beruht^[146]. Für diese Art der Bildaufzeichnung geeignete Filme werden bewußt so beschichtet, daß eine dicht gepackte Lage mikroskopisch kleiner Selenkügelchen entsteht^[148]. Nach Ladung und Belichtung findet man auf den belichteten Selenteilchen fest eingefangene negative Ladung, d. h. ein sehr stabiles latentes Bild^[147]. Die Matrix wird nun durch Wärme oder Lösungsmitteldampf weich gemacht, so daß die negativ geladenen Selen-Mikrokügelchen aus den belichteten Flächen von ihrer Gegenladung in der Basiselektrode angezogen werden können. Das Resultat dieser Bewegung ist ein „primäres“ entwickeltes Bild: In den *unbelichteten* Gebieten bleiben die Teilchen dicht gepackt an der Oberfläche und erscheinen tiefrot. In den *belichteten* Flächen sind die teilweise abgewanderten Teilchen über die ganze Schicht verteilt, was eine Vorwärtsstreuung des Lichtes ermöglicht und der Grund dafür ist, daß diese Gebiete hellblau erscheinen. Ein positives Bild ist das Ergebnis. Kräftiger Kontrast kann durch schnelle Behandlung mit einem Lösungsmittel entwickelt werden. Dadurch wird erreicht, daß das belichtete Pigment vollständig zum Substrat wandert und daß der Thermoplast sowie die auf ihm liegenden Reste von nicht gewandertem Pigment entfernt werden. Es resultiert ein tiefrotes Bild auf klarem Untergrund (Abb. 24).

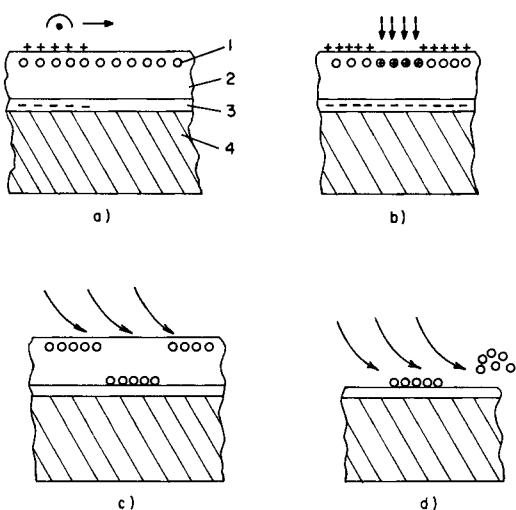


Abb. 24. Teilchen-Migrations-Aufzeichnung. Selenteilchen (1) werden dicht unter der Oberfläche in einem 10 µm dicken thermoplastischen Film (2) eingebettet, der sich auf einem transparent metallisierten (3) Filmsubstrat (4) befindet. Der Film wird a) geladen, b) belichtet, c) mit Hexan ausgewaschen, und es verbleibt d) in den belichteten Flächen des Filmes ein dunkles, festhaftendes Bild von Selenteilchen. Nach [148].

Der Prozeß ist für ein „instant“- (und wahlweise „trockenes“) hochauflösendes Mikrofilmverfahren geeignet; es entstehen

nun mehr negative Bilder (d. h. dunkle Selenablagerungen entsprechen den belichteten Flächen). Die sensitometrischen Eigenschaften sind wohldefiniert durch Teilchengröße, Extinktionskoeffizienten und spektrales Ansprechvermögen^[148]. Der Prozeß hängt stark von Materialien und Konfigurationen ab: Verwendet man Dispersionen von anderen photoleitfähigen Pigmenten wie ZnO oder Phthalocyanin, so erhält man eine positive Bildwiedergabe, d. h. die Teilchen wandern vorzugsweise in den dunklen Flächen^[149]. Der Mechanismus dieser Variante ist im einzelnen nicht erforscht; eine plausible Hypothese geht von der Annahme aus, daß aus den belichteten Pigmentteilchen gleichzeitig Elektronen und Löcher in das umgebende thermoplastische Material übergehen, wodurch die belichteten Flächen entladen werden und die Teilchen das äußere elektrische Feld verlieren, das sie zum Substrat treiben würde. Es ist evident, daß in diesen Materialien auf den Teilchen selbst keine große Ladung stabil eingefangen werden kann.

8.2. Photoelektrophorese („PEP“)

1963 fand V. Tulagin eine elegante Antwort auf die intellektuelle Herausforderung, welche eine einstufige voll farbüchtige Elektrophotographie darstellt^[150]. Man wußte damals bereits, daß das Ladungs/Masse-Verhältnis von geladenen Teilchen – und damit ihre elektrophoretische Bewegung durch ein dielektrisches Feld – durch das von ihnen absorbierte Licht beeinflußt werden konnte. Tulagin entdeckte die Möglichkeiten, die die Verwendung von spektral selektiven Pigmenten bot: Blaugrüne Pigmente würden nur auf rote Strahlung, purpurne Teilchen auf grünes und gelbe auf blaues Licht ansprechen. Das selektive spektrale Ansprechvermögen individueller elektrisch photoempfindlicher Teilchen in einer Mischung konnte daher für die Entwicklung eines „instant“-Prozesses genutzt werden, der eine Farbreproduktion ermöglicht.

Tulagin berichtet^[151], daß in seiner Vorstellung vier ziemlich unzusammenhängende Konzepte verschmolzen und so diese Erfindung ermöglichten. Drei davon standen ihm schon zu Beginn seiner Arbeiten zur Verfügung:

1. Kaprelian^[152] hatte bereits gezeigt, daß die Elektromigration von Zinkoxidteilchen, die in einer dielektrischen Flüssigkeit suspendiert waren, durch Belichtung beeinflußt werden konnte, und er hatte vorgeschlagen, daß dieser Effekt für ein Aufzeichnungssystem ausgenutzt werden könnte. Yeh^[153] hatte diese Arbeit auf das Blaugrünpigment Phthalocyanin ausgedehnt. Experimente über den Mechanismus des Ladungsaustausches waren bereits eingeleitet, als Tulagin das Projekt übernahm.

2. Eine experimentelle Walzenaufzeichnungsvorrichtung mit genau dem richtigen Aufbau war bereits in seinem Labor vorhanden. Ursprünglich war sie für Flüssigentwicklung gedacht^[154]; ihre leitfähige Platte ließ sich leicht durch eine transparent mit Zinkoxid beschichtete Glaselektrode ersetzen, durch welche ein Farbbild auf die Bildentstehungszone projiziert werden konnte.

3. Organische Photoleiterpigmente mit prachtvollen Farben wurden in einem Nachbarlabor^[106b] erforscht: Die Augen des Farbphotographen erkannten die blaugrünen Phthalocyanine, die purpurnen Chinacridone und die gelben Azopigmente rasch als potentielle rot-, grün- und blau-selektive Sensoren für ein polychromes Aufzeichnungssystem – das dazu

viel einfacher als die vorher hergestellten Vielschichtensysteme war^[152].

4. Zu diesen Quellen fügte der Erfinder ein im wesentlichen ästhetisches Konzept, das er seit Jahren hegte: „Herausziehen eines Farbbildes aus einer schwarzen Schicht anstatt Auftragen von Farbe auf ein weißes Substrat“.

Einmal zu Papier gebracht, erwies sich die neue Idee schnell als realisierbar. Innerhalb eines Jahres waren geeignete Materialien ausgewählt. *Tulagin* und seine Mitarbeiter stellten eine Ölsuspension aus nahezu gleichen Teilen von elektrisch photoempfindlichen Teilchen der Farben Blaugrün, Purpur und Gelb her und preßten die bräunlich-schwarze „Tinte“ durch den schmalen Spalt zwischen einer transparenten Elektrode und einer elektrisch vorgespannten Trägerwalze, die mit einer dünnen dielektrischen Beschichtung versehen war^[150]. Die vollständige Farbpositivkopie eines Originals, das durch die transparente Elektrode in die Bildentstehungszone projiziert wurde, entstand sofort nach Belichtung auf der Elektrode. Ein negatives Bild mit dem belichteten Pigment erschien auf der dielektrischen Beschichtung der Walze (Abb. 25). Wer das Verfahren in seinen Anfängen beobachten konnte, war von seiner Geschwindigkeit, Einfachheit und Farbwiedergabe sehr beeindruckt.

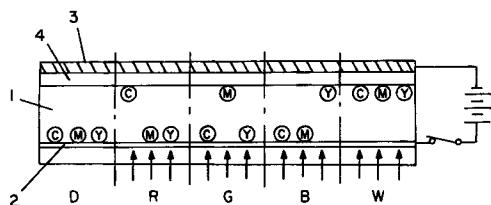


Abb. 25. Polychrome PEP. Eine Dispersion von blaugrünen (C), purpurnen (M) und gelben (Y) Pigmenteinheiten (1) befindet sich zwischen einer transparenten „injizierenden Elektrode“ (2) und einer Gegenelektrode (3), die mit einer blockierenden Schicht (4) überzogen ist, um eine Teilchenoszillation zu verhindern. Wird ein Teilchen von absorbierbarem Licht getroffen, so wird es losgelöst und bewegt sich in Richtung auf die anziehende Elektrode, wodurch es eine subtraktive Farbe auf der Elektrode (2) hinterläßt. Belichtung mit weißem Licht entfernt alle Teilchen, hingegen bleibt in den dunklen Flächen eine schwarze Mischung zurück. Das auf der unteren Elektrode gebildete positive Farbbild kann auf Papier übertragen und fixiert werden. Danach wird diese Elektrode für die nächste Verwendung neu eingefärbt. Die Farbe des Lichtes (Rot, Grün, Blau, Weiß) korrespondiert mit der Farbe der Teilchenmischung, die auf der Elektrode (2) hinterlassen wird; dunkle (D) Flächen bleiben schwarz. Nach [6, 150].

