



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101448632 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 200780018033. 7

G02B 5/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 05. 17

C08F 2/50 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/747, 609 2006. 05. 18 US

(56) 对比文件

CN 1269876 A, 2000. 10. 11, 说明书第 1-7 页.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 11. 18

US 2002/0006648 A1, 2002. 01. 17, 说明书摘要、第 [0052]-[0053]、[0076]、[0092] 段.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2007/069095 2007. 05. 17

US 2004/0012872 A1, 2004. 01. 22, 说明书第 [0002]、[0019]、[0062]-[0074]、[0086]、

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/137102 EN 2007. 11. 29

[0097]-[0180]、[0183]、[0187]-[0188]、[0204]-[0206]、[0211], 实施例 3 和 7, 附图 9、16.

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

WO 95/06889 A1, 1995. 03. 09, 摘要, 附图 2、3.

(72) 发明人 查尔斯·A·马蒂拉

查德斯·D·霍伊尔

戴维·A·恩代尔 贾米·B·威洛比

罗伯特·J·德沃

US 3784378 A, 1974. 01. 08, 摘要.

US 2004/0012872 A1, 2004. 01. 22, 说明书第 [0002]、[0019]、[0062]-[0074]、[0086]、[0097]-[0180]、[0183]、[0187]-[0188]、[0204]-[0206]、[0211], 实施例 3 和 7, 附图 9、16.

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郇春艳 樊卫民

审查员 孙婧

(51) Int. Cl.

B29D 11/00 (2006. 01)

G02B 6/00 (2006. 01)

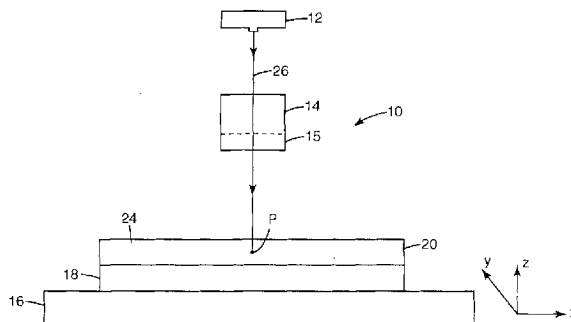
权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于制备具有提取结构的光导的方法以及由此方法生产的光导

(57) 摘要

一种方法, 该方法包括将光反应性组合物的至少一部分成像暴露于足以引起同时吸收至少两个光子的光, 由此在所述组合物曝光的地方诱发至少一种酸引发的或自由基引发的化学反应; 所述成像曝光是以有效限定至少多个光提取结构的表面的模式进行。光提取结构的阵列中的每一者均具有至少一种形状因子, 所述形状因子可以在整个所述阵列上变化。至少一个光提取结构可以具有一个截平的球体的几何构型。



1. 一种用于制备光提取结构阵列或光提取结构阵列仿型模的方法,包括

(a) 提供光反应性组合物,所述光反应性组合物包含

(1) 至少一种活性物质,该活性物质能经历酸引发的或自由基引发的化学反应,和

(2) 至少一种多光子光引发剂体系;

(b) 将所述组合物的至少一部分成像曝露于足以引起同时吸收至少两个光子光,由此在所述组合物曝光的地方诱发至少一种酸引发的或自由基引发的化学反应,所述成像曝光是以有效限定至少光提取结构阵列的表面的模式进行,每种所述光提取结构具有至少一种形状因子,且所述光提取结构阵列具有均匀的或非均匀的分布,

其中通过扫描至少所需三维光提取结构的多个平面薄片的周边,同时控制所述平面薄片的薄片厚度,使得所述光提取结构表面的粗糙度小于所述薄片厚度来进行所述成像曝光。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法还包括通过移除所述组合物所得的曝光部分或所得的非曝光部分来使所述组合物显影。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,在成像曝光所述组合物的至少一部分后,所述方法还包括将所述组合物的至少一部分非成像曝露于足以使任何残余的未反应光反应性组合物的至少一部分进行反应的光。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述形状因子选自高度、长度、宽度以及几何构型。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述几何构型选自圆锥体、球体、截平的球体、截平的圆锥体以及它们的组合。

6. 根据权利要求4所述的方法,其中所述几何构型包括基部和侧壁,侧壁与所述基部成小于90度的竖直切向角。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中至少一个所述光提取结构的至少一种所述形状因子不同于至少一种其它所述光提取结构的相应形状因子。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述分布是非均匀的。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述分布是非均匀的,并且其中至少一种所述形状因子在整个所述阵列中变化。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述形状因子为高度。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述形状因子在整个所述阵列中规则地变化。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述光提取结构阵列的面密度在整个所述阵列中变化和/或至少一种形状因子在整个所述阵列中变化。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中至少大部分所述光提取结构具有小于300微米的高度、小于500微米的长度或宽度,以及具有小于工作波长一半的平均表面粗糙度。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述阵列具有在5%至75%范围内的填充因子。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中至少两个所述光提取结构具有非平行的主轴线。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述活性物质是可固化物质。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述活性物质是不可固化的物质。

18. 根据权利要求1所述的方法,其中所述多光子光引发剂体系包含光化学有效量的如下物质:

- (a) 至少一种多光子光敏剂,该多光子光敏剂能够同时吸收至少两个光子;
- (b) 任选地,至少一种电子供体化合物,该电子供体化合物不同于所述多光子光敏剂并且能够贡献电子给所述光敏剂的电子激发态;以及
- (c) 至少一种光引发剂,该光引发剂能通过从所述光敏剂的电子激发态接受电子而被光敏化,导致形成至少一个自由基和/或酸。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法包括在基底上提供所述光反应性组合物并定位所述组合物和所述基底之间的界面。

20. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法包括利用单光子方法进行的非成像曝光。

21. 根据权利要求1所述的方法,其中所述阵列包括仿型模,且所述仿型模用于制造复制用工具。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述工具用于制造光导。

23. 一种用于制备光提取结构阵列或光提取结构阵列仿型模的方法,包括

- (a) 提供光反应性组合物,所述光反应性组合物包含
 - (1) 至少一种可固化物质,该可固化物质能经历酸引发的或自由基引发的化学反应,以及
 - (2) 至少一种多光子光引发剂体系,其包含光化学有效量的以下物质:
 - (i) 多光子光敏剂,该多光子光敏剂具有大于荧光素双光子吸收截面的双光子吸收截面;
 - (ii) 任选地,至少一种电子供体,该电子供体选自烷基芳基硼酸盐、芳族烷基叔胺,以及它们的混合物;以及
 - (iii) 至少一种光引发剂,该光引发剂选自碘鎓盐、铈盐以及它们的混合物;

(b) 将所述组合物的至少一部分成像曝露于足以引起同时吸收至少两个光子的光,由此在所述组合物曝光的地方诱发至少一种酸引发的或自由基引发的化学反应,所述成像曝光是以有效限定至少光提取结构阵列的表面的模式进行,每种所述光提取结构具有至少一种选自高度、长度、宽度和几何构型的形状因子,所述光提取结构阵列具有非均匀的分布,并且所述光提取结构阵列表现出面密度和/或至少一种所述形状因子在整个所述阵列上的变化,其中通过扫描至少所需三维光提取结构的多个平面薄片的周边,同时控制所述平面薄片的薄片厚度,使得所述光提取结构表面的粗糙度小于所述薄片厚度来进行所述成像曝光;和

(c) 通过移除所述组合物所得的非曝光部分的至少一部分使所述组合物显影。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中,在成像曝光所述组合物的至少一部分并使所述组合物显影后,所述方法还包括将所述组合物的至少一部分非成像曝露于足以使所述光反应性组合物任何残余的未曝光部分的至少一部分进行反应的光。

25. 根据权利要求23所述的方法,其中所述方法还包括在基底上提供所述光反应性组合物并定位所述组合物和所述基底之间的界面。

26. 根据权利要求23所述的方法,其中至少一种所述形状因子在整个所述阵列中变化。

27. 根据权利要求23所述的方法,其中至少一种所述形状因子在整个所述阵列中规律

地变化。

28. 根据权利要求 23 所述的方法,其中所述面密度和至少一种所述形状因子二者均在整个所述阵列中变化。

29. 根据权利要求 23 所述的方法,其中所述几何构型选自圆锥体、球体、截平的球体、截平的圆锥体以及它们的组合。

30. 一种光提取结构阵列,包括具有非均匀分布的多个光提取结构,每个所述光提取结构具有主轴线 and 至少一种形状因子,而且所述多个光提取结构表现出在面密度、在至少一种所述形状因子以及在所述主轴线方面在整个所述多个光提取结构中的变化。

31. 根据权利要求 30 所述的光提取结构阵列,其中对于所述面密度、所述形状因子以及所述主轴线中的至少一种来说,所述变化在整个所述多个光提取结构中是不规则的。

32. 根据权利要求 30 所述的光提取结构阵列,其中至少一个所述光提取结构具有选自截平的圆锥体、截平的球体以及它们的组合的几何构型。

33. 一种光提取结构阵列,其包括具有非均匀分布的多个光提取结构,每个所述光提取结构具有几何构型,而且至少一个所述光提取结构的所述几何构型为截平的球体。

34. 一种光导,其包括根据权利要求 30 所述的光提取结构阵列。

35. 一种光导,其包括根据权利要求 33 所述的光提取结构阵列。

36. 一种光学装置,其包括根据权利要求 34 所述的光导。

37. 一种光学装置,其包括根据权利要求 35 所述的光导。

用于制备具有提取结构的光导的方法以及由此方法生产的光导

[0001] 优先权声明

[0002] 本专利申请要求享有于 2006 年 5 月 18 日提交的美国临时申请案 No. 60/747, 609 的优先权, 籍此将其内容以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及制备光提取结构、光提取结构阵列和 / 或光提取结构阵列仿型模的方法, 在其它方面, 涉及由此方法制备的光提取结构、光提取结构阵列和 / 或光提取结构阵列仿型模。本发明还涉及包括光提取结构阵列的光导以及涉及包括该光导的制品。

背景技术

[0004] 已提出将多种装置用于给电子显示器以及键盘照明。这些装置包括背光面板、前光面板、聚光器、反射器、表面结构化薄膜以及其它用于对光进行偏转、准直、分配或以其它的方式进行操纵的其它光学装置。无源光学组件 (例如透镜、棱镜、反射镜和光提取结构) 是众所周知的并且在光学系统中用于收集、分配或调节光学辐射。

[0005] 光的有效利用在电池供电的电子显示器和键盘 (例如用于手机、个人数字助理和膝上型计算机中的那些) 中尤其重要。通过提高照明效率, 可以延长电池寿命和 / 或缩小电池尺寸。棱镜薄膜通常被用于提高照明效率以及增强背光液晶显示器的表观亮度, 在键盘上则通常利用多个光源 (例如, 发光二极管 (LED)) 来达到此目的。

[0006] 对于电子显示器和键盘来说, 照明质量也是要考虑的重要因素。对背光显示器或键盘的照明质量的一种度量是亮度的均匀性。由于显示器 (以及, 在某种较小程度上来说, 键盘) 通常用于近距离学习或长时间使用, 因此可以很容易地察觉到相对较小的亮度差别。这些类型的亮度差异会分散使用者的注意力或干扰使用者。要消弱或消除不均匀性, 有时可以使用光散射元件 (例如, 扩散片)。然而, 这种散射部件会对显示器或键盘的整体亮度产生负面影响。

[0007] 作为另外一种选择, 可以使用多光源获得亮度的均匀性, 但是这种途径相关的缺点是缩短了电池寿命。因此, 开发多种从更有限数目的光源进行光的有效分配的装置已经引起了一些重视, 包括开发包括多个光提取结构的光导。已采用多种不同的技术制造了这种光提取结构以及光提取结构阵列, 每种技术都具有不同的优点和缺点。

发明内容

[0008] 因此, 我们认识到需要能够用于制造能满足多种不同应用的质量、成本和 / 或性能要求的光导的方法。具体地讲, 我们认识到需要能够制备可用于提供有效光导的光提取结构和光提取结构阵列的方法, 所述的光提取结构和光提取结构阵列使得亮度均匀且电池寿命长 (或缩小电池尺寸)。

[0009] 简而言之, 在一个方面, 本发明提供了用于制备光提取结构阵列或光提取结构阵

列仿型模的方法。该方法包括提供光反应性组合物,该光反应性组合物包含 (a) 至少一种能够经历酸或自由基引发的化学反应的活性物质,以及 (b) 至少一种多光子光引发剂体系。该活性物质优选为可固化物质 (更优选为选自自由单体、低聚物和活性聚合物组成的组的可固化物质)。组合物中至少一部分能够成像曝光 (imagewiseexposed) 于足以引起同时吸收至少两个光子的光,由此在组合物曝光的地方,诱发至少一种由酸引发的或由自由基引发的化学反应。

