

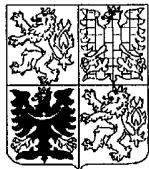
# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

**2001 -867**

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



(22) Přihlášeno: **24.09.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **10.10.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19846808**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.09.2001**  
(Věstník č. 9/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP99/07119**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/21753**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**B 41 C 1/10**

**B 41 N 1/00**

ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(71) Přihlašovatel:

HEIDELBERGER DRUCKMASCHINEN AG,  
Heidelberg, DE;

(72) Původce:

Hess Peter, Heidelberg, DE;

(74) Zástupce:

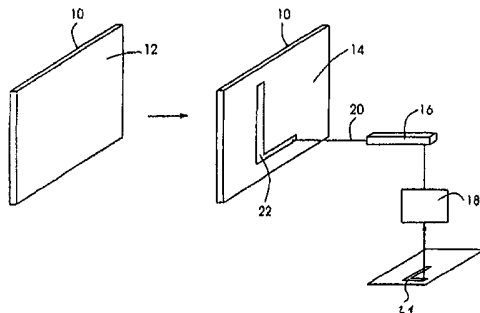
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,  
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Tiskařská forma a způsob změny jejích  
smáčecích vlastností**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu změny smáčecích vlastností tiskařské formy (10) s polovodičovým povrchem (12). Povrch tiskařské formy (10) je uveden do prvního chemického stavu s první smáčecí reakcí. Návazně je částečné množství veškerých oblastí povrchu (12) polovodiče uvedeno do druhého chemického stavu, který má druhou smáčecí vlastnost, která je od první smáčecí oblasti odlišná.



CZ 2001 - 867 A3

Tiskařská forma a způsob změny jejích smáčecích vlastností

### Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu změny smáčecích vlastností tiskařské formy s polovodičovým povrchem stejně jako tiskařské formy s polovodičovým povrchem, který má různé smáčecí vlastnosti, a jejího použití v ofsetovém způsobu tisku.

### Dosavadní stav techniky

Z EP 262 475 B1 je již známý tiskařský stroj, který je vybavený tiskařskou formou, na níž je znázornitelný obraz, který se má tisknout, prostřednictvím příslušných hydrofobních a hydrofilních oblastí. Aby byla umožněna přeměna mezi hydrofilním stavem, případně hydrofobním stavem, je na tiskařské formě předpokládán feroelektrický materiál, který je místně polarizovatelný, případně depolarizovatelný. Hydrofilace případně opětovná hydrofilace tiskařské formy se příslušným způsobem uskutečňuje prostřednictvím polarizačního mechanismu, případně depolarizačního mechanismu, který je uskutečnitelný reverzibilně uvnitř tiskařského stroje. Tento způsob má však tu nevýhodu, že efekt v širokém rozsahu závisí na elektrostatických přitažlivých silách a tomu odpovídající rozlišování obrazu, který se má tisknout, je ohraničené rozsáhlými elektrickými přitažlivými silami.

Kromě toho je z US - PS 3,678,852 známá tiskařská forma, která je potažena amorfním polovodičem. Amorfní stav polovodiče lze pomocí laserového paprsku změnit z neuspořádaného amorfního stavu na vysoce uspořádaný krystalický stav.

V krystalickém stavu je povrch polovodiče drsnější, takže přeměna na uspořádaný stav povrchu polovodiče způsobuje, že kapaliny lépe přilnou v oblasti drsnějšího povrchu než v amorfních hladkých oblastech. Rozlišovací schopnost tiskařské formy, která je vyhotovená podle tohoto způsobu, je omezená nejmenší velikostí krystalických oblastí.

### Podstata vynálezu

Úlohou předkládaného vynálezu je vytvořit alternativní způsob pro lokální a opakovanou změnu smáčecích schopností tiskařské formy s polovodičovým povrchem a navrhnout odpovídající tiskařskou formu.

Tato úloha je vyřešena prostřednictvím znaků podle nároků 1 až 11.

