

感光性高分子

(日)永松元太郎 乾英夫 著

科学出版社

感光性高分子

〔日〕永松元太郎 乾 英夫 著

丁 一 余尚先 金昱泰 译



科学出版社

1984

内 容 简 介

感光性高分子在功能高分子中是一个应用最广的重要分支。近年来从理论研究到生产推广都取得了很大进展。但国内至今尚无一本有关这方面的内容较全面的理论书籍。

本书译自日本第一套“功能高分子丛书”(大河原信、竹本喜一主编,共九卷)中的第七卷。全书用三分之一的篇幅概述了这个领域的基础理论,其余部分叙述了各种类型的感光性高分子(包括感辐射性高分子)的制备、性质及其在印刷、复印、照相、电子、医疗等工业中的广泛应用。

本书对于从事感光性高分子工作的科技人员以及高分子和光化学专业的高等院校师生,是一本有价值的参考书。

永松元太郎 乾 英夫 著

感 光 性 高 分 子

講談社, 1977

感 光 性 高 分 子

[日] 永松元太郎、乾 英夫 著

丁 一 余尚先 金昱泰 译

责任编辑 尚久方 郑飞勇

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984 年 4 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1984 年 4 月 第一次印刷 印张: 10 5/8

印数: 0001—4,700 字数: 240,000

统一书号: 13031·2534

本社书号: 3475·13--4

定 价: 1.65 元

译 者 的 话

感光性高分子(感光性树脂)作为功能高分子的一个重要分支,自七十年代以来,在理论研究和推广应用方面都获得了进一步的发展。从成象材料的各种应用,如印刷平版、凸版和光致抗蚀剂等,迅速扩展到了光固化涂料、光固化油墨、光固化胶粘剂及封装材料等方面的应用。近年来,又进行了新的研究开发工作,已在塑料、纤维、医疗、生化、农业等方面获得更广泛的应用。发展之势,方兴未艾。

我国最近几年来的研究与推广应用工作也很活跃,不少高等学校、科研单位和生产技术部门的科技人员正在进行着感光性高分子的应用研究和理论探讨,并在感光性树脂凸版、平版、光致抗蚀剂、光固化涂料等方面取得了一定的成果。目前不少科技工作者对这方面的国外发展动态和文献资料甚为关心,并希望能有一本内容较全面的理论书籍。

永松元太郎和乾英夫合著的《感光性高分子》一书,是日本第一套“功能高分子丛书(機能性高分子シリーズ)”九卷中的一卷。本书既将重点放在阐明基础理论和分子设计方面的问题上,又将1977年以前的专利文献的精华加以汇总,逐一予以说明。它对于从事感光性高分子研究和推广应用的科技人员和有一定专业知识的操作工人以及高分子专业和光化学专业的高校师生,是一本有价值的参考书。

本书在译校过程中,曾得到北京师范大学陈光旭教授和中国印刷科学技术研究所工程师徐锡瑛、王家铭等同志的帮助,在此表示感谢。

序 言

十七年前东京大学生产技术研究所的菊池真一教授所写的总论[化学の领域, 14, 624(1960)], 大概是日本最早发表的有关感光性高分子(感光性树脂)的综合论述。以往关于感光性高分子的研究主要是根据国外感光材料厂家所发表的专利文献, 因而仅止于知道其研究的演变情况。之后, 日本对这种高分子化学和光化学结合而开创的感光性高分子的研究工作, 不但在理论方面取得了飞跃的进步, 而且在应用的开发研究方面也很活跃。现在哪怕是说在这个领域中日本居世界第一也许并不过分。