[0010] 成像曝光可以以有效限定至少光提取结构阵列表面的模式来进行,每个光提取结构具有至少一种形状因子,且光提取结构阵列的分布可以是均匀的或不均匀的。一般来讲,分布可以是不均匀的和 / 或至少一个光提取结构的形状因子可以不同于至少一个其它光提取结构的形状因子。

[0011] 任选地,通过移除该组合物的所得曝光部分或所得非曝光部分来对组合物进行显影。任选地,在成像曝光组合物的至少一部分后,可将该组合物的至少一部分非成像曝光,所述的光足以使任何仍未反应的光反应性组合物的至少一部分发生反应。

[0012] 优选的是,阵列分布是不均匀的,且至少一种形状因子 (优选的是高度) 在整个光提取结构阵列 (或取决于光提取结构阵列中的位置) 有至少某种程度的变化 (优选规则地变化)。当阵列中至少一个光提取结构的高度 (或另一个维度) 和 / 或几何构型不同于至少另一个光提取结构的高度 (或另一个维度) 和 / 或几何构型时,形状因子可以说成是不同的。当阵列中的两个光提取结构不能通过缩放而可以重叠时,几何构型可以说成是不同的。优选的是,光提取结构阵列的面密度在整个阵列中变化和 / 或至少一种形状因子在整个阵列中变化 (更优选地,面密度和至少一种形状因子均在阵列中变化;甚至更优选地,面密度和高度两者均在阵列中变化;最优选地,面密度随光提取结构的高度在整个阵列上的增加而增加)。

[0013] 已经发现,多光子光加工方法可以很好地适用于制备具有各种光学特性 (例如,展现光提取的空间变化的阵列) 的光提取结构阵列。出乎意料的是,本发明方法可以在形成单个阵列中的多种单独光提取结构的分布时提供灵活性和控制,而且可用于在保持工业可接受制造速度或“生产量”的同时有利地实现低程度的平均表面粗糙度。这种灵活性和控制也可有助于制备各种填充系数和 / 或各种分配均一性程度的阵列。

[0014] 本发明的方法涉及使用成本相对较低的材料 (例如聚合物),且能够相对容易地整合进光电装置制造所采用的制造方法中。该方法还使得能进行高性价比的复制 (例如,通过仿型模的生产)。此外,该方法能够灵活且可控制地生产多种不同几何构型和高度 (即,不同的形状因子) 的光提取结构,以及多种不同对称性 (或非对称性) 和填充系数的阵列,每个这种类型的光提取结构和光提取结构阵列因此具有不同的受控光学特性。

[0015] 因此,至少一些本发明方法的实施例满足上述对光提取结构阵列制造方法的要求,该方法要能满足多种不同应用的质量、成本和 / 或性能要求,而且特别是,提供了有效的光导,使得亮度均匀以及电池寿命延长 (或电池尺寸缩小)。由本发明方法制成的光提取结构阵列可适用于多种光学应用,包括例如背光显示器和背光键盘。

[0016] 在其它方面,本发明还提供:

[0017] 光提取结构阵列,该光提取结构阵列包括多个具有非均匀分布的光提取结构,每个光提取结构具有主轴线 and 至少一种形状因子,并且所述多个光提取结构的面密度、至少

一种形状因子和主轴线方面在整个所述多个光提取结构中显示出变化；

[0018] 光提取结构阵列，该光提取结构阵列包括多个具有非均匀分布的光提取结构，每个光提取结构均具有几何构型，并且至少一个光提取结构的几何构型为截平的非球体；

[0019] 包括该阵列的光导；以及

[0020] 包括该光导的光学装置（例如，背光显示器或背光键盘）。

[0021] 附图简述

[0022] 参照以下描述、所附的权利要求和附图，将会更好地理解本发明的这些和其它特征、方面和优点，其中：

[0023] 图 1 是可用于实施本发明方法的示例性多光子光加工系统的示意图。

[0024] 图 2 是本发明光提取结构阵列的实施例的扫描电子显微图（侧视图），该实施例是通过本发明的方法制备并在下面的实例 1 中描述。

具体实施方式

[0025] 定义

[0026] 如本专利申请中所用的：

[0027] “平均表面粗糙度”指光提取结构的实际表面轮廓与其平均表面轮廓之间的平均偏差；

[0028] “固化”指实现聚合和 / 或指实现交联；

[0029] “电子激发态”指比分子的电子基态能量高的分子的电子态，该激发态可通过吸收电磁辐射而达到，且该激发态的寿命大于 10^{-13} 秒；

[0030] “曝光系统”指光学系统加上光源；

[0031] “填充系数”（关于光提取结构阵列）指调节入射光化辐射的阵列面积的部分或百分比；

[0032] “光提取结构”指一种微结构（具有至少约一微米的长度、宽度和高度），该微结构能够对光进行导向或分配（例如，在光导内分配光和 / 或对来自光导的光进行导向的凸出或凹陷的微结构）；

[0033] “仿型模”指一种最初制成的制品，可用来制造用于复制的工具；

[0034] “多光子吸收”指同时吸收两个或多个光子以达到活性的电子激发态，这种状态是通过吸收相同能量的单个光子所达不到的；

[0035] “光学系统”指一种控制光的系统，该系统包括至少一个选自诸如透镜的折射光学元件、诸如反射镜的反射光学元件和诸如光栅的衍射光学元件的元件。光学元件还应该包括扩散片、波导和光学领域中已知的其它元件；

[0036] （光引发剂体系元件的）“光化学有效量”指足以使活性物质能够在选定的曝光条件下经历至少部分反应的量（例如，通过密度、粘度、颜色、pH 值、折射率或其它物理或化学性质的变化表明）；

[0037] “光敏剂”指一种分子，该分子通过吸收比活化光引发剂所需的能量低的光并与光引发剂相互作用而从该反应产生光引发物质，降低活化光引发剂所需的能量；

[0038] “形状因子”（就光提取结构而言）指尺寸（长度、宽度或高度）或结构的几何构型；以及

[0039] “同时”指在 10^{-14} 秒或更短周期内发生两个事件；

[0040] “足够的光”指实现多光子吸收的足够强度和合适波长的光；以及

[0041] “三维光图案”指光图象，其中光能量按立体分布或分布于多个平面而非单个平面中。

[0042] 活性物质

[0043] 适用于光反应性组合物中的活性物质包括可固化物质和不可固化的物质两者。可固化物质通常是优选的并且包括（例如）可加成聚合的单体和低聚物以及可加成交联的聚合物（例如可自由基聚合或可交联的烯键式不饱和物质，包括（例如）丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和某些乙烯基化合物，例如苯乙烯），以及可阳离子聚合的单体和低聚物以及可阳离子交联的聚合物（该物质最常见的是酸引发的并且包括（例如）环氧化物、乙烯基醚、氰酸酯等）等等，以及它们的混合物。

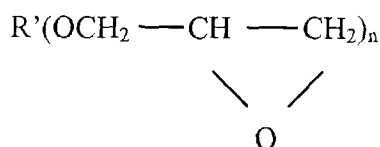
[0044] 合适的烯键式不饱和物质（例如）由 Palazzotto 等人在美国专利 No. 5, 545, 676 的第 1 列第 65 行至第 2 列第 26 行中描述，并且包括单 -、二 - 烯酸酯和多丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯（例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸烯丙酯、甘油二丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3- 丙二醇二丙烯酸酯、1,3- 丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4- 丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4- 环己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、双 [1-(2- 丙烯酰氧基)]-p- 乙氧基苯基二甲基甲烷、双 [1-(3- 丙烯酰氧基-2- 羟基)]-p- 丙氧基苯基二甲基甲烷、三羟乙基异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯、分子量约 200-500 的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯、诸如美国专利 No. 4, 652, 274 中的丙烯酸酯化单体和诸如美国专利 No. 4, 642, 126 中的丙烯酸酯化低聚物的可共聚混合物；不饱和酰胺（例如亚甲基双 - 丙烯酰胺、亚甲基双 - 甲基丙烯酰胺、1,6- 六亚甲基双 - 丙烯酰胺、二亚乙基三胺三 - 丙烯酰胺和 β - 甲基丙烯酰氨基乙基甲基丙烯酸酯）；乙烯基化合物（例如苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、丁二酸二乙烯酯、己二酸二乙烯酯和邻苯二甲酸二乙烯酯）等等；以及它们的混合物。合适的活性聚合物包括具有（甲基）丙烯酸酯侧基的聚合物，例如，每个聚合物链具有 1 至约 50 个（甲基）丙烯酸酯基团的聚合物。这种聚合物的实例包括芳族酸甲基丙烯酸半酯树脂，例如可得自沙多玛公司 (Sartomer) 的 Sarbox™ 树脂（例如 Sarbox™ 400、401、402、404 和 405）。可通过自由基化学固化的其它可用的活性聚合物包括具有烃基主链和其上连接有可自由基聚合的官能团的胺侧基的那些，例如美国专利 No. 5, 235, 015 (Ali 等人) 中描述的那些。根据需要，可以使用两种或更多种单体、低聚物和 / 或活性聚合物的混合物。优选的烯键式不饱和物质包括丙烯酸酯、芳族酸甲基丙烯酸半酯树脂，以及具有烃基主链和其上连接有可自由基聚合的官能团的胺侧基的聚合物。

[0045] 合适的阳离子活性物质（例如）由 Oxman 等人在美国专利 No. 5, 998, 495 和 No. 6, 025, 406 中进行了描述并且包括环氧树脂。这种材料统称为环氧化物，包括单体型环氧化合物和聚合型环氧化物并且可以是脂族、脂环族、芳族或杂环的。这些材料一般来说每个分子平均具有至少 1 个可聚合的环氧基团（优选至少约 1.5 个，并且更优选至少约 2 个）。聚合的环氧化物包括具有端环氧基的线型聚合物（例如，聚氧化烯乙二醇的二缩水甘油醚）、具有骨架环氧乙烷单元的聚合物（例如，聚丁二烯聚环氧化合物），以及具有环氧侧

基的聚合物（例如，缩水甘油基甲基丙烯酸酯聚合物或共聚物）。环氧化物可以是纯化合物，或可以是每个分子含有一个、两个或更多环氧基团的化合物的混合物。这些含有环氧基的材料其主链和取代基的性质可以有很大的不同。例如，主链可以是任何类型，而其上的取代基可以是在室温下基本上不干扰阳离子固化的任何基团。示例性的容许的取代基包括卤素、酯基、醚、磺酸根基团、硅氧烷基团、硝基、磷酸根基团等。含有环氧基的材料的分子量可以是约 58 至约 100,000 或更大。

[0046] 可用的其它含有环氧基的材料包括如下化学式的缩水甘油醚单体：

[0047]



[0048] 其中 R' 是烷基或芳基而 n 是 1 至 8 的整数。实例是通过将多元酚与过量的诸如环氧氯丙烷之类的氯醇反应而获得多元酚的缩水甘油醚（例如，2,2-双-(2,3-环氧丙氧)-丙烷的二缩水甘油醚）。此类环氧化物的另外实例在美国专利 No. 3,018,262 以及在 Handbook of Epoxy Resins, Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967) 中有所描述。

[0049] 可以使用多种市售的环氧单体或树脂。易得的环氧化物包括（但不限于）：环氧十八烷；环氧氯丙烷；氧化苯乙烯；氧化乙烯基环己烯；缩水甘油；缩水甘油基甲基丙烯酸酯；双酚 A 的二缩水甘油醚（例如，得自俄亥俄州哥伦布市的翰森特种化工有限公司 (Hexion Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH) 的商品名称为“EPON 815C”、“EPON813”、“EPON 828”、“EPON 1004F”和“EPON 1001F”）的产品；以及双酚 F 的二缩水甘油醚（例如，来自瑞士巴塞尔市的汽巴精化股份公司 (Ciba Specialty Chemicals Holding Company) 的商品名称为“ARALDITE GY281”的产品和来自翰森特种化工有限公司的“EPON862”产品）。其它芳族环氧树脂包括可得自马萨诸塞州牛顿市的微楷化学有限公司 (MicroChem Corp., Newton, MA) 的 SU-8 树脂。

[0050] 其它示例的环氧单体包括二氧化环己烯乙烯（可得自费城威斯特郡的 SPI 供应公司 (SPI Supplies, West Chester, PA)）；4-乙烯基-1-环己烯-二环氧化物（可得自威斯康星州密尔沃基市的奥德里奇化学公司 (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)）；3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烯羧酸酯（例如，一种可得自密歇根州米德兰市陶氏化学公司 (Dow Chemical Co., Midland, MI) 的商品名称为“CYRACUREUVR-6110”的产品）；3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基-环己烷羧酸酯；2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷-间二噁烷；双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯（例如，一种可得自密歇根州米德兰市陶氏化学公司的贸易名称为“CYRACURE UVR-6128”的产品）；双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯；3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯；和二氧化二戊烯。

