



MD 2412 B1 2004.03.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2412 (13) B1
(51) Int. Cl.⁷: G 03 C 1/72

(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 2003 0005 (22) Data depozit: 2002.12.26</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.03.31, BOPI nr. 3/2004</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; VLAD Liudmila, MD; PRISACARI Alexandr, MD</p> <p>(73) Titular: CENTRUL DE OPTOELECTRONICĂ AL INSTITUTULUI DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD</p> <p>(74) Reprezentant: EFANOVA Tatiana, MD</p>	

(54) Purtător de informație fotostructurabil

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la domeniul optoelectronicii,
în particular la purtătorii pentru înregistrarea holo-
grafică a informației care pot fi utilizați în diferite
domenii ale tehnicii.

Purtătorul de informație fotostructurabil inclu-
de un suport optic transparent de polietilentereftalat
sau sticlă, pe care este depus un strat fotosensibil
din polimeri carbazolici cu adaos de halogeno-

2
derivați ai metanului. Noutatea invenției constă în
5 faptul că stratul fotosensibil suplimentar conține
5...20% de 6''(8')-nitro-6'(8')-bromo-1,3-trimetil-
indolinospirobenzopiran.

Revendicări: 1

Figuri: 3

10

MD 2412 B1 2004.03.31

Descriere:

Invenția se referă la domeniul optoelectronicii, în particular la purtătorii pentru înregistrarea holografică a informației care pot fi utilizați în diferite domenii ale tehnicii.

5 Este cunoscut că dintre purtătorii de informație fotostructurabili, cei mai frecvent utilizați sunt purtătorii cu strat de înregistrare pe baza poli-N-vinilcarbazolului (PVC), poli-N-epoxipropil-
10 carbazolului (PEPC) cu adaos de polihalogenoderivați ai metanului, de exemplu CHI_3 , CHBr_3 , CBr_4 ș.a. A fost demonstrat că fotosensibilitatea acestor purtători fotostructurabili este relativ mică ($10^{-2} \dots 10^{-3}$ J/cm^2), proprietățile fizico-mecanice sunt neînsemnate, îndeosebi adezivitatea față de suport, fragilitatea la grosimi relativ mici ale stratului fotosensibil ș.a. Pentru îmbunătățirea proprietăților
15 fizico-mecanice ale straturilor fotosensibile de poliepoxipropilcarbazol au fost utilizate compoziții din PEPC și copolimerul stirenului cu acrilonitril (ST:AN). Dar dizolvarea stratului fotosensibil din PEPC cu copolimerul ST:AN conduce la micșorarea fotosensibilității, iar din cauza incompatibilității acestor doi polimeri (PEPC cu ST:AN) este posibilă înrăutățirea proprietăților optice ale straturilor fotosensibile, chiar la un conținut nu prea mare de copolimer ST:AN [1].

20 Sunt cunoscuți purtătorii de informație fotostructurabili pe baza copolimerilor de carbazolil-metacrilat (CAM) cu octilmetacrilat (OMA) cu adaos de 4...12% de triiodmetan, la care stratul de fotopolimer posedă transparență înaltă (mai mare de 90%). Pe purtătorii din acești copolimeri au fost înregistrate rețele de difracție și imagini holografice cu frecvența de $1500 \dots 2000 \text{ mm}^{-1}$ și eficiența de difracție de 15...20% [2].

25 Neajunsul acestor purtători de informație constă în aceea că ei posedă fotosensibilitate relativ scăzută ($10^{-1} \dots 10^{-2} \text{ J/cm}^2$).

30 Cel mai apropiat, din punct de vedere tehnologic și tehnic, de cel propus este purtătorul fotostructurabil cu strat pe bază de compoziții din poli-N-vinilcarbazol și adaos de triiodmetan sau alți derivați halogenați ai metanului pe un suport de sticlă [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 carbazilice (electronodonor) și moleculele de derivat halogenat (acceptor) cu formarea unei sări organice colorate, ce inițiază procesul de reticulare. La etapa a doua, ce constă în dezvoltarea chimică a mostrelor în solvenți organici (cel mai des în tetracloretan CCl_4), se produce amplificarea imaginii fotografice de câteva sute de ori.