Základní myšlenka předkládaného vynálezu spočívá v tom, že lokální smáčecí reakce, tedy lokální hydrofilní, případně hydrofobní reakce tiskařské formy se změní pomocí kontroly chemických koncových skupin povrchu s příslušně různými elektronickými vlastnostmi, to znamená vlastnostmi vzájemného působení. K tomu je nejprve vytvořen povrch s chemickou strukturou, který má přednostně v podstatě jednotnou hydrofilní nebo hydrofobní vlastnost. Tento povrch je pak v místně ohraničených částkových plochách přeměněn prostřednictvím lokálně ohraničených změn chemické struktury na vždy jiný stav smáčecí vlastnosti, tedy z hydrofilní na hydrofobní vlastnost, případně z hydrofobní na hydrofilní vlastnost. V tomto procesu chemické změny není třeba používat speciální feromagnetické materiály nebo vyvolávat změnu drsnosti povrchu například krystalizací. Smáčecí reakce je v jednotlivých oblastech povrchu polovodiče řízená spíše tím, že povrch polovodiče je cíleně

opatřený hydrofilními a hydrofobními chemickými koncovými skupinami.

Tento lokalizovaný proces změny se může uskutečnit pomocí takzvaného chemického procesu, při němž dojde k chemické změně prostřednictvím fototermických anebo fotochemických procesů, anebo všeobecně prostřednictvím laserem indukovaných reakčních procesů.

U jednoho přednostního způsobu uskutečnění je jako polovodič zvolen křemík. Tento polovodičový povrch je nejprve uveden do hydrofobního stavu, přičemž jsou do povrchu uloženy, nebo na něj navrstveny skupiny  $\text{SiH}$ , skupiny  $\text{SiH}_2$  a/nebo skupiny  $\text{SiH}_3$ . S cílem změnit hydrofobní reakci je poté hydrofobní atomová skupina lokálně vyměněna za hydrofilní atomovou skupinu anebo přeměněna tak, že například jednotky  $\text{SiOH}$ , jednotky  $\text{SiOSi}$  a/nebo jednotky  $\text{SiO}$  nahradí hydrofobní skupiny.

Při použití povrchu křemíku (111) jako povrchu tiskařské formy vyplývá z toho zvláštní výhoda, že povrch může být atomárně hladký a hydrofilní, případně hydrofobní koncové skupiny mohou být v podstatě navrstveny ve stejných vzájemných vzdálenostech.

K vytvoření hydrofilní, případně hydrofobní skupiny výchozí vrstvy a postupu změny mezi hydrofilním a hydrofobním stavem přicházejí v úvahu dva různé způsoby.

Tak například může být tiskařská forma podrobena vhodnému mokrému chemickému modifikačnímu procesu k vytvoření jednotného hydrofilního povrchu, čímž lze za vhodných podmínek vytvořit silně hydrofilní smáčivost povrchu, což může být například způsobené tím, že se do prvních atomových vrstev osadí skupiny  $\text{SiOH}$  a/nebo skupiny  $\text{SiO}$ . Ozářením vhodnou vlnovou délkou pomocí laseru, zejména pomocí pulzovaného laseru, je pak možné hydrofilní smáčecí schopnost cíleně a lokálně změnit na hydro-

fobní vlastnost, přičemž jsou hydrofilující atomové skupiny nahrazené hydrofobní konfigurací povrchu.

Je však možný i opačně probíhající proces. Přitom je nejprve vytvořen v podstatě hydrofobní povrch tiskařské formy. K tomu může být upravená tiskařská forma například zředěným roztokem fluorovodíku (HF) nebo roztokem fluoriodu amonného, přičemž jsou odebrány jen nejvrchnější vrstvy polovodiče a vznikne hydrofobní, vodíkem termínovaný povrch. Tento povrch může být pak opět v jednotlivých oblastech hydrofilovaný, přičemž se těmito oblastem lokálně přivede energie.