Weitere Untersuchung des polychromen PEP-Verfahrens zeigte, daß sich komplizierte Dinge in der engen Bildentstehungszone zwischen transparenter Elektrode und Bildwalze abspielen. Die außerordentliche Kompaktheit stellt hohe Anforderungen an die Stabilität von Prozeß und Materialien. *Tulagins* erste Veröffentlichung^[150a] sowie die nachfolgenden Publikationen und Patente^[155, 156] weisen auf einige bedeutende Probleme:

Der zufällige Ladungsaustausch zwischen benachbarten belichteten und dunklen Teilchen muß minimalisiert werden.

Die Maximaldichte ist eine empfindliche Funktion der Tintenschichtdicke und des elektrischen Feldes innerhalb der Bildentstehungszone.

Falls keine besonderen Maßnahmen ergriffen werden, verbleiben einige Teilchen auf der transparenten Elektrode und bilden einen Untergrund.

Die meisten verfügbaren Pigmente – besonders Purpur – neigen zu überbreiten Absorptionsbanden. Um das

Ansprechvermögen der Pigmente auf Farben zu verschärfen, können selektiv gefilterte Lichtquellen verwendet werden^[156]. Dennoch bleiben die Eigenschaften der Pigmente als färbende Substanzen unvollkommen. Die Farbwiedergabe der endgültigen Kopien läßt sich mit derjenigen vergleichen, die mit anderen Systemen zur unmaskierten Farbreproduktion zu erreichen ist.

Wie erwartet, erwiesen sich diese Probleme als formidabel, und ihre Lösung erforderte beträchtliche Zeit. Bis jetzt ist keine kommerzielle Verwendung für dieses Verfahren angekündigt worden.

Snelling et al.^[157] zeigten, daß das monochrome PEP-Verfahren verwendet werden kann, um sehr saubere positive Bilder von negativen Vorlagen direkt auf Papier zu erhalten, das zwischen die Abbildungselektroden eingebracht wird. Der Untergrund kann durch elektrophoretische Vorwegabscheidung von Pigment auf der Abbildungselektrode unterdrückt werden. Während seiner Arbeit an diesem Verfahren machte *Wells*^[158] die erstaunliche Entdeckung, daß photoempfindliche Pigmente, die in einer Tinte mit inerten Teilchen gemischt waren, dazu verwendet werden können, die beiden Arten fargebender Teilchen in entgegengesetzte Richtungen zu treiben, um komplementäre positive und negative Bilder in *kontrastierenden* Farben zu erzeugen! Der Prozeß erhielt den Namen „PEP-Stimulated Imaging“ („PEPSI“). Das hierfür verantwortliche Phänomen ist ein photosensibilisierter Ladungsaustausch zwischen belichteten und inerten Teilchen. Es ermöglicht die Verwendung von besonders empfindlichen Pigmenten wie Phthalocyaninen zur Herstellung von Bildern beliebiger Farbe (Abb. 26). Es kann auch eine Photoleiterschicht anstelle der

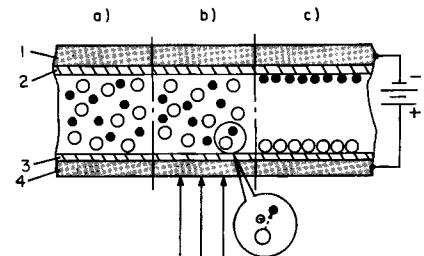


Abb. 26. PEP-stimulierte Aufzeichnung (PEPSI). a) Eine Mischung von photoempfindlichen (o) und inerten (●) Pigmenten in einer dielektrischen Flüssigkeit wird in einem elektrischen Feld zwischen Elektroden (1, 4) mit sperrenden Beschichtungen (2, 3) in Schweben gehalten. b) In den belichteten Flächen tauschen die Pigmente ihre Ladung aus und wandern c) zu entgegengesetzten Seiten des Flüssigkeitsspaltes. Nach [158].

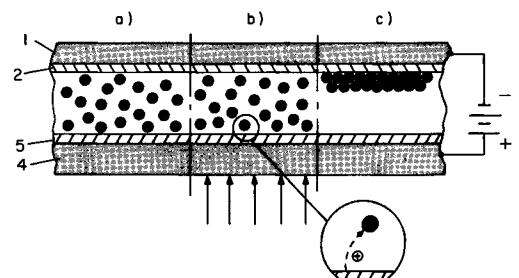


Abb. 27. „Schicht-PEPSI“. a) Inerte Bildformsteilchen (●), suspendiert in einer dielektrischen Flüssigkeit, werden zwischen eine Photoleiterschicht (5) auf einer transparenten Basis-Elektrode (4) und eine dielektrisch beschichtete (2) Gegenelektrode (1) gebracht. b) Bei Belichtung in einem äußeren Feld injiziert der Photoleiter Ladung in Teilchen, die sich in seiner Nähe befinden, und bewirkt so, daß sie sich entfernen. c) Auf der Elektrode (1) bildet sich dadurch ein Negativbild mit hohem Kontrast. Nach [159].

suspendierten Phthalocyaninpigmente verwendet werden, um mit inerten fargebenden Teilchen Aufzeichnungen herzustellen^[159] (Abb. 27). Zur experimentellen Herstellung vollständiger Farbpositivkopien wurden drei Farbauszugsbilder auf einem Blatt Papier überlagert^[160].

8.3. Manifold-Aufzeichnung

Allen bisher beschriebenen PAPE-Verfahren liegt das gemeinsame Konzept zugrunde, daß jedes Pigmentteilchen sich selbstständig bewegt. Was passiert nun, falls man die Teilchen zusammensintert, etwa mit einem thermoplastischen Bindemittel zu Klümpchen von 5 bis 10 µm Durchmesser, um sie so zu zwingen, als Aggregate zur Bildentstehung beizutragen? Wie erwartet wird die effektive photographische Empfindlichkeit vergrößert – wenngleich auf Kosten der Auflösung – und der Kontrast wird stark erhöht.

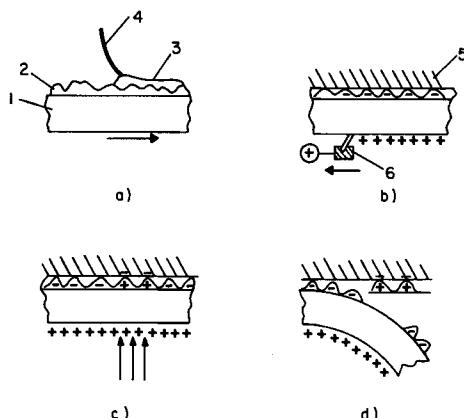


Abb. 28. Manifold-Aufzeichnungsverfahren. a) Ein plastischer Film (1), bedeckt mit einer Thermoplast/Wachs-Dispersion von photoleitfähigem Pigment (2), wird mit flüssigem Kohlenwasserstoff „aktiviert“ (3), wozu ein Rakelmesser (4) verwendet wird, und b) auf eine Metallfolie (5) kaschiert, während ein anderes Messer (6) eine Kontaktladung aufträgt. c) Die weichgemachte Kopierschicht wird belichtet und d) in zwei komplementäre Bilder getrennt. Nach [161a].

Einen solchen Prozeß beschrieben *Van Dorn, Luebbe et al.* (Abb. 28)^[161a]. Er basiert auf einer Schicht von elektrisch photoempfindlichen Teilchen (beispielsweise das vielseitige Phthalocyanin) in einem thermoplastischen Bindemittel auf der Basis von Wachs. Vor Gebrauch wird die trockene Schicht durch einen flüssigen Kohlenwasserstoff „aktiviert“, damit sich die schwache Adhäsion zwischen den Aggregaten verringert. Die Schicht wird dann zwischen ihrer metallischen Substratfolie und einem plastischen Film eingebettet, welcher auf der Rückseite eine transparente Elektrode trägt, so daß man ein Aufzeichnungs-„Manifold“ erhält. Unter Anlegen eines starken elektrischen Feldes wird das Bild durch den Film projiziert. Nach Trennung der Schichten sind die belichteten Teile der Schicht vollständig auf das Empfangsblatt übertragen, während die unbelichteten Teile des Bildes restlos auf dem Geberblatt bleiben. Auf diese Weise wird also ein komplementäres Bildpaar mit hohem Kontrast erzeugt. Jedes der Bilder kann elektrostatisch auf ein anderes Empfangsblatt übertragen werden, das aus Papier oder Textilmaterial bestehen kann. Eine Umkehr des Bildsinnes kann durch geeignete Manipulation des angelegten Feldes erreicht werden. Mehrere organische photoleitfähige Pigmente wurden für Manifold-Beschichtungen eingesetzt, um schwarze oder einfarbige Bilder zu erzeugen.

