

成像过程的机理和应用

[英] K. I. 雅各布森 著
R. E. 雅各布森

石俊英 等译

裘朱熙 校

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是由库尔特·I·雅各布森和拉尔夫·E·雅各布森编著英国焦点出版公司出版的《成像体系——成熟的和新的光敏过程的机理和应用》(Imaging Systems—Mechanisms and Applications of Established and New photosensitive Processes)一书译出,译本书名简作《成像过程的机理和应用》。全书共十二章,叙述了各种成像过程的基本原理。在卤化银系统中,包括了常规的黑白、彩色成像,扩散转移成像和以非常规显影为基础的成像过程。书中着重介绍了非银盐系统,如无机、热敏、光致变色、重氮盐、聚合、有机成色和电摄影系统的成像过程,同时对各种摄影材料也作了全面介绍。可供从事感光材料的生产,科研人员和大专院校师生参考。

参加本书翻译的人员有:石俊英、史念慈、姚祖光、黄颂羽、徐秀珍等。

Kurt I. Jacobson Ralph E. Jacobson

IMAGING SYSTEMS

Mechanisms and Applications of Established and
New Photosensitive Processes

The Focal Press London and New York First edition 1976

成像过程的机理和应用

石俊英 等译

裘朱熙 校

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

大兴诸营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 850×1168¹/₃₂ 印张 9³/₈ 字数 246 千字 印数 1—3,410

1983年4月北京第1版 1983年4月北京第1次印刷

统一书号 15063·3432 定价 1.20 元

目 录

序言

第一章 成像体系	1
1.1 晶体(卤化银)中电子的激发	3
1.2 原子和分子的激发态	5
1.3 光化学效应	6
1.4 成像效率	7
第二章 卤化银系统	11
2.1 卤化银系统的基本原理.....	11
2.2 照相乳剂的制备.....	12
2.2.1 淀析(乳化)作用.....	12
2.2.2 一成熟(物理成熟).....	13
2.2.3 冷凝和水洗.....	14
2.2.4 二成熟(后成熟、化学增感)	15
2.3 乳剂的组成.....	16
2.3.1 卤化银.....	16
2.3.2 明胶及其他保护性胶体.....	18
2.3.3 物理成熟促进剂.....	21
2.3.4 物理成熟抑制剂.....	22
2.3.5 化学增感.....	23
2.3.6 稳定剂.....	24
2.3.7 光谱增感.....	26
2.3.8 涂布补加剂.....	28
2.4 蒸镀溴化银.....	29
2.5 常规卤化银系统.....	30
2.5.1 显影机理.....	31
2.5.2 显影化学.....	32
2.5.3 典型显影液的组成.....	36
2.5.4 定影和稳定.....	37
2.5.5 漂白(银的除去).....	38
2.6 以非常规潜影化学为基础的成像系统.....	38

2.6.1	负感作用	39
2.6.2	赫歇尔效应	39
2.6.3	光致增溶作用	40
2.6.4	晒相纸(P. O. P)	43
2.6.5	光显影	44
2.6.6	光显影和热稳定	46
第三章	常规卤化银彩色系统	48
3.1	彩色系统	48
3.1.1	彩色负性系统	49
3.1.2	彩色负-正系统; 正像	53
3.1.3	彩色反转系统	55
3.2	转化成染料影像	57
3.2.1	初级彩色显影	57
3.2.2	二级彩色显影	58
3.2.3	成色剂	61
3.2.4	银的去除	66
3.3	用银像的染料漂白过程破坏染料	67
3.4	银影像的调色转化	70
3.5	染印法成像	71
3.6	染料-明胶转印	74
第四章	扩散转移系统	76
4.1	银盐扩散系统	76
4.1.1	扩散转移反转系统实例	79
4.2	染料扩散系统	81
4.2.1	染料显影剂	81
4.2.2	能扩散的染料释放成色剂	88
4.2.3	偶合染料	91
4.2.4	隐色染料显影剂	92
第五章	非常规加工的成像系统	93
5.1	萨巴梯尔效应	93
5.2	蚀刻-漂白过程	94
5.3	化学显影和物理显影过程的组合	94
5.3.1	等密度胶片	94
5.3.2	单浴法	97
5.4	物理显影系统	97
5.4.1	伊泰克 RS (Itek RS) 过程(伊泰克公司)	99

