

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 288 252 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 1/74
G 11 B 1/24

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD G 03 C / 327 582 1	(22)	13.04.89	(44)	21.03.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(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; Krohn, Martin, Prof. Dr. sc. nat., DE
(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 hochauflösenden Aufzeichnungsmediums auf der Basis von Silberhalogenidaufdampfschichten
------	--

(55) Verfahren; Aufzeichnungsmedium; Silberhalogenidschichten; Aufdampfschichten; Substrat; Haftschrift; einkristalline Struktur; photographische Verarbeitung; kornfreie Schichtstruktur

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines hochauflösenden Aufzeichnungsmediums auf der Basis von Silberhalogenidaufdampfschichten, das für die Informationsaufzeichnung mittels Photonen, Elektronen, Röntgen- und Partikelstrahlen geeignet ist. Erfindungsgemäß werden auf einem vorbereiteten Substrat, das gegebenenfalls mit einer Haftschrift versehen wird, das Aufdampfen einer einkristallinen Silberhalogenidschicht und eine photographische Verarbeitung durchgeführt. Nach dem Verfahren werden kornfreie Silberhalogenidschichten gleichmäßiger Dicke und einkristalliner Struktur erhalten.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines hochauflösenden Aufzeichnungsmediums auf der Basis von Silberhalogenidaufdampfschichten, zur Informationsaufzeichnung mittels Photonen, Elektronen, Röntgen- und Partikelstrahlen, auf einem gegebenenfalls mit einer Lichthofschuttschicht versehenen Substrat, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf einem vorbereiteten Substrat, das gegebenenfalls mit einer Haftschrift versehen wird, das Aufdampfen einer einkristallinen Silberhalogenidschicht und eine photographische Verarbeitung durchgeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Substrat von einkristalliner Struktur, wie Alkali-, Erdalkalifluoride, Glimmer, Silizium, Blei-, Silberchalkogenide eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Substrat mit einer nach bekanntem Verfahren erzeugten regelmäßigen Reliefstruktur (Mikroprofil) eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Substrat mit einer Haftschrift aus einer oder mehreren, übereinander angeordneten einkristallinen Schichten von Alkali-, Erdalkalifluoriden, Blei-, Silberchalkogeniden, Thalliumhalogeniden, Silizium, organischen Polymeren, Magnesiumoxid, Zinnoxid eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Substrat mit einer Haftschrift aus einer oder mehreren, übereinander angeordneten kristallinen oder amorphen Schichten eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Haftschrift eine elektrisch leitende Schicht ist oder eine solche enthält, die aus einem Metall oder Metalloxid besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Haftschrift aus organischen oder anorganischen Resisten besteht oder solche enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 1 und 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Haftschrift im Vakuum (etwa 10^{-5} Pa) bei einer Substrattemperatur zwischen 25 und 750°C, mit einer Dicke zwischen 4 und 200 nm und mit einer Rate zwischen 0,01 und 3 nm/s abgeschieden wird oder durch bekannte Verfahren, wie Tauchen, Gießen, Schleudern, Zerstäuben oder Gasphasenabscheidung aufgetragen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die einkristalline Silberhalogenidschicht durch Aufdampfen von Silberbromid oder Silberiodid im Vakuum (etwa 10^{-5} Pa) bei einer Substrattemperatur zwischen 25 und 300°C, mit einer Dicke zwischen 60 und 900 nm, vorzugsweise zwischen 80 und 500 nm, und einer Rate zwischen 0,005 und 3 nm/s abgeschieden wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 und 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die einkristalline Silberhalogenidschicht als Mischschicht durch Simultanaufdampfung aus separaten Verdampferquellen von Silberchlorid und Silberbromid, von Silberchlorid und Silberiodid oder von Silberbromid und Silberiodid abgeschieden wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1 und 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die photographische Verarbeitung der bestrahlten einkristallinen Silberhalogenidschicht als eine Feinkornvolumenentwicklung in einer Lösung mit einer oder zwei Entwicklungssubstanzen: N-Methyl-p-aminophenol (Metol), Hydrochinon, 1-Phenyl-3-pyrazolidon (Phenidon), Glycin, p-Aminophenol, p-Phenylendiamin oder deren Derivate von 2 bis 20 g/l, Gelatine von 1 bis 5 g/l, Alkali- oder Ammoniumthiosulfat von 1 bis 30 g/l, Alkali- oder Ammoniumbromid von 50 bis 300 g/l oder Alkali- oder Ammoniumthiocyanat von 10 bis 50 g/l durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines hochauflösenden Aufzeichnungsmediums auf der Basis von Silberhalogenidaufdampfschichten, das für die Informationsaufzeichnung mittels Photonen, Elektronen, Röntgen- und Partikelstrahlen geeignet ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Verfahren zur Herstellung von photographischen Aufzeichnungsmaterialien durch Aufdampfen von Silberhalogeniden im Vakuum sind bekannt. Diesen Methoden liegt die Erzeugung von polykristallinen Silberhalogenidschichten mit unterschiedlicher Kornstruktur auf verschiedenartigen (amorphen bzw. polykristallinen) Substraten zugrunde.

