

非银盐感光材料

——在印刷、照相、医疗中的应用

曹维孝 洪啸吟 编
程康英 邓莉莉

化学工业出版社

0745/16

非银盐感光材料

——在印刷、照相、医疗中的应用

曹维孝 洪啸吟 编
程康英 邓莉莉

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

非银盐感光材料/曹维孝等编. — 北京: 化学工业出版社, 1994.9

ISBN 7-5025-1372-8

I. 非银盐感光材料 II. 曹维孝等 III. 非银盐、感光材料 IV. TQ577.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 07334 号

非银盐感光材料

——在印刷、照相、医疗中的应用

曹维孝 洪啸吟 编
程康英 邓莉莉

责任编辑: 侯銮荣

封面设计: 李德懿

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号)

北京市百善印刷厂印刷

北京市百善印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本 850×1168 1/32 印张 4 1/4 字数 122 千字
1994 年 9 月第 1 版 1994 年 9 月北京第 1 次印刷

印数: 1-2000

ISBN 7-5025-1372-8/TQ·756

定价: 5.80 元

内 容 提 要

本书简单介绍了非银盐感光材料的发展历史及其分类；光化学的基本概念和定理；光聚合反应体系及其光固化涂料等方面的应用及印刷用感光材料和光刻胶；非银盐感光材料在照相、医疗中的应用。

本书内容简明扼要，深入浅出。适于从事感光材料生产和研究的科技人员、研究人员阅读，也可作为大学生及研究生的教学参考书。

目 录

第一章 非银盐感光材料概述	1
1.1 非银盐感光材料的发展和应用	1
1.2 非银盐感光材料的分类	4
1.2.1 根据图像种类分类	4
1.2.2 根据成像机理分类	5
1.2.3 根据感光物质分类	6
第二章 光化学基础	7
2.1 光化学基本定律	7
2.1.1 Crothius - Draper 定律	7
2.1.2 Stark - Einstein 定律	7
2.1.3 Beer - Lambert 定律	7
2.2 电子跃迁	8
2.2.1 分子轨道和电子跃迁	8
2.2.2 跃迁能量	10
2.2.3 电子吸收光谱	11
✓ 2.2.4 跃迁规则	13
2.3 激发态分子性质	14
2.3.1 激发态分子的物理性质	14
2.3.2 激发态分子的化学性质	16
2.4 激发态的衰减	17
2.4.1 激发态的荧光衰减	17
2.4.2 激发态的磷光衰减	22
2.5 激发态的淬灭	27
2.5.1 激基缔合物 (Excimer)	28
2.5.2 激基复合物 (Exciplex)	29

2.5.3 Stern - Volmer 方程	31
2.6 激发态分子的能量转移	33
2.6.1 辐射能量转移	33
2.6.2 无辐射能量转移	33
第三章 光聚合反应体系及其应用	46
3.1 概述	46
3.1.1 广义的光聚合反应的类型	46
3.1.2 光引发聚合体系的特点	47
3.2 游离基光聚合引发体系	49
3.2.1 PI_1 型游离基引发剂	49
3.2.2 PI_2 型游离基引发剂	52
3.2.3 PI_1 和 PI_2 的混合体系	54
3.3 游离基光聚合型的单体 —— 树脂体系	54
3.3.1 不饱和聚酯	54
3.3.2 丙烯酸酯类树脂	55
3.4 硫醇 - 多烯光敏聚合体系	58
3.5 阳离子光敏聚合体系	59
3.5.1 硫鎓盐和磺鎓盐的光敏引发作用	60
3.5.2 增加光敏引发效率的途径	61
3.5.3 阳离子光敏聚合的单体	63
3.6 杂种光固化体系	64
3.7 光聚合体系的应用	64
3.7.1 涂料	64
3.7.2 光敏油墨	69
3.7.3 光固化牙科材料	71
3.7.4 光敏胶粘剂	72
3.7.5 感光树脂版	73
第四章 印刷感光材料	75
4.1 概述	75
4.2 重铬酸盐体系	76

