



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 110143

(13) C2

(51) МПК

G11B 7/24 (2013.01)

B32B 3/02 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2014 03344

(22) Дата подання заявки: 02.04.2014

(24) Дата, з якої є чинними  
права на винахід: 25.11.2015(41) Публікація відомостей  
про заявку: 10.11.2014, Бюл.№ 21(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: 25.11.2015, Бюл.№ 22

(72) Винахідник(и):

Петров Вячеслав Васильович (UA),  
Крючин Андрій Андрійович (UA),  
Горбов Іван Васильович (UA),  
Бородін Юрій Олександрович (UA),  
Брикс Юлія Львівна (UA),  
Курдюков Володимир Вікторович (UA),  
Сломинський Юрій Леонідович (UA),  
Толмачов Олексій Іванович (UA),  
Гриценко Костянтин Петрович (UA),  
Коломзаров Юрій Вікторович (UA)

(73) Власник(и):

ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ РЕЄСТРАЦІЇ  
ІНФОРМАЦІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ  
НАУК УКРАЇНИ,  
вул. Миколи Шпака, 2, м. Київ, 03113 (UA),  
ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ  
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК  
УКРАЇНИ,  
вул. Мурманська, 5, м. Київ, 02660 (UA),  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ  
ІМ. В.Є. ЛАШКАРЬОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ  
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,  
пр. Науки, 41, м. Київ, 03028 (UA)(56) Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:US 4769307 A, 06.09.1988  
US 4783393 A, 08.11.1988  
JPH 03207692 A, 10.09.1991  
JPH 03197178 A, 28.08.1991  
US 5468593 A, 21.11.1995  
JPH 04321946 A, 11.11.1992  
JPS 63247090 A, 13.10.1988**(54) ФОТОЧУТЛИВИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ОПТИЧНОГО ЗАПИСУ****(57) Реферат:**

Винахід належить до технології лазерної літографії і може бути використаний для створення мікро- і нанорозмірних структур на поверхні підклади нок оптичних носіїв. Фоточутливий матеріал для оптичного запису складається з суміші барвника і зв'язуючої речовини. Згідно з винаходом, як органічний барвник використано барвник, який вибрано з групи, що включає нульметинмероціаніни, основи  $\alpha$ -ціано- та 4-амінозаміщених або 4-алкоксизаміщених стирилів, гетероциклічні аналоги халкону, заміщені піразоліни, розміщений в політетрафторетилені (ПТФЕ) у вигляді наночастинок при концентрації барвника від 2 до 50 % за масою. Винахід забезпечує можливість виготовлення дисків з великою щільністю запису та тривалим часом зберігання.

UA 110143 C2



Винахід належить до технології лазерної літографії і може бути використаний для створення мікро- і нанорозмірних структур на поверхні підкладок оптичних носіїв.

Для створення носіїв систем лазерного запису широко використовується фоточутливий матеріал, який складається з органічного барвника, нанесеного на підкладку шляхом центрифугування [1]. Такий фоточутливий матеріал має високу роздільну здатність, яка визначається низькою теплопровідністю органічного барвника, а також наявністю порогової температури випаровування барвника, що дозволяє записувати лазерним променем піти, діаметр яких визначається розмірами зони нагріву з пороговим значенням температури. На таких фоточутливих матеріалах може бути реалізований оптичний термолітографічний запис, на якому при записі сфокусованим променем з неоднорідним розподілом інтенсивності за рахунок порогової експозиційної характеристики здійснюється запис пітів, розмір яких менше розмірів опроміненої зони в процесі запису. Недоліком фоточутливого матеріалу є досить висока кількість дефектів у шарі барвника та його різнотовщинність, які пов'язані із способом виготовлення фоточутливого матеріалу.

Найбільш близьким до запропонованого є фоточутливий матеріал [2], здатність кристалізації якого перешкоджено тим, що він містить не один, а суміш барвників, за які використано сполуки типу біс[1,2-дифеніл-1,2-етандитіолату (2-)S,S']платини, що мають за рахунок алкільних або алкоксильних замісників несиметричну будову, які наносять разом із зв'язуючою речовиною методом вакуумного напилення на підкладку, що складається з різноманітного матеріалу, такого як скло, метал, полімер та інші.

Недоліком фоточутливого матеріалу прототипу є його висока вартість і поглинання в довгохвильовій області (830 нм), що не дозволяє проводити на ньому запис за допомогою нітрид-галієвого лазера з довжиною хвилі 405 нм.

