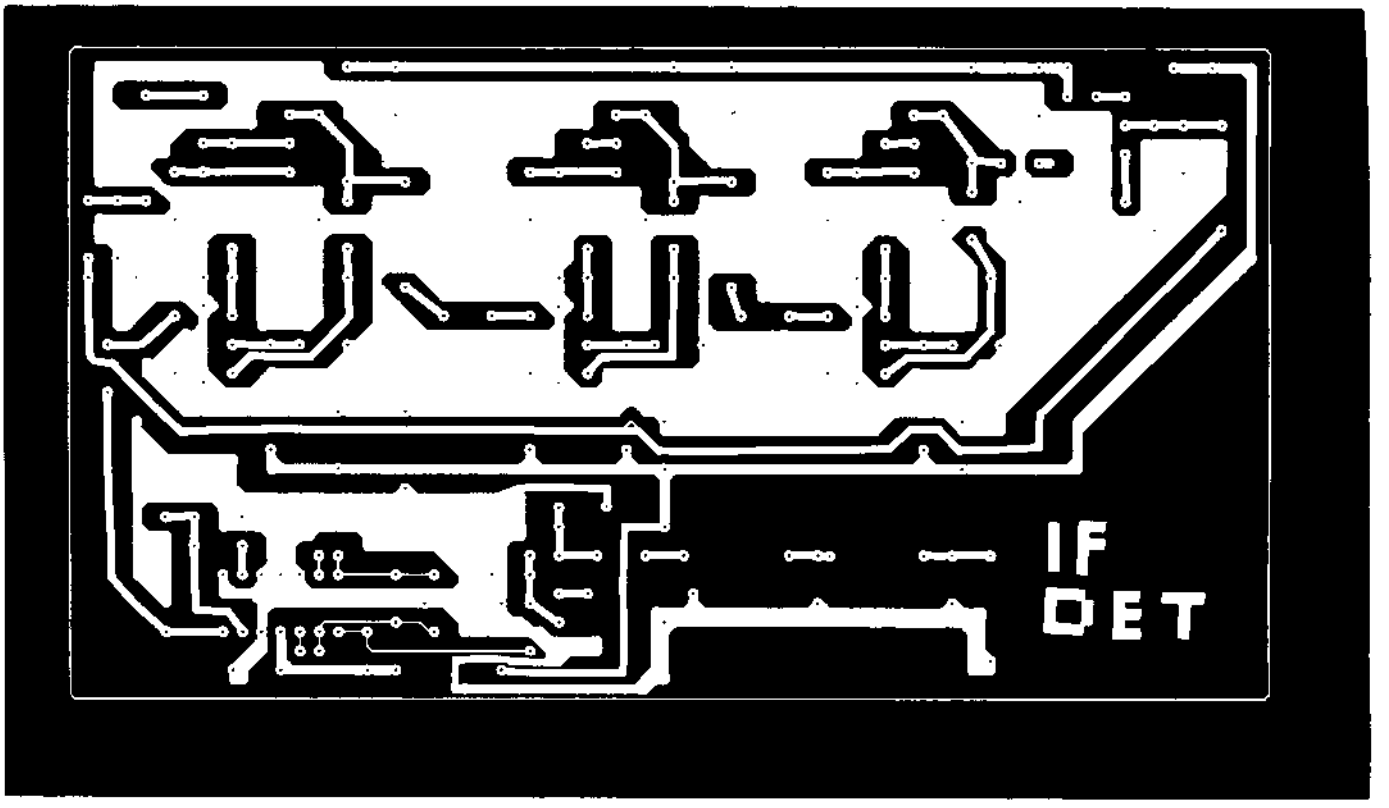


نقش پلیمرهای حساس به نور در صنعت چاپ

واژه‌های کلیدی:

چاپ، پلیمرهای حساس به نور، مقاوم در برابر نور، عمل‌کنندهٔ مثبت و منفی، ظهور

چکیده: مقاله به طور مختصر به تاریخچهٔ تکامل صنعت چاپ، که یکی از گسترده‌ترین و باتفوذترین صنایع در تعمیق تمدن بشری است، می‌پردازد. انواع فنون چاپ همراه با مواد سنتی مورد استفاده بحث و بررسی می‌گردند، سپس مواد پلیمری سنتزی‌که جهت عمل‌کننده‌های منفی و مثبت صفحات چاپ طراحی شده‌اند با ارائه روشهای کاربرد آنها معرفی می‌شوند. کاربرد پلیمرها در ارتباط با حساسیت آنها نسبت به انواع پرتوهای انرژی نیز در قسمت پایانی مقاله به‌اختصار بررسی می‌گردد.

The Role of Photosensitive Polymers in Printing Industry

تألیف: هوری میوه‌چی

با همکاری گروه شیمی جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی شریف.

مقدمه:

صنعت چاپ یکی از بزرگترین صنایع جهان در عصر ماست. در کشورهای پیشرفته صنعتی میزان رشد آن مشابه رشد تولید ناخالص ملّی، ۴ درصد بوده است، در حالی که میزان رشد برای چاپ کتاب، بسته‌بندی، لیتوگرافی و چاپ رنگی حدود ۲ برابر این رقم است. در بسیاری از شهرهای بزرگ کشورهای پیشرفته، صنعت چاپ از لحاظ تعداد افراد

Key Words:

Print, Photosensitive Polymers, Photoresist, Positive and Negative Working, Development.

شاغل، حقوق پرداختی، ساختمان و تجهیزات و خدمات در ردیف اولین صنایع قرار گرفته است [1].

جهت ارائه تصویر جامعی از روشهای شیمیایی و فیزیکی مربوط به این صنعت در جهان امروز، گذری هرچند اجمالی بر سیر تکامل و پیشرفت این صنعت ضروری است. اهمیت آن بویژه در درک مفاهیم واژه‌ها، زمینه‌های اصلی اتخاذ ابزار، انتخاب موادّ شیمیایی مناسب و چگونگی رشد و تکامل آنها در پرتو سایر فعالیتهای بشر، مانند ابداعات هنری، جلوه‌گر می‌شود. با رشد و نفوذ انواع مواد مصنوعی مانند پلیمرها، که یکی از پیشتازان مواد شیمیایی در ایجاد تحوّل و دگرگونی روشهای مختلف تولیدی صنعتی است، این صنعت هم دستخوش تغییرات بسیار زیاد بنیادی از لحاظ به‌کارگیری موادّ و تکامل انواع فنون پیچیده تولید قرار گرفته است.

تاریخچهٔ چاپ:

تعیین محلّ و چگونگی «نخستین اختراع چاپی» آسان نیست، ولی آثار تاریخی باقیمانده از اعصار قدیم، خبر از وجود نوعی چاپ در نواحی سومر (بین‌النهرین) و ایلام (ایران) در سدهٔ ۲۶ قبل از میلادی می‌دهد. این نوع چاپ با استفاده از خشتهای خام پخته شده با آثار نوعی مُهر روی آنها انجام می‌شده است. اختراع چاپ، بمفهوم امروزی آن اوّل بار ظاهراً در چین صورت گرفته است. آثار هنری مربوط بسال ۱۷۵ میلادی، که حاوی اشعار مذهبی است، با استفاده از کاغذ و مرکب (هر دو از اختراع چینیان) و حکاکی روی لوحهای سنگی ایجاد می‌شده است. چاپ قالبی چوبی یا «چوب‌نگاری» که در آن از قالبهای حکاکی شده چوبی استفاده می‌کردند، حدود سال ۷۰۰ میلادی در چین معمول گشت. حروف چاپی قابل انتقال یا متحرک برای نخستین بار حدود سالهای ۱۰۴۱ تا ۱۰۴۹ اختراع شد ولی اختراع حروف متحرک فلزی را به کره‌ایها نسبت می‌دهند.

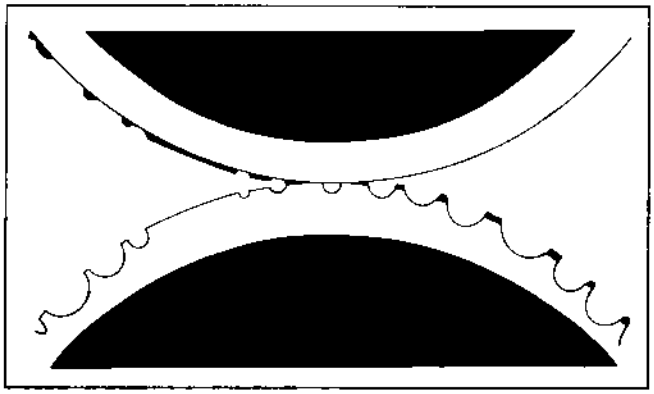
در اروپا در اواخر سدهٔ چهاردهم، چاپ قالبی چوبی معمول شد و اروپاییان اختراع حروف چاپی متحرک را، که ظاهراً مستقل از اختراع چینیان صورت گرفته است، حدود سال ۱۴۴۰ میلادی می‌دانند و به یوهان گوتنبرگ (*Johann Gutenberg*) از اهالی ماینتس نسبت می‌دهند. از ۳۰۰ نسخه اصلی ترجمهٔ لاتین کتاب مقدّس، که به «کتاب مقدس گوتنبرگ» مشهور است ۴۵ نسخه از آن هنوز موجود است. در سدهٔ‌های شانزدهم، هفدهم و هجدهم میلادی، فنّ چاپ بسبب محدودیتهای اجتماعی و سیاسی پیشرفت چندانی نکرد، ولی از سدهٔ نوزدهم به‌بعد پیشرفتهای جهشی آن آغاز گردید.

