

连苯三酚缩二乙烯基苯树脂活性醚化物的 合成与成像应用*

沙栩正 庞玉莲 邹应全**

(北京师范大学化学学院 北京 100875)

摘 要 通过乙烯基醚和连苯三酚缩二乙烯基苯树脂 (PDVB resin) 的羟基加成, 合成了具有缩醛结构的活性醚化物, 并对该活性醚化物的合成条件进行优化. 这种具有缩醛结构的活性醚化物具有常温酸解和热解性能, 作为阻溶促溶剂可用于常温化学增幅阳图感光成像和阳图热敏成像中. 用于阳图热敏 CTP 感热成像配方中, 使得版材具有高感度、高抗碱性、高稳定性; 用于阳图 CTcP 感光成像配方中, 使得该版材的综合成像性能优良; 用于正性光致抗蚀剂成像配方中, 使得该正性光致抗蚀剂具有高感度和高分辨率.

关键词 活性醚化物, 阻溶促溶剂, 阳图热敏 CTP 版, 阳图 CTcP 版, 正性抗蚀剂

阳图热敏计算机直接制版 (computer to plate, 简称 CTP 版)、预涂感光平版 (presensitized plate 简称 PS 版)、阳图 CTcP 版 (Computer to conventional plate, 简称阳图 CTcP) 及正性光致抗蚀剂是重要的成像材料, 阻溶促溶剂是其中的关键组分. 阻溶促溶剂是一类分解之前具有阻溶作用、分解之后具有促溶作用的物质. 目前在正性成像材料中应用最成熟、使用最广泛的重氮萘醌感光剂就是一种感光性能优良的阻溶促溶剂. 在感光分解之前, 成像膜层中的重氮萘醌感光剂阻止膜层在碱性显影液中溶解, 具有阻溶作用; 感光分解之后, 重氮萘醌感光剂释放出一分子的氮气, 经一系列化学变化转化为在碱性显影液中溶解性很好的茛酸, 促进曝光部分成像层的溶解, 有效地提

高了感光膜层的感度和显影宽容度. 自发明以来, 重氮萘醌感光剂由于其本身的优点, 在阳图感光 PS 版、阳图 CTcP 和正性光致抗蚀剂中被大量应用. 但随着技术的发展和市场对产品性能要求的提高, 重氮萘醌感光剂在感度和分辨率上已不能满足应用要求^[1,2], 尤其随着 830 nm 热敏计算机直接版工艺在印刷业的使用和推广, 开发具有更高感度、更好分辨率和可以热解成像的新的阻溶促溶剂就变得十分重要.

1984 年 Ito^[3] 等发明的高感度感光成像化学增幅抗蚀剂体系, 是一种典型的正性抗蚀剂体系, 该体系特点是碘鎗盐或铊鎗盐在 248 nm 激光曝光下分解产酸, 产酸机理如图 1.

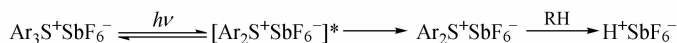


Fig. 1 Mechanism of produced acid

由于光化学反应量子效率不可能大于 1, 即 1 mol 的光子曝光后产生的质子酸必然小于 1 mol, 但质子酸在加热催化碳酸特丁酯基分解、释放出聚对羟基苯乙烯的酚羟基的同时, 又产生相应数量的质子酸, 即质子酸的总量不会被消耗, 只起催化作用, 它一直参与酸解反应, 从而使其周围的几十个甚至几百个碳酸特丁酯基分解. 也就是说, 1 mol 的光子产生不了 1 mol 的质子酸, 但是质子酸

却能引发远远大于 1 mol 的酸解反应, 这就使曝光导致的酸解反应大大增殖, 即所谓化学增幅, 其机理如图 2.

在以上的典型的化学增幅抗蚀剂反应中, 酸解反应需要在 120℃ 加热 30 ~ 60 s 才能进行, 在实际应用中受到限制. 如果开发出一种可以常温快速酸解的阻溶促溶剂, 应用在阳图印刷版材或正性抗蚀剂中将更加方便. 乙烯基醚保护酚羟基

* 2012-04-09 收稿, 2012-06-07 修稿.

** 通讯联系人, E-mail: zouyq@263.net

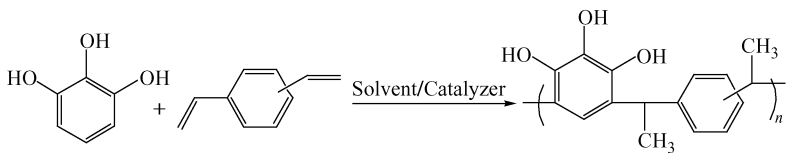


Fig. 3 Synthetic route of PDVB resin

Table 1 GPC data of PDVB resin

Retentiontime (min)	M_n	M_w	M_z	$M_z + 1$	M_w/M_n	M_z/M_w	Area(%)
11. 48	1100	6200	21100	36100	5. 43	3. 43	100

1456. 0 s, 1365. 6 s, 1343. 1s, 1219. 8 s, 1177. 3 s, 1056. 8 s, 1001. 8 s, 969. 0 m, 870. 7 m, 681. 7 m;¹H-NMR (500 MHz, Acetone-d₆, δ): 7. 0 ~ 7. 2 (m, 5. 1H), 5. 9 ~ 6. 0 (m, 3. 2H), 5. 1 ~ 5. 4 (m, 2. 2H), 4. 28 (m, 1. 6H, 此处为连苯三酚缩二乙烯基苯树脂的特征吸收), 2. 4 ~ 2. 5 (s, 4. 2H), 1. 35 ~ 1. 44 (m, 7. 6H), 1. 0 ~ 1. 2 (s, 9. 8H).

1. 2 连苯三酚缩二乙烯基苯树脂的活性醚化物 (PDVB ether compound) 合成

在备有搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗和温度计的四口瓶中加入 12 g 连苯三酚缩二乙烯基苯树脂、50 mL 二氯甲烷、50 mL 丙酮、1. 00 g 氨基磺酸,用恒压滴液漏斗滴加 100 mL 乙烯基乙醚.