Задачею даного винаходу є створення фоточутливого матеріалу для оптичного запису, який в широкому діапазоні температур дозволяє здійснювати лазерний оптичний запис з високою щільністю запису.

Поставлена задача вирішується тим, що фоточутливий матеріал для оптичного запису, який складається з суміші барвника і зв'язуючої речовини, згідно з винаходом, барвник знаходиться в вигляді наночастинок в зв'язуючій речовині з політетрафторетилену (ПТФЕ).

Фоточутливий матеріал для оптичного запису, має високу роздільну здатність у випадку експонування короткими імпульсами лазерного випромінювання ( $10^{-7}$ – $10^{-9}$  с). Для експонування фоточутливого матеріалу доцільно використовувати випромінювання з довжиною хвилі 405 нм (випромінювання нітрид-галієвого лазера).

В запропонованому фоточутливому матеріалі пропонується використовувати органічні барвники такі, як нульметинмероціаніни, основи  $\alpha$ -ціано- та 4-амінозаміщених стирилів, гетероциклічні аналоги халкону, заміщені піразоліни.

Проведені дослідження показали, що плівки органічних барвників цих типів мають інтенсивне поглинання, що дозволяє при концентрації барвника (2-50)% досягти поглинання (70-90)%. Процес запису відбувається за рахунок поглинання барвником випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda=405$  нм, локального підвищення температури і утворення пітів (отворів) завдяки абляції (видаленню) матеріалу зв'язуючої речовини з барвником.

ПТФЕ є надзвичайно стабільним та нерозчинним полімером. Плівку з ПТФЕ можливо нанести тільки з газової фази. ПТФЕ не має потрібного оптичного поглинання на довжині хвилі запису, тому при виготовленні фоточутливого матеріалу плівка ПТФЕ наповнюється барвником, що має на довжині хвилі запису інтенсивне поглинання. ПТФЕ і барвник мають бути нанесені на підкладку випаровуванням у вакуумі. Фоточутливий матеріал формується при конденсації з двох потоків пари: часток макромолекул ПТФЕ та барвника.

Плазмові методи осадження плівок розкладають молекули барвників і тому вони є неприйнятними. Тільки сумісне випаровування і конденсація у вакуумі формує потрібні плівки. При такому процесі формується двокомпонентна композиційна плівка з наночастинок барвника в матриці ПТФЕ. Унікальна сума властивостей ПТФЕ, а саме: висока температура переходу ПТФЕ в пластичний стан, висока температура початку розкладу та висока в'язкість в пластичному стані забезпечує формування нанорозмірних отворів, значно менших, ніж діаметр лазерного променя. Плівка на основі ПТФЕ лишається незмінною в області малих температур в периферійній частині променя, надвисока в'язкість запобігає формуванню валика. Барвник повинен мати достатньо високу температуру випаровування, щоб він не розклався в матриці ПТФЕ до температури утворення наноотворів. Фоточутливий матеріал наносили випаровуванням у вакуумі складових матеріалу та одночасної конденсації їх пари на скляній підкладці. Гранули масивного ПТФЕ, що випускається промисловістю, було поміщено в металевий тигель, який бомбардувався прискореними електронами, що емітувалися

розжареним вольфрамовим дрововим катодом. На тигель було подано напругу плюс 1-3 кВ відносно до вольфрамового дроту. Сила струму між анодом і катодом була 7-20 мА. Тиск у камері  $5 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст. Температура тигля була 350-410 °С. Прискорені електрони як нагрівали тигель, так і активували випаровування часток макромолекули ПТФЕ. Швидкість росту плівки регулювалась безінерційно зміною сили струму або напруги, тому що без електронів при чисто термічному випаровуванні плівка ПТФЕ майже не росте. Швидкість росту та товщина ПТФЕ контролювалась кварцовим датчиком маси. Барвник було поміщено в кварцовий тигель, який нагрівався оптичним випромінюванням від нагрівача. Температура випаровування 230-350 °С. Швидкість росту та кількість барвника контролювалась кварцовим датчиком маси. Було встановлено потрібне співвідношення мас ПТФЕ і барвника, так як барвник має вдвічі меншу масу, то плівка вміщує 85 % ПТФЕ і 15 % барвника по масі, або 70 % ПТФЕ та 30 % барвника по об'єму.

