

## Organisch kopiert

*„Ich kopier' das mal schnell“, ist heutzutage leicht gesagt, denn Kopiergeräte sind aus dem Arbeitsalltag eigentlich nicht mehr wegzudenken. Die eigentliche Kopiertechnik, die Elektrophoto- bzw. Xerographie, ist zwar vom Prinzip her unverändert geblieben, doch Kopiergeräte sind im Laufe der Jahrzehnte entscheidend verbessert worden. Dabei spielen insbesondere organische Halbleitermaterialien mittlerweile eine wichtige Rolle.*

Für die Qualität einer Photokopie ist vor allem die so genannte Photoleitertrommel, das Herzstück von Kopiergeräten und Laserdruckern,<sup>1)</sup> verantwortlich. Die Photoleitertrommel, auf der das zu kopierende Bild projiziert und entwickelt wird, besteht aus einem Aluminiumzylinder, der mit einem photoleitenden Material beschichtet ist. Die Anforderungen an diese Schicht, die den elektrischen Strom unter Lichteinfall leitet, im Dunkeln aber nicht, sind sehr hoch, da sie im Dunkeln eine hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen soll und bei Belichtung über kurze Entfernungen eine hohe Leitfähigkeit vorhanden sein muss.

Während diese Photoleitertrommeln anfänglich mit anorganischen Halbleitern, wie z. B. amorphem Selen, beschichtet wurden, kommen mittlerweile immer häufiger organische Materialien zum Einsatz. Der Marktanteil der heute in Kopierern und Laserdruckern eingesetzten OPC-Trommeln (Organic Photo Conductor) liegt bei rund 40 %.

### Der Kopiervorgang

Entscheidend für den Kopierprozess ist, dass im Dunkeln mit Hilfe eines speziellen Drahtes (Korotrondrahtes) oder einer Ladewalze eine einheitliche negative Ladung auf die organische Beschichtung der OPC-Trommel aufgebracht wird, während das Trommelinnere positiv geladen ist (Abb. rechts).

Im nächsten Schritt wird beim heutzutage gängigen digitalen Kopierer die Vorlage zunächst mit einem Scanner abgetastet, digitalisiert und zwischengespeichert. Mit einem Laser wird dieses digitale Bild aus dem Zwischenspeicher zeilenweise und spiegelverkehrt auf die photoleitende Beschichtung der Phototrommel, die sich mit konstanter Geschwindigkeit dreht, geschrieben.



Das Herzstück eines jeden Kopierers ist die sog. Photoleitertrommel, auf der das zu kopierende Bild projiziert und entwickelt wird. (Fotos: H. Appelbaum/Hochschulmarketing; Samsung Electronics Deutschland)



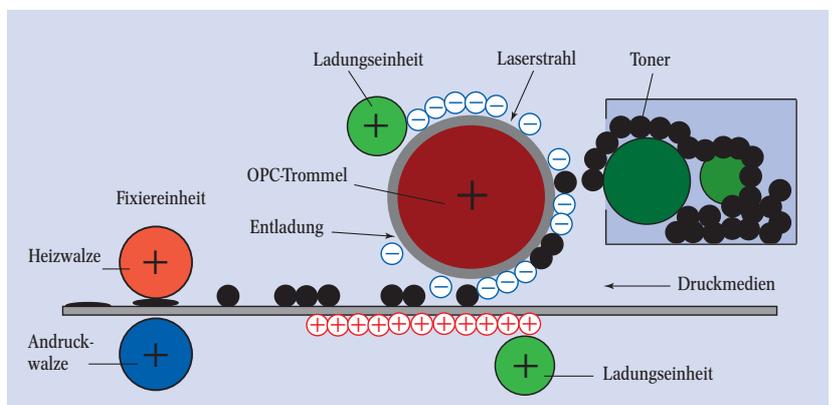
Walze, die als Bürste dient, und

An den Stellen, an denen Licht auf den OPC-Photoleiter fällt, werden im Inneren der Schicht Elektron-Loch-Paare erzeugt. Während das Loch zur Oberfläche der Beschichtung wandert und dort die negative Ladung neutralisiert, bewegt sich das Elektron in entgegengesetzter Richtung zur geerdeten Aluminiumtrommel. An den unbelichteten Stellen hält die photoleitende Schicht also ihre negative Ladung, während an den belichteten Stellen der Trommel punktuelle Entladungen stattfinden. Dadurch entsteht ein für den Menschen unsichtbares und seitenverkehrtes, elektrostatisches Abbild der Vorlage, bei dem die einzelnen Bildpunkte durch unterschiedliche Ladungsverteilungen dargestellt sind.

Dieses Bild wird nun im nächsten Schritt mit Hilfe des Toners sichtbar gemacht. Eine magnetische

Walze, die als Bürste dient, und von einem Pelz mit Eisenstaub, dem sog. Entwickler, umgeben ist, nimmt den reibungselektrisch aufgeladenen Tonerstaub aus dem Reservoir auf und verteilt ihn im so genannten Kaskadierungsprozess gleichmäßig auf die zuvor mit dem Laser belichteten Stellen der photoaktiven Schicht der Trommel.

Dieses elektrostatische Tonerstaubbild wird im nächsten Schritt auf Papier, das ebenfalls aufgeladen ist, übertragen. Das jetzt seitenrichtige Tonerbild ist noch verwischbar und muss fixiert werden. Üblicherweise wird dazu das Papier durch zwei geheizte, meist mit Teflon beschichtete Walzen geführt, wobei die Tonerteilchen aufgrund der Hitze (ca. 180 Grad Celsius) und des Druckes (300 Nm) schmelzen und sich fest mit dem Papier verbinden.



Das Prinzip des Kopiervorgangs (vgl. Text) ist bei Kopiergeräten im Laufe der Jahrzehnte unverändert geblieben. Neue organische Halbleitermaterialien auf der Photoleitertrommel ermöglichen mittlerweile eine höhere Druckqualität als anorganische Halbleiter.

1) vgl. Physik Journal, November 2002, S. 76

## Organische Photoleiter

Dass organische Isolator-Materialien durch geeignete Dotierung hochleitfähig werden, zeigten 1977 eindrucksvoll A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid und H. Shirakawa, die für ihre Arbeit im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie belohnt wurden: Sie bedampften Polyacetylen, eigentlich ein Isolator, mit Jod und konnten eine Erhöhung der Leitfähigkeit um einen Faktor  $10^9$  nachweisen. Diese Entdeckung entfachte weltweit ein großes Interesse an elektrisch leitfähigen Polymeren und sorgte dafür, dass solche organischen Materialien heute neben den herkömmlichen anorganischen Halbleitern wachsende Bedeutung beim Design von optoelektronischen Bauelementen haben.

Moleküle wie Polyacetylen gehören zur Klasse der konjugierten Polymere, die aus Ketten- oder verzweigten Molekülen bestehen, bei denen sich Einfach- und Doppelbindungen des Kohlenstoffes miteinander abwechseln. Die  $\pi$ -Elektronen in einem solchen System sind nicht mehr an ein Atom gebunden oder werden in einer chemischen Bindung festgehalten, sondern verteilen sich entlang der Molekülkette wie z. B. im Ring des Benzols. Damit diese Kunststoffe leitfähig werden, muss die regelmäßige Polymerstruktur gestört werden.

Dies geschieht durch die Dotierung mit Fremdatomen oder -molekülen, die freie Ladungsträger abgeben oder als Empfänger für Ladungen dienen. Chemisch bedeutet es, dass durch Oxidation bzw. Reduktion der Polymere entweder einige Elektronen von der Kette entfernt oder hinzugefügt werden. Im ersten Fall entstehen Löcher, in die sich benachbarte Elektronen hineinbewegen können, und im zweiten Fall hat man bewegliche Elektronen gewonnen. Die Folge ist in beiden Fällen Stromfluss.

Bereits 1970 brachte IBM einen Kopierer auf dem Markt, bei dem die Phototrommel nicht mehr mit amorphem Selen, sondern mit organischen Materialien beschichtet war. Diese photoleitende Schicht bestand aus dem Polymer Polyvinylkarbazol (PVK) und Beimischungen von Trinitrofluorenon (TNF). Durch Belichtung im sichtbaren Bereich wird in diesem Komplex ein photoinduzierter Ladungstransfer erzeugt. Im PVK ist das Elektron-Loch-Paar an der Karbazol-Einheit lokalisiert und die Quantenausbeute wird vor-

allem durch die Rekombination des Elektron-Loch-Paares aufgrund der anziehenden Coulomb-Wechselwirkungen reduziert. Schon bei reinem PVK beobachtet man, dass durch Anlegen eines äußeren Feldes die Ladungstrennung unterstützt werden kann. (Bei Raumtemperatur und einer Anregungswellenlänge von 345 nm erhöht sich die Quantenausbeute von 0,1 % bei  $10^4$  V/cm auf 6 % bei  $10^6$  V/cm.) Die Dotierung mit einem starken Elektronen-Akzeptor wie TNF unterstützt die Ladungstrennung zusätzlich und verringert gleichzeitig die Energie, die zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares im PVK/TNF-Komplex benötigt wird. Die Wellenlänge für die photoinduzierten Ladungstransfer-Übergänge verschieben sich dadurch vom UV- in den IR-Bereich. Allerdings zeigte sich, dass die Photoempfindlichkeit dieses von IBM erstmalig eingesetzten Polymer-Ladungstransferkomplexes deutlich geringer war als die von amorphem Selen.

