

科学院 化学研究所 编著
《非银盐成像体系》编写组



非银盐成像体系

(续编)

科学出版社

非银盐成像体系

(续编)

中国科学院 化学研究所 编著
《非银盐成像体系》编写组

科学出版社

1993

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

《非银盐成像体系》一书出版后,深受读者欢迎。本书是《非银盐成像体系》一书的续编,简要地介绍印刷用感光树脂、光粘合成像、重氮照像、热敏成像、光致荧光成像、金属图像法及 PD 成像等非银盐成像体系的成像原理及应用,书末附有 100 多条非银盐名词解释。

本书可作为感光科学与工程、信息科学与工程方面的科研人员、大专院校有关专业的教师、研究生及大学生、摄影爱好者、印刷厂及胶片厂技术人员的参考书。

非 银 盐 成 像 体 系

(续 编)

中国科学院 化学研究所 编著
《非银盐成像体系》编写组

责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1993 年 2 月第 一 版	开本: 787×1092 1/32
1993 年 2 月第一次印刷	印张: 10 1/8 插页: 1
印数: 1—550	字数: 229 000

ISBN 7-03-002495-8/O · 465

定价: 9.50 元

编 者 的 话

科学出版社于1983年出版了由中国科学院化学研究所部分同志编著的《非银盐成像体系》一书。由于当时条件的限制,一些比较重要的非银盐成像体系未被编入。近几年来,一些新体系迅速发展,为了较全面地介绍非银盐成像体系,我们续编了本书。由于非银盐成像体系非常之多,以致本书仍不能逐一地介绍所有的体系,希望读者谅解。

本书共分七章,书末附有114条非银盐名词解释。这些名词解释曾连载在《感光材料》上,在收入本书时,我们对其做了一些修改和补充。本书由石道钧同志组织编写并进行初审,任新民同志负责终审。徐国琤、栾京海二同志对名词解释的编排及打印做了大量工作。书中难免有不妥之处,敬请读者批评指正。

编者

1987年9月3日

目 录

第一章 印刷制版用感光性树脂	1
一、引言.....	1
二、凸版用感光性树脂.....	3
1. 金属腐蚀凸版用感光性树脂	4
2. 感光树脂凸版用感光性树脂	10
三、凹版用感光性树脂.....	23
四、平版用感光性树脂.....	32
1. 阴图 PS 版用感光性树脂	32
2. 阳图 PS 版用感光性树脂	50
3. 阴、阳图两用 PS 版感光性树脂	59
4. 无水胶印 PS 版	60
5. 水显影平版用感光组成物	62
6. 高感光度激光平版	62
五、丝网印刷版制版用感光性树脂.....	64
1. 重铬酸盐-天然或合成水溶性高分子(如 PVA)体系...	64
2. 重氮化合物-水溶性高分子体系	65
3. PVA (或明胶)-铁盐感光体系	65
4. 光聚合型感光高分子体系	66
5. 对吡啶乙烯基苯甲醛环缩 PVA 体系.....	67
参考文献.....	69
第二章 光粘合成像	74
一、引言.....	74
二、各种光粘合成像材料的成像方法及原理.....	74

1. 光热转印法	74
2. Woodruff 光粘合成像	77
3. 光剥离成像	80
4. 光热剥离成像	85
5. 剥离金属成像	90
6. 剥离转印成像	110
7. 剥离溶解及剥离抗蚀材料	111
8. 其它光粘合成像材料	113
三、应用	117
参考文献	118
第三章 重氮成像	120
一、引言	120
二、重氮成像原理	121
三、光敏重氮盐及其敏化	130
四、重氮偶合组分及其显影	141
五、微泡成像	145
参考文献	153
第四章 PD 成像	155
一、引言	155
二、光敏化合物	158
1. 苯基重氮磷酸盐	160
2. 苯基重氮硫化物	162
三、成像过程	164
1. 载体及光敏层	164
2. 潜影核的形成	165
3. 物理显影成像	169
四、应用	173
1. 光掩模	173