4.2.1 重铬酸盐的感光机理	77
4.2.2 重铬酸盐感光胶的组成	78
4.2.3 影响重铬酸盐体系感光度的因素	79
4.2.4 暗反应	79
4.3 重氮和叠氮树脂	80
4.3.1 重氮树脂	80
4.3.2 叠氮树脂	82
4.4 电子成像体系	84
4.4.1 概述	84
4.4.2 光敏半导体	84
4.4.3 光敏半导体的成像机理	87
4.4.4 静电复印	88
4.4.5 其他电子成像体系	88
第五章 光刻胶	92
5.1 光刻工艺与光刻胶	92
5.2 紫外光光刻胶的主要类型及感光机理	94
5.2.1 肉桂酸酯型的光刻胶	95
5.2.2 双叠氮 - 环化橡胶系光刻胶	97
5.2.3 正性光刻胶与深紫外光刻胶	100
5.3 光刻胶的光敏性	102
5.3.1 感度与分光感度	102
5.3.2 增加光刻胶光敏性的途径	103
5.3.3 增感与增感剂	104
5.3.4 光敏基团 (发色基团) 的改性	106
5.4 高分辨光刻工艺与电子束光刻胶	108
5.4.1 分辨率及其影响因素和高分辨率光刻技术	108
5.4.2 电子束光刻胶	110
第六章 非银盐成像体系	118
6.1 重氮成像材料	118
6.1.1 染料影像材料	118

6.1.2 微泡影像材料	120
6.2 自由基成像体系	122
6.2.1 成色型	122
6.2.2 漂白型	127
6.3 光致变色成像材料	128
6.3.1 无机光致变色材料	129
6.3.2 有机光致变色材料	130

第一章 非银盐感光材料概述

1.1 非银盐感光材料的发展和应用

感光材料是以那些见光能发生物理或化学变化的物质为主体的,通过与其他物质不同组合,并经某种加工而适合于一定用途的材料,主要用于照相、印刷、光刻、缩微、复制及成膜材料等。

通常可将感光材料分为:银盐和非银盐两大体系。银盐感光材料是以卤化银为主要感光物质,其感光灵敏度高,是主要的照相材料,用于制备照相胶卷、电影胶卷、印刷制版用的各种感光片、X光胶片等。非银盐感光材料是那些不用卤化银而用其他感光物质的感光材料。如光刻胶、重氮树脂等。

在18世纪末至19世纪初,人们已发现了某些物质在光照下会发生颜色或状态变化。氯化银的颜色会由浅变深;沥青会从液态转变为固态等。进而人们开始尝试借助这些感光物质用光去记录图像,将风景与人物永久留下来,这种成像方法在19世纪初的欧洲盛行,称之为照相术。

1777年瑞典人谢勒(Scheele)将太阳光谱照射在涂有氯化银的纸板上,并观察到紫色光较其他色光更容易使氯化银感光变黑。1800年,英国人韦奇伍德(Wedgwood)和达维(Davy),利用硝酸银的感光性得到了影像。尽管这些照相方法都不十分成功,但却揭开了人类寻找和利用感光材料的序幕。

1826年,法国化学家涅普斯(J.N.Niepcé)利用沥青的光固化特性,将天然沥青涂在石板上,经光学镜头长时间曝光后,用松节油除去未固化的沥青,留下感光固化的沥青,从而得到了第一张永久性的影像。1839年,法国人达盖尔(J.M.Daguerre)发明了利用碘化银,经显影与定影处理后得到永久性影像的照相法。

数年后，在沥青经曝光固化的基础上，尼普斯发现了沥青固化膜具有抗酸耐蚀性，并将沥青照相术应用到印刷业的制版过程中，从而发明了照相制版术。其方法是將沥青涂在供印刷用的铜板上，按上述沥青照相术制作出图像之后，将铜板浸于能溶解铜的酸液中（主要是氯化铁溶液），成功地制出了凹凸图像——凸版。