5.4.2	菲利普斯 PD (Philips PD) 系统	101
5.4.3	P-4 过程(帝国化学工业公司)	104
5.4.4	掺钨的铁化合物	105
5.4.5	物理显影系统的应用	108
5.5	活化作用-稳定作用	108
5.6	初期显影的增溶作用(SID)	109
5.7	“干法”卤化银系统	111
5.7.1	干银法	111
5.7.2	半干法	111
第六章	无机系统	113
6.1	非卤代的银系统	113
6.2	非银无机系统	114
6.2.1	铁化合物	114
6.2.2	铜化合物	116
6.2.3	重铬酸盐胶体	116
6.2.4	卤化铅	118
6.2.5	卤化铊	120
6.2.6	硫族化合物	121
6.2.7	汞化合物	122
第七章	热敏成像系统	125
7.1	热敏成像	125
7.2	光热敏成像	128
7.2.1	无机草酸盐的光热敏系统	129
7.2.2	光热敏氧化铅系统	130
7.3	热不溶作用	130
第八章	光致变色系统	132
8.1	光致变色	132
8.2	三线激发态的形成	134
8.3	离解成离子的作用(异裂分解)	135
8.4	离解成自由基的作用(均裂分解)	136
8.5	顺反异构作用	137
8.6	互变异构现象(分子内氢原子的转移)	137
8.7	氧化还原系统	138
8.8	光致变色聚合物	139
8.9	无机光致变色化合物	140
8.10	光致变色影像的定影	142

8.11	光致变色系统成像的应用	145
8.11.1	光致变色缩微成像系统(PCMI,NCR)	145
8.11.2	光致变色蒙罩技术	146
8.11.3	光致变色系统的其他成像应用	146
第九章	重氮系统	148
9.1	重氮成像系统	151
9.1.1	重氮成像法	152
9.1.2	单组分和双组分重氮成像材料	154
9.2	重氮磺酸盐	157
9.3	自动偶合	158
9.4	氧化	159
9.5	微泡系统	159
9.6	重氮接受层(DRL)	162
9.7	重氮浮雕影像(重氮平版印刷)	163
9.8	金属重氮盐法(PD)	168
9.9	重氮热敏系统	168
9.10	重氮系统的应用	168
第十章	聚合系统	170
10.1	光敏聚合作用	170
10.1.1	光引发	172
10.1.2	羰基化合物的光引发	175
10.1.3	重氮化合物光引发	177
10.1.4	有机硫化物和过氧化物光引发	178
10.1.5	铁化合物与过氧化物显影剂光引发	178
10.1.6	卤化银光引发	179
10.1.7	卤代烷光引发	181
10.1.8	染料敏化反应光引发	183
10.1.9	抑制作用	186
10.2	光电聚合作用(光电解聚合作用)	187
10.3	光敏聚合影像的定影	189
10.3.1	光活化和光钝化	190
10.4	光敏聚合作用的量子产率和有效感光度	191
10.5	光交联和光敏聚合物	193
10.6	光敏聚合物的应用	197
10.6.1	光敏聚合物印刷版	197
10.6.2	光敏聚合物抗蚀干膜	199