لیتوگرافی، «سنگ‌نگاری» یا چاپ سنگی را، که نخست بیشتر وسیلهٔ تکثیر آثار گرافیک هنری بود، آلوئیس سنفلدر (*Alois Senefelder*) در سال ۱۷۹۶ اختراع کرد. بعدها این وسیله برای چاپ موادّ خواندنی به‌کار گرفته شد و چاپ همسطح و آفست از آن بوجود آمد. بعدها از نیروی بخار در چاپ استفاده شد و نخستین ماشین چاپ چرخنده (*Rotor*) در سال ۱۸۴۶ توسط رابرت هو (*Robert Hoe*) اختراع شد. این ماشینها در حال حاضر می‌توانند در هر ساعت تا ۶۰،۰۰۰ نسخه روزنامه چاپ کنند و بیرون دهند. ماشین کاغذسازی در سدهٔ نوزدهم به‌پیشرفت صنعت چاپ کمک شایانی کرد، ولی انواع روشهای چاپ آفست در سدهٔ بیستم ابداع شد. در اواسط قرن بیستم دستگاههای الکترونیکی وارد صنعت چاپ شدند (۱) و علاوه بر آنها ابداعات متنوعی در فنّ چاپ مانند «پرتاب جوهر» برای چاپ الکترواستاتیک دستگاههای ثبات به‌کار گرفته شدند.

فنّ چاپ و انواع آن:

در حال حاضر چهار روش عمدهٔ چاپ موجود است که به‌طور وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرند. در اینجا این روشها را به‌ترتیب مورد بحث قرار می‌دهیم:

الف: روش برجسته یا ریلیف (*Relief*) که نام دیگر آن لتر پرس (*Letter Press*) است (شکل ــ ۱). ابتدا کلمهٔ پرینت (*Print*) به‌این روش اطلاق می‌شده و به‌طور سنّتی جهت چاپ کتابهای آموزشی و کلاً کتابهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گرفته است. در این روش نقوشی که از روی آنها عمل چاپ صورت می‌گیرد نسبت به «صفحه چاپ» (صفحهٔ حامل نقوش) برآمده است. به‌عبارت دیگر، تصویر یا نواحی چاپی بالاتر از سطح نواحی غیرچاپی قرار دارند. جوهر جذب شده روی نواحی برجسته در تماس مستقیم با کاغذ یا بسترهای دیگر چاپ قرار می‌گیرد و به‌این ترتیب عمل چاپ نقوش بر روی بستر مورد استفاده صورت می‌گیرد. فلزّ قالب‌گیری شده که به‌طور دستی یا ماشینی ساخته شده است به‌عنوان نقوش برجسته روی چاپ مستقیم به‌کار گرفته می‌شدند.

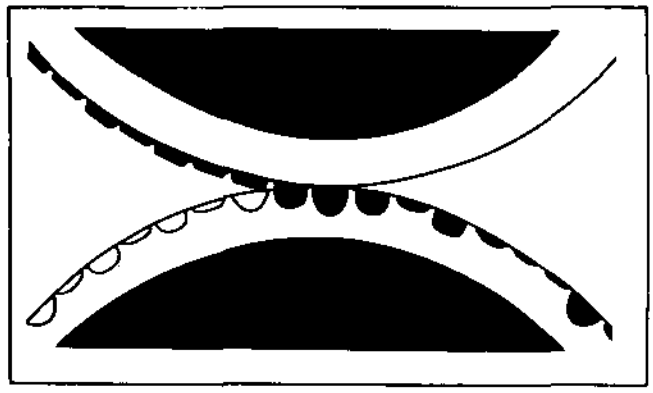


شکل ــ ۱: چاپ برجسته (۱)

تهیّه صفحات با انواع تصویر و نوشته امکان‌پذیر است. این صفحات از جنس روی، منیزیم یا مس هستند که سطوح آنها جهت جذب مؤثرتر مواد حساس به‌نور و یکنواختی نیکل کاری (*nickelplating*) و یا کروم کاری (*chromium plating*) شده‌اند [1].

صفحات از جنس پلاستیک همراه با جوهر با پایهٔ آب یا پایهٔ روغن *(Water-Base & Oil-Base Ink)* نیز به‌کار برده می‌شوند و روش مربوط موسوم به‌چاپ با غلطک انعطاف‌پذیر یا فلکسوگرافی *(Flexography)* است. نام دیگر روشن نامبرده چاپ حروفی یا تیپوگرافی *(Typography)* است. اولین چاپخانه با چاپ سربی، که از نوع روش تیپوگرافی است، در ایران در زمان سلطنت فتحعلی شاه در تبریز دایر شد و در آنجا رسالهٔ فتحنامه تألیف میرزا ابوالقاسم قائم مقام اولیّن کتاب چاپی ایران در سال ۱۲۳۳ هجری قمری طبع گردید (۲).

ب: روش گراور *(Gravure)* یا خطوط کنده یا حکاکی شده که به‌نام اینتالیو *(Intaglio)* نیز معروف است و در چاپهای امروزی از این نام بیشتر یاد می‌شود تا نام اولیّه آن (شکل ــ ۲).



شکل ــ ۲: چاپ گراور یا گود (۱)

در چاپ گراور یا چاپ گود، قسمتهایی که باید چاپ شوند پایینتر از زمینهٔ صفحه چاپ قرار دارند و گود هستند. روش کار به‌این ترتیب است که ابتدا از کلمات و تصاویر موردنظر عکسبرداری می‌شود و بعد نقش منفی (نگاتیو) آنها بر روی یک استوانه مسی حک می‌گردد و به‌این ترتیب گودیهایی بر سطح استوانه ایجاد می‌شود. محلّ نصب این استوانه در ماشین چاپ طوری است که در موقع گردیدن استوانه، سطح آن از یک طرف همواره با حوضچه‌ای پس از مرکب تماس دارد و از طرف دیگر تیغه‌ای فولادی مرکب را از سطح استوانه «پاک می‌کند.»

در نتیجه این عمل، مرکب فقط در داخل گودیها (نقوشی که باید از روی آنها چاپ به‌عمل آید) باقی می‌ماند. کاغذ در حالی که با فشار از روی این استوانه عبور می‌کند، ذرّات مرکب را جذب می‌کند و به‌این ترتیب اثر نقوش بر آن می‌افتد. عمق گودیها متفاوت است و مقدار مرکبّی که از آنها بر صفحهٔ کاغذ منتقل می‌شود با عمق آنها تناسب دارد. به‌همین جهت، در چاپ گراور سایه روشنهای مختلف یک تصویر بهتر از چاپ حروفی یا آفست بر صفحهٔ کاغذ نقش می‌بندند. ولی در مقابل، دقّت و ظرافت نقش حروف به‌اندازهٔ دقت و ظرافت آنها در چاپ حروفی یا چاپ آفست نیست (۲).

چاپ گراور دارای انواع مختلف روش چاپ است که به‌نامهای هلیوگراور *(Heliogravure)*، فوتوگراور *(Photogravure)* و روتوگراور *(Rotogravure)*، که با استفاده از ماشین چرخنده صورت می‌گیرد، معروف‌اند.

عمل حکاکی در چاپ گراور به‌طور سنتی توسط دو روش انجام می‌گیرد. در یک روش نقش با ابزار دستی ایجاد می‌شود که در صورت استفاده از اسکنه (آلتی که نجارّان چوب را بوسیلهٔ آن سوراخ می‌کنند) یا مغار، (وسیله‌ای که در خاتم‌کاری جهت زدودن سریشمهای بیرون زده از لبه‌های قاب به‌کار برده می‌شود) به‌نام کنده‌کاری یا قلم‌زنی *(engraving)* خوانده می‌شود و اگر با استفاده از سوزن یا قلم باشد اصطلاح «نقطهٔ خشک» *(Dry Point)* به‌کار برده می‌شود.

روش دیگر استفاده از عاملهای شیمیایی است که موسوم به‌سیاه قلم کاری تیزابی *(etching)* است و امروزه «حک کردن با اسید» نامیده می‌شود. در این روش ابتدا لوح فلزی با غشایی از مادّه چرب با موم پوشیده می‌شود، سپس طرح با ابزار روی آن حک می‌گردد. سرانجام لوح فلزّی در «حمام اسید» قرار می‌گیرد و در نتیجه قسمتهای طرح شده بوسیلهٔ اسید خورده می‌شوند و طرح فرو رفته ایجاد می‌گردد که عمل چاپ با استفاده از آن صورت می‌گیرد. نام گراور در فرانسه به‌این روش اطلاق می‌شود (۱).

ج: روش لیتوگرافی *(Lithography)* یا همسطح که نام دیگر آن پلانوگرافی *(Planography)* است. در این روش نواحی چاپی و غیرچاپی در یک سطح قرار دارند، ولی نواحی چاپی یا تصویری جاذب روغن و دافع آب و نواحی غیر تصویری یا غیرچاپی جاذب آب و دافع روغن هستند. بنابراین جوهر فقط جذب نواحی تصویری می‌شود که با روش آفست بر روی سطحی انتقال داده می‌شود که در نهایت عمل چاپ توسط آن صورت می‌گیرد. روش آفست چاپ غیرمستقیم است، بدین معنی که تصویر چاپی از حامل چاپ به‌استوانه (سیلندر) پوشیده از لاستیک، به‌عنوان واسطه، انتقال می‌یابد و تصویر از روی آن به‌روی کاغذ منتقل می‌شود. اکثر موارد لیتوگرافی با این شیوه اجرا می‌گردند و به‌همین جهت لیتوگرافی اغلب به‌«چاپ آفست» موسوم است.

