

В. А. НАУМОВ

## АДСОРБЦІЯ І МАСОПЕРЕНОС ІНГІБІТОРУ У ВИТРАВЛЮВАНИХ ШТРИХОВИХ ЕЛЕМЕНТАХ ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ

Запропонована адсорбційна теорія інгібування процесів травлення (ширше — розчинення) під час виготовлення друкарських форм ґрунтується на ряді аксіом [3]. Перша з них твердить, що швидкість розчинення формного матеріалу  $\Phi$  є функцією частини вільної поверхні  $\Theta_0$ , яка змінюється у часі за рахунок адсорбції на поверхні деяких компонентів розчину — інгібіторів травлення. У першому наближенні цю функцію можна вважати лінійною, тобто швидкість розчинення пропорційна частині вільної поверхні:

$$V(t) = v_0(t) \Theta_0(t). \quad (1)$$

Інші аксіоми — це відомі положення про кінетику адсорбції на однорідних і неоднорідних поверхнях (вони, зрозуміло, доведені, але за рамками даної теорії, тому для неї є аксіомами).

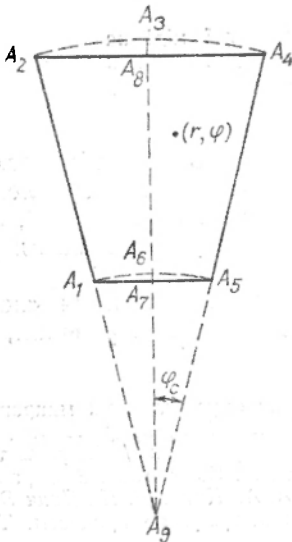


Рис. 1. Поперечний розріз витравлюваного пробілу.

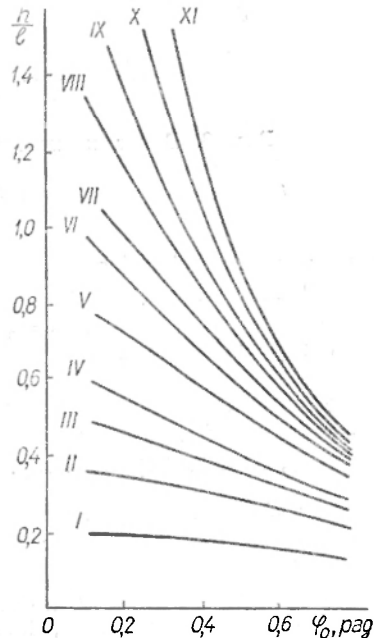


Рис. 2. Залежність  $h/l$  від  $\phi_0$ :  
 $N=1.5$  (I);  $N=1$  (II);  $N=1.5$  (III);  
 $N=2$  (IV);  $N=3$  (V);  $N=4$  (VI);  $N=5$  (VII);  
 $N=7$  (VIII);  $N=10$  (IX);  
 $N=20$  (X);  $N=\infty$  (XI).

У [3] розглянута одномірна кінетика травлення. Стосовно штрихових друкарських форм розв'язання двомірної задачі для окремого випадку одержано в [2]. Суттєвими його недоліками є нечутливість до деяких параметрів, що характеризують процес адсорбції — десорбції інгібітору, і неможливість обчислення оптимальної концентрації захисної домішки. Використовуючи ідею наближення [2], пропонуємо варіант, який дає результати, позбавлені названих недоліків.

На рис. 1 зображено поперечний розріз пробілу, що витравлюється. Довжину  $L$  вважаємо достатньо великою з тим, щоб для будь-якого моменту часу виконувалися нерівності  $L \gg \gg h$  і  $L \gg e$ , де  $h = A_7 A_8$  і  $e = A_2 A_4$  — глибина та ширина пробілу, значення величин  $h$ ,  $e$  і профільного кута  $\varphi_0$  приймаємо незалежними від  $L$ . Виходимо з припущення, що поза межами пробілу, який витравлюється, розчин переміщується так, що його склад уздовж лінії  $A_2 A_8 A_4$  постійний, а всередині пробілу реалізуються умови стаціонарного режиму дифузійного масопереносу інгібітору до бокових граней і дна пробілу. Умови, за яких виконується це припущення, наведені в [2], а приклад розв'язання зовнішньої задачі можна знайти в [1].