滴加完成后,室温反应 12 h,减压蒸馏至无液体流出,用去离子水分散后,抽滤,60℃真空干燥,得到 17. 8 g 固体,其合成过程如图 4 所示^[11],表 2 为该醚化物的平均分子量测试结果.

mp 为 102 ~ 109℃, IR (KBr, cm⁻¹): 3504. 0 s, 3384. 5 s, 2980. 4 s, 2935. 1 s, 1617. 0 m, 1446. 4 s, 1385. 8 s, 1322. 9 s, 1223. 6 s, 1177. 3 s, 1145. 6 s, 1079. 9 s, 1045. 2 s, 946. 9 s, 854. 3 m, 780. 1 m;¹H-NMR (500 MHz, Acetone-d₆, δ): 7. 2 ~ 7. 4 (m, 6. 1H), 6. 4 ~ 6. 6 (m, 4. 2H), 5. 2 ~ 5. 4 (m, 7. 2H), 4. 2 ~ 4. 6 (m, 6. 2H), 3. 3 ~ 3. 9 (s, 14. 2H, 此处为醚化物的特征吸收), 1. 9 ~ 2. 2 (m, 7. 6H), 1. 1 ~ 1. 6 (s, 22. 6H).

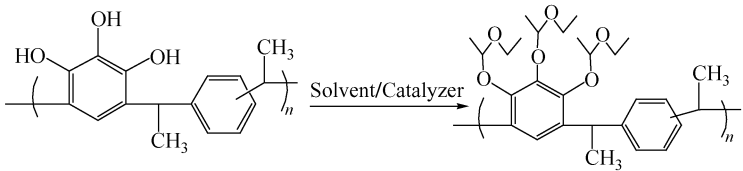


Fig. 4 Synthetic route of PDVB ether compound

Table 2 GPC data of PDVB ether compound

Retention time (min)	M_n	M_w	M_z	$M_z + 1$	M_w/M_n	M_z/M_w	Area (%)
12. 07	1500	4900	14900	31300	3. 25	3. 07	100

1. 3 用于阳图热敏 CTP 版的感热成像

感热成像胶液的组分、配制及阳图热敏 CTP 版样制做是称取一定量的维多利亚纯蓝 (BB)、2,4,6-三氯甲基-1,3,5-三嗪、830 nm 红外吸收菁染料、线性混酚醛树脂、合成的连苯三酚缩二乙烯基苯树脂活性醚化物,用质量比为 6: 4 的丁酮和丙二醇甲醚的混合溶剂配制成质量百分比为 10% 的溶液,溶解后用 6A 中性定性滤纸过滤,感热成像胶液中固体的种类和配比如表 3. 在旋转涂布机上将配制好的感光胶液涂布在 500 mm × 450 mm PVPA 封孔好的的铝版基上,然后在 (100 ± 2)℃ 下 10 min

热风循环烘干,即可得到阳图感热敏 CTP 版样,其涂布量为单位面积涂层干质量 1. 6 g · m⁻²,用于 830 nm 红外激光制版机制版^[12].

阳图热敏 CTP 版的检测条件为制版机,网屏公司 8600S;制版能量范围 90 ~ 130 mJ;显影液,泰兴市东方实业有限公司的阳图热敏 CTP-II;显影机,GRAFMAC W-PTP-CDN;显影毛刷转速,30 ~ 50 r/min;显影温度,23 ~ 27℃;显影时间,20 ~ 35 s;后烘干温度,60 ~ 70℃;后烘干时间,20 ~ 35 s. 网点测量仪,X-Rite iCPlate2;每一个网点重复测量 3 次,取平均值.

Table 3 The types and glue component ratios of positive thermal CTP plates

Types	BB (g)	TTCMT	ICD	225Resin	30Resin	PDVB ether
				(g)	(g)	compound (g)
CTP-1	0.20	0.30	0.30	4.00	3.50	1.70
CTP-2	0.20	0.30	0.30	4.00	3.20	2.0
CTP-3	0.20	0.00	0.30	4.30	3.20	2.0

BB: Basic Blue 7; TTCMT: 2,4,6-tris(trichloromethyl)-1,3,5-triazine; ICD: 2-[2-[2-chloro-3-[(1,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-2H-benz[e]indol-2-ylidene)ethylidene]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,1,3-trimethyl-1H-benz[e]indilium, 4-methylbenzenesulfonic acid

1.4 用于高感度胶印阳图 CTcP 版的感光成像

感光胶液的组分、配制及感光版样制做是称取一定量的维多利亚纯蓝(BB)、产酸剂(2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、线性混酚醛树脂、合成的连苯三酚缩二乙烯基苯树脂活性醚化物,用质量比为6:4的丁酮和丙二醇甲醚的混合溶剂配制成质量百分比为13%的溶液,溶解后用6A中

性定性滤纸过滤,感光成像胶液中固体的种类和配比如表4.在旋转涂布机上将配制好的感光胶液涂布在500 mm × 450 mm PVPA封孔好的的铝版基上,然后在(100 ± 2)℃下10 min热风循环烘干,即可得到阳图感光CTcP版样,其涂布量为单位面积涂层干质量2.0 g/m²,用于405 nm紫激光制版机制版.

Table 4 The types and glue component ratios of positive CTcP plates

Types	BB(g)	TTCMT	BX-30(g)	225Resin(g)	PDVB ether compound (g)
CTcP-1	0.26	0.39	5.85	5.85	0.65
CTcP-2	0.26	0.39	5.20	5.85	1.30
CTcP-3	0.26	0.39	4.55	5.85	1.95
CTcP-4	0.26	0.39	3.90	5.85	2.60

阳图CTcP版的检测条件是制版机,科雷UVP-3324CX;制版能量,35 ~ 60 mJ;显影液,泰兴市东方实业有限公司的阳图CTcP-I;显影机,GRAFMAC,W-PTP-CDN;显影毛刷转速,20 ~ 40 r/min;显影温度,23 ~ 28℃;显影时间,20 ~ 30 s;后烘干温度,55 ~ 75℃;后烘干时间,20 ~ 30 s;网点测量仪,X-Rite iCPlate2;每一个网点重复测量3次,取平均值.