همان‌طور که در بخش تاریخچهٔ چاپ اشاره شد لیتوگرافی روشی است که به‌چاپ سنگی موسوم بوده است و در واقع واژهٔ لیتو *(lytho)* به‌معنای سنگ از زبان لاتین گرفته شده است. این روش از لحاظ تاریخی به‌عنوان جانشینی برای روش سیاه قلم کاری یا روش چاپ توسط «حکاکی با اسید» انگاشته می‌شده است. خود سنفلدر آنرا چنین توصیف می‌کند. «همهٔ خطوط یا قسمتهای یک طرح یا نوشته، که قرار است منتقل شوند، بوسیلهٔ یک قلم تیز روی سطح یک سنگ کنده می‌شوند یا با عمل یک اسید بر روی سطح سنگ ایجاد می‌شوند». به‌محض فراگیری این روش که احتمالاً به‌این دلیل بود که چاپ سنگی بیشتر از هر نوع صنعت چاپ دیگر به‌ترسیم مستقیم کمک می‌کرد، توجّه خاصی به‌ابداع و

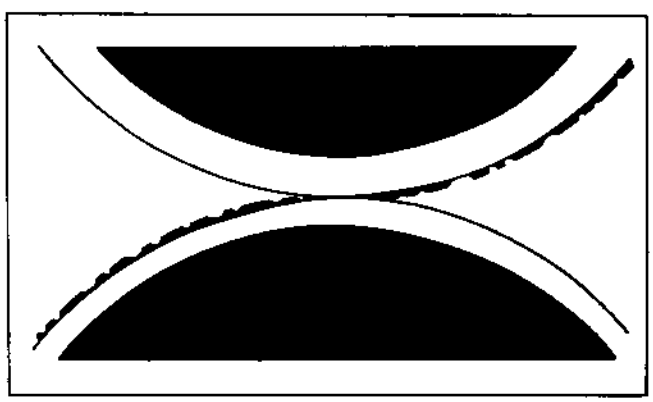
جستجوی موّاد شیمیایی مناسب برای آن مبذول گشت.

در اواخر قرن نوزدهم، که در اروپا به‌عصر طلایی چاپ پوستر و چاپهای سنگی رنگی شهرت یافته است، پیشرفتهای شایانی در زمینهٔ طرح تجاری و چاپ سنگی صورت گرفت.

در ایران اولیّن دستگاه چاپ سنگی در زمان عباس میرزا در سال ۱۲۴۰ هجری قمری از مسکو خریداری شد و اولیّن چاپ کلام‌ا... مجید با چاپ سنگی صورت گرفت و سپس ناسخ‌التواریخ به‌چاپ رسید. در اصفهان نیز بین ۱۲۴۴ و ۱۲۴۸ هجری قمری چاپخانه سنگی وجود داشته است. با اینکه اوّل بار چاپخانه‌ی سربی به‌ایران وارد شد، ولی بعدها این روش برای مدتهای دراز منسوخ و چاپ سنگی دایر شد (۲).

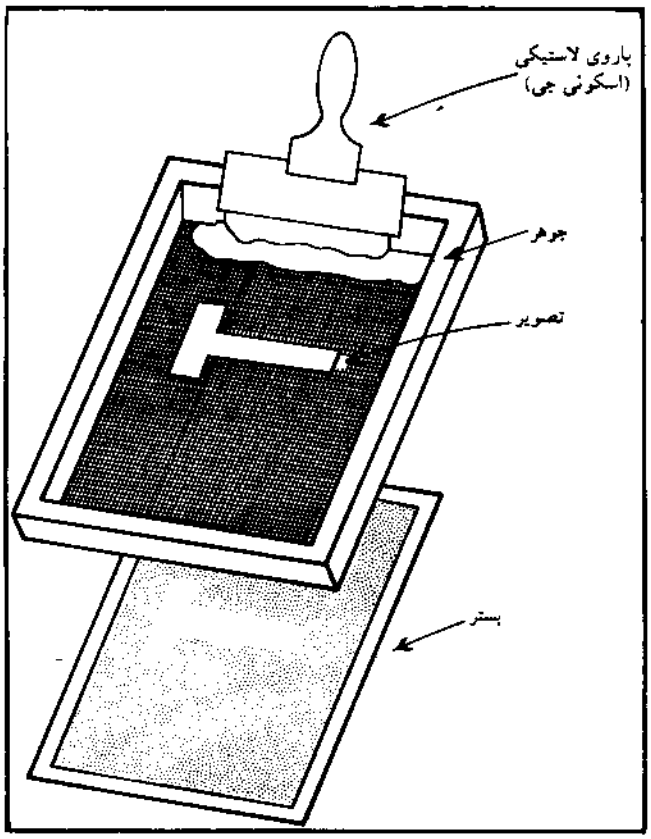
دو روش سیلک اسکرین *(Silk Screen)*، سری گرافی *(Serigraphy)* یا «ابریشم‌نگاری» (۱). این روش به‌ویژه در قرن بیستم معمول شده. اساس این شیوه وارد کردن مستقیم رنگ بر روی کاغذ یا پارچه است. به‌این ترتیب که رنگ از روی پارچه‌ای یا پارچهٔ اورگاندی *(Organdie)*، نوعی پارچهٔ پنبه‌ای آهاردار، که روی چارچوب کشیده شده است و جنبهٔ استنسیل *(Stencil)* دارد، عبور داده می‌شود. این روش در آلمانی موسوم به‌«روش چاپ غربالی» *(Siebdruckverfahren)* است (۱).

پارچهٔ توری و یا ابریشمی و یا غیره بر روی یک چارچوب کشیده و چسبانده می‌شود. این پارچه در واقع نقش تکیه‌گاه را دارد که می‌تواند همهٔ بخشهای استنسیل را بدون نیاز به‌هیچ گونه خط اتصال، در حالت ثابتی نگهدارد. پارچهٔ مورد مصرف پر از منفذ است که با ریختن جوهر بر روی آن، عبور جوهر از توری به‌آرامی و به‌تدریج صورت می‌گیرد. برای سرعت بخشیدن به‌عبور مایع از داخل منافذ پارچه از پاروی لاستیکی یا اسکوئی جی *(Squeegee)* استفاده می‌شود.



شکل ــ ۳: چاپ همسطح (۱)

این شیوه در کارهای هنری از ارزش زیادی برخوردار است. چاپ به‌روش پیش گفته یکی از ساده‌ترین و کم هزینه‌ترین روشهای چاپ است که معمولاً برای کارهای کم تیراژ مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش دستخوش تغییرات زیادی شده است و امروزه از پلیمرهای سنتزی که غالباً نتیجهٔ بهتری به‌دست می‌دهد، به‌جای توریهای سنّتی استفاده می‌گردد.



شکل ــ ۴: چاپ به‌روش سیلک اسکرین [1]

پلیمرهای حساس به‌نور برای تصویربرداری و مقاوم‌های نوری

عبارت «پلیمر حساس به‌نور» بدین معناست که فیلم پوششی یا مادّه حامل حسّاس به‌نور، پلیمری است که با عامل حساس به‌نور ترکیب شده و در عین حال حامل فیزیکی اجزاء دیگر فرمولبندی است. در مواردی نیز حامل فیزیکی خود مادّه حساس به‌نور است (سیستمهای دو جزئی حساس به‌نور) و یا اینکه متشکل از پلیمری است که خود به‌تنهایی حساس به‌نور است (سیستمهای تک جزئی حساس به‌نور [2]).

قبل از آغاز بحث در مورد انواع مختلف پلیمرهای حساس به‌نور ضروریست دو زمینهٔ لازم ذیل جهت تشریح روشنتر موضوع اشاره شود.

الف: نحوهٔ استفاده از پلیمرهای حساس به‌نور

روشهای تصویربرداری با استفاده از پلیمرهای حساس به نور، با نوردهی *(exposure)* تصاویر عکاسی که روی پوششهای حساس به نور قرار می‌گیرد شروع می‌گردد. خصوصیت بارز پوششهای حساس به نور این است که در اثر قرارگرفتن در معرض نور، خواصّ فیزیکی آنها، که معمولاً انحلال‌پذیری در آب یا دیگر مواد شیمیایی است، تغییر می‌کند. در نتیجه این پوششها تحت عمل ظهور قرار می‌گیرند و تصاویری را ایجاد می‌کنند که یا به عنوان تصاویر چاپ مورد استفاده قرار می‌گیرند و یا به

عنوان مقاومهایی که تصاویر چاپی را تولید خواهند کرد. در مواردی که پوششهای حساس به نور در اثر ایجاد پیوندهای عرضی سخت می‌گردند، به عنوان مقاومها، به طور مثال در تیزاب کاری عمیق *(deep-etch)* یا در صفحات دولایه، به کار برده می‌شوند. باید در سایر مواد شیمیایی انحلال‌پذیر باشند تا اینکه بتوان پس از تولید تصاویر موردنظر آنها را خارج کرد.

روشهایی که می‌توان جهت پوشش دهی صفحات چاپ با مواد حساس به نور به کاربرد، روشهای مستقیم هستند، به این معنا که از یک صفحه‌گردان *(whirler)* برای انجام این عمل استفاده می‌شود. صفحه‌گردان یک پایهٔ چرخان دارد که در قسمت زیرین و وسط صفحه قرار دارد و صفحه مورد پوشش‌دهی بر روی صفحه‌گردان قرار می‌گیرد. این صفحهٔ گردان به نحوی نصب می‌شود که وسایلی برای حرارت دادن و همچنین ممانعت از نفوذ نور در برداشته باشد. این پایه و صفحهٔ روی آن می‌تواند افقی، عمودی یا زاویه‌دار (معمولاً ۱۵°) نسبت به حالت افقی باشد. هنگام پوشش‌دهی، محلول حساس به نور در نزدیکی محور مرکزی چرخش روی صفحه ریخته می‌شود. چرخش صفحه باعث می‌گردد که با استفاده از نیروی گریز از مرکز محلول تا لبه صفحه افقی، و با استفاده از نیروی گریز از مرکز و نیروی ثقل در مورد صفحهٔ عمودی پخش گردد. ضخامت لایه را می‌توان با سرعت چرخش، جرم مخصوص و گرانروی محلول حاوی پلیمر و مقدار رطوبت، زبری سطح صفحه، و دما تغییر داد. عمل پوشش‌دهی دیگری که موسوم به «پوشش‌دهی دستی» است نیازی به این وسیله ندارد. در این مورد صفحات با دستگاه پوشش غلطان پوشانیده می‌شوند.