Якщо для спрощення математичних викладок відрізки  $A_2 A_8 A_4$  і  $A_2 A_7 A_5$  апроксимувати дугами  $A_2 A_3 A_4$  і  $A_1 A_6 A_5$ , то з урахуванням зроблених припущень задача зводиться до знаходження розв'язки двомірного рівняння Лапласа

$$r^2 \frac{d^2 C}{dr^2} + r \frac{dC}{dr} + \frac{d^2 C}{d\varphi^2} = 0 \quad (2)$$

з граничними умовами

$$C = C_0; \quad r = r_1; \quad 0 \leq \varphi \leq \varphi_0; \quad (3)$$

$$\frac{dC}{d\varphi} = 0; \quad \varphi = 0; \quad r^2 \leq r \leq r_1; \quad (4)$$

$$-D \frac{dC}{dh} = KCF(\theta_0) - KF(\theta_0), \quad (5)$$

де  $r_1 = A_4 A_3$ ;  $r_2 = A_5 A_9$ ;  $C$  — концентрація інгібітору;  $D$  — його коефіцієнт дифузії;  $k$  і  $\bar{k}$  — константи швидкості адсорбції і десорбції; функції  $F$  і  $\bar{F}$  визначаються механізмом адсорбції;  $S$  — величина, обернена максимальній гіббовій адсорбції.

Запишемо розв'язок рівняння (2) у вигляді

$$C(r, \varphi) = C_0 + \sum_j R_j(r) \Phi_j(\varphi). \quad (6)$$

Підставляючи (6) у (2), розділяючи змінні та використовуючи граничні умови (3), (4), отримуємо

$$R(r) = K_{1j} [\sin(\lambda_j \ln r) - \operatorname{tg}(\lambda_j \ln r_1) \cos(\lambda_j \ln r)];$$

$$\Phi_j(\varphi) = K_{2j} [\exp(\lambda_j \varphi) + \exp(-\lambda_j \varphi)], \quad (8)$$

де  $K_{1j}$  і  $K_{2j}$  — постійні;  $\lambda_j$  — власні значення.

З граничної умови (5) маємо

$$-\frac{D_s}{r} \sum_j R_j \frac{d\Phi_j}{d\varphi} + KF \sum_j R_j \Phi_j = \overline{KF} - K, C_0 F; \quad \varphi = \varphi_0, \quad r \leq r \leq r_1; \quad (9)$$

$$D_s \sum_j \Phi_j \frac{dR_j}{dr} + KF \sum_j R_j \Phi_j = \overline{KF} - K, C_0 F; \quad r = r_2; \quad 0 \leq \varphi \leq \varphi_0. \quad (10)$$

Припустимо у першому наближенні [2], що праві частини рівнянь (9), (10) компенсуються членами лівих частин, які відповідають власному значенню  $\lambda$ . Тоді

$$-\frac{D_s D\Phi_j}{r d\varphi} + KF\Phi_j = 0; \quad \varphi = \varphi_0, \quad r_2 \leq r \leq r_1, \quad j \neq 1; \quad (11)$$

$$D_s \frac{dR_j}{dr} + KFR_j = 0; \quad r = r_2; \quad 0 \leq \varphi \leq \varphi_0, \quad j \neq 1. \quad (12)$$

З (11) і (12) випливає, що

$$F = pr^{-1}, \quad (13)$$

де  $p$  — деяка додатна постійна, залежність якої від кінцевої геометрії витравлюваного пробілу необхідно виявити.