Im Vergleich zu den konventionellen Emulsionsmaterialien haben die polykristallinen, bindemittelfreien Aufdampfschichten gemäß BG-AS 20711 und DD-PS 144465 einige Vorteile: eine einfachere und schnellere Herstellung und photographische Verarbeitung; eine höhere optische Homogenität, die die Lichtstreuung in der Aufzeichnungsschicht vermindert; eine geringere Schichtdicke, wodurch die Fokustiefe der Aufzeichnungsobjekte nicht überschritten wird, die störenden Effekte durch rückgestreutes Licht verringert werden und sich Silberhalogenidmaterial einsparen läßt. Außerdem zeigen die polykristallinen Schichten eine höhere Empfindlichkeit gegenüber Elektronen-, Röntgen- und Partikelstrahlen.

Für die photographische Entwicklung der polykristallinen Silberhalogenidaufdampfschichten ist nach DE-PS 610306 und 642558 ein Oberflächenentwickler nach Mitchell bekannt. Das erreichbare Auflösungsvermögen beträgt 200 bis 300 Linien/mm. Mit einem Metol-Hydrochinon-Volumenentwickler wird nach BG-As 28955 ein Auflösungsvermögen von 700 Linien/mm erreicht. Nach BG-AS 26483 läßt sich die Auflösung durch einen latensifizierenden Volumenentwickler noch auf 1000 Linien/mm verbessern.

Trotz dieser genannten Vorteile weisen die polykristallinen Silberhalogenidaufdampfschichten einige Nachteile auf, die ihren Einsatz in der Praxis begrenzen: die Kornstruktur der Schichten, wodurch auch noch Lichtstreuung an den Korngrenzen auftritt und Detailwiedergabeeigenschaften (Kantenrauhigkeit, Auflösungsvermögen) verschlechtert werden; die Größenverteilung der Körner, die die Gradation der Aufzeichnungsschicht vermindert; Rekristallisationsprozesse während der Lagerung, die die Haltbarkeitsdauer begrenzen; ungenügende Reproduzierbarkeit durch Einbau von Verunreinigungen an den Korngrenzen während des Aufdampfvorganges.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein hochauflösendes Aufzeichnungsmedium auf der Basis von Silberhalogenidaufdampfschichten, mit dem gute Detailwiedergabeeigenschaften bei der Informationsaufzeichnung mittels Photonen, Elektronen, Röntgen- und Partikelstrahlung sowie eine gute Reproduzierbarkeit und Lagerstabilität erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von kornstrukturfreien Silberhalogenidaufdampfschichten für ein hochauflösendes Aufzeichnungsmedium zu entwickeln. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines hochauflösenden Aufzeichnungsmediums auf der Basis von Silberhalogenidaufdampfschichten zur Informationsaufzeichnung mittels Photonen, Elektronen, Röntgen- und Partikelstrahlen, auf einem gegebenenfalls mit einer Lichthofschutzschicht versehenen Substrat gelöst, wobei erfindungsgemäß auf einem vorbereiteten Substrat, das gegebenenfalls mit einer Haftschrift versehen wird, das Aufdampfen einer einkristallinen Silberhalogenidschicht und eine photographische Verarbeitung durchgeführt werden. Vorteilhafterweise wird ein Substrat von einkristalliner Struktur, wie Alkali-, Erdalkalifluoride, Glimmer, Silizium, Blei-, Silberchalkogenide, eingesetzt. Es kann auch ein Substrat mit einer nach bekannten Verfahren erzeugten regelmäßigen Reliefstruktur (Mikroprofil) eingesetzt werden, das graphoepitaxiales Wachstum ermöglicht.