10.6.3	转移系统	200
10.6.4	光致粘附成像	201
10.6.5	全息记录用光敏聚合物	202
10.6.6	快速存取显示	203
10.6.7	以分散体系的光敏聚合作用为基础的彩色印片系统	205
10.6.8	光敏聚合物的其他成像应用	208
第十一章 有机成色和色漂白系统		211
11.1	成色系统	211
11.1.1	有机卤素化合物	211
11.1.2	芳胺/卤烷系统	213
11.1.3	吡啶/卤烷系统	216
11.1.4	苯乙烯染料色基/卤烷系统	217
11.1.5	菁染料色基/卤烷系统	221
11.1.6	结晶紫隐色体/卤烷系统	223
11.1.7	聚合酮/卤烷系统(醇醛缩合的酸性催化)	225
11.1.8	糠醛衍生物/芳香伯胺/碘仿系统	226
11.1.9	N-乙烯基化合物/卤烷系统	228
11.1.10	芳胺/卤化砷系统	229
11.2	硝酮系统	230
11.3	隐色染料系统	231
11.4	色漂白系统	237
11.4.1	稳定自由基	237
11.4.2	染料的光致还原和光致氧化	239
11.5	液晶系统	243
11.6	荧光摄影系统	245
11.7	成色与色漂白系统的应用	246
第十二章 电摄影系统		250
12.1	静电摄影系统	253
12.1.1	光电导材料	257
12.1.2	硒受光体	258
12.1.3	无机色料-粘合剂光电导体	259
12.1.4	有机光电导体	261
12.2	持久性内部极化系统(光驻极体)	262
12.3	持久性电导系统	266
12.4	迁移成像系统	268
12.5	塑变成像系统	270

12.5.1	油膜	270
12.5.2	热塑记录(TPR)	271
12.5.3	“结霜”形变	271
12.5.4	电荷转移法	273
12.5.5	热塑性光电介质的应用(光充电过程)	274
12.6	光电泳系统	275
12.7	电热摄影系统	276
12.8	光电解系统	276
12.8.1	光电解聚合系统	277
12.8.2	采用隐色染料的光电解系统	279
12.8.3	基于电解和化学显影的成像方法	280
12.9	彩色电摄影系统	282
12.10	各种受控场系统	285
12.10.1	磷光体介电常数的变化	285
12.10.2	半导体氧化物的光还原	286
12.10.3	色中心的淬灭	286
12.10.4	催化系统	287
12.11	电致发光系统	288
12.12	电摄影系统的应用	288

第一章 成像体系

体系的概念今天在许多技术领域是通用的,近年来,已应用于诸如医学射线照相、公文复制等一些照相体系中。1966年尼卡(Nitka)^[1]把照相体系定义为由辐射源、要记录的物体、接受器和(或)记录介质所组成。

在多数情况下,记录介质的成像性质是确定体系其他各部分要求的决定因素。因此,对这一问题已作了探讨,研究了由辐射吸收所引起的广泛的化学、物理变化的成像体系,其基本步骤如图 1.1 所示。

光成像体系可分成五大类:摄影、光化学、光热摄影、光电摄影和光视。如图 1.2 所示。

其中每一类都有几种通用的商品化体系,不仅每一类的数量仍在非常迅速地增长,而且特别是一些复合体系,看来有较好的发展前景。

研究的主要目标是:(1)胜过目前卤化银光敏体系;这个问题之所以变得非常突出,是因为某些光电体系已显著地胜过了卤化银体系;(2)使非卤化银体系的光敏性能比得上卤化银体系;(3)设计出最简单而合理的体系,最好是干法过程。

如上所述,当讨论“体系”时,需要确定构成体系的组成部分,正如图 1.1 中提到的,需要有诸如照相机或与之相当的成像装置,然后有导致影像形成的光敏现象,最后通过加工和稳定得到影像。

