



MD 2316 C2 2003.11.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 2316 (13) C2
(51) Int. Cl.⁷: G 03 C 1/73

(12) BREVET DE INVENȚIE

<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 (72) Inventatori: ANDRIEȘ Andrei, MD; BIVOL Valeriu, MD; ROBU Ștefan, MD; DRAGALINA Galina, MD; PRISACARI Alexandr, MD; SERGHEEV Serghei, MD; ȘUTOV Serghei, MD (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 supli-

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

MD 2316 C2 2003.11.30

MD 2316 C2 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 ($\sim 10^{-2}$ J/cm²) și proprietăți fizico-mecanice neînsemnate, îndeosebi adezivitate relativ mică față de suport.

10 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.

Se mai cunosc purtători de informație fotostructurabili pe baza copolimerilor de carbazolilalchilmacrilat (CAM) cu octilmacrilat (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 $10^{-1}...10^{-2}$ J/cm².

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.

20 La etapa a II-a, ce constă în dezvoltarea chimică a mostrelor iluminate în solvenți organici (mai des în tetracloarmetan 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.

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.

30 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.

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, strat 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 carbazolilalchilmacrilatului 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 ($\lambda \sim 0,42$ μm) 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 Ω • 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 $\sim 5,0$ μm. Uscarea se efectuează la aer în decurs de 24 ore.

MD 2316 C2 2003.11.30

4

Fotosensibilitatea purtătorului obținut se depășește 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 (fig. 1). În calitate de sursă UV s-a utilizat dispozitivul tip PRK-4 cu energia de iradiere de $0,02$ J/cm². Fotosensibilitatea $S=1/Et$, unde E – luminozitatea, t – timpul de reticulare; $11x^{-1}cm^{-1}=10^{-7}$ J/cm².

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 ($\lambda=0,42$ μ 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.

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

15 Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S\approx 8,5\cdot 10^{-3}$ J/cm²,
eficiența de difracție $\eta_{tr}\approx 10\%$,
frecvența spațială $v_{max}\approx 1500$ mm⁻¹.

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.

20 Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S\approx 8,5\cdot 10^{-3}$ J/cm²,
eficiența de difracție $\eta_{tr}\approx 15\%$,
frecvența spațială $v_{max}\approx 1500$ mm⁻¹.

25 *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.

30 Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S\approx 2,3\cdot 10^{-3}$ J/cm²,
eficiența de difracție $\eta_{tr}\approx 18\%$,
frecvența spațială $v_{max}\approx 2000$ 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).

35 *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 $\approx 4,0$ μ m.

40 Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S\approx 8,2\cdot 10^{-3}$ J/cm²,
eficiența de difracție $\eta_{tr}\approx 12\%$,
frecvența spațială $v_{max}\approx 2500$ mm⁻¹.

45 *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 $\approx 5,0$ μ m.

Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S\approx 1,2\cdot 10^{-2}$ J/cm²,
eficiența de difracție $\eta_{tr}\approx 18\%$,
frecvența spațială $v_{max}\approx 2500$ mm⁻¹.

50 *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.

55 Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S\approx 6,4\cdot 10^{-3}$ J/cm²,
eficiența de difracție $\eta_{tr}\approx 20\%$,
frecvența spațială $v_{max}\approx 2000$ mm⁻¹.

60

MD 2316 C2 2003.11.30

5

5 *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.

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

10

Exemplul 8. Amestecul de copolimeri CAM:OMA (80:20 mol%), triiodmetan și cloranil luați în raport de masă de 0,88:0,10:0,02 se dizolvă în clorbenzen pentru a obține o soluție cu concentrația de 15%. Confecționarea și cercetarea mostrelor s-a efectuat conform ex. 1. Grosimea stratului polimeric $\approx 8 \mu\text{m}$.

15

Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S \approx 0,83 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^2$,
eficiența de difracție $\eta_{tr} \approx 23\%$,
frecvența spațială $v_{max} \approx 2500 \text{ mm}^{-1}$.

