



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① N.º de publicación: **ES 2 080 670**

② Número de solicitud: 9302563

⑤ Int. Cl.⁶: G03H 1/00
G03F 7/00

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **10.12.93**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.96**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.02.96

⑦ Solicitante/s: **Universidad de Alicante**
Ctra. San Vicente del Raspeig, s/n
03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, ES

⑦ Inventor/es: **Fimia Gil, Antonio;**
Carretero López, Luis;
Belendez Vázquez, Augusto y
Phillips, Nicholas

⑦ Agente: **Ungría Goiburu, Bernardo**

⑤ Título: **Nueva composición reveladora para holografía y fotolitografía.**

⑤ Resumen:
Nueva composición reveladora para Holografía y Fotolitografía.
La composición es una mezcla en disolución que comprende ácido ascórbico, 2-amino-4-clorofenol, fenidona o ácido pirogálico, una sustancia fijadora del pH y, opcionalmente, urea.
Las concentraciones preferidas de dichos componentes son las siguientes: 4-30 g/L de ácido ascórbico, 95-5 g/L de 2-amino-4-clorofenol, 0-5 g/L de fenidona, 0-30 g/L de ácido pirogálico y 0-150 g/L de urea.
Tiene aplicación industrial en las técnicas de Holografía y Fotolitografía.

ES 2 080 670 A1

DESCRIPCION

Nueva composición reveladora para Holografía y Fotolitografía.

Campo técnico de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de la Holografía y la Fotolitografía y, de forma más concreta, se refiere a una nueva composición reveladora que permite conseguir un incremento de la sensibilidad energética junto con un aumento de la densidad máxima alcanzada durante el proceso de revelado.

Estado de la técnica anterior a la invención

Como es sabido, la Holografía es una técnica fotográfica basada en el empleo de luz procedente de rayos láser, capaz de producir una placa fotográfica con una imagen óptica tridimensional denominada holograma.

Por su parte la Fotolitografía es una técnica para fijar y reproducir dibujos en piedra litográfica, mediante la acción química de la luz sobre sustancias convenientemente preparadas.

La emulsión fotográfica sigue siendo, para muchas aplicaciones, el material de registro más utilizado en holografía. De las diferentes etapas que pueden considerarse en el proceso fotoquímico de una emulsión fotográfica, el paso del revelado es fundamental, pues proporciona el nivel de sensibilidad de la emulsión, determina la linealidad del proceso y establece el rendimiento en difracción que tendrá el holograma tras el proceso completo.

Durante los primeros años de desarrollo de la Holografía se utilizaron reveladores de grano fino como los utilizados en fotografía. Sin embargo, debido al aumento de las aplicaciones y posibilidades de la Holografía que se iban encontrando, se comenzaron a proponer reveladores especiales, al tiempo que se iban modificando los reveladores ya existentes. Como ejemplo, puede citarse el conjunto de reveladores de acción curtierte que se han desarrollado en Holografía y cuyo objetivo es la mejora del rendimiento en difracción final del holograma mediante la generación de una imagen de curtido en las zonas circundantes a los granos de haluro de plata revelados de la emulsión.

La densidad óptica alcanzada al utilizar un determinado revelador viene expresada por su curva D-log E, que es la representación de la variación de la densidad (D) frente a la exposición (E).

Durante mucho tiempo se trabajó en la zona lineal de la curva D-log E, evitando las zonas no lineales de la curva en vez de intentar conseguir las densidades máximas que se obtienen en dichas zonas.

Inicialmente, los reveladores más utilizados en Holografía fueron, concretamente los denominados D-19 y D-79 de Kodak, compuestos esencialmente a base de metol e hidroquinona.

Más adelante, se introdujo el ácido ascórbico como agente revelador en Holografía, surgiendo multitud de reveladores basados en el mismo.

Sin embargo, el ácido ascórbico o los reveladores a base de ácido ascórbico adolecen de baja actividad por lo que es necesario trabajar con tiempos de exposición elevados.

Por estos motivos, en ocasiones, estos reveladores a base de ácido ascórbico son poco útiles en holografía.

Más adelante, la utilización simultánea de fenidona junto con ácido ascórbico ha permitido conseguir un incremento de la sensibilidad debido a un efecto de superaditividad (sinergia) entre ellos. Asimismo, ha permitido mejorar la pendiente de la curva D-log E del revelador. No obstante, no se alcanzan valores altos de la densidad.

Sin embargo, las posibilidades que presentan las emulsiones fotográficas como originales en los procesos de copia en litografía donde se necesitan altas resoluciones espaciales, como sucede en Holografía, y altas densidades, para obtener buenas réplicas contrastadas, han hecho que sea un factor fundamental la obtención de altas densidades a bajos niveles de exposición.

