

3. Берлин Г.С., Розентул С.А. Механотронные преобразователи и их применение. – М.: Энергия, 1974.

4. Келси Р. Механические испытания монокристаллических волокон. В кн.: Монокристаллы, волокна и армированные ими материалы. – М.: Мир, 1973. – С. 129-147.

5. Берлин Г.С. Механотроны. М.: Радио и связь, 1984. – 248 с.

6. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. – М.: Мир, 1972. – 408 с.

7. Бернер Р., Кронмюллер Г. Пластическая деформация монокристаллов. – М.: Мир, 1969. – 272 с.

8. Воробьев А.А. Механические и тепловые свойства щелочно-галогенидных кристаллов. – М.: Высшая школа, 1968. – 270 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОТРАВЛЕНИЯ С ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

Е.Е. Сироткина, А.И. Хлебников, Н.Г. Домина, С.А.Зуйкова

Определен состав продуктов твердофазного фототравления меди композициями на основе поливинилхлорида. Разработаны составы для удаления продуктов фототравления, не изменяющие оптических характеристик поверхности.

Фазовый рельеф образуется на поверхности меди при взаимодействии ее с продуктами фотолиза полимерной фотоактивной маски под действием ультрафиолетового излучения в диапазоне лампы ДРШ-500 при экспонировании контактным способом через фотосаблон. Для исследования глубины фазового рельефа и качества нанесенного рисунка, в первую очередь, необходимо удалить продукты реакции, причем снижение оптических качеств поверхности при этом недопустимо. Проявление фазового рельефа, т.е. удаление продуктов фотохимической реакции, осуществлялось по разработанной нами методике растворением их в различных смесях органических и неорганических растворителей [1, 2].

Можно предположить, что при взаимодействии продуктов фотодеструкции полимерной пленки с поверхностью меди образуются малорастворимые галогениды меди (I) и, при их окислении, галогениды меди (II). Наименьшей растворимостью обладают галогениды меди (I): растворимость $\text{CuCl} = 0,0062 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$, $\text{CuBr} = 0,00105 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$, в то время как галогениды меди (II) хорошо растворяются в воде и водно-спиртовых растворах: растворимость $\text{CuCl}_2 = 77,4 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$, $\text{CuBr}_2 = 107,5 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$ при 25°C [3].

Исследования растворимости в водно-спиртовых растворах продуктов фототравления меди показали, что растворения последних практически не происходит, следовательно, галогениды меди (II) либо отсутствуют, либо их очень мало по отношению к галогенидам меди (I). С целью выбора составов для растворения продуктов фототравления была исследована растворимость CuCl (навеска во всех случаях составляла 0,005 моль) в водно-спиртовых растворах соединений, обычно используемых в аналитической химии для комплексонометрического и фотометрического определения меди (таблица 1).

Из приведенных в таблице данных следует, что CuCl растворяется полностью в водном спирте в присутствии комплексообразователя 2,2'-дипиридила, а также частично в водно-спиртовом растворе тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и ЭДТА. Другие реагенты оказались неэффективными.

Поскольку CuCl в водно-спиртовых составах не растворяется, кроме того, оптическая поверхность меди в водных растворах подвергается коррозии, была исследована растворимость CuCl в предварительно очищенных органических растворителях и их смесях (таблица 2).

Наиболее эффективными растворителями являются смеси: диметилсульфоксид (ДМСО) – ацетоуксусный эфир (АУЭ), однако при использовании этой смеси поверхность меди частично корродирует; N,N-диметилацетамид (ДМАА) – ацетоуксусный эфир, диметилацетамид – ацетоуксусный эфир – этанол. Дальнейшие исследования проводились с этими составами.

Таблица 1
Влияние комплексообразователей на растворение CuCl

Состав и объем растворителя, мл	Комплексообразователь, моль	Примечание
Этанол 50, H ₂ O 50	2,2'-дипиридил, 0,025	Навеска CuCl растворилась полностью
Этанол 50, H ₂ O 50	Салицилальдоксим, 0,025	Навеска CuCl не растворилась, образовалась взвесь
Этанол 50	-	Навеска CuCl не растворилась
Этанол 50, H ₂ O 40	N,N-диэтилдитиокарбамат натрия, 0,025	Образование черной взвеси, навеска CuCl не растворилась
Этанол 50, H ₂ O 30	Тиосемикарбазид, 0,025	Навеска CuCl не растворилась
Этанол 50, H ₂ O 50	ЭДТА, 0,025	Синее окрашивание раствора, навеска CuCl растворилась
Этанол 50, H ₂ O 50	Тиосульфат натрия, 0,025	Навеска CuCl полностью не растворилась

Медную пластину после экспонирования и механического удаления фоточувствительного слоя с частью продуктов фототравления помещали в камеру с растворителем и визуально наблюдали за процессом растворения продуктов фототравления до выравнивания окраски протравленных и непротравленных участков поверхности меди. При этом определяли оптимальную продолжительность растворения продуктов фототравления. Затем пластину промывали чистым растворителем и этанолом (таблица 3).

