

Wpływ warunków termicznego utwardzania na wytrzymałość chemiczną warstwy emulsji światłoczułej

Spśród szeregu polimerów stosowanych w postaci roztworów koloidalnych do otrzymywania emulsji światłoczułych, na szczególną uwagę zasługują polimery naturalne typu białek, a przede wszystkim kazeina. W odróżnieniu od wielu polimerów syntetycznych są one substancjami nieszkodliwymi dla zdrowia i są łatwo rozkładane przez mikroorganizmy podczas oczyszczania ścieków przemysłowych pochodzących ze zmywania płyt pokrytych warstwą światłoczułą w procesie ich wywoływania w zakładach poligraficznych i chemigraficznych. Przeciwdziała to zanieczyszczeniom środowiska naturalnego trudnorozkładającymi się substancjami chemicznymi.

W przeciwieństwie do emulsji syntetycznych, emulsje światłoczułe oparte na polimerach naturalnych (aczkolwiek znane i stosowane od szeregu lat) nie zostały dokładnie zbadane pod kątem ich jak najbardziej efektywnego zastosowania w procesie technologicznym otrzymywania wyrobów trawionych. Dlatego też w niniejszej pracy spróbowano choć częściowo uzupełnić opracowania literaturowe na powyższy temat, a jednocześnie przyjść z pomocą praktykom, poprzez zbadanie wpływu temperatury i czasu termicznego utwardzania naświetlonych elementów (dalej temperatura i czas zapiekania) na rozkład grubości warstwy emulsji kazeinowej i jej wytrzymałość chemiczną na działanie roztworu trawiącego.

Nakładanie emulsji metodą "wyciągania" czy też bardzo zbliżoną metodą "polewania" [1], [2], [3], [4] nie umożliwia uzyskiwania warstw o jednolitej grubości powłoki na całej powierzchni pokrywanej płyty, a nałożona warstwa kopiowa posiada znaczną "klinowatość" w kierunku wyciągania, dochodzącą czasami do 300% różnicy grubości pomiędzy początkowymi, a końcowymi obszarami płyt [3]. Występowanie tak dużej klinowatości (różnica w grubości warstwy) może wiązać się ze znacznymi stratami materiałów (blacha,

emulsja, odczynniki i inne) w następnych etapach procesu technologicznego, a tym samym stwarza konieczność korekcji optymalnych parametrów technologicznych, między innymi temperatury i czasu zapiekania.

Wiadomo jest, że im większa grubość warstwy kopiowej tym większa odporność chemiczna [2]. Jednocześnie wraz ze wzrostem grubości warstwy rośnie czas naświetlania (warunek właściwego wykopiowania wzoru fotomaski), zmniejsza się rozdzielczość (możliwość wykopiowania wzoru o żądanych wymiarach) i wywoływalność warstwy oraz jej przyczepność do podłoża [4]. Dlatego też niewłaściwy dobór większości parametrów technologicznych i brak skorelowania ich z występującymi różnicami grubości warstwy na płycie jest przyczyną trudności technologicznych, w konsekwencji doprowadzając do dużych strat materiałów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W celu uniknięcia powtarzania się w metodyce badań, opisanej szczegółowo w pracach [3] i [4] ograniczono się do podania urządzeń z których korzystano i skróconego opisu metody wykonania niektórych badań, stanowiących zasadniczą część pracy.

Płyty testowe (wg pracy [4]) pokrywano emulsją kazeinową metodą kontrolowanego wyciągania "dip-coating" (opisaną w pracy [3]) przy pomocy wyciągarki pneumatycznej Jeico-137. Operację kopiowania prowadzono przy użyciu kopioramy A-7 firmy Chemcut, a zapiekano (utwardzano termicznie) warstwę kopiową w piecu elektrycznym typ MLW 903 wyposażonym w termoparę połączoną z miliwoltomierzem V628. Pomiar grubości naniesionej warstwy emulsji światłoczułej wykonano za pomocą Betascopu TC-2000 firmy Twin City Testing Corp., za źródłem radioaktywnym Pm-147.

Ocenę stopnia wytrzymałości warstwy kopiowej wykonano dwoma sposobami, prowadząc proces stopniowego-kontrolowanego trawienia w roztworze chlorku żelazowego z dodatkiem kwasu solnego, w trawiarce DEA [6]:

- płyt testowych z wykopiowanym wzorem ażuru,
- płyt testowych całkowicie pokrytych warstwą emulsji.

