

感光性树脂

〔日〕角田隆弘 著

丁 一 译

化学工业出版社

内 容 简 介

使合成树脂具有感光性能，是高分子化学领域中的一项革新，近年来研究和进展较快。本书分成基础和应用两部分。在基础部分叙述了感光性树脂的光化学反应；在应用部分主要阐述用于照相制版的方法及其所用的材料，重点地引述重氮树脂作为有机感光材料的重要性。目前，感光性树脂已广泛地应用在涂料、照相制版、光刻胶、印刷电路、集成电路以及供作彩色电视阴极射线管的障板使用。

本书可供从事感光性树脂研究的有关技术人员和研究人员参考。

角田隆弘

感光性树脂（改订版）

日本印刷学会出版部，1975 年

感 光 性 树 脂

〔日〕角田隆弘 著

丁 一 译

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1978 年 2 月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1978 年 2 月第一次印刷 印张：5 1/8

印数：0001—7,700 字数：116,000

统一书号：13031·672

本社书号：974·13—4

定 价：0.75 元

目 录

引言.....	v
---------	---

基 础 部 分

1. 光对感光性物质的作用.....	1
1.1. 光和分子	11
1.2. 光解作用	18
1.2.1. 重氮化合物的光解作用	18
1.2.2. 叠氮化合物的光解作用	32
1.3. 光交联	37
1.3.1. 肉桂酰基的光交联	37
1.3.2. 利用重氮基的光交联	38
1.3.3. 利用叠氮基的光交联	39
1.3.4. 利用丙烯酰基的光交联	42
1.4. 光聚作用	44
1.4.1. 丙烯酸胺的光聚作用	46
1.4.2. 丙烯酸酯的光聚作用	48
1.5. 光敏作用	50
1.5.1. 聚乙烯醇肉桂酸酯的光敏作用	52
1.5.2. 叠氮化合物的光敏作用	54
1.5.3. 利用反应引发剂的光敏作用	60

应用部分

1. 用重氮基作感光基的感光性树脂	67
1.1. 重氮盐类	68
1.2. 叠氮醌类(二氮代氧化合物类)	73
1.3. 预涂感光版	76
1.3.1. 预涂版用的版基材料	76
1.3.2. 铝板的表面处理	76
1.3.3. 感光液的涂布	80
1.4. 即涂感光版	81
1.5. 预涂版和即涂版的制版方法	82
1.5.1. 腊克	83
1.5.2. 显影机	84
1.6. 现在使用的预涂版和即涂版	86
1.7. 阳图晒制阳图型光刻用的抗蚀膜	86
2. 用叠氮基作感光基的感光性树脂	91
2.1. 树胶感光液	93
2.2. 其他的叠氮感光性树脂	100
3. 用肉桂酰基作感光基的感光性树脂	106
3.1. 聚乙烯醇肉桂酸酯	106
3.1.1. 现有的聚乙烯醇肉桂酸酯感光材料	108
3.2. 聚乙烯肉桂叉醋酸酯	110
4. 用丙烯酰基作感光基的感光性树脂	119
4.1. 感光性尼龙	120

4.2. 丙烯酰胺类	124
4.3. 丙烯酸酯类	127
4.4. 苯基双丙烯酸酯类	138
5. 其他的感光性树脂	139
5.1. 游离基系感光性树脂	139
5.2. 不饱和聚酯	144
5.3. 聚氨基甲酸酯	148
5.4. 利用银盐乳剂的树脂凸版	150
参考文献	152
附图: 各种感光性树脂的红外吸收光谱	157
译后记	186

基 础 部 分

1. 光对感光性物质的作用

当光作用于感光性物质时，反应的分子吸收了光能量而引起的光化学反应有氧化、还原、分解、加成、聚合、二聚化等。但是，光的能量是视其波长而有所不同，所以光的照射并不一定都能使分子产生这些反应。

其理由是，波长短的紫外线的光能量大于波长长的可见光线，由此可见，要是使其产生化学反应，短波长的光是有利的。而且一个分子或一个原子只能吸收一个光的粒子即光子，而不能吸收更多的光子，即使加强能量小的可见光线的照射度，视其吸收光子的程度，依然有不产生反应的情形。

光致抗蚀膜所用的感光材料，除了特殊的例子之外，只对紫外线产生感光作用。因此，晒版用的光源以采用可射出足量紫外线的炭精灯、水银灯、荧光灯、氙气灯等为宜。关于各种光源的分光能量分布如图 1—3 所示。