Consecuentemente, el propósito de la presente invención es proporcionar una nueva composición re-

veladora para Holografía y Fotolitografía que alcance altas densidades y buenas sensibilidades.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención, tal y como se indica en su enunciado, se refiere a un nueva composición reveladora para Holografía y Fotolitografía que permite obtener un incremento de la sensibilidad energética junto con un aumento de la densidad máxima alcanzada. Con la composición reveladora de la presente invención, se han podido alcanzar valores de densidad superiores a 8, nunca alcanzados hasta la fecha.

10 Concretamente, la nueva composición reveladora de la invención, se caracteriza por ser una mezcla en disolución que comprende los siguientes componentes:

- ácido ascórbico

15 - 2-amino-4-clorofenol

- fenidona o ácido pirogálico

- una sustancia fijadora del pH y

20 - opcionalmente, urea.

Los rangos en los que pueden oscilar las concentraciones de los diferentes componentes, son los siguientes:

25 - Acido ascórbico: 4-30 g/L

- 2-amino-4-clorofenol: 0,5-5 g/L

30 - Fenidona: 0-5 g/L

- Acido pirogálico: 0-30 g/L

35 - Urea: 0-150 g/L

Como sustancias fijadoras del pH pueden mencionarse el carbonato sódico, el hidróxido sódico, el fosfato dibásico de sodio o una mezcla apropiada de los mismos. Estos productos se utilizan en cantidades variables para obtener valores de pH comprendidos entre 7,5 y 12,5. Así, por ejemplo, una cantidad adecuada de carbonato sódico es 50-150 g/L.

40 Como disolvente se utiliza normalmente agua destilada.

Como resultado de los diferentes estudios realizados por el solicitante, podría decirse que generalmente la fenidona presenta una acción de superaditividad (sinergia) aumentando la sensibilidad del revelador. Por su parte, el 2-amino-4-clorofenol tiene una acción de aumento de la densidad máxima del revelador.

La sustitución de la fenidona por el ácido pirogálico o por el pirocatecol trae como consecuencia una disminución de la densidad máxima y de la sensibilidad del revelador. Sin embargo, puede ser interesante el empleo de estos dos últimos productos por su acción curtiende que, en ocasiones, es muy importante en Holografía. Por último, la introducción de urea en la composición del revelador se traduce en un incremento de la sensibilidad y de la densidad máxima, siendo conocida la utilización de este componente en los reveladores cuando se trabaja a bajas temperaturas.

Breve descripción de las figuras

55 Figura 1: Comparación de la sensibilidad de diferentes composiciones reveladoras en base a las correspondientes curvas D-log E obtenidas con un error relativo inferior al 6%.

60 Figura 2: Curvas D-log E de dos reveladores de la invención en los que se ha sustituido la fenidona por el ácido pirogálico o por el pirocatecol, comparándolas con el correspondiente revelador conteniendo fenidona.

ES 2 080 670 A1

Figura 3: Curva D-log E de un revelador de la invención conteniendo urea comparándola con el correspondiente revelador sin urea.

Figura 4: Curvas D-log E comparando el revelador de Kodak D-8 con dos reveladores de la presente invención.

Modos de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente Ejemplo no limitativo de su alcance, el cual viene delimitando exclusivamente por la Nota Reivindicatoria adjunta.

Ejemplo

Se realizaron exposiciones en emulsión fotográfica Agfa Gevaert 8E75 HD con luz monocromática de longitud de onda 633nm de un láser He-Ne de 7mW de potencia. Los reveladores se prepararon de acuerdo con las composiciones que se dan en las Tablas I y II, en las que también se indican el tiempo de revelado, la exposición y los valores de densidad máxima alcanzados.

Tabla I

Composición en gramos por cada litro de disolución de revelador

Componentes	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4
Acido Ascórbico (AA)	18	18	18	18
2-amino-4-clorofenol (A)	2	2	2	2
Fenidona (P)	0.5	0.5	-	-
Pirocatecol (Pi)	-	-	-	10
Acido pirogálico (aP)	-	-	5	-
Carbonato sódico (C)	120	120	120	120
Urea (U)	-	100	-	-
metol (M)	-	-	-	-
Tiempo de revelado, min	3	3	3	2
Densidad máxima	8-5	8-9	7-7.5	5-6
Exposición, $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	100	50	270	370

