



MD 2316 B1 2003.11.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2316 (13) B1
(51) Int. Cl.⁷: G 03 C 1/73

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
<p>(21) Nr. depozit: a 2002 0027 (22) Data depozit: 2001.12.27</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2003.11.30, BOPI nr. 11/2003</p>
<p>(71) Solicitant: CENTRUL DE OPTOELECTRONICĂ AL INSTITUTULUI DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD</p> <p>(72) Inventatori: ANDRIEȘ Andrei, MD; BIVOL Valeriu, MD; ROBU Ștefan, MD; DRAGALINA Galina, MD; PRISACARI Alexandr, MD; SERGHEEV Serghei, MD; ȘUTOV Serghei, MD</p> <p>(73) Titular: CENTRUL DE OPTOELECTRONICĂ AL INSTITUTULUI DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD</p>	

(54) Purtător foto- și electronostructurabil pentru înregistrarea informației

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la purtătorii foto- și electro-
nostructurabili pentru înregistrarea informației, în
particular pentru imagini holografice, care pot fi
utilizați în opto- și microelectronică în calitate de
fotorezistori.

Purtătorul foto- și electronostructurabil constă
dintr-un suport dielectric și un strat fotosensibil,
care include polimeri carbazolici, triiodmetan și

2
5 suplimentar clorani, în calitate de activator, în
următorul raport al componentelor, % de masă:
polimeri carbazolici 86...89
triiodmetan 10
clorani 1...4.
10 Revendicări: 1
Figuri: 2

MD 2316 B1 2003.11.30

MD 2316 B1 2003.11.30

3

Descriere:

Invenția se referă la purtătorii foto- și electronostructurabili pentru înregistrarea informației, în particular pentru imagini holografice, care pot fi utilizați în opto- și microelectronică în calitate de "fotorezistori".

5 Se cunosc purtătorii de informație fotostructurabili cu strat de înregistrare pe baza poli-N-vinilcarbazolului (PVC), poli-N-epoxipropilcarbazolului (PEPC) cu adaos de polihalogenoderivați ai metanului, de exemplu CHI_3 , CHBr_3 , CBr_4 ș.a. [1]. Însă acești purtători de informație posedă fotosensibilitate relativ mică

10 ($\sim 10^{-2} \text{ J/cm}^2$) și proprietăți fizico-mecanice neînsemnate, îndeosebi adezivitate relativ mică față de suport. Pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice ale purtătorilor s-au utilizat compoziții din poli-N-epoxipropilcarbazol și copolimer al stirenului cu acrilonitril. Dar din cauza incompatibilității polimerilor se înrăutățesc proprietățile optice ale materialului.

15 Se mai cunosc purtători de informație fotostructurabili pe baza copolimerilor de carbazolilalchilmetacrilat (CAM) cu octilmetacrilat (OMA) cu adaos de 4...12% de triiodmetan, pe care s-au înregistrat rețele holografice cu o frecvență de 1500 mm^{-1} și cu eficiență de difracție de 15...20% [2]. Neajunsul acestor purtători de informație constă în aceea că ei posedă fotosensibilitate relativ scăzută $10^{-1} \dots 10^{-2} \text{ J/cm}^2$.

20 Mai apropiat, din punct de vedere tehnologic și tehnic, de cel propus este purtătorul fotostructurabil obținut pe bază de compoziții din poli-N-vinilcarbazol cu masa moleculară $M \sim 50000$ și adaos de triiodmetan sau tetrabrommetan [3]. După cum este menționat, procesul de formare a imaginii poate fi separat în 2 etape. La prima etapă sub acțiunea iradierii UV sau a altor surse, se produce fotoscindarea complexului cu transfer de sarcină dintre nucleele carbazolice (electronodonor) și moleculele de derivat halogenat (acceptor) cu formarea unei sări organice colorate, ce inițiază procesul de structurare.

25 La etapa a II-a, ce constă în dezvoltarea chimică a mostrelor iluminate în solvenți organici (mai des în tetraclorometan CCl_4), se produce amplificarea imaginii fotografice de câteva sute de ori. Prezența iodului în CCl_4 conduce chiar la unele procese chimice, care de asemenea favorizează îmbunătățirea calității imaginilor.

30 Însă în componența purtătorilor de informație menționați mai sus stratul fotosensibil pe baza poli-N-vinilcarbazolului manifestă proprietăți fizico-mecanice slab pronunțate. Îndeosebi este mică adezivitatea stratului polimeric față de suportul din polietilentereftalat.

Problema invenției constă în elaborarea unor noi purtători de informație ce pot fi utilizați pentru înregistrare foto- și electronografică cu fotosensibilitate și parametri holografici mai avansați.

35 Această problemă a fost rezolvată prin crearea unui purtător de informație foto- și electronostructurabil pentru înregistrarea informației, alcătuit din suport dielectric metalizat, strat fotosensibil din polimeri carbazolici cu adaos de derivați halogenosubstituiți ai metanului, stratul sensibil conține 1...4% adaos de cloranil în calitate de activator.

40 Esența invenției constă în aceea că purtătorul fotoelectronostructurabil conține un strat fotosensibil din copolimeri ai carbazolilalchilmetacrilatului cu un conținut de CAM de la 60 până la 100 mol% sau de poli-N-epoxipropilcarbazol sensibilizați cu 5...12% de triiodmetan ce conține suplimentar 1...4% de cloranil. Cloranilul (2,4,5,6-tetracloro-1,4-benzochinonă) are rolul de activator al proceselor fotochimice. Prezența cloranilului în stratul carbazolic de înregistrare accelerează procesul de fotoreticulare, probabil, datorită formării suplimentare a unor complecși cu transfer de sarcină ce produc majorarea fotosensibilității, fără a influența asupra altor parametri holografici.

45 Rezultatul invenției constă în majorarea fotosensibilității purtătorilor de 1,5...2,0 ori, făcându-i accesibili pentru înregistrarea hologramelor la iluminare cu laser tip He-Cd ($\lambda \sim 0,42 \mu\text{m}$) sau la iradiere cu un fascicul de electroni, ceea ce permite obținerea imaginilor holografice cu o eficiență de difracție mai înaltă de 20% și frecvență spațială de 2500 mm^{-1} .

50 Purtătorul de informație elaborat se confecționează în felul următor: pe un suport de polietilentereftalat sau sticlă optic transparentă se depune stratul fotosensibil din soluții de solvenți organici. Grosimea stratului variază de la 1,0 până la 8 μm , în funcție de concentrația soluțiilor. Pentru înregistrare electronografică se utilizează un suport metalizat cu conductibilitatea de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ și transparența > 90%.

Exemple de realizare a invenției:

55 *Exemplul 1 (analogul).* În toluen se dizolvă poli-N-epoxipropilcarbazol (PEPC) și triiodmetan, în raport de masă de 0,90:0,10, pentru a obține o soluție cu concentrația de 15%. După dizolvarea completă a polimerului și filtrarea ulterioară, se depune stratul polimeric pe suportul transparent de polietilentereftalat. Grosimea stratului constituie $\sim 5,0 \mu\text{m}$. Uscarea se efectuează la aer în decurs de 24 ore.

60 Fotosensibilitatea purtătorului obținut se depistează prin metoda spectrală "UV-VIS". În calitate de criteriu de apreciere a reticulării complete se consideră timpul de iluminare UV în decursul căruia se observă o saturație a benzii de absorbție $\lambda = 640 \text{ nm}$ (fig. 1). În calitate de sursă UV s-a utilizat dispozitivul

MD 2316 B1 2003.11.30

4

tip PRK-4 cu energia de iradiere de $0,02 \text{ J/cm}^2$. Fotosensibilitatea $S=1/Et$, unde E – luminozitatea, t – timpul de reticulare; $1\text{lx}^{-1}\text{cm}^{-1}=10^{-7} \text{ J/cm}^2$.

5 Parametrii holografici s-au stabilit după rezultatele obținute prin înregistrarea unor rețele de difracție la frecvențe spațiale 1500, 2000 și 2500 linii/mm, cu laser tip He-Cd ($\lambda=0,42 \mu\text{m}$). Pe purtătorii de informație cu substrat conductibil de metal s-au înscris la fel rețele de difracție prin iradiere cu fascicul de electroni utilizând un microscop electronic tip BS-300.

După înregistrarea cu laser sau fascicul de electroni, mostrele se dezvoltă în tetraclorometan. Timpul optim de dezvoltare a mostrelor pe bază de PEPC constituie 10...20 s. Dezvoltarea se întrerupe prin prelucrarea mostrelor cu apă distilată.

10 Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S \approx 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2$,
eficiența de difracție $\eta_{\text{tr}} \approx 10\%$,
frecvența spațială $v_{\text{max}} \approx 1500 \text{ mm}^{-1}$.

15 *Exemplul 2.* Amestecul din PEPC, triiodmetan și cloranil în raport de 0,89:0,10:0,01 se dizolvă în toluen pentru a obține o soluție cu concentrația de 15%. Confecționarea și cercetarea mostrelor s-a efectuat conform ex. 1.

Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S \approx 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2$,
eficiența de difracție $\eta_{\text{tr}} \approx 15\%$,
frecvența spațială $v_{\text{max}} \approx 1500 \text{ mm}^{-1}$.

20

Exemplul 3. Amestecul din PEPC, triiodmetan și cloranil luați în raport de 0,88:0,10:0,02 se dizolvă în toluen pentru a obține o soluție cu concentrația de 15%.

Confecționarea și cercetarea mostrelor s-a efectuat conform ex. 1.

25 Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S \approx 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2$,
eficiența de difracție $\eta_{\text{tr}} \approx 18\%$,
frecvența spațială $v_{\text{max}} \approx 2000 \text{ mm}^{-1}$.

Conform datelor, purtătorul de informație nu-și schimbă transparența și alte calități optice, dar manifestă o creștere a fotosensibilității de 2 ori în comparație cu exemplul 1 (analogul).