Metodą wizualną przy użyciu mikroskopu projekcyjno-pomiarowego Nikon i projektora Plastival określono stan powierzchni pokrytej emulsją, na kilku wybranych obszarach ($0,5 \text{ cm}^2$) płyty. Miarą wytrzymałości chemicznej był czas trawienia, do momentu którego nie obserwowano żadnych zmian (naruszenia) struktury nałożonej warstwy.

Zbadanie wpływu temperatury i czasu zapiekania na grubość warstwy emulsji i jej wytrzymałość chemiczną wymagało wykonania szeregu doświadczeń, polegających na zapiekaniu w określonym przedziale temperatur płyt pokrytych w identycznych warunkach tj. przy zachowaniu stałości temperatury pokrywania,

szybkości wyciągania, własności emulsji, w warunkach zapewniających uzyskanie wymaganego pokrycia emulsją, określonego optymalizacją procesu technologicznego [10].

DYSKUSJA WYNIKÓW

Wytrzymałość chemiczna warstwy kopiowej na działanie roztworu trawiącego zależy od wielu czynników, które dają się uszeregować następująco:

- czystość, wilgotność i temperatura otoczenia w czasie nanoszenia warstwy,
- rodzaj i własności materiału trawionego,
- fizyczne własności emulsji światłoczułej,
- rodzaj i skład chemiczny kąpieli trawiącej,
- sposób przygotowania powierzchni przed naniesieniem warstwy kopiowej,
- grubość nałożonej warstwy kopiowej,
- temperatura i czas zapiekania emulsji,
- temperatura i ciśnienie natrysku roztworu trawiącego.

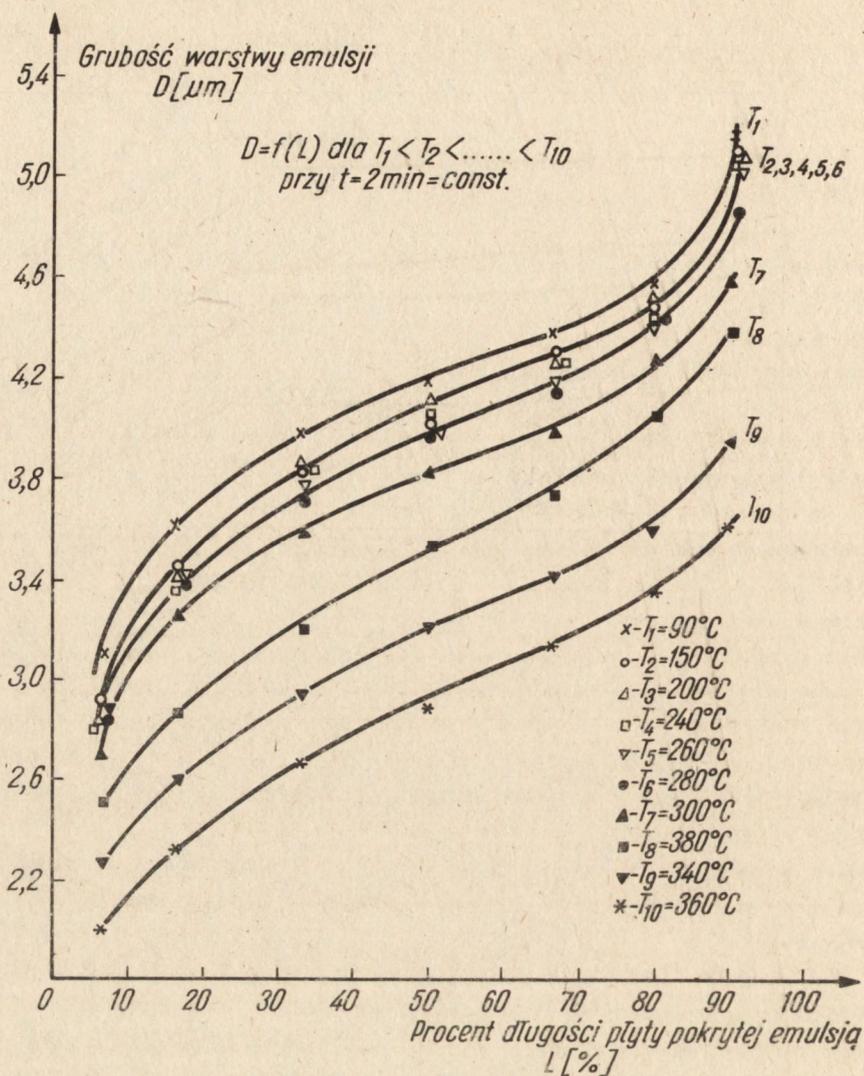
Ze względu na zastosowanie identycznych warunków nakładania emulsji, jak również procesu trawienia, wytrzymałość warstwy kopiowej będzie zależała jedynie od pozostałych zmiennych parametrów tj. temperatury i czasu zapiekania.

