

分类号 064

密级

UDC

编号 B978004427

中国科学院
博士研究生学位论文

银盐计算机直接制版版材及有机光盘存储介质的研究

周 树 云

指导教师 陈萍 研究员

中国科学院感光化学研究所

申请学位级别 博士 学科专业名称 物理化学

论文提交日期 2000 年 6 月 论文答辩日期 2000 年 6 月

学位授予单位 中国科学院感光化学研究所

答辩委员会主席

二〇〇〇年六月

摘 要

本研究工作包括两部分内容，第一部分是银盐扩散型计算机直接制版材料，第二部分是有机光盘记录介质，均属于信息记录领域的热门课题。

第一部分：银盐扩散型计算机直接制版材料的性能研究

利用改进后的一维线阵 CCD 装置实现对版材上八个曝光级的物理显影过程的实时原位监测。研究了九种抑制剂对版材物理显影过程及影像反差的影响，发现硫代水杨酸等可以使影像反差提高 2~3 倍。并从动力学的角度对反差提高的原理进行了解释。

通过在显影液中引入一种带长链烷基的硫醇化合物，使版材的亲油性能得到明显的提高，并发现亲油性随着硫醇化合物的浓度以及银影像密度的增大而增大。通过对版材表面进行了拉曼和 XPS 研究，证明硫醇化合物经化学吸附在版材物理显影银影像表面，形成了疏水层，从而提高了亲油性。

本文利用高分辨率的场发射扫描电子显微镜研究了几个因素对 CTP 版材上物理显影银堆积状态的影响，结果表明在版材上形成的物理显影颗粒与溶液物理显影有很大区别，特别是改变络合剂可以得到不同形状的物理显影银颗粒，其中使用络合能力强的络合剂得到的为堆积紧密的银颗粒，有利于提高版材亲油性。

本文的研究结果表明，显影加工药液对版材物理显影过程及物理显影银影像性能有重要影响。

第二部分：有机光盘存储介质的研究

本工作拟从光记录机理的角度出发，对广泛用于可录型光盘中的吡啶类菁染料的热学性质及薄膜的光学特性进行了系统的研究，并利用 AFM 对染料薄膜上的激光记录后产生的信息坑进行观察。

利用 DSC、TGA 研究了光盘用菁染料的热学性能，发现它们的热分解温度在 200~300℃，适合于激光记录。利用 AFM 观察了激光记录后染料薄膜上

形成的信息坑，研究了激光功率、驻留时间、染料种类对信息坑的影响，结果表明，随着激光功率的增大，驻留时间的延长和染料消光系数的增加，信息坑的直径将增大。消光系数的增加有利于提高光盘的写入速度。

根据光在多层薄膜介质中的传播规律，模拟了染料折射率、消光系数及厚度对薄膜反射率和透射率的影响，模拟结果表明：适合与 DVD-R 的染料的折射率应该在 2.1~2.8 之间，消光系数应该在 0.02~0.12 之间。建立了一种简便测定染料光学常数的方法，并通过对染料折射率和消光系数的测量，找出了几种适合作为 DVD-R 和 HD DVD-R 记录介质的染料。

溶剂对薄膜的光学性能有较大的影响，利用 AFM 对薄膜表面的微观结构进行了观察，发现薄膜表面粗糙度是影响其光学性能重要因素。对于溶剂的研究，前人一般集中在光化学稳定性方面，有关溶剂影响光学性能的研究，并从微观角度给予解释，尚未见有关报道。

通过本文的研究，建立了一种简便的测定染料性能的方法，找到了几种适合于 DVD-R 及 HD DVD-R 的菁染料。用 AFM 直接观察到了激光形成的信息坑及溶剂对薄膜表面微观结构的研究，对确定激光功率、选取染料等具有理论指导意义。

关键词：

1. 计算机直接制版，银盐扩散转移体系，物理显影
2. DVD-R，菁染料，热学性能，光学性能，AFM

Abstract

This work focused on two information recording systems: silver halide printing plate and organic optic disc.

