

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-517856
(P2014-517856A)

(43) 公表日 平成26年7月24日(2014.7.24)

| | | |
|-----------------------------|------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 | テーマコード (参考) |
| C08F 2/50 (2006.01) | C08F 2/50 | 4 J 0 1 1 |
| C09B 23/00 (2006.01) | C09B 23/00 | J |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2014-506475 (P2014-506475)
 (86) (22) 出願日 平成24年4月17日 (2012.4.17)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年12月11日 (2013.12.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/033874
 (87) 国際公開番号 W02012/145282
 (87) 国際公開日 平成24年10月26日 (2012.10.26)
 (31) 優先権主張番号 61/478, 180
 (32) 優先日 平成23年4月22日 (2011.4.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162640
 弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された多光子撮像解像方法

(57) 【要約】

撮像解像が改善された三次元マイクロ構造の形成を可能にする方法及び多光子光硬化性組成物が提供される。本方法は、アクリルプレポリマーと、少なくとも1つのジスチリルベンゼン染料又はベンゾチアゾリルフッ素誘導体を含む多光子光開始剤系と、を有する多光子光硬化性組成物系を提供する工程を伴う。本方法は、光硬化性組成物の少なくとも1つのボクセルを、ある容量を有する三次元マイクロ構造の少なくとも1つの固体ボクセルを感光的に形成するのに効果的な条件下にてある照射量の電磁エネルギーに画像露光する工程を含み、固体ボクセルの容量は照射量に反比例して変化する。

【選択図】 図 1

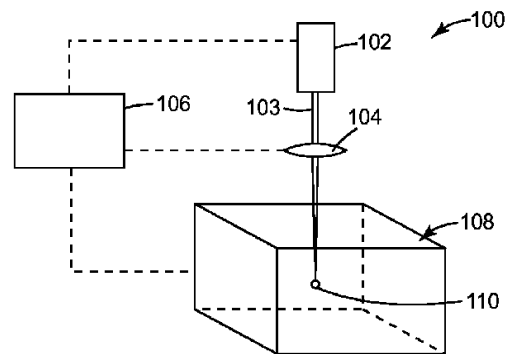


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

三次元マイクロ構造の形成方法であって、
 アクリレートモノマーを含むプレポリマーと、
 少なくとも1つのジスチリルベンゼン染料を含む多光子光開始剤系と、を含む光硬化性組成物を提供する工程と、

前記光硬化性組成物の少なくとも1つのボクセルを、ある容量を有する三次元マイクロ構造の少なくとも1つの固体ボクセルを感光的に形成するのに効果的な条件下にてある照射量の電磁エネルギーに画像露光する工程と、を含み、

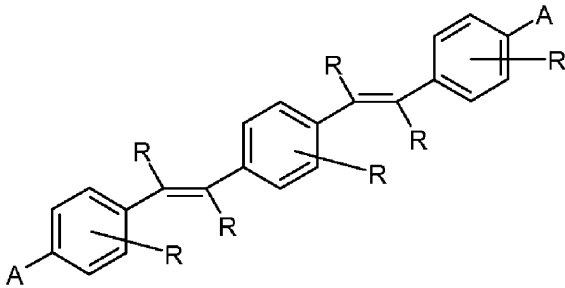
前記固体ボクセルの容積が、前記照射量に反比例して変化する、方法。

10

【請求項 2】

前記ジスチリルベンゼン染料が、式：

【化 1】



20

を有し、

式中、各 R は独立して、H、クロロ、プロモ、フルオロ、シアノ、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、又はシアノであり、

各 A は独立して、H、Cl、Br、NR₃R₄、OR₅、アルキル、アルケニル、アリール、及びO(C=O)R₆であり、

R₃ ~ R₆ は独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチル、モルホリノ、フタルイミド、及びフェニルであり、

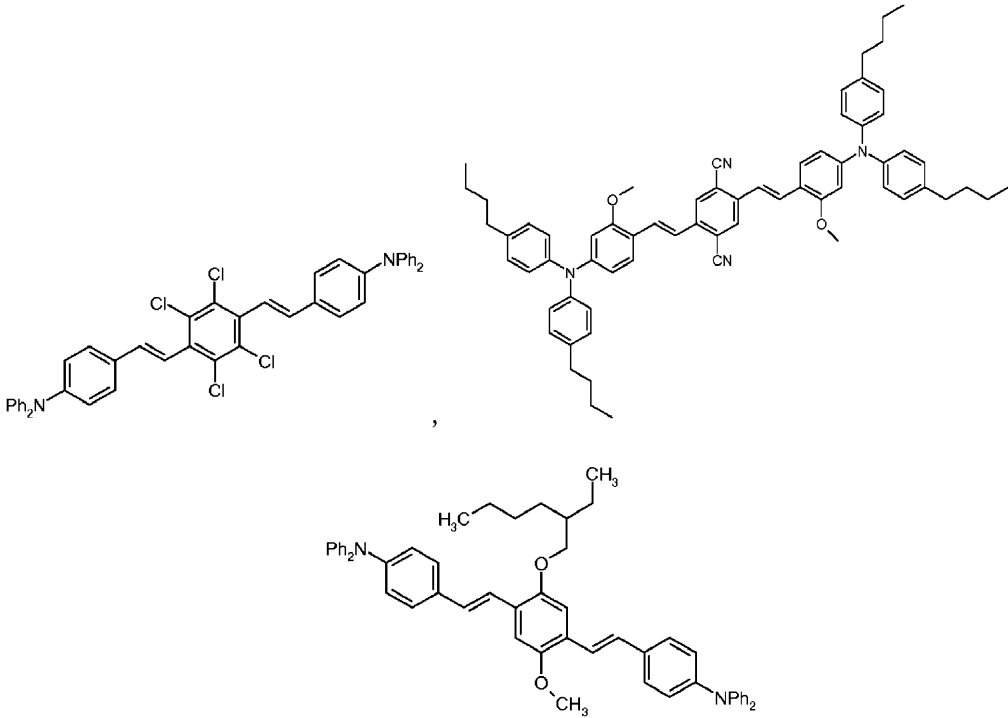
30

前記フェニル基は、存在する場合、各環位置にて独立して、H、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、フッ素、トリフルオロメタン、又はシアノで置換されている、請求項 1 に記載の三次元マイクロ構造の形成方法。

【請求項 3】

前記ジスチリルベンゼン染料が、

【化 2】



10

, 及び

20

から選択される、請求項 2 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法。

【請求項 4】

前記多光子光開始剤系が、オニウム塩を更に含む、請求項 1 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法。

【請求項 5】

前記オニウム塩が、ジフェニルヨードニウム塩を含む、請求項 4 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法。

【請求項 6】

前記多光子光開始剤系が、電子供与体化合物を更に含む、請求項 1 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法。

30

【請求項 7】

前記電子供与体が、アルキルボレート塩を含む、請求項 6 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法。

【請求項 8】

少なくとも 1 つのボクセルの少なくとも一部が、前記ボクセルの他の部分よりも高い照射量の電磁エネルギーを受け、前記高い照射量の電磁エネルギーを受ける部分が、前記三次元ミクロ構造の少なくとも一部を感光的に形成しない、請求項 1 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法。

【請求項 9】

前記三次元ミクロ構造の前記感光的に形成された部分を少なくとも部分的に現像する工程を更に含む、請求項 1 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法。

40

【請求項 10】

前記プレポリマーが、接着促進剤を含む、請求項 1 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法。

【請求項 11】

前記接着促進剤が、アルコキシル化多官能性アクリレートモノマーを含む、請求項 10 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法。

【請求項 12】

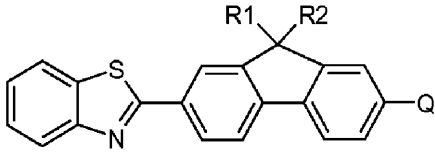
三次元ミクロ構造の形成方法であって、

50

アクリレートモノマーを含むプレポリマーと、
式 $(T - Q)_n - N - Ph_m$ を有する少なくとも1つの発色団を含む多光子光開始剤系と、を含む光硬化性組成物を提供する工程であって、

式中、Qは単結合又は1,4-フェニレンであり、Phはフェニル基であり、nは1~3であり、mは(3-n)の値を有し、(T-Q)は式：

【化3】



10

を有し、

式中、Qが単結合であるとき、nの値が2又は3であるという条件で、R₁及びR₂が1~20個の炭素原子を有するアルキル基である、工程と、

前記光硬化性組成物の少なくとも1つのボクセルを、ある容量を有する三次元ミクロ構造の少なくとも1つの固体ボクセルを感光的に形成するのに効果的な条件下にてある照射量の電磁エネルギーに画像露光する工程と、を含み、

前記固体ボクセルの容積が、前記照射量に反比例して変化する、方法。

【請求項13】

20

多光子樹脂系であって、

アクリレートモノマーを含むプレポリマーと、

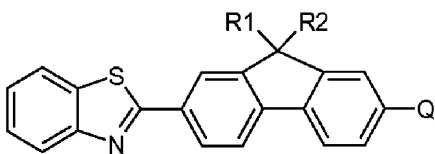
少なくとも1つのジスチリルベンゼン染料又は式

$(T - Q)_n - N - Ph_m$

を有する少なくとも1つの発色団を含む多光子光開始剤系と、を含む光硬化性組成物とを含み、

式中、Qは単結合又は1,4-フェニレンであり、Phはフェニル基であり、nは1~3であり、mは(3-n)の値を有し、(T-Q)は式：

【化4】



30

を有し、

式中、Qが単結合であるとき、nの値が2又は3であるという条件で、R₁及びR₂が1~20個の炭素原子を有するアルキル基であり、

前記光硬化性組成物の少なくとも1つのボクセルを、ある容量を有する三次元ミクロ構造の少なくとも1つの固体ボクセルを感光的に形成するのに効果的な条件下にてある照射量の電磁エネルギーに画像露光し、

40

前記固体ボクセルの容積が、照射量に反比例して変化する、多光子樹脂系。

【請求項14】

前記多光子光開始剤系が、オニウム塩を更に含む、請求項13に記載の多光子樹脂系。

【請求項15】

前記オニウム塩が、ジフェニルヨードニウム塩を含む、請求項13に記載の多光子樹脂系。

【請求項16】

前記多光子光開始剤系が、電子供与体化合物を更に含む、請求項13に記載の多光子樹脂系。

50

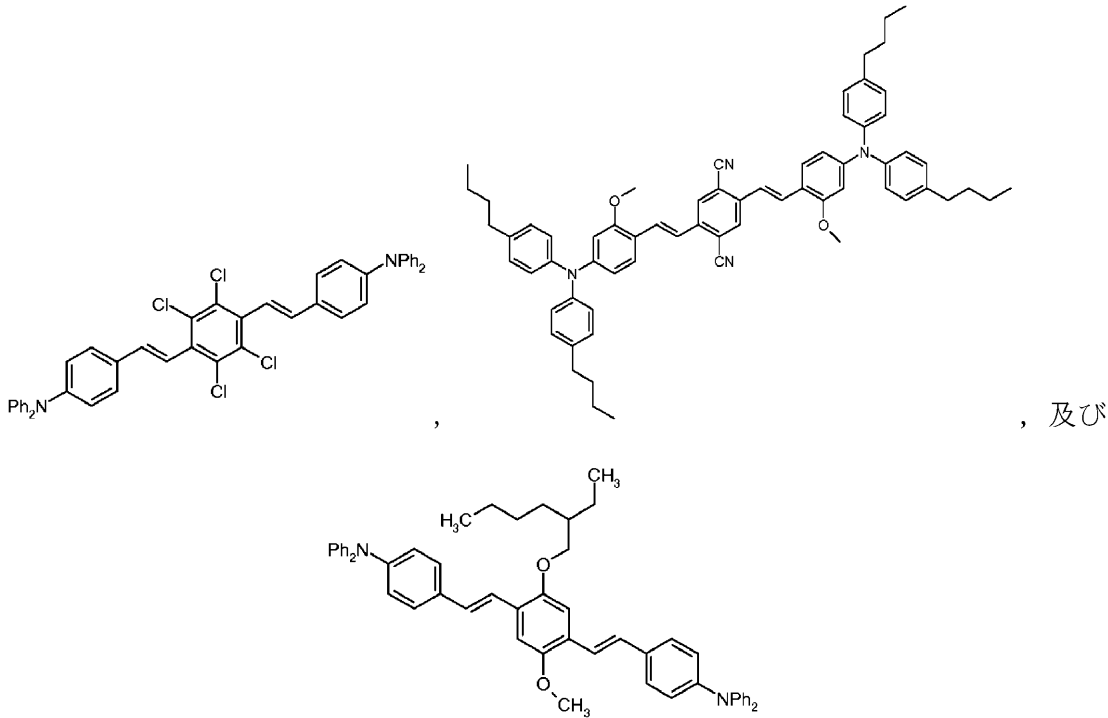
【請求項 17】

前記電子供与体が、アルキルボレート塩を含む、請求項 16 に記載の多光子樹脂系。

【請求項 18】

前記ジスチリルベンゼン染料が、

【化 5】



10

20

から選択される、請求項 13 に記載の多光子樹脂系。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[分野]

30

本開示は概して、多光子吸収重合を使用して構造体を製造するための方法、より具体的には、撮像解像を改善するための方法に関する。

【0002】

[背景]

多光子硬化プロセスは、マイクロ又はナノスケールの解像度を有する二次元(2D)及び/又は三次元(3D)構造を製造するのに有用であり得る。例えば、有機光学素子の微細加工は、米国特許第6,855,478号(Devoeら)に記載されている。これらのプロセスでは、多光子硬化性光反応性組成物を含む1層の材料を基材(例えばシリコンウエハ)上に適用し、超高速レーザービームなど、放射エネルギーの集中源を使用して選択的に硬化させる。

40

【0003】

1つのそのような製造プロセスでは、ボクセル、つまり三次元(3D)の体積要素は、可視の又は近赤外(NIR)放射線のパルスレーザービームが、工学的なフォトポリマー樹脂に集中されたときに作られる。樹脂内の非線形相互作用プロセスは、レーザービームの焦点付近で樹脂の硬化を開始し、NIR放射の2つの光子が実質的に同時に吸収される。樹脂の硬化は「光重合」と呼ばれることもあり、そのプロセスは「2光子光重合」(2P)プロセスと呼ばれることもある。樹脂の光重合は、強度が不十分な、つまり光重合を開始するための閾値照射量より低い強度のNIR放射部分に露出する樹脂の領域では起らない。

【0004】

50

レーザービームの焦点の場所を樹脂に対して三次元（すなわち、x軸、y軸、及びz軸方向）で制御することによって、多光子光重合プロセスを用いて3D構造をボクセルごとに構築してもよい。多くの場合、ほぼ単一のボクセル層（すなわち、x-y面）を硬化させ、続いて焦点を約1ボクセル長さ（すなわち、z軸上）移動させ、次の層（すなわち、x-y面）を硬化させることにより、3D構造が形成される。所望の構造が少なくとも部分的に硬化されるまで、この方法を繰り返し得る。

【0005】

典型的には、レーザービームの焦点は、任意の直径に沿ってほぼガウス形である強度特性を有する、ほぼ楕円体である。したがって、レーザービームへの露光により硬化されたボクセルは、ほぼ楕円体である。レーザービームの焦点でのボクセルの形状は、3D構造の撮像解像を制限し得る。

10

【0006】

ますます強力で小型の電子機器に対する要求により、トランジスタを更に高密度で集積回路に詰めることが必要となった。この要求により、より高度な画像解像を有することができ更に小さい機構のマイクロ又はナノ加工を可能にすることができるフォトリソグラフィ技術に対する必要性がもたらされた。近年になって、回折限界を大きく下回る解像度でのフォトリソグラフィ加工に関する方法及びシステムが、米国特許出願公開第2011/0039213号（Fourkasら）に開示されている。この方法は、光開始剤とプレポリマー樹脂とを含むフォトレジストを使用することを含む。本方法は、光開始剤を励起させるためにフォトレジストの第1の領域に焦点を当てる第1の光源と、第1の光源により励起された光開始剤を一時的に不活性化させることができるフォトレジストの第2の領域に焦点を当てる第2の光源と、を使用することを伴う。第1の領域及び第2の領域は、少なくとも部分的に重なり合う。

20

【0007】

より最近では、M. P. StockerらのNature Chemistry, 3, 223 (2011)が、走査速度に比例するボクセル又は露光時間に依存して反比例するボクセルを作り出す多光子フォトレジストを開示しているが、このボクセルは、単一の超高速800nm励起レーザーパルス及び比例する速度依存性のライン幅を有する光開始剤として作用し得る3つの部類の汎用染料分子を使用する露光時間に依存して反比例する。光開始剤のこれらの3つの部類とは、カチオン性ジアリールメンタン、カチオン性トリアリールメンタン、及びカチオン性（例えば、マラカイトグリーンカルピノール塩酸塩により代表される）である。

30

【0008】

[概要]

このように、マイクロ構造及びナノ構造のフォトリソグラフィ加工を可能にすることができるその他のシステム及び方法に対する必要性が存在する。また、ますます小さい寸法を有する高忠実度のマイクロ構造及びナノ構造を作ることができるシステム及び方法に対する必要性も存在する。最後に、露光が増大するとともに多光子撮像解像の改善を示すシステム及び方法に対する必要性が存在する。

40

【0009】

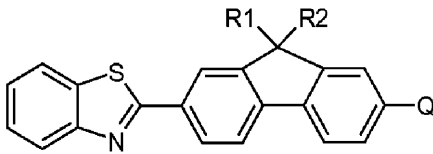
1つの態様では、三次元マイクロ構造の形成方法であって、アクリレートモノマーを含むプレポリマーと、少なくとも1つの置換ジスチリルベンゼン染料を含む多光子光開始剤系と、を含む光硬化性組成物を提供する工程と、光硬化性組成物の少なくとも1つのボクセルを、ある容量を有する三次元マイクロ構造の少なくとも1つの固体ボクセルを感光的に形成するのに効果的な条件下にて、少なくとも2つの光子を同時に吸収させるのに十分な照射量の電磁エネルギーに画像露光する工程と、を含み、固体ボクセルの容積が、照射量に反比例して変化する、方法が提供される。プレポリマーは、アルコキシル化多官能性アクリレートモノマーを接着促進剤として含むことができる。多光子光開始剤系は、ジフェニルヨードニウム塩などのヨードニウム塩及びアルキルボレートなどの電子供与体化合物を更に含むことができる。

50

【0010】

別の態様では、多光子樹脂系であって、アクリレートモノマーを含むプレポリマーと、式 $(T-Q)_n - N - Ph_m$ を有する少なくとも1つの発色団を含む多光子光開始剤系と、を含む光硬化性組成物を提供する工程であって、式中、Qは単結合又は1,4-フェニレンであり、Phはフェニル基であり、nは1~3であり、mは(3-n)の値を有し、(T-Q)は式：

【化1】



10

を有し、

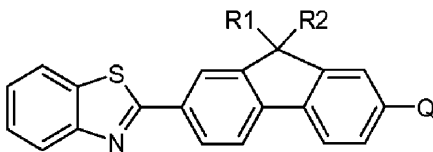
式中、Qが単結合であるとき、nの値が2又は3であるという条件で、 R_4 及び R_5 が1~20個の炭素原子を有するアルキル基である、工程と、光硬化性組成物の少なくとも1つのボクセルを、ある容量を有する三次元ミクロ構造の少なくとも1つの固体ボクセルを感光的に形成するのに効果的な条件下にて、少なくとも2つの光子を同時に吸収させるのに十分な照射量の電磁エネルギーに画像露光する工程と、を含み、固体ボクセルの容積が、照射量に反比例して変化する、多光子樹脂系が提供される。プレポリマーは、上述の添加剤のいずれを含有してもよい。

20

【0011】

更に別の態様では、多光子樹脂系であって、アクリレートモノマーを含むプレポリマーと、少なくとも1つのジスチリルベンゼン染料又は式 $(T-Q)_n - N - Ph_m$ を有する少なくとも1つの発色団を含む多光子光開始剤系と、を含む光硬化性組成物を含み、式中、Qは単結合又は1,4-フェニレンであり、Phはフェニル基であり、nは1~3であり、mは(3-n)の値を有し、(T-Q)は式：

【化2】



30

を有し、

式中、Qが単結合であるとき、nの値が2又は3であるという条件で、 R_1 及び R_2 が1~20個の炭素原子を有するアルキル基であり、光硬化性組成物の少なくとも1つのボクセルを、ある容量を有する三次元ミクロ構造の少なくとも1つの固体ボクセルを感光的に形成するのに効果的な条件下にてある照射量の電磁エネルギーに画像露光し、固体ボクセルの容積が、照射量に反比例して変化する、多光子樹脂系が提供される。

40

【0012】

本開示では、

「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」及び「メタクリル」の両方に由来する物質を意味する。

【0013】

「ミクロ構造」とは、約800マイクロメートル(μm)未満、典型的には約500マイクロメートル未満、又は更には100マイクロメートル未満の少なくとも1つの限界寸法を有する2D又は3D形状を意味する。

【0014】

「非線形」とは、化学線の吸収が強度又はフルエンスに依存するプロセスを意味する。

50

【0015】

「感光性の」又は「感光的に」とは、好適な電磁エネルギー源に曝露した際の架橋反応に関与するモノマー、オリゴマー、及び/又はポリマー主鎖（場合によって）に直接的又は間接的に依存する機能性を意味する。

【0016】

「同時」とは、 10^{-14} 秒以下の時間内に発生する2つの事象を意味する。

【0017】

「固体」とは、何日か、何週か、あるいは何ヶ月かといった長期間にわたってその形状を保持するのに十分なだけ、流れに対して抵抗できる組成物を意味する。

【0018】

「閾値」とは、2光子吸収を発生させるのに必要な電磁放射線の照射量を意味する。

【0019】

「2光子吸収」とは、分子が2量子の電磁放射線を吸収して、励起状態に達するプロセスを意味する。

【0020】

「ボクセル」とは、三次元空間内の体積要素を意味する。

【0021】

提供される方法及び多光子樹脂系は、画像解像が改善されたミクロ構造及びナノ構造の写真平版製造を可能にすることができる。それらは、次第に寸法が小さくなる忠実度の高い構造を作製するのに使用することができる。これらの方法及び樹脂系は、電磁エネルギーの照射量に反比例して変化する容積を有する固体ボクセルを作り出すことができる。

【0022】

上記の概要は、本発明の全ての実施のそれぞれの開示される実施形態を説明することを目的としたものではない。「図面の簡単な説明」及びこれに続く「発明を実施するための形態」において、実例となる実施形態をより詳しく例示する。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】三次元物品を作製するための1つの方法論を概略的に示す図。

【図2】閾値条件及びボクセル高さを測定するのに使用される二次元の15線構造の図。

【図3】比較例に関する異なる電力レベルでのボクセル高さ対1/書込速度（秒/ μm ）のグラフ。

【図4】3つの例示フィルム及び2つの比較フィルムに関するボクセル高さ対1/書込速度（秒/ μm ）のグラフ。

【図5】3つの例示フィルムに関するボクセル高さ対1/書込速度（秒/ μm ）のグラフ。

【0024】

[詳細な説明]

以下の説明において、本明細書の説明の一部を構成し、いくつかの特定の実施形態が例として示される添付の一連の図面を参照する。本発明の範囲又は趣旨を逸脱せずに、その他の実施形態が考えられ、実施され得ることを理解すべきである。したがって、以下の詳細な説明は、限定的な意味で解釈されるべきではない。

【0025】

他に指示がない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される特徴の大きさ、量、物理特性を表わす数字は全て、どの場合においても用語「約」によって修飾されるものとして理解されるべきである。それ故に、そうでないことが示されない限り、前述の明細書及び添付の特許請求の範囲で示される数値パラメータは、当業者が本明細書で開示される教示内容を用いて、目標対象とする所望の特性に応じて、変化し得る近似値である。端点による数値範囲の使用は、その範囲内の全ての数（例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む）、及びその範囲内の任意の範囲を含む。

【0026】

10

20

30

40

50

三次元マイクロ構造又はナノ構造の形成方法が提供される。提供される方法は、アクリレートモノマーを含むプレポリマーと、少なくとも1つのジスチリルベンゼン染料を含む多光子光開始剤系と、を含む光硬化性組成物を含む。プレポリマーは、反応性官能基を有することができ、かつ重合及び/又は架橋して固体を形成することができるモノマー、オリゴマー、又は低分子量ポリマーから調製することができる。重合性混合物の構成成分の例としては、例えば、付加重合性モノマー及びオリゴマー、並びに付加架橋性ポリマー（例えば、アクリレート、メタクリレート、及びスチレンなどの特定のビニル化合物を含むフリーラジカル重合性又は架橋性エチレン性不飽和種）、並びにそれらの混合物が挙げられる。提供されるプレポリマーは、エチレン性不飽和種の少なくとも1つとしてアクリレートモノマーを含む。

10

【0027】

好適なエチレン性不飽和種については、例えば、米国特許第5,545,676号(Palazzoら)に記載されており、モノ-、ジ-、及びポリ-アクリレート及びメタクリレート(例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、ステアシルアクリレート、アリルアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ビス[1-(2-アクリロキシ)]-p-エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1-(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシ)]-p-プロポキシフェニルジメチルメタン、トリス-ヒドロキシエチル-イソシアヌレートトリメタクリレート、分子量約200~500のポリエチレングリコールのビス-アクリレート及びビス-メタクリレート、米国特許第4,652,274号(Boettcherら)に記載されているようなアクリレート化されたモノマーの共重合性混合物、及び米国特許第4,642,126号(Zadorら)に記載されているようなアクリレート化されたオリゴマー、不飽和アミド(例えば、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミノトリス-アクリルアミド及び-メタクリルアミノエチルメタクリレート)、ビニル化合物(例えば、スチレン、ジアリルフタレート、ジビニルサクシネート、ジビニルアジパート、及びジビニルフタレート)、並びにこれらの混合物が挙げられる。好適な反応性ポリマーとしては、例えばポリマー鎖ごとに1~約50の(メタ)アクリレート基を有する、ペンダント(メタ)アクリレート基を有するポリマーが挙げられる。そのようなポリマーの例には、Sartomerから入手可能なSARBOX樹脂(例えば、SARBOX 400、401、402、404、及び405)などの芳香族酸(メタ)アクリレート半エステル樹脂が挙げられる。フリーラジカル化学により硬化可能なその他の有用な反応性ポリマーとしては、米国特許番号第5,235,015号(Alira)に記載されたものなどのそれに結合されたフリーラジカル重合可能な官能性を有するヒドロカルビル主鎖及びペンダントペプチド基を含有するこれらのポリマー類が挙げられる。所望の場合、2種又はそれ以上のモノマー、オリゴマー及び/又は反応性ポリマーの混合物を使用することができる。いくつかの実施形態では、エチレン系不飽和種には、アクリレート、芳香族酸(メタクリレート)アクリレート半エステル樹脂、及びヒドロカルビル主鎖とラジカル重合性官能基が結合したペンダントペプチド基とを有するポリマーが挙げられる。

20

30

40

【0028】

いくつかの実施形態では、プレポリマーは、アクリレートモノマーとともに溶媒に溶解されたポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)などのアクリルオリゴマーを含むことができる。例えば、120,000の重量平均分子量を有するPMMAは、上に列記され

50

る多官能性アクリレートモノマーの組み合わせとともにシクロペンタノンに溶解されることができる。

【0029】

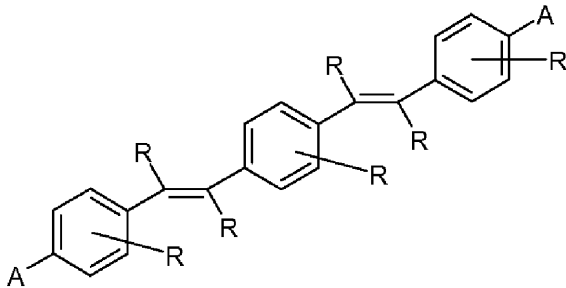
組成物内に組み込まれ得るその他の成分としては、モノヒドロキシ及びポリヒドロキシ化合物、チキソトロップ剤、可塑剤、強化剤、色素、充填剤、研磨粒剤、安定剤、光安定剤、酸化防止剤、流動化剤、増粘剤、艶消し剤、染色剤、結合剤、発泡剤、殺真菌剤、殺菌剤、界面活性剤、ガラス及びセラミックビーズ、並びに有機繊維及び無機繊維の織布又は不織布ウェブなどの補強材が挙げられる。

【0030】

提供される三次元ミクロ構造の形成方法は、少なくとも1つのジスチリルベンゼン染料を含む多光子光開始剤系を含む。ジスチリルベンゼン染料は、2光子吸収及び高次元吸収を同時にできる化合物として、例えば米国特許第6,267,913号(Marderら)に記載されている。本開示において対象のジスチリルベンゼン染料は、以下の一般構造(I)を有する。

【0031】

【化3】



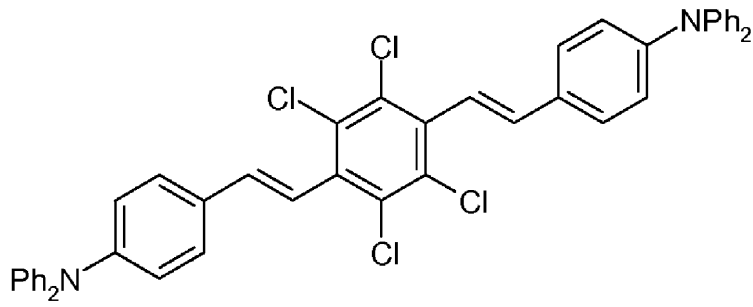
(I)

【0032】

各Rは、独立して、アルキル基、分枝状アルキル基、芳香族基、及び置換芳香族基であることができる。いくつかの実施形態では、R基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、モルホリノ、フタルイミドなどのアルキル基、及びフェニルなどの芳香族基を含むことができる。フェニル基は、環位置の1つ以上にて、例えばメチル基、メトキシ基、フッ素などのハロゲン、トリフルオロメタン、又はシアノ基など、環上に追加の置換を有し得る。いくつかの実施形態では、Rは、H、クロロ、プロモ、フルオロ、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、又はシアノを含むことができる。Aは独立して、H、Cl、Br、NR₃R₄、OR₅、アルキル、アルケニル、アリール、及びO(C=O)R₆であり、R₃~R₆は独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチル、モルホリノ(morpholino)、フタルイミド、又はフェニルであり、フェニル基は、存在する場合、各環位置にて独立して、H、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、フッ素、トリフルオロメタン、又はシアノで置換されている。いくつかの実施形態では、ジスチリルベンゼン染料は、以下の構造(II~IV)を有することができる。

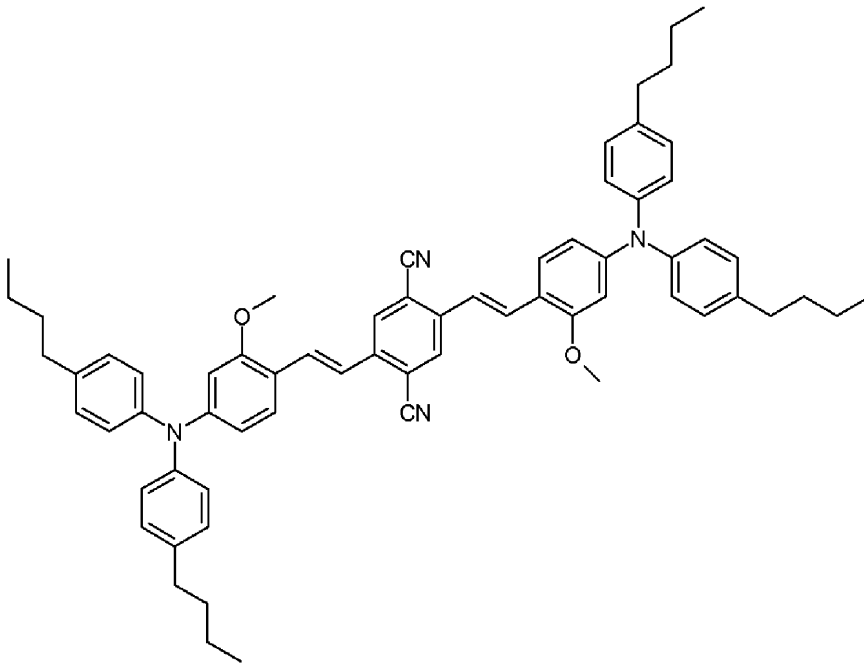
【0033】

【化4】



(I I)

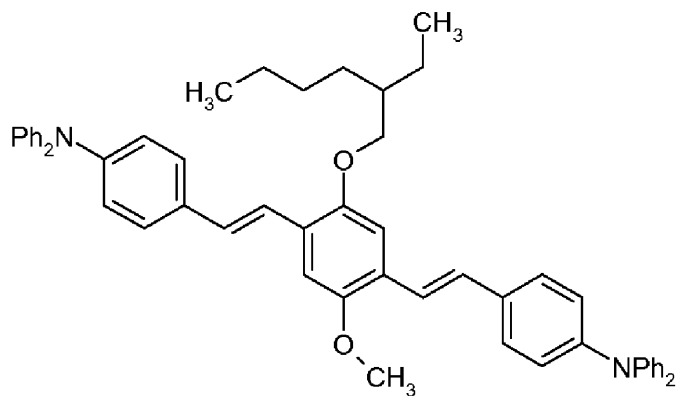
10



(I I I)

20

30



(I V)

40

【0034】

ジスチリルベンゼン染料は、単独で、又は多光子光開始剤系中の他の化合物と組み合わせて使用することができる。本発明の多光子光開始剤系は、少なくとも1つのジスチリルベンゼン染料と、多光子光増感剤と、所望により、光増感剤により光増感されることができ、少なくとも1つの光開始剤と、を含む。電子供与体化合物も、任意成分として含まれてよい。理論に束縛されるものではないが、多光子吸収をもたらす(affect)のに十分な強度及び適切な波長の光は、2つの光子の吸収により多光子光増感剤を電子励起状態にさ

50

せることができるが、そのような光は、通常、直接に感光性物質を電子励起状態にすることはできない、と考えられている。光増感剤は、次いで電子を光開始剤に移動させて、光開始剤を低減させると考えられている。光開始剤を低減させると、感光性物質は望ましい硬化反応を受けることができる。本明細書で使用するとき、「硬化」とは、重合及び/又は架橋をもたらすことを意味する。このように、そのような光を適切に集中させることにより、比較的高度な解像度を有する焦点の容量において感光を制御可能に引き起こして、単純な又は複雑な三次元形状を有する光学素子を望むように形成することができる。

【0035】

多光子光増感剤は、当該技術分野において既知であり、比較的大きい多光子吸収断面を有する例示的实施例は、例えば米国特許第6,267,913号(Marderら)に広く記載されている。フルオレセインを超える多光子断面は、本発明を実行するのに必要ではないが、通常は、提供される光硬化性組成物の多光子光開始剤系で使用されるのに適した多光子光増感剤は、十分な光に露光したとき少なくとも2つの光子を同時に吸着することが可能であり、かつフルオレセインの2光子吸着断面を超える(つまり、3',6'-ジヒドロキシスピロ[イソベンゾフラン-1(3H),9'-[9H]キサンテン]3-オンの2光子吸着断面を超える)2光子吸着断面を有するものである。一般に、好ましい断面は、C.Xu及びW.W.WebbによるJ.Opt.Soc.Am.B,13,481(1996)(国際特許公開第98/21521号(Marderら)において参照)に記載の方法により測定されると、約 $50 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒/光子}$ を超え得る。

10

【0036】

この方法(Xu及びWebb)は、光増感剤の2光子蛍光強度を参照化合物の2光子蛍光強度と(同じ励起強度及び光増感剤濃度条件の下で)比較することを伴う。参照化合物は、光増感剤吸収及び蛍光のスペクトル範囲にできるだけ一致するように選択することができる。1つの可能な実験的設定では、励起ビームは2つに分かれることができ、励起強度の50%は光増感剤に、50%は参照化合物に行く。次いで、参照化合物に関する光増感剤の相対蛍光強度を、2つの光増倍管又はその他の目盛り付き検出器を使用して測定することができる。最後に、両化合物の蛍光量子効率を、1光子励起の下で測定することができる。

20

【0037】

発光状態が1光子励起と2光子励起とで同じであると仮定すると(一般的仮定)、光増感剤の2光子吸収断面(σ_{sam})は、 $\sigma_{ref} (I_{sam} / I_{ref})$ ($\sigma_{sam} / \sigma_{ref}$)と等しく、式中、 σ_{ref} は参照化合物の2光子吸収断面であり、 I_{sam} は光増感剤の蛍光強度であり、 I_{ref} は参照化合物の蛍光強度であり、 η_{sam} は光増感剤の蛍光量子効率であり、 η_{ref} は参照化合物の蛍光量子効率である。有効な測定値を確実にするために、励起電力での2光子蛍光強度の明白な二次依存性を確認することができ、比較的低濃度の光増感剤及び参照化合物の両方を(蛍光再吸収及び光増感剤凝集の影響を避けるために)利用することができる。

30

【0038】

本発明を実行するには必要ではないが、典型的には、光増感剤の2光子吸収断面は、フルオレセインの約1.5倍を超え(又は、あるいは、上記方法で測定される約 $75 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒/光子}$ を超える)、より好ましくはフルオレセインの約2倍を超え(又は、あるいは、約 $100 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒/光子}$ を超える)、最も好ましくはフルオレセインの約3倍を超え(又は、あるいは、約 $150 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒/光子}$ を超える)、及び最も適切にはフルオレセインの約4倍を超える(又は、あるいは、約 $200 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒/光子}$ を超える)。

40

【0039】

多光子光増感剤はまた、幾分かは貯蔵安定性の考慮に基づいて選択することもできる。したがって、特定の光増感剤の選択は、利用する特定の反応種に(並びに電子供与体化合物及び/又は光開始剤のどちらか1つが使用される場合はそれらの選定に)ある程度依存し得るものである。

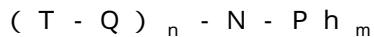
50

【0040】

典型的に、提供される方法及び樹脂系のための多光子光増感剤には、大きい多光子吸収断面を呈するもの、例えば上述のジスチリルベンゼン染料、及び例えば米国特許第6,297,913号(Marderら)に記載の4つの部類の光増感剤が挙げられる。4つの部類は以下のように述べることができる、すなわち、(a)2つの供与体が共役(パイ) - 電子ブリッジに連結されている分子、(b)2つの供与体が、1つ以上の電子受容基で置換された共役(パイ) - 電子ブリッジに連結されている分子、(c)2つの受容体が共役(パイ) - 電子ブリッジに連結されている分子、及び(d)2つの受容体が、1つ以上の電子供与基で置換された共役(パイ) - 電子ブリッジに連結されている分子である(ここで、「ブリッジ」は、2つ以上の化学基を連結する分子フラグメントを意味し、
10
「供与体」は、低いイオン化能を有する原子又は原子団であって、共役(パイ) - 電子ブリッジに結合され得るものを意味し、「受容体」は、高い電子親和力を有する原子又は原子団であって、共役(パイ) - 電子ブリッジに結合され得るものを意味する)。上述の4つの部類の光増感剤は、標準Wittig条件下でアルデヒドをイリドと反応させることによって、又は国際公開特許第98/21521号(Marderら)に詳述されているMcMurray反応を使用することによって調製することができる。

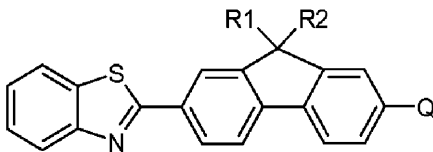
【0041】

その他の多光子光増感剤化合物は、例えば米国特許第6,100,405号、同第5,859,251号、同第5,770,737号、及び米国特許出願公開第2008/0139683号(全てReinhardtら)に、大きい多光子吸収断面を有するものとして記載されているが、これらの断面は、本明細書に述べられているもの以外の方法によって求められた。いくつかの実施形態では、光増感剤は、以下の式を有する少なくとも1つの発色団を含む。
20



Qは単結合又は1,4-フェニレンであることができ、nは1~3であることができ、mは(3-n)の値を有する。(T-Q)は、式：

【化5】



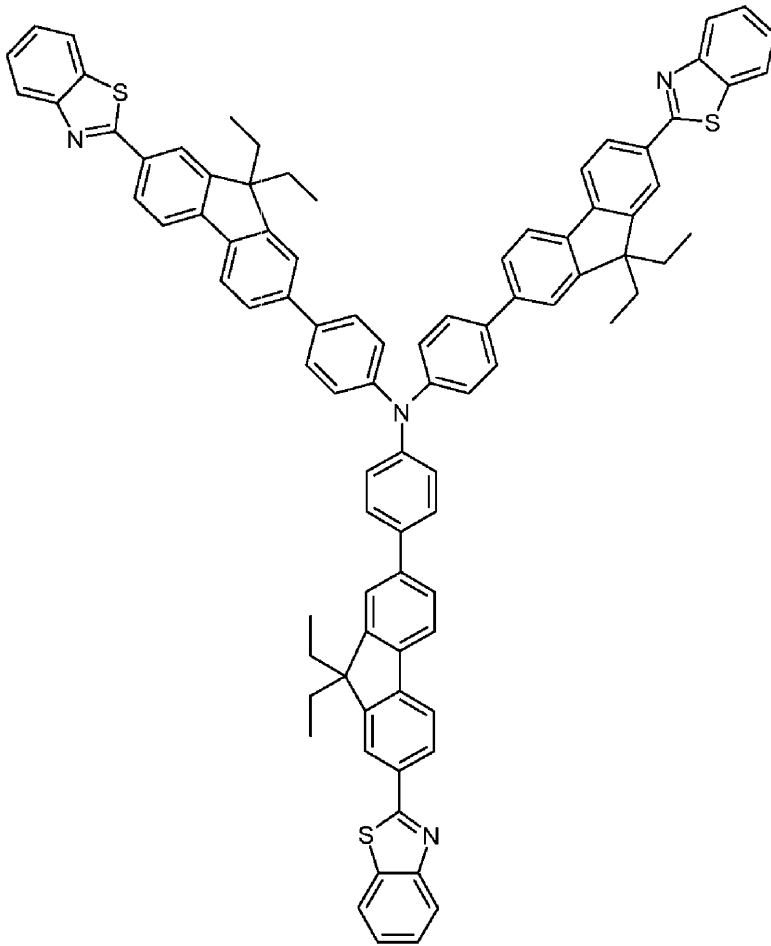
30

を有する。

R₁及びR₂は、Qが単結合であるとき、nの値が2又は3であるという条件で、1~20個の炭素原子を有するアルキル基であることができる。1つの実施形態では、提供される光増感剤は、以下の構造(構造(V))を有することができる。

【0042】

【化6】



10

20

構造 (V)

【0043】

多光子開始剤系は、一般に、画像硬化に使用されるエネルギーの焦点区域内で光重合を促進させるのに効果的な、ある量の多光子増感剤を含む。感光性物質5～100重量部あたり約0.01～約10重量部、好ましくは0.1～5重量部の多光子開始剤を使用することは、本発明の実行において適切である。

30

【0044】

多光子光開始剤系は、例えばオニウム塩（例えばヨードニウム塩又はスルホニウム塩）などのカチオン性反応開始剤も含むことができる。好適なヨードニウム塩には、米国特許第5,545,676号（Palazzoら）に記載されるものが挙げられる。好適なヨードニウム塩は、米国特許第3,729,313号、同第3,741,769号、同第3,808,006号、同第4,250,053号、及び同第4,394,403号（全てSmith）にも記載されている。ヨードニウム塩は、単塩（例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 又は $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$ などのアニオンを含有する）又は金属錯体塩（例えば、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、テトラキス（パーフルオロフェニル）ホウ酸塩、 SbF_5OH^- 又は AsF_6^- を含有する）であってもよい。所望により、ヨードニウム塩の混合物を使用することができる。

40

【0045】

有用な芳香族ヨードニウム錯塩光開始剤の例として、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ（4-メチルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、フェニル-4-メチルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ（4-ヘプチルフェニル）ヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ（3-ニトロフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ（4-クロロフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホス

50

フェート、ジ(ナフチル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセナート、ジ(4-フェノキシフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、フェニル-2-チエニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、3,5-ジメチルピラゾリル-4-フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、2,2'-ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(2,4-ジクロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-プロモフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(3-カルボキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(3-メトキシカルボニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(3-メトキシスルホニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-アセトアミドフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(2-ベンゾチエニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、及びジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、その他同種のもの、並びにこれらの混合物が挙げられる。芳香族ヨードニウム錯塩は、BeringerらのJ. Am. Chem. Soc. 81, 342 (1959)の教示にしたがって、対応する(例えば、ジフェニルヨードニウム重硫酸塩などの)芳香族ヨードニウム単塩のメタセシスによって調製することができる。

10

20

【0046】

典型的なヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウム塩(ジフェニルヨードニウムクロライド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、及びジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレートなど)、ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート(例えば、Sartomer Companyから入手されるSarCat CD 1012)、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0047】

有用なクロロメチル化トリアジンには、米国特許第3,779,778号(Smithら)の第8欄、45~50行目に記載されるものが挙げられ、これには、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-メチル-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジンが含まれるが、米国特許第3,987,037号及び同第3,954,475号(いずれもBonhamら)に開示されている発色団置換ビニルハロメチル-s-トリアジンがより好ましい。

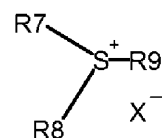
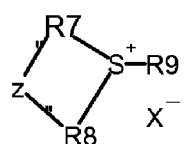
30

【0048】

有用なスルホニウム塩には、米国特許第4,250,053号(Smith)に記載されるものが挙げられ、これは、以下の式で表すことができる。

【0049】

【化7】



40

又は

式中、R₇、R₈、及びR₉は、それぞれ独立して約4~約20個の炭素原子を有する芳香族基(例えば、置換又は非置換フェニル、ナフチル、チエニル、及びフラニル、ただし、置換は、アルコキシ、アルキルチオ、アリールチオ、ハロゲン、アリールスルホニウムなどのような基を伴っていてもよい)、並びに1~約20個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。本明細書で使用するとき、「アルキル」は、置換されたアルキル(

50

例えば、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、又はアリアルなどの基で置換された)を含む。 R_7 、 R_8 、及び R_9 のうち少なくとも1つは芳香族であり、好ましくはそれぞれが独立して芳香族である。 Z は共有結合、酸素、硫黄、 $-S(=O)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-(O=)S(=O)-$ 、及び $-N(R_{10})-$ からなる群から選択され、 R_{10} は、アリアル(フェニルなど、約6~約20個の炭素のもの)、アシル(アセチル、ベンゾイルなど、約2~約20個の炭素のもの)、炭素-炭素結合、又は、 $-(R_{11}-)C(-R_{12})-$ であり、 R_{11} 及び R_{12} は、独立して、水素、1~約4個の炭素原子を有するアルキル基、及び約2~約4個の炭素原子を有するアルケニル基からなる群より選択される。 X^- は、以下に述べるようなアニオンである。

【0050】

スルホニウム塩に(及び他の種類の光開始剤のいずれかに)好適なアニオン X^- には、例えば、イミド、メチド、ホウ素中心、リン中心、アンチモン中心、ヒ素中心、及びアルミニウム中心のアニオンなど、様々なアニオンの種類が挙げられる。

【0051】

好適なイミド及びメチドアニオンの例示的だが非限定的な例としては、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ 、 $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)C^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$ 、 $((CF_3)_2NC_2F_4SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C^-$ 、 $(SO_2CF_3)_2$ 、 $(3,5-ビス(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-$ 、 SO_2CF_3 、 $C_6H_5SO_2C^-$ 、 $(SO_2CF_3)_2$ 、 $C_6H_5SO_2N^-$ 、 SO_2CF_3 などが挙げられる。この種類の好ましいアニオンには、式 $(R_fSO_2)_3C^-$ が挙げられ、式中、 R_f は、1~約4個の炭素原子を有するパーフルオロアルキルラジカルである。

【0052】

好適なホウ素中心アニオンの例示的だが非限定的な例としては、 F_4B^- 、 $(3,5-ビス(CF_3)C_6H_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $(p-CF_3C_6H_4)_4B^-$ 、 $(m-CF_3C_6H_4)_4B^-$ 、 $(p-FC_6H_4)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_3(CH_3)B^-$ 、 $(C_6F_5)_3(n-C_4H_9)B^-$ 、 $(p-CH_3C_6H_4)_3(C_6F_5)B^-$ 、 $(C_6F_5)_3FB^-$ 、 $(C_6H_5)_3(C_6F_5)B^-$ 、 $(CH_3)_2(p-CF_3C_6H_4)_2B^-$ 、 $(C_6F_5)_3(n-C_{18}H_{37}O)B^-$ などが挙げられる。好ましいホウ素中心のアニオンは一般に、ホウ素に付随した3つ以上のハロゲン置換芳香族炭化水素ラジカルを含んでおり、フッ素が最も好ましいハロゲンである。好ましいアニオンの例示的ではあるが、非限定的な例には、 $(3,5-ビス(CF_3)C_6H_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_3(n-C_4H_9)B^-$ 、 $(C_6F_5)_3FB^-$ 、及び $(C_6F_5)_3(CH_3)B^-$ が挙げられる。

【0053】

その他の金属又は半金属中心を含有する好適なアニオンとしては、例えば、 $(3,5-ビス(CF_3)C_6H_3)_4Al^-$ 、 $(C_6F_5)_4Al^-$ 、 $(C_6F_5)_2F_4P^-$ 、 $(C_6F_5)F_5P^-$ 、 F_6P^- 、 $(C_6F_5)F_5Sb^-$ 、 F_6Sb^- 、 $(HO)F_5Sb^-$ 、及び F_6As^- が挙げられる。他の有用なホウ素中心の非求核塩、並びに他の金属又は半金属を含んだ他の有用なアニオンが、当業者には(前述の一般式から)容易に明らかとなるため、前述の列挙は全てを網羅しようとしたものではない。

【0054】

典型的には、アニオン、 X^- は、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、及びヒドロキシペンタフルオロアンチモネートから選択される。

【0055】

好適なスルホニウム塩光開始剤の例としては、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、メチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ト

10

20

30

40

50

リフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、

トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルナフチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、

トリトリルスルホニウム (tritolysulfonium) ヘキサフルオロホスフェート、アニシルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

4 - ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4 - クロロフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリ (4 - フェノキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ (4 - エトキシフェニル) メチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4 - アセトニルフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4 - チオメトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ (メトキシスルホニルフェニル) メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ (ニトロフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

10

ジ (カルボメトキシフェニル) メチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、

4 - アセトアミドフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルナフチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフルオロメチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、

p - (フェニルチオフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

p - (フェニルチオフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、

20

ジ - [p - (フェニルチオフェニル)] フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

ジ - [p - (フェニルチオフェニル)] フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、

4, 4' - ビス (ジフェニルスルホニウム) ジフェニルスルフィドビス (ヘキサフルオロアンチモネート)、

4, 4' - ビス (ジフェニルスルホニウム) ジフェニルスルフィドビス (ヘキサフルオロホスフェート)、

10 - メチルフェノキサチニウムヘキサフルオロホスフェート、5 - メチルチアントレニウムヘキサフルオロホスフェート、10 - フェニル - 9, 9 - ジメチルチオキサントニウムヘキサフルオロホスフェート、

30

10 - フェニル - 9 - オキソチオキサントニウムテトラフルオロボレート、5 - メチル - 10 - オキソチアントレニウムテトラフルオロボレート、5 - メチル - 10, 10 - ジオキソチアントレニウムヘキサフルオロホスフェート及びそれらの混合物が挙げられる。

【0056】

典型的なスルホニウム塩としては、トリアリール置換塩、例えば混合トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(例えばDow Chemical Companyから入手可能なUVI - 6974)、混合トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート(例えばDow Chemical Companyから入手可能なUVI - 6990)、及びアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート塩(例えばSartomer Companyから入手可能なSarCat KI85)が挙げられる。

40

【0057】

提供される多光子光開始剤系は、電子供与体化合物を含むこともできる。光反応性組成物の1光子光開始剤系に有用な電子供与体化合物は、電子を1光子光増感剤の電子励起状態に供与できるこれらの化合物(1光子光増感剤自身以外)である。そのような化合物は、任意選択により、光開始剤系の1光子感光性を増大させ、それによって光反応性組成物の光反応を成し遂げるのに必要な露光を減少させるために使用することができる。電子供与体化合物は好ましくは、ゼロより大きく、かつp - ジメトキシベンゼンの酸化電位以下である酸化電位を有している。好ましくは、酸化電位は、標準飽和カロメル電極(「S.C.E.」)に対して約0.3 ~ 1ボルトである。

50

【0058】

電子供与体化合物はまた、典型的には反応種において可溶性であり、(上述のように)幾分かは貯蔵安定性の考慮に基づいて選択される。好適な供与体は一般に、望ましい波長の光に暴露されると、光反応性組成物の硬化速度又は画像濃度を増加させることが可能である。

【0059】

一般に、特定の1光子光増感剤及び光開始剤と共に使用するのに好適な電子供与体化合物は、(例えば、米国特許第4,859,572号(Farid)らにおいて述べられている)3つの成分の酸化電位及び還元電位を比較することによって選択することができる。そのような電位は、(例えば、R. J. CoxのPhotographic Sensitivity, Chapter 15, Academic Press (1973)に記載される方法により)実験的に測定することができるか、又はN. L. Weinburg, Ed., Technique of Electroorganic Synthesis Part I Techniques of Chemistry, Vol. V (1975)及びC. K. Mann and K. K. Barnes, Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems (1970)などの参考文献から求めることができる。電位は、相対エネルギー関係を反映し、以下のように使用して、電子供与体化合物の選定を誘導することができる。

10

【0060】

光開始剤の還元電位が1光子光増感剤の還元電位よりも負が小さい(つまり、より正である)場合、1光子光増感剤の高エネルギー軌道における電子は、1光子光増感剤から光開始剤の最低空分子軌道(LUMO)に容易に移動するが、これは発熱プロセスを表すためである。このプロセスが代わりにわずかに吸熱性であったとしても(すなわち、1光子光増感剤の還元電位が光開始剤の還元電位よりも最大0.1ボルト負であったとしても)、周囲熱活性化はかかる小さな障害を容易に克服することができる。