Na podstawie wyników uzyskiwanych po trawieniu, można wyodrębnić cztery typy nietrwałości warstwy [7]:

- warstwa zostaje lokalnie uszkodzona,
- warstwa kopiowa rozwarstwia się przy trawieniu i odstaje od podłoża,
- warstwa lokalnie przepuszcza roztwór trawiący (dziury, zanieczyszczenia, pęcherzyki),
- warstwa zostaje podtrawiona na krawędziach wzoru.

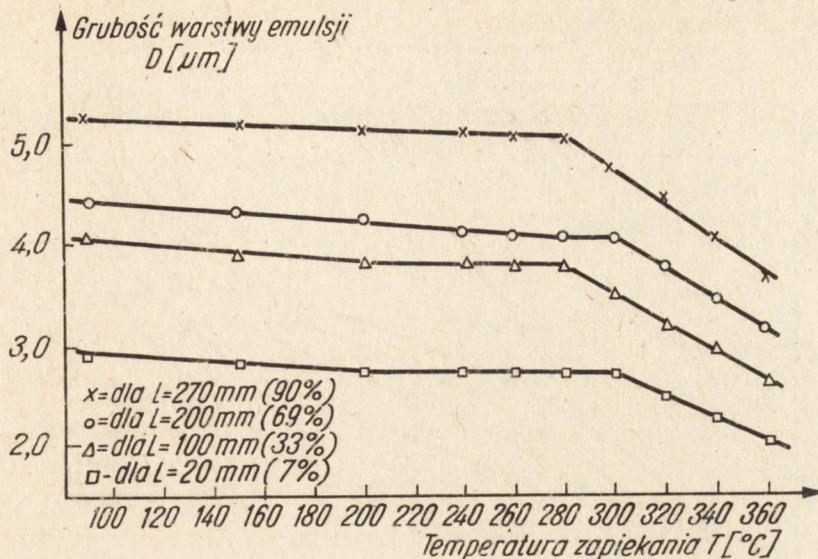
Pierwsze trzy typy uszkodzeń dyskwalifikują warstwę fotorezystu całkowicie, natomiast ostatnie jest w pewnych granicach dopuszczalne. W przeprowadzonych przez nas badaniach ocenie podlegał czas trawienia, do momentu w którym nie obserwuje się zmian podanych w pierwszych trzech punktach. Nie uwzględniono czwartego typu nietrwałości warstwy, gdyż współczynnik podtrawienia EF (etch factor) w znacznie większym stopniu dotyczy samego materiału trawionego niż warstwy emulsji [6]. Problem zmiany EF wraz ze zmianą grubości emulsji (klinowości warstwy) i warunków utwardzania stanie się przedmiotem osobnych badań.

Na rysunku 1 przedstawiono zmianę grubości warstwy emulsji kazeinowej na długości płyty (procent długości pokrycia emulsją, licząc od części płyty będącej początkiem pokrywania), dla kilku różnych temperatur zapiekania z przedziału 90°C - 360°C, przy zachowaniu stałości czasu zapiekania. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że praktycznie nie występuje



Rys. 1. Zmiana grubości emulsji kazeinowej w funkcji odległości na płycie (w procentach długości) od początku pokrycia emulsją, dla kilku różnych temperatur zapiekania, czy stałym czasie zapiekania.

wpływ temperatury na rozkład grubości warstwy kopiowej, a tym samym jej klinowatość. Profil raz ukształtowanej warstwy (po nałożeniu emulsji i wstępnym wysuszeniu) nie zmienia się, jedynie następuje prawie równoległe przesunięcie krzywych rozkładu grubości o wielkość zależną od zmiany temperatury zapiekania.