Качество поверхности контролировали микроинтерферометром МИИ – 4. Полученные результаты показывают, что качество

поверхности меди зависит от количества в смеси ДМАА: с увеличением его содержания до 60 % (по объему) поверхность меди корродирует. В чистом ДМАА продукты коррозии появляются на поверхности пластины в течение 1 ч.

Чистый АУЭ не влияет на качество поверхности, однако удаляет продукты фототравления медленно и не полностью.

Таблица 2
Влияние состава растворителя на растворимость CuCl

Состав растворителя, % (по объему)	Растворимость CuCl	Примечание
Дицетоновый спирт	Нерастворим	-
Дицетил	Нерастворим	-
Ацетоуксусный эфир (АУЭ)	Малорастворим	Максимум полосы поглощения раствора при 545 нм
Диметилсульфоксид (ДМСО)	Малорастворим	Максимум полосы поглощения раствора при 555 нм
ДМСО 50, АУЭ 50	Растворяется полностью	Максимум полосы поглощения раствора при 550
ДМСО 75, АУЭ 25	Растворяется полностью	Максимум полосы поглощения раствора при 550 нм
ДМСО 25, АУЭ 75	Растворяется полностью	Максимум полосы поглощения раствора при 547 нм
ДМСО 10, АУЭ 90	Малорастворим	Максимум прлосы поглощения раствора при 545 нм
Диметилацетамид (ДМАА) 33, АУЭ 33, этанол 34	Растворяется полностью	Максимум полосы поглощения раствора при 560нм
ДМАА 50, АУЭ 50	Растворяется полностью	Максимум полосы поглощения раствора при 555 нм

Примечание. Навеска CuCl во всех случаях 0,005 моль; общий объем растворителя 100 мл

Таким образом, для удаления фотоактивной пленки и продуктов фототравления с поверхности образцов использовался состав ДМАА - АУЭ в объемном соотношении 1:1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОТРАВЛЕНИЯ С ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

Экспонированный через фотошаблон образец (полированный медный диск диаметром 120 мм) погружали в этот состав и выдерживали в нем 2 часа, после чего там же подвергали обработке ультразвуком. В результате продукты фототравления полностью удалялись с поверхности меди.

Таблица 3

Влияние состава растворителя на время растворения продуктов фототравления и качество оптической поверхности меди

Состав растворителя, об. %	Время растворения продуктов фототравления, мин	Примечание
ДМСО 75, АУЭ 25	30	Поверхность меди корродирует
ДМСО 25, АУЭ 75	30	Продукты удаляются полностью, поверхность меди теряет блеск
ДМСО 50, АУЭ 50	20	Продукты удаляются полностью, поверхность меди теряет блеск
ДМСО 10, АУЭ 90	40	На поверхности остаются продукты фототравления
АУЭ 100	60	На поверхности остаются продукты фототравления
ДМАА 33, АУЭ 33, этанол 34	10	Продукты удаляются полностью, поверхность меди не корродирует
ДМАА 50, АУЭ 50	10	Продукты удаляются полностью, поверхность меди не корродирует

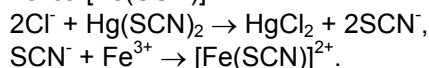
Примечание. Навеска CuCl во всех случаях 0,005 моль; общий объем растворителя 100 мл

Нами также предложен следующий способ удаления продуктов фототравления с поверхности образца. Фотоактивную пленку удаляли механически. Затем на поверхность, где еще оставалось значительное количество продуктов фототравления, наносили слой поливинилхлорида и оставляли на 18 – 20 часов. Большая часть продуктов растворялась в пленке, после чего образец погружали в смесь растворителей (ДМАА – АУЭ) и выдерживали в ней 1,5 ч.

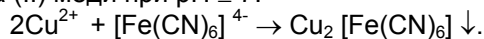
Продукты удалялись полностью, кроме того, на участках поверхности, не подвергавшихся облучению, появлялся более выраженный металлический блеск: с них, видимо, удалялись оксиды, образовавшиеся при кон-

такте медного зеркала с кислородом и влагой атмосферы.

Состав продуктов фототравления меди определялся следующим образом. Пленку с частью продуктов удаляли, на поверхность меди наносили соответствующий реактив для обнаружения ионов Cl^- , Cu^{2+} , Cu^+ . Анионы Cl^- открывали реакцией с роданидом ртути и железом (III) по образованию ярко-красного комплекса $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$:



Ионы Cu^{2+} открывали реакцией с гексацианоферратом (II) калия по образованию красно-коричневого осадка гексацианоферрата (II) меди при $\text{pH} \leq 7$:



Ионов Cu^{2+} в продуктах реакции не обнаружено.

Присутствие ионов Cu^+ в продуктах фототравления обнаруживали по зеленому окрашиванию состава ДМАА – АУЭ, возникающему, видимо, за счет образования металлокомплекса меди с диметилацетамидом. Для проверки этого предположения были приготовлены модельные растворы CuCl в ДМАА, АУЭ и в их смеси 1:1 по объему. Концентрация меди во всех случаях составляла 0,0005 моль/л. Измерения проводили на приборе SPECOL-10. Максимум полосы поглощения модельных растворов в видимой области спектра составляет 550 нм. Максимум полосы поглощения растворов продуктов фототравления меди в этих же растворителях составляет 550 ± 5 нм, из чего можно заключить, что продуктами фототравления меди являются, в основном, хлориды меди (I).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены составы для удаления продуктов фототравления поверхности меди композициями на основе поливинилхлорида.

Установлено, что продуктами фототравления меди являются, в основном, хлориды меди (I). Это подтверждено спектрами модельных смесей, максимум поглощения которых составляет 550 ± 5 нм, а максимумы поглощения растворов продуктов фототравления в предложенных составах составляют 550 ± 10 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анфиногенов В.А., Сироткина Е.Е. Домина Н.Г., Хлебников А.И. Выбор и исследование составов для растворения продуктов фототравления поверхности меди// Известия высших учебных за-

ведений. Химия и химическая технология. – 2001. – Т. 44. – Вып. 4. – С. 139-141.

2. Сироткина Е.Е., Домина Н.Г., Хлебников А.И. Исследование кинетики образования продуктов реакции фототравления поверхности меди//

Материалы II Всероссийской научной конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – Т.2. – С.186-189.

3. Справочник химика/Под ред. Б.П. Никольского. – М.: Химия, 1964. – Т. II. – 1168 с.

МЕХАНИЗМ РОСТА МИКРОКРИСТАЛЛОВ БРОМИДА СЕРЕБРА В ХОДЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДВУХСТРУЙНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Т.А. Ларичев, Е.В. Просвиркина, А.Б. Абишева, Е.Н. Харченко, Б.А. Сечкарев, А.П. Проценко

Предложено включить в теоретическую модель процесса массовой кристаллизации рассмотрение собственного взаимодействия новообразующихся ультрадисперсных частиц. Принятие данного положения позволяет с единых позиций адекватно описать широкий круг явлений, связанных массовой кристаллизацией галогенидов серебра в различных условиях.

ВВЕДЕНИЕ

Метод массовой кристаллизации широко используется в современной химической технологии и позволяет получать широкий ассортимент продуктов с требуемыми характеристиками. Примером подобного использования является производство галогенидосеребряных фотоматериалов [1]. Как известно, регистрирующими элементами фотопленки являются микрокристаллы галогенида серебра с размером порядка 0,1 мкм, со сложной структурой и составом [2]. Для непосредственного получения фотоэмульсии (дисперсии галогенида серебра в водно-желатиновом растворе) наиболее часто используют способ контролируемой двухструйной кристаллизации (КДК) [1].

Общеизвестными являются трудности создания работоспособной теоретической модели, позволяющей адекватно описать процесс массовой кристаллизации малорастворимых соединений [3]. Основой проблемой является необходимость учета взаимодействия огромного числа одновременно формирующихся и растущих кристаллов между собой. В научной фотографии для описания процесса КДК обычно используется модель Берри, предложенная им еще в 1976 [4]. Данная модель позволила дать системное и непротиворечивое объяснение экспериментально наблюдаемым закономерностям массовой кристаллизации галогенидов серебра. В частности, Берри удалось объяснить, почему, несмотря на чрезвычайно низкую рас-

творимость галогенидов серебра, введение реагентов на поздних стадиях синтеза не приводит к новообразованию частиц AgHal в системе. В соответствии с моделью, формирование твердой фазы происходит на протяжении всего периода введения реагентов. Однако новообразующиеся в области впрыскивания реагентов ультрадисперсные частицы – эмбрионы – попадают затем в объем реакционной смеси, где они служат материалом для роста более крупных кристаллов по механизму Оствальдовского созревания. Таким образом, при проведении контролируемой двухструйной кристаллизации в реакторе существуют, по меньшей мере, две зоны с разными свойствами (рис. 1). В одной из них происходит гомогенное зародышеобразование галогенида серебра, а во второй протекают преимущественно рекристаллизационные процессы.

Для придания своей модели количественного характера Берри использовал положения теории Оствальдовского созревания, разработанной Лифшицем и Слезовым, и, независимо от них, Вагнером (ЛСВ-теории) [5]. Как следствие, в модели Берри для двухструйной кристаллизации AgBr поведение конкретного кристалла (т.е. рост или растворение) не зависит от его положения в реакторе и определяется исключительно взаимосвязью между собственной растворимостью данного кристалла и средней растворимостью бромида серебра в системе.