1. Study on properties of computer-to-plate printing plate based on silver halide DTR system.

The fundamental of the concerned CTP plate is silver halide diffusion transfer process. In this paper, the physical development on the strip of plate was monitored in real time and in situ with a linear CCD array. The infection of nine inhibitors on physical development were studied, and the results showed, some inhibitors could improve the image contrast which was benefit for image reproduction during printing.

A thiol compound with a long hydrocarbon chain was introduced into developer solution, and was found that the oleophilicity of silver image could greatly improved. The examination of Raman and XPS revealed that the thiol compound chemically adsorbed on surface of physical developed silver and formed a hydrophobic layer, resulting the improvement of oleophilicity

SEM was applied to observe the clusters of physical developed silver, great difference was found compared to the silver deposited in solution physical development, especially the complexing agent.

The results showed that the developer solution could greatly affected the physical development and hereafter influence the properties of physical developed silver images.

2. Study on organic optical recording material

Cyanine dye was the most widely used recording materials in optic disc. There were many research on the properties of dye in solution, however, the study on dye film was still less reported. According to the optic recording principles the thermo and optical properties was systematically studied. AFM was applied to observe the

information pits formed after laser ablation.

The DSC and TGA results showed that the dissociation temperature of dyes were about 200~300°C, which was suitable for laser ablation. The AFM photos revealed the laser power, dwelling time greatly affected the width and depth of pits. The higher the extinction coefficient (k) of dye was, the higher the recording speed.

According to the transportation of light in multi-layer film, the influence of index (n), k and thickness of film were simulated. The results showed that for a dye to be suitable for optical disc, its index should be ranged from 2.1 to 2.8 and k should be from 0.02 to 0.12. Several cyanine dyes with proper n and k were found which might be used in optic disc.

The optical properties film spinning coated with different solvent were quite different from each other. AFM study showed that high roughness of film surface caused the decrease of reflectance on the film surface. This phenomenon has never been reported in literatures.

Keywords:

- 1. Silver halide DTR system, Computer to plate, Physical development**
- 2. Cyanine dye, DVD-R, Optical properties, Thermal properties, AFM**

目 录

D604/50

摘要	1
Abstract	3

第一部分

第一章 文献综述	1
第一节 CTP 版材类型	1
1. 1. 1 银盐复合型版材	1
1. 1. 2 感光树脂型版材	2
1. 1. 3 热敏型版材	2
1. 1. 4 银盐扩散型版材	2
第二节 银盐扩散转移成像基本原理	4
1. 2. 1 双片体系	4
1. 2. 2 正负合一体系	5
第三节 物理显影及反应机理	7
1. 3. 1 电极反应机理	8
1. 3. 2 吸附催化机理	11
第四节 影响物理显影的几个因素	12
1. 4. 1 显影剂	13
1. 4. 2 银离子	14
1. 4. 3 络合剂	14
1. 4. 4 物理显影核	15
1. 4. 5 抑制剂	16
第五节 物理显影与银盐扩散型 CTP 版材的性能	17
第六节 课题的提出与设想	19
第二章 实验原理及实验	20
第一节 实验样片的制备和加工	20
2. 1. 1 实验样片制备	20

2. 1. 2 版材曝光	20
2. 1. 3 显影加工	21
第二节 显影动力学的监测	22
第三节 物理显影银的性能表征	24
2. 3. 1 感光特性曲线测定	24
2. 3. 2 表面分析	25
第三章 抑制剂对版材反差的影响	27
第一节 由 CCD 测得的物理显影银感光特性曲线	27
3. 1. 1 传统方法测得的感光特性曲线	27
3. 1. 2 CCD 监测物理显影过程	28
3. 1. 3 反差系数的计算	30
第二节 抑制剂对物理显影感光特性曲线的影响	30
第三节 抑制剂对反差影响的动力学研究	34
小结	37
第四章 硫醇化合物对物理显影银亲油性能的影响	38
第一节 硫醇化合物对银影像亲油性的影响	38
第二节 版材表面拉曼光谱研究	39
4. 2. 1 硫醇化合物的拉曼光谱	39
4. 2. 2 巯基化合物对版材表面拉曼谱图的影响	41
第三节 版材表面的 XPS 研究	44
4. 3. 1 不同版材的 XPS 谱图元素分析	44
4. 3. 2 硫醇化合物在银表面的吸附模型	48
小结	49
第五章 银盐 CTP 版材物理显影银堆积形态	50
第一节 物理显影银的基本形貌	52
第二节 不同曝光量下的物理显影银堆积形态	54