Mit Vorteil wird das Substrat mit einer Haftschrift aus einer oder mehreren übereinander angeordneten einkristallinen Schicht von Alkali-, Erdalkalifluoriden, Blei-, Silberchalkogeniden, Thalliumhalogenide, Silizium, organischen Polymeren, Magnesiumoxid, Zinnoxid versehen. Es kann auch ein Substrat mit einer Haftschrift aus einer oder mehreren, übereinander angeordneten kristallinen oder amorphen Schichten eingesetzt werden. Die Haftschrift kann eine elektrisch leitende Schicht sein oder eine solche enthalten, die aus einem Metall oder einem Metalloxyd, wie Indiumoxyd, besteht. Die Haftschrift kann auch aus organischen oder anorganischen Resisten bestehen oder solche enthalten.

Soll die Haftschrift von kristalliner Struktur sein, so wird sie mit Vorteil im Vakuum (etwa 10^{-6} Pa) bei einer Substrattemperatur zwischen 25 und 750°C, mit einer Dicke zwischen 4 und 200 nm und mit einer Rate zwischen 0,01 und 3 nm/s abgeschieden. Soll die Haftschrift amorph sein, dann kann sie durch konventionelle Verfahren wie Tauchen, Gießen, Schleudern, Zerstäuben, Gasphasenabscheidung aufgetragen werden.

Auf das vorbehandelte Substrat wird mit Vorteil durch Verdampfung im Vakuum (etwa 10^{-6} Pa) bei einer Substrattemperatur zwischen 25 und 300°C, mit einer Rate zwischen 0,005 und 3 nm/s eine dünne einkristalline Silberhalogenidschicht aus Silberchlorid mit einer Dicke zwischen 60 und 900 nm, vorzugsweise zwischen 80 und 500 nm, abgeschieden. Mit besonderem Vorteil wird die einkristalline Silberhalogenidschicht als Mischschicht durch Simultanverdampfung aus separaten Verdampferquellen von Silberchlorid und Silberbromid, von Silberchlorid und Silberiodid oder von Silberbromid und Silberiodid abgeschieden. Die Verdampfung erfolgt aus einem wassergekühlten Silberhalogenidverdampfer, der aus einem, in einem Quarzrohr gehaltenen, indirekt heizbaren Platintiegel besteht. Die Aufdampfrate des Silberhalogenids wird vor der Schichtabscheidung in Abhängigkeit von der Tiegeltemperatur, die durch ein PtRh-Pt-Thermoelement gemessen wird, kalibriert. Die Mischschichten werden durch Simultanverdampfung aus zwei separaten Silberhalogenidverdampfern erhalten. Die Silberhalogenidabscheidung erfolgt auf einer entsprechenden Unterlage, die in einem zu beiden Verdampferquellen in einem Abstand von 8 bis 10 cm zentrierten und heizbaren Substrathalter befestigt ist. Die Dicke und die Aufdampfrate der Silberhalogenidschicht werden kontinuierlich während der Schichtherstellung von einem Quarzkristall-Oszillator registriert. Vor der Bestrahlung mit Photonen, Elektronen, Röntgen- oder Partikelstrahlen werden die bedampften Substrate vorteilhafterweise mit einer Deckschicht versehen. Zum Auftragen der Deckschicht nach den bekannten Methoden, wie Tauchen, Gießen u. a. wird eine wäßrige Gelatinelösung verwendet, die 2 bis 10 g/l Gelatine und oberflächenaktive Substanz/Substanzen enthält.

Die photographische Verarbeitung wird durch die Besonderheiten der unsensibilisierten einkristallinen Aufdampfschichten (bindemittel- und kornstrukturfrei) bestimmt. Vorteilhafterweise erfolgt die Entwicklung in einem Feinkornvolumenentwickler, der eine oder zwei der folgenden Substanzen enthält: N-Methyl-p-aminophenol (Metol), Hydrochinon, 1-Phenyl-3-pyrazolidon (Phenidon), Glycin, p-Aminophenol, p-Phenylendiamin oder deren Derivate von 2 bis 20 g/l, Gelatine von 1 bis 5 g/l, Alkali- oder

Ammoniumthiosulfat von 1 bis 30 g/l, Alkali- oder Ammoniumbromid von 50 bis 300 g/l oder Alkali- oder Ammoniumthiocyanat von 10 bis 50 g/l. Außerdem kann der Entwickler ein latensifizierendes Salz enthalten. Die Bearbeitung kann die Behandlung in einem oder mehreren Bädern für die stromlose chemische Abscheidung von Edelmetallen einschließen, wodurch eine Erhöhung der Schwärzungsdichte, des Kontrastes und der Lagerungsstabilität des Silberbildes erreicht wird.

