

## Badanie rozkładu grubości emulsji światłoczułych naniesionych na płyty metodą kontrolowanego wyciągania

### WPROWADZENIE

W procesie otrzymywania skomplikowanych i precyzyjnych detali techniką trawienia chemicznego i elektrotrawienia (np. obwody drukowane, ażury, sita, filtry, maski do naparowywania) czy też kształtowania galwanicznego istnieje bezpośrednia zależność pomiędzy równomiernością grubości nałożonej warstwy kopiowej, a precyzją kopiowanego obrazu.

Stosowane często nakładanie emulsji metodą kontrolowanego wyciągania ("dip-coating"), podobnie jak i inne metody (wałkowa, natryskowa, wirówkowa) nie pozwala uzyskiwać warstw o jednakowej grubości powłoki na całej powierzchni płyty. Otrzymana tą metodą warstwa posiada znaczną "klinowatość" w kierunku wyciągania, przy czym rozkład grubości na płycie zależy od wielu parametrów takich jak: rodzaj, gęstość i lepkość emulsji, szybkość wyciągania, długość pokrywanej płyty, chropowatość materiału podłoża. Próba określenia zależności teoretycznej uwzględniającej podane wyżej wielkości przedstawiona jest w pracy [3]. Podczas "klasycznego" pokrywania płyt emulsją (jednokrotnie - metodą wyciągania) różnice w grubości warstwy kopiowej na obszarach początkowych i końcowych płyty, dla danego typu emulsji (np. kazeinowej) przy zachowaniu stałości wszystkich parametrów (za wyjątkiem szybkości wyciągania -  $V$ ) dla płyty długości 30 cm są rzędu:

250% przy  $V = 15$  cm/min

350% przy  $V = 40$  cm/min.

Występowanie tak dużej klinowatości powoduje, że nawet przy doborze optymalnych warunków procesu technologicznego (ściśle związanych z grubością warstwy) kilkucentymetrowe początkowe i końcowe powierzchnie pokrytej blachy wymagają innej obróbki technologicznej, co nie zawsze jest możliwe do wykonania.

Dlatego też celem wyeliminowania problemu klinowatości warstwy nałożonej metodą kontrolowanego wyciągania zalecane jest w literaturze [1] jak i przez specjalistyczne firmy zagraniczne Shipley'a [4], Agfa-Gevaert [5] i [6], podwójne pokrywanie tj. powtórne nakładania emulsji po obrocie płyty o 180°. Uzyskany w ten sposób rozkład grubości powinien zdaniem autorów być bardziej równomierny.

Celem niniejszej pracy było zbadanie problemu równomierności warstwy kopiovej naniesionej metodą podwójnego pokrywania (obrót o 180°), w odniesieniu do wyników uzyskanych przy nakładaniu jednokrotnym i opracowanie praktycznych wskazówek przydatnych w procesie technologii trawienia kształtowego i formowanie galwanicznego.

#### METODYKA BADAŃ

Wykonano badania równomierności rozkładu warstwy na powierzchniach płyt pokrytych emulsją na bazie kazeiny i dodatkowo pomiary porównawcze dla emulsji na bazie związków organicznych - Agfa-Gevaert RN-30 i typu KTFR (dalej KTFR).

Płyty pokrywano metodą zanurzeniową - kontrolowanego wyciągania (metodyka opisania w pracy [3]), i suszono w warunkach określonych technologią dla danego rodzaju emulsji. W tablicy 1 przedstawiono warunki utwardzania i parametry fizykochemiczne stosowanych emulsji.

Tablica 1

Warunki utwardzania i parametry fizykochemiczne emulsji

Rodzaj emulsji	Temp. suszenia (°C)	Czas suszenia (min)	Lepkość emulsji (cP)	Gęstość emulsji (g/cm <sup>3</sup> )
Emulsja kazeinowa	90	2	11,8-13,5	1,037
Emulsja RN-30	80	15	53,1	0,893
Emulsja KTFR	80	15	20,6	0,893

Po utwardzeniu emulsji nakładano (po obrocie płyty o 180°) drugą warstwę i suszono w warunkach identycznych jak po pierwszym pokryciu. Emulsję nakładano na płyty ze stali nierdzewnej o grubości 0,15 mm, długości 30 cm, szerokości 15 cm i chropowatości Ra = 0,12 μm. Każdą płytę przed pokryciem emulsją bardzo dokładnie oczyszczano i odtłuszczano zgodnie ze stosowaną technologią [7]. Grubość warstwy emulsji mierzono metodą β - odbiciową, przy użyciu Betascopu typ TC-2000 firmy Twin City Testing Corp., ze źródłem radioaktywnym Pm-147 i przysłoną pomiarową 1/8".

