

## ТЕРМОЛІЗ КОПІЮВАННЯ ДІАЗОШАРІВ

При підготовці копіювальних розчинів, нанесенні шарів на основу, зберіганні світлочутливих формних пластин, виготовленні друкарських форм та їх експлуатації діазокопіювальні шари (ДКШ) піддаються впливу теплової дії, внаслідок чого проходить їх частковий або повний термоліз. Основні зони

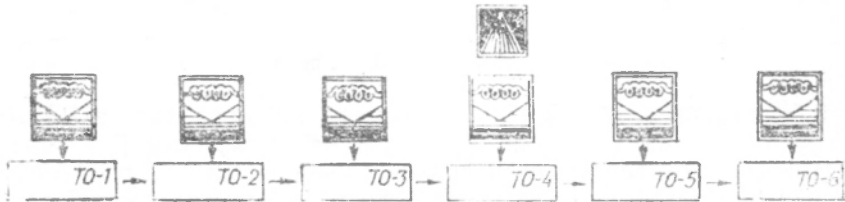


Рис. 1. Технологічні операції:

ТО-1 — синтез діазосполук і компонентів шару, ТО-2 — підготовка копіювальних розчинів, ТО-3 — нанесення копіювального шару на формну пластину, ТО-4 — контактне копіювання з монтажу на світлочутливу пластину, ТО-5 — сушка, термообробка копій, ТО-6 — друкарський процес.

температурного впливу зображені на функціональній схемі (рис. 1). При копіюванні (на схемі позиція ТО—4) присутній ефект непрямої дії джерела актинічного випромінювання, зв'язаний з контактом діазошарів зі склом копіювальних установок і фотоформами. При тривалій дії випромінювання скло і елементи зображення фотоформ, які містять срібло, нагріваються, внаслідок чого стають теплоносіями.

При вивченні позитивних діазошарів на основі ортонафтохінондіазидів (ОНХД) відзначено вплив на основні технічні характеристики часткової деструкції світлочутливої компоненти [1, 2]. Фотохімічна та фізико-хімічна суть процесів виготовлення друкарських форм на основі діазошарів зводиться до виконання діазосполуками (або продуктами їх фотолізу) функції інгібітора розчинності. При цьому слід вважати, що основні

структурометричні і резистивні параметри копіювальних шарів залежать від ступеня їх деструкції під впливом різних енерговосій, у тому числі під дією температури.

Вивченню процесів термодеструкції ортонафтохінондіазидів присвячені праці [3—8], але, з урахуванням недостатньої повноти і навіть суперечливості одержаних даних, ці дослідження неможливо визнати достатніми. Термоліз діазосмол і копіювальних шарів на їх основі не вивчений.

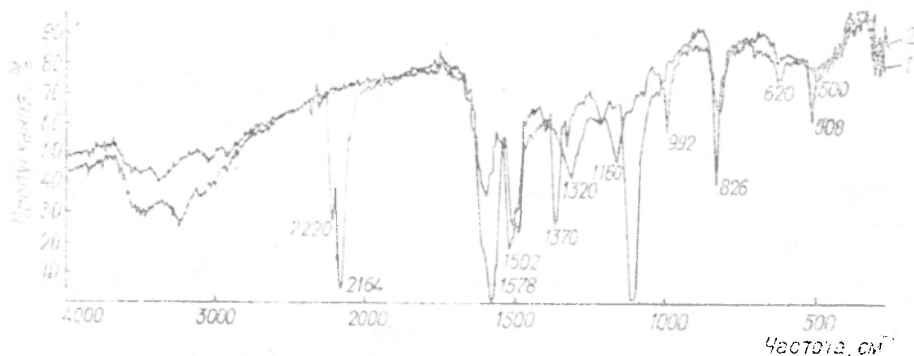


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідного ДС і продукту термолізу.

Теплофізичні і термохімічні процеси, які проходять в ДКШ, вивчались нами засобами інфрачервоної спектроскопії і дериватографії. Температурні інтервали обробки (від 0 °С до 250 °С) прийняті з урахуванням значень, які забезпечують повний термоліз світлочутливої компоненти.

ІЧ-спектри термолізу ДС зображені на рис. 2.

