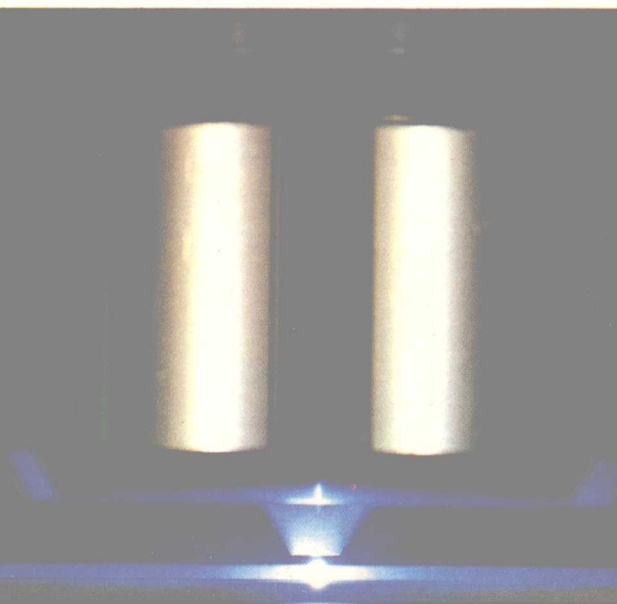


最新科技叢書

感光性高分子

(新修訂版)

劉瑞祥 編譯

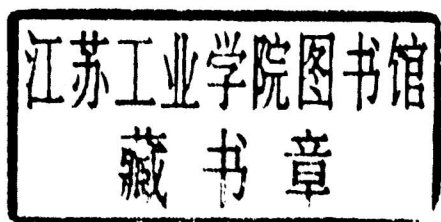


復文書局

最新科技叢書

感光性高分子

劉瑞祥編譯



復文書局

感光性高分子

(1987) 民國七十六年元月初版發行

(1991) 民國八十年元月修訂再版

1991.1.

版權所有

翻版必究

編譯者：劉瑞祥

發行者：吳主和

發行所：復文書局

門市：台南市林森路二段 63 號

電話：(06) 2370003 · 2386937

郵政劃撥帳戶 0032104 - 6號

NO. 63 SECTION 2 LIN-SEN ROAD.

TAINAN. TAIWAN. R.O.C.

本書局經行政院新聞局核准登記發給
出版事業登記證局版台業字第0370號

C321 基價 4.2元

編譯序

隨著科技的進步，光在工業上的應用也日漸地被重視。例如，以光做為資訊的傳送系已大都取代了傳統的電訊系統。此乃因光訊不易受干擾，且做為光傳送路的光學纖維的訊號數容量也遠比傳統的電訊系統要大千百倍以上。結合高分子化學及光化學的感光性樹脂，也積極的利用了光的特性，做各種工業開發利用。目前資訊社會中擔當重要角色的 IC, LSI, VLSI 等也都需藉此感光性材料的微細加工處理方可達成。亦即，若非有今日感光性材料的開發成功，也沒有今日電子工業的進步現況。故感光性高分子材料的重要性當可不言而喻。

感光性高分子（感光性樹脂）的應用範圍相當廣泛，除影像成形的應用外，亦可應用於印刷油墨，塗料，接著劑，纖維，醫療及生化科技等領域。尤其在影像成形的微細加工方面，為非銀塩感光材料中應用最廣者，在科技日新月異的現時代下，如何開發高附加價值的新產品，是為各產業的共同目標。以合成樹脂的開發現況來看，今後在此感光性高分子的開發上，應可期待著有更多新應用領域的開發。

近年來，此感光性高分子（感光性樹脂）在國內亦日漸受到重視，尤其感紫外線的塗料及電子零件封裝用材料等的應用更被廣泛的開拓發展著，筆者有鑑於此感光性樹脂方面的資料過於貧乏，為解決國人對科技叢書的需求及打破語文上的障礙，因而決意將此高科技書籍翻譯成書，期對國內科技知識水準的提升及激勵年青研究者對此領域的興趣有所助益。本書不僅可做為大學及工專教學用，各有關高分子樹脂公司研究開發部門亦可視為優良的自修範本加以研習。

