



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 286 885 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 03 C 1/005

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD G 03 C / 331 684 8	(22)	11.08.89	(44)	07.02.91
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE				
(72)	Haefke, Henry, Dipl.-Chem., DE; Eneva, Janka, Dr. Dipl.-Chem., BG; Kitova, Sneža, Dr. Dipl.-Chem., BG; Panov, Asparuch, Dipl.-Chem., BG				
(73)	Institut für Festkörperphysik und Elektronenmikroskopie, O - 4050 Halle, DE; Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Photoprozesse, Sofia, BG				
(74)	Institut für Festkörperphysik und Elektronenmikroskopie, Weinberg 2, O - 4050 Halle, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmediums für die Infrarotphotographie				

(55) Verfahren; Aufzeichnungsmedium; Infrarotphotographie; Spektroskopie; Halbleitertechnik; Substrat; Lichthofschuttschicht; Haftschrift; Silbersulfidschicht; photographische Verarbeitung; feinkörnige Struktur

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmediums für die Infrarotphotographie, das für die Bilderzeugung in der Spektroskopie und der Halbleitertechnik sowie für Hochtemperaturplasmauntersuchungen und die Registrierung von Temperaturreliefs geeignet ist. Erfindungsgemäß werden auf einem Substrat, das gegebenenfalls mit einer Lichthofschuttschicht und einer Haftschrift versehen wird, durch Simultanverdampfung eine Silbersulfidschicht abgeschieden und nach Belichtung eine photographische Verarbeitung durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet eine feinkörnige Struktur der photographischen Schicht, sowie eine gute Reproduzierbarkeit und Lagerstabilität. Die Abwesenheit von Bindemittel in der Silbersulfidschicht und deren geringe Dicke schließen störende Lichtstreuung praktisch aus.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmediums für die Infrarotphotographie auf der Basis von Silbersulfid, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf einem gegebenenfalls mit einer Lichthofschuttschicht und einer polymeren Haftschrift versehenen Substrat durch Simultanverdampfung eine Silbersulfidschicht abgeschieden und gegebenenfalls mit einer Deckschicht versehen wird sowie eine Belichtung und photographische Verarbeitung durchgeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Substrat mit einer Lichthofschuttschicht eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Lichthofschuttschicht eine im Infrarot-Spektralbereich absorbierende Substanz enthält, wie Nitrosin, Sudanschwarz, Kohlenstoff.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf einem Substrat durch Simultanverdampfung im Vakuum (10^{-4} Pa) bei Substrattemperaturen zwischen 20°C und 120°C, mit einer Rate zwischen 0,02 nm/s und 1,8 nm/s eine Silbersulfidschicht mit einer Dicke zwischen 2 nm und 75 nm abgeschieden wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die abgeschiedene Silbersulfidschicht mit einer Deckschicht versehen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Deckschicht durch Auftragen einer Lösung, die 2 bis 10 g/l eines hydrophilen Polymers, 0,01 bis 1 g/l einer oberflächenaktiven Substanz und 5 bis 20 g/l eines Salzes der H_2SO_3 oder der HNO_2 oder der H_3PO_2 enthält, erhalten wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der an sich bekannten photographischen Verarbeitung ein 2- bis 20minütiges Anätzen der belichteten Silbersulfidschicht in einer wäßrigen Lösung, die 100 bis 500 g/l $AgNO_3$, 10 bis 50 g/l $Hg(CH_3COO)_2$ oder 10 bis 50 g/l $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ enthält, vorausgeht.
8. Verfahren nach Anspruch 1 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die photographische Verarbeitung eine Behandlung mit einer latensifizierenden Lösung, die Au^{+} -, Pd^{2+} - oder Pt^{2+} -Salze enthält, einschließt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, 7 und 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Anätzen und die Latensifizierung der belichteten Silbersulfidschicht gleichzeitig in einer Lösung erfolgen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmediums für die Infrarotphotographie, das für die Bilderzeugung in der Spektroskopie und der Halbleiterlasertechnik sowie für Hochtemperaturplasmauntersuchungen und die Registrierung von Temperaturreliefs geeignet ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Ein Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmediums für Infrarotstrahlen ist bekannt. Gemäß SU-US 593 568 erfolgt die Bilderzeugung in einem Aufzeichnungsmedium, das aus einer oder mehreren Emulsionsschichten besteht, die ein Silber-, Blei- oder Quecksilberchalkogenid oder eine Mischung von ihnen enthalten können.