Po použití tiskařské formy, tedy po tisku, může být celý povrch opět uveden do výchozího stavu. Návazně je tiskařská forma k dispozici pro novou ilustraci.

Tímto způsobem podle vynálezu se dosáhne vytvoření tiskařské formy, která je použitelná k opakované ilustraci a tím k mnoha po sobě následujících cyklech. Kromě toho není rozlišitelnost tiskařské formy ohraničitelná velikostí krystalů nebo elektrickou interakcí.

Další výhody a další výhodné konstrukce jsou náplní následujících obrázků a rovněž jejich popisů.

#### Přehled obrázků na výkresech

Jednotlivě je na obrázku 1 schematicky znázorněn způsob podle vynálezu; na obrázku 2 je principiálně znázorněna změna povrchu polovodiče z hydrofilního povrchu na hydrofobní povrch na příkladu koncových skupin SiH a koncových skupin SiOH.

### Příklady provedení vynálezu

Jak znázorňuje obrázek 1, je výchozím bodem způsobu podle vynálezu tiskařská forma 10, která může být zhotovena jako tiskařská deska nebo tiskařský válec. Tiskařská forma 10 má povrchovou vrstvu 12 z polovodiče, zejména křemíku, která je nanесena na tiskařské formě. Tato výchozí tiskařská forma je po svém procesu výroby pokryta obvykle nějakou nativní, to znamená přesně nedefinovanou oxidovou vrstvou, jejíž hloubka činí obvykle 1 až 3 nm.

V prvním kroku způsobu podle vynálezu je tato tiskařská forma přeměněna na tiskařskou formu s definovanou, v podstatě hydrofobní povrchovou vrstvou 14. Povrchová vrstva 12 tiskařské formy 10 je pro tento účel terminovaná vodíkem. Volné valence, například atomy křemíkového povrchu, jsou tedy nasyceny vodíkem. Přiměřeně k ploše krystalu, která existuje na povrchu polovodiče, může polovodič, kterým je přednostně křemík, vázat jeden nebo více atomů vodíku. V případě plochy (111) krystalu křemíku je příslušně kolmo na povrch (111) každým atomem křemíku pohlcen jeden atom vodíku. V případě ploch (001) anebo jiných ploch krystalu může existovat na atom křemíku na povrchu více volných valencí, takže atom povrchu křemíku může být nasycen dvěma nebo více atomy vodíku. Protože polokrystalický povrch křemíku pozůstává ze směsi různých povrchů krystalu - (111), (101), nebo jiných - vyplývá z toho, že polokrystalický, resp. amorfni povrch polovodiče je směsí monohydrátů, dihydrátů a trihydrátů.

Výše popsany proces terminace vodíkem k vytvoření hydrofobního povrchu polovodiče se může uskutečňovat například úpravou povrchu zředěným roztokem fluorovodíku (HF) nebo tlumeným roztokem fluoridu amonného, přičemž pouze nejvrchnější

vrstvy polovodiče jsou odebrány v atomových dimenzích až po několik málo nanometrů a vzniká výše popsaná hydrofobní hydrátová vrstva.

Zatímco použití rozředěného roztoku  $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\text{pH} \approx 8$ ) k anizotropnímu leptacímu procesu u monokrystalu podél roviny Si (111) způsobuje další zarovnání, to znamená má za následek atomární rovinný povrch, který má v ideálním případě pouze atomární stupně, u polokrystalického povrchu křemíku se anizotropním leptacím procesem zvyšuje mikroskopická drsnost. Naproti tomu se zředěným roztokem fluorovodíku - HF u polokrystalického povrchu křemíku odebírá pouze oxidová vrstva, nemění se tedy mikroskopická drsnost. Po tomto procesu má tiskařská forma 10 hydrofobní povrch 14, který je použitelný pro další způsoby podle vynálezu.