1.5 用于常温化学增幅光致抗蚀剂成像

感光胶液的组分、配制及感光版样制作是称取0.875 g 4,4'-二甲苯基碘六氟磷酸盐、0.375 g 5-(4-(二苯氨基)苄基)-3-苯噁唑-2,4-二酮、15.0 g BX15树脂、3.75 g BX-30树脂、5.0g阻溶促溶剂,用75.0 g 丙二醇甲醚醋酸酯溶解成溶液,溶解后用微滤膜过滤,在旋转涂布机上将配制好的感光胶液涂布在预处理好的直径15 cm的单晶硅片上,然后在(90 ± 2)℃下5 min热板烘干,即可得到感光抗蚀剂版样,其涂布量为干膜厚1.0 ~ 2.0 μm,用于光刻检测.

正性光致抗蚀剂样板-A所用阻溶促溶剂为连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物.正性光致抗蚀剂样板检测仪器及条件为,基材,15cm硅片;硅片预处理,HMDS,100 ~ 105℃,55 ~ 65 s;涂布:

旋转涂布,Track机台(SVG8600);前烘,热板,85 ~ 95℃,55 ~ 65 s;中烘,热板,110 ~ 120℃,55 ~ 65 s;曝光,I线 stepper (Nikon I9C);显影,2.0% ~ 4.0% TMAH,20 ~ 27℃,55 ~ 65 s,puddle;X-SEM,Hitachi S4800.

2 结果与讨论

2.1 连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物的合成条件

在连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物的合成中,控制连苯三酚缩二乙烯基苯树脂中羟基的醚化程度很重要,醚化程度越高阻溶促溶反差越好,成像的性能越好,但由于醚化反应是一个可逆反应,所以要做到完全醚化是不可能的.

实验采用了红外光谱监测不同反应阶段羟基在红外光谱中吸收峰强度相对比邻的甲基和亚甲基的C—H伸缩振动吸收峰的变化来判断羟基的醚化程度.醚化程度越高,羟基吸收峰越小,而甲基和亚甲基的C—H伸缩振动吸收峰越大.在连苯三酚缩二乙烯基苯树脂的红外谱图中,1610 ~ 1630 cm⁻¹处为苯环上C = C伸缩振动的特征吸收峰,是一个独立的单峰,该吸收峰在醚化反应前后强度不变,因此可以通过计算羟基官能团的吸

收峰面积值与它的吸收峰面积值的比率来计算该官能团在该阶段的相对变化率,从而定量检测连苯三酚缩二乙烯基苯树脂的醚化程度. 设定羟基官能团的吸收强度相对变化率为 X , $X = \frac{h_1 \times W_1^{1/2}}{h_2 \times W_2^{1/2}}$. 其中, $h_1 \times W_1^{1/2}$ 是羟基官能团吸收峰的峰高与半峰宽度的乘积(峰面积),即羟基吸收峰的强度; $h_2 \times W_2^{1/2}$ 是连苯三酚缩二乙烯基苯树脂中苯环在 $1610 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ 的特征峰峰高与半峰宽度的乘积(峰面积),即吸收峰强度. 经计算,连苯三酚缩二乙烯基苯树脂的 X 值一般在 5.0 左右(不同的红外光谱仪有正负 0.5 差别),随着反应的进行, X 值逐渐减小,表明醚化率逐渐升高. 如果 X 值较大,则醚化率低,反映在产品性能上便是阻溶作用弱,从而造成显影过程中留膜率降低,网点还原性差,印刷时耐印率低,而且印刷的产品图像不够饱满. 但需要指出的是, X 值并非越小越好,因为醚化率太高,则产品的阻溶作用太

强,在有限的曝光能量下,就有可能分解不完全,进而造成显影困难、图像模糊、印刷时上脏等问题. 因此,醚化率的控制是关键.

在连苯三酚缩二乙烯基苯树脂与乙烯基乙醚的反应过程中,存在着一个动态的可逆平衡,酸性催化剂既可以催化羟基与乙烯基乙醚的加成,也可以使生成的醚化物解离成连苯三酚缩二乙烯基苯树脂和乙烯基乙醚. 为了使反应尽可能完全,需要让生成的醚化物尽快脱离反应环境,因此,选择连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物在其中溶解度大的溶剂非常重要. 根据相似相溶原理,极性相似的两者的互溶度大. 连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物的极性明显小于连苯三酚缩二乙烯基苯树脂,所以选择极性小的溶剂显然更有利于连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物的生成. 另外,催化剂在溶剂中的溶解性也是选择溶剂时必须考虑的一个重要因素.

Table 5 The selection of solvent for the reaction in which phenolic resin is etherified

Solvent	X (1 h)	X (4 h)	X (8 h)	X (12 h)
Methanol	4.8	4.7	4.7	4.7
Ethyl acetate	4.4	3.6	2.5	2.0
Toluene	4.5	3.8	2.7	2.1
Hexane	4.3	3.5	2.4	2.0
Acetone	4.2	3.1	2.4	2.1
Chloroform	4.3	2.9	2.1	1.8
Dichloromethane	4.2	2.6	2.0	1.6
Dichloromethane/acetone	4.2	2.7	1.9	1.4

表 5 的试验结果证实,溶剂极性越小越有利于连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物的生成. 而且,从表 5 还可以看到,即使是极性比较强的氯仿,也可以得到较好的收率,这说明氯代烃有利于醚化物的生成. 综合实验结果,结合醚化率、后处理、环境影响等因素,得出结论:等体积的二氯甲烷和丙酮的混合溶液为连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物的最佳溶剂.

Table 6 The selection of catalysts for the reaction in which phenolic resin is etherified

Catalyst	X (1 h)	X (4 h)	X (8 h)	X (12 h)
Trichloroacetic acid	4.2	3.8	2.8	2.7
Sulfuric acid	4.0	3.6	2.6	2.0
PTSA	4.1	3.6	2.4	2.0
ATPB	4.3	3.7	2.1	1.5
Sulfamic acid	4.2	2.7	1.9	1.4

实验选择三氟乙酸、硫酸、对甲苯磺酰胺、丙酮基三苯基溴化磷、氨基磺酸 5 种催化剂进行试验.