本書爲針對學習感光性高分子（感光性樹脂）所必需的基本知識，及感光性高分子的開發現況做分類性的介紹，並對其應用領域做廣泛的敘述。另外，對高能量範圍的感電子線， x 線材料也有詳細的解說。不但可使初學者易於奠定基礎，亦可使研究開發人員了解感光性樹脂的開發現況，以確立未來的可能開發方向。

因教學及研究工作繁忙，在有限的時間下倉促成書，譯文雖經校訂再三，惟恐仍有筆意未達，疏漏之處，尚祈讀者諸君不吝指教。

劉 瑞 祥 謹識

民國 76 年元月 於成功大學化工研究所

原序

綜合介紹感光性高分子（感光性樹脂）的書籍最早為 17 年前，當時為東京大學生產技術研究所的菊池眞一教授所發表（化學的領域，14，624（1960））。當時的感光性高分子，主要以外國公司所發表的專利文獻做介紹。其後，此由高分子化學與光化學所結合而誕生的感光性高分子在日本國內被急速的開發，無論在理論方面，或應用方面都有長足的進步，至今已可說是升至世界第 1 位。

感光性高分子為機能性高分子中，幾種被廣泛應用的材料之一。由光的有效積極利用來考慮，其乃為當然的結果。感光性高分子不但可被廣泛應用於影像成形材料，印刷油墨，塗料，接着劑外，塑膠，纖維，醫療，生化等領域上的應用研究，目前也正被廣泛的開發著。其中，感光性高分子被廣泛應用為影像成形材料，應用於相片，複印，印刷及電子等工業上，為非銀塩感光材料中利用價值最高者。此乃因其為高分子物質，皮膜成形的同時也可使影像成形的一種感光層。以今日合成樹脂的發達，更可期待著有更多應用領域的開發。例如，除感光性外同時使高分子具有絕緣性，耐熱性，耐燃性，導電性，變色性等性質時，則應可更進一步的開拓其應用領域。而且，若可將其感度及相片濃度在安定狀態下提升至銀塩的領域時，則可增大感光性高分子的解像力，其在影像成形材料上的應用王座也將可保持不敗。

本書為基於以上的考慮，1—4 章為理解境界領域的基礎篇，5—7 章為感光性高分子，8 章為感電子線、 x 線的高分子，9 章為應用的一覽表。本書盡量由分子設計的觀點來介紹廣泛的感光性高分子

知識，但因才識淺薄，或許不能充分記述，此乃因筆者雖在此領域有二十多年的研究開發經驗，但仍自感學識淺薄，故無法知曉全部有關知識，不適之處尚祈先進賜予批評指教。期待著感光性高分子的開發研究可達筆者所未能預測到的更廣領域，同時本書若可對此能有些微的貢獻，則將感榮幸。

最後，謹向賜予執筆良機的東京工業大學大河原信教授致最大謝意。同時對參與感光性高分子研討會的角田隆弘千葉大學工學部教授以及各位與會的會員們，以及幫忙整理資料的富士藥品工業公司研究所的淺野孝輝及講談社的編輯山田良江、澤田靜雄等致十二萬分的謝意。

1977年9月 永松元太郎

再版序

「感光性高分子」在當今的科技領域中，爲一門不可或缺的科學技術。如本書中第9章所述，其可被廣應用於印刷工業、電子工業、表面處理、影像資訊工業等廣泛領域。尤其是，電子工業之IC、LSI及VSI等之製作更是不可或缺。進而言之，若非感光性高分子之開發，則今日電子工業之進步，各種電子儀器之小型化等，也都將難以達成。

感光性高分子最重要的特性爲，對光之感度及所具有之解像力大小。隨著感光性高分子材料之開發進步，最近更有「光褪色性材料」之出現。此「光褪色性材料」可被廣應用於解像力之提高，將其塗覆於一般光阻材料之上層，即可防止光散亂之影響而能得到更佳之解像力。感光性高分子材料光解像力之提高，可間接的促使許多電子工業產品袖珍化；例如汽車行動電話之輕巧化，已由原先較笨重的「手錶型」演進至「大哥大」及「大哥大大」型，「手錶型」之汽車行動電話相信在不久的將來也應可被普遍化。