За умовою задачі  $C_{(r)} = C_0 r = r_1$ . Фізично це означає, що при  $r = r_1$   $C_0$  дорівнює концентрації інгібітору, яка відповідає рівновазі процесу адсорбції-десорбції. З огляду на конкретний механізм адсорбції маємо функції  $F(\Theta_0)$  і  $\overline{F}(\Theta_0)$ . Розв'язуючи рівняння (13) відносно  $\Theta_0$ , знаходимо  $\Theta_0 = \Theta_0(p/r)$ . Підставляючи його в рівняння ізотерми адсорбції, одержуємо

$$C_0 = b \frac{F(\Theta_0(p/r_1))}{p/r_1}, \quad (14)$$

де  $b$  — десорбційний коефіцієнт.

З іншого боку, підставляючи (13) у (11), (12) і розв'язуючи їх, запишемо систему

$$\frac{SD \lambda_j}{Kp} = \text{cth}(\lambda_j \varphi_0); \quad (15)$$

$$\text{tg} \left( \lambda \ln \frac{r_1}{r_2} = \text{cth}(\lambda_j \varphi_0) \right). \quad (16)$$

Для одномірних задач можна вважати [3], що швидкість травлення тотожно дорівнює похідній  $dh/dt$ , а безрозмірна швидкість травлення  $\gamma$  — відношенню  $(dh/dt)/(dh/dt)$ , оскільки у цьому класі задач поверхня травлення постійна і  $V$  не залежить від  $l$ . Локальною швидкістю розчинення називаємо похідну маси  $\Phi$  у часі, віднесену до одиниці площі поверхні, а

інтегральною безрозмірною швидкістю розчинення  $\gamma$  — величиною, що визначається тотожністю

$$\gamma = \frac{\int_{s_0} V_0(x, y, z) \cdot \Theta(x, y, z) ds}{\int_{s_0} V_0(x, y, z) ds}, \quad (17)$$

де  $s$  — поверхня травлення;  $s_0$  — початкова поверхня.

Доповнимо нашу задачу «початковою умовою»

$$\Theta_0 = 1; \quad \gamma = 1; \quad r = r_1; \quad 0 \leq \varphi \leq \varphi_0. \quad (18)$$

Для розглядуваної геометрії пробілу, що витравлюється,  $S = \mathcal{L}\mathcal{L}$  і  $S_0 = \mathcal{L}l$ . Тоді замість (17) можна записати

$$\bar{\gamma} = \frac{2}{l} \int_{\mathcal{L}} \Theta_0 \left( \frac{r}{r} \right) dL, \quad (19)$$

де криволінійний інтеграл береться по лінії  $L = A_6 A_5 A_4$ .

Система рівнянь (14)–(16), (19) дає розв'язання задачі у загальному вигляді. Розглянемо більш детально випадок лентгелюрівської кінематики адсорбції інгібітору, для якого

$$F = \Theta_0 F = (1 - \Theta_0), \quad (20)$$

де  $\tau$  — число частинок, на які дисоціює інгібітор при адсорбції на однорідній поверхні. Після елементарних перетворень дістаємо

$$\frac{N \sin \varphi_0}{\varphi_0} = \frac{\text{cth}(\lambda_j \varphi_0)}{\lambda_j \varphi_0}; \quad (21)$$

$$\frac{h}{l} = 0,5 \text{cth} \varphi_0 \{ 1 - \exp[-\lambda_j^{-1} \text{arctg} \text{cth}(\lambda_j \varphi_0)] \}; \quad (22)$$

$$N = \frac{2SD}{Kl} \left[ 1 + \left( \frac{C_0}{b} \right)^{1/\tau} \right]; \quad (23)$$

тобто безрозмірний параметр, що має значення критерію, який узагальнено характеризує «захисну властивість» інгібітору.