Hydrofobní povrch 14 tiskařské formy 10 je teď v částečných oblastech svého povrchu hydrofilován v dalších krocích. Toto lze uskutečnit například tak, že se oblast povrchu, která má být hydrofilována, podrobí lokálně chemickému přetvoření, a tím se povrch lokálně dehydruje a dehydrovaná místa se obsadí hydrofilními atomovými skupinami. K lokální modifikaci povrchu se ukázaly jako zvláště vhodné dva způsoby. Jak je znázorněno na obr. 1, může se lokální přívod energie a iniciování procesu uskutečnit např. prostřednictvím laseru 16. Zvláště vhodné jsou k tomu pulzované lasery, které mají malý průměr paprsku, takže dehydraci lze uskutečňovat v prostorově omezené oblasti. Jako laser může být například použit laser o délce vlny 157 nm (VUV - Fluorlaser), má-li být modifikace uskutečněna fotochemicky.

K fototermické modifikaci, která vyžaduje lokální ohřev podle hydrátu na 300-550°C, přicházejí v úvahu v podstatě všechny UV - lasery, například plynové lasery (excimerové la-

sery) a lasery pevné fáze (například frekvenci násobící lasery Nd:YAG).

Tyto lasery jsou obvykle řízeny řídicí jednotkou 18, jejíž pomocí je paprsek 20 laseru 16 veden přes tiskařskou formu, a přitom je zapínán a vypínán nebo nastavován a tlumen, takže může být vzorek 22, který má být stlačen, nebo negativ vzorku jako hydrofilní obraz stažen na jinak hydrofobní povrch 14. Pouhým okem nelze rozeznat tuto molekulární změnu vlastností na povrchu tiskařské formy. Stažený tiskařský obraz 22 běžně odpovídá předloze 21, kterou lze vytvořit různým způsobem. Takto přicházejí přitom v úvahu všechny známé digitalizační způsoby vyhotovení předlohy, jakož i přímé digitální vyhotovení obrazu, například pomocí grafického programu nebo digitální kamery.

Obvykle jsou poté tyto obrazy uschovány v takzvaném RIP (Raster Imaging Processor), přičemž tyto paměti mohou být umístěny v řídicí jednotce 18, anebo i mimo ni. Na základě toho, že údaje jsou uloženy v RIP, je laserový paprsek 16 řízen tak, že se obraz 22 stáhne na tiskařskou formu 10. Kromě této ilustrace prostřednictvím lokálního přívodu energie s pomocí laseru je možné rovněž nanášení energie širokoplošněji, například UV - lampou (zvláště komerčně přístupné lampy „Excimer“ s různými vlnovými délkami UV). Přitom je zvláště výhodné přikrýt tiskařskou desku před jejím ozářením maskou, takže účinek lampy může připadnout pouze na určitou oblast povrchu 14 tiskařské formy 10.

Pomocí obou způsobů je možné odpovídajícím způsobem dosáhnout toho, že na hydrofobní povrch 14 tiskařské formy 10 je prostřednictvím lokálního fotograficky indexovaného procesu reakce v částečných oblastech vytvořen změněný, jiný chemický stav, který je hydrofilní.

Na obr. 2 je schematicky a zidealizovaně znázorněn strukturní vzorec tělesa křemíkového polovodiče na povrchu 24, přičemž v ideálním případě oddělující rovina 24 odděluje oblast pevného tělesa 26 od oblasti 28 mimo pevné těleso. Každý atom křemíku, který leží na povrchu 24, má jednu volnou valenci, která v případě terminace vodíkem povrchu křemíkového polovodiče monohydratuje, to znamená, že se nasytí atomem vodíku. Prostřednictvím fotoindukovaného procesu je stav povrchu v oblasti 30 dehydrovaný a přeměněný na jiný chemický stav, který je hydrofilní. Tento hydrofilní stav vyniká prostřednictvím mimo hraniční roviny 24 ležících atomových skupin, v předkládaném případě skupin OH. Kromě toho je též možné, že se v oblasti povrchu v jedné nebo více atomových vrstvách polovodiče 26 uloží atomy kyslíku, takže se v těchto oblastech ještě více zvýší vlastnosti hydrofilního smáčení. Takto upravený povrch tiskařské formy má tedy první chemické stavy, které jsou hydrofobní, a druhé chemické stavy, které jsou hydrofilní. Prostřednictvím této přilnavé reakce vzhledem k vodě lze tiskařskou formu používat k ofsetovému tisku.