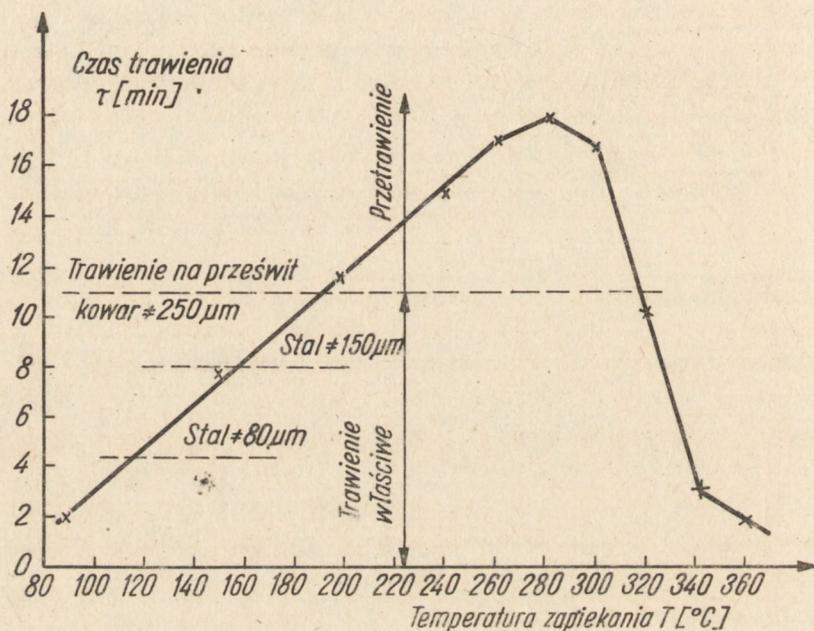


Rys. 2. Zmiana grubości emulsji kazeinowej w funkcji temperatury zapiekania, dla stałej odległości od początku pokrycia emulsją.

Natomiast wpływ temperatury zapiekania na grubość emulsji (p. rysunek 2) jest już bardzo wyraźny. Największy spadek grubości fotorezystu występuje w temperaturach powyżej 280°C (do $1,5 \mu\text{m}$); w zakresie od 200°C do 280°C grubość jest praktycznie stała, a poniżej 200°C spadek grubości jest nieznaczny (do $0,4 \mu\text{m}$). W analogiczny sposób jak wpływ temperatury zapiekania na rozkład grubości (p. rysunek 1), przedstawia się zależność zmiany grubości emulsji kazeinowej na długości płyty w funkcji czasu zapiekania (dla kilku różnych wartości czasów zapiekania z przedziału $0,5 - 20$ min) przy zachowaniu stałości temperatury ($T_{\text{zap.}} = \text{const}$). Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 4. Dla krótkich czasów zapiekania (do 3 min) rozkład grubości emulsji na powierzchni płyty i jak i bezwzględna grubość warstwy pozostają praktycznie niezmienione. Natomiast utwardzanie termiczne przez dłuższy okres czasu powoduje już istotny spadek grubości (o wielkość zależną od przyrostu czasu zapiekania) bez zmiany funkcji jej rozkładu na powierzchni płyty tzn. następuje równoległe przesunięcie krzywych t_4, t_5, t_6, t_7 (p. rysunek 4).

Wytrzymałość chemiczną warstwy emulsji światłoczułej na działanie roztworu trawiącego w zależności od temperatury zapiekania przedstawiono na rysunku 3. Krzywa obrazująca tę zależność posiada charakterystyczne maksimum (ok. 280°C), odpowiadające temperaturom zapiekania ($260 - 360^{\circ}\text{C}$), w których emulsja posiada najlepszą odporność chemiczną. Wytrzymałość ta jest znacznie większa od wymaganej odporności warstwy, koniecznej do otrzymania

wyrobów trawionych o wysokiej precyzji (trawienie na wymiar połączone z wielokrotnym dotrawianiem, związanym z uzyskaniem żądanych tolerancji wymiarów gotowego detalu). Dlatego też przedział temperatur zapewniających uzyskanie wysokiej odporności chemicznej warstwy emulsji można rozszerzyć do 210 - 310°C. Natomiast powyżej 310°C wytrzymałość bardzo szybko spada, tak że nawet niewielkie zwiększenie temperatury utwardzania powoduje olbrzymi spadek wytrzymałości warstwy. W temperaturach poniżej 210°C spadek odporności chemicznej jest łagodniejszy.