Ocena równomierności rozkładu warstwy emulsji na powierzchni płyty wiązała się z przeprowadzeniem szeregu badań. Dla emulsji kazeinowej wykonano następujące próby:

1. jednokrotnego pokrycia z różnymi szybkościami wyciągania, obejmującymi cały zakres szybkości możliwych do osiągnięcia na stosownej wyciągarce pneumatycznej (od 4,5 do 50 cm/min).

2. dwukrotnego pokrycia przy obrocie płyty o  $180^\circ$  z szybkością pierwszego pokrywania  $V_1$  i szybkością drugiego pokrywania  $V_2$  dla:

- $V_1 = V_2$
- $V_1 \gg V_2$
- $V_1 \ll V_2$
- $V_1 \sim V_2$

Dla emulsji RN-30 i KTFR wykonano porównawczy pomiar rozkładu grubości warstwy przy podwójnym pokrywaniu z szybkością  $V_1 = V_2$  określoną stosowaną technologią.

Zmiana szybkości wyciągania (związana ściśle ze zmianą grubości warstwy emulsji) miała na celu zbadanie wpływu geometrii (kształtu) warstwy emulsji nałożonej podczas pierwszego pokrycia, na rozkład grubości uzyskanej po podwójnym pokrywaniu. Zrezygnowano ze zmiany parametrów fizykochemicznych emulsji tj. lepkości i gęstości (wielkości mających zbliżony wpływ na grubość warstwy kopiowej jak szybkość wyciągania), gdyż wymagania technologiczne stosowanych emulsji pozwalają na zmianę tych wielkości jedynie w niewielkim zakresie.

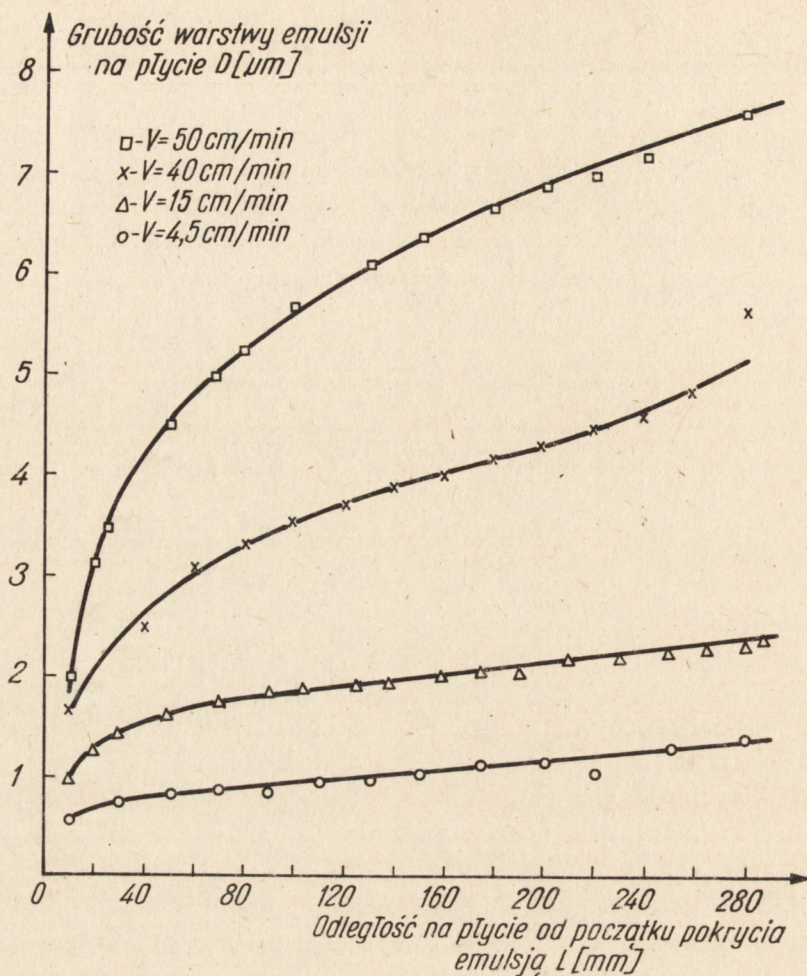
Wyniki doświadczalne rozkładu grubości warstwy emulsji światłoczułych (kazeinowej, RN-30, KTFR) na powierzchni płyty przedstawiono na rysunkach 1, 2, 3. Wartości grubości dla poszczególnych punktów płyty (w kierunku wyciągania) są średnią arytmetyczną z 8 niezależnych pomiarów licząc po szerokości płyty (stałość grubości w kierunku prostopadłym do kierunku wyciągania). Różnice w grubości na jednym poziomie nie przekraczały 10-15%.