现将光的波长和能量之间的关系示于表 1。此能量是根据光化学当量定律求得的。

根据光化学当量定律认为，光是由粒子即光子形成的，一个光子的能量可用下式表示

$$\varepsilon = h\nu = hc/\lambda \quad (1)$$

式中， ε 系一个光子的能量，单位是尔格， h 为普兰克常数

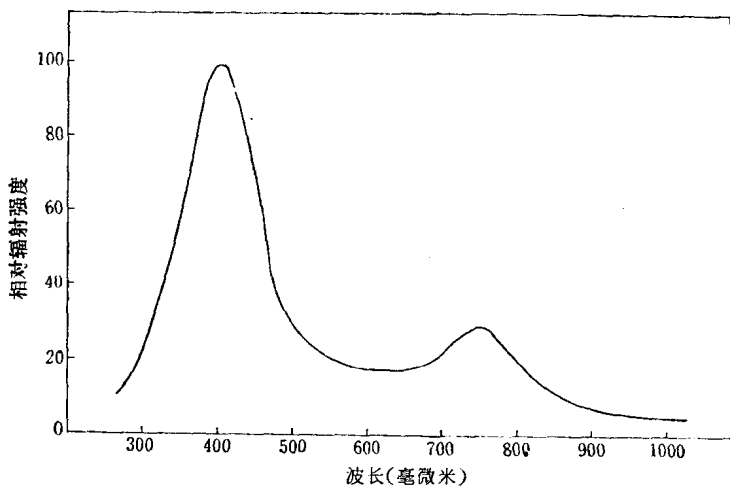


图 1 200伏、20安时炭精灯的分光能量分布

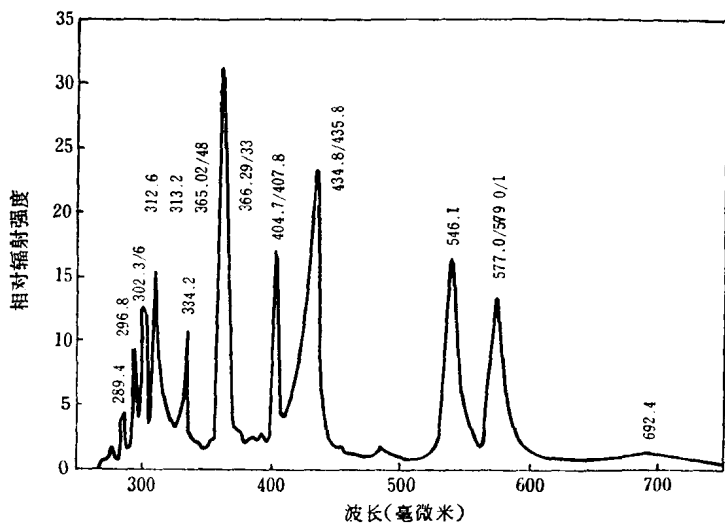


图 2 超高压水银灯的分光能量分布

(普兰克为光化学当量定律的发现者), 用 6.625×10^{-27} 尔格·秒表示。光的频率用 ν (秒 $^{-1}$)、波长用 λ (厘米) 表示, c 为真空中光的速度, 为 2.998×10^{10} 厘米·秒 $^{-1}$ 。

用式(1)来计算一个光子的能量, 则波长为 400 毫微米的紫色光 (1 毫微米是 10 埃, 即 10^{-7} 厘米) 的能量为

$$\varepsilon = \frac{6.625 \times 10^{-27} \times 2.998 \times 10^{10}}{4 \times 10^{-5}} = 4.965 \times 10^{-12} \text{ 尔格}$$

化学反应一般是以克分子为单位的, 将光化学反应的能量换算为克分子的单位, 则克分子数的光子的能量 E (单位: 尔格) 可由下式来表示

$$E = N\varepsilon \quad (2)$$

式中 N 系阿伏伽德罗常数, 表示 1 克分子化学物质中的分子数, 为 6.025×10^{23} 。另外, 克分子数的光子的能量 E , 即 $N\varepsilon$, 称为 1 爱因斯坦。

由式(2)来计算波长为 400 毫微米的克分子数的光子的能量, 则

$$E = 6.025 \times 10^{23} \times 4.965 \times 10^{-12} = 2.992 \times 10^{12} \text{ 尔格}$$

将此值换算为热量(卡)的单位, 因为

$$1 \text{ 卡} = 4.183 \times 10^7 \text{ 尔格}$$

所以

$$E = \frac{2.992 \times 10^{12}}{4.183 \times 10^7} = 71,520 \text{ 卡} = 71.52 \text{ 千卡}$$

表示光能量的单位, 除上述外, 还有用电子伏(eV)和波数($\tilde{\nu}$, 厘米 $^{-1}$)或凯泽(符号为 K , 系以德国物理学家凯泽命名,