Rys. 3. Wytrzymałość warstwy emulsji w zależności od temperatury zapiekania.

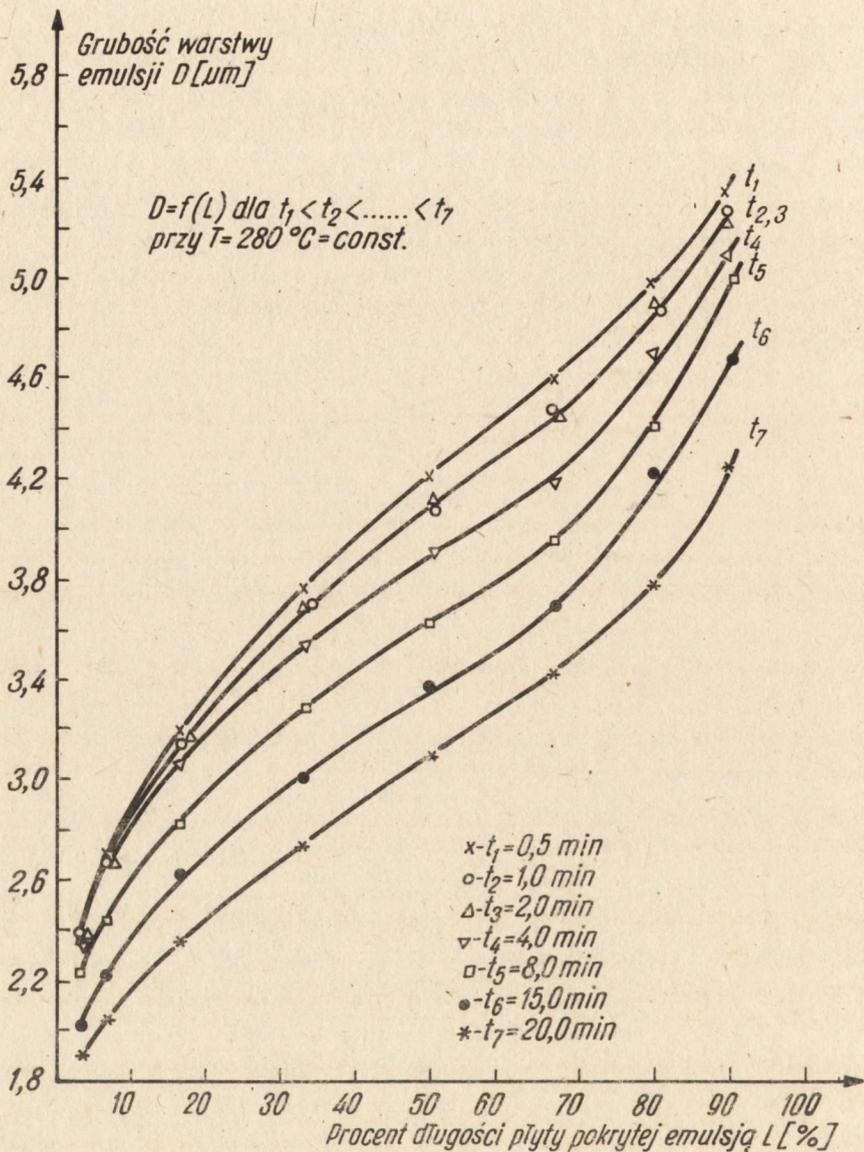
W literaturze fachowej podane są wielkości przedziałów temperatur zapiekania emulsji kazeinowej, dających odpowiednio wysoką odporność chemiczną naniesionej warstwy kąpiowej, np. patent amerykański [5] zaleca przedział temperatur w granicach 260 - 350°C, a patent RFN [9] przedział 275 - 325°C. Zakres przedziału proponowany w obydwu patentach nie pokrywa się z naszymi wynikami. Górna granica temperatury zapiekania 350°C podana w patencie [5] jest znacznie wyższa niż określona na podstawie badań i naszym zdaniem nie można jej stosować w praktyce trawienia kształtowego. Zarówno w

jednym jak i drugim patencie dolne granice przedziałów są zawyżone i mogą być z powodzeniem znacznie obniżone.