太陽光爲自然界中取之不盡之能源，如何可有效地利用光能量，將是往後科技上的一大走向。當然，要利用光能量也必需有許多相關之科技相配合；例如日本所開發的「海洋牧場」，即利用光纖將光能導入海底行漁業牧場的設計。影印機、CD碟影片、CD唱盤等也都是利用光能之光記錄系及光資訊系的設計，在這些系統中也均需借助感光性高分子材料而達到目的。

光導波路(Wave guide)也可經由感光性高分子材料之設計而達成，其可被應用於光學IC板之設計，也是一頗具將來性之研究題

目。希望能藉由本書基礎理論及各種實例之介紹，可引起讀者諸君對此感光性高分子之興趣，進而加入此研究領域，共同為高分子科技行開發奉獻。

本書雖經校訂再三，惟恐仍有疏漏之處，尚祈讀者諸君不吝指教。

劉 瑞 祥 謹識

民國 79 年 7 月 於國立成功大學化工研究所

目 錄

1 序 論	1
2 感光性高分子的開發史	6
2-1 相片製版法的發明.....	6
2-2 photoresist 的開發史.....	10
2-2-1 photoetching 和 photoresist	10
2-2-2 重鉻酸系 resist	13
2-2-3 有機光化學和 photoresist	14
2-3 photoresist 用感光性高分子的開發史.....	18
2-3-1 polyvinylcinnamate 系 resist	19
2-3-2 bisazide-gum系 resist	19
2-3-3 naphthoquinonediazide 系 resist	20
2-3-4 光聚合系 resist	21
2-4 感光性樹脂凸版的開發史.....	22
文 獻.....	24
3 有機光反應的基礎	26
3-1 光化學反應的概念.....	26
3-2 光的特性.....	27
3-2-1 光能量.....	28
3-2-2 光的吸收.....	30

2 目 錄

3-2-3 高分子薄膜的光吸收	30
3-3 量子收率	31
3-4 電子遷移和激勵狀態	32
3-5 $n-\pi^*$ 和 $\pi-\pi^*$ 遷移	36
3-6 電荷移動遷移	39
3-7 發光光譜	40
3-8 光化學反應	42
3-9 Stern-Volmer 關係圖	46
文 獻	51
■ 感光性高分子的機能和分類	52
4-1 相片的機能	52
4-1-1 特性曲線	54
4-1-2 感 度	56
4-1-3 分光感度	62
4-1-4 解像力	66
4-1-5 顯像性	69
4-1-6 耐久性	70
4-1-7 影響相片機能的因素	71
4-1-8 易剝膜性	75
4-2 光硬化機能	75
4-2-1 光反應的種類及硬化	76
4-2-2 光源、光強度及波長	77
4-2-3 熱硬化及光硬化的比較	84
4-3 光崩壞(劣化)機能	85
4-4 其他機能	87

4-4-1	光反應的觸媒性·····	87
4-4-2	光導電性·····	89
4-4-3	光發光性·····	90
4-4-4	光發消色性·····	90
4-5	感光性高分子的分類·····	92
文 獻	·····	94
5	感光性化合物十高分子型·····	98
5-1	重鉻酸鹽類·····	98
5-1-1	重鉻酸鹽的光反應·····	98
5-1-2	重鉻酸鹽系感光性高分子·····	102
5-2	芳香族重氮化合物·····	106
5-2-1	芳香族重氮化合物的光反應·····	106
5-2-2	使用重氮化合物的感光性高分子·····	121
5-3	芳香族 azide 化合物·····	135
5-3-1	芳香族 azide 化合物的光反應·····	135
5-3-2	芳香族 nitrene ·····	142
5-3-3	使用芳香族 azide 化合物的感光性高分子·····	146
5-4	其他的感光性化合物·····	157
5-4-1	有機鹵化合物·····	157
5-4-2	光聚合開始劑·····	159
5-4-3	芳香族硝基化合物·····	161
5-4-4	其他的化合物·····	162
文 獻	·····	165
6	含感光基的高分子型·····	171