جهت نوردهی صفحات پوشش داده شده به تصویر مثبت یا منفی، از قفسه یا محفظهٔ تحت خلأ جهت ایجاد تماس بسیار نزدیک بین فیلم و صفحه استفاده می‌شود. از آنجائی که غالب پوشش دهیها جهت اهداف چاپی انجام می‌گیرند، از وسایل نوری بسیار قوی مانند منابع نوری لامپ جیوه، هالید فلز یا زنون استفاده می‌شود، جهت کنترل مقدار نور اصابت شده استفاده می‌شود. وسایل دیگر عبارت‌اند از تشتکهای ظهور، میز و پارچه‌های پاک کننده و غیره.

ب: نحوهٔ عمل پلیمرهای حساس به نور

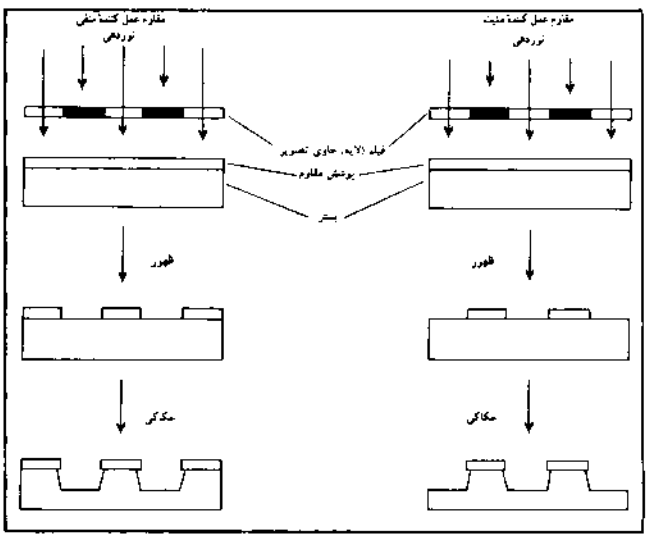
واژهٔ «مقاوم» به پوششهای محافظتی اطلاق می‌گردد که جهت جلوگیری از حملهٔ شیمیایی، فیزیکی یا الکتریکی به لایه‌های زیرین خود به کار برده می‌شود. واژهٔ مقاوم نوری به پوششهای مقاومتی اطلاق می‌شود که به تابش الکترومغناطیسی حساس می‌باشند و در نتیجهٔ تابش، در مادهٔ ظهور نامحلول و یا محلول می‌گردند و لایهٔ زیرین با عملیات متعاقب آن دگرگون و تصویر حاصل می‌شود.

مواد مقاوم کاربردهای وسیعی در حیطه نیمه‌هادیها، صفحات مدار چاپی *(printed circuit board)* و مدارهای تجمع‌یافته (پولک‌ها) *(integrated circuits)* پیدا کرده‌اند. به علاوه، در انواع صفحات چاپی (زینکها)، نقشه‌های نساجی، صفحات نامها و پوششهای تزئینی، وسایل اندازه‌گیری و محاسباتی و اجزاء مکانیکی کوچک مانند تیغه‌های درب دوربین و تیغ تراش برقی، از مواد مقاوم استفاده می‌شود. بدین‌خاطر روش ایجاد تصویر با استفاده از مواد مقاوم بسیار تکامل یافته است و از سایر پرتوهای انرژی مانند پرتوهای الکترونی، اشعهٔ ایکس و پرتوهای یونی جهت ایجاد تصویر در مقیاس میکرونی استفاده می‌شود.

پیش از بیان نحوهٔ عمل پوششهای حساس به نور در صنعت چاپ، لازم است که دربارهٔ مواد سنّتی و نحوهٔ کاربرد آنها بحث مختصری ارائه شود. تاریخ ابداع مقاومهای نوری به قدمت خود عکاسی می‌رسد. اولین عکس موفقیت‌آمیز از طبیعت در سال ۱۸۲۶ با استفاده از یک مقاوم نوری صورت گرفت. شخص مخترع بنام نیپس *(Niépce)* متوجه شد که وقتی بیتومن *(Bitumen)* حاصل از آسفالت بر روی صفحهٔ فلزی پوشش داده می‌شود و برای مدت چند ساعت در معرض نور قرار می‌گیرد، پوشش حاصل در روغن اسطوخودوس *(lavender oil)* نامحلول می‌شود. در سال ۱۸۵۲ ویلیام هانری تالبوت *(W.H.Talbot)* پایه‌گذار فرایند عکاسی هالیدهای نقره منفی و مثبت برای اوّلین بار از ژلاتین حاوی دی‌کرومات، که بر روی صفحهٔ مس یا فولادی پوشش داده شده بود، جهت روش حکاکی نوری *(photoengraving)* استفاده کرد. پس از تابش نور به صفحهٔ مزبور آن بخش از ژلاتین که نور ندیده و در نتیجه سخت نشده بود از روی صفحه شستشو شد. فلّز زیرین بخش شسته شده که بدون پوشش مانده بود با ماده شیمیایی حکاکی (تیزاب‌کاری) گردید و بدین‌ترتیب تصویر برجسته حاصل شد. در این عمل ژلاتین سخت شده (نواحی نوردیده)، فلز را از عمل حکاکی (تیزاب کاری شدن) محافظت می‌کرد. مورد یادشده از انواع اوّلیه مقاومهای نوری هستند و اصول عملی آنها اساس مقاومهای نوری جدید را تشکیل می‌دهد، ولی مواد جایگزین شدهٔ امروزی از نقطه‌نظر بسیاری از مزایای فنّی مانند حساسیت فوق‌العاده، حداقل واکنش در تاریکی، تفکیک بهتر و مقاومت بیشتر، بر مواد سنّتی برتری دارند. مادهٔ اساسی این مقاومهای نوری پلیمرهایی هستند که در اثر تابش نور و حضور مادّه حساس به نور پیوند عرضی و ساختار شبکه‌ای در آنها ایجاد می‌گردد و در نتیجه سخت می‌شوند. در این مورد مادّه حساس به نور می‌تواند مادّه‌ای باشد که با پلیمر قبلاً ترکیب شده است یا صرفاً با آن یک مخلوط فیزیکی تشکیل داده است. (در غالب فرمولبندیهای سنّتی این دو جزء به صورت مخلوط فیزیکی حضور داشتند، در صورتی که در انواع فرمولبندیهای امروزی پلیمر با عامل حساس به نور ترکیب شده است و از این‌رو «پلیمر حساس به نور» به آن اطلاق می‌گردد). اشاره می‌شود که این نوع مواد از نوع عمل‌کنندهٔ منفی هستند، باین معنا که در اثر تابش نور در حلاّل ظهور نامحلول می‌گردند.

مقاومهای نوری جدیدتر از نوع عمل‌کننده‌های مثبت‌اند که با قرارگرفتن در معرض نور، تغییراتی در آنها ایجاد می‌شود که اولاً موجب

افزایش انحلال‌پذیری آنها و ثانیاً فراهم نمودن شرایط لازم برای تغییر محیط حلال از نوع آلی به نوع آبی (مایی) می‌شود. عمل‌کنندهٔ مثبت تصویر را عین خود فیلم به دست می‌دهد، یعنی تابش نور که از نواحی شفاف فیلم گذر می‌کند و بر سطح پوشش حساس به نور می‌تابد موجب تغییر آن به ترتیبی می‌شود که تفاضل انحلال‌پذیری دو ناحیه موجب تشکیل تصویر مثبت می‌گردد. ابداعات امروزی فرمولبندی شیمیایی در اکثر موارد در جهت تولید نوع مثبت است، اگرچه روشهای سنّتی منفی نیز به کار گرفته می‌شوند. در شکل ــ ۵ طرز عمل مقاومهای منفی و مثبت به تصویر کشانده شده است.



شکل ــ ۵: مقاومهای نوری منفی و مثبت، در عمل کنندهٔ منفی نواحی نورندیده در حلال ظهور حلّ می‌شوند که در نتیجه حکاکی بستر دراین نواحی امکان پذیر می‌گردد. در صورتی که در عمل کنندهٔ مثبت، نواحی نوردیده، در حلال ظهور حلّ می‌گردند و در نتیجه آن ناحیه از بستر می‌تواند حکاکی شود.

پلیمرهای حساس به نور و عمل کنندگی منفی

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، مواد حساس به نور و یا مقاومهای نوری مورد استفاده در قرن نوزدهم در اصل به صورت منفی عمل می‌کردند. آن مواد متشکل از کلوییدهای طبیعی یا رزینهایی مانند ژلاتین، آلبومن یا شلاک *(Shellac)* بودند و درحضور یک مادّه حساس به نور مانند پتاسیم دی کرومات یا آمونیوم دی کرومات مورد استفاده قرار می‌گرفتند. این نوع مواد هنوز هم مصرف دارند، ولی به دلایلی که قبلاً به آنها اشاره شد برای بسیاری از کاربردها با موّاد دیگری جایگزین شده‌اند.