通过表 6 数据看出,除三氯乙酸外,其余 5 种催化剂效果都不错. 但是硫酸易使乙烯基乙醚自聚,影响产物的阻溶促溶效果;对甲苯磺酰胺的缺陷在于基本不溶于水,混合在产物中不易除去,这对产物的稳定性会有较大的影响,尤其会影响后续产品的性能;乙酰甲基三苯基溴化磷的优势是对各种类型的羟基都能取得非常好的催化效果,其缺陷是价格昂贵,难以应用于批量生产;氨基磺酸的催化效果很好,且用量仅为羟基摩尔数的 5%,更重要的是氨基磺酸在水中有良好的溶解性,后处理较容易,价格又便宜,适合工业生产.

综合以上所述价格、后处理工艺、环境影响等因素,确定氨基磺酸为生产连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物的最佳催化剂.

根据以往研究经验,并借鉴相关文献^[13~15],

温度对反应的影响是显而易见的. 根据范霍夫 (van't Hoff) 的近似规律, 温度每升高 10 K, 反应速率大约增加 2 ~ 4 倍. 以等体积的二氯甲烷和丙酮为混合溶剂, 氨基磺酸为催化剂, 在不同的温度下反应 12 h 后, 根据酚羟基的相对变化率的数值大小来确定温度变化对醚化物生成的影响. 所得数据列于表 7 中.

Table 7 The selection of temperature for the reaction in which phenolic resin is etherified

Temperature	25℃	30℃	35℃	40℃	45℃
X (12 h)	3.1	2.6	1.5	2.0	2.9

由表 7 可知, 以 35℃ 为界, 在相同的反应条件下, 35℃ (含) 以下, 醚化物的生成率随着温度的增加而提高; 当温度超过 35℃ 以后, 醚化物的生成率反而下降. 推断原因是反应物乙烯基醚在 35℃ 以上汽化严重, 它在气态时更容易自聚, 而且该反应为放热反应, 温度升高, 不利于醚化物的生成. 因此, 合成连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物的理想温度是 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$.

时间也是影响产率的一个重要因素. 图 5 是以等体积的二氯甲烷和丙酮为混合溶剂, 氨基磺酸为催化剂, 在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下反应不同时间后, 检测 X 值随时间变化的情况.

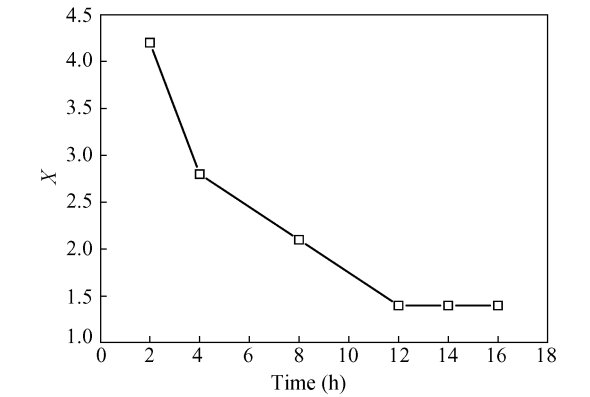


Fig. 5 Relationship between the value of X and reaction time
 $X = (h_1 \times W_1^{1/2}) / (h_2 \times W_2^{1/2})$, in the formula, $(h_1 \times W_1^{1/2})$ refers to the product of phenolic hydroxyl peak height and width at half peak height, $(h_2 \times W_2^{1/2})$ refers to the product of the peak height and width at half peak height of $\text{C}=\text{C}$ in benzene ring at $1610 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$.

由图 5 可见, 随着反应时间的增加, 醚化物的含量越来越高. 但是超过 12 h 以后, 再继续反应, X 值基本不变. 因此, 合成连苯三酚缩二乙烯基苯

树脂醚化物的理想反应时间为 12 h.
图 6 是在 35℃ 下, 以等体积的二氯甲烷和丙酮为混合溶剂, 氨基磺酸为催化剂, 在乙烯基醚与酚羟基不同的摩尔比下, 反应 12 h 后, 通过 X 值的变化来确定反应物摩尔比的变化对醚化物生成情况的影响.

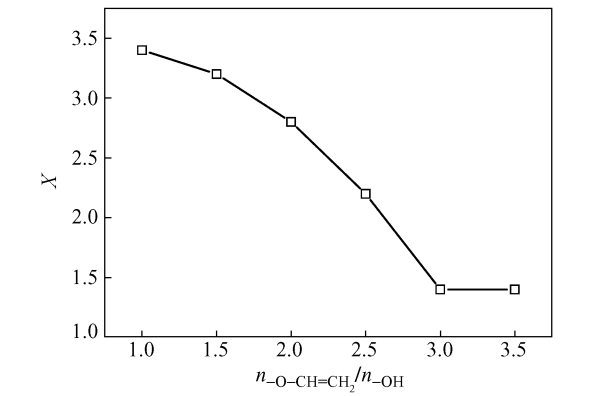


Fig. 6 Relationship between the value of X and the molar ratio of hydroxyl groups to vinyl ether
 $X = (h_1 \times W_1^{1/2}) / (h_2 \times W_2^{1/2})$, in the formula, $(h_1 \times W_1^{1/2})$ refers to the product of phenolic hydroxyl peak height and width at half peak height, $(h_2 \times W_2^{1/2})$ refers to the product of the peak height and width at half peak height of $\text{C}=\text{C}$ in benzene ring at $1610 \sim 1630 \text{ cm}^{-1}$.

由图 6 可看出, 随着乙烯基醚与酚羟基摩尔比的增加, 该酚羟基的醚化越来越彻底. 但当乙烯基醚与酚羟基摩尔比超过 3 的时候, 再增加乙烯基醚的量, 酚羟基醚化比率不再增加. 因此, 乙烯基醚与酚羟基的摩尔比以 3 为佳.