就是在功能高分子中, 感光性高分子也是用途最广的一种。如果从有效而积极地利用光这一观点来考虑, 出现这种情况也是理所当然的。最近不仅在成象材料方面, 而且在印刷油墨、涂料、胶粘剂等方面, 都正向塑料、纤维、医疗、生物化学等领域进行着感光性高分子的应用研究。在这当中, 感光性高分子作为成象材料, 在照相、复印、印刷、电子工业等方面用途仍属最大, 而在非银盐感光材料中则具有最高利用效率。这不外乎是由于感光性高分子是高分子材料, 它在形成薄膜的同时易于获得成象感光层。正因为是高分子材料, 因此从今天的合成树脂工业的发展来考虑, 可以指望它有更多的应用途径。例如, 在具有感光性的同时, 在现有性质中若进一步赋予绝缘性、耐热性、耐燃性、导电性、变色性等, 就能够开辟各种各样的用途; 若能将感光性高分子材料的感光度及照相密度在稳定的状态下提高到银盐体系的水平, 也就能有效地

利用它固有的优良分辨力，那么它将无可置疑地占据成象材料的宝座。

基于上述考虑，本书将第一章到第四章作为了解这个领域全貌的基础部分，用了全书三分之一的篇幅。随后，第五章到第七章叙述感光的高分子，第八章是感电子束和感X射线的高分子，在第九章列举了应用一览表。尽可能从分子设计的角度出发，尽力将广泛了解到的知识写进去，但因学识浅薄，仍未能如愿以偿。笔者虽在本领域内从事研究开发工作二十多年，但因学习不够，至今仍不能知其全部底细，敬希读者给予批评指正。再者，笔者期待着感光性高分子的研究广泛地贡献于尚未预料到的各种领域，若本书能对此有所助益，笔者则甚感欣慰。

(以下致谢略)

目 录

1	序论	1
2	研制感光性高分子的历史	7
2.1	照相制版术的发明	7
2.2	光致抗蚀剂的历史	11
2.2.1	光刻和光致抗蚀剂	11
2.2.2	重铬酸系抗蚀剂	13
2.2.3	有机光化学和光致抗蚀剂	14
2.3	供光致抗蚀剂用的感光性高分子的研制历史	19
2.3.1	聚乙烯醇肉桂酸酯系抗蚀剂	19
2.3.2	双叠氮-橡胶系抗蚀剂	20
2.3.3	二叠氮萘醌系抗蚀剂	20
2.3.4	光聚合系抗蚀剂	21
2.4	研制感光性树脂凸版的历史	22
	参考文献	25
3	有机光化学反应基础	27
3.1	光化学反应的概念	27
3.2	光的特性	28
3.2.1	光能	29
3.2.2	光的吸收	30
3.2.3	在聚合物膜中的光吸收	31
3.3	量子效率	32
3.4	电子跃迁和激发态	32
3.5	$n-\pi^*$ 跃迁和 $\pi-\pi^*$ 跃迁	37
3.6	电荷转移跃迁	38

3.7	发射光谱	40
3.8	光化学反应	42
3.9	Stern-Volmer 作图	45
	参考文献	50
4	感光性高分子的功能和分类	51
4.1	照相方面的功能	51
4.1.1	特性曲线	52
4.1.2	感度	54
4.1.3	分光感度	60
4.1.4	分辨力	66
4.1.5	显影性	69
4.1.6	耐用性	70
4.1.7	影响照相功能的因素	71
4.1.8	易剥膜性	74
4.2	光固化功能	75
4.2.1	光反应的种类和固化	75
4.2.2	光源和光强以及波长	76
4.2.3	热固化和光固化的比较	81
4.3	光降解(老化)功能	83
4.4	其它的功能	85
4.4.1	光反应的催化性	85
4.4.2	光导电性	87
4.4.3	光致发光性	88
4.4.4	光致变色性	89
4.5	感光性高分子的分类	91
	参考文献	93
5	感光性化合物+高分子型	96
5.1	重铬酸盐类	96
5.1.1	重铬酸盐的光反应	96