Die durch Aufdampfen hergestellten Silberhalogenidschichten sind von gleichbleibender Dicke und einkristalliner Struktur, wodurch im Vergleich zu den bekannten Verfahren ein von störenden Kornstrukturen freier Schichtaufbau erreicht wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet neben der einkristallinen Struktur der aufzeichnenden Schicht eine gute Reproduzierbarkeit und Lagerstabilität. Besonders vorteilhaft wirkt sich die Abwesenheit der Kornstruktur in der Silberhalogenidschicht aus, da Lichtstreuung an den Korngrenzen ausgeschlossen ist und die Gradation sowie die Körnigkeit des entwickelten Bildes nicht mehr von der Kornstruktur und -größenverteilung bestimmt werden, sondern nur von der photographischen Verarbeitung. Das führt zu einer deutlichen Verbesserung der Detailwiedergabeeigenschaften.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Aus einem Calciumfluorideinkristall werden etwa 1 bis 2 mm dicke Scheiben (Substrate) herausgespalten, in eine Vakuumkammer eingebaut und bei 400°C für 2 Stunden getempert. Danach werden die Substrate auf 150°C abgekühlt und bei einem Arbeitsvakuum von 1×10^{-4} Pa eine 300 nm dicke Silberchloridschicht mit einer Rate von 1,5 nm/s abgeschieden. Die auf Raumtemperatur abgekühlten Proben werden aus der Vakuumkammer herausgenommen, in eine 0,5%ige Gelatinelösung mit oberflächenaktiver Substanz für 1 Minute bei 40°C eingetaucht und in einer Zentrifuge trockengeschleudert. Anschließend wird die unbedampfte Substratfläche (Rückseite) mit einer Lichthofschuttschicht versehen, indem eine geringe Menge einer Lösung mit folgender Zusammensetzung

Nitrocellulose	15 g
Ostalan Orange RL	5 g
Butylacetat	zu 100 ml

bei Zimmertemperatur in einer Zentrifuge aufgetragen und trockengeschleudert wird.

Die so beschichteten Proben werden in einem Kontaktkopiergerät mit einer Blitzlampe (16Ws, 1/600s) durch eine Chromtestschablone belichtet, deren Strichbreiten von 0,3 bis 100 µm variieren. Nach dem Entfernen der Lichthofschuttschicht wird die Probe in eine Entwicklerlösung mit folgender Zusammensetzung

N-Methyl-p-aminophenol	5 g
Na ₂ SO ₃	60 g
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	3 g
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5 H ₂ O	15 g
KBr	0,7 g
Gelatine	2 g
Wasser	zu 1 000 ml

für 3 Minuten bei 21°C eingebracht, danach gut gewässert und trockengeschleudert. Die lichtmikroskopische Untersuchung der entwickelten Proben zeigt, daß Strukturen bis zu einer Linienbreite von 0,4 µm (1 250 Linien/mm) aufgelöst werden. Die optische Dichte, gemessen an einem Mikrodensitometer ($\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$), beträgt 1,6.

Beispiel 2

Von einem Glimmerkristall werden dünne Folien (Substrate, 0,2 mm dick) abgespalten, in eine Vakuumkammer eingebaut und bei 350°C für 1 Stunde getempert. Nach dem Abkühlen der Substrate auf 250°C wird eine 35 nm dicke, einkristalline Strontiumfluoridschicht mit einer Rate von 0,1 nm/s abgeschieden. Anschließend erfolgt in der gleichen Vakuumkammer die Aufdampfung der Silberhalogenidschicht bei einer Substrattemperatur von 100°C. Dazu wird eine 100 nm dicke Silberbromidschicht mit einer Rate von 0,4 nm/s abgeschieden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Proben entsprechend Beispiel 1 mit einer Gelatine- und Lichthofschuttschicht versehen.