Оптичні параметри плівки контролювались оптичним спектрометром в процесі росту плівки. ріст плівки зупинили при досягненні 70-90 % поглинання. При осадженні ПТФЕ і барвника випаровуванням у вакуумі концентрація барвника може бути великою без обмежень що накладаються розчинністю.

#### Приклад 1.

Був виготовлений фоточутливий матеріал, який складався з політетрафторетилену (ПТФЕ)-зв'язуючої речовини і органічного барвника (Е)-2-(8-(4-(алілокси)-3-метоксибензиліден)-2-феніл-5,6,7,8-тетрагідро-4Н-хромен-4-іліден)малононітрилу класу нульметинмероціанінів, введенного в кількості 25 %. Фоточутливий матеріал отримували методом співосадження органічного барвника та політетрафторетилену (ПТФЕ). Товщина вакуумно-напиленого фоточутливого матеріалу становила 60 нм. Запис проводився сфокусованим випромінюванням нітрид-галієвого лазера з довжиною хвилі 405 нм (апертура сфокусованого об'єктива була 0,85). Поглинання випромінювання на довжині хвилі запису становило 60 %. Були отримані піти (заглиблення) діаметром 150 нм і глибиною 40 нм. Збільшення потужності від 0,3 мВт до 0,5 мВт призводило до збільшення діаметра піта до 200 нм і глибини до 50 нм. Зменшення вмісту органічного барвника до 2 % за масою призводило до значної потужності лазерного випромінювання запису до 5-6 мВт. При збільшенні вмісту органічного барвника до 50 % потужність запису зменшувалась до 0,28 мВт, однак краї пітів ставали більш нерівними.

#### Приклад 2.

Був виготовлений фоточутливий матеріал, який складався з політетрафторетилену (ПТФЕ)-зв'язуючої речовини і органічного барвника 2-(1,3-бензотіазол-2-іл)-3-[4-(3-гідроксипропілокси)-3-метоксифеніл]акрило-нітрилу класу основи 4-алкоксизаміщених стирилів, введенного в кількості 23 %. Фоточутливий матеріал отримували методом співосадження органічного барвника та політетрафторетилену (ПТФЕ). Товщина вакуумно-напиленого фоточутливого матеріалу становила 60 нм.

Запис проводився сфокусованим випромінюванням нітрид-галієвого лазера з довжиною хвилі 405 нм (апертура сфокусованого об'єктива була 0,85). Поглинання випромінювання на довжині хвилі запису становило 60 %. Були отримані піти (заглиблення) діаметром 150 нм і глибиною 40 нм. Збільшення потужності від 0,5 мВт до 0,7 мВт призводило до збільшення діаметра піта до 230 нм і глибини до 70 нм. Зменшення вмісту органічного барвника до 2 % за масою призводило до значної потужності лазерного випромінювання запису до 5-6 мВт. При збільшенні вмісту органічного барвника до 30 % потужність запису зменшувалась до 0,24 мВт, однак краї пітів ставали більш нерівними.

#### Приклад 3.

Був виготовлений фоточутливий матеріал, який складався з політетрафторетилену (ПТФЕ)-зв'язуючої речовини і органічного барвника {4-[2-(6-метокси-1,3-бензотіазол-2-іл)вініл]феніл}амін класу основи 4-амінозаміщених стирилів, введенного в кількості 25 %. Фоточутливий матеріал отримували методом співосадження органічного барвника та політетрафторетилену (ПТФЕ). Товщина вакуумно-напиленого фоточутливого матеріалу становила 60 нм.

Запис проводився сфокусованим випромінюванням нітрид-галієвого лазера з довжиною хвилі 405 нм (апертура сфокусованого об'єктива була 0,85). Поглинання випромінювання на довжині хвилі запису становило 60 %. Були отримані піти (заглиблення) діаметром 150 нм і глибиною 40 нм. Збільшення потужності від 0,3 мВт до 0,5 мВт призводило до збільшення діаметра піта до 200 нм і глибини до 60 нм. Зменшення вмісту органічного барвника до 2 % за масою призводило до значної потужності лазерного випромінювання запису до 5-6 мВт. При збільшенні вмісту органічного барвника до 50 % потужність запису зменшувалась до 0,24 мВт, однак краї пітів ставали більш нерівними.

Приклад 4.