Po tisku je na povrchu 28 polovodiče zachycená barva odstraněna běžnými způsoby ke smytí barvy, přičemž je zvláště snadné odstranit tuto tiskařskou barvu, neboť u způsobu navrženého podle vynálezu je na povrchu pouze mikroskopická drsnost a je vytvořen rozdíl mezi hydrofobním a hydrofilním povrchem na základě chemického složení, jakož i bezprostředně pod povrchem ležícími modifikovanými oblastmi. Jakmile je tiskařská barva odstraněna z povrchu tiskařské formy, může být tiskařská forma znovu uvedena do svého původního hydrofobního stavu, v němž se povrch podrobí takové úpravě, která ji znovu terminuje vodíkem, takže se znovu dosáhne původního stavu (I). Toto lze uskutečnit například tak, že se z povrchu odeberou oblasti

atomárního velkého uspořádání (málo monovrstev), jak to znázorňuje obr. 2 (II), a tak znovu vznikne čistá křemíková vrstva, kterou lze lehce nasytit atomy vodíku.

Přítom přicházejí v úvahu, jako jeden z chemicky použitelných způsobů, úprava povrchu roztokem chloridu amonného nebo fluorovodíku, přičemž pomocí tohoto způsobu se uskuteční odebrání nejvrchnější vrstvy a současně terminace povrchu vodíkem.

Způsob znázorněný na obr. 2 se vztahuje jen na křemíkový povrch, u něhož leží krystalická rovina (111) na povrchu pevného křemíkového tělesa. Samozřejmě je také možné, že je povrch krystalický, takže na povrchu existuje směs krystalických rovin. Tím mohou být zesíleny hydrofobní vlastnosti. Zvláště přitom mohou vznikat například (001) a jiné krystalické plochy na povrchu pevného křemíkového tělesa, takže mohou být dostatečně volné valence nasyceny dalšími atomy vodíku.

Vedle již popsaného mokrého chemického procesu k terminaci vodíkem přicházejí v úvahu veškeré další způsoby, které vyvolávají v podstatě úplnou terminaci vodíkem nebo alkylaci povrchu křemíkového polovodiče.

Až dosud popsaný způsob postupu podle vynálezu je zaměřen na to, že se určitý výchozí hydrofobní povrch lokálně hydrofiluje. Podle vynálezu je možné i opačný způsob postupu, při němž se určitý hydrofilní povrch prostřednictvím určitého fotoindukčního procesu stává v těchto oblastech hydrofobním. Aby se toho dosáhlo, vytvoří se nejprve hydrofilní povrch, což lze uskutečnit například tak, že tiskařská forma je upravena mokrou chemickou cestou s  $H_2O_2$ . Jinou možností je oxidace indukovaná laserem ve vlhké atmosféře.

Ozářením laserem za přítomnosti alkoholu (například  $CH_3OH$ ) se skupiny OH odstraní z povrchu. Přítom vznikají kromě

skupin SiH také hydrofobní skupiny SiCH<sub>3</sub> a skupiny SiOCH<sub>3</sub>. Tím je tiskařská forma na ozářených plochách hydrofobní vůči vodě a tím je vhodná k tiskařskému procesu.

Kromě popsaného křemíku jako polovodiče je použitelné i germanium nebo určitá slitina, která obsahuje germanium a křemík (SiGe), ale i SiC nebo SiCN.