[0051] 其它示例性环氧树脂包括环氧化聚丁二烯（例如，一种可得自宾夕法尼亚州艾克斯顿市的沙多玛有限公司 (Sartomer Co., Inc., Exton, PA)，商品名称为“POLY BD 605E”的产品）；环氧硅烷（例如，3,4-环氧环己基乙基三甲氧基硅烷和 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷，可从威斯康星州密尔沃基市的奥德里奇化学公司商购获得）；阻燃剂环氧单体

(例如,可得自密歇根州米德兰市陶氏化学公司的商品名称为“DER-542”的溴化双酚型环氧单体);1,4-丁二醇二缩水甘油醚(例如,一种可得自汽巴精化股份公司的商品名称为“ARALDITE RD-2”的产品);氢化双酚 A-环氧氯丙烷基环氧单体(例如,一种得自翰森特种化工有限公司的商品名称为“EPONEX 1510”的产品。);苯酚甲醛酚醛树脂的聚缩水甘油醚(例如,一种可得自陶氏化学公司的商品名称为“DEN-431”和“DEN-438”的产品);以及可得自费城的奥托菲纳化工(Atofina Chemicals)的商品名称为“VIKOLUX”和“VIKOFLEX”的环氧化植物油,例如环氧化亚麻籽和大豆油。

[0052] 另外的合适的环氧树脂包括烷基缩水甘油醚,其可从俄亥俄州哥伦布市的翰森特种化工有限公司商购获得,商品名称为“HELOXY”。示例性单体包括“HELOXY MODIFIER 7”(C₈-C₁₀ 烷基缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER 8”(C₁₂-C₁₄ 烷基缩水甘油醚)、“HELOXYMODIFIER 61”(丁基缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER 62”(甲基缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER 65”(对-叔-丁苯基缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER 67”(1,4-丁二醇的二缩水甘油醚)、“HELOXY 68”(新戊二醇的二缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER 107”(环己烷二甲醇的二缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER 44”(三羟甲基乙烷三缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER 48”(三羟甲基丙烷三缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER 84”(脂族多元醇的聚缩水甘油醚)和“HELOXY MODIFIER 32”(聚乙二醇二环氧化物)。

[0053] 其它可用的环氧树脂包括缩水甘油的丙烯酸酯(例如缩水甘油基丙烯酸酯和缩水甘油基甲基丙烯酸酯)与一种或多种可共聚的乙烯基化合物的共聚物。这种共聚物的例子是1:1 苯乙烯-缩水甘油基甲基丙烯酸酯和1:1 甲基丙烯酸甲酯-缩水甘油基丙烯酸酯。其它可用的环氧树脂是众所周知的并且包含诸如环氧氯丙烷、烯化氧(例如环氧丙烷)、氧化苯乙烯、链烯基氧化物(例如丁二烯氧化物)和缩水甘油基酯(例如乙基缩水甘油酸)。

[0054] 可用的环氧官能团聚合物包括环氧官能化的硅氧烷,例如美国专利 No. 4, 279, 717(Eckberg 等人)中所描述的那些,其可从通用电气公司(General Electric Company)商购获得。存在其中1-20 摩尔%的硅原子已经为环氧烷基基团(优选环氧环己基乙基,如美国专利 No. 5, 753, 346(Leir 等人)所描述)所取代的聚二甲基硅氧烷。

[0055] 也可以利用多种含有环氧基的材料的共混物。这种共混物可以包含两种或更多种含环氧基的化合物的重均分子量分布(例如低分子量(低于200)、中等分子量(约200至1000)和高分子量(约1000以上))。作为另外一种选择或除此之外,环氧树脂可以含有具有不同化学性质(例如脂族和芳族的)或官能(例如极性和非极性)的含环氧基的材料的共混物。如果需要,可额外地掺入其它阳离子活性聚合物(例如乙烯基醚等)。

[0056] 优选的环氧树脂包括芳族缩水甘油基环氧树脂(例如可得自翰森特种化工有限公司的EPON树脂和可得自马萨诸塞州牛顿市的微楷化学有限公司的SU-8树脂,包括XP KMPR 1050 可剥离SU-8)等以及它们的混合物。更优选的是SU-8树脂及其混合物。

[0057] 适用的阳离子活性物质还包括乙烯基醚单体、低聚物和活性聚合物(例如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚(RAPI-CURE DVE-3,可得自新泽西州韦恩镇的国际特品公司(International Specialty Products))、三羟甲基丙烷三乙烯基醚和来自北卡罗来纳州格林斯博罗莫弗莱公司(Morflex, Inc., Greensboro, NC)的VECTOMER二乙烯基醚树脂(例如VECTOMER 1312、VECTOMER 4010、VECTOMER 4051 和 VECTOMER 4060 及其可得自其它制造商的等同物))以

及它们的混合物。还可以利用一种或多种乙烯基醚树脂和 / 或一种或多种环氧树脂 (以任意比例) 的共混物。多羟基官能材料 (例如美国专利 No. 5, 856, 373 (Kaisaki 等人) 中所描述的材料) 也可以与环氧和 / 或乙烯基醚官能材料组合使用。

[0058] 不可固化的物质包括 (例如) 其溶解度在酸诱导或自由基诱导的反应后增大的活性聚合物。例如, 这种活性聚合物包括携带酯基团的水不溶性聚合物, 该酯基团可以由光生酸转化为水溶性酸基团 (例如聚 (4-叔-丁氧基羰基氧苯乙烯))。不可固化的物质还包括由如下文献描述的化学放大的光致抗蚀剂: R. D. Allen、G. M. Wallraff, W. D. Hinsberg 和 L. L. Simpson, “High Performance Acrylic Polymers for Chemically Amplified Photoresist Applications”, J. Vac. Sci. Technol. B, 9, 3357 (1991)。化学放大的光致抗蚀剂的概念现在广泛用于微芯片制造, 特别对于低于 0.5 微米 (或甚至低于 0.2 微米) 的部件。在这种光致抗蚀剂体系中, 可以通过照射产生催化物质 (通常为氢离子), 该催化物质诱导一连串化学反应。在氢离子引发产生更多氢离子或其它酸性物质的反应时, 发生这种级联化学反应, 由此放大了反应速度。典型的酸催化的化学放大光致抗蚀剂体系的例子包括去保护 (例如, 美国专利 No. 4, 491, 628 中所描述的叔丁氧基羰基氧苯乙烯抗蚀剂, 四氢吡喃 (THP) 甲基丙烯酸酯基材料、THP- 酚材料例如美国专利 No. 3, 779, 778 中描述的那些、甲基丙烯酸叔丁酯基材料例如 R. D. Allen 等人在 Proc. SPIE 2438, 474 (1995) 中描述的那些, 等等); 解聚作用 (例如, 聚苯二醛基材料); 以及重排作用 (例如, 基于频哪醇重排作用的材料)。

[0059] 根据需要, 可在光反应性组合物中使用不同类型的活性物质的混合物。例如, 自由基活性物质和阳离子活性物质的混合物也是有用的。

[0060] 光引发剂体系

[0061] 光引发剂体系是一种多光子光引发剂体系, 因为使用这样一种体系使得聚合作用限定或局限在聚焦光束的焦点区。这种体系优选是二组分或三组分体系, 该体系包含至少一种多光子光敏剂、至少一种光引发剂 (或电子受体) 和任选至少一种电子供体。这种多组分体系可以提供增强的敏感性, 使得光反应能在短的时间周期内实现并从而减少由于样本和 / 或曝光系统的一个或多个部件的移动而出问题的可能性。

[0062] 优选地, 多光子光引发剂体系包含光化学有效量的以下物质: (a) 至少一种能够同时吸收至少两个光子, 且任选地但优选具有大于荧光素双光子吸收截面的多光子光敏剂; (b) 任选地, 至少一种不同于多光子光敏剂且能够贡献电子给光敏剂的电子激发态的电子供体化合物; 和 (c) 至少一种能够通过从该光敏剂的电子激发态接受电子而被光敏化, 导致形成至少一个自由基和 / 或酸的光引发剂。

[0063] 作为另外一种选择, 多光子光引发剂体系可以是一组分体系, 该体系包含至少一种光引发剂。可用作一组分多光子光引发剂体系的光引发剂包括酰基膦氧化物 (例如, 汽巴公司以商品名 Irgacure™ 819 销售的那些, 以及巴斯夫公司 (BASF Corporation) 以商品名 Lucirin™ TPO-L 销售的 2, 4, 6- 三甲基苯甲酰乙氧苯基膦氧化物) 和具有共价连接的铈盐部分的二苯乙烯衍生物 (例如, W. Zhou 等人, Science, 296 1106 (2002) 中描述的那些)。也可以使用诸如联苯酰缩酮之类的其它常规紫外线 (UV) 光引发剂, 尽管它们的多光子光引发敏感性将通常相对较低。

[0064] 可用于二组分或三组分多光子光引发剂体系中的多光子光敏剂、电子供体和光引

发剂（或电子受体）在下面进行描述。

[0065] (1) 多光子光敏剂

[0066] 适用于光反应性组合物的多光子光引发剂体系中的多光子光敏剂是在曝露至足够的光时能够同时吸收至少两个光子的那些。优选的是，光敏剂的双光子吸收截面大于荧光素的双光子吸收截面（即大于 3', 6' - 二羟基螺 [异苯并呋喃 -1 (3H), 9' - [9H] 咕吨]-3- 酮的吸收截面）。一般而言，按照 C. Xu 和 W. W. Webb 在 J. Opt. Soc. Am. B, 13, 481 (1996) 中描述的方法测量（参考 Marder 和 Perry 等人，国际公开 No. WO 98/21521, 第 85 页，第 18-22 行），优选的横截面可以大于约 $50 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒} / \text{光子}$ 。

[0067] 更优选地，光敏剂的双光子吸收截面大于荧光素双光子吸收截面的约 1.5 倍（或者作为选择，按上述方法测量，大于约 $75 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒} / \text{光子}$ ）；甚至更优选地，大于荧光素双光子吸收截面的约两倍（或者，作为选择，大于约 $100 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒} / \text{光子}$ ）；最优选地，大于荧光素双光子吸收截面的约三倍（或者作为选择，大于约 $150 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒} / \text{光子}$ ）；以及最佳的是，大于荧光素双光子吸收截面的约四倍（或者作为选择，大于约 $200 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒} / \text{光子}$ ）。

[0068] 优选地，光敏剂可溶于活性物质（如果活性物质为液体的话）或者与活性物质以及与包含在组合物中的任何粘合剂（如下所述）相容。最优选地，利用美国专利申请 No. 3, 729, 313 中描述的测试工序，光敏剂还能够在与光敏剂的单光子吸收光谱（单光子吸收状态）重叠的波长范围内连续照射下，使 2- 甲基 -4, 6- 双（三氯甲基）- 均三嗪光敏化。

[0069] 优选地，也可以部分基于对架藏稳定性的考量来选择光敏剂。因此，可以在某种程度上根据所利用的具体活性物质（以及根据电子供体化合物和 / 或光引发剂的选择）选择具体的光敏剂。

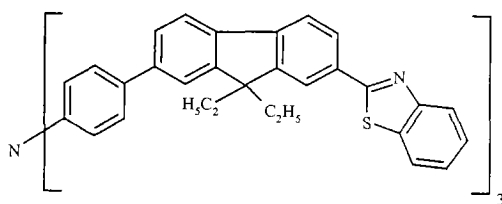
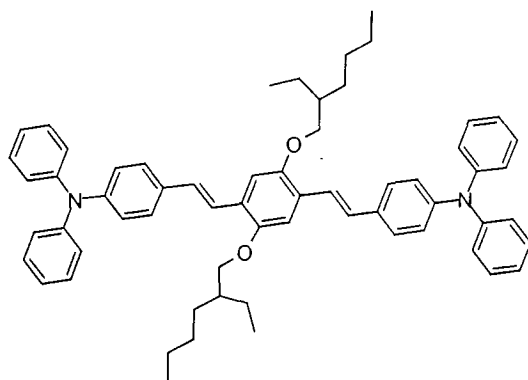
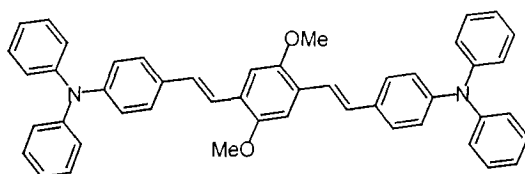
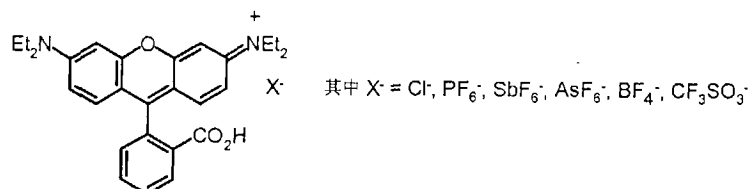
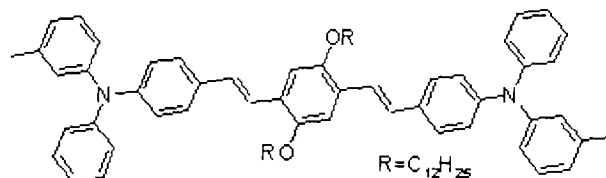
[0070] 特别优选的多光子光敏剂包括显示出大的多光子吸收截面的那些，例如罗丹明 B（即，N-[9-(2- 羧苯基)-6-(二乙氨基基)-3H- 亚咕吨 -3- 基]-N- 乙基乙铵氯化物或六氟锑酸盐）和例如 Marder 和 Perry 等人在国际专利公布 No. WO 98/21521 和 WO 99/53242 中描述的四类光敏剂。这四类可如下描述：(a) 其中两个供体连接到共轭 $\pi(\pi)$ - 电子桥的分子；(b) 其中两个供体连接到共轭 $\pi(\pi)$ - 电子桥的分子，该电子桥由一个或多个电子接受基团取代；(c) 其中两个受体连接到共轭 $\pi(\pi)$ - 电子桥的分子；以及 (d) 其中两个受体连接到共轭 $\pi(\pi)$ - 电子桥的分子，该电子桥由一个或多个供电子基团取代（其中“桥”指连接两个或更多个化学基团的分子片段，“供体”指具有低电离势的原子或原子团，可键合至共轭 $\pi(\pi)$ - 电子桥，而“受体”指具有高电子亲和力的原子或原子团，可键合至共轭 $\pi(\pi)$ - 电子桥）。