第三节 络合剂对物理显影银堆积的影响	55
第四节 抑制剂对版材物理显影银的影响	58
第五节 显影温度对物理显影银的影响	60
小结	62
结论	63
参考文献	64

第二部分

第一章 研究概况	68
第一节 光盘存储系统与技术	69
1. 1. 1 只读型光盘	69
1. 1. 2 一次写入型光盘	70
1. 1. 3 可录 CD 光盘 (CD-R)	70
第二节 有机一次记录材料	72
1. 2. 1 菁染料	72
1. 2. 2 酞菁染料	73
1. 2. 3 偶氮染料	75
第三节 光盘技术发展方向	75
第四节 DVD-R 有机记录媒体的性能研究	76
1. 4. 2 热学性能研究	77
1. 4. 3 薄膜光学性能研究	78
第五节 AFM 的原理及应用	79
第六节 研究课题的提出	81
第二章 实验原理与实验	82
第一节 实验药品	82
第二节 染料及染料薄膜的性能研究	84

2. 2. 1 染料热性能的测量	84
2. 2. 2 薄膜光学性能的测量	85
2. 2. 3 AFM 样品制备	87
第三章 菁染料的热学性质	88
第一节 菁染料的 DSC 测量结果	88
第二节 菁染料薄膜信息记录坑的 AFM 研究	91
3. 2. 1 激光功率和照射时间对信息坑的影响	91
3. 1. 2 不同染料薄膜上的信息坑	94
小结	97
第四章 薄膜光学性质	98
第一节 DVD-R 对光存储介质的要求	98
第二节 染料薄膜的光学性质	101
4. 2. 1 D-4 薄膜的光学性质	101
4. 2. 2 D-1 薄膜的光学性质	105
4. 2. 3 染料薄膜的光学性质比较	108
第三节 溶剂对菁染料薄膜光学性能的影响	110
4. 3. 1 不同溶剂涂出的染料薄膜的光学特性	110
4. 3. 2 不同溶剂涂出的薄膜的 AFM 研究	111
小结	113
结论	114
参考文献	115
已发表的论文	119
致谢	121

第一章 文献综述

随着计算机技术的发展,数字化已经成为信息存储的基本特征和趋势,这种趋势也引起了信息处理及传播过程的数字化。印刷,作为信息传播的一种重要途径,也面临着这样的变革^[1, 2]。本世纪六十年代以来,随着电分色系统,激光照排,电子桌面出版系统等技术的发展,传统的印刷技术发生了巨大变化,目前,印前电子处理系统已经采用了开放性及数字化的图文处理系统^[3, 4]。从1995年在德国杜塞尔多夫举行的全球最大的Drupa国际印刷展览会开始,到96年Seybold研讨会、97年澳大利亚第六届世界印刷大会、Imprinta '97以及最近举行的Drupa2000印刷展览会上都体现出数字化对印刷出版领域的冲击已经或将要发生在计算机直接制版、数字式直接印刷和彩色印前打样三个方面,并最终实现印刷全过程的数字化。

计算机直接制版(Computer To Plate, 简称CTP),是将以数字形式存在的图文信息直接转移到硬拷贝形式存在的印刷版上的技术。传统的制版过程是通过激光扫描,把图文信息记录在胶片上,再经过胶片冲洗加工,制得负像版,然后再将它拷贝到PS版上形成正像,约需50分钟/张版。与此相比,CTP技术将大大缩短制版时间至2分钟,还省去了中间胶片与加工处理。因此计算机直接制版作为印刷领域数字化的一个重要环节,进入90年代以来,日益引起人们的重视,发展十分迅速。由于传统的印刷版材无法适应CTP技术的要求,对于CTP版材的开发研究成为当今印刷界一个热门课题^[5-11]。

第一节 CTP版材类型^[5-11]

CTP系统中使用的版材概括起来可分为四大类:银盐扩散转移型、银盐复合型、感光树脂型和热敏成像型。

1.1.1 银盐复合型版材

这种版材是由高感光度的卤化银乳剂层与传统PS版材复合而成。在粒化与阳极化的铝基上依次涂上预感光的感光高分子层、粘结层和卤化银乳剂层。首先用激光扫描使卤化银曝光,经过显影、水洗、定影后产生含有图文信息的掩

膜，再使用紫外光使掩膜下的感光高分子层曝光，未曝光的高分子及粘结层和掩膜在碱水中被刷洗掉，曝光后的高分子成为印刷影像部分，再经亲油化处理即可实现印刷。这种版材兼具感光高分子和银盐版材的特点，提高了传统PS版固有的感光度，制版过程中省去了中间胶片。但由于它需二次曝光，二次显影，加工处理过于复杂，现面临淘汰。

1.1.2 感光树脂型版材

感光树脂型版材与通常的PS版最接近，感光度在 $30\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ，耐印率高。它是在粗化后的铝版上涂加有染料的光敏树脂层，并用聚乙烯醇（PVA）作为保护层防止曝光区被氧化。成像原理是利用光致自由基化学反应，光照后生成潜影，经及时热处理使潜影稳定后，显影成像，涂胶保护。它虽然具有耐划伤和耐指印的能力。但由于PVA涂层对激光的光散射作用，分辨率不如银盐版材。由于这种版材产生的自由基潜影稳定性差，几乎被淘汰，但近年来人们在其潜影的稳定性做了大量研究工作并取得了一定的进展。

1.1.3 热敏型型版材

美国是热敏型CTP版材的发源地与基地。已研制和开发出的热敏版材有热交换、热烧蚀、热转移等四五种类型。此类版材具有成像速度快、烤版后耐印率高、稳定性好、使用方便等特点。现以交联型为例说明，该版材是在铝基表面涂一层聚合物单体层，它不需要保护层。在红外吸收染料的作用下，吸收激光光能转化成热能，只有超过一定温度阈值时才能释放出质子酸使单体聚合，因此，理论上只有成像或不成像两种状态。然后再通过碱水显影液除去版材上非成像区未聚合的单体，最后经烘版提高其耐印率。但还存在一些关键问题需要解决，例如感光度比较低，需要大功率激光器和预热处理等。

1.1.4 银盐扩散型版材

银盐扩散型CTP版材依据银盐扩散转移原理，可以经一次曝光和显影获得正像，经亲油处理后即可进行印刷。它具有高感光度、高分辨率、价格便宜等特点。具有良好的应用前景。

表1.1: 不同类型的CTP版材及其性能比较

Various CTP Plates and their properties

	银盐扩散型	银盐复合型	感光树脂型	热敏型
爱克发(Agfa)	Lithostar		OzasolN90A	
杜邦豪森 (Dupont-Howson)	Silverlith SDB			
柯达(Kodak)			Vis-digital	IR-thermal
保丽光(Polychrome)		CTX YMP	Quantum830, quantum1064	
Horsell			Electra	
国际制纸(Anitec)				Electra DC
富士(Fuji)		FNH	LPA,LPY	
三菱制纸(Mitsubishi)	SDP- α			
柯尼卡(Konica)			Konica-CTP	
三菱化学			Diamond LA1,LY1	
东京应化			Lasermax	
Imation			Viking	
Presstech				Pearl-thermal
PDI				Prisma1064
激光器功率	5-10 mw (Ar, LD)	5-10 mw (Ar, LD)	30-400 mw (Ar, FD-YACT)	10-20 w (LD, YAG)
感光度	0.6-3 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.05-2 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	10-110 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	250-400 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$
耐印率	25万印	15万印	>25万印	50万印