ES 2 080 670 A1

Solución 1: Fenidona+Acido Ascórbico+2-amino-4-clorofenol+ carbonato sódico

Solución 2: Solución 1+urea

5 Solución 3: Acido pirogálico+Acido Ascórbico+2-amino-4 -clorofenol+carbonato sódico

Solución 4: Pirocatecol+Acido Ascórbico+2-amino-4-clorofenol +carbonato sódico

Tabla II

Composición en gramos por cada litro de disolución de revelador

Componentes	Solución 5	Solución 6	Solución 7	Solución 8	Solución 9
Acido Ascórbico (AA)	-	18	18	18	18
2-amino-4-clorofenol (A)	2	-	0.5	2	-
Fenidona (P)	0.5	-	-	-	0.5
Pirocatecol (Pi)	-	-	-	-	-
Acido pirogálico (aP)	-	-	-	-	-
Carbonato sódico (C)	120	120	120	120	120
Urea (U)	-	-	-	-	-
metol (M)	-	-	2	-	-
Tiempo de revelado,min	3	4	3	3	3
Densidad máxima	-	4-5	4-5	5-6	5-6
Exposición, $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	-	240	60	650	80

Solución 5: Fenidona+2-amino-4-clorofenil+carbonato sódico

Solución 6: Acido ascórbico+carbonato sódico

60 Solución 7: Acido ascórbico+2-amino-4-clorofenol+carbonato sódico+metol

Solución 8: Solución 6+2-amino-4-clorofenol

ES 2 080 670 A1

Solución 9: Solución 6+Fenidona

5 En la Figura 1 se muestra la comparación de la sensibilidad de las diferentes composiciones utilizadas en el revelador mediante las correspondientes curvas D -log E. obtenidas con un error relativo inferior al 6%.

10 Un aspecto importante a tener en cuenta es la acción del ácido ascórbico (AA) en las diferentes composiciones presentadas. Para demostrar su acción se eliminó dicho ácido ascórbico del revelador Sol.1, dando lugar a la Sol.S, comprobándose que prácticamente no se superaba el valor 1 de densidad. Como norma general de comportamiento puede decirse que la fenidona (P) tiene una acción de superaditividad, aumentando la sensibilidad, como se puede comprobar al comparar las curvas obtenidas con los reveladores Sol.1 y Sol.8 (Fig. 1), mientras que el 2-amino-4 -clorofenol(A) tiene una acción de aumento de la densidad máxima del revelador lo que claramente se observa en la Figura 1 al comparar las curvas
15 correspondientes de la Sol.9 (sin 2-amino-4-clorofenol) y la Sol.1 (con 2-amino -4-clorofenol).

La sustitución de la fenidona por el ácido pirogálico (aP), dando lugar al revelador Sol.3, o por el pirocatecol (Pi) con lo que se obtiene el revelador Sol.4, trae como consecuencia una disminución de la densidad máxima y de la sensibilidad del revelador. Sin embargo, se utiliza en estos dos últimos casos la
20 acción curtierte de estos agentes reveladores que en ocasiones es muy importante en Holografía. En la Figura 2 pueden verse las curvas D -log E de estos reveladores.

Una posibilidad de incrementar la sensibilidad es la introducción de la urea (U) en la composición del revelador, dando lugar al revelador denominado Sol. 2. En la Figura 3 se muestra el incremento en la
25 sensibilidad y en la densidad máxima que se alcanza cuando se introduce este último componente.

Finalmente, y para realizar una comparación con otros reveladores conocidos, en la Figura 4 se presenta la comparación entre los reveladores D-8 de Kodak y los reveladores Sol.1 y Sol.2 propuestos en esta invención. En dicha figura se observa claramente como la densidad máxima alcanzada es superior
30 en el caso del revelador Sol.2 y al mismo tiempo se obtiene una sensibilidad doble a la del revelador D-8 de Kodak.

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Nueva composición reveladora para Holografía y Fotolitografía **caracterizada** por ser una mezcla en disolución que comprende los siguientes componentes:

5

- ácido ascórbico

- 2-amino-4-clorofenol

10

- fenidona o ácido pirogálico

- una sustancia fijadora del pH; y

- opcionalmente, urea.

15

2. Nueva composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque comprende:

- 4-30 g/L de ácido ascórbico

20

- 0,5-5 g/L de 2-amino-4-clorofenol

- 0-5 g/L de fenidona, o bien 0-30 g/L de ácido pirogálico

- 0-150 g/L de urea

25

y porque presenta un pH comprendido entre 7,5 y 12,5, siendo el disolvente agua.

30

3. Nueva composición según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** porque la sustancia fijadora del pH se selecciona entre carbonato sódico, hidróxido sódico, fosfato dibásico de sodio o una mezcla de los mismos.