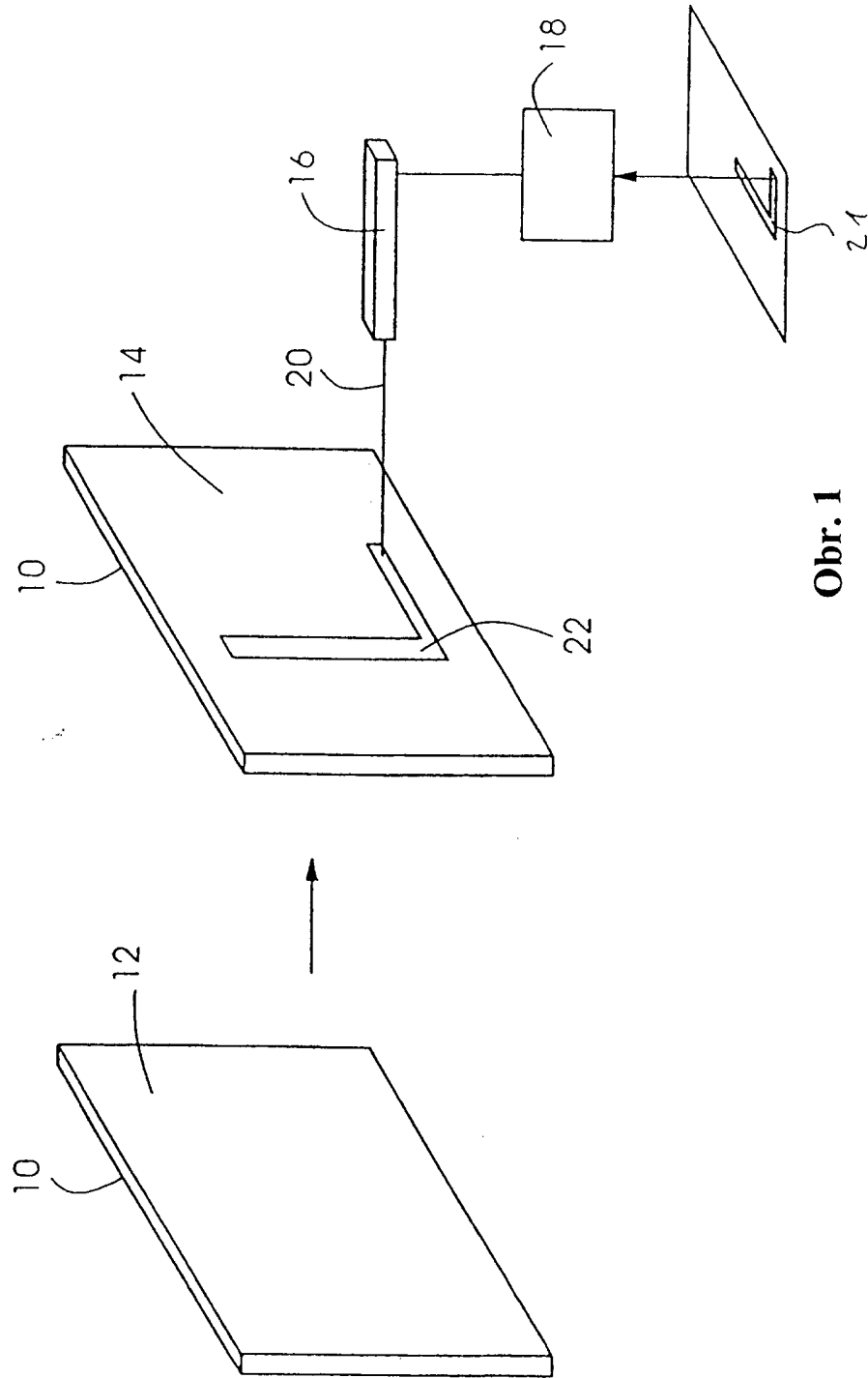
Navržený způsob se dá použít jak vevnitř tiskařského stroje, tak i mimo tiskařský stroj, takže je velkou výhodou mnohých oblastí použití ofsetového tisku, že tiskařská forma je znovu použitelná. Zvláště při využití způsobu uvnitř tiskařského stroje vzniká podstatná časová výhoda, neboť tiskařská forma se nemusí vymontovávat.