表 2 有代表性的电磁波的波长、频率、波数和能量的关系

波 的 种 类	波 长 (毫微米)	频 率 (赫兹)	波 数 (厘米 ⁻¹)	能 量 (千卡/爱因斯坦)
无线电波	1.00×10^{12} (1000米)	3.00×10^5 (300千赫兹)	1.00×10^{-5}	0.0000000286
短波无线电波	1.00×10^{13} (10米)	3.00×10^7 (30兆赫兹)	1.00×10^{-3}	0.00000286
微波	1.00×10^7 (1厘米)	3.00×10^{11}	1.00	0.00286
远红	1.00×10^4 (10微米)	3.00×10^{13}	1.00×10^3	2.86
近红	1.00×10^3 (1微米)	3.00×10^{14}	1.00×10^4	28.6
可见光				
红	7.00×10^2	4.28×10^{14}	1.43×10^4	40.8
橙	6.20×10^2	4.84×10^{14}	1.61×10^4	46.1
黄	5.80×10^2	5.17×10^{14}	1.72×10^4	49.3
绿	5.30×10^2	5.66×10^{14}	1.89×10^4	53.9
青	4.70×10^2	6.38×10^{14}	2.13×10^4	60.8
紫	4.20×10^2	7.14×10^{14}	2.38×10^4	68.1
近紫	3.00×10^2	1.00×10^{15}	3.33×10^4	95.3
远紫	2.00×10^2	1.50×10^{15}	5.00×10^4	142.9
舒曼远紫	1.50×10^2	2.00×10^{15}	6.67×10^4	190.6
长 X 射线	3.00×10	1.00×10^{16}	3.33×10^5	953.0
短 X 射线	1.00×10^{-1}	3.00×10^{18}	1.00×10^8	285,910
γ 射	1.00×10^{-3}	3.00×10^{20}	1.00×10^{10}	28,591,000

光 化 学 领 域

化 学 射 线 域

表 3 光 能 量 换 算 表

毫微米	厘米 ⁻¹	千卡/ 克分子	电子伏	毫微米	厘米 ⁻¹	千卡/ 克分子	电子伏
120	83333	237.59	10.33	235	42553	121.44	5.28
125	80000	228.16	9.92	240	41667	118.91	5.17
130	76923	219.42	9.54	245	40816	116.33	5.06
135	74074	211.14	9.18	250	40000	114.08	4.96
140	71429	203.78	8.86	255	39216	111.78	4.86
145	68966	196.65	8.55	260	38462	109.71	4.77
150	66667	190.21	8.27	265	37736	107.64	4.68
155	64516	184.00	8.00	270	37037	105.57	4.59
160	62500	178.25	7.75	275	36364	103.73	4.51
165	60606	172.73	7.51	280	35714	101.89	4.43
170	58824	167.67	7.29	285	35088	100.05	4.35
175	57143	162.84	7.08	290	34483	98.44	4.28
180	55556	158.47	6.89	295	33898	96.60	4.20
185	54054	154.10	6.70	300	33333	94.99	4.13
190	52632	150.19	6.53	305	32787	93.38	4.06
195	51282	146.28	6.36	310	32258	92.00	4.00
200	50000	142.60	6.20	315	31746	90.62	3.94
205	48780	139.15	6.05	320	31250	89.01	3.87
210	47619	135.70	5.90	325	30769	87.63	3.81
215	46512	132.71	5.77	330	30303	86.48	3.76
220	45455	129.72	5.64	335	29851	85.10	3.70
225	44444	126.73	5.51	340	29412	83.95	3.65
230	43478	123.97	5.39	345	28986	82.57	3.59

表 3 (续)

毫微米	厘米 ⁻¹	千卡/ 克分子	电子伏	毫微米	厘米 ⁻¹	千卡/ 克分子	电子伏
350	28571	81.42	3.54	465	21505	61.41	2.67
355	28169	80.27	3.49	470	21277	60.72	2.64
360	27778	79.12	3.44	475	21053	60.03	2.61
365	27397	78.20	3.40	480	20833	59.34	2.58
370	27027	77.05	3.35	485	20619	58.88	2.56
375	26667	76.13	3.31	490	20408	58.19	2.53
380	26316	74.98	3.26	495	20202	57.50	2.50
385	25974	74.06	3.22	500	20000	57.04	2.48
390	25641	73.14	3.18	505	19802	56.58	2.46
395	25316	72.22	3.14	510	19608	55.89	2.43
400	25000	71.30	3.10	515	19417	55.43	2.41
405	24691	70.38	3.06	520	19231	54.74	2.38
410	24390	69.46	3.02	525	19048	54.28	2.36
415	24096	68.77	2.99	530	18868	53.82	2.34
420	23810	67.85	2.95	535	18692	53.36	2.32
425	23529	67.16	2.92	540	18519	52.90	2.30
430	23256	66.24	2.88	545	18349	52.21	2.27
435	22989	65.55	2.85	550	18182	51.75	2.25
440	22727	64.86	2.82	555	18018	51.29	2.23
445	22472	64.17	2.79	560	17857	50.83	2.21
450	22222	63.48	2.76	565	17699	50.37	2.19
455	21978	62.56	2.72	570	17544	50.14	2.18
460	21739	62.10	2.70	575	17391	49.68	2.16