表1.1列举了目前世界各公司CTP材料生产情况以及性能比较。可以看出,

感光高分子版的分辨率问题和潜影稳定性问题，银盐高分子复合PS版的加工和制版系统比较复杂，推广起来有一定困难。热敏版、银盐直接版材以其优良的感光特性、印刷特性、操作方便等，应用前景看好，引起了研究者的重视。本文重点研究银盐扩散型CTP版材的性能。

第二节 银盐扩散转移成像基本原理

银盐扩散型计算机直接制版材料所根据的原理是银盐扩散转移反转原理（Diffusion Transfer Reversal），简称DTR，它是感光化学的一个重要分支。扩散转移现象早在100多年前就被人们发现了，但受到人们的重视并真正应用于实际，还是得益于比利时Gevaert公司的A. Rott和德国Agfa公司的E. Wedye^[12]及美国Polaroid公司的E. H. Land^[13]。A. Rott在研究剥膜胶片中，发现在明胶层剥离后的纸张上，留下了淡淡的正像；E. Wedye发现冲洗后的照片的钡纸上有淡黄色的影像产生。他们经进一步研究，发明了快速拷贝法。E. H. Land经过精心设计，发明了一步摄影相机和胶片^[14]。

银盐扩散转移体系是由AgX乳剂层（负片）、影像接受层（正片）、加工药液三部分组成，根据正、负片结构分为双片体系和正负合一体系（即单片体系），其中，正负合一体系又可分为向上扩散型和向下扩散型^[12]。

1.2.1 双片体系：

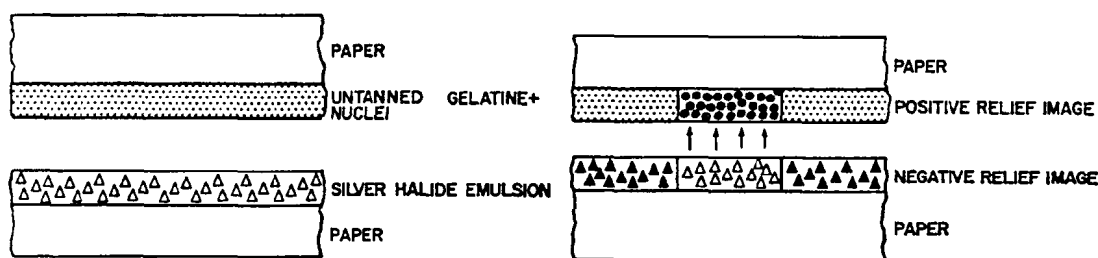


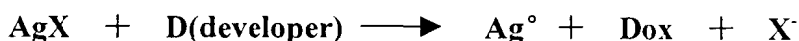
图1.1 银盐扩散转移双片体系原理图

Structure of Dual-films of silver halide DTR system

双片体系的正负片是分离的，当曝光后的负片与含有物理显影核的影像接受正片紧密接触时，两片之间均匀地铺展具有高pH的显、定合一的粘稠加工药剂，经一分钟后，分开两片，负片成负像，正片成正像。其基本原理如图1.1所示：在负片中曝光的AgX通过加工药中显影剂的作用，进行化学显影，还原成银，成为负像；未曝光的AgX被加工药中硫代硫酸盐一类的定影剂所溶解形成银络合物向正片扩散，在正片接受层中由金属或金属硫化物等组成的物理显影核的催化作用下，银络合物迅速被显影剂还原，成为正像。