Istotnym zagadnieniem ułatwiającym porównywanie otrzymanych wyników przy nakładaniu warstwy kopiowej (metodą wyciągania) jest sposób określenia średniej grubości warstwy emulsji na płycie. Spośród wielu możliwych sposobów wyznaczenia wartości średniej, zdecydowano się na określenie  $\bar{D}$  jako średniej całkowitej:

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i \Delta L_i}{L}$$

gdzie:

$\bar{D}$  - średnia grubość emulsji na płycie ( $\mu\text{m}$ ),



Rys. 1. Rozkład grubości warstwy emulsji kazeinowej na płycie pokrytej jednostronnie przy różnych szybkościach wyciągania.

$D_i$  - grubość emulsji w miejscu  $L_i$  na płycie stanowiącym prawe ograniczenie przedziału  $\Delta L_i$  ( $\mu\text{m}$ ),

$\Delta L_i$  - odległość na płycie pomiędzy kolejnymi punktami pomiarowymi (mm),

$L$  - długość pokrycia płyty emulsją (mm),

$n$  - ilość punktów pomiarowych,

gdyż wielkość ta uwzględnia charakter zmian grubości emulsji na płycie tj. uzależnia grubość średnią od grubości składowych i ich położenia. Obliczona w ten sposób średnia grubość posłużyła do przedstawienia odchyłek procentowych grubości od wartości średniej  $\bar{D}$  w funkcji położenia  $L$  (p.tablica 3).

## DYSKUSJA WYNIKÓW

Na podstawie rysunku 1 można stwierdzić, że w przypadku pojedynczego pokrywania występuje bardzo duża wartość klinowatości warstwy kopiowej tzn. różnice grubości pomiędzy początkowym, a końcowym obszarem płyty i kolejnymi jej odcinkami. Wielkość klinowatości rośnie ze wzrostem szybkości wyciągania (wzrost grubości  $\bar{D}$ ), co przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Wielkość "klinowatości" w zależności od szybkości wyciągania

Szybkość wyciągania $V$ / cm/min /	Grubość średnia $\bar{D}$ / $\mu\text{m}$ /	Przyrost grubości na długości $L=270$ mm $D$ / $\mu\text{m}$ /
4,5	1,06	0,84
15	1,96	1,34
40	3,95	4,07
50	6,10	5,70

Odchylenia procentowe od średniej  $\bar{D}$  w zależności od szybkości wyciągania (p.tablica 3) nie wykazują już tak dużych różnic dla kolejnych (sąsiadujących ze sobą) punktów płyty, a na obszarach krańcowych płyty wynoszą odpowiednio od 70 do 100%.