表 3 (续)

毫微米	厘米 ⁻¹	千卡/ 克分子	电子伏	毫微米	厘米 ⁻¹	千卡/ 克分子	电子伏
580	17241	49.22	2.14	695	14388	40.94	1.78
585	17094	48.76	2.12	700	14286	40.71	1.77
590	16949	48.30	2.10	705	14184	40.48	1.76
595	16807	47.84	2.08	710	14085	40.25	1.75
600	16667	47.61	2.07	715	13986	39.79	1.73
605	16529	47.15	2.05	720	13889	39.56	1.72
610	16393	46.69	2.03	725	13793	39.33	1.71
615	16260	46.46	2.02	730	13699	39.10	1.70
620	16129	46.00	2.00	735	13605	38.87	1.69
625	16000	45.54	1.98	740	13514	38.64	1.68
630	15873	45.31	1.97	745	13423	38.18	1.66
635	15748	44.85	1.95	750	13333	37.95	1.65
640	15625	44.62	1.94	755	13245	37.72	1.64
645	15504	44.16	1.92	760	13158	37.49	1.63
650	15385	43.93	1.91	765	13072	37.26	1.62
655	15267	43.47	1.89	770	12987	37.03	1.61
660	15152	43.24	1.88	775	12903	36.80	1.60
665	15038	42.78	1.86	780	12821	36.57	1.59
670	14925	42.55	1.85	785	12739	36.34	1.58
675	14815	42.32	1.84	790	12658	36.11	1.57
680	14706	41.86	1.82	795	12579	35.88	1.56
685	14599	41.63	1.81	800	12500	35.65	1.55
690	14493	41.40	1.80	805	12422	35.42	1.54

表 3 (续)

毫微米	厘米 ⁻¹	千卡/ 克分子	电子伏	毫微米	厘米 ⁻¹	千卡/ 克分子	电子伏
810	12346	35.19	1.53	915	10929	31.05	1.35
815	12270	34.96	1.52	920	10870	31.05	1.35
820	12195	34.73	1.51	925	10811	30.82	1.34
825	12121	34.50	1.50	930	10753	30.59	1.33
830	12048	34.27	1.49	935	10695	30.59	1.33
835	11976	34.04	1.48	940	10638	30.36	1.32
840	11905	34.04	1.48	945	10582	30.13	1.31
845	11834	33.81	1.47	950	10526	30.13	1.31
850	11765	33.58	1.46	955	10471	29.90	1.30
855	11696	33.35	1.45	960	10417	29.67	1.29
860	11628	33.12	1.44	965	10363	29.44	1.28
865	11561	32.89	1.43	970	10309	29.44	1.28
870	11494	32.89	1.43	975	10256	29.21	1.27
875	11429	32.66	1.42	980	10204	29.21	1.27
880	11364	32.43	1.41	985	10152	28.98	1.26
885	11299	32.20	1.40	990	10101	28.75	1.25
890	11236	31.97	1.39	995	10050	28.75	1.25
895	11173	31.97	1.39	1000	10000	28.52	1.24
900	11111	31.74	1.38	1005	9950	28.29	1.23
905	11050	31.51	1.37	1010	9901	28.29	1.23
910	10989	31.28	1.36	1015	9852	28.06	1.22

等于波数的单位，厘米⁻¹) 来表示的。一电子伏是一个电子在电位差为 1 伏的两点之间运动时所得到的能量，相当于 1.602×10^{-12} 尔格，若将一个光子的能量以电子伏来表示，则波长 400 毫微米的光为

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 4.965 \times 10^{-12} \text{ 尔格} = \frac{4.965 \times 10^{-12}}{1.602 \times 10^{-12}} \text{ 电子伏} \\ &= 3.099 \text{ 电子伏} \end{aligned}$$

此外，此值是将 1,240 分别除以光的波长(毫微米)求得的(参看表 1)。由于波数是 1 厘米中波的数量，故可用波长的倒数来表示

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda$$

因此，400 毫微米的光的波数是

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{4 \times 10^{-5}} = 25,000 \text{ 厘米}^{-1}$$