随着科学技术的发展，越来越多的感光物质被人们所发现。1832年，德国人舒柯（G.Suckow）发现重铬酸盐在明胶等有机物中具有感光性；7年后的1839年，英国人庞顿（S.M.Ponton）首先将重铬酸盐用于照相研究；到了1850年，英国人塔尔博特（F.Talbot）将重铬酸盐与明胶混合后涂在钢板上制作照相凹版获得了成功。由于重铬酸盐的感光度比沥青高得多。所以，在后来的几年中，重铬酸盐被陆续应用到平版与凸版的制版过程中，使照相制版术得到了迅速的发展和广泛的应用。此外，利用铁盐的感光性质的铁印相技术曾广泛应用于工程图纸的复制。

后来，随着有机化学和高分子科学的迅速发展，涌现了大量的有机感光材料和高分子感光材料。

19世纪中叶，德国人格里斯（J.P.Griess）合成出芳香族重氮化合物，并发现重氮化合物不但遇热不稳定，而且对光照也不稳定。到了1884年，德国人韦斯特（West）首先利用重氮化合物的感光性显示出影像。6年后的1890年，德国格林（Green）和格罗斯（Gross）等人将重氮化的混合物制成感光材料。取得了第一个重氮感光材料的专利。不久，德国的卡勒（Kalle）公司推出了重氮印相纸，从而使重氮感光材料商品化。由于重氮照相的成本低廉，操作简单，并且曝光后只需简单地用氨气熏蒸即可显影，显影后也无需定影，还能够直接制作阴图或阳图拷贝，因而在复制领域中很快地投入实用，并逐渐代替了铁印相技术。

人们继重氮化合物之后又发现了有机卤化物对紫外光敏感。1921年，美国人毕勃（M.C.Beeb）等人将碘仿（三碘甲烷）与芳香胺混合在一起，用紫外光照射得到染料像。由于在这个感光过程中，发生了自由基链式反应，所以称它为自由基成像体系。1958年，美国人斯

普拉格 (R.H.Sprague) 等人利用四溴化碳与二苯胺的混合物作为感光材料, 得到了深蓝色的染料影像, 使自由基成像材料实用化并应用于彩色照相与彩色打样。

自从 1942 年发明了电路的印刷线路板方法之后, 重铬酸盐感光材料还作为光敏抗蚀剂用于制造印刷线路板。第二次世界大战后, 电子工业迅速发展起来, 光刻法是当时电子工业所采用的制造印刷线路板的重要技术手段, 但由于重铬酸盐感光材料存在着暗反应, 感光性能受温度和湿度的影响很大, 分辨率也较低, 远远不能满足日益发展的电子工业的需要, 人们迫切希望能够找到一种新型的感光材料来代替重铬酸盐。在这种需求的刺激下, 1959 年美国柯达公司的明斯克 (L.M.Minsk) 等人发现了以聚乙烯醇肉桂酸酯为代表的高分子感光材料并用于制造印刷线路板。这些高分子感光材料转而应用于印刷制版中, 典型的例子是感光树脂凸版。由于高分子材料有很多优点, 且发展很快, 因此它在非银盐感光材料中的地位也越来越重要。

随着物理学的发展, 人们对于物质电的特性有了进一步的了解, 发现有的物质在通常情况下是绝缘体, 但在光照的情况下, 导电率升高, 从绝缘体变成导体, 人们把这类物质称为光导体。早在 1938 年, 美国人卡尔森 (C.F.Carlson) 就利用无机光导体, 在暗处通过摩擦使其带上静电, 然后曝光使其见光部分的电荷消失, 得到静电潜像, 再用有色带电墨粉显影就得到了可见影像。人们把这种静电照相方法叫做干式照相 (Xerography)。尽管当时由于还有不少技术问题没有解决, 干式照相没有投入实际应用, 但干式照像的成功突破了原来感光材料限于见光发生化学变化的物质范围, 开辟了物理变化感光材料的新领域, 为静电成像体系奠定了基础。到了 50 年代, 这种技术在复印技术中得到了实际应用, 随后又应用于激光印刷技术、静电制版技术和直接制版技术中。由于静电成像体系的感光度很高, 并且操作简单, 易于实现自动化, 从而受到人们的极大重视, 得到了迅速的发展和广泛的应用。目前, 光导体感光材料已成为非银盐感光材料的发展趋势, 并成为银盐感光材料最强有力的竞争对象。