2.2 连苯三酚缩二乙烯基苯树脂及其醚化物的熔点和溶解度

用于 PS 版的树脂, 其熔点不能低于 90°C , 否则会影响印刷强度. 对于阻溶促溶树脂, 希望在阻溶态 (醚化树脂) 不溶于碱水, 在促溶态 (酚树脂) 易溶于碱水, 这样成像反差才大, 有利于提高显影宽容度; 丁酮、丙二醇甲醚等酮和醚类溶剂是感光胶常用溶剂, 阻溶态要有良好溶解性才能配制感光胶. 考虑到印刷要求, 树脂还必须不溶于甲苯等油墨溶剂中和润版液添加剂异丙醇, 否则不能保证耐印力. 连苯三酚缩二乙烯基苯树脂 (1) 和连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物 (2) 各自的熔点, 以及它们在 1% 氢氧化钠溶液和丁酮等几种常见的有机溶剂中的溶解度如表 8 所示.

由表 8 可知, (1) 连苯三酚缩二乙烯基苯树脂和连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化以后熔程明

Table 8 Solubility and melting range of DF-1 and DF-2 resins

Product	Melting range (℃)	(1%) NaOH (g)	BTE (g)	IPPOL (g)	MTTOL (g)	PGMME (g)	TOE (g)	ETAT (g)
DF-1	121 ~ 127	5. 8	22. 3	10. 5	15. 2	14. 6	4. 8	3. 2
DF-2	95 ~ 102	Insolube	11. 7	Insolube	6. 8	5. 9	Insolube	Insolube

DF-1: pyrogallol polycondensation divinylbenzene resin; DF-2: active ether compound of the pyrogallol polycondensation divinylbenzene resin;
BTE: 2-butanone; IPPOL: Isopropanol; MTTOL: 2-methoxyethanol; PGMME: 1-methoxy-2-propanol; TOE: toluene; ETAT: ethyl acetate

显下降,这是由于新生成的醚键降低了分子间的氢键,使得连苯三酚缩二乙烯基苯树脂的软化点降低;(2)连苯三酚缩二乙烯基苯树脂和它的醚化物在 1% 氢氧化钠溶液中的溶解度差别很大,这正是醚化物作为阻溶促溶剂具有良好综合成像性能的关键;(3)连苯三酚缩二乙烯基苯树脂和连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化前后在上述有机溶剂中的溶解度变化也比较大,是由于酚羟基被醚化而造成的.由表 8 数据可见,合成的醚化物树脂的溶解性、熔点都能满足印刷版材感光胶的应用要求.

2.3 阻溶促溶剂的热稳定性

稳定性优良与否是阻溶促溶剂能否批量生产和大量使用的关键因素.尤其在阳图热敏 CTP 版材中,性能优良的阻溶促溶剂其分解温度既不能太低,也不能太高.如果在 100℃ 以下分解,则在 CTP 版材烘干过程中就会分解,造成版材解膜严重;如果在 250℃ 以上分解,则感度低且严重留底.连苯三酚缩二乙烯基苯树脂及其醚化物的热分解过程如图 7.

从图 7 中可以看到,连苯三酚缩二乙烯基苯树脂的起始分解温度在 255℃ 左右,330℃ 左右分解结束,分解率为 74.6%.而在同样的实验条件下,连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物第一阶段分解开始于 125℃,至 180℃ 左右结束(见图 7 (b)).第二阶段分解开始于 260℃ 左右,至 350℃ 左右结束,从第二阶段分解的起始温度及范围来看,和连苯三酚缩丙酮树的起始分解温度及范围基本相同.这就更进一步证明了连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物第一阶段分解过程为羟基的脱保护过程,在这个分解过程中解释放出乙烯基乙醚,该阶段的分解率为 23.0%.而 125 ~ 180℃ 的分解范围低于阳图热敏 CTP 版曝光时产生的温度,所以即使不加产酸剂,连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物在曝光时也可以完全热解.从连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物的结构来看,这种醚化物实质上是一种缩醛的高分子,因而其分解温

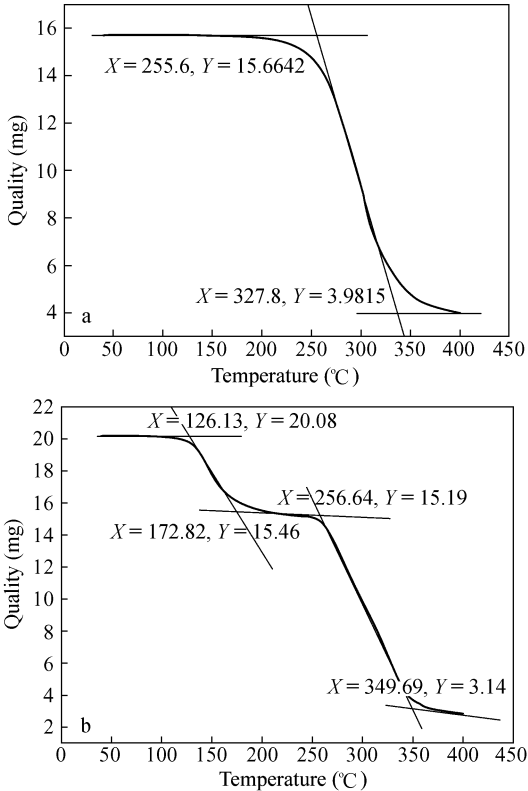


Fig. 7 TGA of PA resin (a) and PA ether compound (b)

度要远远低于醚键分解的温度,这也是它被称为活性醚化物的原因.

2.4 阳图热敏 CTP 版成像性能

连苯三酚缩二乙烯基苯树脂活性醚化物具有可酸解或者热解的缩醛结构.由于树脂中的羟基被乙烯基乙醚保护,所以该类醚化物在碱液中不溶解,因此它们与线性酚醛树脂组成的膜层在碱液中的溶解性就会大大下降,使膜层具有很好的抗碱性,从而起到阻溶作用;在酸或者热的作用下,该醚化物分解后生成的连苯三酚缩二乙烯基苯树脂有很好的碱溶性,起到促溶作用.这正好符合阳图热敏 CTP 版、阳图 PS 版、阳图 CTcP 版及正性光致抗蚀剂对膜层在曝光分解之前要具有优良的抗碱性,曝光分解之后又要具有很好的碱溶性的要求.阳图热敏 CTP 版成像机理如图 8.