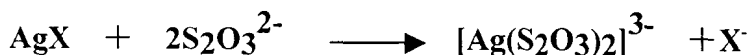
用化学反应方程式表示如下：

负片乳剂层的化学反应：



曝光卤化银

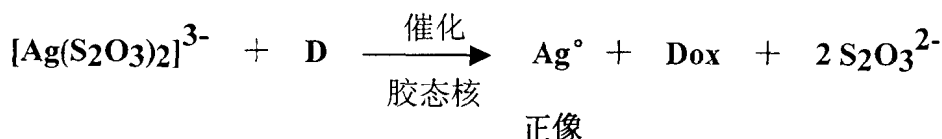
负像



未曝光卤化银

可溶银络合物

正像影像接受层的化学反应：



正像

1.2.2 正负合一体系

在这种体系中，乳剂层和影象接收层在同一个支持体上，因此称为正负合一体系，正负合一体系又有两种类型：向上扩散型和向下扩散型。

1) 向上扩散型：

该类型的胶片结构如图1.2所示：

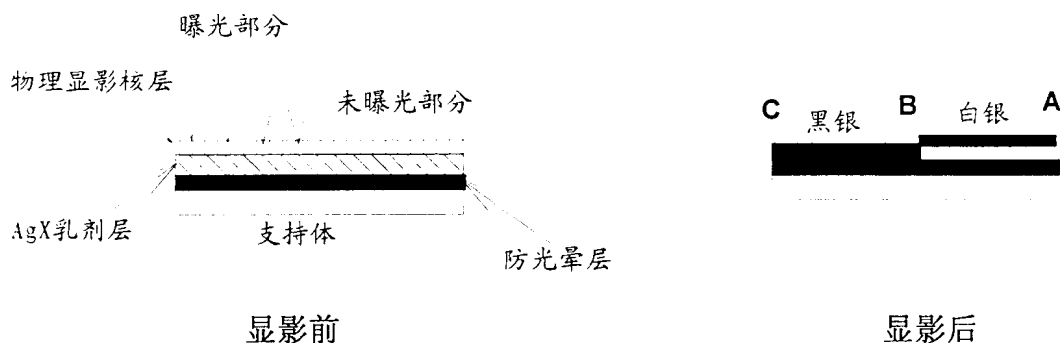


图1.2 向上扩散型银盐DTR版材结构示意图

Structure of DTR plate with nuclei on top surface

这种版材常常使用涂塑纸或涤纶作为支持体。首先在支持体上涂上卤化银乳剂层，然后将物理显影核涂在乳剂层的表面。在使用显定合一的加工药液处理时，在负片中曝光的卤化银通过加工药中显影剂的作用，进行化学显影，还原成银，成为负像，被明胶层包裹，呈黑色；未曝光的卤化银被加工药中定影剂所溶解形成银络合物并向上扩散至物理显影核层被显影剂还原成银，堆积在乳剂层的表面，成为具有金属光泽的正像。在印刷时，曝光部分是显影后的乳剂层，表面为明胶呈现亲水性；未曝光部分表面是物理显影银，具有金属的亲油性能，因此可以将水和油墨分开，实现图文从印刷版向承印物的转移。

2) 向下扩散型：

这种类型的版材一般使用粒化的铝版作为支持体。首先将物理显影核层涂布在铝基版上，然后在物理显影核层上涂布乳剂层。在显影加工过程中，与前两种类型版材类似，曝光部分的卤化银经化学显影形成金属银丝被包裹在乳剂层中，未曝光部分的卤化银经络合扩散到物理显影核层经物理显影形成金属银颗粒，附着在铝基版的表面。经水洗除去表面的明胶，露出曝光区的铝基和未曝光区的物理显影银影像。在印刷时，物理显影银部分呈现亲油性，铝基版为亲水性，使油水分离，实现图文的转移。