5.1.2	重铬酸盐系感光性高分子	100
5.2	芳香族重氮化合物	104
5.2.1	芳香族重氮化合物的光反应	104
5.2.2	使用重氮化合物的感光性高分子	118
5.3	芳香族叠氮化合物	131
5.3.1	芳香族叠氮化合物的光反应	131
5.3.2	芳香族亚氮化合物的反应	138
5.3.3	使用芳香族叠氮化合物的感光性高分子	141
5.4	其它感光性化合物	151
5.4.1	有机卤化物	151
5.4.2	光聚合引发剂	154
5.4.3	芳香族硝基化合物	155
5.4.4	其它化合物	156
	参考文献	160
6	具有感光基的高分子型	166
6.1	具有感光基的高分子的合成方法	166
6.1.1	高分子反应	166
6.1.2	聚合反应	172
6.1.3	具有感光基的高分子的改性方法	179
6.2	聚乙烯醇肉桂酸酯以及类似的高分子化合物	182
6.2.1	聚乙烯醇肉桂酸酯	182
6.2.2	具有肉桂酰基的其它高分子	194
6.2.3	通过环丁烷化反应而交联的其它高分子	199
6.3	具有重氮基和叠氮基的高分子	211
6.3.1	重氮系感光性高分子	211
6.3.2	叠氮系感光性高分子	215
6.4	具有其它感光基的高分子	224
6.4.1	1,2,3-噻二唑系高分子	224
6.4.2	含硫高分子	225

6.4.3	含硝基的高分子	226
6.4.4	含其它感光基的高分子	227
6.5	光降解型感光性高分子	229
6.5.1	光降解的反应机理	230
6.5.2	光降解型感光性高分子	233
	参考文献	240
7	光聚合组成型	247
7.1	光聚合反应	247
7.1.1	光聚合引发剂	248
7.1.2	光聚合速度的解析	253
7.2	单纯光聚合体系	254
7.3	光聚合单体+高分子体系	258
7.3.1	光聚合单体	258
7.3.2	具有功能基的高分子(聚合物和预聚物)	265
7.3.3	光聚合体系的组成	273
7.4	光聚合体系的增感方法	279
7.4.1	影响光聚合感度的诸因素	279
7.4.2	光聚合体系的增感方法	280
	参考文献	284
8	感电子束和感 X 射线的高分子(电子束与 X 射线抗蚀剂)	288
8.1	电子束以及 X 射线的性质	290
8.2	电子束与 X 射线对高分子的作用	292
8.3	G 值和感度	295
8.4	电子束抗蚀剂用高分子化合物	299
8.4.1	阳图型电子束抗蚀剂	301
8.4.2	阴图型电子束抗蚀剂	309
8.5	X 射线抗蚀剂用高分子化合物	313
8.5.1	X 射线平版印刷术	313

8.5.2 X 射线抗蚀剂	315
参考文献	318
9 感光性高分子的应用	322
参考文献	328
参考文献 (有关感光性高分子的参考书、综论)	329

1 序 论

感光性高分子 (photosensitive polymer, lightsensitive polymer, photopolymer) 又称为感光性树脂, 按字面解释, 是具有感光性质的高分子物质。但是, 光这么说, 人们还不能具体地理解它。高分子的感光现象是指高分子吸收了光能量后, 借助所吸收的能量, 使得分子内或分子间产生化学的或者结构的变化。这时, 吸收光的过程并不一定非要高分子本身来完成, 也包括由所共存的感光性化合物(光敏剂)吸收了光能量以引发反应的情况。至于光聚合系是否应该包括在感光性高分子中, 虽尚有不同意见, 但笔者等认为由于把利用光进行的高分子合成和以光聚合机理作为重点进行的研究, 已被当作高分子化学的一个领域而巩固了地位, 所以断定上述研究超出了感光性高分子的范围。不过, 高分子构型中的光聚合系仍按感光性高分子处理。

下面将要讲到, 感光性高分子在照相制版术中是作为光致抗蚀剂用于工业目的而研制的。为此目的, 要求感光性高分子必须具有下面几点性质:

- 1) 照相方面的感度、 γ 特性、分辨力, 也就是指在不同光照射量下溶解度的变化程度, 一般地说, 以光照射量变化最小, 而显出溶解度变化最大为好。
- 2) 成膜能力。形成的膜愈薄、愈均匀愈好。
- 3) 薄膜本身的物理、化学性能要好。

这些都是属于特殊领域的要求, 反应的类型和机理却不是问题所在, 而只是因为其结果是关键, 所以, 为寻找符合上

1105490

1105508

述条件的感光性高分子而进行的开发研究，有偏重于解决拍摄网线之嫌。

这些研究无疑是非常重要的，可以说是今日电子工业器件得以超小型化的基础。标志着光致抗蚀剂进展的电子射线抗蚀剂和 X 射线抗蚀剂是贯彻国家政策的关键材料，它的开发无疑又是承袭了光致抗蚀剂的研制方法。

应当注意到，生命活动绝大部分的能量来自阳光。叶绿素所吸收的光能在生物体内得到有效的传递、积蓄以及和化学反应的有关状况（即光合成）越被认识清楚，阳光对于包括人类在内的一切生物的重要性就越为人们所深入认识。叶绿素光敏反应的反应效率，对于叶绿素在生物体高分子构型（叶绿体）中的存在状态依赖性很大这点，无疑是可靠的。不管叶绿素是否直接与高分子有着结合，高分子在光合成中的作用（高分子效应）还是大的。