Die Größe der Aggregate begrenzt die Auflösung auf etwa 15 mm⁻¹. Die Autoren haben zur Erklärung einen plausiblen Mechanismus vorgeschlagen, der von der elektrostatischen Anziehung zwischen der bildmäßig polarisierten thermoplastischen Schicht und der in der Metallfolie induzierten Gegenladung ausgeht. Einzelheiten des Trennungs- und Übertragungsprozesses wurden kürzlich von *Yang*^[161b, 161] diskutiert.

9. Photogesteuerte Ionenfluß-Elektrophotographie („PHIFE“)

Bei der konventionellen Xerographie wird der dielektrische Aufzeichnungsteil gleichförmig aufgeladen und dann belichtet, um ein elektrostatisches Bild zu erzeugen. Warum sollte man nicht gleich mit einer bildmäßigen Aufladung anfangen? Mehrere Vorschläge in dieser Richtung wurden um 1960 gemacht. Beispielsweise regten *Macgriff* und *McNaney* an, einzelne Glieder einer Reihe von Coronaelektroden, die mit Photoleiter spitzen versehen waren, mittels einer aufprojizierten Belichtung zu schalten. Leider hatten die Erfinder keinen Erfolg bei der Herstellung von Photoleiter-Stiftanordnungen mit einer ausreichend schnellen Erholungszeit, wie sie für ein praktisch verwendbares Kopiergerät erforderlich ist^[162, 163].

Die erste praktikable Lösung dieses Problems fand *Snelling*^[164], der das Bild auf ein selenbeschichtetes Metallgitter projizierte, das zwischen einer aktiven Coronaquelle und einem dielektrisch beschichteten Blatt Papier angebracht war. Die belichteten Flächen des Gitters ließen die Corona-Ionen in Richtung auf das Dielektrikum frei passieren, während die Ränder der Löcher in den dunklen Flächen sich schnell aufluden und weitere Corona-Ionen davon abhielten, auf den dielektrischen Aufzeichnungsträger zu gelangen. Die Entwicklung des Blattes lieferte ein scharfes Negativbild der Vorlage. Dies war also ein „simultanes PHIFE“-Verfahren (in gewissem Sinn analog zu *Walkups* „simultaner TESI“^[124]).

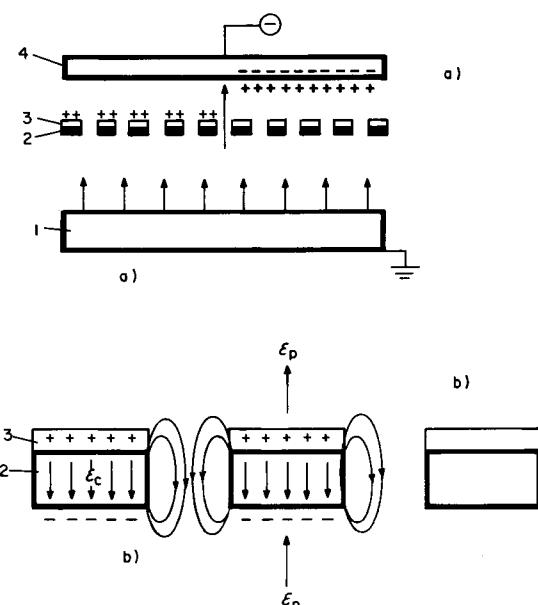


Abb. 29. Sequentieller PHIFE-Prozeß. a) Corona-Ionen werden von einer Quelle (1) durch ein mit Photoleiter (3) beschichtigtes Steuergitter (2) in Richtung auf einen dielektrisch beschichteten Aufzeichnungsträger (4) emittiert. Die geladenen Flächen des vorher belichteten Gitters blockieren den Durchgang der positiven Ionen. – b) Der vergrößerte Querschnitt durch das Gitter zeigt die vollständige Sperrung einer Öffnung auf der linken und die teilweise Sperrung einer Öffnung auf der rechten Seite.

Das „sequentielle PHIFE“-Verfahren wurde anschließend in anderen Laboratorien untersucht^[165] (Abb. 29). Bei diesem Verfahren wird zunächst durch konventionelle Aufladung und Belichtung auf dem Gitter ein latentes elektrostatisches Bild erzeugt. Das Gitter wird dann zwischen Coronaquelle und Dielektrikum angeordnet. Man erhält ausgezeichnete positive Bilder sowohl von positiven als auch von negativen Vorlagen. Pressman hat die elektrostatischen Randfeldmuster um kleine photoleitend beschichtete Öffnungen berechnet und ihre Verwendung für die Steuerung des Durchgangs von Corona-Ionen studiert. Seine Ergebnisse zeigen, daß man eine ausgezeichnete Reproduktion mit Rasterhalbton bei Gittern mit 8 Punkten/mm erhalten kann. Mit einer einzigen Latentbildbelichtung lassen sich Vielfachkopien herstellen^[165a].

Dieses Verfahren hat mit dem TESI-Prozeß den wichtigen Vorteil gemeinsam, daß der Photoleiter niemals durch Entwickler kontaminiert oder durch Papier und Beschickungseinrichtungen abgenutzt wird. Das Verfahren erscheint daher besonders geeignet für Reproduktionsanwendungen mit kleiner Kopienzahl, wo konventionellere Geräte zu komplex sind. Andererseits dürften die Gitter für einen Gebrauch in schnell arbeitenden Dupliziergeräten etwas zu empfindlich sein. Die beiden Verfahren PHIFE und Xerographie scheinen sich eher gut zu ergänzen als um die gleichen Anwendungsgebiete zu konkurrieren^[*].

10. Photokonduktographie

Elektrolytische Aufzeichnung ist die einzige Erscheinungsform der Elektrophotographie, bei welcher eine chemische Veränderung eine bedeutende Rolle spielt. In einem photoleitfähigen Isolator wird ein latentes Leitfähigkeitsmuster erzeugt und dann durch elektrochemische Abscheidung entwickelt. Man erhält eine photographische Verstärkung dadurch, daß Vielfachladungen durch den Stromkreis Photoleiter-Elektrolyt fließen, und/oder durch sekundäre chemische Verstärkung.

Seit etwa 1920 versuchten Wilcke, Berchtold et al.^[168], die bildmäßige Belichtung verschiedener Photoleiter auszunutzen,

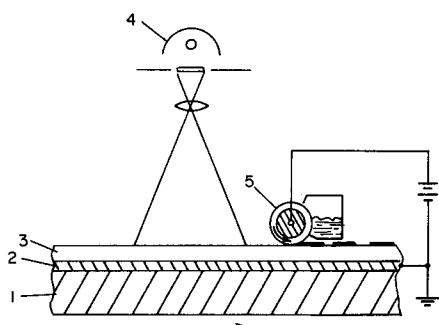


Abb. 30. Photo-elektrolytischer Aufzeichnungsprozeß. Der Aufzeichnungsträger, bestehend aus einem Papiersubstrat (1), kaschiert auf eine Aluminiumfolie (2) und bedeckt mit Zinkoxid in Bindemittel (3), wird von einem Mikrofilmprojektor (4) belichtet und dann mittels vorgespannter Schwammwalze (5), die mit einer Silbersalzlösung bespritzt ist, entwickelt.

[*] Eine andere Möglichkeit – die Verwendung von Photoleiter-bedeckten Gittern zur Steuerung des Flusses geladener Tonerteilchen [166] (eine photogesteuerte Version des elektrostatischen Siebdruckes [167]) – scheint als nicht praktikabel aufgegeben worden zu sein. Der Toner verstopfte die Öffnungen, und die Reinigungsbürsten zerstörten die Photoleiterbeschichtung schnell.

um die elektrolytische Farbbildung in benachbarten Schichten aus Papier oder Gelatine zu steuern. Ihre Arbeit blieb stecken, weil ihnen keine Photoleitermaterialien mit angemessenem Verstärkungsfaktor zur Verfügung standen. Ein praktisch verwendbares System^[169] (Abb. 30) wurde möglich, als Johnson und Neher^[119] einen Weg fanden, Systeme von dicht gepacktem Zinkoxid in Bindemittel so zu dotieren, daß pro absorbiertes Photon viele Elektronen über die Photoleiterschicht injiziert werden könnten^[†]. Das Verfahren wird so ausgeführt, daß die mit Farbstoff sensibilisierte hellgraue ZnO-Bindemittelschicht belichtet und dann dadurch entwickelt wird, daß sie unter einem Schwamm vorbeilaufen, der mit einem wäßrigen, reduzierbare Silber-Ionen enthaltenden Elektrolyten befeuchtet ist, und der in bezug auf das Aluminiumsubstrat mit ungefähr 100 V vorgespannt ist. Wo der Photoleiter belichtet worden ist, entsteht ein dunkelgraues Silberbild. Dazu werden Belichtungen von ungefähr $8 \cdot 10^{16}$ Photonen/cm² benötigt, was bedeutet, daß das System nur einen Verstärkungsfaktor von 2.0 hat^[**]. Diese starke erforderliche Belichtung beschränkt die Anwendung des Verfahrens auf das Kopieren von Transparentbildern durch Projektion. Für „wahre“ Photographie wie etwa die Reproduktion von Aufsichtsdokumenten ist es nicht brauchbar.