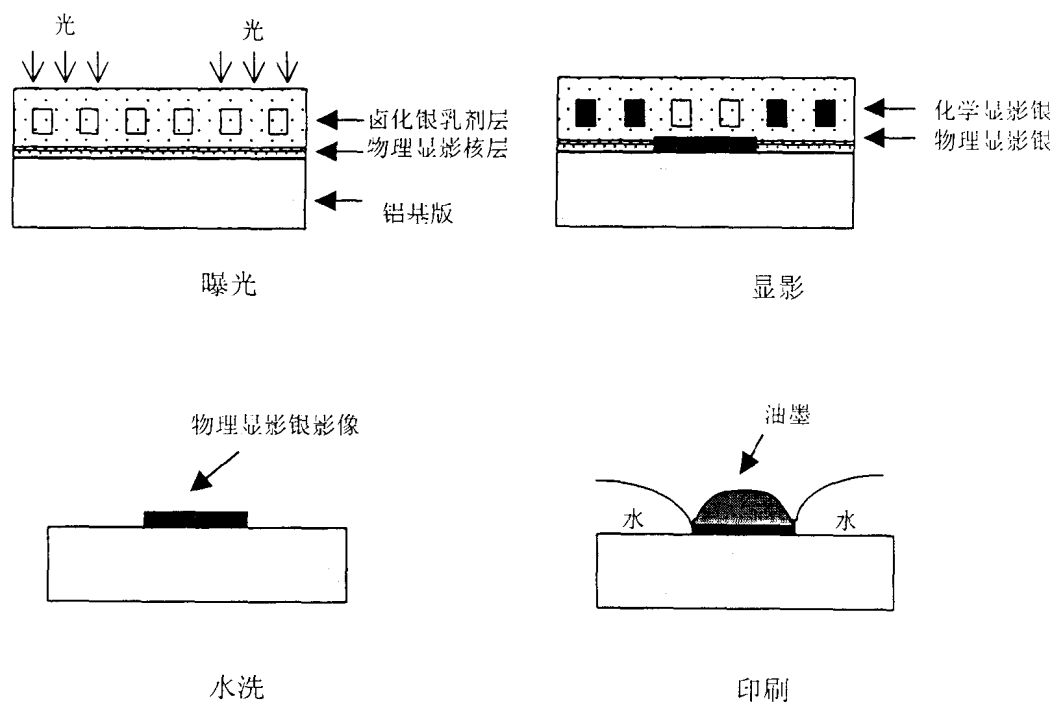


图1.3 向下扩散型银盐DTR版材结构示意图

Structure of DTR plate with nuclei on base

这两种正负合一的版材都可以作为CTP版材。对于这两种版材来说，物理显影银在印刷时作为油墨的载体，其特性势必对印刷版的性能起决定性的作用。因此，研究版材上的物理显影过程具有重要的意义。

第三节 物理显影及反应机理

在感光过程中，银离子的还原可以通过两种途径进行，即：化学显影过程与物理显影过程。物理显影与化学显影过程的一个重要区别是银离子的存在形式。在化学显影过程中，银离子是来自卤化银颗粒，以间隙银离子存在于卤化银晶体中；在物理显影过程中，银离子是以水合离子或络合银离子的形式存在，在显影中心的催化下被还原成银，因此又称为溶液物理显影（Solution

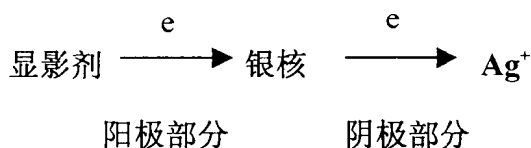
Physical Development)。溶液物理显影是银盐扩散转移过程的理论基础^[12, 13, 14, 15, 16]。

与化学显影另一个不同之处是：物理显影以物理显影核作为显影中心，物理显影核可以为重金属胶体粒子或者重金属硫化物胶体粒子^[12]。Ostwald^[17]认为催化核可作为银从溶液中沉积的中心，在那里银离子迅速地被还原。

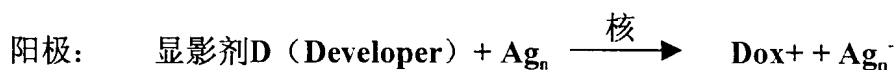
对于物理显影核催化下，银离子或银络合物还原反应机理主要有两种观点：电极反应机理和吸附催化机理。

1.3.1 电极反应机理

根据电化学的观点^[12, 13, 18-21]，假设银核产生一个伏打对：



阳极反应和阴极反应方程式：



银核的存在使只要很小的超电压就可允许电子发生转移。电子转移到核的过程以及 Ag^+ 得到电子的过程可以在核的任何部位发生。

为了进一步解释其反应机理，将阴极部分和阳极部分的电子传递过程分别加以阐述^[12]。