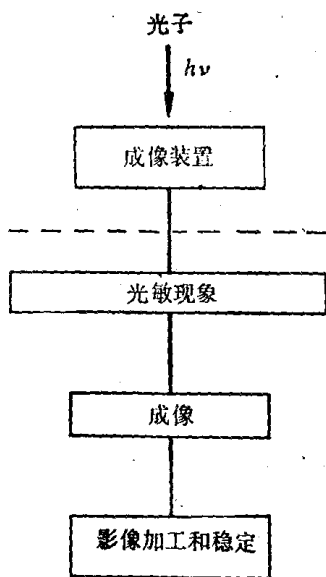


图 1.1 基本的照相成像体系

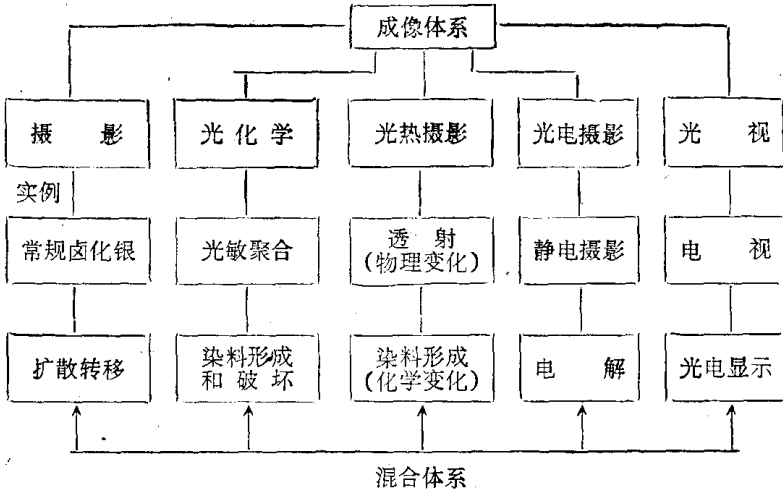


图 1.2 成像体系实例

表 1.1 影像形成的步骤*

光敏现象	加入体系的能量的放大类型(显影)	成像现象	影像固定(定影)
光分解 光离解 氧化还原 光合成 光致变色 光敏聚合 光敏化 光致吸收 光致吸附 光催化 光致极化 (电解光学) 光电导 光电发射 光致介电效应 光电磁等	化学 热 静电 电子 磁	由于化学反应发生颜色的变化: 氧化 还原 离解 合成 光学特性的变化: 吸收 反射 散射 二色性 物理(机械)特性的变化: 溶解度(硬化) 表面润湿(憎水性、亲水性)	化学 热 电子 磁

* 此表系罗比拉特(Robillard)在“New Approaches in Photography”一文中提出的,原载“Photogr. Sci. and Engng. 8,15.(1964)。”

表 1.1 指出了许多可被采用的光敏现象(列于表的第一栏)。用化学或物理方法可以进行放大或显影。当然,显出的影像必须是可见的,而且这点可以通过由于化学反应所引起的颜色变化或光学性能、物理、机械性能的改变来达到。最后一步,影像的形成也可通过化学、电和其他方法实现。

1.1 晶体(卤化银)中电子的激发

当晶体中相邻原子彼此十分接近时,量子力学的交换力变得有效了,单个原子的陡峭能级扩展成为能带,实际上,晶体的所有光电导现象能定性用图 1.3 所示的能带结构来解释。

在“允许”能带中的电子相当于“自由”电子,位于“允许”能带之间的“被禁止”的区域称为禁带。只要能带完全被占有和存在空带,那么就不可能发生电导,此固体即为绝缘体。

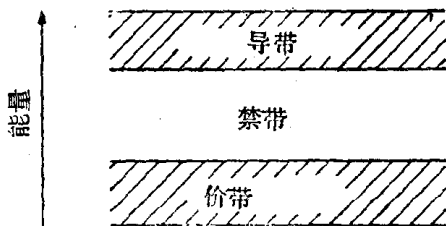


图 1.3 固体的能带结构

假如入射光子的能量足以越过禁带,那么电子从完全占有的能带(价带)跃迁到空带或导带,并由此而产生电导,能发生此类情况的固体称为半导体。

一个电子以这种方式从价带运动到导带就留下了一个空位,在晶格中这种空位的作用犹如一个正电荷,这样的电荷称为“缺陷电子”或称“空穴”。空穴是在变动的,当电子重新回到空位,或者被一些杂质或缺陷俘获时,就能发生电子和空穴的重新结合。

