

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 15052

(13) С1

(46) 2011.10.30

(51) МПК

C 09K 11/77 (2006.01)

C 25D 11/12 (2006.01)

(54)

СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ РИСУНКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ НА АЛЮМИНИЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

(21) Номер заявки: а 20091888

(22) 2009.12.29

(43) 2011.08.30

(71) Заявители: Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б.И.Степанова Национальной академии наук Беларуси"; Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(72) Авторы: Гапоненко Николай Васильевич; Ореховская Таисия Ивановна; Меледина Марина Владимировна; Прислопский Сергей Ярославович; Гапоненко Сергей Васильевич; Циркунов Дмитрий Алексеевич; Борисенко Виктор Евгеньевич; Турцевич Аркадий Степанович (ВУ)

(73) Патентообладатели: Государственное научное учреждение "Институт физики имени Б.И.Степанова Национальной академии наук Беларуси"; Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники" (ВУ)

(56) GAPONENKO N. V. etc. Journal of Electrochemical Society. - 2002. - V. 149. - No. 2. - P. H49-H52.

ВУ 9186 С1, 2007.

SU 1033526 А, 1983.

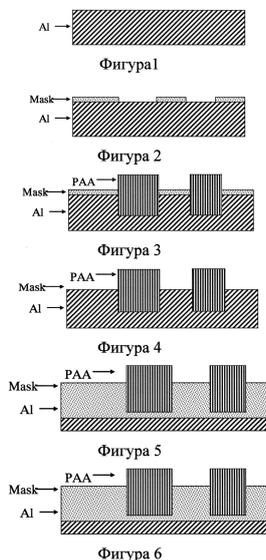
JP 2009270004 А, 2009.

СА 2005560 А1, 1990.

JP 11248891 А, 1999.

(57)

Способ формирования рисунка для получения люминесцентного изображения на алюминиевой поверхности, в котором на поверхность образца наносят маску из фоторезиста, формируют в ее окнах слой пористого анодного оксида алюминия путем анодирования



ВУ 15052 С1 2011.10.30

BY 15052 C1 2011.10.30

образца в электролите на основе ортофосфорной кислоты при ее концентрации от 4 до 10 %, удаляют фоторезист и производят анодирование образца в электролите на основе щавелевой кислоты при ее концентрации от 3 до 6 %, формируя в итоге на всей поверхности образца слой пористого анодного оксида алюминия толщиной от 20 до 30 мкм, а затем окунают образец в раствор соли тербия или европия при концентрации от 15 до 50 мг/мл для осаждения люминесцирующих ионов указанных редкоземельных элементов внутрь слоя пористого анодного оксида алюминия.

Изобретение относится к технологии изготовления люминесцентного изображения на алюминии и может быть использовано для защиты ценных документов или изделий от подделки.

Изобретение может найти распространение только на тот класс ценных документов и изделий, технология изготовления которых позволяет содержать в себе включения фольги алюминия, содержащей на своей поверхности анодную оксидную пленку.

Известно, что анодирование алюминия в определенных электролитах и при определенных режимах приводит к формированию оксидной пленки с регулярной сотообразной структурой с управляемым размером пор порядка 10-100 нм, называемой как пористый анодный оксид алюминия. При этом толщина формируемой пленки может иметь порядок 1-100 микрон и приблизительно в 1,5 раза превышает толщину слоя алюминия, который подвергается анодированию. Рост пленки пористого анодного оксида алюминия может осуществляться на фольге алюминия и его сплавов или на любой поверхности, содержащей слой алюминия. Технология синтеза покрытий из пористого анодного оксида алюминия широко используется для защиты сплавов от коррозии.

Возможно формирование пористого анодного оксида алюминия на отдельных участках поверхности образца, открытых для анодирования с помощью стандартных методов фотолитографии.

Пористый анодный оксид алюминия используется в качестве люминесцирующего материала, содержащего в себе центры люминесценции. Такими центрами люминесценции могут быть дефекты в структуре пористого анодного оксида алюминия (кислородные вакансии, известные также как F-центры или остатки органики, используемой при анодировании алюминия), а также люминесцентные материалы, введенные в поры - квантоворазмерные наноструктуры (квантовые точки) или ксерогели, содержащие оптически активные ионы или квантоворазмерные наноструктуры [1]. Люминесценция трехвалентных ионов лантаноидов, например, эрбия, тербия и европия хорошо известна и характеризуется наличием узких характерных для каждого элемента полос в спектре люминесценции в видимом или ИК-диапазоне, регистрируемых спектральными приборами. Люминофоры, содержащие ионы тербия или европия, при возбуждении источниками УФ-излучения проявляют видимую люминесценцию зеленого и красного цвета соответственно для ионов тербия и европия. Интенсивность видимой люминесценции зависит от технологии приготовления люминофоров и характеристик источника возбуждающего излучения, в частности длины волны возбуждения и мощности. Люминесценция пленочных структур, легированных тербием или европием, может быть видна и невооруженным глазом.