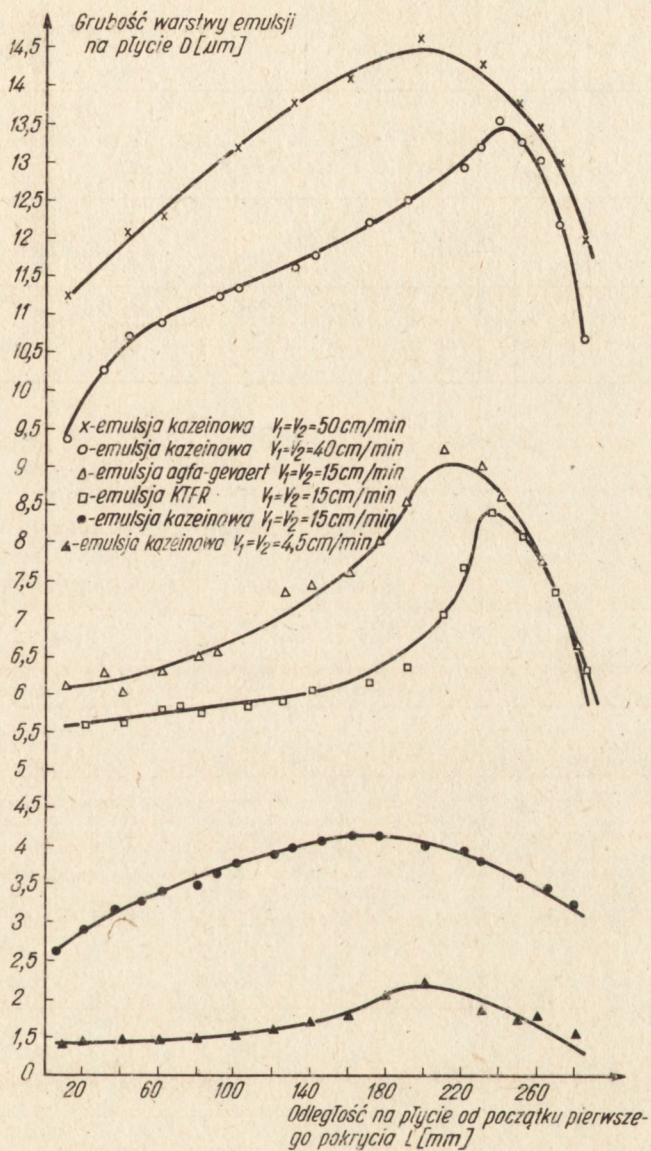
Wynik ten spowodowany jest innym sposobem ujęcia problemu klinowatości, bardziej zbliżonym do rzeczywistości tj. uwzględnieniem średniej grubości emulsji na płycie.

Zastosowanie podwójnego pokrywania (obrót o  $180^\circ$ ) w celu wyeliminowania problemu klinowatości nie likwiduje różnic w grubości emulsji na płycie, jedynie częściowo je zmniejsza z jednoczesną zmianą funkcji rozkładu grubości (rysunek 1, 2, 3), przy czym znaczny wzrost szybkości wyciągania nieznacznie zmniejsza klinowatość. W przypadku podwójnego pokrywania z szybkością  $V_1 = V_2$  następuje średnio dwukrotne zmniejszenie klinowatości dla małych szybkości wyciągania (4,5 i 15 cm/min) i trzykrotne dla dużych szybkości wyciągania (40 i 50 cm/min), p.tablica 3 i rysunek 4 przedstawiający porównanie odchyleń procentowych grubości dla pojedynczego i podwójnego nakładania warstwy emulsji. Natomiast nanoszenie warstwy kopiowej przy dużych różnicach w szybkości wyciągania pierwszego i drugiego pokrycia ( $V_1 \ll V_2$  lub  $V_1 \gg V_2$ ) nie prowadzi do zmniejszenia klinowatości (p.rysunek 3), a wręcz przeciwnie, pogarsza rozkład grubości na płycie w stosunku do klasycznej metody pokrywania (p.tablica 3).

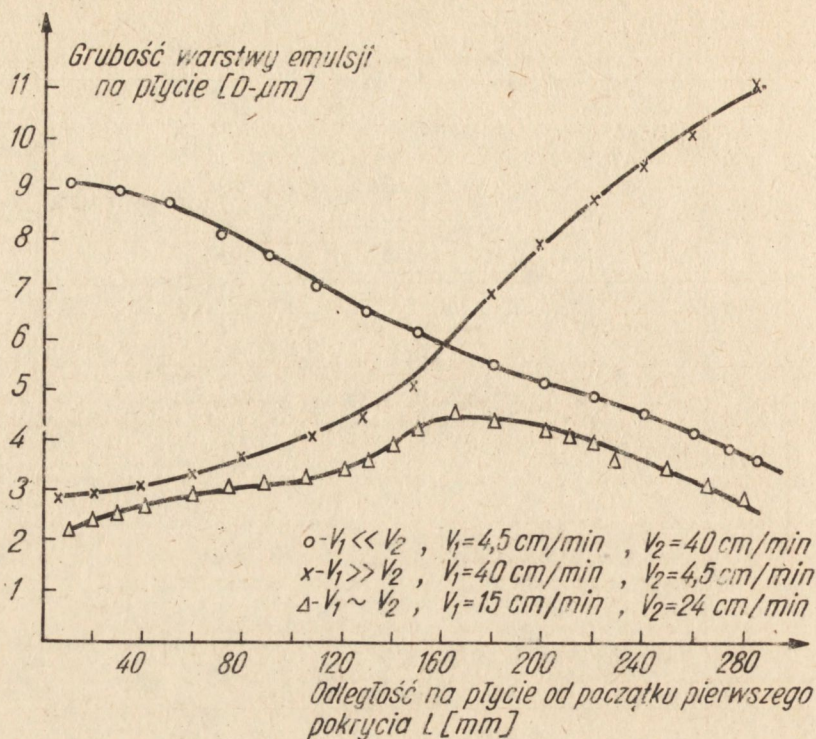
$$\frac{D_1 - \bar{D}}{\bar{D}} \quad 100\%$$