Im allgemeinen wird nur ein einziges Bild auf einem solchen Photoleiter erzeugt, und die durch die lange Einfang-Lebensdauer der Minoritätsträger bewirkte „Ermüdung“ hat keine widrigen Konsequenzen. Für Farbkopien benötigt man jedoch eine schnelle Wiederbelichtung. In der „Electro-color“ genannten Version dieses Verfahrens ersetzen Tulagin et al.^[173] die früher verwendeten Metall-Kationen durch elektrolytisch reduzierbare ionische Farbstoff-Vorläufer. Blaugrün-, Purpur- und Gelbfarbstoffbilder wurden nacheinander bildmäßig elektroplattiert, und zwar jeweils nach einer geeignet gefilterten Belichtung durch ein maskiertes Farbnegativ, das als Vorlage diente. Das oben erwähnte Ermüdungsproblem wurde durch einen technischen Trick gelöst: eine Spülung mit heißem Wasser zwischen Farbstoffentwicklung und Wiederbelichtung, welche die eingefangenen Löcher freisetzt und gleichzeitig die Reste des Entwicklers von der Oberfläche entfernt^[173b]. Obwohl in einem Experimentiergerät wunderschöne Farbkopien hergestellt wurden, erwies sich der Prozeß als zu langsam, zu schwierig zu automatisieren und schließlich zu teuer für eine größere kommerzielle Anwendung^[173b, 174].

Eine alternative Möglichkeit, die Photoleiter-Verstärkung auszunutzen, schlügen Nail et al.^[175] vor: Die Anwendung der bildmäßigen Elektrolyse, um ein Kolloid niederzuschlagen, dessen Tintenaufnahmefähigkeit sich von der des umgebenden Photoleiters unterscheidet. Die zusätzliche Dichte der anhaftenden Tinte liefert in der Tat eine 10- bis 20fache Bildverstärkung gegenüber der Absorption durch eine Farbstoff-Mono-

[†] Die allgemeinen Bedingungen für diese Photoleiter-Verstärkung sind von Rose, Redington et al. [170–172] erklärt worden. Auf beiden Seiten der Schicht muß für injizierende Kontakte gesorgt werden, und die Minoritäts-träger – Löcher im Falle von ZnO und CdS – müssen eingefangen und so lange festgehalten werden, bis n Majoritätsträger die Schicht durchquert haben; n ist ein Maß für die Photoleiter-Verstärkung. In einem photoelektrolytischen System können also für jedes absorbierte Photon n Ionen niedergeschlagen oder entfernt werden, was einer photographischen Verstärkung entspricht.

[**] Johnson und Neher [169b] erwähnen eine Belichtung von 25 mWs mit sichtbarer Strahlung. Nimmt man ein effektives Atomvolumen von $(4.1 \text{ \AA})^3$ für Silber und einen Extinktionskoeffizienten von $10^5/\text{cm}$ an, so müssen $1 \cdot 10^{17}$ Silberatome/cm² niedergeschlagen werden, um die bestmögliche Dichte elektrolytischer Bilder (begrenzt auf ca. 1.0) zu erreichen.

schicht. Schließlich wurde gezeigt, daß man wesentliche chemische Verstärkung erhalten kann, wenn die Photoelektrolyse nur dazu verwendet wird, ein Muster von Entwicklungskeimen niederzuschlagen, welche dann als latentes Bild für eine nachfolgende Verstärkung dienen, sei es durch physikalische Entwicklung^[176] oder durch lokale Katalyse einer Photopolymerisation^[177]. ASA-Empfindlichkeiten von 100 bis 150, vergleichbar jenen der hochempfindlichen Silberhalogenidemulsionen, wurden in der Literatur angegeben. Trotz der frühzeitig sichtbaren Verheißung solcher Systeme scheinen sie aufgegeben worden zu sein. Wir vermuten, daß sie versagten, weil sie eine Naßverarbeitung mit instabilen Reagentien erforderten.

11. Ausblick

Was bringt uns die Zukunft? Bildmäßige Elektrophotographie bleibt eine verlockende Herausforderung. In Abbildung 31 sind die typischen sensitometrischen Eigenschaften einiger Systeme zusammengestellt, die wir diskutiert haben. Alle (mit Ausnahme der Photokonduktographie) haben eine Bildverstärkung von ungefähr 10^4 - bis 10^5 mal, also eine photographische Empfindlichkeit, die etwa zu ASA 0.1 bis 3 äquivalent ist. Es liegt auf der Hand, daß die Bildreproduktion von Änderungen der Materialien und der Verarbeitungsbedingungen abhängt. Dennoch ergeben sich einige interessante Verallgemeinerungen.

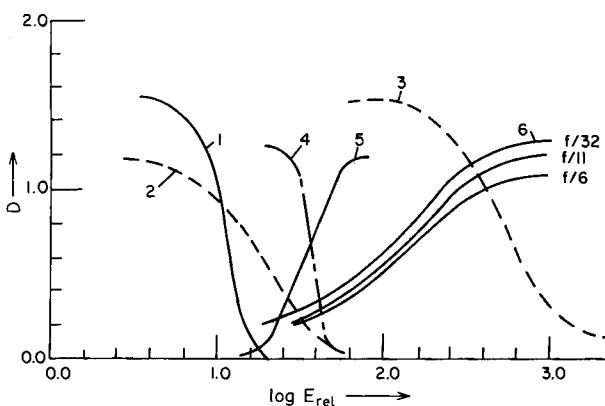


Abb. 31. Repräsentative Kurven für die Halbtonwiedergabe elektrophotographischer Verfahren. Horizontale Koordinate: Relative Belichtung in dekadisch-logarithmischen Einheiten. Vertikale Koordinate: Reflexionsdichte. 1: Xerographie mit Magnetbürstenentwicklung [180]; 2: Xerographie mit optimalem Dokumentenraster [180]; 3: Polychrome PEP [150a]; 4: Manifold-Aufzeichnungsverfahren [161]; 5: Teilchen-Migrations-Aufzeichnung [148]; 6: Frost: Der Kontrast des Streubildes hängt von der Öffnung der Projektionslinse ab [139].

Photoelektrophorese, Teilchen-Migrations-Aufzeichnung und Frost-Verfahren sind gut geeignet für bildmäßige Reproduktion. Sie haben das erforderliche feine Korn, die „weiche“ Halbtonwiedergabe und angemessenen Belichtungsspielraum. Während die Feinkorn-Flüssigentwicklung aussichtsreich für eine echte Halbtonwiedergabe zu sein scheint, gibt es bei der trockenen Xerographie und dem Manifold-Aufzeichnungsverfahren Probleme: Der Kontrast ist groß, und die Kanten sind scharf. Diese Probleme bestehen besonders in der Farb-Xerographie, wo mehrere Bilder sorgfältig übereinander gepaßt werden müssen, so daß sich möglichst keine Moirémuster bilden. Goren, Bestenreiner et al. haben sorgfältige Überlegun-

gen über die Verbesserungen angestellt, welche durch optische Rasterung und durch moderne elektronische Scanverfahren erreicht werden können – beides Methoden, die von anderen hochkontrastigen Verfahren sowie von graphischen Techniken her bekannt sind^[14b, 178, 180]. Das PHIFE-Verfahren hat, wie Pressman ausführte, von sich aus ein Raster und liefert eine gute Tonwertwiedergabe^[165a]. Für die Steuerung des Kontrastes und zur Farbkorrektur sind optische Mittel vorgeschlagen worden^[4, 142]. Die schnellen Fortschritte bei der elektronischen Bildverarbeitung sind wahrscheinlich von besonderem Vorteil für die Elektrophotographie, wenn die Bildelemente bereits in elektronischer Form anfallen.

Schmidlin und Shaw haben die Grenze der elektrophotographischen Empfindlichkeit mit dem „Detectivity“-Kriterium untersucht, das den Einfluß des Aufzeichnungssystems auf das Signal/Rausch-Verhältnis des ankommenden Bildes quantifiziert. Bei der Xerographie trägt das Rauschen des Photoempfängers relativ wenig zum Bildrauschen bei, wenn man es mit den Fluktuationen im Entwicklerraum, bei den Tonerteilchengrößen und bei fehlerhafter Adhäsion während der Übertragung vergleicht. Andererseits vermutet Schmidlin, daß beim PEP-Verfahren die Fluktuationen der Teilchengröße und der Adhäsion (im Prinzip) so weit reduziert werden könnten, daß sich die effektive Empfindlichkeit um einen Faktor 100 verbessern ließe. Andere Systeme sind noch nicht unter diesem Gesichtspunkt analysiert worden^[4a, 179].