近 30 年来, 随着科学技术的高度发展, 不但不断涌现出新型的

感光材料（如光敏变色感光材料，热敏变色感光材料等），而且已有的感光材料也不断增加新的品种，并在成像性能与成像质量方面有了很大的改进，例如，微泡感光成像体系就是在重氮成像体系的基础上发展起来的。在应用方面，与银盐感光材料应用于电子工业作光致抗蚀剂，已经成为生产集成电路及大规模集成电路所不可缺少的技术。在印刷工业中，大量应用于制版，还在明室拷贝、静电照相、自动照排、盲文印刷等方面得到应用，并有逐渐取代银盐感光材料的趋势。在其他领域，如复印、缩微照相、电子工业、遥感、全息照相等领域，非银盐感光材料也得到广泛的应用。例如，在缩微照相中，重氮缩微胶片正在取代银盐缩微胶片；在复印技术中，光导体感光材料基本取代了银盐复印材料。

随着非银盐感光材料的成像机理的深入研究，实践经验与科学技术的进一步发展，对各种感光成像体系的感光反应理论的了解日趋深入，非银盐感光材料必将得到进一步的飞跃发展。

1.2 非银盐感光材料的分类

非银盐感光材料经过一百余年的发展，其类型与品种繁多，成像过程与感光机理也各不相同。因此，分类方法也多种多样，这里介绍几种基本的分类方法。

1.2.1 根据图像种类分类

非银盐感光材料经曝光及处理后，就可得到可见的图像，除了可得到通过密度深浅变化所构成的影像外，还可以得到通过物体表面高低变化，即与凸版或凹版类似的图像。因此，根据非银盐感光材料经曝光显影后所形成的图像的种类，可将其分为影像型与浮雕型两种。

影像型非银盐感光材料所形成的图像是通过密度深浅变化而显示出来的，影像的密度变化与被记录体的密度变化一致的，称为阳图型感光材料，反之则称为阴图型感光材料。例如，多卤烷烃与芳香族胺的混合物经曝光显影后，能够得到密度变化的染料像，所以，自由基成像体系属于影像型非银盐感光材料。

利用物体表面凹凸变化所构成的图像称为浮雕像，浮雕像的高度

与被记录体的密度变化相一致的，称为阳图型感光材料，反之则称为阴图型感光材料。例如，许多感光性高分子材料经曝光显影后，得到了表面凹凸变化的浮雕像，所以感光性高分子大部属于浮雕型非银盐感光材料。

1.2.2 根据成像机理分类

非银盐感光材料是通过感光物质见光发生化学变化或物理变化而感光成像的，因此，可以根据感光材料的成像机理，将其分为光化学型与光物理型两大类。

在成像过程中发生光化学变化的称为光化学型感光材料。在非银盐感光材料中，大多数成像体系属于此类。光化学型感光材料又可以分为7种类型。

(1) 无机盐成像体系 无机盐成像体系是利用无机盐见光发生化学变化而形成图像的材料体系。例如，铁盐化合物、非银卤化物、重铬酸盐等。

(2) 光分解成像体系 光分解成像体系是利用感光物质见光发生分解而形成稳定图像的材料体系。例如，重氮盐、重氮磷酸盐、叠氮化合物等。

(3) 光敏变色成像体系 光敏变色成像体系是利用某些无机化合物或有机化合物在受到光照时变色形成影像的材料体系。例如，无机光敏变色化合物、光敏变色聚合物等。

(4) 有机成色和漂白成像体系 有机成色和漂白成像体系是由于生成有色化合物或者消除原来有色化合物的颜色而成像的材料体系。例如，利用有机卤化物与芳香族胺感光生成染料影像的自由基有机成色化合物；亚甲基蓝会被还原剂光致还原成无色化合物；单菁会被氧化剂光致氧化成无色化合物等。