电导在光电成像体系中起着重要的作用。卤化银是一种半导体,其光电导现象导致了潜影形成,经初始的电子阶段之后,藉助电子过程和化学反应形成影像。这种影像在本书中称作化学影像。

在卤化银中,潜影是通过一系列过程才形成的,开始是晶体吸收辐射能,然后电子激发到导带。卤化银的一个重要特点是,感光

中心是由硫化银组成的。在乳剂制造中，能在颗粒表面生成硫化银，此外，由于晶格缺陷也产生填隙银离子及陷阱。

当颗粒曝光时，感光中心或微斑俘获激发电子而带负电荷，然后，晶体内带正电的填隙银离子被微斑吸引并形成不稳定的预影微斑。溴原子释放电子后象“正空穴”一样活动。晶核本身并不活动，但电子通过晶体移动，并和正空穴结合形成溴离子，结果，在电子迁移的位置中留下了一个正空穴。陷阱有助于阻止银与溴原子的重新结合，但为了简单起见，这里将不详述这一作用。紧接着下一步是第二个光电子被微斑俘获，微斑再一次带负电荷，吸引及中和第二个填隙银离子，以形成稳定的由两个银原子组成的次潜影，这过程一直重复到微斑至少含有四个银原子为止，这个银原子数是显影所要求的最低限额。格尼(Gurney)和莫特(Mott)^[9]提出的这种潜影形成机理，包括如下步骤。

1. 电子步骤：在吸收光子后，电子即从价带激发到导带，电子在导带里自由移动，直到在感光中心俘获为止。

2. 离子步骤：带负电的微斑（俘获的电子）吸引及中和填隙银离子。

正空穴逸至表面与明胶反应，微斑具有使潜影形成时，集中在一起的重要作用，使之大到足以在晶体的一个或几个部位显影。如果形成的潜影大面积地分散在晶体中，那么效率（即感光度）就会下降，在这初始阶段，过程的效率以量子产率表示，大约为1。

过程的重要部分是下一个步骤，即显影。显影使潜影极度放大，显影剂分子放出电子给潜影，这些电子吸引晶体内部的银离子形成银原子，而溴离子则释放至溶液中，同时，使曝过光的晶体全部显影，这意味着银原子放大了十亿倍以上。

原来的格尼和莫特潜影形成理论的缺点之一是，他们的理论全部集中在表面潜影的形成上。众所周知，实际上所有卤化银乳剂，根据乳剂类型和曝光条件的不同，既能形成内部潜影也能形成表面潜影。

内部潜影的形成，能用晶格位错所引起的内部陷阱（如扭位、

螺旋位错等)来解释,而不是用硫化银的表面增感微斑来解释。

光吸收引起电子激发,对每个光量子(也就是对每个光子)来说,只激发了一个分子。激发后的结果取决于它的性质,这里,仅对导致影像形成的那些反应感兴趣。

1.2 原子和分子的激发态

这些反应大多数涉及到由光吸收所引起的化学变化。光量子的吸收,使分子跃迁到基态之上的激发态,于是分子含有额外能量 $h\nu$,这能量可用来产生 $h\nu$ 或比 $h\nu$ 更少的化学反应能。

当激发态分子由于能量的增加而进行化学变化时,就能发生许多成像反应。在许多分子中有单线态能级和三线态能级,这些能级是基态分子吸收了所需能量后,由基态激发的电子聚集而成(见图 1.4)。激发后的分子能进行许多基态所不能发生的化学反应。

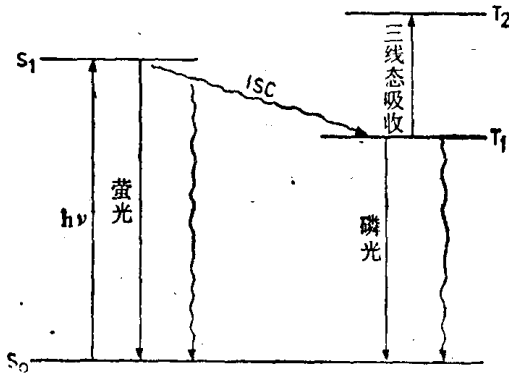


图 1.4 分子激发态[吉勃朗斯卡伊(Jab-lonski)图解]