Rozrzut procentowy grubości emulsji na płycie dla kilkunastu charakterystycznych punktów.

Rodzaj emulsji	Szybkość wyciągania cm/min	Grubość D (µm)	Odległość na płycie od początku pokrycia emulsją L (mm)											
			10	30	50	90	130	160	200	220	240	260	280	
Kazeinowa	V=4,5	1,06	-43,4	-30,2	-21,7	-18,9	-9,4	3,8	13,2	15,1	17,9	25,6	30,8	
	V=15	1,96	-49,5	-26,5	-15,8	-6,1	-3,1	3,6	9,7	12,3	14,8	17,6	18,9	
	V=40	3,95	-57,7	-40,5	-27,8	-12,6	-2,5	2,5	9,4	14,7	17,0	26,3	45,3	
	V=50	1,45	-66,9	-36,9	-26,1	-10,7	0,8	5,7	13,3	14,9	17,7	22,1	30,6	
	V <sub>1</sub> =4,5 V <sub>2</sub> =4,5	1,77	-20,9	-19,8	-18,1	-9,6	-6,8	2,8	27,1	22,9	2,8	-4,0	-10,7	
	V <sub>1</sub> =15 V <sub>2</sub> =15	3,72	-26,1	-14,0	-11,5	-2,4	7,3	11,6	8,9	7,5	2,2	-4,6	-10,7	
	V <sub>1</sub> =40 V <sub>2</sub> =40	11,83	-21,4	-13,2	-9,5	-7,0	-1,9	3,5	6,5	9,2	-17,1	10,4	-23,5	
	V <sub>1</sub> =50 V <sub>2</sub> =50	13,44	-16,6	-13,0	-9,6	-3,3	2,2	5,7	9,6	7,5	4,5	0,2	-7,0	
	V <sub>1</sub> =4,5 V <sub>2</sub> =4,5	6,26	45,7	42,7	39,5	23,0	5,6	-4,5	-17,9	-21,7	-26,4	-32,3	-39,3	
	V <sub>1</sub> =40 V <sub>2</sub> =4,5	6,31	-54,0	-52,5	-48,5	-39,8	-30,1	-5,7	25,7	40,0	50,4	61,1	72,7	
K1FR RN-30	V <sub>1</sub> =15 V <sub>2</sub> =24	3,53	-35,1	-27,8	-20,8	-11,3	2,0	30,3	23,0	12,8	4,8	-6,5	-17,3	
	V <sub>1</sub> =15 V <sub>2</sub> =15	7,44	-17,7	-15,6	-16,0	-12,0	-3,9	2,4	19,0	22,3	15,5	4,4	-10,7	
K1FR RN-30	V <sub>1</sub> =15 V <sub>2</sub> =15	6,52	-14,9	-13,5	-12,6	-11,0	-8,7	6,0	2,8	17,9	29,8	25,3	2,8	



Rys. 2. Rozkład grubości warstwy emulsji na płycie pokrytej dwukrotnie przy obrocie o  $180^\circ$  dla  $V_1 = V_2$