Известен состав для скрытой графической записи информации на документах и изделиях и способ ее считывания [2]. Состав содержит светочувствительный компонент и полимерный пленкообразующий материал. Состав наносят на полимерную или стеклянную подложку. При возбуждении УФ-излучением с длиной волны 360-410 нм получают светящееся одноцветное (голубое) позитивное изображение, свидетельствующее о записи. Область применения ограничена температурой деградации применяемого полимерного пленкообразующего материала.

Также известен состав для скрытой графической записи информации на документах и изделиях [3]. Он содержит чувствительный к ИК-излучению кооперативный люминофор, включающий ионы лантаноидов - эрбия и иттербия. Визуализация информации, содержащей одноцветное изображение, осуществляется при возбуждении источником ИК-излучения с длиной волны 960-990 нм. Защитные признаки включают один цвет люминесценции.

В качестве прототипа выбран способ формирования люминесцентного изображения на алюминии, включающий анодирование алюминия в электролите и формирование пористого анодного оксида алюминия, формирование методом фотолитографии рисунка на пористом анодном оксиде алюминия, нанесение по всей площади образца ксерогеля, содержащего оптически активные ионы [4]. Данный способ позволяет формировать в соответствии с рисунком маски лишь одноцветные люминесцентные изображения, открытые для попадания прекурсора, содержащего люминофор (золя), определяемые люминесцентными свойствами ксерогеля. Таким способом формировалось люминесцентное изображение на алюминии, люминесцирующее одним зеленым светом за счет люминесценции ксерогеля оксида титана, легированного тербием. Практическое применение таких индикаторов изображения на алюминии сдерживается рядом недостатков. Термообработка участков, покрытых как фоторезистом (нижний слой), так и ксерогелем (верхний слой), делает непригодным химическое удаление таких участков, что ограничивает возможность нанесения второго люминофора на эти участки, то есть не дает возможности дальнейшему повышению степени защиты за счет введения в структуру второго люминофора в участки рисунка, не содержащие первый люминофор. Способ дает возможность использовать такие одноцветные индикаторы изображения лишь со структурой алюминий/фоторезист/ксерогель, которая может деградировать со временем под действием температуры и окружающей среды за счет деградации фоторезиста, что изменит внешний вид индикатора изображения. Кроме этого, взаимодействие фоторезиста и ксерогеля является к настоящему моменту недостаточно изученным вопросом, зависит от типа фоторезиста и ксерогеля, что также ограничивает применение.

Технической задачей предлагаемого изобретения является получение двухцветного люминесцентного изображения на алюминии.

Поставленная техническая задача решается тем, что в способе формирования рисунка для получения люминесцентного изображения на алюминиевой поверхности, в котором на поверхность образца наносят маску из фоторезиста, формируют в ее окнах слой пористого анодного оксида алюминия путем анодирования образца в электролите на основе ортофосфорной кислоты при ее концентрации от 4 до 10 %, удаляют фоторезист и производят анодирование образца в электролите на основе щавелевой кислоты при ее концентрации от 3 до 6 %, формируя в итоге на всей поверхности образца слой пористого анодного оксида алюминия толщиной от 20 до 30 мкм, а затем окунают образец в раствор соли тербия или европия при концентрации от 15 до 50 мг/мл для осаждения люминесцирующих ионов указанных редкоземельных элементов внутрь слоя пористого анодного оксида алюминия.

При облучении УФ-излучением часть рисунка, в соответствии с примененной для рисунка фотолитографической маской люминесцирует синим светом, вторая часть, в соответствии с выбранным для люминесценции ионом, люминесцирует красным для легированного европием участка либо зеленым для легированного тербием участка. При отсутствии источника УФ-излучения, например, при естественном освещении либо при освещении источником белого света и другими стандартными осветительными приборами изображение представляет собой серый рисунок, соответствующий примененной для его получения фотолитографической маске (фиг. 9).

Ниже приведен пример технологического процесса формирования рисунка для получения люминесцентного изображения на алюминиевой пленке, люминесцирующего двумя цветами при возбуждении УФ-излучением.

Пример 1.