مکانیسم دقیق تشکیل پیوندهای عرضی در مواد طبیعی و پلیمرهای سنتزی به هنگام تابش دیدن در حضور دی‌کرومات هنوز شناخته نشده است، ولی واکنشهای (۱) و (۲) زیر به عنوان متحمل‌ترین مکانیسم پیشنهاد شده‌اند.

$$C_2O_7^{2-} \xrightarrow{h\nu} C_2O_4^{2-} + mC_2O_3 . nC_2O_3 \quad (۱)$$

$$mC_2O_3 . nC_2O_3 \xrightarrow{\text{آب}} mC_2O_3 + nC_2O_3 \quad (۲)$$

پلیمر با پیوندهای عرضی ← C_2O_3 + پلیمر

اگر چه مکانیسمهای دیگری نیز پیشنهاد شده است. ولی نظر عموم این است که پیوندهای عرضی توسط عمل نورشیمیایی کلوییدهای دی‌کرومات‌دار با کاهش درجهٔ اکسایش کروم شش والانسی به کروم سه والانسی صورت می‌گیرد. این پوششها برای تمام چهارنوع روشهای چاپ مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آلبومن دی کرومات دار و کازئین دی کرومات‌دار و پلی وینیل الکل دی کرومات دار برای صفحات مسطح در لیتوگرافی مورد استفاده قرار می‌گرفتند، ولی امروزه دراین مورد به کار گرفته نمی‌شوند. صمغ عربی دی کرومات دار هنوز هم برای صفحات مقاوم نوری در لیتوگرافی مصرف دارد. ژلاتین دی کرومات دار در عکاسی مصرف می‌شود و از موّاد اصلی کاغذهای کربنی است که در چاپ گراور و اسکرین مورد استفاده قرار می‌گیرند. از آمونیوم دی کرومات معمولاً به عنوان یک حسّاسگر استفاده می‌شود. از پتاسیم دی کرومات گاهی در پوششهای خاصّ با اثرات تکثیری تضّاد (کنتراست) کم، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

حساسیت این موّاد به چند عامل بستگی دارد که به ترتیب مورد بحث قرار می‌گیرند.

ــ نسبت دی کرومات به کلوییدِ: حساسیت با افزایش غلظت دی کرومات تا حدّی که تبلور مجدّد دی‌کرومات صورت گیرد، افزایش پیدا می‌کند.

ــ ضخامت پوشش: میزان حساسیت با افزایش ضخامت پوشش کاهش پیدا می‌کند و فقط طول موج نوری زیر ۴۵۰ نانومتر مؤثر واقع می‌شود.

ــ pH: حساسیت پوشش خشک با کاهش pHافزایش می‌یابد.

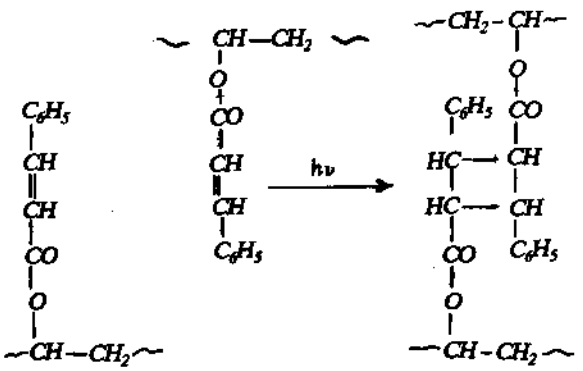
ــ میزان رطوبت: حساسیت با افزایش رطوبت نسبی و مقدار جذب رطوبت افزایش پیدا می‌کند.

ــ دما: حساسیت با افزایش دما زیاد می‌شود.

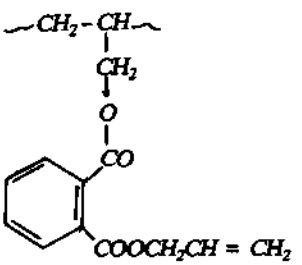
پوشش کلوییدی دی کرومات خشک در غیاب نور به تدریج نامحلول می‌گردد. این تخریب با واکنش در تاریکی با افزایش دما و رطوبت نسبی با سرعت بیشتری صورت می‌گیرد. بنابراین تابش دهی و ظهور صفحات باید در محدودهٔ زمانی معینی، که به طور تجربه مشخص می‌شود، انجام گیرد. از آنجائی که نامحلول شدن پوشش یک واکنش شیمیایی است، سرعت آن بستگی به همهٔ عوامل پیش گفته دارد.

اکثر مقاومهای نوری جدید متشکل از پلیمرهای سنتزی هستند که

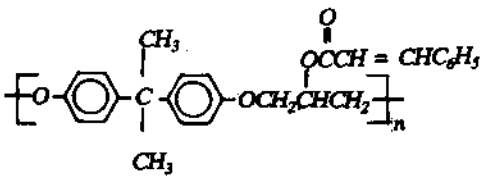
با قرار دادن برخی گروههای عاملی در داخل ساختار آنها، در اثر تابش دیدن می‌توانند پیوندهای عرضی پیدا کنند. به عنوان مثال پلی وینیل سینامات، موّاد واکنش دهندهٔ در واکنش زیر، که گروه سینامویل دارد، براثر تابش نور دی‌مر می‌شود. هر چند پلیمر نامبرده و ترکیبات مشابه آن حساسیت زیادی ندارند و حداکثر حساسیت آنها در ناحیهٔ ماوراء بنفش است، ولی با افزودن موّاد حساس کننده، حساسیت آنها افزایش پیدا می‌کند و به طول موجهای بالاتر هم گسترش می‌یابد. برخی از حساس کننده‌ها برای این هدف خاص عبارت‌اند از: «ترکیبات نیترو، نیتروآنیلینها، آنترونها، کینونها، کتونها و رنگدانه‌های مختلف. افزایش یک ماده حساس به نور با غلظتهای حدود ۲ درصد وزنی پلیمر سرعت واکنش را تا ۲۰۰ برابر افزایش می‌دهد و طول موج حساسیت ماکسیمم از ۳۲۰ نانومتر به ۴۹۰ نانومتر تغییر پیدا می‌کند.



دی آلیل فتالات که به طور کامل پلیمر نشده باشد، در مقاومهای نوری عمل کنندهٔ منفی کاربرد پیدا کرده است.

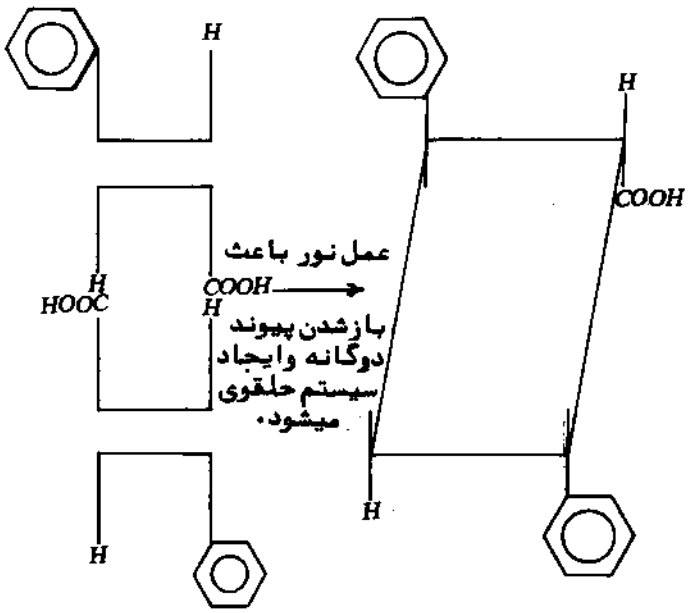


اگر چه رزینهای سینامیک پلی وینیل الکل، سلولز و نشاسته به عنوان مواد حساس به نور شهرت دارند، ولی مواد پوششی برتر برای لیتوگرافی، مدار چاپی و مقاوم اسیدی بر اساس رزینهای اپوکسی هستند. فرمول ساختاری سینامیک استریک رزین اپوکسی متشکل از اپی کلروهیدرین و بیس فنول A (۴،۴ ــ ایزوپروپیلیدین دی فنول) به شکل زیر است.



رزینهای سینامیک نامحلول در آب هستند و تفاضل انحلال‌پذیری با ظهور پوشش در یک سیستم حلال مناسب، حاصل می‌شود. در عمل ظهور، پوشش یا توسط بخار روغن بر *(vapor-degreaser)* یا با استفاده از امولسیونی صورت می‌گیرد که از پخش یک حلال در یک فازمآیی صمغ یا فسفریک اسید تشکیل یافته است. واکنش نور شیمیایی باعث نامحلول شدن نواحی تابش دیده و تولید تصویر چاپی می‌گردد.

واکنش نور شیمیایی به احتمال قوی مستلزم تشکیل پیوندهای عرضی بین واحدهای سینامیک استر در زنجیرهای پلیمر می‌باشند، که تولید ساختار نامحلول می‌کند. اصول مکانیسم ایجاد پیوندهای عرضی برای واکنش دی‌مرشدن سینامیک اسید، که تشکیل ترانز ــ ترانز ۲،۴ دی فنیل ــ ۱، ۴ سیکلو بوتان دی کربوکسیلیک اسید (تراکسیلیک *Truxilic*) می‌دهد، در زیر نشان داده می‌شود.