35 Imaginile holografice obținute pe purtători fotostructurabili pe baza polivinilcarbazolului posedă eficiența de difracție până la 10...15% și rezoluție spațială de aproximativ 700 mm^{-1} . Prezența iodului în solvențul CCl_4 conduce la unele procese chimice, care de asemenea favorizează îmbunătățirea calității imaginilor.

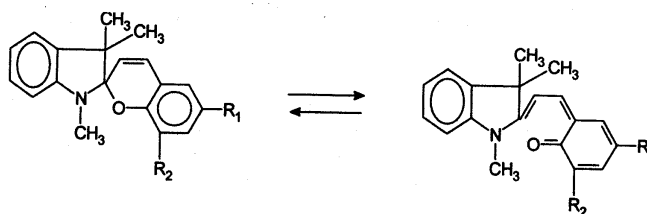
40 Însă în componența purtătorilor de informație menționați mai sus stratul fotosensibil pe baza poli-N-vinilcarbazolului manifestă proprietăți fizico-mecanice mai pronunțate. Îndeosebi este mică adezivitatea stratului polimeric față de suport (sticlă sau polietilentereftalat) și chiar o fragilitate pronunțată la grosimi ale stratului mai mari $4 \mu\text{m}$. Asemenea purtători de informație pot fi utilizați pentru înregistrarea informației în domeniul UV al spectrului – $200 \dots 400 \text{ nm}$, cât și în domeniul vizibil – $400 \dots 700 \text{ nm}$.

45 Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unor noi purtători de informație care ar putea să fie utilizați pentru înregistrarea informației atât în domeniul UV ($200 \dots 400 \text{ nm}$), cât și în domeniul vizibil al spectrului ($400 \dots 700 \text{ nm}$) păstrând proprietățile fotografice ale purtătorului fotopolimeric.

50 Problema se soluționează prin aceea că la soluțiile pentru stratul fotosensibil din polimeri carbazolici cu adaos de halogenoderivați ai metanului se adaugă 5...20% de compus fotocromic 6'(8')-nitro-6'(8')-bromo-1,3-trimetilindolinopirobenzopiran.

55 Esența invenției constă în aceea că purtătorul de informație fotostructurabil include un suport optic transparent de polietilentereftalat sau sticlă, pe care este depus un strat fotosensibil din polimeri carbazolici cu adaos de halogenoderivați ai metanului. Noutatea invenției constă în faptul că stratul fotosensibil suplimentar conține 5...20% de 6'(8')-nitro-6'(8')-bromo-1,3-trimetilindolinopirobenzopiran.

Fotocromul din stratul de polimer carbazolic sub influența nucleelor carbazolice capătă forma merocianină colorată B:



A (forma transparentă)

R₁ = H, NO₂, halogenR₂ = NO₂, halogen și alții

B (forma colorată)

5 ce conduce la majorarea fotosensibilității stratului fotopolimeric. Acești purtători devin fotosensibili și în domeniul vizibil al spectrului datorită benzii de absorbție $\lambda \sim 590 \dots 610$ nm (fig. 1, curba 1). De menționat că la iradieri UV, la iluminare cu laser tip LGN-503 ($\lambda = 0,48$ μm) sau LG-202 ($\lambda = 0,63$ μm), stratul fotopolimeric se decolorează (fig. 1, curbele 2-4), ceea ce conduce la fotostructurarea stratului polimeric, îndeosebi la iradiere UV și $\lambda = 0,48$ μm . După cum reiese din fig. 2, ce reprezintă variația intensității benzii de absorbție D_{590} în funcție de timpul de iluminare, cu dispozitivul PRK-4, înzestrat cu un bec de iradiere UV, timpul de fotoreticulare constituie 10...15 min, adică de 2...3 ori mai mic decât în cazul sistemului binar din polimer carbazolic cu tetraiodmetan. Experimental s-a stabilit că concentrațiile optime de fotocrom constituie 10...15%.

10 Rezultatul invenției propuse constă în majorarea fotosensibilității purtătorilor de informație de 2...3 ori, făcându-i accesibili pentru înregistrarea hologramelor la iluminarea cu laser tip He-Cd ($\lambda = 0,43$ μm) sau LGN-503 ($\lambda = 0,48$ μm), sau LG-202 ($\lambda = 0,63$ μm) obținând imagini holografice cu o eficiență de difracție de până la 25% și rezoluție fotografică de 2500 mm^{-1} și chiar mai înaltă.

15 Purtătorul de informație elaborat se confecționează în felul următor: pe un suport de polietilentereftalat sau sticlă optic transparentă se depune din soluții de solvenți organici un strat fotosensibil. Grosimea stratului variază de la 3,0 până la 8 μm , în funcție de concentrația soluțiilor. Straturile se usucă la aer, iar apoi în dulapul de uscare cu vid, la temperatura camerei.

20 Invenția se explică prin desenele din fig. 1-3, care reprezintă:

– fig. 1, spectrele electronice ale mostrei de purtător supuse iradierilor UV;

– fig. 2, variația densității optice a benzii de absorbție ($\lambda = 590$ nm) în funcție de timpul de iluminare UV;

25 – fig. 3, schema purtătorului fotostructurabil pentru înregistrarea informației: 1 - suport din polietilentereftalat sau de sticlă; 2 - strat fotosensibil.

Rezultatele obținute la cercetarea proprietăților holografice ale purtătorilor de informație sunt incluse în tabel.

Exemple de realizare a invenției.

30 *Exemplul 1.* Se dizolvă în toluen poli-N-epoxipropilcarbazol (PEPC) și triiodmetan, în raportul de masă de 0,90:0,10, pentru a obține o soluție cu concentrația polimerului de 15%. După dizolvarea completă a polimerului și filtrarea ulterioară, se depune stratul polimeric pe un suport transparent de polietilentereftalat sau sticlă. Grosimea stratului constituie $\sim 4,5$ μm . Uscarea se înfăptuiește la aer și în dulapul de uscare în vid (P-100 mm.col. Hg) la temperatura camerei timp de 3 ore.

35 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 $\lambda = 640$ nm. În calitate de sursă UV s-a utilizat dispozitivul tip PRK-4 cu energia de iradiere de 0,02 J/cm^2 .

40 Parametrii holografici se stabilesc după rezultatele obținute prin înregistrarea unor rețele de difracție la diferite frecvențe spațiale 1000, 2000 și 2500 mm^{-1} , cu laser tip He-Cd ($\lambda = 0,43$ μm) și LGN-503 ($\lambda = 0,48$ μm).

După înregistrarea și stabilirea parametrilor holografici, mostrele iluminate se dezvoltă în solvenți organici, de exemplu, în tetraclormetan sau toluen. Timpul de dezvoltare a mostrelor pe bază de PEPC constituie 10...30 s, în funcție de grosimea stratului polimeric. Dezvoltarea se întrerupe prin prelucrarea mostrelor cu apă distilată.

45 Rezultatele: fotosensibilitatea $S \sim 0,5 \cdot 10^{-2}$ J/cm^2 ,

eficiența de difracție $\eta_{\text{tr}} \sim 10\%$,

frecvența spațială $R \sim 1500$ mm^{-1} .

Încercările de a înregistra imagini cu laser de tip LGN-503 ($\lambda = 0,48$ μm) n-au dat rezultate pozitive.

MD 2412 B1 2004.03.31

5

Exemplul 2. Amestecul din PEPC, triiodmetan și fotocrom 8'-nitro-6'-bromoindolinospirobenzopiran (NB-ISBP) în raport de 0,85:0,10:0,05 (10% CH₃I și 5% fotocrom) se dizolvă în toluen pentru a obține o soluție cu concentrația de 15%. Confecționarea și cercetarea mostrelor s-a efectuat conform exemplului 1.

- 5 Rezultatele:
- a) Laser Xe-Cd:
fotosensibilitatea $S \sim 10^{-3} \text{ J/cm}^2$,
eficiența de difracție $\eta_{tr} \sim 15\%$,
frecvența spațială $R \sim 1500 \text{ mm}^{-1}$.
- 10 b) Laser:
fotosensibilitatea $S \sim 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2$,
eficiența de difracție $\eta_{tr} \sim 15\%$,
frecvența spațială $R \sim 1500 \text{ mm}^{-1}$.
- Celelalte exemple sunt reprezentate în tabel.
- 15 Informația se înregistrează în felul următor: fasciculul de lumină coerentă a laserului se proiectează pe stratul fotosensibil (2) omogen de pe suportul transparent (1). În rezultatul iradierii în stratul polimeric se produc procese fotochimice de reticulare și colorarea sectoarelor iluminate al fotopolimerului, ceea ce conduce la înregistrarea imaginii holografice, care se amplifică prin dezvoltare în solvenți organici.
- 20 Purtătorii de informație fotostructurabili obținuți conform invenției propuse posedă o fotosensibilitate mai înaltă față de cea mai apropiată soluție, și anume în domeniul vizibil al spectrului și pot fi utilizați pentru înregistrarea imaginilor holografice.

25

Nr. exemplor	Conținutul compoziției fotosensibile			Laser He-Cd ($\lambda=0,42 \mu\text{m}$)				Laser LGN-503 ($\lambda=0,48 \mu\text{m}$)			
	Tipul polimerului	CH ₃ I* (%)	Fotocrom* (%)	Grosimea stratului (μm)	Sensibilit. fotograf., $S(\text{J/sm}^2)$	Eficiența de difracție, $\eta_{tr}(\%)$	Frecvența spațială, $R(\text{mm}^{-1})$	S (J/cm^2)	$\eta_{tr}(\%)$	R (mm^{-1})	Observații
1	PEPC (Cea mai apropiată soluție)	10	0	4,5	$0,85 \cdot 10^{-2}$	15	1500	-	-	-	transparent
2	"-	10	5	4,5	$5,2 \cdot 10^{-3}$	20	2000	-	-	-	"-
3	"-	10	10	4,5	$3,5 \cdot 10^{-3}$	21	2000	$2,5 \cdot 10^{-2}$	18	2000	puțin color (albastru-violet)
4	"-	12	15	4,5	$2,5 \cdot 10^{-3}$	20	1500	$8,2 \cdot 10^{-3}$	19	1500	intens (albastru-violet)
5	"-	10	20	4,5	$1,4 \cdot 10^{-3}$	16	1500	$5,6 \cdot 10^{-3}$	16	1500	"-
6	CAM:OMA (80:20, mol/%)	10	10	4,5	$2,5 \cdot 10^{-3}$	19	2000	$9,5 \cdot 10^{-3}$	20	2500	albastru (puțin intens)
7	"-	10	10	7,5	$1,5 \cdot 10^{-3}$	20	2500	$6,5 \cdot 10^{-3}$	20	2500	albastru intens
8	"-	13	15	4,5	$0,6 \cdot 10^{-3}$	21	2000	$4,9 \cdot 10^{-3}$	19	2000	"-
9	"-	10	15	8,0	$0,2 \cdot 10^{-3}$	18	2000	$3,3 \cdot 10^{-3}$	18	2000	"-

* % din masa polimerului

MD 2412 B1 2004.03.31

6

(57) Revendicare:

Purtător de informație fotostructurabil, care include un suport optic transparent de polietilen-tereftalat sau sticlă, pe care este depus un strat fotosensibil din polimeri carbazolici cu adaos de halogeno-derivați ai metanului, **caracterizat prin aceea că** stratul fotosensibil suplimentar conține 5...20% de 6'(8')-nitro-6' (8')-bromo-1,3-trimetilindolinospirobenzopiranic.

10

(56) Referințe bibliografice:

1. Коллинов О.В., Колесникова В.В., Милинчук В.К и др. Высокомолекулярные соединения, Б. 26, № 1, 1984, с. 9
2. V. Bivol, S. Robu, G. Dragalina etc. New photoresist from CEM:OMA photopolimer. Porceedings of SPIE, V. 4087, 2000, p. 754-760
3. SU 729544 1980.04.25

Șef Secție:

NEKLIUDOVA Natalia

Examinator:

COJOCARU Ala

Redactor:

LOZOVANU Maria

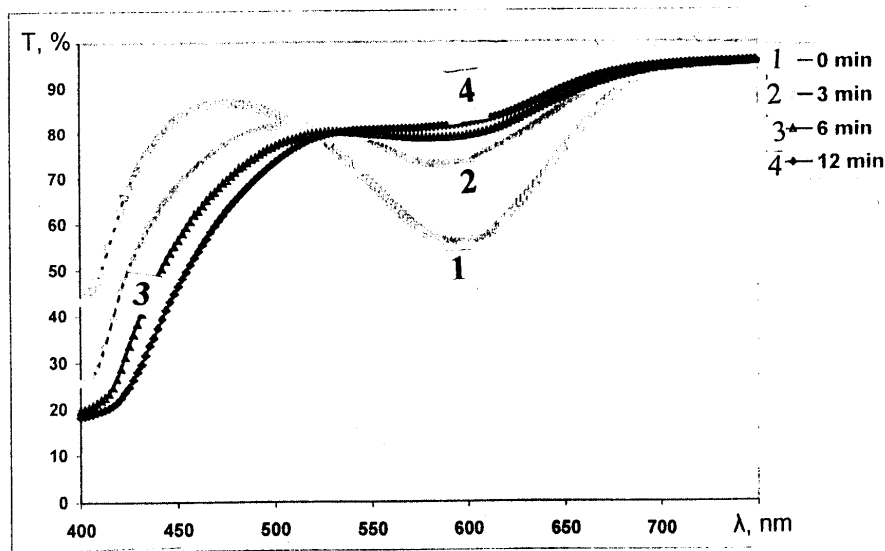


Fig. 1

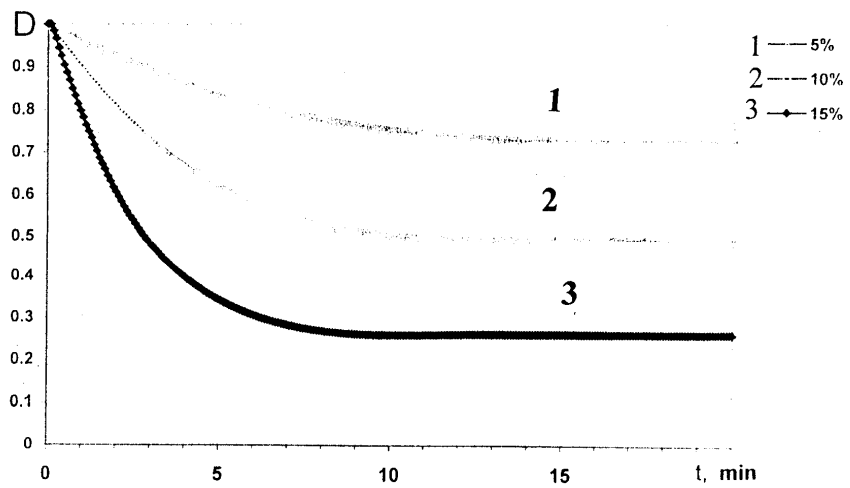


Fig. 2

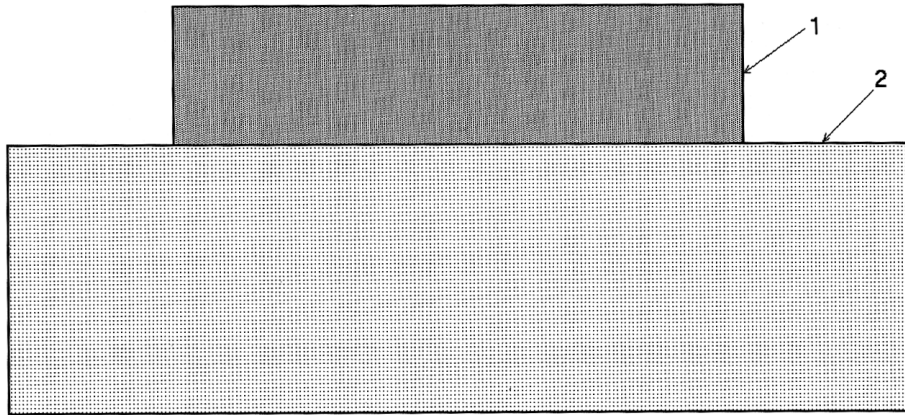


Fig. 3