Аналіз ІЧ-спектрів вихідних ОНХД і продуктів термолізу свідчить про схожість, в основному, деструкції при фотолізі і термолізі. Відмінністю є проходження процесів декарбоксилювання (зниження інтенсивності характеристичної смуги в області 1710  $\text{см}^{-1}$ ). Механізм процесу термолізу полягає у проходженні процесу деструкції з виникненням індекарбонових кислот (аналогічно фотолізу) і наступним декарбоксилюванням зі створенням лужнонерозчинних продуктів у полімерній матриці копіювального шару.

Аналіз ІЧ-спектрів ДС і продукту термолізу (одержано вперше) дає можливість відзначити проходження процесів термодеструкції аналогічно процесу фотолізу (характеристичні максимуми поглинання 2160—2120  $\text{см}^{-1}$ , 1578  $\text{см}^{-1}$ , 1370  $\text{см}^{-1}$ , 1112  $\text{см}^{-1}$ , 1000  $\text{см}^{-1}$ , 508  $\text{см}^{-1}$ ). Одночасно при термолізі ДС дещо зменшена інтенсивність поглинання смуг у зоні 3100—3650  $\text{см}^{-1}$ , що свідчить про часткову дегідратацію підданого термообробці зразка.

Механізм термолізу ДС практично повністю відповідає механізму фотолізу.

Процеси термолізу діазосполук і компонентів шару вивчені також термогравіметричним методом. Подані на рис. 3, 4 дериватограми вмщують інформацію, що характеризує термохімічні властивості досліджених речовин при динамічному нагріванні. Аналіз поданих залежностей дає можливість відмітити проходження екзотермічних фізичних і хімічних перетворень в

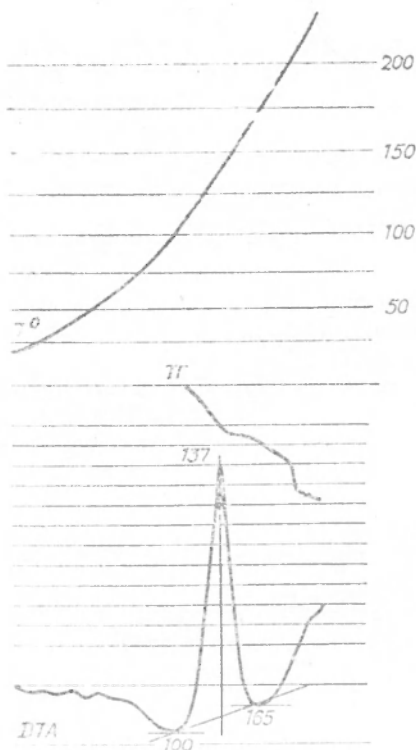


Рис 3. Дериватограма ОНХД.

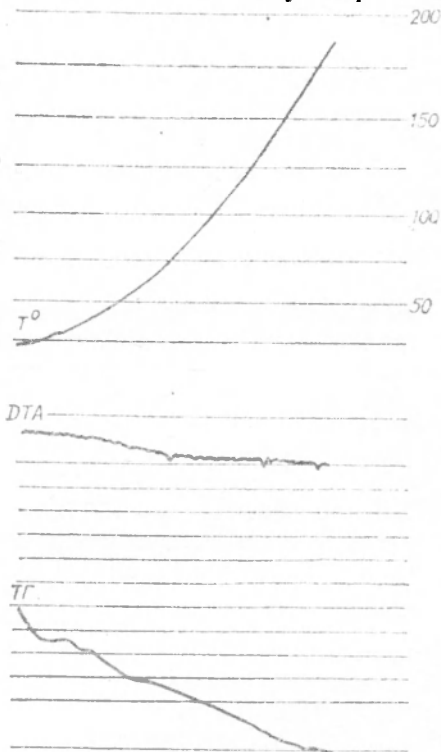


Рис 4. Дериватограма ДС.

ОНХД і ДС. При наданні діазопродуктам теплової енергії, достатньої для руйнування хімічних зв'язків, відбувається деструкція. Для ОНХД пр. № 27 температура початку розпаду становить  $90^{\circ}\text{C}$ , для ДС т. НФ —  $100^{\circ}\text{C}$ . Завершення процесу проходить відповідно при температурах  $152^{\circ}\text{C}$  і  $165^{\circ}\text{C}$ , екстремальні значення температур становлять відповідно  $120^{\circ}\text{C}$  і  $137^{\circ}\text{C}$ .