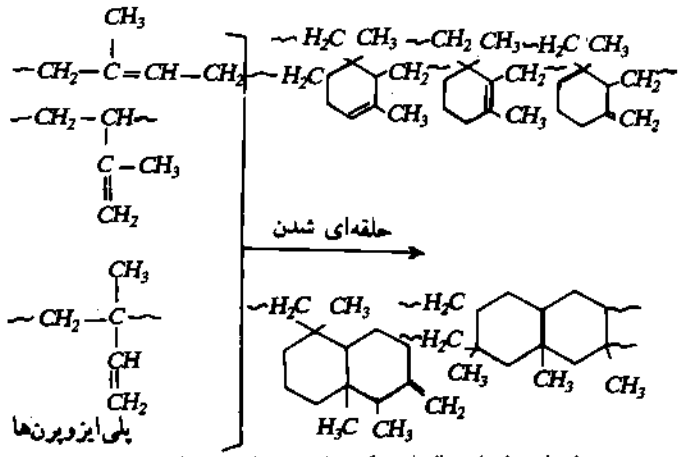


تعداد پیوندهای عرضی به ازای هر واحد نور یا مدت زمان تابش، با افزایش ترکیبات حساس کننده‌ای مانند هیدروکربنها، آمینها، ترکیبات نیترو، کتونها و کینونها افزایش می‌یابد. پوششهای تجاری که برمبنای رزینهای سینامیک هستند معمولاً شامل حساس کننده‌های آلی یاد شده‌اند.

این پوششها علاوه براینکه تحت تأثیر تغییرات دما و رطوبت نسبی به مقدار ناچیزی قرار می‌گیرند، مقاومت بسیار عالی در مقابل آب، اسید و سایدگی دارند. در دستگاه غلطک (پرس) لیتوگرافی از هر پوشش می‌توان تا بیش از ۱۰۰۰/۰۰۰ تصویر ایجاد کرد.

مقاومت در برابر اسیدی این پوششها، استفاده از آنها را در تولید مدارهای چاپی، که نواحی نور دیدهٔ آن تبدیل به یک مقاوم اسیدی برای حکاکی (حمّام اسید) فلز می‌شود، امکان‌پذیر می‌سازد. با پیشرفت سریع برنامه‌های تحقیقاتی فضایی، مدارهای چاپی به یک وسیلهٔ بسیار مهمّ برای پیشبرد این برنامه‌ها و همچنین برای دستگاههای الکترونیکی تجاری تبدیل شده‌اند [1].

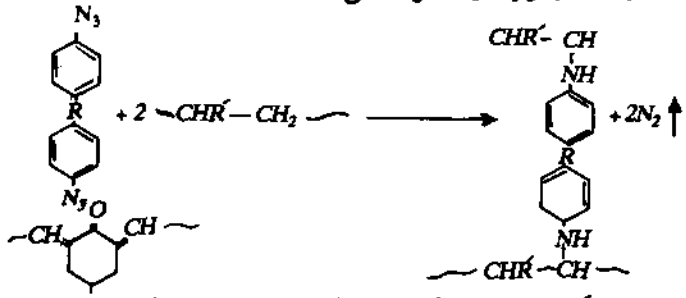
گروهی دیگر از پلیمرهای مورد مصرف در مقاومهای نوری از نوع عمل کنندهٔ منفی پلی ایزوپرن، پلیمرهای لاستیک طبیعی است. این پلیمرها قبل از اینکه به عنوان مقاومهای نوری به کار گرفته شوند، باید حلقه‌ای گردند و این عمل باعث جذب بیشتر مرکب در حین چاپ می‌شود. طرح زیر تعدادی از ساختارهای حلقه‌ای را که از واکنش حلقه‌ای شدن پلی‌ایزوپرن در مجاورت اسید یا یک کاتالیزور و حرارت دادن در یک حلال مناسب نتیجه شده‌اند، نشان می‌دهد.



(مواد حلقه‌ای بالا از ترکیب ایزومرهای مختلف ایزوپرن در اثر دی مر شدن حاصل می‌گردند)

مواد متشکله مقاومهای نوری معمولاً شامل ماده حساس به نور، رزین پلیمر، حلال و افزودنیهایی هستند که نقش اصلاح کننده خواص مانند به تعویق انداختن تشکیل پیوندهای عرضی و افزایش چسبندگی دارند. به علاوه این مواد تحت شرایط کنترل شده‌ای پخت می‌شوند تا تمام حلالهای باقیمانده تبخیر شوند و مقاوم به موقع سخت گردد، در نتیجه حداقل تخریب در حین عمل ظهور ایجاد شود و چسبندگی سطحی مورد نظر نیز به دست آید.

پلی ایزوپرن حلقه‌ای به صورت گسترده درکاربردهای میکروالکترونیک مصرف دارد. این ماده مقاوم نوری احتیاج به ماده حساس به نور، که معمولاً بیس آزیدها هستند، دارند. نقطه مقابل موادی که عمل آنها در ایجاد پیوند عرضی با انتقال الکترون به پلیمر صورت می‌پذیرد. بیس آزیدها خود در تشکیل پیوندهای عرضی پلی ایزوپرنهای حلقه‌ای شده و تولید ازت شرکت می‌کنند.



R شامل گروههای $>CO$ یا $-NH-$, $-CH_2-CH=CH-$ نمایانگر پلی ایزوپرن حلقه‌ای شده است [3].

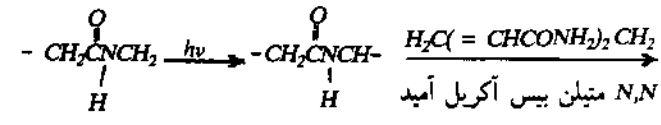
پوششهای پلی آلکیل متاکریلات:

پلی آلکیل متاکریلاتها نوعی از پوششهای پلیمری هستند که جهت ساختن صفحات حساس به نور برجسته برای روشهای لترپرس و یا حروف‌چینی (لترست) مورد استفاده قرار می‌گیرند. پوشش پلی آلکیل متاکریلات (به طور نسبتاً رایج پلی متیل متاکریلات) برروی یک بستر فلزی قرار می‌گیرد که آن بستر خودداری پوششی از عامل ضدّ هاله *(Antihalation agent)* است. این عامل سبب جلوگیری از انتشار و پخش نورهایی می‌گردد که از لایه‌های فیلم پلیمر گذر کرده و بر سطح فلز می‌تابند که در نتیجه از ایجاد هاله در فیلم جلوگیری می‌کند. به ویژه این که پوششهای حساس به نور جزء آن دسته از پلیمرهایی هستند که خواص نوری بسیار خوبی دارند، بدین معنی که نور را به خوبی از خود عبور می‌دهند. ماده‌ای که برای این هدف به کار برده می‌شود، تیتان اکسید، TiO_2، در بسترهای پلیمری مانند اپوکسی و دی اتیلن تری آمین به نسبت ۲۰ (تیتان اکسید): ۷۰ (پلیمر اپوکسی): ۱۰ (آمین) قسمت است. فرمولبندیهای عوامل ضدّ هاله، همانند پلیمرهای متیل متاکریلات مورد مصرف در این صنعت، بسیار متنوع هستند. مخلوط حساس به نور علاوه بر مونومر و پلیمر متیل متاکریلات حاوی ترکیبات زیر جهت بهبود نیازهای مختلف نوری و پوشش کاری است: اتیل آکریلات، پلی اتیلن گلیکول دی متاکریلات، پلی وینیل استات، پلی استیرن. در این مخلوط یک آغازگر نوری یا کاتالیزور پلیمر شدن افزایشی مانند بنزوین، بنزوین متیل اتر، α ــ متیل بنزوین، α ــ آلیل بنزوین، دی استیل، یا ۱،۱ ــ آزودی سیکلو هگزان کربونیتریل وجود دارد. همچنین یک عامل بازدارندهٔ پلیمر شدن (ضدّ اکسنده‌ها مانند هیدروکینون، بوتیل کاتیکول نوع سوم و غیره در مخلوط موجود است که از پلیمر شدن ناگهانی و خود به خود بی‌موقع جلوگیری می‌کند. معمولاً صفحات پوشش دارشده را در معرض اتمسفر کربن دیوکسید جهت به حداقل رساندن میزان حضور اکسیژن که نقش رباینده رادیکال آزاد را دارد قرار می‌دهند. تابش نور باعث فعال سازی آغازگر و در نتیجه شروع پلیمر شدن و ایجاد پیوندهای بین مونومرها و پلیمرهای مختلف پوشش می‌گردد. در این شرایط حداکثر میزان تفاضل انحلال پذیری بین نواحی نور دیده و نواحی نور ندیده حاصل می‌شود. پوششهای نور ندیده، که حاوی مقدار قابل توجهی مونومر و مقدار کمی پلیمر هستند، در محلول قلیایی حلّ می‌شوند. برای برخی از پوششها با اینکه در معرض نور قرار نگرفته‌اند ولی حاوی مقدار قابل توجّهی پلیمر هستند، از محلولهای آلی جهت ظهور استفاده می‌شود.

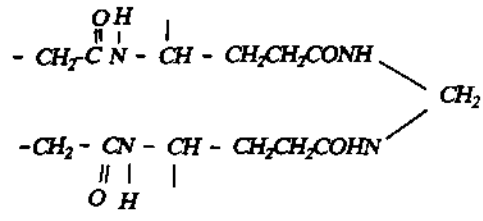
پوششهای پلی‌آمیدی:

پلی آمیدها به خودی خود حساس به نور نیستند، و به همین جهت با مواد حساس به نور و پلیمر شدنی غیر اشباع، مخلوط می‌گردند. این مواد در اثر نوردهی می‌توانند با پلی‌آمیدها پیوندهای عرضی ایجاد کنند. پلی‌آمیدهای مفید برای چنین هدفی عبارت‌اند از: *N,N* متیلن بیس آکریل

آمید، N,N ــ هگزامتیلن بیس متاکریل آمید و مواد مرتبط با آنها. در اثر نوردهی با شدت بسیار زیاد رادیکالهای آزادی حاصل می‌شود که می‌توانند مکانهای مناسبی برای پلیمر شدن مونومرهای وینیلی باشند.