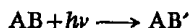
量子($h\nu$)的吸收使电子从 S_0 激发到 S_1 , S_0 和 S_1 是单线态,在单线态中电子自旋保持反平行。电子返回基态 S_0 可以产生荧光,在适当条件下,可能产生系间窜跃(ISC)至寿命长的三线态 T_1 ,在那里电子自旋平行。如果电子从寿命长的三线态 T_1 回到基态 S_0 ,则发射磷光(无辐射跃迁)

激发的单线态寿命短,通过荧光或内部转化,可以无用地衰减,以放出光或热的形式失去其能量。另一个可能性是,通过系间窜跃,能呈现出激励电子反向自旋的电子构型,相当于三线态。虽

然这种形式的能量较单线态稍微低些,但寿命长得多,更有可能参予化学反应。

1.3 光化学效应

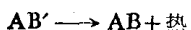
光量子具有能量 $E = h\nu$ 。光吸收能提供足够的能量以引发化学反应:



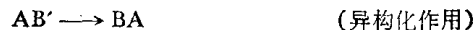
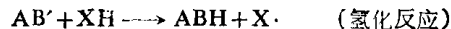
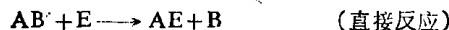
能量的吸收,伴随着一个或多个电子从基态跃迁到激发态,激发一个电子所需要的能量。可用爱因斯坦-博勒(Einstein-Boler)定律表示,根据这个定律,基态 E_1 和激发态 E_2 间的能量差与频率成正比 $E_2 - E_1 = h\nu$ 。有几种电子能级:单线态能级寿命为 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 秒,三线态能级为 10^{-8} 到数秒,因此在三线态发生化学反应的可能性较大。

电子不能保持在激发态,而在物理或化学反应过程中失去过剩的能量。

物理过程



化学反应



另一大类重要的光成像体系,是以电摄影的基础——导电性为基础的,利用光电导现象形成电影像,也就是说最终的影像是由物理变化所形成,而不是由化学变化产生的,在这些体系中,我们论述一种内部光电效应。

还有一种称为光发射的外部光电效应,在光发射中,由于吸收了足够能量的光子,电子即被逐出,逐出的电子进入半导体周围的

空位,最终能被正极俘获,形成象我们在电视中见到的那种瞬变电影像。

1.4 成像效率

光化学反应的量子产率是已反应的分子数与吸收的量子数之比,量子产率关系到初始过程,而不涉及到由次反应引起的曝光量的增强(放大系数)的许多光成像过程。爱因斯坦定律提出,初始过程的量子产率不能超过1,对于整个反应的量子产率,在某些情况下就像在照相过程中,要比1大得多。

表1.2表示各种体系的成像特性,第一栏是放大系数,在卤化银情况下其值等于 10^9 ,而重氮过程尚未发现放大,因此,量子产率仍然保持1。在光敏聚合中,放大系数为 10^5 ,但在许多情况下,曝光后聚合物的物性和单体的特性差别是如此之小,以致不能形成清晰的影像,因此“成像效率”低。由此可见,能使之产生清晰影像的放大系数,在评价任何体系的总感光度时是个重要因素。

显然,成像特性不仅取决于量子产率的纯光化学现象,而且与

表 1.2 各种体系的成像特性^[1]