На рис. 2 показані розраховані за рівняннями (21), (22) залежності  $r/l$  від профільного кута при різних значеннях критерію  $N$ . Як бачимо, зі зростанням  $N$  підвищується захист бокових граней витравлюваної пробілу. З (23) випливає, що  $N$  тим більше, чим вищі значення  $S$ ,  $D$ ,  $C_0$ ,  $\tau$  і чим менші  $K$ ,  $b$  і  $l$ . З цих семи параметрів п'ять ( $S$ ,  $D$ ,  $b$ ,  $K$ ,  $\tau$ ) фіксуються вибором конкретного інгібітору. Згідно з технологічними інструкціями [4, 5] під час травлення форм високого друку на мікроцинку профільний кут повинен знаходитися в межах  $0,26 \text{ рад} \leq \varphi_{0(\text{опт})} \leq 0,70 \text{ рад}$ , а відношення  $h/l$  — поступово зменшуватися від 0,5 для  $l = 0,1 \dots 0,3 \text{ мм}$  до 0,3 для  $l = 2 \text{ мм}$ . Розрахунки показують, що профільний кут  $\varphi_0 = 0,26$  на широких пробілах відповідає значенню  $N_1 = 0,9$ , а  $\varphi_0 = 0,7$  на вузьких пробілах одержують при  $N_2 = 7$ . Таким чином,  $l_1/l_2 = N_2/N_1 \approx 8$ .

Наприклад,  $l_1 \approx 0,3$  мм і  $l_2 \approx 2,4$  мм дають інтервал  $\varphi_0$ , що входить в область  $\varphi_{0(\text{опт})}$ . Звідси інгібітор, який забезпечує оптимальну геометрію пробілу, характеризується значенням  $(lN)_{\text{опт}} = 0,2$  мм. При  $lN > 0,2$  см у вузьких пробілах  $\varphi_0 > \varphi_{0\text{опт}}$ , а при  $lN < 0,2$  см у широких  $\varphi_0 < \varphi_{0\text{опт}}$ .

З урахуванням знайденого значення  $l_{N\text{опт}}$  з (23) для оптимальної концентрації інгібітору одержуємо (в моль/дм<sup>3</sup>)

$$C_{0(\text{опт})} = b [(0,1 K/SL)^{1/\tau} - 1]. \quad (24)$$

При  $\tau = 1$  і  $K > 10^5$  см<sup>3</sup>/моль рівняння (24) еквівалентне  $C_{0(\text{опт})} = 0,1KSD$ .

Розглянемо тепер вираз для  $\gamma$ . З (13), (11) і (20) випливає, що

$$p = \begin{cases} \frac{\gamma l}{2(\ln(r_1/r_2) + \varphi_0)}, & \tau = 1 \\ \frac{(\tau - 1)\gamma l/2}{\tau r_1^{1-1/\tau} + [\varphi_0(\tau - 1) - \tau] r_2^{1-1/\tau}}, & \tau > 2 \end{cases} \quad (25)$$

$$C_0 = bp^{-1}(r_1^{1/\tau} - p^{1/\tau})^\tau. \quad (26)$$

Виключаючи з (25) та (26)  $p$  і переходячи від змінних  $r_1, r_2, \varphi_0$  до  $h, l, \varphi_0$ , одержуємо для випадку адсорбції без дисоціації

$$\frac{h}{l} = 0,5 \operatorname{ctg} \varphi_0 \left\{ 1 - \exp \left[ \varphi_0 - \gamma \left( 1 + \frac{C_0}{b} \right) \sin \varphi_0 \right] \right\}, \quad (27)$$

для  $\tau \geq 2$  —

$$\frac{h}{l} = 0,5 \operatorname{ctg} \varphi_0 \left[ 1 - \frac{\gamma \left( 1 - \frac{1}{\tau} \right) \left( 1 + \sqrt[1/\tau]{b_0/b} \right) \sin \varphi_0 - 1}{\varphi_0 \left( 1 - \frac{1}{\tau} \right) - 1} \right]^{\tau-1}. \quad (28)$$