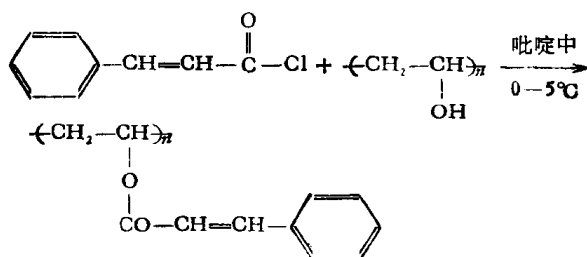
2. 缩微胶片	174
3. 光电镀	176
五、增感效应	176
六、铜显影	179
参考文献	181
第五章 热敏成像	182
一、引言	182
二、基本原理和一般特点	184
三、热敏成像法的分类及典型过程	187
1. 纯热成像法	188
2. 光热成像法	207
3. 电热成像法	210
4. 磁热成像法	212
四、热敏纸的制造过程及品质特性	213
1. 组成	213
2. 制造过程	215
3. 热敏纸的品质特性	215
五、现状和发展趋势	217
参考文献	222
第六章 光致荧光成像	224
一、引言	224
二、光致荧光成像的基本原理及其特点	225
三、有机化合物的荧光与其结构的关系	230
四、各种可能的荧光母体化合物	234
五、光致荧光成像材料的应用	244
参考文献	245
第七章 金属图像法	247
一、引言	247

二、光刻金属图像法	248
1. 定义	248
2. 成像步骤	248
3. 主要光致抗蚀剂(感光性树脂)的光化学反应	250
4. 光刻体系	256
三、同步光刻金属图像法	256
1. 定义	256
2. 成像步骤	257
3. 刻蚀体系的组分	257
4. 几种特殊体系的举例	259
四、几种新体系的开发	261
1. Nagata 法	261
2. Ni 和 Fe(III)氧化物图像法	268
3. Al 金属图像法	268
五、金属图像法的应用	269
参考文献	270
附录 非银盐名词解释	271

第一章 印刷制版用感光性树脂

一、引言

感光性树脂或称感光性高分子 (photopolymer), 是一种用途最广、实用价值较大的功能性高分子, 其应用历史最久、成效最为卓著的领域是在印刷方面。感光性树脂可以说是从照像制版印刷术发展起来的, 其历史可追溯到 1813 年法国人 Niépce 研究沥青光固化性, 以及 1832 年德国科学家 Suckow 发现重铬酸盐感光性的工作^[1-3]。当时成像制版都是利用天然高分子或树脂, 利用人工合成感光性高分子的代表性工作是美国 Kodak 公司 Minsk 等发明的聚乙烯醇肉桂酸酯(KPR)^[4]。在此之前, Allen 等^[5]也曾进行过研究。Minsk 等所用合成方法如下式所示:



这一发明在印刷工业和电子工业的发展过程中起了重要作用, 为近代光功能高分子写下了光辉的序篇。

今天, 感光性树脂与电子自动照排机相结合, 成为印刷领域实现冷型排版制版这一历史性技术变革的重要因素。它为

表 1.1 制版用感光性树脂用途分类、基本作用和主要设计要求

用途分类		基本作用	主要设计要求
金属腐蚀凸版用感光性树脂		成像抗蚀涂层在腐蚀过程中作为暂时保护性抗蚀剂	1. 在金属表面均一成膜并具有良好的附着力 2. 对金属蚀刻液具有良好的抗蚀性, 用后能脱膜 3. 感光度、分辨力高, 暗反应小, 贮存稳定性好
凹版用感光性树脂		同上	设计要求基本同上, 感光度越高越好, 显影液无毒、廉价
感光性树脂凸版用感光性树脂		形成文字、图线及网点浮雕, 本身是印刷版材, 印刷过程中永久性保留	1. 感光性树脂组成物可设计为液体固化型或固体溶出型 2. 感光性树脂组成物高度透明、均一, 高感光度, 低固化收缩率 3. 廉价、无毒、无公害, 可用水系显影液显影 4. 固化产物强度大, 硬度、弹性和挠曲性兼顾
平版用感光性树脂	即涂型平版	形成亲油抗水层或亲水憎油层, 印刷中永久性保留	1. 在基板上能形成均一、附着力强的固体涂层 2. 水系显影、感光度和分辨力适当 3. 便于除膜
	预涂型平版 (PS 版)	除无水干胶印用 PS 版之外, 基本作用同即涂型此外, 感光层是预先涂在基板上并长期保存	1. 涂布、成膜均一, 附着力好 2. 可用水系溶剂显影, 但图像具有耐水及耐油墨溶剂性能, 吸墨、传墨的性能好 3. 高感光度、高分辨力, 作成 PS 版后贮存稳定性好 4. 曝光前后颜色变化明显, 易观察并便于彩印工艺中晒版作业
丝印制版用感光性树脂		形成漏印过程中漏过和阻止漏过印料的图像膜层, 保留于印刷过程	1. 直接制版用感光胶要求: 高感光度、高分辨力单液型, 易于刮涂, 有较高的固含量, 树脂与网结合力强, 水系显影, 固化膜层强度高、韧性高、耐印力强 2. PS 丝印感光膜应另具优异的贮存稳定性