光 成 像 体 系	放大系数	记录影像的 最小能量, 焦耳·厘米 ⁻²	ASA 值	解象力 线/毫米	加 工 方 法	信 息 储 存 时 间	曝光时 间系数 (ETF)
光导摄像 管	10×10^9	10^{-11} (a)	—	5	干	微 秒	—
快速卤化 银乳剂	10^9	5×10^{-10} (b)	5×10^2	50	湿	秒~分	1/1000
中速卤化 银乳剂	$1/5 \times 10^9$	10^{-8} (b)	10^2	150	湿	秒~分	1/200
电 投 影	$10^6 \sim 10^7$	10^{-7} (b)	10^2	20~200	干	秒	2
光敏聚合	10^5	6×10^{-2} (c)	10^{-3}	500	干和湿	秒~分	30
重氮盐和 光致变色	1	4×10^{-1} (c)	10^{-6}	1000	干	秒~分	600

(a) 对可见光。

(b) 对 430 毫微米波长。

(c) 对 350~450 毫微米波长(3200°K 钨丝灯)。

成像体系的速度或感光度有关。感光度可用各种方法表示，例如可以用记录一个满意的或清晰影像所需要的“最小能量”来表示(表的第三栏)。对于卤化银过程，感光度采用 ASA 体制，但这种体制也只能用在卤化银体系，在其他体系中只能间接地应用(表的第四栏)。

速度决不是成像体系唯一的特征。成像体系的另一个重要特征是解象力(表中第五栏)，例如，光导摄像管有非常高的放大系数，但解象力很差。此外，加工类型也很重要，就是说，不论是干法或湿法，以及对于存取时间同样适用。在许多情况下，用相对曝光时间系数(ETF)表示速度是合适的(表的最后一栏)。

光谱感光度对于成像体系也是一个重要因素，有些过程仅对某种波长的紫外线敏感，而有的则对可见光敏感，因此要评价其相对优缺点存在着某些困难。卤化银能对全部可见光谱感光，加入增感染料可超出可见光范围。像卤化银这样的光谱增感对大多数其他过程来说并不都能通用，而且对某些过程可能还会有一系列的不利。一些成像体系的敏化范围和扩展的敏化范围概括在表 1.3 中。

近年来，“检测量子效率”(DQE)曾用来精确表示各种成像体

表 1.3 各种成像体系光谱敏化的大致范围

光成像体系	本身敏化范围, 毫微米	光谱敏化范围, 毫微米	文 献
光导摄像管	< 400~800	—	2
卤化银	< 200~500	到 1300 ^[1]	3
电 摄 影			
氧化锌	300~420	到 700 ^[1]	4
碲	< 400~600	到 800 ^[2]	5
光敏聚合	280~400	到 600 ^[1]	6
重氮盐	350~450	—	7
光致变色	在紫外线/可见光的狭谱带 ^[3]	—	8

[1] 加入合适的增感染料；

[2] 加入碲或把碲高温蒸发在支持体上；

[3] 波长取决于实际采用的化合物。

系的特性。DQE 是实际检测器与理想检测器的信噪比的平方之比^[10]。

$$DQE = (S/N)^2_{\text{实际}} / (S/N)^2_{\text{理想}}$$

根据此式，算出卤化银胶片的 DQE 值约为 1%，与理想检测器^[10]100% 相比，可认为是噪音放大器，而电子成像体系则有 80% 那样高的 DQE 值。聚合系统的极限值小于 50%^[11]。表 1.4 概括了各种成像体系的 DQE 值。

表 1.4 一些成像体系的 DQE 值

体 系	近似 DQE 值, %	文献	体 系	近似 DQE 值, %	文献
卤化银			染料形成[霍雷松斯 (horizons)]	50	12
实际	< 1	11	光敏聚合(典型)	50	12
实际极限	10	12	电子		
理论极限	50	11	单个硅屏二极管	80	14
光溶解	0.01	11	光导摄像管(硅)	80	15
人的视觉	1	13	影像增强器	3~20	16
有机物					
染料漂白(典型过程)	9	12			

基本成像现象概括如下：

1. 由化学反应形成化学影像的光电导；
2. 由物理变化形成电影像的光电导；
3. 形成电瞬变影像(外光电效应)的光发射；
4. 建立在激发态基础上的光化学成像。

这四组中的每一种都存在着如表 1.1 所示的许多辅助成像过程。