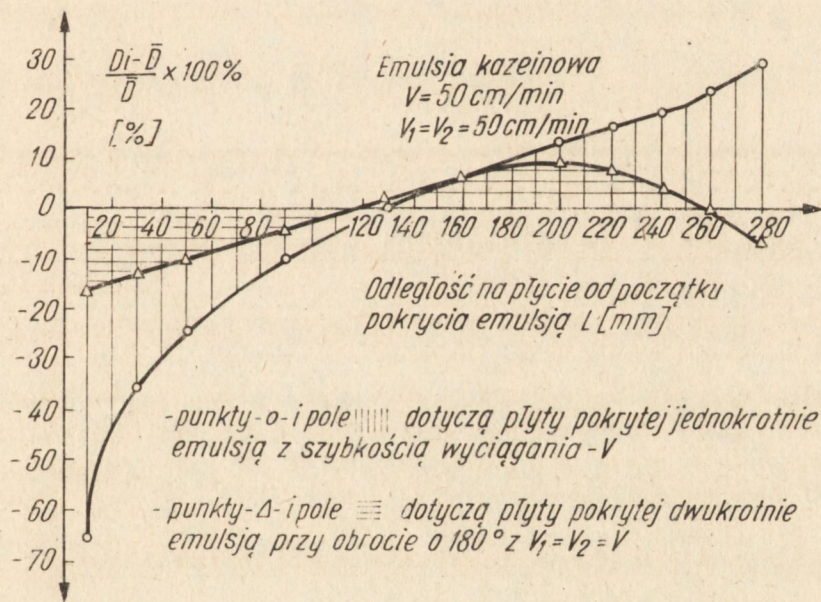
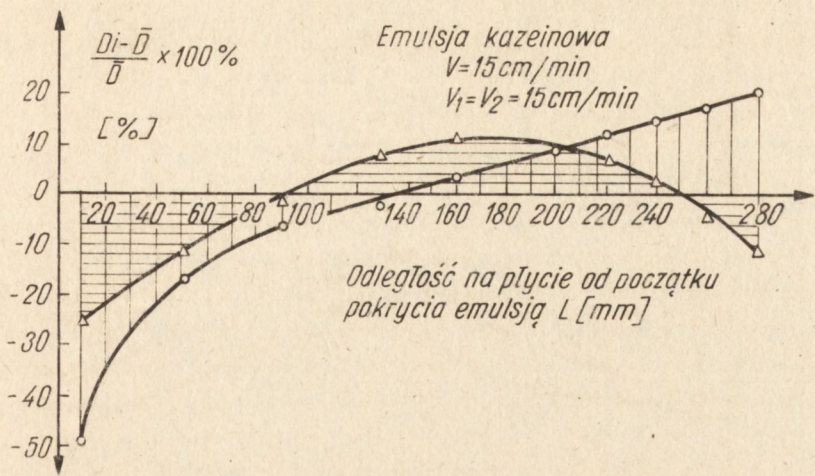


Rys. 3. Rozkład grubości warstwy emulsji kazeinowej na płycie pokrytej dwustronnie przy obrocie o  $180^\circ$  dla  $V_1 \neq V_2$

Niewielkie różnice w obu szybkościach ( $V_1 \approx V_2$ ) dają efekt zbliżony do pokrywania z  $V_1 = V_2$ , przy częściowej zmianie funkcji rozkładu grubości (tablica 3, rysunek 3).

Występowanie charakterystycznych maksimów na wykresach rozkładu grubości jest wynikiem nałożenia na siebie dwóch funkcji opisanych przybliżonym równaniem  $D = m L^{1/2}$  ( $m$  - parametr uzależniony od rodzaju i właściwości emulsji i warunków nanoszenia warstwy) [3]. Teoretycznie, przy założeniu płaskości powierzchni podczas podwójnego pokrywania, maksimum to powinno występować na środku płyty, a grubości warstwy na początku i końcu płyty powinny być sobie równe. "Klinowatość" pierwszego pokrycia może być przyczyną spadku grubości warstwy na długości płyty w stosunku do grubości uzyskanej po pierwszym pokryciu. Jest to spowodowane między innymi zmianą wielkości siły grawitacji w zależności od krzywizny poprzednio naniesionej warstwy. Sumaryczna grubość emulsji będzie większa na końcu płyty, od którego rozpoczynano drugie pokrywanie, niż na końcu płyty, od którego rozpoczynano pierwsze pokrywanie. Nastąpi także przesunięcie maksimum w kierunku większej grubości, tj. w kierunku końca płyty, od którego rozpoczynano drugie pokrywanie.