实现印刷制版的高速自动化、无铅毒、低公害、轻体力、高印数作业创造了良好的条件。无论是凸版、金属腐蚀凸版、凹版、平版还是丝印制版, 都日益广泛地使用感光性树脂^[6,7]。

感光性树脂在印刷领域的应用并不仅限于制版, 近来光

硬化油墨的应用越来越广，发展甚为迅速。其中平印用和丝印用光硬化油墨的发展最为引人注目。平印光硬化油墨适于印刷纸张、塑料膜(板)、金属箔、纤维板等。丝印光硬化油墨所涉及的承印物更多，纸张、各种板材、玻璃、陶瓷等均能印刷。特别是在电子工业用印制电路板的制作方面，丝印光硬化油墨发挥了极其重要的作用^[6]。阻焊油墨、抗蚀油墨、耐电镀油墨、字符等标记油墨都向光硬化方向发展。另外，感光性树脂也可应用于印刷品的表面上光及保护^[8]。

本章拟重点介绍印刷版材用感光性树脂。它的用途分类、基本作用和主要设计要求大致列于表 1.1^[6,7]。

二、凸版用感光性树脂

从1445年由德国人 Gutenberg^[9] 将中国发明的活字印刷术发展为铸造铅活字之后，热排体系的铅凸版一直沿用了500多年，至今在我国和许多国家仍为主要印刷版材。但是，铅版作业属于重体力、高温、低效率的作业，耐印力和分辨力也较低，且易引起严重的铅中毒。针对上述问题，曾经开发了金属腐蚀凸版，它有效地提高了分辨力，但是与此同时，又带来了硝酸等腐蚀液的环境污染和耗费大量铜、锌、镁的问题。20世纪60年代以来，随着感光性树脂的研究及推广应用，感光性树脂凸版问世，加上电子自动照排技术的出现和逐渐实用化，发生了所谓冷排体系(CTS)代替传统浇铸铅版的热排体系(HTS)的历史性变革^[10]。冷排的优点是：印刷快速、自动，版材轻便、无毒、无公害、印数大、分辨力高，适于高速轮转印刷。所以感光性树脂凸版在报纸、书刊等印刷方面很快发展起来，代替了部分铅版。感光性树脂弹性软版，逐渐取代了橡