以上所举的例子，用来说明感光性高分子也许不一定合适，但对于研究感光性高分子却有着非常广泛的利用价值，有可供参考之处。

为今后更好地理解感光性高分子，以光交联反应为例，分类如图 1.1 所示。

图 1.1 的五种反应形式，都是作为光不溶型的光致抗蚀剂而得到应用的。

1) 光交联剂 (①—②) 吸收光后激发，自身插入聚合物而进行交联。

2) ①—② 本身没有充分的感光性，但能通过混合③所吸收的光能量的转移，激发①—②而进行交联。

3) 感光基团已与聚合物键合，被光激发后，与其它的感光基团或官能团键合而进行交联。

4) 在 3) 中加入了光敏剂。

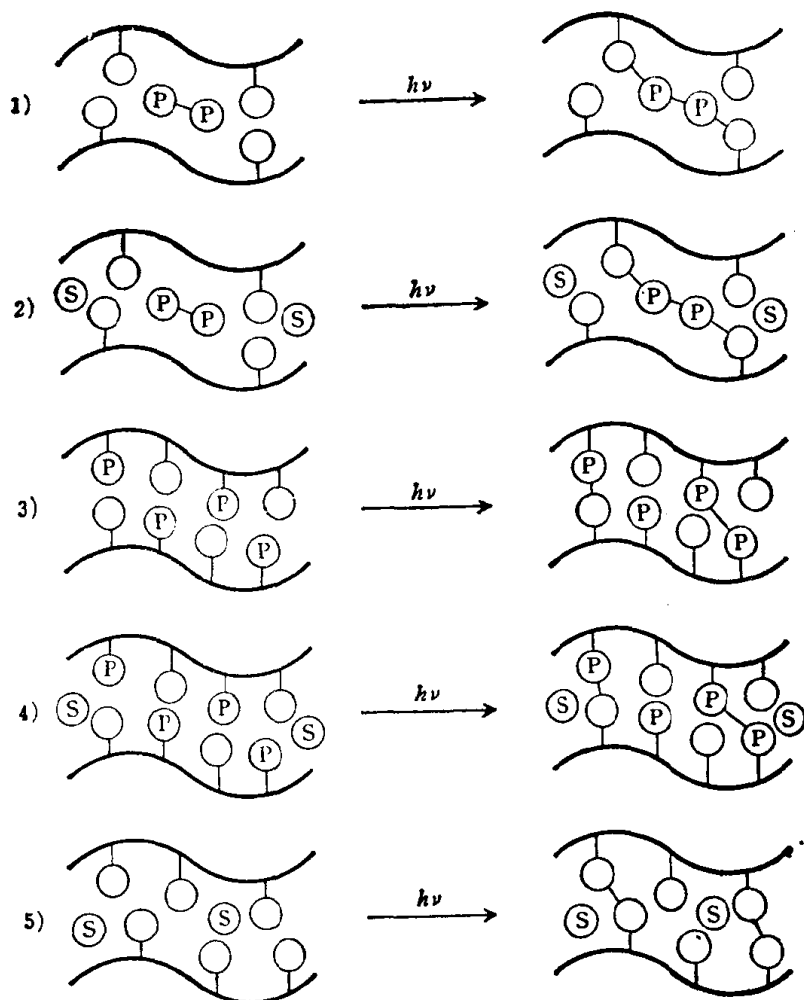


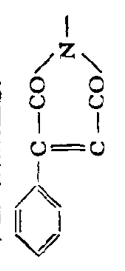
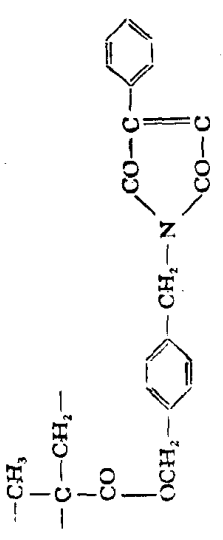
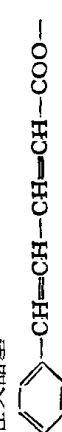
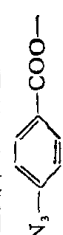
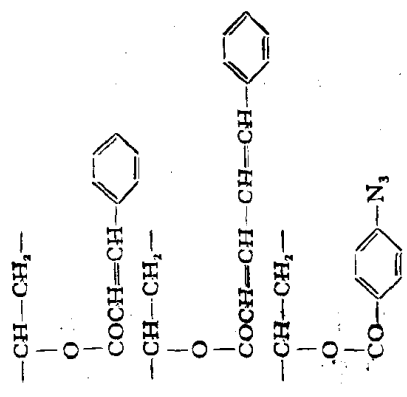
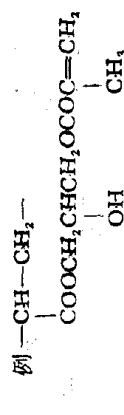
图 1.1 感光性高分子的光交联反应

— 聚合物链 ○ — 不带感光性的官能团或是反应部位 ② — 属于感光性基，自身担负交联反应 ③ — 属于光敏剂，将吸收的光能传递到②或○，并具有将它们激发或活化的性质

5) 聚合物中的官能团，通过光敏剂的作用而进行反应。

现将和上述反应相当的化合物和聚合物的组合示例于表 1.1.

在上面所示的例子中包含着设计各种感光性高分子的重

α-苯基马来酰亚胺 	
肉桂酸酯基  肉桂叉酯基  p-叠氮苯甲酸酯基 	4) 
三线态光敏剂 (例 1,2-苯并蒽酮)	5) 侧链上带双键的聚合物 例 

a) 类型的编号按图 1.1 分类.

要关键。另一方面，吸收→激发（光能量转移→激发）→有机光化学反应这种光能量在化学反应上的有效利用，属于光有机化学的延续，若以此作为“表”，则高分子物性、高分子合成化学的知识可看作是“里”，在表里协调之处，孕育着感光性高分子的生长点。在图 1.1 上，往往瞩目于⊕—和⊙或○—的变化，但骨架聚合物（~）部分性质的重要性也不次于它。极端地说，所有种类的聚合物都有可能进行感光化。因此，可根据目的，在聚合物的种类和感光基团的选择上，充分应用自己得意的合成技术，再加以优先考虑利用手边的聚合物等等，都可作为研制新感光性高分子的手段。

总览一下感光性高分子的研究论文和有关专利，令人吃惊的是，有关聚合物的物性测定及研究方面的内容却非常少，因此，十分希望在这方面能有扎实的研究。这些知识的积累，无疑会进一步促进感光性高分子的发展。