表 9 呈现的是阳图热敏 CTP 版材的基本参

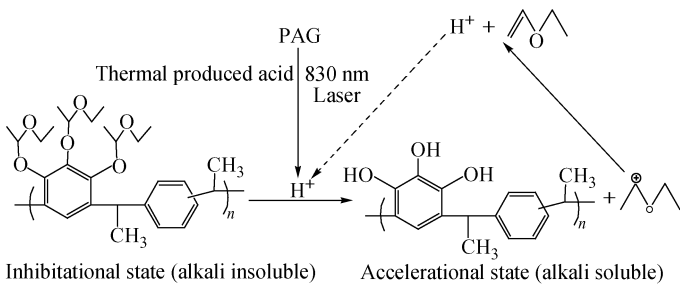


Fig. 8 Positive thermal CTP plate imaging mechanism

数,即不同促溶态烘烤时间下不同阳图热敏 CTP 版材的耐醇留膜率和抗碱留膜率。

由表 9 可知,(1)3 种版材的抗碱性和耐醇性都随着烘烤(老化温度 60℃,时间 85 h)时长的增加而有所提高;(2)产酸剂作为一种小分子量的有机化合物,在碱性显影液和异丙醇的水溶液中都有较好的溶解性.因此,未加产酸剂的版 CTP-3 在抗碱性和耐醇性方面比其他 2 种版都更好一些。

Table 9 The basic parameters of positive thermal CTP plates

Type	Baking time	The mass of layer (g·m ⁻²)	Alcohol resistance(%)	Alkali resistance (%)
CTP-1	10 min	1.62	68.6	63.3
	85 h	1.64	81.1	74.2
CTP-2	10 min	1.62	71.6	68.1
	85 h	1.63	81.4	78.4
CTP-3	10 min	1.65	76.2	78.5
	85 h	1.64	86.4	84.8

表 10 呈现的是 3 种型号的阳图热敏 CTP 版材在不同烘烤时间下的感度和网点还原性。

由表 10 可见,在 100℃烘烤 10 min,3 种版材的感度和网点还原性都比较好.而且,随着烘烤时间的增加,三者的感度和网点的升高幅度均较小,可见它们的稳定性都很好。

但是经过考察发现,CTP-1 版和 CTP-2 版的

新产品需要自然存放两周各项性能指标才能基本稳定,但保持稳定的时间较长,在一年的有效期内,其感度和网点升高不超过 10%.CTP-3 版新产品的各项性能指标即可以达到立刻投入使用的标准,而且自然存放 1 年之内,感度和网点升高不超过 10%,稳定性较高。

Table 10 The sensitivity and reducibility of the net point of the positive thermal CTP plates

Type	Baking time	Sensitivity (mJ)	Lattice reducibility(%)							
			1.0	2.0	10	25	50	90	98	99
CTP-1	10 min	100	0.7	1.5	8.3	21.6	46.8	89.2	97.2	98.0
	85 h	110	0.8	1.7	8.9	22.4	48.3	90.4	97.8	98.7
CTP-2	10 min	100	0.6	1.4	8.2	21.8	47.7	89.1	96.8	97.5
	85 h	110	0.8	1.8	8.8	22.8	48.6	89.7	97.8	98.1
CTP-3	10 min	105	0.8	1.4	8.3	22.0	48.5	89.2	97.3	97.8
	85 h	115	0.9	1.7	8.8	23.1	48.9	90.7	98.6	98.6

图 9 分别是版 CTP-1,CTP-2 和 CTP-3 在 100℃烘烤 10 min,经过曝光、显影及烘干后,用网点测量仪测量 50%的网点,它们的实测值分别是 46.9%,47.6%及 48.8%。从理论上讲,50%的网点图形成规则的正方形,空白部分的正方形与成像部分的正方形面积应该一样大,各占 50%。但是由于新制作的阳图热敏 CTP 版材都有一个自

然熟化及稳定的过程.在这个过程中,版材的网点都会有相应的升高.因此新生产的阳图热敏 CTP 版材在规定的曝光条件下,50%的网点的最佳范围为 48%~49%,经过自然熟化,其网点基本上就稳定在 50%左右.总之,从耐醇留膜率、抗碱留膜率、感度及网点还原性等方面比较可知,版 CTP-3 的性能是上述 3 种阳图热敏 CTP 版中综合

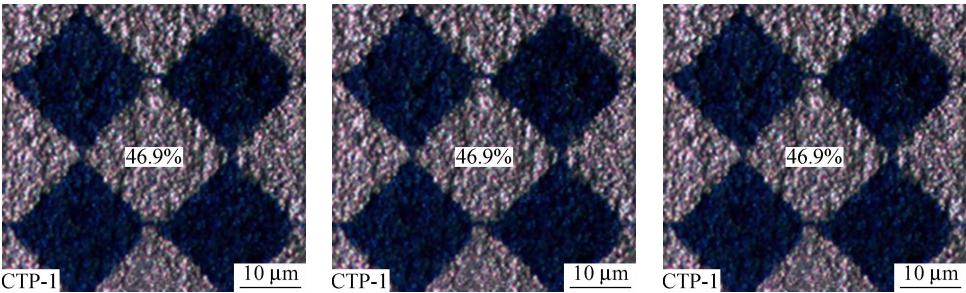


Fig. 9 Reducibility of the 50% net point of the thermal CTP plates

性能最好的.

2.5 阳图 CTcP 版成像性能

所谓阳图 CTcP 版,其实质是能够用于计算机直接制版的传统 PS 版. 由于计算机直接制版所用的紫激光的最大功率为 55 mW,而目前曝光感

度最快的传统 PS 制版所需要的最小功率为 80 mW,所以传统 PS 版要实现计算机直接制版,其感度必须提高,以适应紫激光的最大功率,这也是对传统 PS 版感光胶进行改进的方向. 阳图 CTcP 版的成像机理如图 10.