(5) 光交联成像体系 光交联成像体系是通过带有感光基团的高分子的化合物相互光致交联而形成光交联浮雕像的成像体系。例如聚乙烯醇肉桂酸酯、聚乙酸乙烯对叠氮苯甲酸酯等。

(6) 光降解成像体系 光降解成像体系是高分子化合物经光照后主链断裂从而使其溶解性发生变化而形成光降解浮雕像的材料体

系。例如，聚甲基乙烯基酮、聚砜等。

(7) 光聚合成像体系 光聚合成像体系是单体直接吸收光形成自由基而引发聚合或通过光聚合引发剂引发单体聚合而形成光聚合浮雕像的材料体系。例如，季戊四醇丙烯酸酯 - 安息香醚光聚合体系等。

在成像过程中发生光物理变化的非银盐感光材料称为光物理型感光材料。典型的光物理型感光材料是电子成像体系。电子成像体系是利用光导体在光的作用下其导电率发生改变的性质形成影像的材料体系，例如氧化锌、聚乙烯吡唑等。

1.2.3 根据感光物质分类

根据感光物质种类，可将感光材料分成3类，即无机物、有机物及高分子化合物。

非银盐无机感光材料主要包括无机物产生光化学变化的物质（如铁盐体系、物理显影体系、硫素玻璃体系等）、感光性无机物与高分子化合物结合产生光化学变化的物质（如重铬酸盐体系）以及无机物产生光物理变化的物质（如氧化锌、硒等无机光导体）。

非银盐有机感光材料主要包括感光性有机化合物与高分子化合物结合产生光化学变化的物质（如重氮体系、叠氮体系等），有机物产生光致变色的物质（如自由基体系等）以及有机物产生光物理变化的物质（如有机光导体等）。

高分子感光材料或感光树脂主要包括带感光基的高分子物质（如聚乙烯醇肉桂酸酯、带重氮基或叠氮基的高分子等）。

第二章 光化学基础

无论是银盐还是非银盐感光材料，其在光照下的变化，均是分子吸收光子能量进入激发态，继而分子的物理和化学性质发生一系列改变并发生热化学难于或不能发生的反应。本章简要叙述物质分子在光作用下的激发以及激发态分子的性质和反应。

2.1 光化学基本定律

2.1.1 Crothius - Draper 定律

“只有被分子吸收的光才起光化学反应”此定律告诫人们，进行光化学反应时，一定要注意光源波长与光反应物质吸收的匹配。若用的光不被物质所吸收，是不会引起光反应的。

2.1.2 Stark - Einstein 定律

“一个分子只吸收一个光子”或者说“分子的激发和随后的光反应是吸收一个光子的结果”。此定律意是分子吸收光子是量子化的，只吸收一个光子而不吸收半个或 $1/3$ 个光子的能量。Stark - Einstein 定律使激发态的研究变得简单，是光化学定量研究的基础。此定律在一般情况下是正确的，但近来发现某些物质在激光束强光照射下可以吸收2个或2个以上光子的能量。

2.1.3 Beer - Lambert 定律

Lambert 发现单色光的吸收与吸光物质的厚度呈负指数关系：

$$I = I_0 e^{-ax} \quad (2-1)$$

式中 I_0 、 I —— 入射光强和透射光强；

x —— 吸光物质厚度；

a —— 物质的特性常数。

Beer 的进一步研究表明，在溶液中，常数 a 和吸光物质的浓度成正比，并将上式表示为：

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl} \quad (2-2)$$

$$\text{或 } \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cl \quad (2-3)$$