30 *Exemplul 4.* Amestecul din copolimer de carbazolilalchil-metacrilat (CAM) cu octilmetacrilat (OMA) (60:40 mol%) și triiodmetan luați în raport de masă de 0,90:0,10 se dizolvă în toluen pentru a obține o soluție cu concentrația copolimerului de 12%. Confecționarea și cercetarea mostrelor – conform ex. 1. Grosimea stratului polimeric $\approx 4,0 \mu\text{m}$.

35 Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S \approx 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2$,
eficiența de difracție $\eta_{\text{tr}} \approx 12\%$,
frecvența spațială $v_{\text{max}} \approx 2500 \text{ mm}^{-1}$.

40 *Exemplul 5.* Amestecul de copolimeri CAM:OMA (80:20 mol%) și triiodmetan în raport de masă de 0,95:0,05 se dizolvă în clorbenzen pentru a obține o soluție cu concentrația de 12%. Confecționarea și cercetarea mostrelor s-a efectuat conform ex. 1. Grosimea stratului polimeric $\approx 5,0 \mu\text{m}$.

Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S \approx 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^2$,
eficiența de difracție $\eta_{\text{tr}} \approx 18\%$,
frecvența spațială $v_{\text{max}} \approx 2500 \text{ mm}^{-1}$.

45 *Exemplul 6.* Amestecul de copolimer CAM:OMA (80:20 mol%) și triiodmetan luați în raport de masă de 0,90:0,10 se dizolvă în clorbenzen pentru a obține o soluție cu concentrația de 12%. Confecționarea și cercetarea mostrelor s-a efectuat conform ex. 1.

50 Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S \approx 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2$,
eficiența de difracție $\eta_{\text{tr}} \approx 20\%$,
frecvența spațială $v_{\text{max}} \approx 2000 \text{ mm}^{-1}$.

Exemplul 7. Amestecul de copolimeri CAM:OMA (80:20 mol%), triiodmetan și cloranil luați în raport de masă de 0,89:0,10:0,01 se dizolvă în clorbenzen pentru a obține o soluție cu concentrația de 12%. Confecționarea și cercetarea mostrelor s-a realizat conform ex. 1.

55 Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S \approx 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2$,
eficiența de difracție $\eta_{\text{tr}} \approx 20\%$,
frecvența spațială $v_{\text{max}} \approx 2500 \text{ mm}^{-1}$.

MD 2316 B1 2003.11.30

6

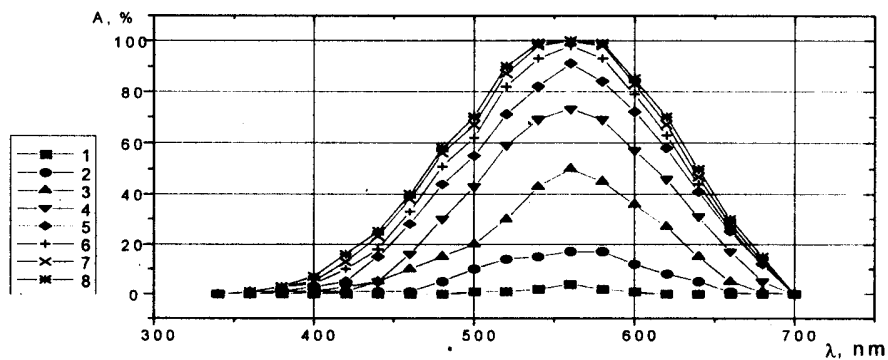


Fig. 1. Spectre UV-VIS ale mostrei de purtător supus iradierii UV în funcție de timpul de iradiere: 1-0; 2-5; 3-10; 4-15; 5-20; 6-25; 7-30; 8-40 s.

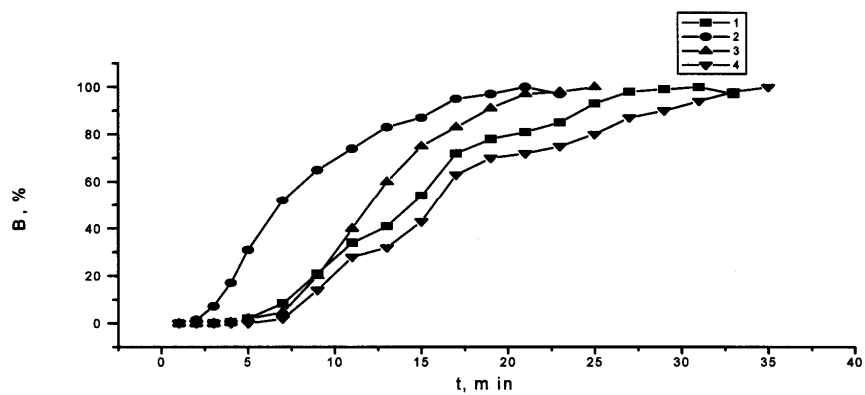


Fig. 2. Variația indicelui de fotoreducere B în funcție de timp la un conținut diferit de cloranil:
1 - CAMC:OMA (60:40)+10% CHI₃+1% ClAn;
2 - CAMC:OMA (60:40)+10% CHI₃+2% ClAn;
3 - CAMC:OMA (60:40)+10% CHI₃+3% ClAn;
4 - CAMC:OMA (60:40)+10% CHI₃+4% ClAn.