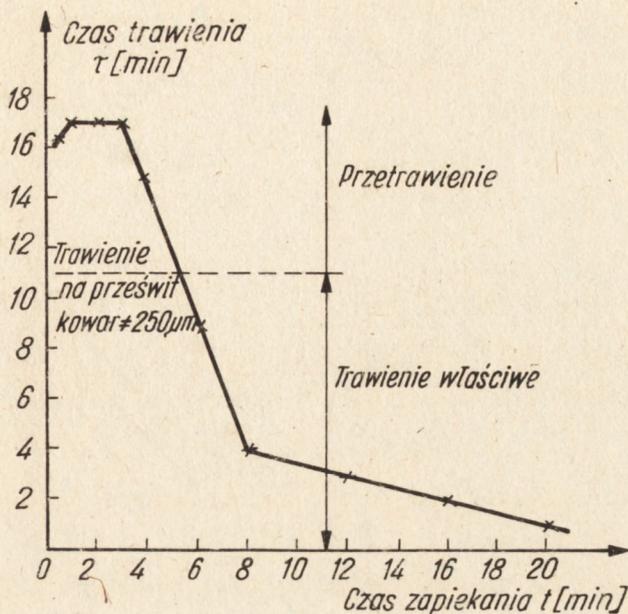
Wytrzymałość warstwy kopiowej w funkcji czasu zapiekania (p. rysunek 5) daje się przedstawić w zbliżony sposób jak zależność $\tau_{\text{traw.}} = f(T_{\text{zap.}})$ (rysunek 4). Dla krótkich czasów zapiekania (0,5 - 3 min) warstwa emulsji bardzo dobrze zabezpiecza powierzchnię płyty przed działaniem roztworu trawiącego, a wzrost czasu zapiekania (powyżej 3 min) powoduje gwałtowny spadek odporności chemicznej. Zjawisko to przeczy często przyjętej w praktyce zasadzie "zabezpieczania się" poprzez zwiększanie czasu zapiekania, gdyż metoda ta mija się z celem, a nawet może okazać się bardzo szkodliwa.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że istnieje powiązanie między bezwzględną grubością emulsji, a temperaturą i czasem zapiekania. Dla niskich temperatur ($T_1/90^\circ\text{C}/-T_6/280^\circ\text{C}/$) i krótkich czasów zapiekania ($t_1/0,5 \text{ min}/ - t_3/2,0 \text{ min}/$) grubość raz ukształtowanej warstwy (po naniesieniu i wstępnym wysuszeniu) zmienia się nieznacznie (ok. 5%). Natomiast dla wysokich temperatur ($T_7/300^\circ\text{C}/-T_{10}/360^\circ\text{C}/$) i długich czasów zapiekania ($t_4/4 \text{ min}/ - t_7/20 \text{ min}/$) następuje znaczny spadek grubości (przesunięcie równoległe krzywych rozkładu grubości na rysunkach 1 i 4) o wielkość zależną od przyrostu czasu i temperatury zapiekania. Fakt ten wiąże się z wytrzymałością fotorezysty na części płyt pokrytej cieńszą warstwą emulsji (początkowy obszar o długości $5 \pm 7 \text{ cm}$), gdyż warstwa ta ulega nadmiernemu wysuszeniu, powoduje kruchość emulsji i nie zabezpiecza w wystarczającym stopniu powierzchni trawionej płyty. Już w pierwszej fazie trawienia (od 2 min) występuje zjawisko stopniowego "schodzenia" emulsji z początkowych obszarów. Dla niskich temperatur (do 280°C) i krótkich czasów zapiekania (do 4 min) obszar pozbawiony emulsji wynosi $2 \pm 3 \text{ cm}$ i odpowiednio rośnie do $5 \pm 7 \text{ cm}$ wraz ze wzrostem temperatury i czasu utwardzania termicznego.