4. Nueva composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la sustancia fijadora del pH es carbonato sódico y se emplea en una cantidad de 50-150 g/L.

35

5. Nueva composición reveladora según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la sustancia fijadora del pH es hidróxido sódico o fosfato dibásico de sodio o una mezcla de las mismas.

6. Nueva composición reveladora, según la reivindicación 1, **caracterizada** porque incluye urea.

40

45

50

55

60

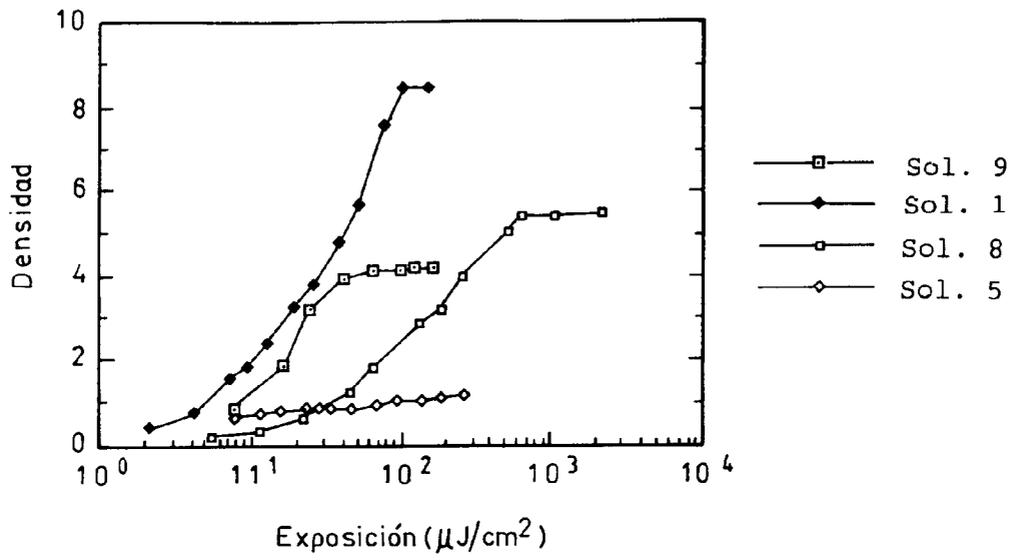


FIG. 1

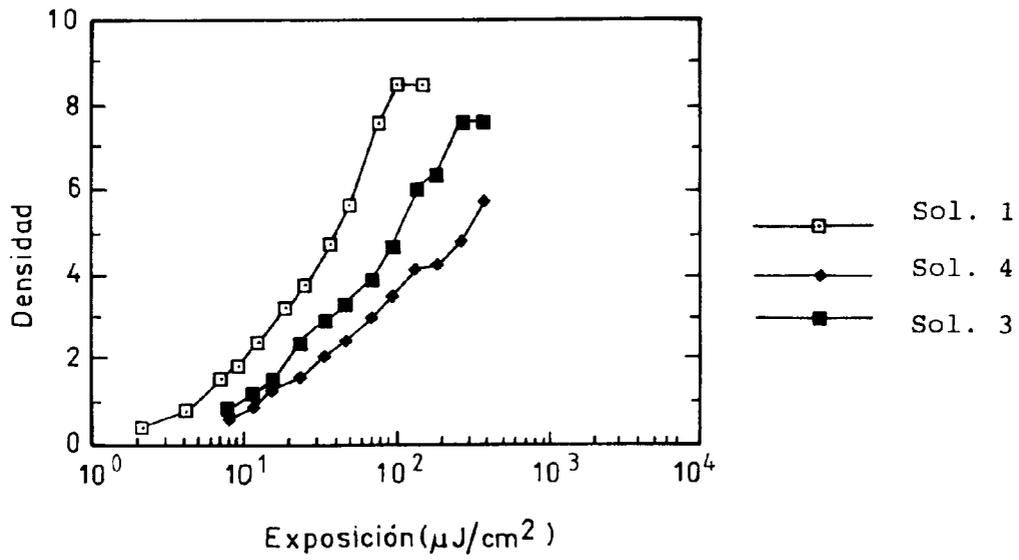


FIG. 2

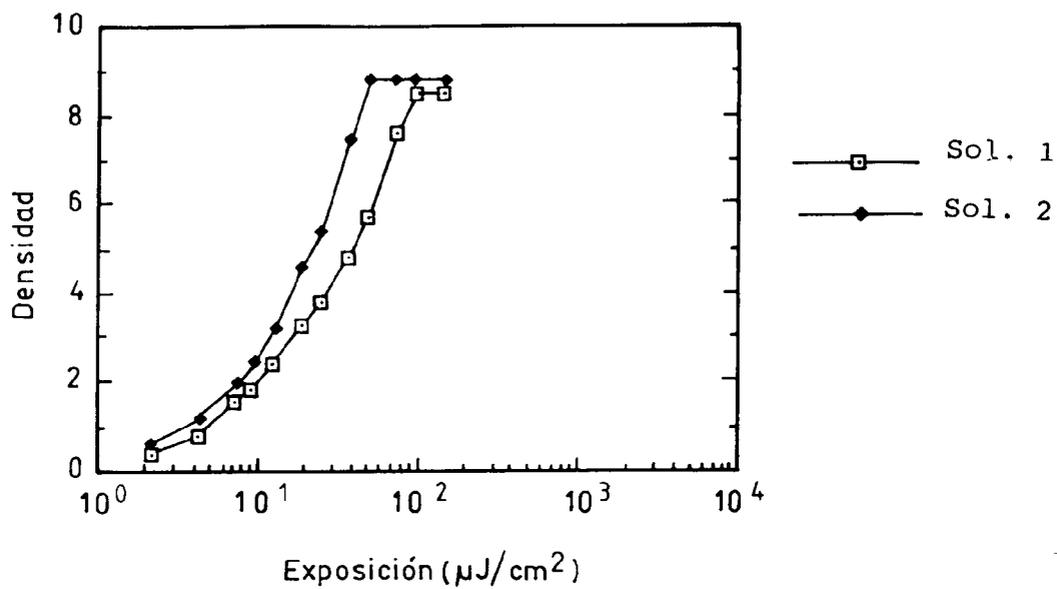


FIG.3

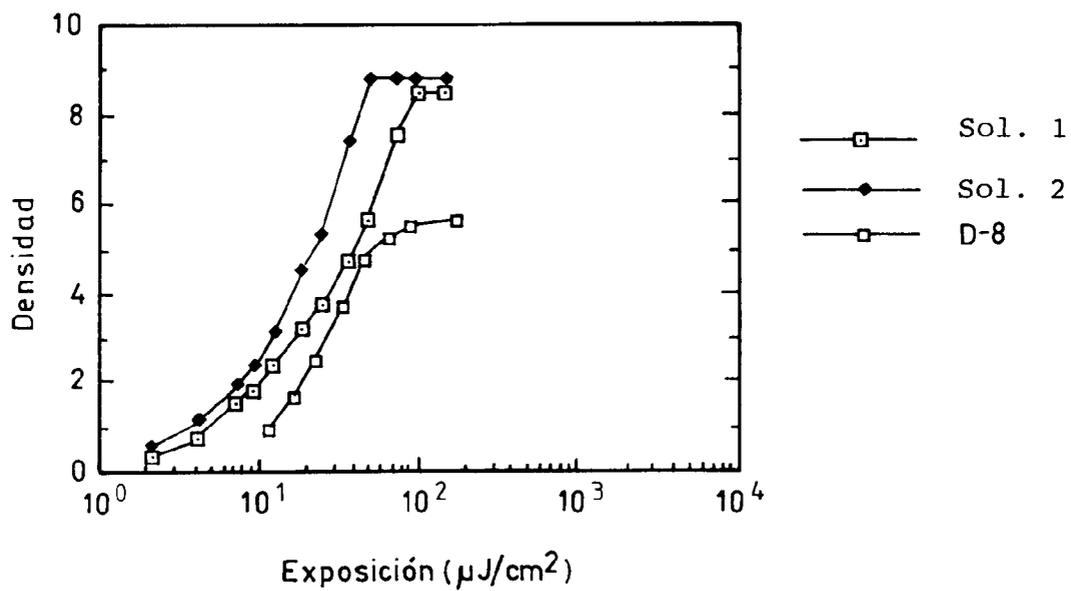


FIG.4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 080 670
② N.º solicitud: 9302563
③ Fecha de presentación de la solicitud: 10.12.93
④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: G03H 1/00, G03F 7/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP-565459-A (EASTMAN KODAK COMPANY) 13.10.93 * Reivindicaciones 1-8; pág. 11, línea 42 - pág. 12, línea 58 *	1,4,5
A		2,3,6
Y	US-3870479-A (KUBOTERA et al.) 11.03.75 * Columna 5, líneas 23-31; columna 6, líneas 4-23 *	1-5
Y	FR-2331064-A (CENTRALNA LABORATORIA PO OPTICHESKI ZAPIS I OBRABOTKA NA INFORMATZIA PRI BAN) 03.06.77 * Ejemplos *	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
03.01.96

Examinador
N. Vera Gutiérrez

Página
1/1