[0071] 上述四类光敏剂可通过将醛与叶立德在标准维蒂希条件下反应或通过利用麦克莫里反应 (McMurray reaction) 制备，如在国际专利公布 No. WO 98/21521 中所详细描述。

[0072] Reinhardt 等人（例如，在美国专利 No. 6, 100, 405、5, 859, 251 和 5, 770, 737 中）描述的其它化合物具有大的多光子吸收截面，但这些截面由不同于上述方法的方法确定。

[0073] 优选的光敏剂包括如下化合物（以及它们的混合物）：

[0074]



[0075] (2) 电子供体化合物

[0076] 可用于光反应性组合物的多光子光引发剂体系中的电子供体化合物是能够给光敏剂的电子激发态贡献电子的化合物（除光敏剂本身之外）。这种化合物可以（任选地）用于增加光引发剂体系的多光子光敏性，由此减少实现光反应性组合物的光化学反应所需要的曝光。电子供体化合物优选具有大于零且小于或等于对苯二酚二甲醚氧化电位的氧化电位。优选地，相对标准饱和甘汞电极（“S.C.E.”），氧化电位在约 0.3 至 1 伏之间。

[0077] 电子供体化合物还优选可溶于活性物质,且在某种程度上根据对架藏稳定性的考量来选择(如上所述)。适用的供体通常能在曝露于所需波长的光时增加光反应性组合物

的固化速度或图象密度。

[0078] 当利用阳离子活性物质工作时,本领域技术人员将会认识到,如果具有显著碱性,则电子供体化合物会不利地影响阳离子反应。(参见,例如,美国专利 No. 6, 025, 406 (Oxman 等人) 第 7 列第 62 行到第 8 列第 49 行中的讨论。)

[0079] 一般来讲,可通过比较三种组分的氧化电势和还原电势(如美国专利 No. 4, 859, 572 (Farid 等人) 中所述)来选择适用于具体光敏剂和光引发剂的电子供体化合物。可通过实验测量这些电势(例如,利用 R. J. Cox, Photographic Sensitivity 第 15 章, Academic Press (1973) 描述的方法)或可从参考文献例如 N. L. Weinburg 编辑, Technique of Electroorganic Synthesis Part II Techniques of Chemistry 第 V 卷 (1975), 以及 C. K. Mann 和 K. K. Barnes, Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems (1970) 中获得。电势反映了相对的能量关系且可用于指导电子供体化合物的选择。

[0080] 合适的电子供体化合物包括(例如)由 D. F. Eaton, Advances in Photochemistry, B. Voman 等人(编辑), 第 13 卷, 第 427-488 页, John Wiley and Sons, New York (1986) 描述的那些;由 Oxman 等人在美国专利 No. 6, 025, 406 的第 7 列第 42-61 行描述的那些;以及由 Palazzotto 等人在美国专利 No. 5, 545, 676 的第 4 列第 14 行至第 5 列第 18 行中介绍的那些。这种电子供体化合物包括胺(包括三乙醇胺、胍、1,4-二氮杂二环 [2. 2. 2] 辛烷、三苯胺(及其三苯基膦和三苯胂类似物)、氨基乙醛和氨基硅烷)、酰胺(包括磷酰胺)、醚(包括硫醚)、脲(包括硫脲)、亚磺酸及其盐类、亚铁氰化物盐、抗坏血酸及其盐、二硫代氨基甲酸及其盐、黄原酸盐、乙二胺四乙酸的盐、(烷基)_n(芳基)_m 硼酸 (n+m = 4) 的盐(优选四烷基铵盐)、多种有机金属化合物如 SnR₄ 化合物(其中每个 R 独立地选自烷基、芳烷基(特别是苯甲基)、芳基和烷芳基基团)(例如,诸如 n-C₃H₇Sn(CH₃)₃、(烯丙基)Sn(CH₃)₃ 和 (苯甲基)Sn(n-C₃H₇)₃)、二茂铁之类的化合物等等,以及它们的混合物。电子供体化合物可以是未取代的或可以用一种或多种非干扰取代基取代。尤其优选的电子供体化合物含有电子供体原子(例如氮、氧、磷或硫原子)和键合到该电子供体原子 α 位上的碳原子或硅原子上的可夺取的氢原子。

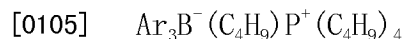
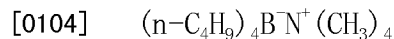
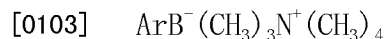
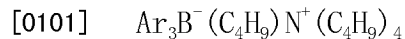
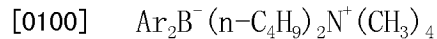
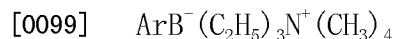
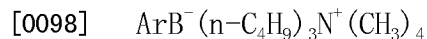
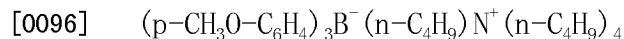
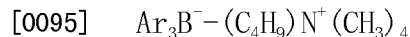
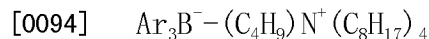
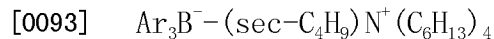
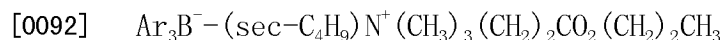
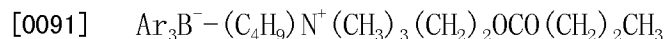
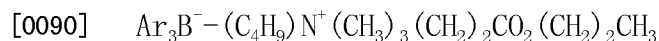
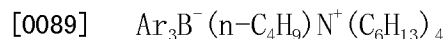
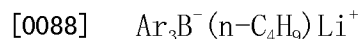
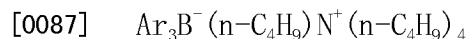
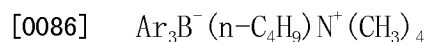
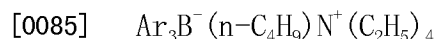
[0081] 优选的胺电子供体化合物包括:烷基-、芳基-、烷芳基-和芳烷基胺(例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、三乙醇胺、戊胺、己胺、2,4-二甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、邻间和对甲苯胺、苄胺、氨基吡啶、N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、N,N'-二苄基乙二胺、N,N'-二乙基-1,3-丙二胺、N,N'-二乙基-2-丁烯-1,4-二胺、N,N'-二甲基-1,6-己二胺、哌嗪、4,4'-三亚甲基二哌啶、4,4'-亚乙基二哌啶、对-N,N-二甲基-氨基苯乙醇和对-N,N-二甲氨基苄腈);氨基醛(例如,对-N,N-二甲氨基苯甲醛、对-N,N-二乙氨基苯甲醛、9-久洛尼定甲醛和 4-吗啉苯甲醛);以及氨基硅烷(例如,三甲基甲硅烷基吗啉、三甲基甲硅烷基哌啶、双(二甲氨基)二苯基硅烷、三(二甲氨基)甲基硅烷、N,N-二乙氨基三甲基硅烷、

[0082] 三(二甲氨基)苯基硅烷、三(甲基甲硅烷基)胺、三(二甲基甲硅烷基)胺、双(二甲基甲硅烷基)胺、N,N-双(二甲基甲硅烷基)苯胺、N-苄基-N-二甲基甲硅烷基苯胺和 N,N-二甲基-N-二甲基甲硅烷基胺);以及它们的混合物。叔芳族烷基胺,尤其是那些在芳环上具有至少一个吸电子的基团的烷基胺已发现可提供特别良好的架藏稳定性。利用室温时为固体的胺也已获得了良好的架藏稳定性。利用含有一个或多个久洛尼定部分的胺

已获得了良好的光敏性。

[0083] 优选的酰胺电子供体化合物包括：N, N- 二甲基乙酰胺、N, N- 二乙基乙酰胺、N- 甲基 -N- 苯基乙酰胺、六甲基磷酰胺、六乙基磷酰胺、六丙基磷酰胺、三吗啉氧化磷、三哌啶氧化磷以及它们的混合物。

[0084] 优选的烷基芳基硼酸盐包括：



[0106] (其中 Ar 为苯基、萘基、经取代的(优选氟取代的)苯基、经取代的萘基,以及具有较大数目的稠合芳环的类似基团),以及四甲铵正-丁基三苯基硼酸盐和四丁基铵正-己基-三(3-氟代苯基)硼酸盐以及它们的混合物。

[0107] 适用的醚电子供体化合物包括:4,4'-二甲氧基联苯、1,2,4-三甲氧基苯、1,2,4,5-四甲氧基苯等等,以及它们的混合物。适用的脲电子供体化合物包括:N,N'-二甲基脲、N,N-二甲基脲、N,N'-二苯脲、四甲基硫脲、四乙基硫脲、四-正丁基硫脲、N,N-二正丁基硫脲、N,N'-二正丁基硫脲、N,N-二苯基硫脲、N,N'-二苯基-N,N'-二乙基硫脲等等以及它们的混合物。

[0108] 用于自由基诱导的反应的优选电子供体化合物包括:含有一个或多个久洛尼定部分的胺、烷基芳基硼酸盐和芳族亚磺酸的盐。然而,如果需要,对于这样的反应,也可以省略电子供体化合物(例如,用以改善光反应性组合物的架藏稳定性或调节分辨率、对比度和互易性)。用于酸诱导的反应的优选电子供体化合物包括:4-二甲氨基苯甲酸、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、3-二甲氨基苯甲酸、4-二甲氨基安息香、4-二甲氨基苯甲醛、4-二甲氨基苯

甲腈、4-二甲氨基苯乙醇和 1,2,4-三甲氧基苯。

[0109] (3) 光引发剂

[0110] 适用于光反应性组合物的活性物质的光引发剂（即电子受体化合物）是能够通过从多光子光敏剂的电子激发态接收一个电子而被光敏化，导致形成至少一个自由基和 / 或酸的那些。这种光引发剂包括碘鎗盐（例如，二芳基碘鎗盐）、铊盐（例如，任选由烷基或烷氧基取代，且任选具有 2,2' 氧基团桥接相邻芳基部分的三芳基铊盐）等等，以及它们的混合物。

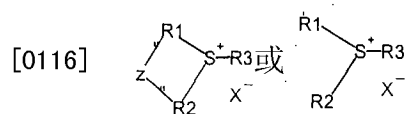
[0111] 光引发剂优选的是可溶于活性物质且优选是架藏稳定的（即在存在光敏剂和电子供体化合物的情况下，溶解于其中时，不自发促进活性物质的反应）。因此，可在某种程度上根据选择的具体活性物质、光敏剂和电子供体化合物来选择具体光引发剂，如上所述。如果活性物质能够历酸引发的化学反应，则光引发剂为鎗盐（例如，碘鎗盐或铊盐）。

[0112] 适用的碘鎗盐包括 Palazzotto 等人在美国专利 No. 5,545,676 的第 2 列第 28 行至第 46 行描述的那些。适用的碘鎗盐也在美国专利 No. 3,729,313、3,741,769、3,808,006、4,250,053 和 4,394,403 中描述。碘鎗盐可以是简单的盐（例如，含有一个阴离子，例如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 或 $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$ ），或金属络合物盐（例如，含有 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、四（全氟苯基）硼酸盐、 SbF_5OH^- 或 AsF_6^- ）。如果需要，可使用碘鎗盐的混合物。