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

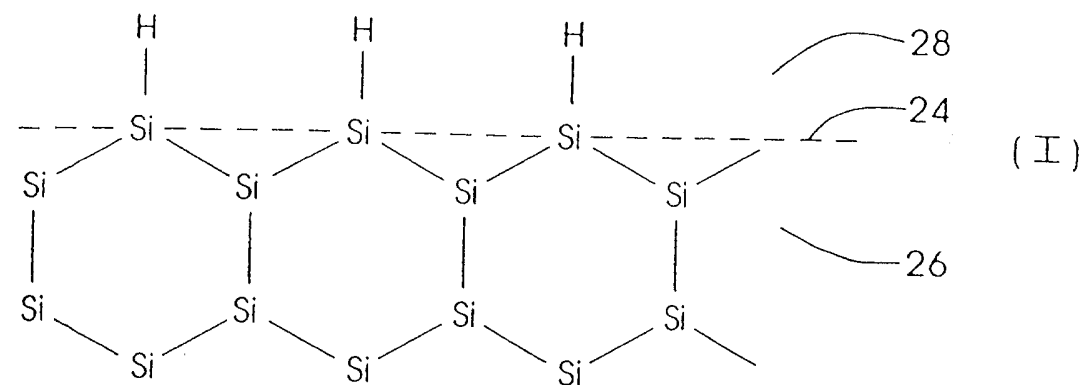
1. Způsob změny smáčecích vlastností tiskařské formy (10) s polovodičovým povrchem (12), v y z n a č u j í c í s e t í m , že povrch polovodiče je uveden do prvního chemického stavu s první smáčecí reakcí, částečné množství všech oblastí povrchu polovodiče je uvedeno do druhého chemického stavu s druhou smáčecí vlastností, přičemž tato druhá smáčecí vlastnost je odlišná od první smáčecí vlastnosti.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že tento druhý chemický stav nastane prostřednictvím změny chemických koncových skupin povrchu polovodiče a/nebo prostřednictvím změny chemických vlastností prvních atomových vrstev v oblasti povrchu polovodiče.
3. Způsob kteréhokoli z nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že první smáčecí vlastnost je hydrofilní a druhá smáčecí vlastnost je hydrofobní, anebo první smáčecí vlastnost je hydrofobní a druhá je hydrofilní.
4. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že první chemický stav je vytvořen prostřednictvím odbourání vrstvy na povrchu polovodiče v atomární dimenzi, přednostně roztokem fluorovodíku - HF anebo roztokem fluoridu amonného (AF).
5. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že druhý chemický stav je vytvořen prostřednictvím lokalizovaného chemického procesu v částečných oblastech povrchu polovodiče.
6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že proces se uskutečňuje prostřednictvím řízeného zdroje energie (16), který je řízený tak, že odpovídá

- obrazové informaci (12), která má být vytištěná, nebo jejímu negativu.
7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že řízeným zdrojem energie je laser (16), zejména pulzovaný laser, nebo běžný zdroje energie, jako např. UV - lampa.
  8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že laser má vlnovou délku 157 nm (Flourlaser VUV), nebo se jedná o Excimer - laser s UV - vlnovou délkou  $\leq 308$  nm, nebo laser pevné fáze, jako např. Nd:YAG' - laser s vlnovou délkou  $\leq 355$  nm.
  9. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 8, v y z n a č u - j í c í s e t í m , že povrchem polovodiče je amorfni polokrystalický nebo krystalický křemík, germanium nebo určitá slitina křemíku nebo germania, zejména SiGe, SiC SiCN.
  10. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 9, v y z n a č u - j í c í s e t í m , že druhý chemický stav se uskutečňuje lokálně ohraničenou změnou chemické struktury v oblasti povrchu s tloušťkou do 5nm.
  11. Tiskařská forma (10), zejména tiskařská deska nebo tiskařský válec s polovodičovým povrchem (14), která nese vzorek z hydrofilních a hydrofobních oblastí, v y z n a - č u j í c í s e t í m , že hydrofilní oblasti mají první chemický stav a hydrofobní oblasti druhý chemický stav, přičemž první chemický stav je odlišný od druhého chemického stavu.
  12. Tiskařská forma podle nároku 11, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hydrofobní oblasti odpovídají obrazové in- formaci (22), která se má tisknout, nebo jejímu negativu.