4 目 錄

6-1 含感光性基高分子的合成法	171
6-1-1 高分子反應	171
6-1-2 聚合反應	177
6-1-3 含感光性基高分子的改質法	184
6-2 polyvinylcinnamate 及類似高分子化合物	186
6-2-1 polyvinylcinnamate (PVC.)	186
6-2-2 含 cinnamoyl 基的其他高分子	198
6-2-3 由環丁烷化行架橋反應的其他高分子	204
6-3 含 diazo 基、azide 基的高分子	216
6-3-1 diazo 系感光性高分子	216
6-3-2 疊氮 (azide) 系感光性高分子	221
6-4 含其他感光基的高分子	231
6-4-1 1,2,3-thiadiazole 系高分子	231
6-4-2 含有硫磺的高分子	232
6-4-3 含有硝基的高分子	233
6-4-4 含其他感光性基的高分子	234
6-5 光崩壞型感光性高分子	236
6-5-1 光崩壞反應的機構	237
6-5-2 光崩壞型感光性高分子	241
文 獻	247
 光聚合性組成型	256
7-1 光聚合反應	256
7-1-1 光聚合開始劑	257
7-1-2 光聚合速度的解析	263
7-2 單獨光聚合系	264

7-3 光聚合性單體+高分子系	266
7-3-1 光聚合性單體	266
7-3-2 含官能基的高分子	274
7-3-3 光聚合系組成	284
7-4 光聚合系的增感方法	290
7-4-1 影響光聚合感度的因素	291
7-4-2 光聚合系的增感方法	292
文 獻	295
8 感電子線及X線的高分子	299
8-1 電子線及X線的性質	301
8-2 電子線及X線對高分子的作用	303
8-3 G值與感度	308
8-4 感電子線材料用高分子化合物	312
8-4-1 posi型感電子線材料	312
8-4-2 nega型感電子線材料	325
8-5 X線 resist 用高分子化合物	329
8-5-1 X線 lithography	329
8-5-2 X線 resist	331
文 獻	335
9 感光性高分子的應用	339
文 獻	345

1 序 論

感光性高分子 (photosensitive polymer, light-sensitive polymer, photopolymer) 亦可稱之為感光性樹脂，若照字面來解釋是為保有感光性質的高分子物質。但是，單由此並非可具體的理解。所謂的高分子感光是為，高分子吸收光能量，由所吸收的能量而使得分子內或分子間產生化學上的，或構造上的變化。此時，並非高分子本身一定要吸收光，亦包含有由共存的感光性化合物 (增感劑，sensitizer) 吸收光能量，再由其引發反應的情況。光聚合系 (photopolymerization) 是否應歸屬於感光性高分子各有不同議論，筆者認為，使用光做高分子的合成及光聚合機構的研究，已被確立其為高分子化學的一領域，故應不屬感光性高分子的範圍。但是，高分子 matrix 中的光聚合系則被以感光性高分子做處理。

如後所述，感光性高分子被應用於相片製版術中的感光性耐酸皮膜 (photoresist) 的產業用途而被開發著。因此，感光性高分子被要求持有的性質有下列各點。

1) 相片的感度， γ 特性，解像度。亦即對光照射量變化所引致的溶解度變化的大小。可因少量的照射量變化而引致大的溶解度變化者為佳。

2) 皮膜形成能。亦即可形成越薄且均一的皮膜。

3) 皮膜具有大的物理、化學強度。

2 感光性高分子

這些要求是為特殊的領域，而且反應的種類及機構並無什麼問題，問題只在於結果，故感光性高分子的開發研究只偏重於探討合於上述條件者。

這些研究當然非常重要，可說是今日電子機器超小型化（LSI，VLSI）可至實現地步的功勞者。另一方面，值得注意的是幾乎所有生命的活動能量均是由太陽光得到。被葉綠素（chlorophyll）吸收的光能量，被有效的於生物體內傳達、積蓄，隨著相關的化學反應（即所謂的光合成）的解明，太陽光對包括人類在內的生物的重要性也更進一步的被認識。由此葉綠素所引起的光增感反應，生體高分子 matrix（葉綠體）中的葉綠素的存在狀態，反應效率會大大的與其相依存。而且不論葉綠素是直接與高分子結合，或未結合，在光合成中高分子的影響（高分子效果）也應很大。