[0113] 可用的芳族碘鎗络合物盐光引发剂的例子包括：二苯碘鎗四氟硼酸盐；二（4-甲基苯基）碘鎗四氟硼酸盐；苯基-4-甲基苯基碘鎗四氟硼酸盐；二（4-庚基苯基）碘鎗四氟硼酸盐；二（3-硝基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（4-氯苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（萘基）碘鎗四氟硼酸盐；二（4-三氟甲基苯基）碘鎗四氟硼酸盐；联苯碘鎗六氟磷酸盐；二（4-甲基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二苯基六氟砷酸碘鎗盐；二（4-苯氧基苯基）碘鎗四氟硼酸盐；苯基-2-噻吩基碘鎗六氟磷酸盐；3,5-二甲基吡唑-4-苯基碘鎗六氟磷酸盐；二苯基碘鎗六氟铊酸盐；2,2'-二苯基碘鎗四氟硼酸盐；二（2,4-二氯苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（4-溴苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（4-甲氧基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（3-羧基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（3-甲氧羰基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（3-甲氧磺酰基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（4-乙酰氨基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（2-苯并噻吩基）碘鎗六氟磷酸盐；以及二苯基碘鎗六氟铊酸盐等；以及它们的混合物。芳族碘鎗络合物盐可根据 Beringer 等人，*J. Am. Chem. Soc.* 81,342(1959) 的教导，通过相应的芳族碘鎗简单盐（例如，二苯基碘鎗硫酸氢盐）的复分解反应而制备。

[0114] 优选的碘鎗盐包括：联苯碘鎗盐（例如二苯基氯化碘、联苯碘鎗六氟磷酸盐以及联苯碘鎗四氟硼酸盐）、二芳基碘鎗六氟铊酸盐（例如，可得自沙多玛公司的 SarCat™ SR 1012）以及它们的混合物。

[0115] 可用的铊盐包括美国专利 No. 4,250,053 (Smith) 的第 1 列第 66 行至第 4 列第 2 行中所描述的那些，其可用以下化学式表示：



[0117] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地选自具有约 4 至约 20 个碳原子的芳族基团（例如，经取代或未经取代的苯基、萘基、噻吩基和呋喃基，其中取代可以用诸如烷氧基、烷硫基、芳

巯基、卤素等之类的基团进行)以及具有 1 至约 20 个碳原子的烷基。如此处所用的,术语“烷基”包括经取代的烷基(例如,用诸如卤素、羟基、烷氧基或芳基之类的基团取代)。R₁、R₂ 和 R₃ 中的至少一种为芳族的,且优选的是,每个均独立地为芳族的。Z 选自自由共价键、氧、硫、-S(=O)-、-C(=O)-、-(O=)S(=O)-和 -N(R)-组成的组。其中 R 为芳基(约 6 至约 20 个碳,例如苯基)、酰基(约 2 至约 20 个碳,例如乙酰基、苯甲酰基等)、碳-碳键或 -(R₄-)C(-R₅)-,其中 R₄ 和 R₅ 独立地选自氢、具有 1 至约 4 个碳原子的烷基以及具有约 2 至约 4 个碳原子的链烯基。X⁻ 为阴离子,如下所述。

[0118] 对于铈盐(以及对于任何其它类型的光引发剂),适用的阴离子 X⁻ 包括多种阴离子类型,例如酰亚胺、甲基化物、硼为中心、磷为中心、锑为中心、砷为中心以及铝为中心的阴离子。

[0119] 适用的酰亚胺和甲基化物阴离子的示例性但非限制性例子包括:(C₂F₅SO₂)₂N⁻、(C₄F₉SO₂)₂N⁻、(C₈F₁₇SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(C₄F₉SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₂(C₄F₉SO₂)C⁻、(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)N⁻、((CF₃)₂NC₂F₄SO₂)₂N⁻、(CF₃)₂NC₂F₄SO₂C⁻(SO₂CF₃)₂、(3,5-双(CF₃)C₆H₃)SO₂N⁻SO₂CF₃、C₆H₅SO₂C⁻(SO₂CF₃)₂、C₆H₅SO₂N⁻SO₂CF₃ 等等。该类型的优选阴离子包括由化学式 (R_fSO₂)₃C⁻ 表示的阴离子,其中 R_f 为具有 1 至约 4 个碳原子的全氟烷基。

[0120] 适用的以硼为中心的阴离子的示例性但非限制性例子包括:F₄B⁻、(3,5-双(CF₃)C₆H₃)₄B⁻、(C₆F₅)₄B⁻、(p-CF₃C₆H₄)₄B⁻、(m-CF₃C₆H₄)₄B⁻、(p-FC₆H₄)₄B⁻、(C₆F₅)₃(CH₃)B⁻、(C₆F₅)₃(n-C₄H₉)B⁻、(p-CH₃C₆H₄)₃(C₆F₅)B⁻、(C₆F₅)₃FB⁻、(C₆H₅)₃(C₆F₅)B⁻、(CH₃)₂(p-CF₃C₆H₄)₂B⁻、(C₆F₅)₃(n-C₁₈H₃₇O)B⁻ 等等。优选的以硼为中心的阴离子一般含有 3 个或更多个连接到硼的卤素取代的芳烃基,其中氟为最优选的卤素。优选的阴离子的示例性但非限制性例子包括:(3,5-双(CF₃)C₆H₃)₄B⁻、(C₆F₅)₄B⁻、(C₆F₅)₃(n-C₄H₉)B⁻、(C₆F₅)₃FB⁻ 以及 (C₆F₅)₃(CH₃)B⁻。

[0121] 含有其它金属或准金属中心的适用阴离子包括(例如):(3,5-双(CF₃)C₆H₃)₄Al⁻、(C₆F₅)₄Al⁻、(C₆F₅)₂F₄P⁻、(C₆F₅)F₅P⁻、F₆P⁻、(C₆F₅)F₅Sb⁻、F₆Sb⁻、(HO)F₅Sb⁻ 和 F₆As⁻。上述列表并非意图进行穷举,因为其它可用的以硼为中心的非亲核盐,以及含有其它金属或准金属的其它可用的阴离子(根据上述通式)对本领域内的技术人员来说将是显而易见的。

[0122] 优选的是,阴离子 X⁻ 选自:四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、六氟砷酸盐、六氟锑酸盐和羟基五氟锑酸盐(例如,与阳离子-活性物质例如环氧树脂一起使用)。

[0123] 适用的铈盐光引发剂例子包括:

[0124] 三苯基铈四氟硼酸盐

[0125] 甲基二苯基铈四氟硼酸盐

[0126] 二苯基铈六氟磷酸盐

[0127] 三苯基铈六氟磷酸盐

[0128] 三苯基铈六氟锑酸盐

[0129] 二苯基萘基铈六氟砷酸盐

[0130] 三甲苯基铈六氟磷酸盐

[0131] 茴香二苯基铈六氟锑酸盐

[0132] 4-丁氧基苯基二苯基铈四氟硼酸盐

[0133] 4-氯代苯基二苯基铈六氟磷酸盐

[0134] 三(4-苯氧苯基)铈六氟磷酸盐

- [0135] 二(4-乙氧苯基)甲基铈六氟砷酸盐
- [0136] 4-丙酮基苯基二苯基铈四氟硼酸盐
- [0137] 4-硫代甲氧基苯基二苯基铈六氟磷酸盐
- [0138] 二(甲氧苯磺酰苯基)甲基铈六氟铋酸盐
- [0139] 二(硝基苯基)苯基铈六氟铋酸盐
- [0140] 二(碳甲氧基苯基)甲基铈六氟磷酸盐
- [0141] 4-乙酰氨基苯基二苯基铈四氟硼酸盐
- [0142] 二甲基萘基铈六氟磷酸盐
- [0143] 三氟甲基二苯基铈四氟硼酸盐
- [0144] 对-(苯硫基苯基)二苯基铈六氟铋酸盐
- [0145] 10-甲基苯氧杂铈六氟磷酸盐
- [0146] 5-甲基噻蒾六氟磷酸盐
- [0147] 10-苯基-9,9-二硫代赞茜六氟磷酸盐
- [0148] 10-苯基-9-羰基硫赞茜四氟硼酸盐
- [0149] 5-甲基-10-羰基噻蒾四氟硼酸盐
- [0150] 5-甲基-10,10-二氧噻蒾六氟磷酸盐

[0151] 优选的铈盐包括：三芳基取代的盐，例如三芳基铈六氟铋酸盐（例如，可得自沙多玛公司的 SarCat™ SR1010）、三芳基铈六氟磷酸盐（例如，可得自沙多玛公司的 SarCat™ SR1011）以及三芳基铈六氟磷酸盐（例如，可得自沙多玛公司的 SarCat™ KI85）。

[0152] 优选的光引发剂包括：碘鎓盐（更优选为芳基碘鎓盐）、铈盐以及它们的混合物。更优选的是芳基碘鎓盐以及它们的混合物。

[0153] 光反应性组合物的制备

[0154] 可通过上述方法或通过在本领域中已知的其它方法制备活性物质、多光子光敏剂、电子供体化合物和光引发剂，且许多是可商业获得的。可利用任何组合顺序和方式的合并（任选地，伴随搅拌或搅动）在“安全光”条件下将这四种组分合并，虽然（从储存寿命和热稳定性观点来看）有时优选在最后添加光引发剂（且在任选用以促进其它组分的溶解的任何加热步骤后）。如果需要，可使用溶剂，前提条件是选择的溶剂与组合物的组分不发生任何反应。适用的溶剂包括（例如）丙酮、二氯甲烷以及乙腈。活性物质本身有时也可用作其它组分的溶剂。

[0155] 光引发剂体系的三种组分以光化学有效量来表示（如上述的定义）。一般来讲，基于固体总重量（即非溶剂组分的总重量）而言，组合物可至少含有约 5 重量%（优选至少约 10 重量%；更优选至少约 20 重量%）至最多约 99.79 重量%（优选最多约 95 重量%；更优选最多约 80 重量%）的一种或多种活性物质；至少约 0.01 重量%（优选至少约 0.1 重量%；更优选至少约 0.2 重量%）至最多约 10 重量%（优选最多约 5 重量%；更优选最多约 2 重量%）的一种或多种光敏剂；任选地，最多约 10 重量%（优选最多约 5 重量%）的一种或多种电子供体化合物（优选至少约 0.1 重量%；更优选从约 0.1 重量%至约 5 重量%）；以及约 0.1 重量%至约 10 重量%的一种或多种电子受体化合物（优选约 0.1 重量%至约 5 重量%）。

[0156] 根据所需的最终用途，可以在光反应性组合物中包含多种辅助剂。适用的辅助

剂包括：溶剂、稀释剂、树脂、粘合剂、增塑剂、颜料、染料、无机或有机增强剂或延伸填充剂（基于组合物总重量而言，优选以约 10 重量%至 90 重量%）、触变剂、指示剂、抑制剂、稳定剂、紫外线吸收剂等。这类辅助剂的量和类型及其加入到组合物的方式将是本领域技术人员所熟悉的。

[0157] 将非反应性聚合物粘合剂包括在组合物内以便（例如）控制粘度以及提供成膜特性是在本发明的范畴内的。通常可以对聚合物粘合剂进行选择以与活性物质相容。例如，可利用这样的聚合物粘合剂：溶于用于活性物质的相同溶剂，以及无可不利地影响活性物质反应过程的官能团。粘合剂的分子量可以为适于获得所需的成膜特性和溶液流变特性的分子量（例如，约 5,000 至 1,000,000 道尔顿之间的分子量；优选在约 10,000 至 500,000 道尔顿之间；更优选在约 15,000 和 250,000 道尔顿之间）。适合的聚合物粘合剂包括（例如）聚苯乙烯、聚（甲基丙烯酸甲酯）、聚（苯乙烯）-共-（丙烯腈）、乙酸纤维素丁酸酯等。

[0158] 如果需要，在曝光之前，可利用本领域内的技术人员所熟知的多种涂覆方法中的任何一种（包括（例如）刮涂和旋涂），将所得的光反应性组合物涂覆到基底上。根据具体应用和所采用的曝光方法，可从各种薄膜、薄片和其它表面（包括硅晶片和玻璃板）选择基底。优选的基底一般足够平坦以使得能制备具有均匀厚度的光反应性组合物层。对于涂层不够理想的应用，作为另外一种选择，可将光反应性组合物以整体的形式曝光。

[0159] 曝光系统及其使用

[0160] 在执行本发明的方法时，可将光反应性组合物在这样的条件下曝光，该条件使得能发生多光子吸收，由此引起与曝光前的光反应性组合物相比，具有不同的溶解度特性范围（例如，在具体溶剂中的溶解度较低或较高）。可通过能够获得足够光强度的任何已知方式完成这样的曝光。