З (22), (27), (28) одержуємо

$$\bar{\gamma} = \frac{\varphi_0 + \lambda_j^{-1} \operatorname{arctg} \operatorname{cth}(\lambda_j \varphi_0)}{(1 + C_0/b) \sin \varphi_0}, \quad \tau = 1; \quad (29)$$

$$\bar{\gamma} = \frac{\varphi_0(1 - 1/\tau) - 1}{(1 - 1/\tau) [1 + (C_0/b)^{1/\tau}] \sin \varphi_0 - 1} \exp \times \\ \times \left[ -\frac{\tau - 1}{\tau \lambda_j} \operatorname{arctg} \operatorname{cth} \lambda_j \varphi_0 \right], \quad \tau > 2. \quad (30)$$

Таким чином, для заданої геометрії витравлюваного пробілу системи (21), (29) і (21), (30) описують залежність  $\gamma$  від  $N$ . При одноступневому травленні мікроцинку звичайно  $\gamma \approx 0,2 \dots 0,3$ . Розрахунки показують, що для таких значень  $\gamma$  оптимальні геометричні параметри кліше реалізуються, якщо концентрація

інгібітору приблизно на порядок більша за десорбційний коефіцієнт.

Ми проаналізували випадки інших механізмів адсорбції як на ізотропному формному матеріалі, так і з урахуванням анізотропії, наприклад структурно-кристалографічної. При цьому виявлена така особливість розв'язання цієї задачі: функціональний зв'язок між геометричними параметрами  $h$ ,  $l$  і  $\varphi_0$  єдиний для будь-якого механізму адсорбції інгібітору. Дисоціація при адсорбції і неоднорідність поверхні травлення відображаються лише на залежності критерію  $N$  від  $C_0/b$  ( $N' = 2SD/Kl$ ):

$$N/N' = \begin{cases} [1 + (C_0/b)^{1/m}]^m & \text{— однорідна поверхня;} \\ \left(\frac{C_0}{b}\right)^{\alpha} & \text{— рівномірно-неоднорідна поверхня;} \\ \alpha' = \begin{cases} \alpha \\ \alpha - \frac{1}{m} \end{cases} & \text{— експоненціально-неоднорідна} \\ & \text{поверхня} \end{cases}$$

Тут  $\alpha$  — параметр бренстедівського співвідношення лінійності;  $1/m$  — показник ступеня в ізотермі Фрейдліха. Інтегральна безрозмірна швидкість травлення суттєво залежить від механізму адсорбції інгібітору.

Хоча для кількісного підтвердження рівняння несхідно завершити програму експериментів з модельними формами, вже зараз можна відзначити, що досвід не суперечить теорії. Зокрема, слід виділити вперше запропоноване кількісне обґрунтування можливості й умов досягнення оптимальних глибин травлення при різних значеннях ширини витравлюваного пробілу без помітного викривлення профільного кута. Знайдені залежності оптимальних значень концентрацій інгібіторів можуть бути орієнтиром при оптимізації складу розчину. Можна вважати, що в широких, але в основному чисто емпіричних дослідженнях по підбору захисних домішок до травильних розчинів одержано кілька непоганих композицій. Однак не вимірювали, а тому й не брали до уваги параметри, які характеризують швидкість і термодинаміку рівноваги процесів адсорбції-десорбції інгібіторів. На основі методу з [3] і розглянутих моделей масопереносу можна дати кількісну оцінку «захисної здатності» домішок, які вводять у розчин для забезпечення необхідного профілю витравлюваного пробілу.

1. Крылов О. В., Энгельгардт Г. Р., Наумов В. А. Модели динамики процесса травления печатных форм в присутствии ингибитора // Электрохимия, 1983. Т. 19. 2. Митюшев П. В., Наумов В. А., Крылов В. С. О роли диффузии ингибитора в процессе формообразования при химическом травлении металла // Электрохимия, 1984. Т. 20. 3. Наумов В. А. Об адсорбном механизме ингибирования процессов травления при изготовлении печатных форм // Фотомех. процессы и материалы в полиграфии. М., 1984. 4. Процессы высокой печати: Технологические инструкции. М., 1982. 5. Цинкографские процессы: Технологические инструкции. М., 1982.

Стаття надійшла до редакції 26.04.88