رادیکال آزاد



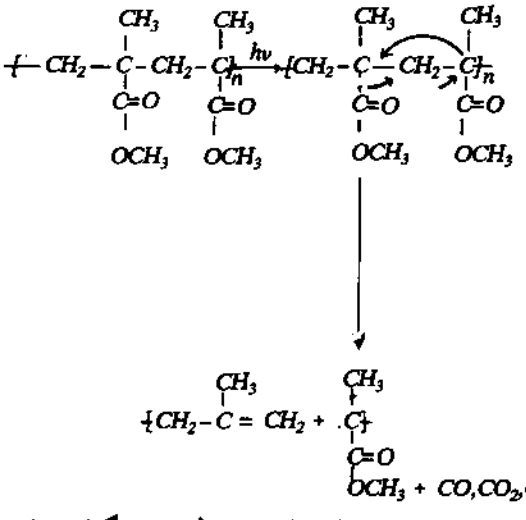
محتمل‌ترین مکانیسم واکنش این است که در اثر ترکیب رادیکال آزاد روی زنجیر پلی‌آمید با ماده وینیلی، پیوند عرضی حاصل می‌شود، زیرا رادیکال آزاد روی زنجیر پلی‌آمید به علت ممانعت فضایی امکان پیدا نمی‌کند که به طور مستقیم بین دو زنجیر پلی‌آمید پیوند عرضی ایجاد شود.

در مورد پوششهای پلی‌آمید، همانند پوششهای پلی‌آلکیل متاکریلات، باز دارنده‌های پلیمر شدن شامل مواد ضد اکسنده مانند پیروگالول، کینون، هیدروکینون و متیلن بلو می‌باشند. آغازگرهای مورد مصرف عبارت‌اند از: بنزوفنون، بنزوین، بنزآلدهید، استوفنون و ترکیبات مشابه آن. استفاده از آغازگرها باعث افزایش سرعت واکنش و بنابراین کاهش مدت زمان تابش دهی می‌گردد. به عبارت دیگر حضور آغازگرها خود می‌تواند سرعت پلیمر شدن را آن چنان افزایش بخشد، که دیگر نیازی به تابش‌دهی طولانی جهت انجام چنین عملی نباشد. این نوع پوششها معمولاً در حلال ظهور از نوع الکلها مورد استفاده قرار می‌گیرند. ابداعهای سالهای اخیر شامل طرح و ساخت پلی‌آمیدهای محلول در آب برای صفحات چاپ نوع برجسته بوده است. این طرحها بر این اساس بوده‌اند که پلی‌آمید با ساختار قطبی اگر بتواند در الکل حل شود، بنابراین با تغییرات لازم می‌تواند در حلالهای قطبیتر مانند مخلوط الکل و آب و حتی آب نیز حل شود. به عنوان مثال نایلون تهیه شده از اپسیلون ــ کاپرولاکتام ــ هگزامتیلن دی آمونیوم آدیپات ــ دی متیل ایزوفتالات ــ هگزامتیلن دی آمین و آکریل آمید در حلال ظهور متانول و آب انحلال‌پذیر است. نوع دیگر آن متشکل از مخلوط اپسیلون ــ کاپرولاکتام همراه با نمک نایلون ۶،۶، دی متیل ایزوفتالات و هگزامتیلن دی آمین و N,N - متیلن بیس آکریل آمید به دست آمده است. برای کسب تصویر منفی از این فرمولبندی از حلال ظهور مانند آب استفاده می‌شود که مسلماً نواحی نوردیده نامحلول می‌گردند.

پلیمرهای حساس به نور و عمل‌کنندگی مثبت

مواد تشکیل دهندهٔ مقاومهای نوری مثبت شامل پلیمر و مواد حساس به نور ترکیب گردیده با آن و مواد افزودنی است. در نوع مثبت، نوع واکنشها و نوع رزینها کاملاً متفاوت‌اند. در اثر نوردهی همان طور که قبلاً اشاره شد، نواحی نوردیده دستخوش تغییر می‌شوند. به این ترتیب که اولاً انحلال‌پذیری آن افزایش پیدا می‌کند و در ثانی با ابداعات جدید انحلال‌پذیری از محیط آلی به محیط مآبی منتقل می‌گردد. مزیت مقاومهای نوری مثبت بر انواع منفی به دلیل قدرت تفکیک دقیقتر و پایداری حرارتی بیشتر است که علاوه بر مقاومت عمومی، قابلیت حکاکی در محیطهای خشک (بخار حک کننده) دارند.

سیستمهای پلیمری مثبت شامل انواع تک جزئی و دو جزئی است. سیستم تک جزئی فعالیت شیمیایی نوری همراه با مقاومت در مقابل تیزاب‌کاری (حکاکی) و خصوصیت تشکیل فیلم را با هم دارد. پلی متیل متاکریلات (PMMA) از نوع سیستم مقاوم مثبت تک جزئی است که یک ماده همگن تک و خواص فوق را داراست.



مراحل تبدیل پلیمر به اجزای حاصله توسط پژوهشگران زیادی مورد بررسی قرار گرفته است. مرحلهٔ اول یک واکنش پرتوشیمیایی (radiochemical) که ظاهراً هومولیز (جورکافت) زنجیر اصلی کربن به کربن کربونیل، یا هومولیز کربن کربونیل و پیوند سیگمای (σ) اکسیژن است. در مورد دوم عمل هومولیز منجر به کربوکسیل زدایی (decarbonylation) می‌گردد که محصولات فرمول فوق تولید می‌گردد و رادیکال پایدار نوع سوم بر روی زنجیر اصلی به وجود می‌آید. زنجیر اصلی حاوی رادیکال تحت واکنش نوآرایی قرار می‌گیرد و از طریق گسستن پیوند در موقعیت بتا (β) زنجیر اصلی شکسته می‌شود و آسیل پایدار یک رادیکال نوع سوم ایجاد می‌گردد. این فرایند طبق واکنشهای زیر تولید قطعه‌های کربن مونوکسید، کربن دیوکسید و رادیکالهای متیل و متوکسیل می‌کند [2].

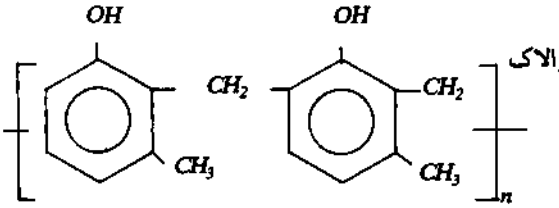
سیستم دو جزئی مثبت:

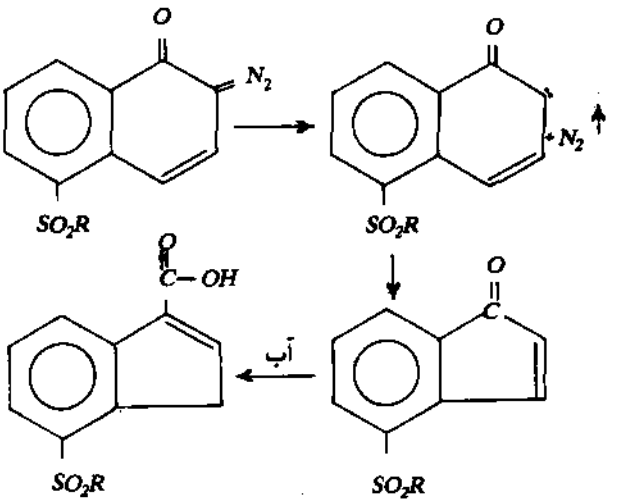
از انواع دیگر مقاومهای نوری مثبت که کاربرد وسیعی در لیتوگرافی و میکرولیتوگرافی هر دو پیدا کرده است سیستم دو جزئی است. این سیستم متشکل از ماتریس رزین فنولی و ماده حساس کننده دی آزونفتوکینون است. ماده ماتریس تا حدودی نسبت به تابش نور خنثی است و صرفاً به جهت توانایی در تشکیل فیلم، چسبندگی خوب و مقاوم بودن در محیطهای شیمیایی و حرارتی برگزیده شده است.

رزینهای نووالاک (*novolac*) در حلالها آلی محلول‌اند به صورت محلول پوشش داده می‌شوند و فیلمهای شیشه مانند و ایزوتروپ با کیفیت بالا ایجاد می‌کنند. این پلیمر به طور معمول بین ۹۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود و در دماهای بالاتر از ۱۳۰ تا ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد واکنشهایی در آن صورت می‌گیرد که منجر به پیوندهای عرضی می‌شود.

ترکیبات فعال نوری یا حساس کننده مصرفی در مقاومهای نوری مثبت از انواع دی آزونفتوکینون می‌باشند که بر طبق خواص مورد نظر مانند انحلال‌پذیری ومیزان جذب از بین ترکیبات مختلف (با استخلافهای متفاوت) انتخاب می‌شوند.

در اثر تابش نور، یک سلسله واکنش روی این مواد صورت می‌گیرد که منجر به تشکیل یک کربوکسیلیک اسید می‌گردد، بنابراین انحلال‌پذیری در قلیا به عنوان حلال ظهور صورت می‌پذیرد [3].