[0161] 可使用的一个示例性类型的系统在图 1 中示出。参见图 1，制造系统 10 包括光源 12、包括最终的光学元件 15 的光学系统 14（任选包括电流计镜和望远镜以控制光束发散），以及可移动的平台 16。平台 16 可在一个纬度、两个纬度或更通常是在三个维度中移动。装配在平台 16 上的基底 18 具有在其上的光反应性组合物 24 的层 20。来自光源 12 的光束 26 通过光学系统 14 并通过最终的光学元件 15 离开，该光学元件 15 将光束 26 聚焦在层 20 内的一个点 P 上，由此控制组合物内光强度的三维空间分布并引起临近点 P 的光反应性组合物 24 的至少一部分比刚曝光于光束 26 前更可溶解于至少一种溶剂或可溶性减少。

[0162] 通过移动平台 16，或通过结合移动光学系统 14 的一个或多个元件来导向光束 26（例如，利用电流计镜和望远镜移动激光束），可以以对应所需形状的三维图案扫描或翻译焦点 P。所得的光反应性组合物 24 的反应或部分反应部分然后产生所需形状的三维结构。例如，在一个单程中，可对一个或多个光提取结构的表面轮廓（对应于约一个体积像素或体素的厚度）进行曝光或成像，从而在显影时能形成这些结构的表面。

[0163] 可通过至少扫描所需三维结构平面薄片周边并然后扫描多个优选平行的、平面薄片来完成结构，以进行表面轮廓的成像曝光。可以控制薄片厚度以获得足够低水平的表面粗糙度，来提供光学质量的光提取结构。例如，较小的薄片厚度可在较大的结构锥形区是有利的，以帮助实现高结构保真性；但可在较小的结构锥形区利用较大的薄片厚度，以帮助保持可用的制造时间。以该方式，在不牺牲制造速度（生产量或每单位时间制造的结构数量）的情况下，可获得小于薄片厚度（优选地，小于约薄片厚度的二分之一；更优选地，小于约

薄片厚度的四分之一)的表面粗糙度。

[0164] 当光反应性组合物被涂覆在表现出与体素高度相同或较大尺寸大小的非平面性程度的基底上时,补偿该非平面性以避免光学或物理上的缺陷结构可以是有利的。通过定位(例如,利用共聚焦界面定位器系统、干涉测定法或荧光界面定位器系统)基底和待曝光的光反应性组合物的部分之间的界面位置,并然后适当调整光学系统 14 的位置以在界面处聚焦光束 26,可以完成该补偿。(这种工序在代理人卷号为 61438US002 的共同未决的和共同提交的专利申请中有所描述,将其描述以引用的方式并入本文。)优选的是,在一个阵列中每二十个结构有至少一个结构(更优选地,每十个中至少一个;最优选地,对于阵列中的每个结构)进行该工序。

[0165] 光源 12 可以是产生足够光强度以实现多光子吸收的任何光源。适用的光源包括(例如)由氩离子激光器(例如,可以商品名“INNOVA”得自 Coherent 公司的那些)泵浦的近红外钛宝石振荡器(例如,可以商品名“MIRA OPTIMA 900-F”得自加利福尼亚州圣克拉拉市的 Coherent 公司的那些)的飞秒激光器。该激光器在 76MHz 时工作,具有一个小于 200 飞秒的脉冲宽度,在 700 和 980nm 之间可调,且平均功率最多为 1.4 瓦特。另一种可用的激光器可以商品名“MAI TAI”得自加州山景城的光谱物理公司(Spectra-Physics, Mountain View, California),波长在 750 至 850 纳米范围内可调,且具有 80MHz 的重复频率,约 100 飞秒(1×10^{-13} 秒)的脉冲宽度,平均功率电平最多为 1 瓦特。

[0166] 然而,可以利用任何这样的光源:在适于光反应性组合物中所使用的多光子吸收剂的波长下会提供足够强度以实现多光子吸收(例如,激光)。这种波长的范围一般可以从约 300 至约 1500nm;优选的是,从约 400 至约 1100nm;更优选的是,从约 600 至约 900nm;最优选的是,从约 750 至约 850nm,包括端值。通常,光通量(例如,脉冲激光的峰强度)为大于约 $10^6 \text{W}/\text{cm}^2$ 。光通量的上限一般通过光反应性组合物的烧蚀阈值来表示。例如,也可以使用 Q 开关 Nd:YAG 激光器(例如,可以商品名“QUANTA-RAY PRO”得自光谱物理公司的那些)、可见波长染料激光器(例如,可以商品名“SIRAH”得自光谱物理公司的那些,该激光器由光谱物理公司的商品名“Quanta-Ray PRO”的 Q 开关 Nd:YAG 激光器泵浦)以及 Q 开关二极管泵浦激光器(例如,可以商品名“FCBAR”得自光谱物理公司的那些)。

[0167] 优选的光源为脉冲长度小于约 10^{-8} 秒(更优选小于约 10^{-9} 秒;最优选小于约 10^{-11} 秒)的近红外脉冲激光。只要满足上述峰强度和烧蚀阈值标准,也可以使用其它脉冲长度。脉冲辐射可以(例如)具有从约 1 千赫上至约 50 兆赫的脉冲频率,或甚至更大。也可以使用连续连续波激光器。

[0168] 光学系统 14 可以包括(例如)折射光学元件(例如,透镜或微透镜阵列)、反射光学元件(例如,反光镜或聚焦反射镜)、衍射光学元件(例如,光栅、相位掩模和全息图)、偏振光学元件(例如,线性偏振片和波片)、色散光学元件(例如,棱镜和光栅)、漫射、普克尔斯盒、波导等。这类光学元件可用于聚焦、光束递送、光束/模式成形、脉冲成形以及脉冲定时等。一般来讲,可以利用光学元件的组合,而其它适当的组合也将是本领域内的技术人员所认可的。最终的光学元件 15 可以包括(例如)一个或多个折射、反射和/或衍射光学元件。在一个实施例中,物镜(例如)显微镜法中使用的那些,可从商业来源例如纽约索恩伍德(Thornwood, New York)的 Carl Zeiss, North America 方便地获得,并且用为最终的光学元件 15。例如,制造系统 10 可包括一个扫描共聚焦显微镜(例如,可以商品名“MRC600”

得自加利福尼亚赫尔克里的Bio-Rad Laboratories公司),该显微镜配备有0.75数值孔径(NA)的物镜(例如,可以商品名“20X FLUAR”得自CarlZeiss, North America的那些)。

[0169] 利用具有相当较大数值孔径的光学元件以提供高度聚焦的光通常可以是有利的。然而,可利用提供所需光强度分布(及其空间分布)的任何光学元件组合。

[0170] 曝光时间通常取决于用于引起光反应性组合物中活性物质反应的曝光系统类型(及其伴随变量,例如数值孔径、光强度空间分布几何形状、激光脉冲期间的峰值光强度(较高的光强度和较短的脉冲持续时间大体上对应于峰值光强度)),以及取决于光反应性组合物的性质。一般来讲,焦点区内较高的峰值光强度允许较短的曝光时间,其它一切则相当。利用约 10^{-8} 至 10^{-15} 秒(例如,约 10^{-11} 至 10^{-14} 秒)以及约每秒 10^2 至 10^9 个脉冲(例如,约每秒 10^3 至 10^8 脉冲)的激光脉冲持续时间,线性成像或“写入”速度通常可以是约5至100,000微米/秒。

[0171] 为了有利于已曝光的光反应性组合物的溶剂显影并获得经过加工的光提取结构,可利用阈值光剂量(即阈值剂量)。该阈剂量通常是方法特异性的,并可取决于诸如波长、脉冲频率、光强度、具体的光反应性组合物、所加工的具体结构或溶剂显影所采用的方法之类的变量。因此,每组方法参数通常可以通过阈剂量表征。可以使用比阈值高的光剂量,并且可以是有利的,但较高的剂量(一旦高于阈剂量)一般可用于较低的写入速度和/或较高的光强度。

[0172] 增加光剂量趋向于增加由该方法产生的体素的体积和纵横比。因此,为了获得低纵横比的体素,一般优先使用比阈剂量小约10倍的光剂量,优选小于约4倍的阈剂量,更优选小于约3倍的阈剂量。为了获得低纵横比的体素,光束26的径向强度分布优选是符合高斯分布。

[0173] 通过多光子吸收,光束26在光反应性组合物中诱导反应,该反应产生材料的容量区,该材料与未曝光的光反应性组合物相比其溶解度特性不同。所得的不同溶解度的图案可通过传统的显影方法实现,例如,通过移除曝光或未曝光区域。

[0174] 例如,通过将经曝光的光反应性组合物置于溶剂中以溶解较高溶剂溶解度的区域、通过冲洗溶剂,通过蒸发、通过氧等离子体蚀刻、通过其它已知的方法以及通过它们的组合等,可使经曝光的光反应性组合物显影。可用于使经曝光的光反应性组合物显影的溶剂包括水性溶剂,例如水(例如,pH值在1至12范围的水)和水与有机溶剂的可混溶共混物(例如甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、乙腈、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮等,以及它们的混合物);以及有机溶剂。示例性的可用有机溶剂包括:醇(例如甲醇、乙醇和丙醇)、酮(例如丙酮、环戊酮和甲基乙基酮)、芳族化合物(例如甲苯)、卤烃(例如二氯甲烷和氯仿)、腈(例如乙腈)、酯(例如乙酸乙酯和丙二醇甲醚醋酸酯)、醚(例如乙醚和四氢呋喃)、酰胺(例如,N-甲基吡咯烷酮)等,以及它们的混合物。

[0175] 在多光子吸收条件下曝光后、但在溶剂显影之前,可任选将烘烤用于某些光反应性组合物,例如环氧型活性物质。典型的烘烤条件包括从约40℃至约200℃的温度范围、从约0.5分钟至约20分钟的时间范围。

[0176] 任选地,仅曝光光提取结构阵列表面外形后,优选地在溶剂显影后,可利用光化学辐射执行非成像曝光,以影响剩余的未反应光反应性组合物的反应。可利用单光子方法优选地执行这样的非成像曝光。

[0177] 以这种方式,可制备复杂的三维光提取结构和光提取结构阵列。

[0178] 光提取结构阵列

[0179] 本发明的方法可用于灵活且可控地提供包括多种规格和几何构型或表面轮廓(例如包括凸出式和凹入式结构两者)的光提取结构的阵列。然而,该方法可特别适于提供这样的光提取结构阵列,该阵列的至少一种形状因子却决于在阵列中的位置表现出至少一些变化,和/或表现出光提取结构的不均匀分布。例如,可将在整个阵列上表现出光提取结构高度和/或间距的可控制空间变化的阵列来调整光提取的均匀性和效率。

[0180] 例如,所述方法可用于制造包括具有在约 5 微米至约 300 微米范围内(优选约 50 至约 200;更优选约 75 至约 150)的凸出式结构高度(或凹入式结构深度)和/或在约 5 微米至约 500 微米范围内(优选约 50 至约 300;更优选约 100 至约 300)的最大长度和/或最大宽度的光提取结构的阵列。可获得各种各样的填充因子(最多 100%)。对于许多应用,可使用约 1%至 100%(优选约 5%至约 75%)的填充因子。

[0181] 具有多种几何构型(例如圆锥体、非球体、截平的非球体以及截平的圆锥体,其中“截平的”构型具有基座和可以形成顶部平面的第二截平面两者)的光提取结构可以加工成具有最多 100%的阵列填充因子。构型可以是复杂的(例如,将多个形状的片段组合在单一结构中,例如非球体和锥体或圆锥体的堆叠组合)。优选的几何构型包括既是截平的又是对称的那些(例如,截平的圆锥体、截平的非球体以及它们的组合)。

[0182] 几何构型可以包括诸如基座、一个或多个表面(例如形成侧壁的表面)和顶部(其可以(例如)是一个平面(例如,截平形成的平面)或甚至是点)之类的结构元素。这种元件基本上可以具有任何形状(例如基座、表面和顶部可以是圆形、椭圆行或多边形(规则的或不规则的),而所得的侧壁可通过竖直的截面来表征(垂直于基座),也就是说,本质为抛物线的、双曲线的或直线的,或它们的组合)。优选的是,侧壁不垂直于结构的底座(例如,在底座处可采用约 10 度至约 80 度(优选约 20 至约 70;更优选约 30 至约 60)的竖直切向角)。光提取结构可以具有将其顶部中心与其底座中心连接的主轴线。取决于所需亮度和视野,可获得最多约 80 度(优选最多约 25 度)的倾角(主轴线和底座之间的角度)。

[0183] 本发明的方法可用于制造图案化的或无规的、异质的光提取结构阵列仿型模,该方法在单个刻写方法中包括多个结构设计。可获得平均表面粗糙度为 $\lambda/2$ (优选 $\lambda/4$;更优选 $\lambda/10$;最优选 $\lambda/20$)(其中 λ (λ) 是用于设计结构的光的波长;下文称为“工作波长”)。