上例雖不適合於做感光性高分子的說明，但可理解到感光性高分子的研究可具有非常廣泛的利用價值。

為理解感光性高分子，以下為光架橋（photocrosslinking）反應例，如圖 1 - 1 所示。這種反應形式均被以光不溶化型的 photo-resist 而實用化。

1) 反應為，光架橋劑（ $\text{P} - \text{P}$ ）吸收光而激勵，其本身將插入高分子中而形成架橋。

2) 為，僅由 $\text{P} - \text{P}$ 不能得到充分的感光性，但若摻混 S 時，由 S 所吸收的光能量的移動可使 $\text{P} - \text{P}$ 被激勵而形成架橋。

3) 為，感光性基先結合於高分子，由於光的激勵，與其他的感光基或官能基結合而形成架橋。

4) 為，3) 的情況再加上增感劑者。

5) 為，高分子中含有增感劑時可使官能基架橋者。

6) 為自己增感型感光性樹脂，高分子本身結合有感光基及增感

劑，吸光而成架橋反應。

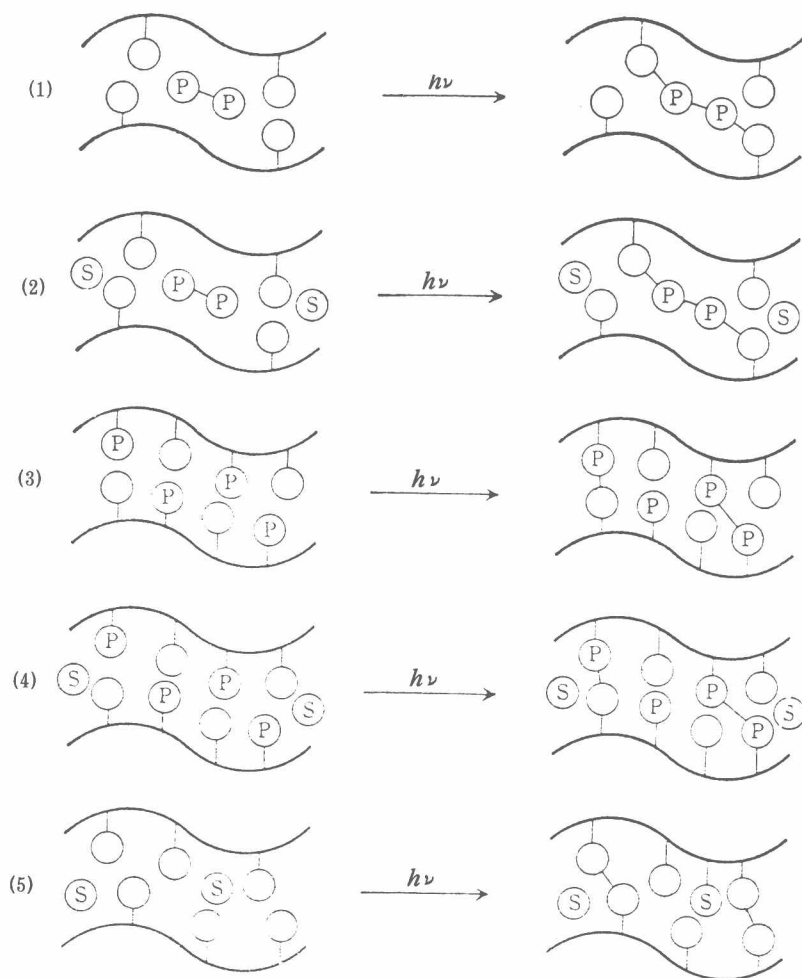


圖 1-1 感光性高分子的光架橋反應

~: 高分子鏈；○: 非感光性官能基，或反應部位；(P): 以感光性基自行架橋反應；(S): 為增感劑，可將所吸收的光能傳送至(P)或(○)，使其被激勵或活性化。