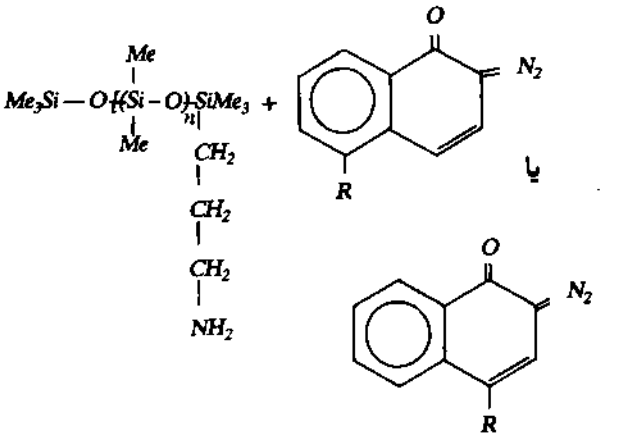


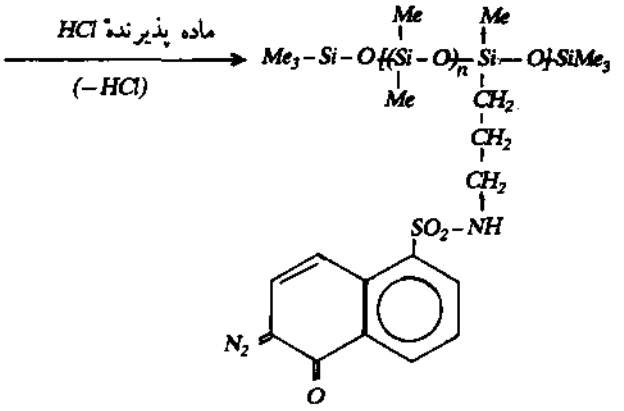


محصول نوری محلول در قلیا

وضعیت عامل $-SOR_2$ می‌تواند روی هر یک از دو حلقه باشد و منابع مختلف استناد به هر دو نوع می‌کنند.

مواد آلی سیلیسم دار از انواع جدیدعمل کننده‌های مثبت هستند که در تهیه نفتوکینون دی آزوپلی سیلوکسان به کار گرفته می‌شوند. این مواد شامل ترکیبات آلی سیلیسم‌دار با گروه انتهایی هیدورکسی بوتیل هستند. ساختار نمونه‌هایی از این مواد و واکنش آنها با یکدیگر در زیر نمایش داده می‌شود.





واکنش بین آمینوپروپیل حاوی دی یا پلی سیلوکسان با ۴،۲،۱ یا ۵،۲،۱ نفتوکینون دی آزو در دمای اطاق و در حضور یک پذیرندهٔ HCl مانند پیریدین صورت می‌گیرد [4].

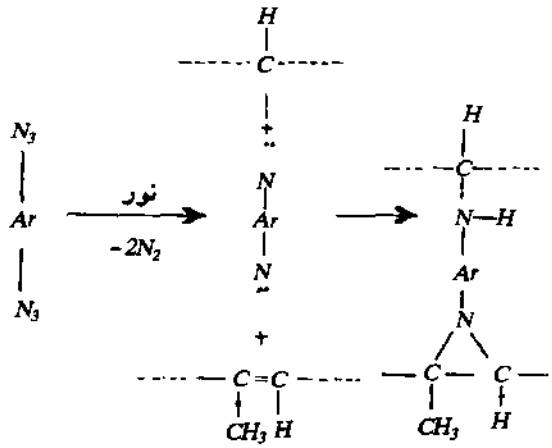
کاربرد پلیمرهای مقاوم نوری در صنعت میکروالکترونیک:

مدارهای تجمع یافته احتمالاً یکی از مهمترین تولیدات صنعتی نیمه رساناها می‌باشند. این مدارها بر روی بسترهای سیلیسم ساخته می‌شوند. لیتوگرافی و مقاومهای نوری جهت تعیین اشکال نواحی دوپه شده (*doped*) مورد استفاده قرار می‌گیرند. این نواحی از اجزاء فعّال ترانزیستورها و دیودها، خازنها، مدارهای رزیستورها (مقاومتها) و همچنین نارساناها برای عایقها، و لایه‌های رسانای فلزی هستند. در یک مدار پیچیده گاهی لازم است که تا ۱۵ مرحلهٔ متوالی لیتوگرافی صورت

گیرد. ضمن اینکه استقرار هر الگوی بدست آمده باید با اختلاف نسیم میکرون یا کمتر با الگوی بعدی و یا مقدّم بر آن باشد، درعین حال چنین دقّت عمل باید در یک ناحیه به قطر ۱۰ تا ۱۲ سانتی‌متر اعمال شود. در چند سال اخیر ابزار نوردهی و مقاومهای نوری پیشرفت زیادی کرده به طوری که علاوه بر نوردهی با نور مرئی، اشکال و تصاویر با نور ماورای بنفش (با هر طول موجی)، اشعهٔ ایکس، پرتو الکترونی یا پرتویونی ایجاد می‌شوند.

درعین حال به جای سیستمهای ظهور توسط حلال، سیستمهای مختلفی با استفاده از اختلاف میزان فرار بودن دو مادّه، خصوصیت قطبش پذیری، میزان فرسودگی یا خوردگی در گاز پلاسما، به عنوان وسیلهٔ ظهور تکامل پیداکرده‌اند.

در صنعت نیمه هادیها فقط دو نوع مقاوم نوری منفی به طور مشخّص مورد استفاده قرار می‌گیرد. همان طور که قبلاً اشاره شد این مقاومهای نوری براساس پلی ایزوپرن هستند. ابتدا جهت سهولت در تشکیل فیلم، این پلیمرها حلقه‌ای می‌شوند و به دلیل اینکه پس از حلقه‌ای شدن دارای گروههای متیلن و مقداری نواحی غیر اشباع هستند با ترکیبات مناسب حساس به نور، مانند دی آزیدهای آروماتیک، به عنوان مثال ۲، ۶ ــ دی ــ (۴ ــ آزیدو بنزال) ــ ۴ ــ متیل ــ سیکلوهگزانون که معمولترین آنهاست مخلوط می‌گردند. پس از عمل نوردهی نیتروژن از ماده حساس به نور خارج می‌گردد و یک نیترن که می‌تواند با پلیمر طبق طرح زیر واکنش دهد به وجود میآید.



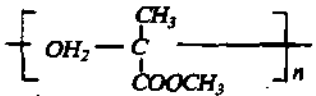
اثر کلّی تشکیل پیوندهای عرضی بین مولکولهای پلیمر است که درنتیجه در حلال ظهور نامحلول می‌گردد و تصاویر منفی حاصل می‌شود.

سیستم دوّم مقاوم نوری شامل پلی وینیل سینامات است که باکتون میشلر (*Michler's Ketone*)، ۴، ۴ ــ بیس (دی متیل آمینو) بنزوفینون حساس می‌گردد.

از انواع مثبت، رزین نووالاک بامادهٔ حساس به‌نور نفتوکینون دی آزید بطور وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرد، ولی باید درجهٔ خلوص بسیار بالایی داشته باشند.

از ترکیبات متاکریلاتها جهت بستر مقاوم عمل کننده‌های مثبت استفاده می‌شود. طرح زیر نشان دهندهٔ این نوع پلیمر با استخلافهای گوناگون است که جهت افزایش حساسیت عمل کنندهٔ مثبت برای مقاومهای الکترونی مورد استفاده واقع می‌شوند.

بادرنظر گرفتن فرمول کلّی پلی متیل متاکریلات



عواملی مانند CF_3 ــ، CN ــ و Cl ــ می‌توانند جایگزین عامل CH_3 روی کربن متّصل به زنجیر اصلی پلیمر باشند و عواملی دیگر جایگزین عامل $COOCH_3$ــ که روی همان کربن است قرار گیرند و حساسیت بسیار زیادی به پلیمر در برابر پرتوالکترونی به بخشند.

$-CH_3$	$-COOH$	$-COO.(CH_2)_3.CH_3$
$-C_2H_5$	$-CONH_2$	$-COO.C(CH_2)_3$
$-COCH_3$	$-COCl$	$-COOCH_2.CCl_3$
$-OOC.CF_3$	$-CN$	$-COO.CH_2.CF_3$
		$-COO-CH_2CF_2CHF.CF_3$

سولفونها از انواع پلیمرهای مورد مصرف جهت عمل کننده‌های مثبت برای مقاومهای الکترونی هستند که این ترکیبها به دلیل ضعیف بودن پیوند کربن و گوگردشان کاربرد وسیعی را در این زمینه پیدا کرده است.

درمورد اشعهٔ ایکس و پرتویونی، مادّه مقاومت تحت تابش الکترون ثانویه قرار می‌گیرد، این الکترونها انرژی کمتری دارند و امتیازی که این روشها بر روش پرتو الکترونی دارند این است که پراکندگی داخل ماده مقاوم به حداقل ممکن می‌رسد. از موّاد مقاوم مورد مصرف در زمینه‌های نامبرده نمکهای آکریلات تالیم و سزیم و همچنین کوپلیرهای متیل متاکریلات با آکریلیک اسید جهت تهیه مقاومهای مثبت هستند و مخلوطی از آکریلاتهای باریم و سرب جهت مقاومهای منفی گزارش گردیده است.

مراجع (۱): راهنمای آماده ساختن کتاب: تألیف دکتر میرشمس‌الدین ادیب سلطانی
تهران ۱۳۶۵: سازمان انتشارات و آموزش انقلاب اسلامی
(۲): دایرة المعارف فارسی جلد ۱: تألیف غلامحسین مصاحب، تهران: فرانکلین ۱۳۴۵ (موسوم به دایرة المعارف مصاحب)

REFERENCES

[1] Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk – Othmer, Vol 19, 1982.
[2] L. F Thompson, C. G Wilson,
Introduction to Microlithography, ACS
1983
[3] J. D. Coyle, R. R. Hill.
Light, Chemical Change and Life. The Open
Uni, Press. 1982.
[4] E. Babich, J. Shaw,
IBM. T. J Watson. Research Center. Polymer
Preprints, vol 29, No 1, Sep 1988.
[5] E. Roberts. Chemistry & Industry. 15 th Apr 1985