Was sind nun die interessantesten Probleme der Zukunft – besonders für den Chemiker? Einige sind bereits erkannt worden:

Die Natur der Reibungselektrizität – ein Rätsel, das zuerst den Griechen im Altertum begegnete – und allgemeiner gesprochen die Details der Ladungsübertragung über dielektrische Grenzflächen;

die Rolle, welche elektrostatische und van-der-Waals-Kräfte bei der Adhäsion und bei der Ablösung kleiner Teilchen spielen;

die Natur der Ionenadsorption und -desorption auf Dielektrika sowohl in Luft als auch in dielektrischen Flüssig suspensionen;

ein Verständnis von Ladungsträgererzeugung und -transport auf molekularer Ebene, besonders in ungeordneten organischen Festkörpern – ein Problem mit spektroskopischen, photochemischen und auch mit strukturellen Implikationen;

die Rheologie von thermoplastischen Materialien;

die Einflüsse von Materialzusammensetzung und -struktur auf die endgültigen Grenzen der elektrophotographischen Nachweisempfindlichkeit.

Das Gebiet der Elektrophotographie ist noch jung, vielseitig und lebendig genug, um bedeutende Fortschritte sowohl durch Erfindungen als auch durch wissenschaftliche Analyse zu ermöglichen. Es berührt viele Disziplinen – Optik und Photographie, Elektronik und Informationstheorie, Maschinenbau sowie Chemie und Physik komplizierter Stoffe. Der Autor hofft, daß diese zugegebenermaßen unvollständige Übersicht dazu dienen wird, neues Interesse zu stimulieren und das Thema lebendig und offen zu halten – anstatt es durch eine trügerisch ordentliche Zusammenfassung abzuschließen.

Eingegangen am 20. September 1976 [A 161]
Übersetzt von Dr. K. Hoffmann, Leverkusen

- [1] J. Kosar: Light Sensitive Systems: Chemistry and Application of Non-Silver Halide Photographic Processes. Wiley, New York 1965; P. P. Hanson, „Unconventional Photographic Systems – a Bibliography of Reviews“, *Photogr. Sci. Eng.* 14, 438 (1970).
- [2] C. E. K. Mees: The Theory of Photographic Process. Macmillan, New York 1954.
- [3] M. R. Tibbs et al., *J. Photogr. Sci.* 17, 162 (1969); 22, 8, 61 (1974); E. Berman, *Photogr. Sci. Eng.* 13, 50 (1969); G. L. McLeod et al., *ibid.* 13, 93 (1969); H. Jonkers et al., *ibid.* 13, 1 (1969).
- [4] a) R. Shaw, *J. Appl. Photogr. Eng.* 1, 1 (1975); b) R. Goren, *ibid.* 2, 17 (1976).
- [5] J. H. Dessauer, H. E. Clark: Xerography and Related Processes. Focal Press, London 1965.
- [6] R. M. Schaffert: Electrophotography, 2. Aufl. Focal Press, London 1975.
- [7] E. M. Pell, K. J. Teegarden, „Electrophotography“, *Appl. Opt. Suppl.* 3 (1969).
- [8] W. F. Berg, K. Hauffe: Current Problems in Electrophotography. de Gruyter, Berlin 1972.
- [9] „Non-Silver and Unconventional Photographic Processes“, Prepr. Int. Congr. Photogr. Sci., Moscow 1970, Sect. E.
- [10] P. Rice, R. M. Schaffert, „Electrographic Processes“, *IEEE Trans. Electron Devices* 19, No. 4 (1972).
- [11] V. M. Fridkin: Physical Principles of Electrophotography. Focal Press, London 1973.
- [12] D. R. White, J. W. Weigl: Electrophotography: Second International Conference. Soc. Photogr. Sci. Eng., Washington, D.C., 1974.
- [13] C. F. Carlson, „Xerography“, in P. A. Spencer: Progress in Photography: 1955–1958. Focal Press, London 1958.
- [14] P. M. Cassiers, *Ind. Chem. Belg.* 25, 773 (1960).
- [15] K. Hauffe, *Angew. Chem.* 72, 730 (1960).
- [16] J. H. Dessauer, G. R. Mott, H. Bogdonoff, *Photogr. Eng.* 6, 250 (1955); J. H. Dessauer in W. F. Berg: Photographic Science, Sect. IV. Focal Press, London 1963.
- [17] C. J. Claus, *Photogr. Sci. Eng.* 7, 13 (1963).
- [18] R. B. Comizzoli, G. S. Moser, D. A. Ross, *Proc. IEEE* 60, 348 (1972).
- [19] F. Stöckmann, *Appl. Phys.* 7, 1 (1975); A. Rose, *J. Appl. Photogr. Eng.* 2, 70 (1976).
- [20] C. F. Carlson, „History of Electrostatic Recording“, in [5], Kap. I; J. H. Dessauer: My Years with Xerox: The Billions Nobody Wanted. Doubleday, Garden City, N.Y., 1971.
- [21] a) C. F. Carlson, US-Pat. 2588699 (1952); b) R. G. Vyverberg, „Charging Photoconductive Surfaces“, in [5], Kap. VII; c) M. Levy, L. E. Walkup, „Introduction to the Xerographic Process“, *ibid.* Kap. II.
- [22] M. M. Shahin, *J. Chem. Phys.* 45, 26 (1966); *Photogr. Sci. Eng.* 15, 22 (1971); in [7], S. 106.
- [23] R. M. Schaffert in [6], S. 31, 397, 441ff.
- [24] W. Maenhout-Van der Vorst, F. Craenest, *Phys. Status Solidi* 5, 357 (1964); K. Hauffe, R. Stechemesser, *Photogr. Sci. Eng.* 11, 145 (1967); A. Kondo, T. Kitamura in [10], S. 462; F. Schelfaut, W. Maenhout-Van der Vorst in [7], S. 96.
- [25] R. G. Vyverberg in [21b], S. 201; F. A. Schwartz, US-Pat. 3254998 (1966).
- [26] L. Butterfield, US-Pat. 2693416 (1954).
- [27] R. H. Hall, US-Pat. 3084061 (1963); 3234019 (1966).
- [28] T. H. Moore, US-Pat. 3124456 (1964).
- [29] M. J. Mitsui, „Canography, Canon NP Process in Electrophotography“, in [10], S. 396.
- [30] K. Nakamura in [10], S. 405.
- [31] P. Mark, *Photogr. Sci. Eng.* 18, 254 (1974).
- [32] R. M. Schaffert, *Photogr. Sci. Eng.* 6, 197 (1962); in [6], S. 467ff.
- [33] H. E. J. Neugebauer, *J. Appl. Opt.* 3, 385 (1964); in [5], S. 217ff.
- [34] a) R. W. Gundlach, „Development of Electrostatic Images“, in [5], Kap. IX; b) P. M. Cassiers, J. van Engeland, *Photogr. Sci. Eng.* 9, 273 (1965).
- [35] T. L. Thourson, „Xerographic Development Processes: A Review“, in [10], S. 495.
- [36] J. T. Bickmore, „Aerosol Development“, in [5], Kap. XI.
- [37] R. B. Lewis, H. M. Stark, „High Sensitivity Electrophotographic Development“, in [8], S. 322.
- [38] E. N. Wise, US-Pat. 2618552 (1947).
- [39] E. H. Lehmann, G. R. Mott, „Characteristics of Cascade Development“, in [5], Kap. X.