Був виготовлений фоточутливий матеріал, який складався з політетрафторетилену (ПТФЕ)-зв'язуючої речовини і органічного барвника 1-(бензо[d]тіазол-2-іл)-3-(3,4-диметоксифеніл)проп-2-ен-1-ону класу гетероциклічні аналоги халкону, введенного в кількості 20 %. Фоточутливий матеріал отримували методом співосадження органічного барвника та політетрафторетилену (ПТФЕ). Товщина вакуумно-напиленого фоточутливого матеріалу становила 60 нм.

Запис проводився сфокусованим випромінюванням нітрид-галієвого лазера з довжиною хвилі 405 нм (апертура сфокусованого об'єктива була 0,85). Поглинання випромінювання на довжині хвилі запису становило 60 %. Були отримані піти (заглиблення) діаметром 150 нм і глибиною 50 нм. Збільшення потужності від 0,5 мВт до 0,9 мВт призводило до збільшення діаметра піта до 200 нм і глибини до 70 нм. Зменшення вмісту органічного барвника до 2 % за масою призводило до значного підвищення потужності лазерного випромінювання для запису (до 7-8 мВт). При збільшенні вмісту органічного барвника до 30 % потужність запису зменшувалась до 0,35 мВт, однак краї пітів ставали більш нерівними.

Приклад 5.

Був виготовлений фоточутливий матеріал, який складався з політетрафторетилену (ПТФЕ)-зв'язуючої речовини і органічного барвника 2-(4,5-дигідро-5-(3,4-диметоксифеніл)-1-феніл-1H-піразол-3-іл)бензо[d]тіазолу класу заміщені піразоліни, введенного в кількості 25 %. Фоточутливий матеріал отримували методом співосадження органічного барвника та політетрафторетилену (ПТФЕ). Товщина вакуумно-напиленого фоточутливого матеріалу становила 60 нм.

Запис проводився сфокусованим випромінюванням нітрид-галієвого лазера з довжиною хвилі 405 нм (апертура сфокусованого об'єктива була 0,85). Поглинання випромінювання на довжині хвилі запису становило 50 %. Були отримані піти (заглиблення) діаметром 150 нм і глибиною 50 нм. Збільшення потужності від 0,4 мВт до 0,7 мВт призводило до збільшення діаметра піта до 220 нм і глибини до 70 нм. Зменшення вмісту органічного барвника до 2 % за масою призводило до значного збільшення потужності лазерного випромінювання запису (до 5-6 мВт). При збільшенні вмісту органічного барвника до 50 % потужність запису зменшувалась до 0,35 мВт, однак краї пітів ставали більш нерівними.

Принципове значення при виготовленні фоточутливого матеріалу для оптичного запису який складається з суміші барвника і зв'язуючої речовини, має вибір матеріалу зв'язуючої речовини (полімерної матриці). Крім того, що температура деструкції зв'язуючої речовини (полімерної матриці) не може перевищувати температуру деструкції органічного барвника, барвник необов'язково повинен розчинятися в полімерній матриці з визначеною умовами процесу запису концентрацією.

Запропонований фоточутливий матеріал для оптичного запису може бути використаний для виготовлення компакт-дисків у форматі BD і компакт-дисків наступних поколінь з більшою щільністю запису та тривалим часом зберігання.

Джерела інформації:

1. Пат. 4769307 США МПК G11B7/24. Optical recording member/ Tetsuo Ozawa, Hatano; Shuichi Maeda, Saitama; Yutaka Kurose, Kawasaki (Japan); Mitsubishi Chemical Industries. - Заявл. 25.02.1987; Опубл. 06.09.1988.

2. Пат. 4783393 США МПК G03C1/72, G11B7/24, Dye mixtures and optical recording elements containing same/ J.C. Brazas et al. (США); Eastman KodakCo. - Заявл. 27.10.1986; Опубл. 08.11.1988.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Фоточутливий матеріал для оптичного запису, який складається з суміші барвника і зв'язуючої речовини, який **відрізняється** тим, що як органічний барвник використано барвник, який вибрано з групи, що включає нульметинмероціаніни, основи  $\alpha$ -ціано- та 4-амінозаміщених або 4-алкоксизаміщених стирилів, гетероциклічні аналоги халкону, заміщені піразоліни, розміщений в політетрафторетилені (ПТФЕ) у вигляді наночастинок при концентрації барвника від 2 до 50 % за масою.

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601