Дериватограми інших компонентів діазосхарів — новолакової смоли, полівінілового спирту і полівінілпіролідону свідчать про

відсутність структурних перетворень у наведених температурних інтервалах. Механізм термолізу ДС при ізотермічній і динамічній обробці аналогічний фотофізичним і фотохімічним перетворенням.

Слід відзначити, що при високотемпературній обробці із врахуванням спектральної вибіркової діазошарів, а також збільшенням енергії короткохвильового випромінювання в поліхроматичному тепловому потоці цей механізм, перш за все, в шарах ОНХД може змінитися.

Дуже важливою інформацією, яка дає можливість подальших кількісних оцінок, є визначення втрати ваги внаслідок проходження деструктивних процесів. Фіксація температури дає можливість по кривій ТГ встановити втрату ваги. Кількісне значення втрати ваги зразка ОНХД становить на початку деструкції (80 °С) — 10% (20 мг), при завершенні деструкції — 35% (70 мг); для ДС втрата ваги відповідно становить на початку — 100 °С — 1% (2 мг), при завершенні — 7,5% (15 мг). При цьому кількісне значення розпаду діазогруп корелюється зі втратою ваги.

Важливим є також простеження кінетики і температурних інтервалів процесу декарбоксілювання. Інформація про проходження цих процесів одержана по кривій ТГ.

Дегідратація, пов'язана із зникненням груп ОН в ОНХД, починається при температурі 25 °С. З початком термолізу процес значно прискорюється і набуває максимального значення в інтервалі температур 100—120 °С. По закінченні розкладання ОНХД (температура — 150 °С) дегідратація та декарбоксілювання майже повністю завершуються.

Кінетика термолізу ОНХД і ДС вивчена в умовах ізотермічної обробки при різних температурах.

Хід кривих свідчить про мономолекулярний характер термолізу Д-продуктів, що підлягає прямолінійним залежностям. Разом з тим, відзначене деяке відхилення кінетичних кривих при температурах, що перевищують 95 °С для ДС і 105 °С для ОНХД (при досить тривалих термоекспозиціях). Ці відхилення в бік прискорення процесу, вірогідно, пов'язані з тим, що процес деструкції Д являють собою екзотермічну реакцію. У процесі розпаду теплота, що виділяється, йде на підвищення температури речовини, що, очевидно, приводить до підвищення швидкості реакції, при цьому одночасно проходить додаткове виділення тепла і т. д.; таким чином, протікає автотермолітичне прискорення процесу.

На застосуванні закону Гесса до об'єктів дослідження пропонується метод кількісних оцінок термодеструкції в діазошарах, який базується на кореляції значень енергії, що викликали відповідний ефект розкладання. За порівнюючу базу (з ура-

хуванням простоти вимірювання енергії і ефекту фотохімічної дії) прийняті процеси фотолізу діазошарів.

Одержані монограми залежності температурно-теплової обробки діазошарів від енергії, за якими можливо здійснювати вибір оптимальних режимів процесу.

1. *Заворыкин Д. Б., Прохоров Ю. И.* Термообработка фоторезистивных покрытий в условиях инфракрасной сушки // *Технология, организация производства и оборудование.* 1976. № 5(75). 2. *Кольцов Ю. И., Журавлев Г. И.* Влияние степени деструкции фоторезиста на технологические свойства // *Загородская лаборатория.* 1971. № 4. 3. *Лаврищев В. П., Перемышцев В. А.* Изучение механизма удаления растворителя из пленки фоторезиста // *Электронная техника. Микроэлектроника.* 1976. № 5. С. 58—65. 4. *Лаврищев В. П., Прохоров Ю. И. и др.* Исследование кинетики сушки и термоліза пленок фоторезистов методом ИК-спектроскопии // *Электронная техника. Микроэлектроника.* 1975. № 1(55). 5. Отчет по теме «Разработка параметров, связывающих спектральные и технические характеристики фоторезистов». ЛТИ им. Ленсовета, 1981. 6. *Пономарьва Р. П.* Некоторые вопросы фото- и терморазложения о-нафтохинондиазидов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1978. 7. *Скачков В. К., Соломенко Г. В., Кольцов Ю. И.* О термическом разложении светочувствительных о-диазонафтохинонов // *Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии.* 1980. Т. 25. № 2. С. 102—107. 8. *Скопченко В. В., Калибчук В. А.* Светочувствительные диазонафтолы. К., 1988.

Стаття надійшла до редколегії 13.03.89