- [40] W. A. Sullivan, T. L. Thourson, *Photogr. Sci. Eng.* 11, 115 (1967).
- [41] C. J. Young, US-Pat. 2786439, 2786441 (1957); E. C. Giaimo, US-Pat. 2786440 (1957).
- [42] a) L. B. Schein, in [12], S. 65; b) *Photogr. Sci. Eng.* 19, 255 (1975).
- [43] S. L. Chang, C. V. Wilbur, „Impression Development“, in [12], S. 74.
- [44] J. C. Wilson, US-Pat. 2846333 (1958).
- [45] a) A. R. Kotz, US-Pat. 3816840 (1974); b) G. R. Anderson, US-Pat. 3455276 (1969).
- [46] a) K. A. Metcalfe, *J. Sci. Instrum.* 32, 74 (1955); b) K. A. Metcalfe, R. J. Wright, *ibid.* 33, 194 (1956); c) US-Pat. 2907674 (1959).
- [47] E. F. Mayer, US-Pat. 2877133 (1959); 3672884 (1972); V. E. Straughan, E. F. Mayer, *Proc. Nat. Electron. Conf.* 13, 959 (1957).
- [48] C. J. Claus, E. F. Mayer, „Liquid Development“, in [5], Kap. XII; J. A. Dahlquist, I. Brodie, *J. Appl. Phys.* 40, 3020 (1969); H. M. Stark, R. Menchel, *ibid.* 41, 2905 (1970); J. Van Engeland, W. Verlinden, J. Mariën, „Continuous Tone Electrophotography using Electrophoretic Development“, in [12], S. 80.
- [49] R. W. Gundlach, US-Pat. 3084043 (1963).
- [50] W. Gesierich, E. Weyde, H. Haydn, US-Pat. 3285741 (1966).
- [51] P. M. Cassiers et al., US-Pat. 3486922 (1969).
- [52] D. Marx, D. Winkelmann, US-Pat. 3276424 (1966).
- [53] W. Gesierich, Abstr. Int. Congr. Sci. Photogr., Paris 1965; P. M. Cassiers, Abstr. Int. Congr. Photogr. Sci., Tokyo 1967.
- [54] H. Tanaka, T. Saito, Y. Ando, K. Tanaka, „Liquid Transfer System“, in [12], S. 86.
- [55] P. G. Andrus, F. W. Hudson, „Principles of Image Transfer and Fixation“, in [5], Kap. XIV.
- [56] J. W. Weigl, *J. Chem. Phys.* 24, 370 (1956).
- [57] F. W. Hudson, US-Pat. 3256002 (1966); W. G. VanDorn, US-Pat. 3268351 (1966); R. Moser, US-Pat. 3498596 (1970); J. F. Byrne, US-Pat. 3539161 (1970); und andere Patente.
- [58] C. R. Mayo, US-Pat. 2684301 (1954); C. F. Carlson, US-Pat. 2776907 (1956); R. W. Gundlach, US-Pat. 2995464 (1961); und weitere Patente.
- [59] Zusammenfassung: R. M. Schaffert in [6], S. 57–59, 166, 615.
- [60] J. H. Dessauer, H. E. Clark, US-Pat. 2901348 (1959).
- [61] W. E. Spear in [7], S. 8; P. J. Warter, *ibid.*, S. 65; H. Seki in [10], S. 421.
- [62] a) I. Chen, J. Mort, *J. Appl. Phys.* 45, 1164 (1974); b) R. Comizzoli, H. Kiess in [8], S. 102; c) E. Montrimas, S. Tauraitiene, A. Tauraitis, *ibid.*, S. 139; d) W. Eckenbach, *ibid.*, S. 133.
- [63] G. Heiland, „Surface Properties of Zinc Oxide“, in [12], S. 117.
- [64] a) W. Bixby, O. A. Ullrich, US-Pat. 2753278 (1956); b) R. A. Fotland, *J. Appl. Phys.* 31, 1558 (1960); c) W. Bixby, US-Pat. 2970906 (1961); d) M. D. Tabak, P. J. Warter, *Phys. Rev.* 173, 899 (1968); e) W. D. Hope, M. Levy, „Xerographic Photoreceptors Employing Selenium“, in [5], Kap. IV; f) J. S. Berkes in [12], S. 137; g) M. Schafre, *ibid.*, S. 142.
- [65] a) C. Wood, „Xerographic Properties of Photoconductor/Binder Layers“, in [5], Kap. V; b) R. M. Schaffert in [6], S. 318ff.
- [66] a) J. W. Weigl, J. Mammino, G. L. Whittaker, R. W. Radler, F. J. Byrne, in [8], S. 287; b) K. Hauffe, N. I. Ionescu, A. Meyer-Laack, K. Peetrikat, *ibid.*, S. 271; c) C. F. Hackett, *J. Chem. Phys.* 55, 3178 (1971).
- [67] a) E. K. Putzeiko, A. Terenin, *Zh. Fiz. Khim.* 23, 676 (1949); b) C. J. Young, H. G. Greig, *RCA Rev.* 15, 471 (1954); c) E. C. Giaimo, *ibid.* 23, 96 (1962); d) J. W. Weigl in W. F. Berg: Photographic Science, Sect. IV. Focal Press, London 1963; e) K. Hauffe et al. in [7], S. 34; f) E. Inoue, H. Kokado, T. Nakayama in [10], S. 471; g) G. Heiland, W. Bauer, N. Neuhaus, *Photochem. Photobiol.* 16, 315 (1972); h) K. Hauffe, *Photogr. Sci. Eng.* 20, 124 (1976).
- [68] E. Inoue, T. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 36, 1573 (1963); R. L. Clausen, D. K. Meyer, US-Pat. 3271144 (1966).
- [69] C. F. Carlson in [5], S. 36.
- [70] Zusammenfassung: M. Smith, J. W. Weigl, „Organic Photoconductors“, in [5], Kap. IV; J. H. Sharp, M. Smith in P. J. Holmes: Electrochemistry of Semiconductors, Kap. 8. Academic Press, New York 1970; D. L. Stockman, „The Present Status of Organic Photoconductors in Electrophotography“, in [8], S. 194.
- [71] H. Hoegl, *J. Phys. Chem.* 69, 755 (1965); US-Pat. 3037861 (1962); 3232755 (1966); 3287120 (1966).
- [72] H. Meier, W. Albrecht, V. Tschirwitz in [8], S. 163; K. Morimoto, Y. Murakami in [7], S. 50; M. Ikeda et al., *Photogr. Sci. Eng.* 19, 60 (1975).
- [73] a) M. Hayashi, M. Kuroda, A. Inami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39, 1660 (1966); b) M. Lardon, E. Lell-Döller, J. W. Weigl, *Mol. Cryst. L.* 2, 241 (1967); c) R. M. Schaffert, IBM J. Res. Dev. 15, 75 (1971); d) W. D. Gill, *J. Appl. Phys.* 43, 5033 (1972); e) B. Löhr, R. Arneth, D. Winkelmann in [8], S. 219.
- [74] P. J. Regensburger, *Photochem. Photobiol.* 8, 429 (1968).
- [75] D. M. Pai, *J. Chem. Phys.* 52, 2285 (1970); S. Fox in [12], S. 170.
- [76] M. Poole, *J. Polym. Sci. C* 17, 233 (1967); H. Seki, *Phys. Rev. B* 2, 4877 (1970); W. R. Salaneck, *Appl. Phys. Lett.* 22, 11 (1973).
- [77] D. Lipkin, D. E. Paul, J. Townsend, S. I. Weissman, *Science* 117, 534 (1953).
- [78] J. W. Weigl, *Photochem. Photobiol.* 16, 291 (1972).
- [79] M. Smith, R. W. Radler, C. F. Hackett, *Can. Pat.* 960073 (1974); P. J. Regensburger, US-Pat. 3894868, 3928034 (1975).
- [80] J. Rochlitz, *Chem. Ztg.* 96, 561 (1972).
- [81] W. Wiedemann, „New Organic Photoconductive Layers“, in [12], S. 224.
- [82] a) J. Mort, P. Nielsen, *Phys. Rev. B* 5, 3336 (1972); b) J. Mort, *ibid.* B5, 3329 (1972); c) J. Mort in K. Masuda, M. Silver: Energy and Charge Transport in Organic Semiconductors. Plenum Press, New York 1972.