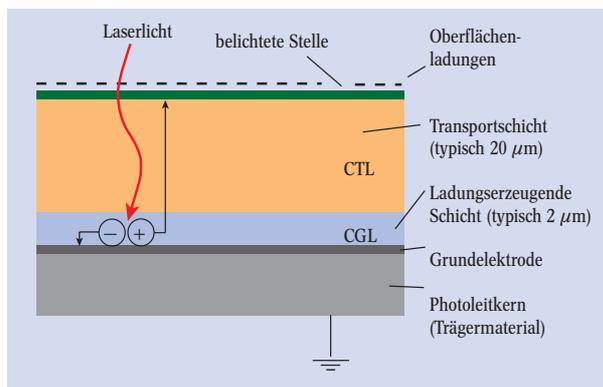
## Mehrschichtige Photoleiter

Um die Photoempfindlichkeit der organischen Halbleiter zu verbessern, wurden Mehrschichtsysteme entwickelt (Abb.). Die heute in den meisten Kopierern und Laserdruckern eingesetzten photoaktiven Systeme bestehen aus zwei Schichten: einer ladungserzeugenden Schicht (CGL, Charge Generating Layer), in der durch optische Absorption Ladungsträger erzeugt werden, und einer ladungstransportierenden Schicht (CTL, Charge Transporting Layer), die diese Ladungen unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes transportiert.

An den belichteten Stellen werden die photosensiblen Moleküle in der etwa zwei Mikrometer dünnen CGL-Schicht durch das Licht ionisiert und es entstehen Elektron-Loch-Paare, also Ladungsträger, die sich in einem elektrischen Feld trennen und bewegen lassen. Die Löcher werden in die angrenzende, etwa 20 Mikrometer dünne CTL-Schicht injiziert. Durch die Lichteinwirkung sinkt der Widerstand der CTL-Schicht von rund  $10^{14} \Omega$  auf die Hälfte und diese wird lochleitend: Die Löcher wandern durch den CTL-Layer an die Oberfläche der photoaktiven Schicht, wo sie die negativen Ladungen neutralisieren. Die Elektronen fließen in entgegengesetzter Richtung zum positiv geladenen Trommelinneren ab.

## Organisch vs. anorganisch

Entscheidend für den Kopierprozess sind die Photoleitungs-Eigenschaften und die mechanische Stabilität der Beschichtung der Photoleitertrommeln. Obwohl anorganische Photoleiter aufgrund ihrer Abriebfestigkeit eine sehr hohe Lebensdauer besitzen, werden in den letzten Jahren – vor allem wegen der Giftigkeit der Selenverbindungen und der damit verbundenen aufwändigeren Entsorgung – mehr und mehr organische Halbleiter-Materialien eingesetzt, die nicht nur ungiftig, sondern auch leicht formbar und in der Herstellung kostengünstiger sind.



Mit neuentwickelten Mehrschichtsystemen lässt sich die Photoempfindlichkeit der organischen Halbleiter steigern.

OPC-Photoleiter zeichnen sich aber nicht nur durch diese mechanischen Eigenschaften aus, sondern können im Vergleich mit anorganischen Photoleitern in einem breiten Wellenlängenbereich photooptisch sensibilisiert werden (für die Belichtung kommen also verschiedene Lichtquellen in Frage) und besitzen über einen weiten Spektralbereich eine höhere Empfindlichkeit. Die OPC-Trommel erzeugt deshalb kleinere und genauer platzierte Punkte und im Ergebnis einen hochauflösenden Druck.

Eine weitere wichtige Kenngröße eines Photoleiters ist die Abhängigkeit des Oberflächenpotentials von der Belichtungsenergie und Temperatur aufzeigt. Die ist besonders für die Bestimmung der Beleuchtungsdauer von Bedeutung: Im Fall der anorganischen Trommeln zeigen die Entladungskennlinien eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, die beim OPC-Photoleiter geringer ausfällt: Bei diesen lässt also i. A. mit geringerem Aufwand eine gleichmäßigere und reproduzierbare Druckqualität erreichen.<sup>2)</sup>

KATJA BÄMMEL

2) Ich danke Prof. Dr.-Ing. Edgar Dörsam (TU Darmstadt) für hilfreiche Informationen.

Dr. Katja Bammel, science & more redaktionsbüro, E-Mail: kb@science-and-more.de