现将无线电波、微波、红外、可见、紫外等的光，X 射线、 γ 射线等的电磁波的波长、频率、波数和能量的关系示于表 2。

当光的能量以波数表示时，如果欲将它换算为其他的能量单位，可利用表 3 和表 4。

表 4 基本能量换算表

	厘米 ⁻¹	尔格/克分子	千卡/克分子	电 子 伏
1 厘米 ⁻¹	1	1.1960×10^8	2.8584×10^{-3}	1.2395×10^{-4}
1 尔格/克分子	8.3600×10^{-9}	1	2.3900×10^{-11}	1.0363×10^{-12}
1 千卡/克分子	349.85	4.1840×10^{10}	1	4.3365×10^{-2}
1 电子伏	8067.49	9.6487×10^{11}	23.060	1

1.1. 光和分子

构成物质的最小单位的原子，及其原子聚集而成的分子是组成化合物的基础。因此，由于感光而产生的物质变化，即要想研究感光材料的作用，就必须弄清楚当原子和分子遇光时，因吸收其能量所引起的状态变化。

分子具有三种能量，即转动能、振动能、电子能。分子一旦吸收了光的能量，振动能和转动能虽然增大，但以电子的激发能量的增加为最大。这是因为电子是从基态的低能级的轨道跃迁至高能级的轨道（如图 4 所示， $1s$ 轨道上的电子跃迁至 $2p$ 轨道上），所以电子所获得的能量足以使原子或分子的键断裂，从而可以理解因吸收了光而产生分解反应的情形。由于电子跃迁，使得分子的能量状态从基态转变为激发状态，进而又转变为基态。

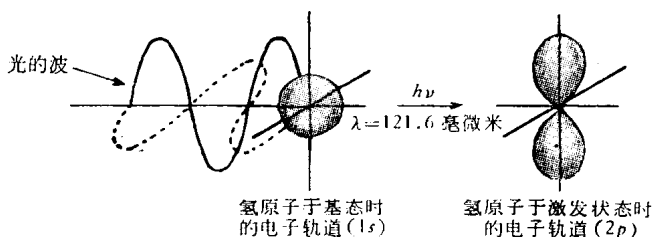


图 4 氢原子吸收了波长极短的光 ($\lambda=121.6$ 毫微米)，
 $1s$ 轨道上的电子跃迁至 $2p$ 轨道上，成为激发状态

如图 5 所示，在由偶数的电子对构成的系列中，若受到激发，就呈激发单线态和激发三线态两种状态。而且在单线态

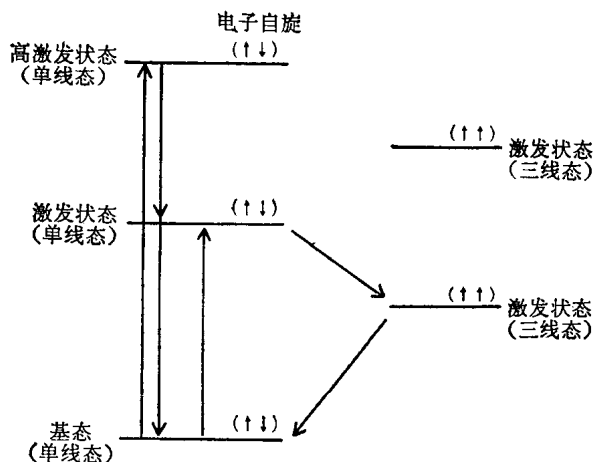


图 5 吸收了光的分子使电子跃迁而产生能量状态的变化

上，轨道上的两个电子的自旋(电子自转的方向)为反平行，在三线态上则是平行的。激发状态的平均寿命是，单线态为 10^{-9} — 10^{-8} 秒；在三线态上即使寿命最短的脂肪族或芳香族酮类，也是约在 10^{-8} 秒上下，长的则有达数秒之多的。因此，化学反应在寿命长的激发三线态下产生的几率是高的。

然而，在光化学反应方面，未必就是被激发的分子才产生反应，比如光解反应中，由重氮化合物生成的双线态的游离基，或由重氮化合物生成的三线态的硝基苯抽出物(亚氮化合物)，虽是基态，却是易于反应的活性的光解中间生成物。也有得到光能量而被激发的分子不产生反应，而直接就发出磷光或荧光，或放热而失去能量还原为基态。

原子与分子都是因吸收了光而产生电子跃迁的，但这里仅就分子的情形来考虑。现在假设成为感光剂的化合物分