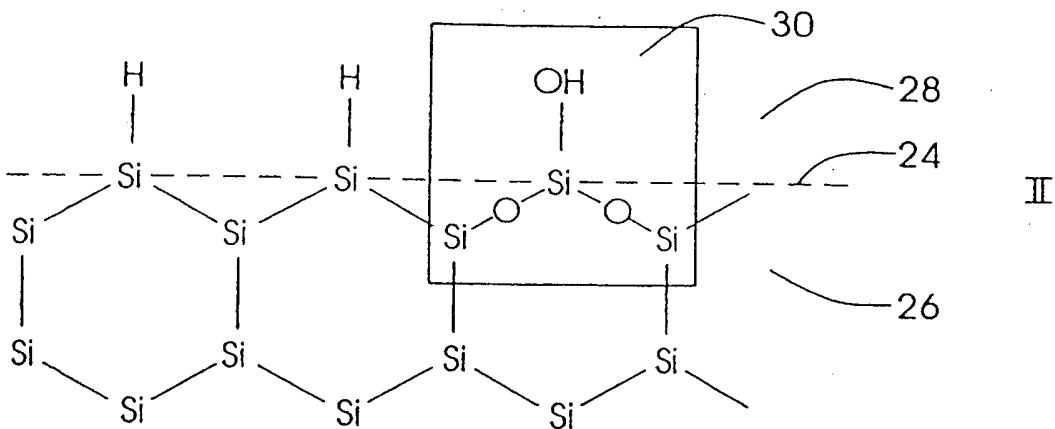
13. Tiskařská forma podle kteréhokoli z nároků 11 nebo 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že povrchem polovodiče je amorfni polokrystalický nebo krystalický křemík, germanium nebo například určitá slitina křemíku nebo germania (SiGe), zejména též SiC nebo SiCN.
14. Tiskařská forma podle kteréhokoli z nároků 11 až 13, , v y z n a č u j í c í s e t í m, že druhý chemický stav zasahuje od povrchu do polovodiče až do tloušťky maximálně 5nm.



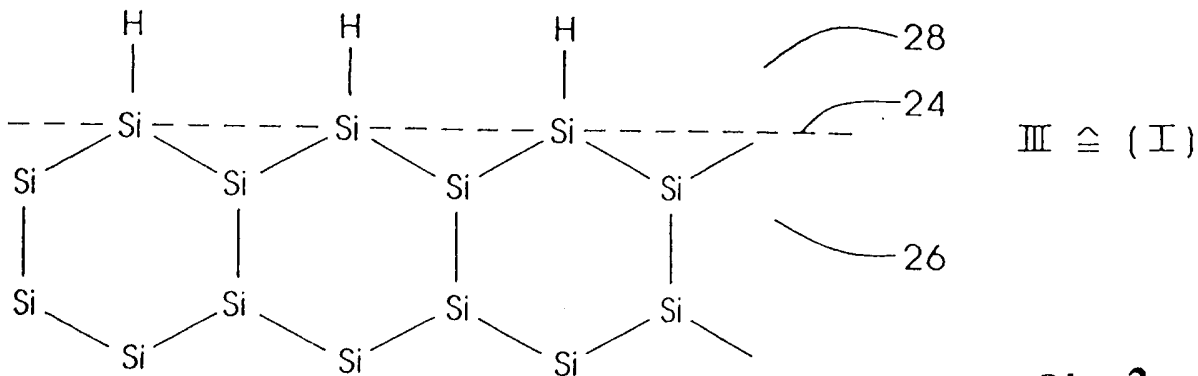
Obr. 1



ENERGIE



TERMINACE VODIKEM



Obr. 2