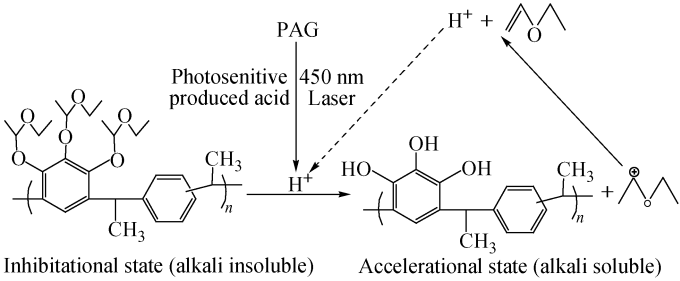


Fig. 10 Positive CTcP plate imaging mechanism

表 11 呈现的是阳图 CTcP 版材的性能和成像参数,即不同促溶态烘烤时间下不同阳图 CTcP

版材的耐醇留膜率、抗碱留膜率、感度及 50% 网点的还原性.

Table 11 The parameters, sensitivity and reducibility of the positive CTcP plates

Type	Baking time	The mass of layer (g·m ⁻²)	Alcohol resistance (%)	Alkali resistance (%)	Sensitivity (mW)	Lattice point (%)
CTcP-1	10 min	2.09	46.4	56.2	35	46.1
	48 h	2.10	52.2	63.4	45	47.1
CTcP-2	10 min	2.09	55.2	62.2	40	47.2
	48 h	2.07	61.3	68.8	45	48.3
CTcP-3	10 min	2.08	65.2	69.2	40	47.8
	48 h	2.09	71.3	75.8	45	49.3
CTcP-4	10 min	2.10	68.2	74.9	45	51.3
	48 h	2.12	78.5	80.1	50	52.7

阳图 CTcP 版的感度是指版材曝光、显影后空白处不留底时所需要的能量. 从表 11 可以看出, (1) 阳图 CTcP-1、阳图 CTcP-2 和阳图 CTcP-3 版的抗碱性和耐醇性都随着烘烤时长的增加而有所提高. (2) 随着阻溶促溶剂加入量的增加, 阳图 CTcP 版的耐醇留膜率及抗碱留膜率也逐渐增加.

图 11 分别是版 CTcP-1, CTcP-2, CTcP-3 和 CTcP-4 在 100℃ 烘烤 10 min, 经过曝光、显影及烘

干后, 用网点测量仪测量 50% 的网点, 它们的实测值分别是 46.2%, 47.3%, 47.8% 及 51.3%. 从理论上讲, 50% 的网点图形成规则的正方形, 空白部分的正方形与成像部分的正方形面积应该一样大, 各占 50%. 但是由于新制作的阳图敏 CTcP 版材同阳图热敏 CTP 一样, 都有一个自然熟化及稳定的过程. 在这个过程中, 版材的网点都会有相应的升高. 因此新生产的阳图 CTcP 版材在规定的

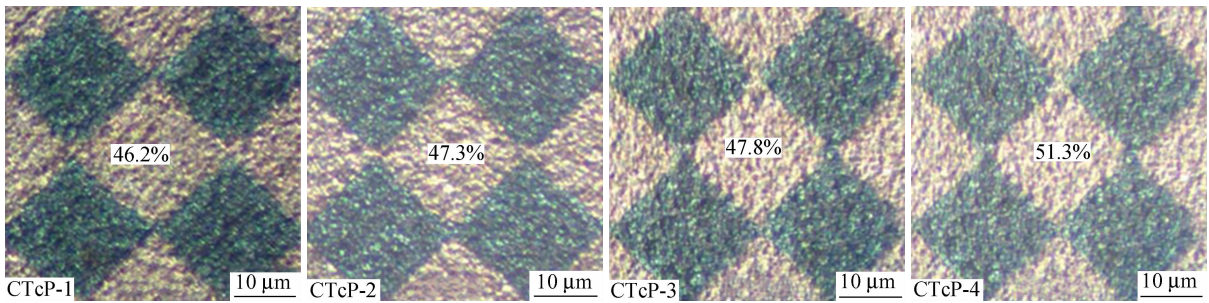


Fig. 11 Reducibility of the 50% net point of the positive CTcP plates

曝光条件下,50% 的网点的最佳范围为 48% ~ 49%. 由于阳图 CTcP 版感度要求比较快,因而阳图 CTcP 版的网点还原性比较低. 如果网点太高,就会有留底,而且留底会随着时间的推移而越来越严重(如 CTcP-4). 另外,阻溶促溶剂是一种强抗碱性物质,如果加入量太多,会由于曝光的能量有限而使版材网点偏高(如 CTcP-4)、留底加重;如果加入量太少,则阳图 CTcP 版材的耐醇留膜率及抗碱留膜率低、曝光反差小,使得版材网点偏低(如 CTcP-1). 因此阻溶促溶剂的加入量应该在固体总质量的 10% ~ 15% 之间.

2.6 正性光致抗蚀剂成像性能

目前,正性抗蚀剂大多使用以下两个体系:重氮萘醌体系和化学增幅酸解体系. 合成的酚羟基醚化的连苯三酚树脂,具有在常温(25℃)酸解特性,与传统的 PHs-特丁氧碳酸酯树脂相比,具有感度快、不需曝光后烘烤(120℃,60 s)即能很好显影并得到清晰图像的优点. 常温化学增幅成像机理如图 12.

图 13 为膜厚 1.50、感光速度 60 mJ·cm⁻²、分辨率 1.5 μm 时,正性光致抗蚀剂的检测结果.

从图 13 的成像结果来看,连苯三酚缩二乙烯

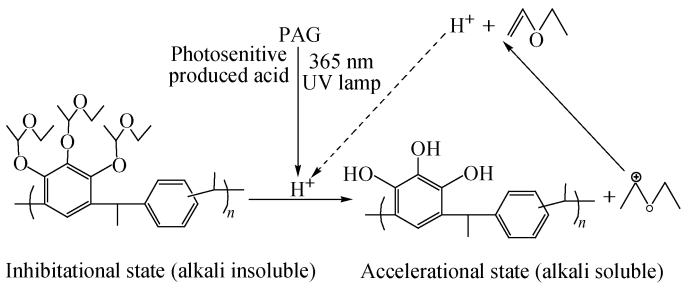


Fig. 12 Positive photoresist imaging mechanism

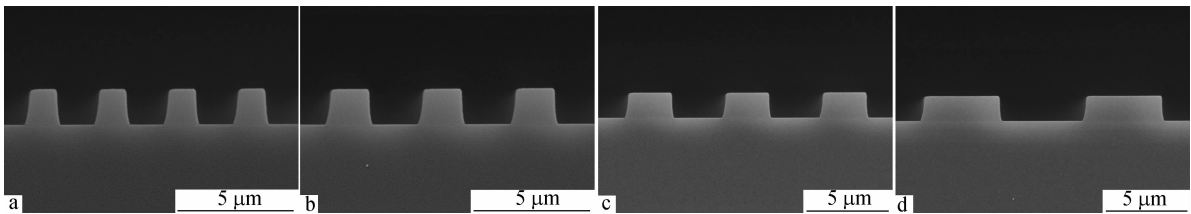


Fig. 13 Different precision etching images
The linewidth of etching image: (a) 1.5 μm, (b) 2.0 μm, (c) 3.0 μm and (d) 5.0 μm

基苯树脂醚化物成像边缘整齐,图像清晰. 通过实验发现,连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物的成像层分辨率较高、感度较快的特点,有可能用于湿法刻蚀或干法刻蚀.

3 结论

连苯三酚缩二乙烯基苯树脂醚化物的合成条件是以氨基磺酸为催化剂,在低温(35℃)以等体积的二氯甲烷和丙酮为混合溶剂、乙烯基醚与羟基摩尔比为 3,反应 12 h. 该醚化物具有常温酸

解和高温热解性能,可作为阻溶促溶剂用于阳图化学增幅型成像体系.该醚化物作为阻溶促溶剂用于阳图热敏 CTP 感热成像配方中,使得版材具

有高感度、高抗碱性、高稳定性.还可用于阳图 CTcP 感光版和正性光致抗蚀剂成像中,使之具有较高感度和较高分辨率.

REFERENCES

- 1 Liu Lu(刘陆),Zou Yingquan(邹应全). Chemical J Chinese Univ(高等学校化学学报),2010,31:520~523
- 2 Gu Zhenjun(顾振军),Photoresist and Microlithography Technique(抗蚀剂及其微细加工技术). Shanghai(上海): Shanghai Jiaotong University Press(上海交通大学出版社),1989. 127~132
- 3 Ito H,Willson C. ACS Symposium Series,1984,242:11~23
- 4 Zou Yingquan(邹应全),Sha Xuzheng(沙栩正). CN200910236587.5. 2009-10-30
- 5 Feng Lei(冯磊),Niu Hongyu(牛红雨),Li Gengxin(栗更新),Wang Qunying(王群英),Xue Xinqin(薛新琴),Zhang Gang(张刚). CN201110451144.5. 2011-12-30
- 6 Yeh C Y,Yang M H,Lin M S,Chen S C. EP201013376. 2010-10-06
- 7 Li Ying(黎莹),Cheng Long(程龙),Wang Liyuan(王力元). Image Technology(影像技术),2009,(2):21~24
- 8 Yu Shangxian(余尚先),Wang Xuefei(王雪飞),Gu Jiangnan(顾江楠),Zou Yingquan(邹应全). CN 1459463. 2002-05-22
- 9 Yu Shangxian(余尚先),Zou Yingquan(邹应全),Shi Zhixiong(施志雄). CN 01123686. 8. 2001-09-05
- 10 Zhou Haihua(周海华). Research on photo active compounds,binder and ballast resins in high quality lithographic plate(高性能平版印刷用成像组合物成膜树脂及酯化树脂研究). Doctoral Dissertation of Beijing Normal University(北京师范大学博士学位论文),2008
- 11 Zou Yingquan(邹应全),Sha Xuzheng(沙栩正). CN 200910236585. 6. 2009-10-30
- 12 Sha Xuzheng(沙栩正),Zou Yingquan(邹应全). Imaging Science and Photochemistry(影像科学与光化学),2006,26:327~333
- 13 Gallucci R R,Going R C. J Orga Chem,1982,47:3517~3521
- 14 Walter R,Germany. Justus Liebigs Annalen der Chemie,1956,601:84~111
- 15 Wang B,Yang L M,Suo J S. Synth Commun,2003,33:3929~3934

SYNTHESIS AND IMAGING APPLICATIONS OF THE ACTIVE ETHER COMPOUNDS OF PYROGALLOL POLYCONDENSATION DIVINYLBENZENE RESIN

Xu-zheng Sha, Yu-lian Pang, Ying-quan Zou

(Chemical College, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract A kind of active ether compound with acetal structure was synthesized through the adding-reaction between ethyl vinyl ether and pyrogallol polycondensation resins. The optimized reaction conditions are as follows:35℃,the mixture of methylene chloride and acetone (50:50) as the solvent,sulfamic acid as the catalyst,the molar ratio of vinyl ether to phenolic hydroxyl group being 3:1,reacting for 14 h. This kind of active ether compound can be used in room temperature chemically amplified positive photosensitive imaging and positive thermal imaging as an inhibitational/accelerational reagent for being able to be acid-decomposed and heat-decomposed under room temperature. Being used in CTP thermal imaging directions,it makes for the plates' high sensitivity,anti-alkaline and high stability. Being used in positive CTcP photosensitive imaging directions,it makes for the plates' excellent performance of integrated imaging. Being used in positive photoresist imaging directions,it makes for the positive photoresist high sensitivity and high resolution.

Keywords Active ether compounds, Inhibitational/accelerational reagents, Positive thermal CTP plates, Positive CTcP plates, Positive photoresist