20

Exemplul 9. Amestecul de copolimeri CAM:OMA (80:20 mol%), triiodmetan și cloranil în raport de masă de 0,87:0,10:0,03 (3% cloranil) se dizolvă în clorbenzen pentru a obține o soluție cu concentrația de 15%. Confecționarea și cercetarea mostrelor s-a efectuat conform ex. 1.

Rezultatele obținute: fotosensibilitatea $S \approx 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2$,
eficiența de difracție $\eta_{tr} \approx 20\%$,
frecvența spațială $v_{max} \approx 2000 \text{ mm}^{-1}$.

25

Exemplul 10. Amestecul de copolimeri CAM:OMA (80:20 mol%), triiodmetan și cloranil în raport de masă de 0,86:0,10:0,04 se dizolvă în clorbenzen pentru a obține o soluție cu concentrația de 15%. Confecționarea și cercetarea mostrelor s-a efectuat conform ex. 1.

30

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

35

Purtătorii de informație foto- și electronosctrurabili din copolimeri carbazolici cu adaos de triiodmetan și cloranil 1...4%, asigură o fotosensibilitate mai înaltă în comparație cu a celui mai apropiat analog din PEPC sau copolimeri CAM:OMA și pot fi utilizați pentru înregistrarea foto- și electronografică a hologramelor.

MD 2316 C2 2003.11.30

6

(57) Revendicare:

5 Purător foto- și electronostructurabil pentru înregistrarea informației, care constă dintr-un suport dielectric și un strat fotosensibil, care include polimeri carbazolici și triiodmetan, **caracterizat prin aceea că** stratul fotosensibil suplimentar conține cloranil, în calitate de activator, în următorul raport al componentelor, % de masă:

10 polimeri carbazolici	86...89
triiodmetan	10
cloranil	1...4.

(56) Referințe bibliografice:

1. Колнинов О. В., Колесникова В.В., Милинчук В.К. и др. Высокомолекулярные соединения, 1984, Б.26, №1, с. 9
2. Bivol V., Robu S., Dragalina G. ș.a. Proceedings of SPIE, V. 4087, p. 754-760
3. SU 729544 A 1980.04.25

The invention refers to the photo- and electron structure-forming media for data recording, in particular for holographic images, that may be used in opto- and microelectronics in the capacity of photoresistors.

The photo- and electron structure-forming medium consists of a dielectric support and a photosensitive layer, including carbazole-containing polymers, triiodomethane and additionally chloranil, as activator, in the following component ratio, mass %:

carbazole-containing polymers	86...89
triiodomethane	10
chloranil	1...4.

Claims: 1

Fig.: 2

Director-adjunct Departament Invenții:	JOVMIR Tudor
Examinator:	EGOROVA Tamara
Redactor:	LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2002 0027		
(22) Data depozit: 2001.12.27		
(51) ⁷ : G 03 C 1/73		
(54) Titlul : Purtator foto- si electronostructurabil pentru inregistrarea informatiei		
(71) Solicitantul : CENTRUL DE OPTOELECTRONICĂ AL INSTITUTULUI DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A REPUBLICII MOLDOVA, MD		
Termeni caracteristici :		
a) limba română: Purtator foto- si electronostructurabil pentru inregistrarea informatiei, polimeri carbazolici, triiodmetan, cloranil		
b) limba engleză: photosensitive composition, tetrachlorquinone		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. - 7)		
Int. Cl. ⁷ G 03 C 1/73 MD baza de date 1994-2001 EA Buletine Oficial 1995-2001 SU Colecția de certificate de autor 1970-1991		
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)		
1.Колнинов О. В., Колесникова В.В., Милинчук В.К. и др. Высокомолекулярные соединения, 1984, Б.26, №1, с.9 2.Bivol V., Robu S., Dragalina G. ș.a. Proceedings of Spie, V. 4087, p.754-760		
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)		
1. Bazele de date internaționale: BD FIBS (RU) Oficiul European de Brevete(ep.espacenet.com) SUA(www.uspto.gov) Romania(www.osim.ro) 2. CD-rom(Rusia, SUA)		
IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	SU 729544 A 1980.04.25	1
<input type="checkbox"/> Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV		<input type="checkbox"/> Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării	2003.09.15	
Examinatorul	EGOROVA Tamara	