式中 c —— 吸光溶液的摩尔浓度；

l —— 液层厚度，cm；

ϵ —— 吸光物质的摩尔消光系数， $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ (或 $M^2 \cdot mol^{-1}$)，
($1M^2 \cdot mol^{-1} = 10M^{-1} \cdot cm^{-1}$)。

$\lg I_0/I$ 称吸光度 (Absorbance) 用 A 表示或光密度 (Optic Density) 用 OD 表示。Beer-Lambert 定律对单色光是严格适用的，是今天分光光度计的基础。

2.2 电子跃迁

2.2.1 分子轨道和电子跃迁

分子轨道由原子轨道线性组合而成。双原子分子有两个分子轨道，能量比组成它的原子轨道低的称成键轨道，高的称反键轨道。根据量子化学原理，轨道是电子波函数的描述。两个相等的原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 的相互作用给出两个分子轨道：

$$\psi_1 = \phi_A + \phi_B$$

$$\psi_2 = \phi_A - \phi_B$$

ψ_1 是成键轨道， ψ_2 是反键轨道，如图 2-1 所示。

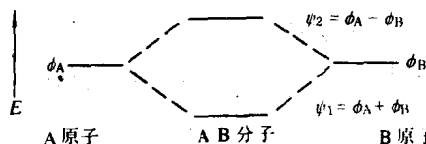


图 2-1 两个相等原子轨道组成分子轨道的能量示意图

一般情况下，分子处于基态，成键的分子轨道占有两个电子，反键的分子轨道由于能量高而不占有电子。当分子受光激发，成键轨道上的一个电子跳到反键轨道上，称电子跃迁 (Electron Transition) 并使分子进入激发态。

通常,有机分子由 σ 键和 π 键组成,在形成 σ 键和 π 键的同时也形成了 σ 反键和 π 反键(分别表示为 σ^* 和 π^*),此外还有未成键的 n 轨道。图 2-2 定性地表示这些轨道的能量和它们间可能发生的跃迁。 n 轨道的能量比成键轨道的能量高,比反键轨道的能量低。在可能存在的 5 种跃迁中, $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量较低,落在一般光源辐射的能量范围之内,是有机光化学主要研究对象; $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$ 和 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,能量都较高,是一般光源所不能激发的,从而很少研究。

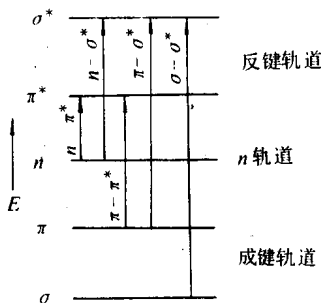
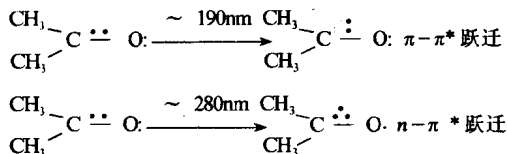


图 2-2 有机分子的轨道能量及其跃迁

$n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁以丙酮分子激发为例,示意如下:



氧原子上两点表示 n 轨道电子,碳氧键间的两点表示 π 轨道电子。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量较高,需吸收约 190nm 的光。 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量较低,吸收约 280nm 的光。

电子跃迁是分子吸收光子能量而激发的结果,光子运动这么快,分子来得及吸收并完成跃迁吗?为解决这一问题,可简要地作如下的计算:

分子大小约 1nm, 光速为 $3 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} = 3 \times 10^{17} \text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。今一束蓝光(波长 400nm, 可视为蓝光子的尺寸)照射某分子并被吸收,可算出蓝光光子通过空间某点所需的时间 t_1 :

$$t_1 = \frac{400\text{nm}}{3 \times 10^{17} \text{nm} \cdot \text{s}^{-1}} = 10^{-15} \text{s}$$

通过 1nm 大小分子的时间 t_2 :