Исходная подложка представляет алюминиевую пластинку толщиной 0,3 мм с содержанием алюминия не менее 99,5 % с чистотой поверхности не ниже 8-10 класса, которая достигается электрохимической полировкой в смеси абсолютного этилового спирта и 98 % хлорной кислоты в соотношении (5:1) при температуре 15 °С, постоянном перемешивании магнитной мешалкой, плотности тока 150 мА/см² в течение 2 минут (фиг. 1). На подготовленной поверхности методом фотолитографии формируют рисунок изображения (т.е. литографическую маску), (фиг. 2). В окнах литографической маски проводится первое анодирование алюминия в течение 4 часов в установившемся стационарном режиме в 1,0 моль/л водном растворе ортофосфорной кислоты при концентрации 4-10 %, температуре обработки 15 °С и постоянном напряжении 130 В так, чтобы результирующий ток регистрировался амперметром (фиг. 3).

После промывки в дистиллированной проточной воде в течение 2 минут и сушки на воздухе при 200 °С в течение 2 минут проводится удаление фоторезистивной маски в диметилформамиде в течение 20-40 мин при температуре обработки 70-80 °С (фиг. 4). Приготовление пленки пористого анодного оксида алюминия в литографической маске заканчивается промывкой в дистиллированной проточной воде в течение 2 минут и сушкой на воздухе при 200 °С в течение 10 минут.

После удаления фоторезиста выполняется второе анодирование на всей поверхности образца в течение 60 мин в установившемся стационарном режиме в 0,5 моль/л водном растворе щавелевой кислоты при концентрации 3-6 %, температуре обработки 12 °С и постоянном напряжении 60 В (фиг. 5).

Участки люминесцентного изображения, сформированные анодированием в 0,5 М растворе щавелевой кислоты, проявляют видимую невооруженным глазом синюю фотолюминесценцию при возбуждении азотным импульсным лазером с длиной волны возбуждения 337 нм (фиг. 7).

Перед пропитыванием пленок пористого анодного оксида алюминия ионами лантаноидов образцы промываются проточной дистиллированной водой в течение 2 минут и просушиваются на воздухе при 100 °С в течение 10 минут.

Осаждение ионов европия осуществляется методом погружения образца в спиртовой раствор нитрата европия с концентрацией оксида европия 28 мг/мл на 20 часов с последующим высушиванием - отжигом при 200-500 °С в течение 30 минут (фиг. 6).

Участки люминесцентного изображения, сформированные анодированием в растворе ортофосфорной кислоты и пропитанные раствором европия, проявляют видимую невооруженным глазом красную фотолюминесценцию при возбуждении тем же азотным импульсным лазером с длиной волны возбуждения 337 нм (фиг. 8).

Сформированное люминесцентное изображение проявляет видимую двухцветную люминесценцию синего и красного цвета при освещении образца лазером с длиной волны 337 нм (фиг. 10).

Пример 2.

Способ формирования рисунка для получения люминесцентного изображения на алюминиевой пленке, показанный условно на фигурах 1-6, выполняется по маршруту в соответствии с фигурами 1-5. Далее, в отличие от примера 1, осуществляется осаждение ионов тербия методом погружения образца в спиртовой раствор нитрата тербия с концентрацией оксида тербия 28-32 мг/мл на 20 часов с последующим высушиванием - отжигом при 200-500 °С в течение 30 минут. Сформированное люминесцентное изображение проявляет двухцветную люминесценцию синего и зеленого цвета при освещении образца лазером с длиной волны 337 нм (фиг. 11).

Пример 3.

Для осаждения тербия использовался раствор нитрата тербия с концентрацией оксида тербия 32 мг/мл. Толщина пористого анодного оксида алюминия, выращенного в электролите на основе ортофосфорной кислоты, составляла 10 мкм.

Возбуждение люминесценции тербия производится с использованием монохроматора и ксеноновой лампы на длине волны возбуждения 329 нм. Зеленая фотолюминесценция тербия не видна невооруженным глазом, но регистрируется с помощью детектора излучения.

Типичный спектр фотолюминесценции тербия, нанесенного на пористый анодный оксид алюминия по изложенной выше методике, приведен на фигуре 12.

Пример 4.