皮凸版,完成着一般凸版所不能完成的印刷任务。

1. 金属腐蚀凸版用感光性树脂

金属腐蚀凸版的制版原理及工艺如图 1.1 所示。可以看出,这是一种利用光致抗蚀剂在金属表面形成抗蚀图像进而腐蚀金属获得凸版的技术。锌、铜和镁是最常用的金属材质。

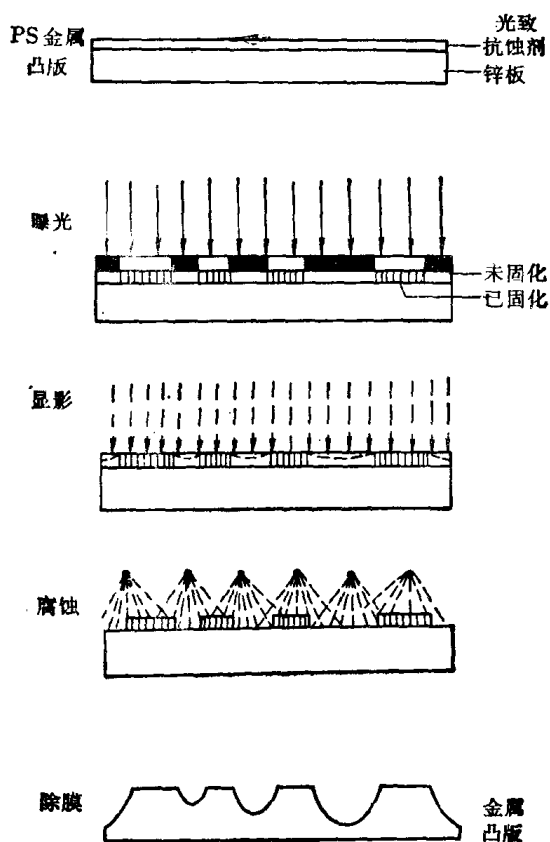


图 1.1 金属腐蚀凸版的制版原理及工艺过程

其制版过程是:

▲ 选用质地致密细腻、表面平整光滑、厚度在 2—3 mm 的金属板材,对其进行表面抛光、清洗处理。

▲ 在表面上涂布感光性树脂溶液,蒸发干燥除去溶剂,得到大约 2—5 μm 的固体抗蚀涂层。

▲ 加盖阴图软片,在曝光装置中真空密着曝光,进而在显影槽中用适当显影液显影。

▲ 坚膜处理(如后烘烤或后曝光等)。

▲ 在蚀刻液中进行深度蚀刻,得到像一般凸版一样深度(0.4—0.7 mm)的腐蚀金属凸版,除去(或保留)感光固化的树脂膜层进行印刷。

在上述工序中,蚀刻液可以是硝酸、浓三氯化铁、氯化铜氨水溶液,它们的腐蚀性均很强,因而要求感光性树脂具有极强的抗酸或抗碱性,并且在整个过程中表现出与金属基材间优良的附着力。显然,这和半导体加工用抗蚀剂的要求、作用是类似的。

(1) 重铬酸盐感光体系

重铬酸盐可以和鱼胶、骨胶、蛋白、明胶、阿拉伯树胶等

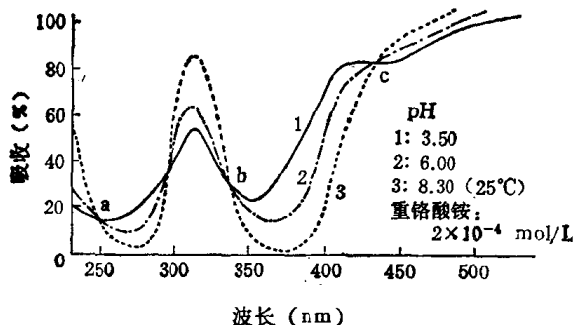
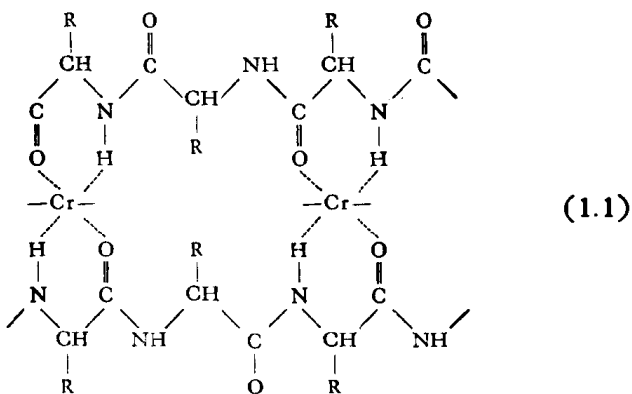


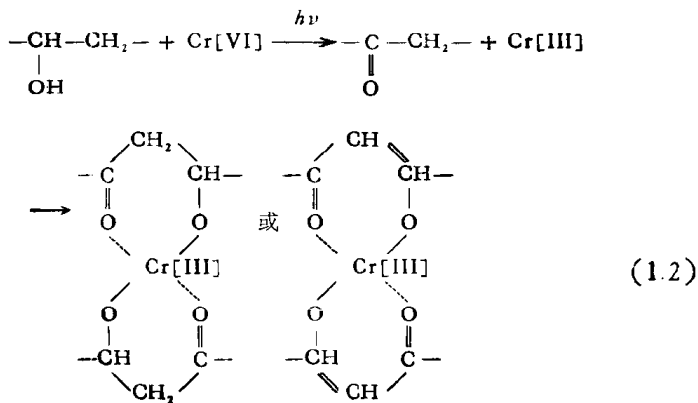
图 1.2 重铬酸铵水溶液在不同 pH 值下的紫外吸收光谱

含酰胺结构的天然高分子发生交联固化反应。固化机理如式(1.1)所示:



3 价铬离子是由重铬酸盐中 6 价铬经由光氧化还原反应而产生的。

重铬酸盐和聚乙烯醇(PVA)的光交联硬化反应在印刷制版方面得到更广泛的应用。金属腐蚀凸版、凹版、平凹版、丝印版都曾用到这一体系。一般认为交联固化机理如式(1.2)所示^[2]:



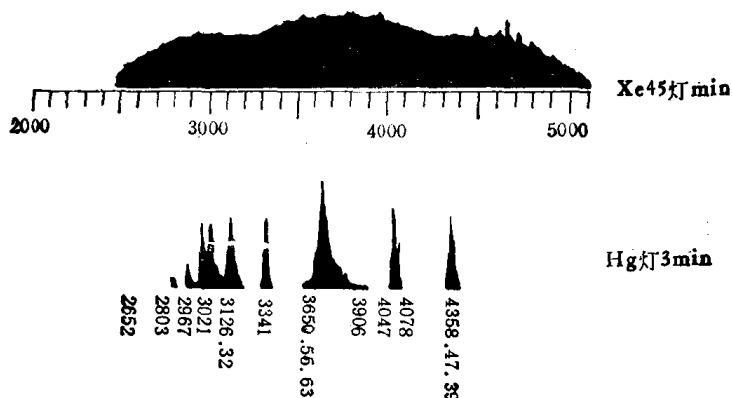


图 1.3 PVA-重铬酸铵的光谱感光度(波长以 $\text{\AA}$ 为单位)

在各种重铬酸盐和铬酸盐的比较中，重铬酸铵的相对感光度最高。PVA-重铬酸铵的紫外吸收光谱因 pH 值不同而略有区别，酸性条件下，近紫外区 350 nm 以后吸收增强(图 1.2)，其光谱感光度如图 1.3 所示。由于 250—510 nm 都具有感光性，所以不少光源可以选用^[1]。

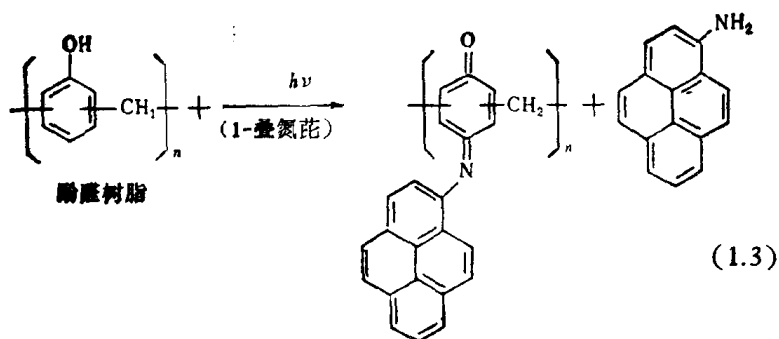
PVA-重铬酸铵系感光性树脂作为金属腐蚀凸版以及凹版使用的抗蚀剂，其优点是廉价易得，与金属附着力好，水显影和抗硝酸能力强，但是感光组成物贮存和使用寿命短，有严重的铬中毒问题，因此，一些国家逐渐停止使用。

(2) 非重铬酸盐体系

用聚乙烯醇肉桂酸酯代替上述体系，避免了铬中毒，并有效地解决了贮存稳定性的问题，从而能做成 PS 金属腐蚀凸版，但是显影液必须用三氯乙烯、丁酮等有机溶剂，这就限制了它的推广使用。

角田隆弘等^[12]与日本王子造纸公司合作开发的酚醛树

脂-叠氮苊体系,既有较好的抗蚀性和贮存稳定性,又可用稀碱水显影,成为引人注目的PS金属腐蚀凸版用抗蚀剂,现已商品化。其光不溶化机理如式(1.3)所示:



日本小西六公司星野昭一郎^[13]发明的光发色交联型 PS金属腐蚀凸版用感光性组合物,曾经商品化,近来中止生产.但是这种设计思想摆脱了一般用双键、重氮基和叠氮基等传统交联固化模式.合成过程及交联机理如式(1.4)和(1.5)所示:

