[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
G03C 5/60

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95192976.3

[43]公开日 1997 年 4 月 16 日

[11] 公开号 CN 1147865A

[22]申请日 95.2.25

[30]优先权

[32]94.3.8 [33]DE[31]P4407622.3

[86]国际申请 PCT / EP95 / 00686 95.2.25

[87]国际公布 WO95 / 24672 德 95.9.14

[85]进入国家阶段日期 96.11.8

[71]申请人 巴斯福磁性材料有限公司

地址 联邦德国曼海姆

[72]发明人 H·斯特尼格 P·海尔曼 R·阿特利 A·格利恩

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 李 勇

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 用于照像和复制的光敏材料

[57]摘要

为改进重氮胶片的对比度，在通过曝光以形成染料来活化的光敏层的第一种重氮化合物中，补充另外第二种重氮化合物，它的曝露部分经曝光和随后的直接热处理，即形成永久性的、具体地是小气泡形式的氮气，后者可引起光的散射。

权 利 要 求 书

1.一种用于成像和复印中的光敏材料，它由透明材料的薄膜（ 1 ）和其上的层（ 2 ）组成，层（ 2 ）中含有可通过光的作用和随后显影处理而形成影响投射到材料上的光的吸收或反射的物质的光敏性第一种重氮化合物（ 3 ），层（ 2 ）中另外还含有第二种重氮化合物（ 4 ），它经光的作用和随后的直接热处理而形成引起光散射的氮气和小气泡。

2.权利要求 1 的光敏材料，其中，光敏性第一种重氮化合物（ 3 ）是通过光的作用被活化而形成染料的形式（负性胶片），并且在形成氮气的第二种重氮化合物（ 4 ）的情况下，在通过面膜被曝光的区域形成散射光的小气泡。

3.权利要求 1 的光敏材料，其中，光敏性第一种重氮化合物（ 3 ）是在光的作用下分解的形式（正性胶片），并且在形成氮气的第二种重氮化合物（ 4 ）的情况下，在通过面膜未被曝光的区域形成散射光的小气泡。

4. 权利要求 1 的光敏材料，其中，光敏性第一种重氮化合物（ 3 ）是在光的作用下分解的形式并具有去活化波长范围不同的两种组分，并且在形成氮气的第二种重氮化合物（ 4 ）的情况下，在通过面膜未被曝光的区域形成散射光的小气泡。

5. 权利要求 1 的光敏材料，其中，光敏性第一种重氮化合物（ 3 ）是经光的作用而活化形成染料的形式并具有活化波长范围不同的两种组分，并且在形成氮气的第二种重氮化合物（ 4 ）的情况下，在通过面膜曝光的区域形成散射光的小气泡。

6.权利要求 1 － 5 中任一项的光敏材料，其中，光敏层（ 2 ）的厚度为 1 － 30 微米。

7.权利要求 1 － 6 中任一项的光敏材料，其中，该材料用作投影胶片。

8. 权利要求 1 － 6 中任一项的光敏材料，其中，该材料用作贮存介质。

9. 权利要求 1 － 6 中任一项的光敏材料，其中，该材料用作防复制

胶片。

10. 权利要求 1 - 6 中任一项的光敏材料，其中，该材料被用作贮存三维影像结构的介质。

11.一种照像胶片、具体地说一种缩微胶片，它含有至少一层包括光敏性第一种重氮化合物（ 3 ）和染料组分的光敏材料，它们通过光的作用和后续的显影处理而形成影响投射到材料上的光的吸收或反射的物质，层（ 2 ）中另外还含有第二种重氮化合物（ 4 ），它经光的作用和随后的直接热处理即形成引起光散射的氮气和小气泡。

12.一种防复制胶片，它由具有许多至少是部份不透明的和透明区域的透明材料的薄膜组成，这些区域被安排得彼此隔开，并且它们的平面被安排在相对于薄膜表面的大约相同的预定位置上，使得从防复制胶片表面上预定的角度来观察时，所说的薄膜基本上是透明的，在不透明和透明区域中至少部份地含有一种经曝光和显影的光敏材料，它是由光敏性第一种重氮化合物（ 3 ）和染料组份以及另外的第二种重氮化合物（ 4 ）形成的，第一种重氮化合物（ 3 ）和染料组分经光的作用和随后的显影处理而形成不透明区域，第二种重氮化合物（ 4 ）经光的作用和后继的直接热处理形成散射光的氮气和小气泡。

13.一种投影胶片、具体地说一种光掩模，它由透明材料的薄膜（ 1 ）和经曝光和显影的层（ 2 ）组成，后者在薄膜（ 1 ）上并含有光敏性第一种重氮化合物（ 3 ）和染料组分，它们经光的作用和后续的显影处理而形成影响投射到材料上的光的吸收或反射的物质，层（ 2 ）中另外还含有第二种重氮化合物（ 4 ），它经光的作用和随后的直接热处理即形成引起光散射的氮气和小气泡。

14.一种三维影像，它包括许多层经曝光和显影的光敏材料，其中一层被安排在另一层之上，光敏材料中含有光敏性的第一种重氮化合物（ 3 ）和染料组分，它们经光的作用和后继的显影处理而形成一种影响投射到材料上的光的吸收或反射的物质，层（ 2 ）中另外还含有第二种重氮化合物（ 4 ），它经光的作用和随后的直接热处理即形成引起光散射的氮气和小气泡。

说　　明　　书

用于照像和复制的光敏材料

本发明涉及一种应用于成像和复制技术中的光敏材料，它由透明材料的薄膜和其上的含有光敏性的第一种重氮化合物和染料组分的层组成，这种重氮化合物和染料组分经光的作用和后续的显影处理而形成影响投射到材料上的光的吸收或反射的物质。

已知的重氮胶片利用染料对光的吸收，这种染料作为重氮化合物与一种染料组份的偶联产物，是在曝光的胶片用氨蒸气或氢氧化钠显影过程中形成的。

带小泡的胶片也是已知的，其中成像结构是通过光在极微小的小泡上发生散射而形成的。小泡是在胶片显影过程中通过氮气的迅速膨胀而形成的，氮气则是特定重氮化合物经辐射诱导的分解反应而释出的。

通常具有浅色彩的重氮胶片和带小泡胶片的低对比度在应用时必须有大的胶片厚度，这需要结构有高的光密度。这是因为可得到的染料的低吸收作用或小泡结构的有限的散射效率，结果只给出低的投影密度，尤其是在大投影孔径的情况下。

生产厚的胶片是不经济的，因为高的材料费用和产生各种在涂布和干燥工艺中的技术问题，还因为要考虑到所能达到的力学性能。进一步，因为它是扩散控制的，因此胶片的显影会很费时间，并对于尺寸精度高的原件的复制是关键性的。这样，就不可能单独借助于带小泡的胶片来产生浅色的结构。如果使用通常的具有高吸收作用的重氮染料，就有可能以小得多的层厚度来满足对比度的需要，不过只能产生很深的颜色或黑色。

本发明的一个目的是改进用于成像和复制中的光敏材料。

我们已经发现这一目的已通过在一开始所描述过的那种类型的光敏材料而达到，其中，按照本发明，层中另外还含有第二种重氮化合物，它会由于光的作用和直接的后继热处理而形成使光发生散射的小氮气泡。

这些新的光敏材料具有的优点是它们能以工艺上能操作的和经济上可行的层厚度来生产，当从反射方向和/或透射方向观察时给出高的对比度，呈现高的分辨率并同时允许有浅的令人愉快的色彩。

光敏材料可由可被光的作用活化而形成染料的第一种重氮化合物（负性胶片）或者可被光作用摧毁的第一种重氮化合物（正性胶片）以及形成小氮气泡的第二种重氮化合物形成，小气泡在未被面膜覆盖（未曝光）区域形成。

在两种情况下，光敏性第一种重氮化合物可含有活化波长范围不同的两种组分，把光敏层的厚度做成大约 1 至大约 30 微米之间是有益的。

在有益的应用中，这种光敏材料可被用来生产投影胶片，作为一种光掩模，一种照像胶片，一种防复制胶片，或者作为三维影像的储存介质，如下面所叙述的那样。

一种照像胶片，具体地说一种缩微胶片，它含有至少一层包括光敏性的第一种重氮化合物和染料组分的光敏材料，它们在光的作用下和后续的显影处理而形成影响投射到材料上的光的吸收或反射的物质，根据本发明，层中另外还含有第二种重氮化合物，它由于光的作用和随后的直接热处理而形成引起光散射的氮气和小气泡。

因此，本发明提供了具有高对比度、高分辨率和淡的色彩的照像胶片。

也可以和方便地生产一种防复制的胶片，它包括有许多至少是部分不透明的和透明区域的透明材料组成的薄膜，这些区域被安排得彼此隔开，并且它们的平面被安排在相对于胶片表面的大约相同的预定位置上，使得从防复制胶片表面上预定的角度来观察时，所说的薄膜基本上是透明的，根据本发明，它是以这样的方式来生产的，即在不透明和透明区域中至少部分地含有一种经曝光和显影的光敏材料，它是由光敏性的第一种重氮化合物和染料以及第二种重氮化合物形成的，第一种重氮化合物和染料组分经光的作用和随后显影处理而形成不透明区域，第二种重氮化合物由于光的作用和直接地后继热处理而形成引起光散射的氮气和小气泡。

这样就提供了一种防复制胶片，它的生产是有益的。

还可以生产一种投影胶片或者一种光掩模，它包括透明材料组成的薄膜和其上的经曝光和显影的层，该层含有光敏性的第一种重氮化合物和染料组分，它们经光的作用并由于后续的显影处理而形成影响投射到材料上的光的吸收或反射的物质，根据本发明，该层中另外还含有第二种重氮化合物，它经光的作用和直接地后继热处理即形成引起光散射的氮气和小气泡。

这种产品在对比度、分辨率以及色彩范围的淡度方面都具有很大优点。

根据本发明，也可制成三维影像，它包括许多层经曝光和显影的光敏材料，其中一层覆盖在另一层之上，光敏材料含有光敏性第一种重氮化合物和染料组分，它经光的作用和后继的显影处理而形成一种影响投射到材料上的光的吸收或反射的物质，层中另外还含有第二种重氮化合物，它经光的作用和直接地后继热处理即形成引起光散射的氮气泡。

用这种方式，许多薄层可结合起来形成有很高质量的三维影像。

下面将参照图中轴向部分图示的具体实例更详尽地来描述本发明的光敏材料。

光敏材料的轴向部分被显示在图中，包括透明材料的薄膜 1 和其上的层 2，其中含有光敏性重氮化合物 3 和为形成染料的染料组份，以及光敏性重氮化合物 4 以形成小的氮气泡。第一种重氮化合物可以是通过光的作用而活化以形成染料的形式（负性胶片），或者也可以是在光的作用下分解，从而在用氨蒸气或氢氧化钠进行显影处理过程中不是形成颜色区域而是形成透明区域的形式（正性胶片）。

合适的重氮化合物的实例有下列化合物的重氮盐:

- 4 - 二甲氨基苯胺，

- 4 - 二乙氨基苯胺，

- 4 - 苯胺基苯胺，

- 4 - （N - 2 - 羟乙基 - N - 乙基）苯胺，

- 1 - 氨基 - 2 - 羟基萘 - 4 - 磺酸，以及

- 4 - 苯甲酰胺基 - 2，5 - 二乙氧基苯胺

合适的染料组份的实例是那些通常用于偶氮化学中并具体来源于苯

或萘系列的组份。具体的实例是那些从上述苯胺类化合物分子中去掉氨基的染料组份:

- N，N－二甲基苯胺，

- N，N－二乙基苯胺，

－二苯胺，

- N－乙基－N－（2－羟乙基）苯胺，

- 2－羟基萘－4－磺酸，以及

- N－苯甲酰基－2，5－二乙氧基苯胺。

在本专利申请中，术语第一种重氮化合物或第一种重氮化合物类也可以被理解为是意指许多种重氮化合物，例如那些形成染料组份的重氮化合物。

适宜于在光的作用下形成氮气的另外的第二种重氮化合物的实例有:

－对位重氮二甲基和二乙基苯胺氯化锌，

－对位重氮二苯胺硫酸盐，

－对位重氮乙基羟乙基苯胺氯化锌，

－1－重氮－2－氧代萘－4－磺酸盐，

－4－苯甲酰胺基－2，5－二乙氧基苯重氮盐氯化物，

－4－重氮－2－甲氧基－1－环己基氨基苯的对氯苯磺酸盐，

－7－二甲胺基－8－甲氧基－3－氧代二氢－1，4－噻嗪－6－重氮盐氯化物，以及

－1－二甲胺基－4－萘重氮氟硼酸盐

当这些化合物被曝光时即释出氮气，用蒸气或热水进行直接地后继热处理形成极微小的氮气泡，它们保留在层 2 被曝光的区域。这些氮气泡造成光的大量散射和内部反射，从而导致乳状不透明的影像结构。

两种性质，即在光的作用下和后继的显影过程中形成染料和形成气泡，互相补充即给出高对比度的影像。

这样就可能用比单独用带气泡的胶片要小的胶片层厚度来达到应用时所需的对比度，并同时满足淡的令人愉快的色彩的需要。以下的概括说明了这些优点，其中的透射≤1％并假定一特定对比度。

层的类型	所需层厚度	显影的颜色	缺点/优点
小泡状 重氮化合物 小泡 + 重氮化合物	55 微米 5 微米(15 微米) <20 微米 (<30 微米)	乳状不透明 深黑(深红-黑-棕色) 淡灰(乳状红色)	大的层厚度 暗的颜色 小的层厚度，淡的色彩

在重氮胶片组份显影时，显影剂氨蒸气或氢氧化钠仅经过分开各个小气泡（小泡直径约 1 微米）的薄壁（壁厚约 0.1 微米）而扩散。结果，这种待显影的胶片层厚度有效地减少到显影的小泡层厚度的大约 10 %。有效地被显影的重氮化合物胶片层结果仅为大约 2 微米，基于 20 微米层厚度的试样。

已曝光的层的显影，例如经过面膜，由于两层组份以不同的方式反应，因而是分步进行的。一旦曝光之后，氮气即在被曝光区域释出并通过加热以小气泡的形式被束缚。在负性胶片的情况下，活化的染料组份可在这些区域借助于所说的试剂来显影，从而使这些区域的胶片材料变成不透明的。接着进行均匀的后继曝光，并使在预先未曝光区域释出的氮气在这一过程中蒸发或由于中等程度加热以加速的方式蒸发。染料组份在这些区域未显影，所以这些区域保持是透明的。

在正性胶片的情况下，情况是反过来的。这里重氮胶片组份被光线所毁，所以染料在曝光区域不能再被显影，在这些区域释出的氮气被排出；所说的染料这里是在未曝光的区域形成。曝光的区域这样就变成透明的了。接着进行的均匀的后继曝光导致在先前未被曝光区域内氮气的释出，所说的氮气由于直接地后继加热形成所说的小气泡。这导致不透明性。后继曝光应以这样的方式来进行，即要使只有大约 50 % 使用的重氮胶片被失活。这一点或者可通过光的散射，或者通过使用两种具有不同的失活波长范围的重氮胶片材料来达成。在后一种情况下，重氮胶片材料中的一种的选择性分解是通过射入一种特定波长范围的光束诱导的。原来未被曝光的区域结果既含有仍然能进行偶联反应的重氮胶片材料，它在后继显影过程中偶联而成为重氮染料，又含有小的氮气泡。

按照本发明的光敏性材料例如，可应用于缩微胶片、投影胶片、光掩模以及复制胶片中。这种新的胶片进一步还适宜于储存三维结构，它的最大高度相应于胶片中层2的厚度。

图2以例解方式显示出投影胶片或光掩模5的一切面。虽然大部分是透明的，但在一边也提供有许多等距离的不透明的区域6，即由吸收光或反射光的物质所形成的区域。这些物质由光敏性的材料如前面叙述过的那样通过光的作用和显影而制备。

在区域6的这种排列中，只有一些讯息能在复印机中能被垂直的曝光所复制（在生产后），而互补的讯息只有从一个倾斜的角度才能被观察或复制。这样当被用作防复制胶片时只能达到部分的效果。通过防复制胶片来完全隐蔽文件（不显示）只有通过两次不透明的区域6才是可能的，例如通过在基线的反射以及区域6彼此间水平地横向迁移来达到。

在图3中，防复制胶片7的不透明区域8A、8B在两个表面（8A，8B）上按角度γ排列。区域8A和8B在水平方向上相互补偿错开。在这种胶片7上存储的讯息在垂直曝光方向（箭头a）上被隐蔽并只有一些是可曝光的，从而同样在倾斜方向（箭头6）也防止了复制。

如上所叙区域8A和8B是连续地被产生的。

在图2中被称为防复制胶片的胶片5同样也可以是一种投影胶片或一种光掩模。

在图3中，胶片7也可以是一种三维影像，当从箭头b)指示的方向观察时。

依赖于区域6和8A、8B不透明的程度，用作投影胶片和光掩模也是可能的。

为了改进重氮胶片的对比度，通过曝光被活化而形成染料的光敏层中的第一种重氮化合物，被另外第二种重氮化合物所补充，后者在光的作用和直接地后继热处理之后，即在被曝光的部分持续形成氮气和引起光散射的小的氮气泡。

说　明　书　附　图

图 1

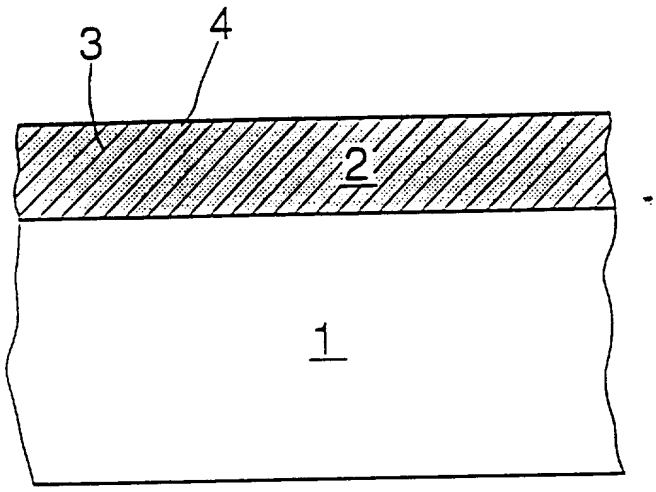


图. 2

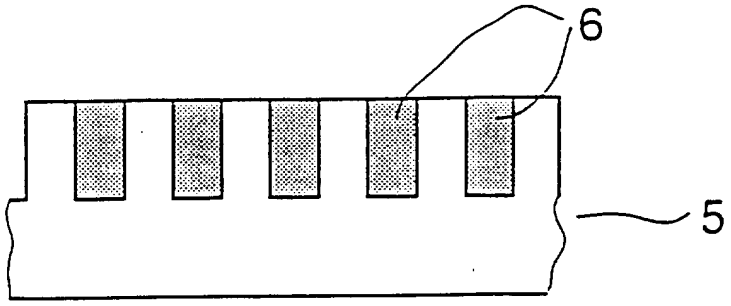


图. 3