- York 1974; d) *B. J. Mulder, J. de Jonge*, Solid State Commun. 5, 203 (1967).
- [83] *W. D. Gill*, J. Appl. Phys. 43, 5033 (1972); in *J. Stuke, W. Brenig*: Amorphous and Liquid Semiconductors, Vol. 2. Halsted Press, New York 1974, S. 901.
- [84] *H. Meier*: Spectral Sensitization. Focal Press, London 1968.
- [85] *P. J. Regensburger, N. L. Petruzzella*, J. Non-Cryst. Solids 6, 13 (1971); *R. J. Komp, T. J. Fitzsimmons*, Photochem. Photobiol. 8, 419 (1968); *P. Nielsen*, Photogr. Sci. Eng. 18, 186 (1974); *S. Kikuchi, Y. Takahashi, T. Sakata* in [7], S. 42.
- [86] *Y. Hayashi, M. Hasegawa*, US-Pat. 3725058 (1973); *A. J. Cherry* et al., US-Pat. 3791825 (1974); *M. D. Shattuck, W. J. Weiche*, US-Pat. 3837851 (1974); *P. J. Regensburger, J. J. Jakubowski*, US-Pat. 3850630 (1974); 3877935, 3879200, 3904407 (1975); *W. Wiedemann*, US-Pat. 3839034 (1974).
- [87] Zusammenfassung: *R. M. Schaffert* in [6], S. 69.
- [88] a) *J. S. Rydz, S. W. Johnson*, RCA Rev. 19, 465 (1958); b) *J. Ewing, J. Mammino, J. W. Weigl*, „Color Toners for Xerography“, Abstr. Symp. Color Photogr. Systems. Soc. Photogr. Sci. Eng., Washington, D.C. 1963; c) *H. Bogdonoff*, „Rapid Access Color Hard Copy – an Overview“ in *R. A. Eynard*: Color Theory and Imaging Systems. Soc. Photogr. Sci. Eng., Washington, D. C., 1973, S. 362; d) *W. L. Rhodes*, „Color Xerography“, ibid., S. 383.
- [89] *B. L. Shely*, US-Pat. 3563734 (1971); 3764313 (1973).
- [90] *R. B. Nelson*, US-Pat. 3629245 (1972).
- [91] *J. M. O'Reilly, P. F. Erhardt*, „Physical Properties of Toner Polymers“, in [12], S. 95.
- [92] *L. H. Lee*, „Thermal Fixing of Electrophotographic Images“, in *L. H. Lee*: Adhesion Science and Technology, 9B. Plenum Press, New York 1975.
- [93] *S. Kittaka*, J. Phys. Soc. Jpn. 14, 523 (1959); *H. W. Gibson*, J. Am. Chem. Soc. 97, 3832 (1975).
- [94] *W. R. Harper*, Proc. Roy. Soc. London A 218, 111 (1953); *H. Bauser, W. Klöpffer, H. Rabenhorst*, Proc. 1st Int. Conf. Static Electricity, Vienna 1970. Auxilia, S.A., 1970, Vol. 1, S. 2.
- [95] *D. A. Hays, P. K. Watson*, „Contact Charging of Polymers“, in [12], S. 108.
- [96] *C. R. Raschke*, „Triboelectric Studies of Dry Toners“, in [12], S. 104.
- [97] *R. M. Schaffert* in [6], S. 69.
- [98] 150 einschlägige Patente wurden von *R. M. Schaffert* in [6], S. 764ff. zusammengestellt; vgl. auch *M. W. Williams*, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C 14, 251 (1976).
- [99] *E. E. Minett*, persönliche Mitteilung.
- [100] *C. J. Young, H. G. Greig*, RCA Rev. 15, 469 (1954); *J. A. Amick*, ibid. 20, 753 (1959).
- [101] *F. M. K. Werduschegg, H. E. Carr*, Tappi 50, 26 (1967).
- [102] *H. R. Carrington, F. Gaesser*, US-Pat. 3403023 (1968).
- [103] *R. M. Schaffert* in [6], S. 318.
- [104] *A. E. Middleton, D. Reynolds*, US-Pat. 3121006, 3121007 (1964).
- [105] *H. P. Kallmann, B. Rosenberg*, Phys. Rev. 97, 1596 (1955).
- [106] a) *D. P. Habib, J. D. Plumadore*, J. Microgr. 7, 249 (1974); b) *J. Mammino*, unveröffentlicht.
- [107] *E. F. Mayer*, „STOP – A New Contrast-Amplifying Xerographic Process“, Abstr. 1st Int. Congr. Reprogr., Cologne 1964; US-Pat. 3275436 (1966).
- [108] *K. A. Metcalfe, R. J. Wright*, Austral. Pat. 243184 (1963); Can. Pat. 692101 (1964).
- [109] *R. J. Wright*, persönliche Mitteilung.
- [110] *J. W. Weigl*, digitale Untersuchung.
- [111] *A. B. Amidon*, unveröffentlicht; *I. Tashiro, T. Kimura, K. Endo* in [7], S. 180; *R. M. Schaffert* in [6], S. 142.
- [112] a) *H. P. Kallmann, J. Rennert, M. Sidran*, Photogr. Sci. Eng. 4, 345 (1960); b) *H. P. Kallmann, J. R. Freeman*, Phys. Rev. 109, 1506 (1958); c) *J. R. Freeman, H. P. Kallmann, M. Silver*, Rev. Mod. Phys. 33, 553 (1961); d) *H. P. Kallmann, J. Rennert, J. Burgos*, Photogr. Sci. Eng. 6, 65 (1962).
- [113] *V. M. Fridkin, I. S. Zheludev*: Photoelectrets and the Electrophotographic Process. Consultants Bureau, New York 1961; *V. M. Fridkin*, J. Opt. Soc. Am. 50, 545 (1960).
- [114] *F. Gutmann*, Rev. Mod. Phys. 20, 457 (1948).
- [115] *R. M. Schaffert* in [6], S. 102.
- [116] *H. P. Kallmann*, US-Pat. 2845348 (1952).
- [117] *A. Rose*, US-Pat. 2976144 (1961); *J. A. Amick*, RCA Rev. 20, 765 (1959).
- [118] *P. M. Cassiers*, J. Photogr. Sci. 10, 57 (1962).
- [119] *E. G. Johnson, B. W. Neher*, US-Pat. 3010883, 3010884 (1961); 3257304, 3285837 (1966).
- [120] *A. H. Sporer*, Photogr. Sci. Eng. 12, 213 (1968).
- [121] *J. P. Ebert*, US-Pat. 3081165 (1957).
- [122] „Magne-Dynamic Process Theory“, Instruct. Bull. 3M Corp., VHS-235 Duplicator.
- [123] a) *D. H. Dybvig, T. J. Evensen, J. W. Ulseth, J. A. Wiese*, „Color-in-Color“, in *R. A. Eynard*: Color: Theory and Imaging Systems. Soc. Photogr. Sci. Eng., Washington, D.C., 1973, S. 403; b) *D. H. Dybvig, J. W. Ulseth, J. A. Wiese*, US-Pat. 3601484 (1971).
- [124] *L. E. Walkup*, US-Pat. 2825814 (1958).
- [125] *C. F. Carlson, H. Bogdonoff*, US-Pat. 2982647 (1961); *L. E. Walkup*, US-Pat. 2833648 (1958); 2937943 (1960).
- [126] *R. M. Schaffert*, IBM J. Res. Dev. 6, 192 (1962); in [6], S. 550.
- [127] *J. Brodie, J. A. Dahlquist*, J. Appl. Phys. 39, 1618 (1968).
- [128] a) *G. Day* et al., Abstr. 20th Nat. Conf. Nat. Microfilm Assoc., Washington, D.C., 1971; b) *R. L. Jepson, G. F. Day* in [12], S. 28; c) *J. Brodie*, Tappi 55, 1389 (1972).
- [129] *S. Tanaka* et al., US-Pat. 3827801 (1974).
- [130] a) *H. Thiemann*, Dissertation, ETH Zürich 1947; b) *H. Jensen*, Br. Kinematogr. 37, 44 (1960).
- [131] *W. E. Glenn*, J. Opt. Soc. Am. 48, 841 (1958); J. Appl. Phys. 30, 1870 (1959); J. SMPTE 69, 577 (1960).
- [132] *W. Mehl, H. G. Greig, N. E. Wolff*, Abstr. Org. Cryst. Symp., Ottawa 1962; *H. G. Greig*, RCA Rev. 23, 413 (1962); *N. E. Wolff*, ibid. 25, 200 (1964).
- [133] a) *J. Gaynor, S. Aftergut*, Photogr. Sci. Eng. 7, 210 (1963); b) *S. Aftergut, J. Gaynor, B. C. Wagner*, ibid. 9, 30, 80 (1965); c) *J. J. Bartfai, E. Ozarow, J. Gaynor*, ibid. 10, 60 (1966); d) *J. Gaynor*, „Photosensitive Deformable Films“, in [7], S. 512; e) *J. Gaynor, S. Aftergut*, J. Appl. Phys. 34, 2102 (1963).
- [134] *F. H. Nicholl*, RCA Rev. 25, 209 (1964).
- [135] *R. W. Gundlach, C. J. Claus*, Photogr. Sci. Eng. 7, 14 (1963); *C. J. Claus, R. W. Gundlach*, „Imaging by Plastic Deformation“, in [5], Kap. XIII.
- [136] *P. Cressman*, J. Appl. Phys. 34, 2327 (1963).
- [137] *H. J. Budd*, J. Appl. Phys. 36, 1613 (1965).
- [138] *J. C. Urbach*, Photogr. Sci. Eng. 10, 287 (1966); *J. C. Urbach, R. Meier*, Appl. Opt. 5, 666 (1966); *T. L. Credelle, F. W. Spong*, RCA Rev. 33, 206 (1972).
- [139] *W. A. Sullivan, J. J. Kneiser*, Photogr. Sci. Eng. 8, 206 (1964).
- [140] *W. E. Glenn, C. S. Ih, D. Lamberty*, „A Focused-Image-Hologram Microfiche“, in [12], S. 215.
- [141] *W. Baumgärtner*, Z. Angew. Math. Phys. 18, 31 (1967); *F. Mast* et al., US-Pat. 2896507 (1959).
- [142] *N. K. Sheridan*, IEEE Trans. Electron Devices ED-20, 1003 (1972); US-Pat. 3716359 (1973).
- [143] *R. W. Gundlach*, Jap. Pat. 42-2242 (1967).
- [144] *H. Goto* et al., „The Image Forming Process of Photoconductive Toner“, in [7], S. 124.
- [145] *M. L. Sugarman*, US-Pat. 2758939 (1956).
- [146] *W. L. Goffe*, Photogr. Sci. Eng. 15, 304 (1971).
- [147] *S. Tutihashi*, Photogr. Sci. Eng. 18, 394 (1974).
- [148] *A. L. Pundsack*, Photogr. Sci. Eng. 18, 642 (1974).
- [149] *W. L. Goffe*, „Advances in Photographic Migration Imaging“, Vortrag, Soc. Photogr. Sci. Eng., April 1974.
- [150] a) *V. Tulagin*, J. Opt. Soc. Am. 59, 328 (1969); b) *L. Carreira, V. Tulagin*, US-Pat. 3477934 (1969); c) *V. Tulagin*, US-Pat. 3535221 (1970).
- [151] *V. Tulagin*, persönliche Mitteilung.
- [152] *E. K. Kaprelian*, US-Pat. 2940847 (1960); 3100426 (1963).
- [153] *S. Yeh*, US-Pat. 3383993 (1968); unveröffentlichte Ergebnisse.
- [154] *V. S. Mihajlov*, US-Pat. 3251688 (1966).
- [155] *P. Cressman, G. C. Hartmann*, J. Chem. Phys. 61, 2740 (1974); *G. Hartmann, F. Schmidlin*, J. Appl. Phys. 46, 266 (1975); *F. W. Schmidlin* in [10], S. 448.
- [156] *V. Tulagin, L. Carreira*, US-Pat. 3881920 (1975), und weitere Patente; *J. Schneider, G. Squassoni, W. Schwarz, E. Forest* et al., unveröffentlicht.
- [157] *C. Snelling*, US-Pat. 3741760 (1973); *W. L. Little Jr., R. H. Townsend*, US-Pat. 3703459 (1972); 3952700 (1976); *J. B. Wells*, US-Pat. 3645874 (1972); 3784294 (1974); *V. M. Marquart, R. H. Townsend*, US-Pat. 3427242 (1969).
- [158] *J. B. Wells*, US-Pat. 3772013 (1973).
- [159] *J. B. Wells, P. C. Swanton, J. W. Weigl, E. Forest*, US-Pat. 3850627 (1974); 3920330 (1975); 3954465 (1976).
- [160] *A. N. Amidon*, unveröffentlicht.
- [161] a) *R. H. Luebbe, M. S. Maltz, G. Reinis, W. G. Vandorn*, „Manifold Imaging: A Versatile Projection-Speed Process“, in [12], S. 48; b) *C. C. Yang, G. C. Hartmann*, IEEE Trans. Electron Devices 23, 308 (1976); c) *V. Tulagin*, US-Pat. 3512968 (1970).
- [162] *J. E. Macgriff*, US-Pat. 3056136 (1962); 3323131 (1967).
- [163] *J. T. McNamey*, US-Pat. 3047867 (1962); 3126548 (1964).
- [164] *C. Snelling*, US-Pat. 3220324 (1965).
- [165] a) *G. Pressman*, „Photocontrolled Ion Flow Electrophotography“, in [12], S. 37; b) *G. Pressman* et al., US-Pat. 3713734 (1973); 3809556, 3809557 (1974); 3867673 (1975); c) *W. Ohta, K. Sakai*, DOS 2138561 (1972); d) *R. A. Fotland* et al., US-Pat. 3761173, 3797926 (1973); 3879195 (1975); e) *L. F. Frank*, US-Pat. 3881921 (1975).
- [166] *S. B. McFarlane*, US-Pat. 3339469 (1967); 3532422 (1970); *G. L. Pressman* et al., US-Pat. 3647291, 3697164 (1972); 3839027 (1974).
- [167] *D. Smith*, „Electrostatic Printing“, Penrose Annual 59, 143 (1966); *C. Childress*, „A True Electrostatic Printing Process“, ibid. 59, 151 (1966).