[0184] 可以改变阵列的填充因子以控制亮度和均匀性。结构的填充布置或分布可以是规则的(例如,方形或六边形)或不规则的。包括阵列的结构的形状因子也可以在整个阵列里变化。例如,高度可以根据具体结构距光源的距离而变化(以达到均匀的光提取)。要维持一致的光输出(以及使亮点最少或消除亮点),可制备形状因子和/或面密度表现不规则变化的阵列。优选的是,面密度和至少一种形状因子二者均在阵列变化(更优选地,二者均变化且至少一个不规则变化)。如本文所用的,“规则的变化”指整个阵列上每单位距离以限定的(例如,数学上规定的)的量来改变(例如线性、指数或根据幂级数改变)。

[0185] 本发明的方法也可用于制造包括至少两个具有非平行的主轴线的阵列的光提取结构的阵列(下文称为“倾斜结构”阵列)。这种阵列在整个阵列中从结构到结构表现出倾斜角度的独立变化。

[0186] 因而,一个优选的光提取结构阵列包括多个具有非均匀分布的光提取结构,每个光提取结构具有一个主轴线和至少一种形状因子,以及多个光提取结构的面密度、至少一种形状因子、以及主轴线在整个多个光提取结构中变化。(更优选地,至少一个光提取结构的几何构型选自截平的圆锥体、截平的非球体以及它们的组合,和/或在多个光提取结构中,多个光提取结构表现的变化对于面密度、形状因子和主轴线中的至少一种是无规律的。)这种阵列可用于(例如)根据主轴线在整个多个光提取结构中的变化在多个方向上导向提取的光。

[0187] 另一个优选的光提取结构阵列包括具有非均匀分布的多个光提取结构,每个光提取结构具有几何构型,并且至少一个光提取结构的几何构型为截平的非球体。(更优选地,阵列中每个光提取结构的几何构型选自非球体、截平的非球体以及它们的组合。)这种阵列可用于(例如)在不出现离散的亮点或线(其可因仅涉及降低离光源较近的阵列区的光提取结构密度的方法而引起)的情况下获得一致的提取输出光。在没有这样的光点的情况下可获得输出的均匀性,例如,通过保持较高密度的光提取结构(例如,间隔小于约 200 微米;优选小于约至 150 微米),以及通过截平降低离光源较近的阵列区的光提取结构效率,来获得输出的均匀性。

[0188] 用母板制备复制工具

[0189] 复制工具,例如模具衬套,可通过利用如上所述制备的光提取结构阵列作为母板来制备。也就是说,可将另一种材料紧贴母板放置来制备具有阵列负像的模具衬套。然后,移除母板,留下的模具衬套可以随后用于制备另外的阵列。模具衬套将具有如阵列负像形状的腔体。通过紧靠母板电镀或电铸金属例如镍,且随后移除母板,即可由母板制成金属复制工具。通过紧靠母板固化硅氧烷树脂且随后移除母板,即可制成硅树脂复制工具

[0190] 光导和光学装置

[0191] 包括本发明光提取结构阵列的光导可由各种光学适用的材料加工而成,适用的材料包括聚碳酸酯;聚丙烯酸酯例如聚甲基丙烯酸甲酯;聚苯乙烯;以及玻璃;优选高折射率材料例如聚丙烯酸酯和聚碳酸酯。光导优选通过模制、压花、固化或以另外的方式形成可注塑的树脂,紧贴上述复制工具而制成。最优选地,利用浇注和固化技术。模制、压花或固化光导的方法为本领域技术人员所熟知。如果需要,通过已知方法可将涂层(例如薄金属反射涂层)施加到光导一个或多个表面的至少一部分(例如施加到光提取结构的内部或凹面)。如果需要,可通过利用适当的光线跟踪建模软件来评价单独的光导设计而无需实际制造,该软件有例如Breault Research Organization有限公司的“ASAP”、Optical Research Associates 有限公司的“Code V”和“LightTools”、i-Cyt Mission Technology 有限公司的 Optica Software 部门的“Rayica”、Lambda Research 有限公司的“Trace Pro”和 ZemaxDevelopment Corporation 的“ZEMAX”。

[0192] 本发明的光导特别适用于背光显示器(例如,包括光源、光选通装置(例如液晶显示器(LCD))和光导)和键盘(例如,包括光源、至少一部分传输光的分压敏开关阵列和光导)。该光导可适用作点到面或线到面的背光光导,该光导用于利用由小电池供电的发光二极管(LED)照明的小型或微型显示器或键盘装置。适用的显示装置包括用于手机、寻呼机、个人数字助理、时钟、手表、计算器、膝上型计算机、车辆显示器等的彩色或单色 LCD 装置。其它显示装置包括平板显示器,例如膝上型计算机显示器或桌面平板显示器。适用的背光

键盘装置包括用于手机、寻呼机、个人数字助理、计算器、车辆显示器等的键盘。

[0193] 除 LED 之外,适用于显示器和键盘的其它光源包含荧光灯(例如冷阴极荧光灯)、白炽灯、电致发光灯等。可以以任何适用的方法将光源机械固定在机械加工的、模制的狭槽、空腔或开口内,或换句话说讲将其形成于光导的光透过区域。然而,优选的是,将光源嵌入、封装或粘结在光透过区域,以消除光源和光透过区域四周之间的任何空气间隙或空气界面,从而减少损耗并增加光导发出的输出光。例如,通过利用足够质量的适用嵌入、封装或粘结材料将光源粘结在光透过区域的狭槽、空腔或开口内,可完成这样的光源安装。狭槽、空腔或开口可位于光透过区域的顶部、底部、侧面或背面。通过不会掺入额外材料的多种方法(例如热粘结、热压、超声焊接、塑性焊接等)也可完成粘结。其它粘结方法包括在光源四周衬套模制和浇注。

[0194] 实例

[0195] 本发明的目的和优点通过以下实例进行进一步说明,但这些实例中引用的具体材料和量以及其它条件和细节,不应理解为对本发明的不当限制。除非另有说明,否则所有工序均在干燥氮气气氛条件下利用干燥且脱氧溶剂和试剂进行。除非另有说明,否则所有溶剂和试剂均从或可以从威斯康星州密尔沃基市的奥德里奇化学公司获得。

[0196] 如本文所用,

[0197] “SR1012”指二芳基碘鎓六氟锑酸盐,得自宾夕法尼亚州艾克斯顿市的沙多玛有限公司;而

[0198] “Strippable SU-8”指 SU-8XP KMPR 环氧负光致抗蚀剂,得自马萨诸塞州牛顿市的微楷化学有限公司;

[0199] “SU-8”指 SU-8 2150 环氧负光致抗蚀剂,得自马萨诸塞州牛顿市的微楷化学有限公司。

[0200] 实例 1

[0201] 光提取结构阵列的制造

[0202] 通过将其浸泡到浓缩硫酸和 30 重量%的含水过氧化氢的 3:1 体积/体积(v/v)混合物中大约十分钟,来清洁圆形硅晶片(直径 10.2cm(4 英寸));得自佛罗里达州西棕榈滩的晶片世界有限公司(Wafer World, Inc., West Palm Beach, Florida)。然后用去离子水冲洗该晶片,并再用异丙醇冲洗,之后将其在气流下干燥。然后,用 XP OmniCoat 底漆(马萨诸塞州牛顿市的微楷化学有限公司)以每分钟 500 转(RPM)旋转涂布晶片 5 秒钟,随后以 2700RPM 旋转涂布 25 秒钟。然后,将晶片置于 200°C 热板干燥 1 分钟。

[0203] 制备光敏剂染料 N, N, N'-三(7-(2-苯并噻唑基)-9,9-二乙基-2-苄基)胺(美国专利 No. 6,300,502(Kannan 等人)实例 20 中将其与其合成一起进行了描述)和 SR1012 在环戊酮(可得自美国新罕布什尔州温德姆兰开斯特综合公司(Lancaster Synthesis, Windham, NH))中的浓溶液。将该溶液注射通过 0.2 微米(μm)的聚四氟乙烯(PTFE)滤筒并将其加入到 Strippable SU-8 中,以制备百分之(%)0.5 的光敏剂染料和 1.0%的 SR-1012(基于固体的总重而言)的溶液。然后将所得的溶液过滤通过 1.0 μm 玻璃纤维过滤器,并然后通过 0.7 μm 玻璃纤维过滤器过滤。

[0204] 将该滤过溶液倾注入涂有底漆的硅晶片上用绿色带状垫圈遮掩的 5cm×5cm(内部尺寸)的区域。让该晶片在室温下干燥一周,并然后将其置于 65°C 的强制通风烘箱中 30

分钟,随后在 95℃下 90 分钟,最后在 65℃下 30 分钟,以提供带涂层的硅晶片,该硅晶片具有基本无溶剂的(下文称为“干燥的”)大约 300 μm 厚的涂层。

[0205] 用异丙醇清洁该晶片的背面以除去任何碎片。然后,将该晶片安装到多孔碳真空吸头上(平面度大于 1 μm)。然后激发双光子制造系统以产生在垂直位置静止的光学信号(不激发该制造系统的 z 向控制来在垂直方向移动信号)。将该信号用作检测机构与共聚焦显微镜系统结合来产生晶体表面的反射,以使得当该光学信号聚焦在晶片表面时将仅出现产生共焦响应的条件。该系统沿垂直方向与光敏感材料涂层与晶片之间的界面对准。

[0206] 该干燥的涂层的双光子聚合反应利用在波长 800nm、标称脉冲宽度 80fs、脉冲重复频率 80MHz 以及大约 1W 的平均功率下工作的二极管泵浦的钛宝石激光器(Ti:sapphire laser)(可得自加州山景城的光谱物理公司),以如下方式进行。将带涂层的晶片置于可计算机控制的三轴工作台上(得自宾夕法尼亚州匹兹堡的航空技术有限公司(Aerotech, Inc., Pittsburgh, PA))。通过中性密度滤光器减弱激光束,并利用用以 x、y 和 z 轴控制的带有望远镜的电流计扫描仪(可得自美国新罕布什尔州温德姆的纳特菲德有限公司(Nutfield Technology, Inc.))和透镜(Nikon CFI Plan Achromat 50X 油浸物镜 N. A. 0.90,工作距离为 0.400mm,4.0mm 的聚焦长度)将该激光光束聚焦在干燥的涂层内,该光束直接施加在干燥的涂层的表面上。利用波长校准光电二极管(可得自马萨诸塞州威尔明顿的俄菲光电子有限公司(OphirOptronics, Ltd., Wilmington, MA))在物镜镜头的输出处测量平均功率,并确定平均功率大约为 9mW。

[0207] 然后,将利用 CAD 程序(AUTODESK INVENTOR,可得自美国加利福尼亚州圣拉斐尔的 Autodesk 公司)产生的且描述截平的圆锥体结构的软件文件加载到双光子制造系统的激光扫描软件。扫描软件将指定的结构切成平面,平面薄片的垂直间距足够小以形成最终的具有低表面粗糙度的结构聚合阵列。软件中薄片厚度选择为 500nm,并且每个平面薄片以 2 微米的影线间距画出交叉影线,以提供一个大致完全固化的结构。然后,激发该体系扫描激光束以使感光材料涂层聚合,从而限定截平的圆锥体结构。该体系利用一个优化结构位置以获得最佳光提取均匀性和效率的软件模型,以自动化方式工作将光提取结构(以截平圆锥体的形式)放置在指定的位置(对应于与手机键盘相关的压敏开关(按钮)的位置)。所得阵列的分布,以及对应于按钮位置的每个结构簇的分布是不均匀的。在双光子激光扫描器上成像后,感光材料在 95 摄氏度时固化。随后利用 MicroChem SU-8 显影剂将所得的固化阵列显影大约 90 分钟。图 2 示出了所得显影阵列的一部分的侧视图的扫描电子显微图。

[0208] 实例 2

[0209] 光提取结构阵列的制造

[0210] 用 XP OmniCoat 底漆(马萨诸塞州牛顿市的微楷化学有限公司)以每分钟 500 转(RPM)旋转涂布圆形硅晶片(直径 10.2cm(4 英寸);得自佛罗里达州西棕榈滩的晶片世界有限公司)5 秒钟,随后以 2700RPM 旋转涂布 25 秒钟。然后,将晶片置于 200℃的热板上干燥 1 分钟。

[0211] 制备光敏剂染料 N,N,N'-三(7-(2-苯并噻唑基)-9,9-二乙基-2-苄基)胺(美国专利 No. 6,300,502(Kannan 等人)在实例 20 中将其与其合成一起进行了描述)和 SR1012 在环戊酮(可得自美国新罕布什尔州温德姆兰开斯特综合公司)的浓溶液。将该溶液注