Die Belichtung der Proben erfolgt im Kontaktkopiergerät entsprechend Beispiel 1. Die so exponierten Proben werden in eine Entwicklerlösung mit folgender Zusammensetzung

Na ₂ SO ₃	40 g
p-Phenylendiamin	12 g
Glycin	5 g
Gelatine	2,5 g
KAu(SCN) ₂	0,006 g
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5 H ₂ O	8 g
Wasser	zu 1 000 ml

für 1 Minute bei 21°C eingebracht, danach in ein essigsäures Stopppbad und in ein Fixierbad eingetaucht und gewässert. Zur Nachverstärkung des entwickelten Silberbildes werden die Proben in ein Bad zur stromlosen chemischen Silberabscheidung mit folgender Zusammensetzung

$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25 g
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	5 g
Zitronensäure	20 g
Dodecylaminacetat	0,002 g
Nonylphenolmethoxylat	0,002 g
AgNO_3	2 g
Wasser	zu 1 000 ml

für 5 Minuten bei 21°C eingebracht, danach gut gewässert und trockengeschleudert. Die Beurteilung des Auflösungsvermögens mittels Lichtmikroskop zeigt, daß die kleinsten Strukturen von 0,3 µm Linienbreite (Auflösungsvermögen: 1650 Linien/mm) mit hoher Qualität wiedergegeben werden. Die optische Dichte beträgt 2,1.

Beispiel 3

Gereinigte, mit einem zum Zweck der Graphoeptaxie hergestellten, regelmäßigen Oberflächenrelief (Mikroprofil) versehene Quarzplatten (Substrate) werden in eine Vakuumkammer eingebaut und bei 300°C für 2 Stunden getempert. Anschließend wird Silber bei derselben Temperatur mit einer nominellen Schichtdicke von 40 nm und mit einer Rate von 0,2 nm/s abgeschieden. Die Silberbromidaufdampfung erfolgt bei einer Substrattemperatur von 200°C, wobei eine Schicht von 300 nm Dicke mit einer Rate von 1,0 nm/s aufgedampft wird. Die Bestrahlung mit Elektronen erfolgt nach einem Testprogramm in einer ZRM 12-Anlage mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV, bei einem Strahlstrom von 3 pA und einer Expositionszeit von 2 µs. Die so bestrahlten Proben werden entsprechend Beispiel 2 photographisch verarbeitet. Die Breite der kleinsten aufgelösten Linie beträgt 0,15 µm (Auflösungsvermögen: 3300 Linien/mm). Es wird eine optische Dichte von 2,2 gemessen. Die erforderliche Strahlungsdosis beträgt 10^{-9} C/cm^2 .

Beispiel 4

Gereinigte, mit einem zum Zweck der Graphoeptaxie hergestellten, regelmäßigen Mikroprofil versehene Glasplatten (Substrate) werden mit einer 0,2%igen Gelatinelösung begossen, trockengeschleudert und zur Härtung der Gelatineschicht für 90 Minuten bei 130°C getempert. Anschließend werden die Substrate in eine Vakuumkammer eingebaut und bei 180°C für 2 Stunden getempert. Danach erfolgt bei einem Arbeitsvakuum von $3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ die Herstellung der Silberhalogenidmischschicht durch Simultanverdampfung von Silberchlorid und Silberbromid aus zwei separaten Verdampferquellen. Für die Abscheidung einer 400 nm dicken Silberchlorid-Silberbromid-Mischschicht werden für 24 Minuten Silberchlorid mit einer Rate von 0,014 nm/s und Silberbromid mit einer Rate von 0,26 nm/s gleichzeitig verdampft. Die so beschichteten Proben werden bei Raumtemperatur aus der Vakuumkammer herausgenommen und in einer Röntgenapparatur durch eine Maske, die in direktem Kontakt zur Silberhalogenidschicht ist und deren kleinste Strukturen 0,85 µm breit sind, mit einer Wellenlänge von 0,834 nm (Aluminium K α -Linie) und einer Stromdichte von 0,10 µW/cm² bestrahlt. Die photographische Verarbeitung erfolgt entsprechend Beispiel 2. Es werden 0,85 µm breite Linien aufgelöst. Die optische Dichte beträgt 2,1.