- [168] K. Wilcke, Photogr. Korresp. 57, 173 (1920); J. Berchtold, Sci. Ind. Photogr. 26, 465 (1955); P. S. Hana, Neth. Pat. 5142 (1920); O. VonBronk, U. K. Pat. 188030 (1922); F. Goldmann, U. K. Pat. 464112 (1937); U. Schmieschek, F. Kluetke, DBP 684619 (1939); J. Jacobs, R. Frerichs, US-Pat. 2764693 (1956); J. J. Robillard, Photogr. Sci. Eng. 8, 18 (1964).

[169] a) B. L. Shely, B. L. Clark, US-Pat. 3072541 (1963); b) E. G. Johnson, B. W. Neher, US-Pat. 3011963 (1961).

[170] A. Rose: Concepts in Photoconductivity and Allied Problems. Wiley-Interscience, New York 1963.

[171] R. W. Redington, J. Appl. Phys. 29, 189 (1958); US-Pat. 3322538, 3322539 (1967).

[172] a) P. J. Melz in [10], S. 433; b) P. J. Melz, U. Vahtra, ibid., S. 437; c) F. W. Schmidlin, S. Tuthasi in J. Stuke, W. Brenig: Amorphous and Liquid Semiconductors. Taylor and Francis, London 1974, S. 381.

[173] a) V. Tilagin, R. F. Coles, R. A. Miller, US-Pat. 3172827 (1964); b) D. K. Meyer et al., US-Pat. 3130655 (1964).

[174] V. Tilagin, G. H. Kolb, D. K. Meyer, US-Pat. 3154414 (1964).

[175] N. R. Nail, US-Pat. 3096260 (1963); D. R. Eastman, US-Pat. 3095808 (1963).

[176] S. Tokumoto et al., Photogr. Sci. Eng. 7, 218 (1963).

[177] E. Cerwonka, A. S. Deutsch, S. Levinos, Report to U.S. Army Electronics Command, March 1966; M. C. Zerner, J. F. Sobieski, H. A. Hodges, Photogr. Sci. Eng. 13, 184 (1969).

[178] F. Bestenreiner et al., „Studies on Special Problems of Color Electrophotography“, in [12], S. 9.

[179] F. Schmidlin, „Physical Theory of Charge Pigment Electrophotography“, in [10], S. 418; „On the Ultimate Sensitivity of Xerography“, Soc. Photogr. Sci. Eng. Symp. on Advances in Applied Photographic Processing, Washington, D.C., 1974.

[180] R. Goren, L. M. Marks, Photogr. Sci. Eng. 18, 605 (1974).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Stereoisomere Chinchydrene der [2.2](1,4)Naphthalinophan-Reihe^[1]

Von Heinz A. Staab und Claus P. Herz^[*]

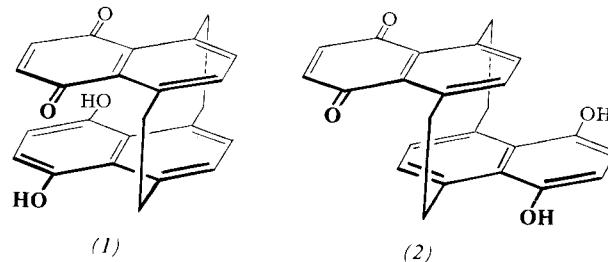
Professor Georg Wittig zum 80. Geburtstag gewidmet

Durch die Untersuchung diastereomerer Chinhydronen der [2.2]Paracyclophan-Reihe^[2] und ähnlicher Donor-Acceptor-Paracyclophane^[3] konnte experimentell eine beträchtliche Abhängigkeit der Charge-Transfer-Wechselwirkung von der gegenseitigen Orientierung von Donor und Acceptor nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang interessierten die beiden intramolekularen Chinhydronen (1) und (2) der [2.2](1,4)Naphthalinophan-Reihe: bei der *syn*-Verbindung (1) liegen Donor- und Acceptor-Bereiche des Moleküls übereinander in räumlicher Nähe, während sie beim *anti*-Isomer (2)

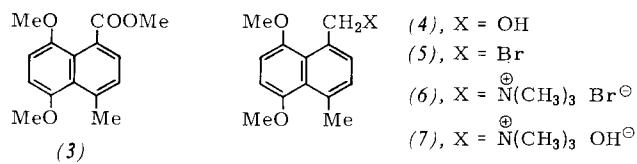
[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. C. P. Herz

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Organische Chemie
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

so weit voneinander entfernt sind, daß eine direkte Wechselwirkung zwischen ihnen durch den Raum hindurch nicht möglich ist.



Die Synthese von (1) und (2) ging von 1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-4-methyl-5,8-dioxo-1-naphthoësäuremethylester^[4] aus, der in Gegenwart von Zinn(II)-chlorid in Eisessig/Salzsäure (15 min, 80°C) analog^[5] 1,4-Dihydro-5,8-dihydroxy-4-methyl-1-naphthoësäuremethylester (Fp = 174–176°C, Zers.; 87% Ausb.) ergab. Nach Veretherung mit Dimethylsulfat/Natronlauge zum 1,4-Dihydro-5,8-dimethoxy-4-methyl-1-naphthoësäuremethylester (Fp = 85–86°C; 76% Ausb.) erhielt man durch Aromatisierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzo-chinon (DDQ; 2 h, sied. Benzol) 5,8-Dimethoxy-4-methyl-1-naphthoësäuremethylester (3) (Fp = 99–100°C; 95% Ausb.). (3) reduzierte man mit Lithiumtetrahydridoaluminat (sied.



Tetrahydrofuran, 2 h) zur Hydroxymethyl-Verbindung (4) ($F_p = 78\text{--}79^\circ\text{C}$; 94 % Ausb.), die über die Brommethyl-Verbindung (5) (mit Phosphortribromid/Benzol, 30 min, 5 °C) nach Reaktion mit wasserfreiem Trimethylamin das Ammoniumbromid (6)^[6] ergab. Nach Überführen in das Hydroxid (7) (Silberoxid/Wasser, 20 h) erhielt man durch Erhitzen in Xylool am Wasserabscheider eine Mischung der *syn*- und *anti*-4,7,14,17-Tetramethoxy[2.2](1,4)naphthalinophane (8) bzw. (9), die durch Chromatographie (Kieselgel/Benzol) getrennt