Zalecana przez nas możliwość znacznego obniżenia temperatury zapiekania, czasu jego trwania lub obu tych wielkości pozwala obniżyć w dużym stopniu energochłonność operacji zapiekania co wpływa na ekonomikę procesu trawienia, a jednocześnie powstaje możliwość przyspieszenia linii produkcyjnej w gnieździe utwardzania termicznego emulsji. Z drugiej strony zostaje znacznie ułatwiony proces odpowlekania (zdejmowania) emulsji po procesie trawienia, gdyż im niższa temperatura i krótszy czas zapiekania, tym łatwiej usuwać jest emulsję z powierzchni płyty. Natomiast odpowlekanie emulsji z płyt zapieczonych w wysokich temperaturach (od 300°C) stwarza już wiele kłopotów. Występują trudności w całkowitym usunięciu emulsji, a pozostająca cienka warstewka musi być zdjęta mechanicznie (np. przez pocieranie tamponem), co z kolei stwarza możliwość uszkodzenia wytrawionego precyzyjnego wzoru. Dlatego też konieczne staje się wtedy stosowanie wysokiej temperatury i ciśnienia natrysku roztworu odpowlekającego lub kilkakrotnego odpowlekania.



Rys. 4. Zmiana grubości emulsji kazeinowej w funkcji odległości na płycie (w procentach długości) od początku pokrycia emulsją, dla kilku różnych czasów zapiekania, przy stałej temperaturze zapiekania.



Rys. 5. Wyrztrzymałość warstwy emulsji w zależności od czasu zapiekania.

Wyniki doświadczalne niniejszej pracy pozwalają stwierdzić, że nie można kurczowo trzymać się zalecanych reguł, gdyż zazwyczaj są one podawane z dużym zapasem, a sztywne ich przestrzeganie może dać skutek wręcz przeciwny. Dlatego też należy przede wszystkim uwzględniać konkretne warunki i wymagania stawiane przed gotowym wyrobem np. rodzaj i grubość materiału z jakiego ma być wykonany i wiążący się z tym konieczny czas trawienia, który nie naruszy struktury zabezpieczającej warstwy kopiowej, w czym mogą być pomocne wyniki przedstawione na wykresach (rysunki 1 - 5).

Badania nad wpływem warunków termicznego utwardzania na przebieg procesu trawienia miały na celu uzupełnić braki literaturowe na powyższy temat. Jeżeli podany materiał stanie się przydatny dla praktyków i technologów w procesie produkcyjnym, umożliwi kierowanie procesem i obniżenie jego energochłonności, to uważamy że osiągnęliśmy stawiany przez siebie cel.

(Tekst dostarczono 2.IV.1982)

LITERATURA

1. Ławriszczew W.P.: "Wwiedzenie w fotolitografiiu" Energia, Moskwa 1977.
2. Agfa-Gevaert, Copyrex RN 30, Antwerpia 1978; Informacja firmowa.
3. Cendrowski S., Blinkow W., Mrówczyński J.: "Sposób obliczania grubości warstwy emulsji światoczułej naniesionej na płyty metodą wyciągania", Materiały Elektroniczne 1(29), 1980, 31.
4. Blinkow W., Cendrowski S., Mrówczyński J., Szadkowski K.: "Rozkład grubości warstwy emulsji światoczułej nałożonej na płyty metodą wyciągania", Materiały Elektroniczne 2(38), 1982.
5. Patent USA 4.061.529.
6. Mrówczyński J., Blinkow W., Cendrowski S., Drożdż T.: "Badania wpływu zawartości węgla w niektórych stalach na wybrane parametry trawienia w warunkach przemysłowych", Materiały Elektroniczne 1/2 (33/34), 1981.
7. Zalewski A., Rabek J.: "Polimery promienioczułe w fototechnice i poligrafii" cz.5, Polimery 16, nr 2, 1971.
8. Korolczuk J. i inni: "Opracowanie parametrów procesowych i konstrukcji urządzeń do linii kazeiny fotograficznej dla potrzeb elektroniki", Sprawozdanie Instytutu Maszyn Spożywczych nr 123, 1979.
9. Patent RFN 2.540.562.
10. Blinkow W. i inni: "Badanie własności emulsji kazeinowej stosowanej w procesie wytwarzania masek cieniowych", Sprawozdanie ITME nr 1545, 1978.