射通过 0.2 微米 (μm) 的聚四氟乙烯 (PTFE) 滤筒并将其加入到 SU-8 中,以制备百分之 (%)0.5 的光敏剂染料和 1.0% 的 SR-1012 (基于固体的总重而言) 的溶液。然后将所得的溶液滤过 1.0 μm 玻璃纤维过滤器,并然后滤过 0.7 μm 玻璃纤维过滤器。将该滤过的溶液通过旋转涂布涂覆到硅晶片上,随后在 80°C 时 10 分钟以移除溶剂,产生约 30 μm 的干燥的涂层厚度。

[0212] 用异丙醇清洁该晶片的背面以除去任何碎片。然后将晶片安装在多孔碳真空吸头上 (平面度小于 1 μm)。然后激发双光子制造系统以产生在垂直位置静止的光学信号 (不激发该制造系统的 z 向控制来在垂直方向移动信号)。将该信号用作检测机构与共聚焦显微镜系统结合来产生晶体表面的反射,以使得当该光学信号聚焦在晶片表面时将仅出现产生共焦响应的条件。该系统沿垂直方向与光敏感材料涂层与晶片之间的界面对准。

[0213] 该干燥的涂层的双光子聚合反应利用在波长 800nm、标称脉冲宽度 80fs、脉冲重复频率 80MHz 以及大约 1W 的平均功率下工作的二极管泵浦的钛宝石激光器 (Ti:sapphire laser) (可得自加州山景城的光谱物理公司),以如下方式进行。将带涂层的晶片置于可计算机控制的三轴工作台上 (得自宾夕法尼亚州匹兹堡的航空技术有限公司)。通过中性密度滤光器减弱激光束,并利用以 x、y 和 z 轴控制的带有望远镜的电流计扫描仪 (可得自美国新罕布什尔州温德姆的纳特菲尔德有限公司 (Nutfield Technology, Inc.)) 和透镜 (Nikon CFI Plan Achromat50X 油浸物镜 N. A. 0.90, 工作距离为 0.400mm, 4.0mm 的聚焦长度) 将该激光光束聚焦在干燥的涂层内,该光束直接施加在干燥的涂层的表面上。利用波长校准光电二极管 (可得自马萨诸塞州威尔明顿的俄菲光电子有限公司) 在物镜镜头的输出处测量平均功率,并确定平均功率大约为 16mW。

[0214] 然后,将软件文件加载到双光子制造系统的激光扫描软件,该软件文件利用 CAD 程序 (AUTODESK INVENTOR, 可得自美国加利福尼亚州圣拉斐尔的 Autodesk 公司) 生成且描述离发光二极管 (LED) 光源相对较近的区域截平的非球体结构以及离 LED 光源最远区域的非截平的非球体结构。扫描软件将指定的结构切成平面,平面薄片的垂直间距足够小以形成最终的具有低表面粗糙度的结构聚合阵列。软件中薄片厚度选择为 500nm,并且每个平面薄片以 2 微米的影线间距画出交叉影线,以提供一个大致完全固化的结构。然后,激发该系统以扫描激光束来使感光材料的涂层聚合,从而限定结构。该体系利用一个优化结构位置以获得最佳光提取均匀性和效率的软件模型,以自动化方式工作将光提取结构 (以截平的和非截平的非球体的形式) 放置在指定的位置 (在下面描述)。所得阵列的分布是不均匀的。

[0215] 光提取结构阵列包括非球体 (抛物面具有 40 微米的基圆半径和 8 微米的高度和截平的非球体。光提取结构具有 3 个区,每个区具有不同的面密度 (随着距 LED 的距离增加而增加) 和形状因子 (高度和 / 或几何构型)。每个区为 10 平方毫米 (mm)。在整体坐标系上,利用 (X,Y) 坐标空间,区 1 的右下角位于 (15mm, -5mm),区 2 的右下角位于 (5mm, -5mm),而区 3 的右下角位于 (-5mm, -5mm)。源 LED 位于 (20mm, 0mm),以负 X 方向辐射。

[0216] 区 1 中光提取结构 (截平的非球体) 的高度为 5 微米,而在区 2 中为 6 微米。在区 3 中光提取结构 (非球体) 没有截平。

[0217] 所得阵列每个区的面密度可通过在 Y 轴方向上光提取结构之间一致的间距 (s_y) 和在 X 轴方向上光提取结构 (i+1) 和 (i) 之间的不一致间距 (s_{xi}) 来描述,其根据如下公式

变化： $s_{x(i)} = s_y((i+1)^p - i^p)$ ，其中 i 为光提取结构的数目（以位于区域右手侧的第一个结构为数字 0 开始，其后向左的每一个结构增加 1）。区 1 的 $s_y = 555$ 微米且 $p = 0.6542$ ；区 2 的 $s_y = 263$ 微米且 $p = 0.7948$ ；而区 3 的 $s_y = 149$ 微米而 $p = 0.8948$ 。

[0218] 在双光子激光扫描器上成像后，将感光材料在 95 摄氏度下固化 15 分钟。随后利用 MicroChem SU-8 显影剂将所得的固化阵列显影大约 10 分钟并干燥以形成母模。

[0219] 将硅树脂 (GE RTV 615 2- 部分硅树脂，得自纽约州沃特福德的通用电气有限公司 (General Electric Co, Waterford, NY)) 浇注在母模工具上，其在光提取结构阵列四周布置有喷砂条带，以形成一个对应于最终光导的轮廓的约 3mm 厚的挡板。将该硅树脂在真空炉内脱气 15 分钟，在硅树脂的顶部添加一个防粘衬垫，并在 80℃ 下固化硅树脂 1 1/2 小时。将硅树脂从母模移出形成一个子工具。利用喷砂条带在该硅树脂子工具周围构建约 3mm 高的挡板，并将可紫外光 (UV) 固化的丙烯酸酯 (Photomer 6210, 俄亥俄州辛辛那提市 Cognis 公司) 倾注在该硅树脂子工具上并在真空炉内于 50℃ 下脱气 15 分钟。将脱气的构造覆盖防粘衬垫并通过以每秒 12 厘米 (24 英尺 / 分钟) 的速度通过紫外光 (H 型灯管，来自马里兰州盖瑟斯堡的 Fusion UV Systems (Fusion UV Systems, Gaithersburg, Maryland)) 5 次进行固化。将所得的固化丙烯酸酯从硅树脂分离以形成微复制工具。利用喷砂条带 (约 2mm) 在微复制工具周围形成一个挡板，并将该工具充满硅树脂 (GE RTV 6152- 部分硅树脂)。硅树脂在真空炉内脱气 15 分钟，覆盖上薄膜，并在 80℃ 下固化 1 1/2 小时。将所得的固化硅树脂从工具移除以形成硅树脂光导 (折射指数为 1.41)，在光提取结构 (非球体和截平的非球体) 的一侧上形成图案。参照上述坐标系，该光导边缘为 $X = -20\text{mm}$, $X = 20\text{mm}$, $Y = -30\text{mm}$ 和 $Y = 30\text{mm}$ 。每个非球体光提取结构的基部位于光导的底部表面，且该非球体以自身高度的量延伸到光导中。截平的非球体光提取结构包括其在光导内延伸部由平行于球体基部的平面封端的非球体。

[0220] 将硅树脂光导置于一张白纸上 (以将向下折射出光提取结构的光反射回光导)，并将其与连接到电源的白色单 LED 耦合。从光导的顶部表面观察并显示出相对均匀的光强度，整个所有区域基本上无光点 (由肉眼观察)。

[0221] 将本文所引用的专利、专利文献、专利公开中包含的参考描述以引用方式全文并入本文，就如同将它们每个单独引入本文一样。在不脱离本发明的范围和精神下，对本发明的多种不可预见的修改和更改将对本领域技术人员来说是显而易见的。应该理解，本发明并非意图受本文列出的示例性实施例和实例的不当限制，并且这些实例和实施例仅以举例的方式体现。

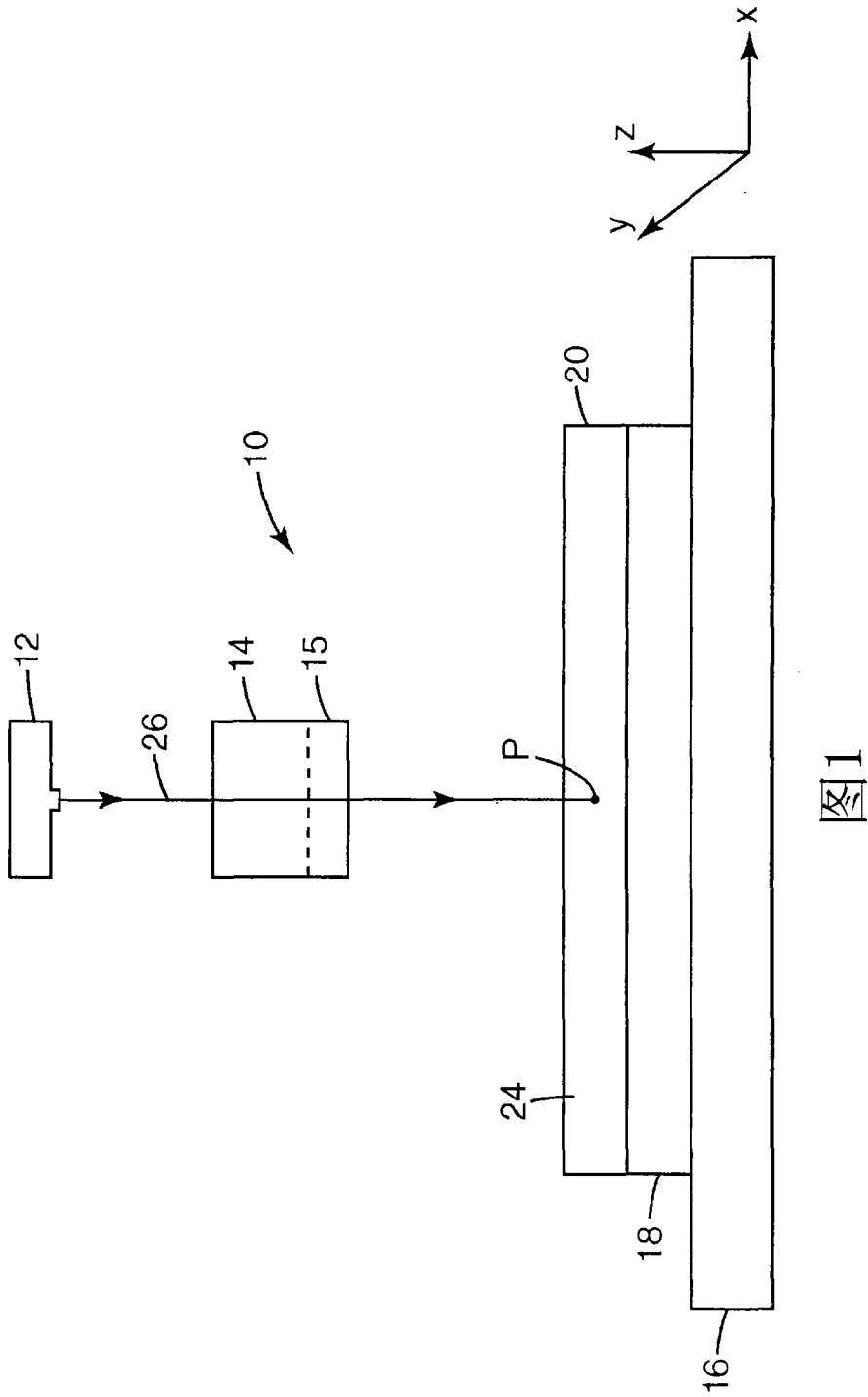


图1

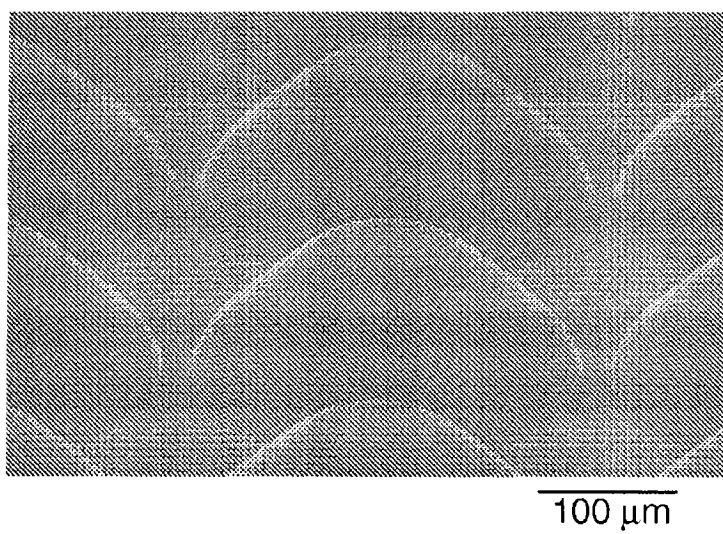


图 2