Die Nachteile dieses Verfahrens sind neben der komplizierten Herstellungsmethode, die große Dicke und optische Inhomogenität der Schicht, die eine starke Lichtstreuung bewirken, sowie die Belichtung in einer wäßrigen Lösung. Trotz der zahlreichen Bearbeitungsschritte wird mit diesem Verfahren ein Auflösungsvermögen von nur 30 bis 40 Linien/mm erreicht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine vereinfachte Herstellungstechnologie für ein Aufzeichnungsmedium, mit dem durch eine vereinfachte photographische Verarbeitung gute Detailwiedergabeeigenschaften bei der Bildaufzeichnung mittels Infrarotstrahlen sowie eine gute Reproduzierbarkeit und gute Lagerstabilität erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines für die Infrarotphotographie geeigneten Aufzeichnungsmediums auf der Basis von Silbersulfid zu entwickeln, das über eine feinkörnige Struktur und Schichten gleichmäßiger Dicke verfügt sowie ein hohes Auflösungsvermögen gewährleistet. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmediums für die Infrarotphotographie auf der Basis von Silbersulfid gelöst, wobei erfindungsgemäß auf einem gegebenenfalls mit einer Lichthofschuttschicht und einer polymeren Haftschrift versehenen Substrat durch Simultanverdampfung eine Silbersulfidschicht abgeschieden und gegebenenfalls mit einer Deckschicht versehen wird sowie eine Belichtung und photographische Verarbeitung durchgeführt werden.

Vorteilhafterweise wird das Substrat mit einer Lichthofschuttschicht eingesetzt. Zum Aufbringen der Lichthofschuttschicht nach den bekannten Methoden, wie Gießen, Zerstäuben u. a., wird eine Butylacetatdispersion verwendet, die 1 bis 20 g/l Nitrosin, Sudanschwarz oder Graphit und 5 bis 25 g/l Nitrocellulose enthält. Mit Vorteil kann die Lichthofschuttschicht auch eine aufgedampfte Kohlenstoffschicht sein.

Vorteilhafterweise wird auf einem mit einer polymeren Haftschrift versehenen Substrat (z. B. Glas, Acetylcellulose, Polyester) durch Simultanverdampfung im Vakuum (10^{-4} Pa) bei Substrattemperaturen zwischen 20 und 120 °C, mit einer Rate zwischen 0,02 und 1,8 nm/s eine Silbersulfidschicht mit einer Dicke zwischen 2 und 75 nm abgeschieden.

Die polymere Haftschrift wird in bekannter Weise hergestellt. Zum Beispiel wird gemäß BG-AS 40455 auf das Substrat eine wäßrige Gelatinelösung aufgebracht und mittels Zentrifuge trockengeschleudert. Die Gelatinelösung enthält 20 bis 100 g/l Gelatine, Latexteilchen, organische Silikonverbindungen, oberflächenaktive Substanzen und weitere Zusätze. Die beschichteten Substrate werden bei Temperaturen zwischen 90 und 140 °C für einige Stunden getempert.

Auf das so vorbehandelte Substrat wird unter definierten Bedingungen im Vakuum (etwa 10^{-4} Pa) eine dünne Silbersulfidschicht aufgedampft. Die Herstellung der Silbersulfidschicht erfolgt durch eine Simultanverdampfung aus zwei separaten Verdampferquellen. Die Verdampfung des Silbers erfolgt aus dem Silberverdampfer, der aus einer wassergekühlten, in einem Quarzrohr gehaltenen, indirekt beheizbaren Effusionszelle besteht. Die Aufdampfrate des Silbers wurde vor der Schichtabscheidung in Abhängigkeit von der Zelltemperatur, die durch ein Pt/Rh-Pt-Thermoelement gemessen wird, kalibriert, wodurch die Aufdampfrate des Silbers während der Dauer der Simultanverdampfung kontrolliert- und regelbar ist. Die Sublimation des Schwefels erfolgt aus dem Schwefelverdampfer, der aus einem wassergekühlten, indirekt beheizbaren, röhrenförmigen Quarztiegel besteht, dessen Temperatur ebenfalls durch ein Thermoelement kontrolliert wird. Die Silbersulfidabscheidung erfolgt auf einem entsprechend vorbereiteten Substrat, das in einem zu beiden Verdampferquellen zentrierten und heizbaren Substrathalter befestigt ist. Die Dicke und die Aufdampfrate der Silbersulfidschicht werden kontinuierlich während der Schichtherstellung von einem Quarzkristalloszillator kontrolliert. Mit Vorteil wird die abgeschiedene Silbersulfidschicht mit einer Jackschicht versehen.

Zum Auftragen der Deckschicht nach konventionellen Verfahren, wie Tauchen, Gießen, Schleudern u. a., wird eine wäßrige Polymerlösung verwendet, die 2 bis 10 g/l eines hydrophilen Polymers, 0,01 bis 1 g/l einer oberflächenaktiven Substanz sowie 5 bis 20 g/l eines Salzes der schwefligen oder salpetrigen oder phosphorigen Säure enthält.

In der durch Aufdampfen erhaltenen feinkörnigen Silbersulfidschicht (Korngröße $< 0,05 \mu\text{m}$) von gleichmäßiger Dicke und optischer Homogenität wird durch Belichten mit Infrarotstrahlen ein latentes Innenbild erzeugt. Um die latenten Bildkeime dem photographischen Entwickler zugänglich zu machen, wird die Silbersulfidschicht für einige Minuten (2 bis 20 Minuten) in eine wäßrige Ätzlösung, die 100 bis 500 g/l AgNO_3 , 10 bis 50 g/l $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ oder 10 bis 50 g/l $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ enthält, getaucht und anschließend in deionisiertem oder destilliertem Wasser reichlich gespült. Vorteilhafterweise wird die angeätzte Silbersulfidschicht mit einer latensifizierenden Lösung, in der ein Au^{+} -, Pd^{2+} - oder Pt^{2+} -Salz gelöst ist, behandelt und danach wieder gut gewässert.

Das Anätzen und die Latensifizierung der belichteten Silbersulfidschicht können gleichzeitig in einer Lösung durchgeführt werden. Die physikalische Entwicklung erfolgt in einer stabilisierten Lösung, die Ag^{+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} - oder andere Metallionen, die für die stromlose chemische Metallabscheidung geeignet sind, enthält. Die abschließende Fixierung der entwickelten Schicht wird mit Vorteil in einer 0,1 bis 1 N salzsauren Thiocarbamidlösung (30 bis 100 g/l Thiocarbamid) oder in einer 5 bis 20%igen wäßrigen Lösung von $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ oder $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt.

Die durch Aufdampfen hergestellten Silbersulfidschichten sind von gleichbleibender Dicke und feinkörniger Struktur (Korngröße $< 0,05 \mu\text{m}$). Im Vergleich zu dem bekannten Verfahren wird durch das Aufdampfen eine optisch homogene und bindemittelfreie Schicht erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet neben der feinkörnigen Struktur der photographischen Schicht eine gute Reproduzierbarkeit und Lagerstabilität. Besonders vorteilhaft wirkt sich die Abwesenheit des Bindemittels in der Silbersulfidschicht und deren sehr geringe Dicke aus, wodurch störende Lichtstreuung praktisch ausgeschlossen ist. Das, wie auch der Wegfall der Belichtung in einer wäßrigen Lösung, führt zu einer deutlichen Verbesserung des Auflösungsvermögens. Die hergestellten Schichten zeichnen sich durch eine gleichmäßige Dicke aus und enthalten 800mal weniger Silber als die bekannten Emulsionsschichten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Gereinigte Glasplatten (Substrate) mit den Abmessungen $100 \times 100 \times 1,6 \text{ mm}$ werden horizontal in einer Zentrifuge gehalten und mit der folgenden Lösung

Gelatine	4 g
4%ige Lösung von Saponine in Wasser	2 ml
5%ige Lösung von Epoxilan in Ethanol	1,7 ml
20%ige Lösung von Polyethylacrylat in Wasser	6 ml
Wasser	zu 100 ml

begossen und anschließend trockengeschleudert. Zur Härtung der Gelatineschicht werden die Substrate für 60 Minuten bei 120°C getempert. Anschließend wird die unbeschichtete Substratfläche (Rückseite) mit einer Lichthofschuttschicht versehen, indem in einer Vakuumkammer bei Raumtemperatur und einem Druck von etwa 10^{-3} Pa eine 50 nm dicke Kohlenstoffschicht abgeschieden wird. Die so vorbereiteten Substrate werden erneut in eine Vakuumapparatur eingebaut. Nach dem Erreichen des Arbeitavakuums von etwa 2×10^{-4} Pa wird auf die mit der Haftschrift versehene Substratfläche durch Simultanverdampfung aus zwei separaten Verdampferquellen eine 6 nm dicke Silbersulfidschicht mit einer Rate von 0,3 nm/s bei 50°C abgeschieden. Die auf Raumtemperatur abgekühlten Proben werden aus der Vakuumkammer herausgenommen, in einem Kontaktkopiergerät durch eine Chromtestschablone mit Infrarotstrahlen belichtet, danach für 8 Minuten in eine 40%ige Silbernitratlösung (Ätzlösung) getaucht und anschließend in deionisiertem Wasser gut gespült. Zur Entwicklung des latenten Bildes werden die Proben in einem stabilisierten physikalischen Entwickler mit folgender Zusammensetzung

FeSO ₄ · (NH ₄) ₂ SO ₄ · 6H ₂ O	25 g
Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	5 g
Zitronensäure	20 g
Dodecylaminacetat	0,002 g
Nonylphenoethoxylat	0,002 g
AgNO ₃	2 g
Wasser	zu 1 000 ml

für 5 Minuten bei 20°C eingebracht, danach gut gewässert und trockengeschleudert. Die Beurteilung des Auflösungsvermögens mittels Lichtmikroskop zeigt, daß die 0,5-µm-Linie (Auflösungsvermögen: 1 000 Linien/mm) mit sehr guter Qualität wiedergegeben wird. Die erhaltene Schwärzungsdichte beträgt 1,3.

Beispiel 2

Auf gereinigte und mit einer Haftschrift entsprechend Beispiel 1 versehene Substrate wird im Vakuum (etwa 2×10^{-4} Pa) eine 4 nm dicke Silbersulfidschicht mit einer Rate von 0,12 nm/s bei Raumtemperatur abgeschieden.

Nach dem Herausnehmen aus der Vakuumapparatur werden die Proben mit einer Deckschicht versehen und dazu in eine Lösung mit folgender Zusammensetzung

Gelatine	5 g
Saponine	0,1 g
KNO ₃	15 g
Wasser	zu 1 000 ml

für 3 Minuten bei 40°C eingetaucht und anschließend mittels einer Zentrifuge trockengeschleudert. Anschließend wird die unbedampfte Substratfläche (Rückseite) mit einer Lichthofschuttschicht versehen, indem eine geringe Menge einer Lösung mit folgender Zusammensetzung

Nitrocellulose	12 g
Nitrosin	5 g
Butylacetat	zu 100 ml

bei Zimmertemperatur in einer Zentrifuge aufgetragen und trockengeschleudert wird.

Die so beschichteten Proben werden entsprechend Beispiel 1 belichtet und in einer Silbernitratlösung angeätzt. Anschließend werden die Proben in eine latensifizierende Lösung mit folgender Zusammensetzung

KAuCl ₄	0,1 g
KCNS	1,2 g
Wasser	zu 1 000 ml

für 3 Minuten bei 20°C eingebracht, gut gewässert und entsprechend Beispiel 1 physikalisch entwickelt. Die Breite der kleinsten, mit hoher Qualität wiedergegebenen Linie beträgt 0,3 µ (Auflösungsvermögen: 1 600 Linien/mm). Es wird eine Schwärzungsdichte von 1,5 gemessen.