Rys. 4. Rozrzut grubości warstwy emulsji na płycie w procentach - porównanie metody nakładania jednostronnego i dwustronnego emulsji światłoczułej na płyty.

Wydaje się jednak, że największy wpływ na rozkład grubości warstwy wywierają różne wartości siły adhezji występujące w każdym z przypadków nakładania emulsji. Podczas pierwszego pokrywania mamy do czynienia z siłami adhezji emulsja ciekła-płyta stalowa, a przy nakładaniu drugiej warstwy - z adhezją występującą na granicy fazowej emulsja stała-emulsja ciekła.

Zmiana szybkości wyciągania płyty podczas nakładania drugiej warstwy ( $V_1 \neq V_2$ ) wywiera znaczny wpływ na kształt krzywej  $D = D_1 + D_2 = t/L$ . Jeżeli  $V_2 < V_1$ , następuje jeszcze większe przesunięcie ekstremum w kierunku końca płyty, od którego rozpoczynano drugie pokrywanie. Dla  $V_2 \ll V_1$  wielkość "klinowatości" pierwszej warstwy jest tak duże, że nałożona druga cienka warstwa nie wywiera już praktycznie żadnego wpływu na rozkład grubości emulsji na płycie. Rozkład ten jest wtedy bardzo podobny do rozkładu uzyskanego przy nakładaniu klasyczną metodą wyciągania (jednokrotnie, p. rysunki 1 i 3). Podobieństwo omawianych rozkładów jest tym większe, im większe są różnice między  $V_2$  i  $V_1$ . W przypadku gdy  $V_2 > V_1$  zaobserwowano:

- dla  $V_1$  i  $V_2$  mało różniących się między sobą - przesunięcie maksimum grubości,
- dla  $V_2 \gg V_1$  - wzrost "klinowatości" warstwy emulsji w kierunku przeciwnym (rysunek 3).

Uzyskane wyniki doświadczalne jak i ich analiza świadczą o konieczności krytycznego ustosunkowania się do zaleceń firm Shipley'a i Agfa-Gevaert mających na celu wyeliminowanie "klinowatości" przez zastosowanie metody podwójnego pokrywania.

Metoda ta nie likwiduje różnic w grubości emulsji na płycie lecz tylko je częściowo zmniejsza. Dlatego też znaczenie dla praktyków będzie miała znajomość umiejscowienia i wielkości obszarów płyty o jak najmniejszych różnicach grubości warstwy. Można np. korzystając z wykresu rozkładu grubości wybrać cz części płyty o małej różnicy odchyłeń procentowych od grubości średniej.

Znajomość rozkładu grubości emulsji na płycie może więc być pomocna przy opracowywaniu konkretnych technologii, a w niektórych przypadkach decydować o przydatności sposobu nakładania warstwy (metoda dip-coating) do otrzymywania detali o żądanym stopniu precyzji.

Natomiast problem ograniczenia zjawiska "klinowatości" przynajmniej do wartości rzędu  $\pm 5 - 10\%$  odchyłeń od grubości średniej (wielkość odchyłeń zależna od precyzji wyrobu lub stosowanej technologii) wamaga prowadzenia dalszych badań i nowych rozwiązań technologicznych.

(Tekst dostarczono 22.II.1981)

#### LITERATURA

1. Ławriszczew W.P.: "Wwiediennije w fotolitografii", Energia, Moskwa 1977.
2. Allen D.M., Horne D.F., Stevens G.W.: "Properties of Liquid Photoresists used in the Phototching of Stainless Steel" Journ. of Photographic Science, 25, 1977, 250-253.
3. Cendrowski S., Blinkow W., Mrówczyński J.: "Sposób obliczania grubości warstwy emulsji światłoczułej naniesionej na płyty metodą wyciągania" Mat.Elekt. 1(29), 1980, 31.
4. Shipley Europe. AZ Positive Working Photo Resist, London 1978. Informacja firmowa.
5. Agfa-Gevaert. "Copyrex RN-30"; Antwerpia 1978, Informacja firmowa.
6. Agfa-Gevaert. "Copyrex RA-50"; Antwerpia 1978, Informacja firmowa.
7. Blinkow W.: "Badanie własności emulsji kazeinowej stosowanej w procesie wytwarzania masek cieniowych"; Sprawozdanie ITME 1979.