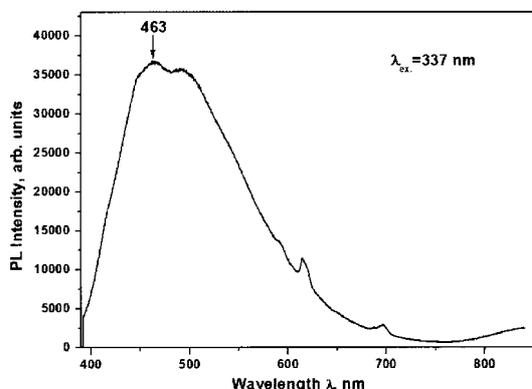
Способ формирования рисунка для получения люминесцентного изображения на алюминиевой пленке, показанный условно на фигурах 1-6, выполняется по маршруту в соответствии с фигурами 1-6. Для формирования пористого анодного оксида алюминия использовался слой алюминия, напыленный на кремний. Для осаждения тербия вместо раствора нитрата тербия использовался раствор хлорида тербия. В отличие от примера 1, использование подложки кремния позволяет повысить температуру термообработки в способе формирования люминесцентного изображения на алюминии. Для регистрации присутствия тербия в люминесцентном изображении использовался аргоновый лазер с длиной волны 488 нм, регистрация люминесценции тербия осуществлялась с помощью фотумножителя на арсениде галлия.

В отличие от примера 1, использование подложки кремния позволяет повысить температуру эксплуатации и сделать ее выше точки плавления алюминия, то есть выше 650 °С (фиг. 13).

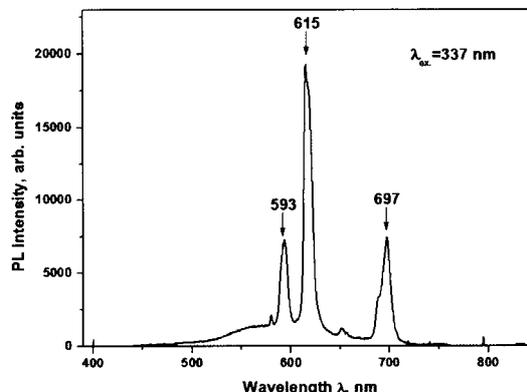
Применение данного способа формирования рисунка для получения люминесцентного изображения на алюминиевой пленке обеспечивает повышение степени защиты от подделки за счет комбинации защитных признаков изображения - двух цветов изображения, свидетельствующих о записи.

Источники информации:

1. EP 010503, 2008.
2. А.с. СССР 197562.
3. RU 2174173, C1, 2001.
4. Gaponenko N. V. etc Journal of Electrochemical Society. - 2002. - V. 149. - No. 2. - P. H49-H52.



Фиг. 7



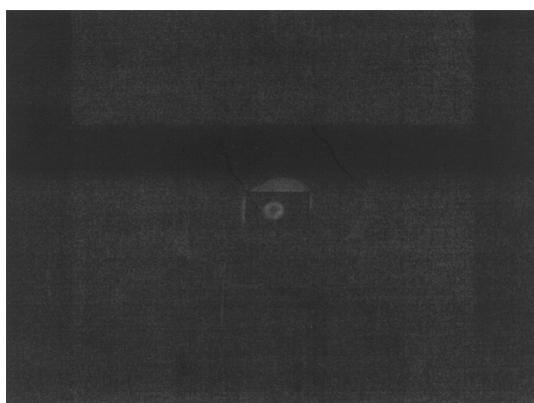
Фиг. 8



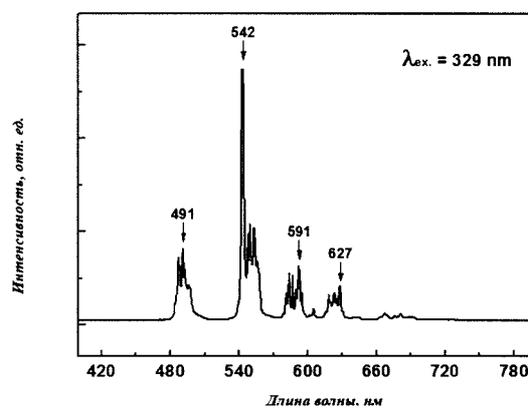
Фиг. 9



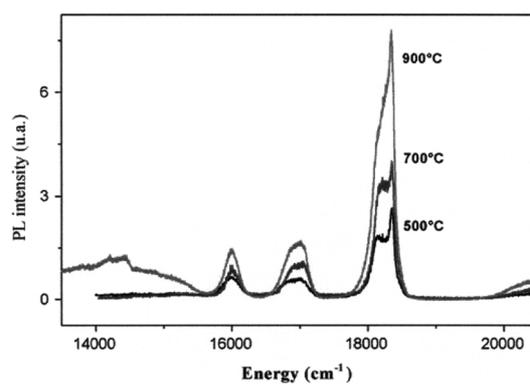
Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12



Фиг. 13