20

【0061】

同様に、電子供与体化合物の酸化電位が1光子光増感剤の酸化電位よりも正が小さい(つまり、より負である)場合、電子供与体化合物のHOMOから1光子光増感剤の軌道空位に移動する電子は、高い電位から低い電位に移動しており、これもやはり発熱プロセスを表す。このプロセスが代わりにわずかに吸熱性であったとしても(すなわち、1光子光増感剤の酸化電位が電子供与体化合物の酸化電位よりも最大0.1ボルト正であったとしても)、周囲熱活性化はかかる小さな障害を容易に克服することができる。

30

【0062】

1光子光増感剤の還元電位が光開始剤の還元電位よりも最大0.1ボルト負であるか、又は1光子光増感剤の酸化電位が電子供与体化合物の酸化電位よりも最大0.1ボルト正である、わずかに吸熱性の反応は、光開始剤又は電子供与体化合物が、励起状態の1光子光増感剤と最初に反応するかどうかにかかわらず、いかなる場合も起こる。光開始剤又は電子供与体化合物が、励起状態の1光子光増感剤と反応しているとき、反応は発熱性であるか、又はわずかにだけ吸熱性であることが好ましい。光開始剤又は電子供与体化合物が1光子光増感剤イオンラジカルと反応しているとき、発熱反応がやはり好ましいが、多くの場合、より吸熱性の反応が起こることを予測することができる。このように、1光子光増感剤の還元電位は、次に反応する光開始剤の還元電位よりも最大0.2ボルト(又はそれ以上)負であってよく、又は1光子光増感剤の酸化電位は、次に反応する電子供与体化合物の酸化電位よりも最大0.2ボルト(又はそれ以上)正であってよい。

40

【0063】

好適な電子供与体化合物には、例えば、D. F. EatonのAdvances in Photochemistry, B. Vomanら編、Volume 13, pp. 427~488, John Wiley and Sons, New York (1986)、米国特許第6,025,406号(Oxmanら)、及び米国特許第5,545,676号(Palazzottoら)に記載されるものが挙げられる。このような電子供与

50

体化合物には、アミン（トリエタノールアミン、ヒドラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、トリフェニルアミン（及びその、トリフェニルホスフィン及びトリフェニルアルシン類似体）、アミノアルデヒド、及びアミノシランを含む）、アミド（ホスホルアミドを含む）、エーテル（チオエーテルを含む）、尿素（チオ尿素を含む）、スルフィン酸及びその塩、ヘキサシアノ鉄酸塩の塩、アスコルビン酸及びその塩、ジチオカルバミド酸及びその塩、キサントゲン酸塩の塩、エチレンジアミン四酢酸の塩、アルキルボレート塩、 $(\text{アルキル})_p(\text{アリール})_q$ ボレート（ $p+q=4$ ）（例えば、テトラアルキルアンモニウム塩）、様々な有機金属化合物、例えば S_nR_{13} 化合物（式中、各 R_{13} は独立してアルキル、アラキル（例えばベンジル）、アリール、及びアルカリル基から選択される）（例えば、 $n-C_3H_7Sn(CH_3)_3$ 、 $(\text{アリール})_nSn(CH_3)_3$ 、及び $(\text{ベンジル})_nSn(n-C_3H_7)_3$ などの化合物）、フェロセン等、並びにそれらの混合物が挙げられる。電子供与体化合物は、未置換とすることができ、又は1つ以上の非妨害置換基で置換することもできる。典型的な電子供与体化合物は、電子供与体原子（窒素原子、酸素原子、リン原子、又はイオウ原子など）と、電子供与体原子に対してアルファ位置にある炭素原子又はケイ素原子に結合された除去可能な水素原子とを含む。

10

【0064】

典型的なアミン電子供与体化合物としては、アルキルアミン、アリールアミン、アルカリルアミン、アラキルアミン（例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、トリエタノールアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、2,4-ジメチルアニリン、2,3-ジメチルアニリン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、ベンジルアミン、アミノピリジン、*N,N'*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N'*-ジエチルエチレンジアミン、*N,N'*-ジベンジルエチレンジアミン、*N,N'*-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、*N,N'*-ジエチル-2-ブテン-1,4-ジアミン、*N,N'*-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、ピペラジン、4,4'-トリメチレンジピペリジン、4,4'-エチレンジピペリジン、*p*-*N,N*-ジメチル-アミノフェタノール及び*p*-*N,N*-ジメチルアミノベンゾニトリル）、アミノアルデヒド（例えば、*p*-*N,N*-ジメチルアミノベンズアルデヒド、*p*-*N,N*-ジエチルアミノベンズアルデヒド、9-ジュロリジンカルボキシアルデヒド、及び4-ホルホルノベンズアルデヒド）、及び、アミノシラン（例えば、トリメチルシリルホルホルン、トリメチルシリルピペリジン、ビス（ジメチルアミノ）ジフェニルシラン、トリス（ジメチルアミノ）メチルシラン、*N,N*-ジエチルアミノトリメチルシラン、

20

30

トリス（ジメチルアミノ）フェニルシラン、トリス（メチルシリル）アミン、トリス（ジメチルシリル）アミン、ビス（ジメチルシリル）アミン、*N,N*-ビス（ジメチルシリル）アニリン、*N*-フェニル-*N*-ジメチルシリルアニリン、及び*N,N*-ジメチル-*N*-ジメチルシリルアミン）、並びにそれらの混合物が挙げられる。三級芳香族アルキルアミン、特に、少なくとも1つの電子求引性基を芳香環上に有するものが、とりわけ良好な貯蔵安定性をもたらすことが判明している。また、良好な貯蔵安定性は、室温で固体となるアミンを使用しても得られている。良好な写真感度は、1つ以上のジュロリジニル部分を含んでいるアミンを使用しても得られた。

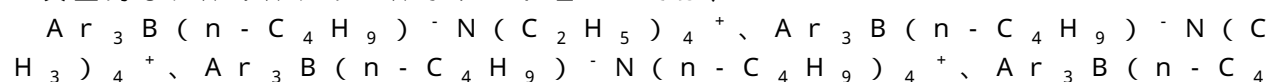
40

【0065】

典型的なアミド電子供与体化合物には、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジエチルアセトアミド、*N*-メチル-*N*-フェニルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、ヘキサエチルホスホルアミド、ヘキサプロピルホスホルアミド、トリホルホルノホスフィンオキシド、トリピペリジノホスフィンオキシド、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0066】

典型的なアルキルアリールボレート塩としては、



50

$H_9)^-Li^+$ 、 $Ar_3B(n-C_4H_9)^-N(C_6H_{13})_4^+$ 、 $Ar_3B(C_4H_9)^-N(CH_3)_3(CH_2)_2CO_2(CH_2)_2CH_3^+$ 、 $Ar_3B(C_4H_9)^-N(CH_3)_3(CH_2)_2OCO(CH_2)_2CH_3^+$ 、
 $Ar_3B(sec-C_4H_9)CH_3)_3(CH_2)_2CO_2(CH_2)_2CH_3^+$ 、
 $AB(sec-C_4H_9)^-N(C_6H_{13})_4^+$ 、
 $Ar_3B(C_4H_9)^-N(C_8H_{17})_4^+$ 、 $Ar_3B(C_4H_9)^-N(CH_3)_4^+$ 、
 $p-CH_3O-C_6H_4)_3B(n-C_4H_9)^-N(n-C_4H_9)_4^+$ 、
 $Ar_3B(C_4H_9)^-N(CH_3)_3(CH_2)_2OH^+$ 、 $ArB(n-C_4H_9)_3^-N(CH_3)_4^+$ 、
 $ArB(C_2H_5)_3^-N(CH_3)_4^+$ 、
 $Ar_2B(n-C_4H_9)_2^-N(CH_3)_4^+$ 、 $Ar_3B(C_4H_9)^-N(C_4H_9)_4^+$ 、
 $Ar_4B^-N(C_4H_9)_4^+$ 、 $ArB(CH_3)_3^-N(CH_3)_4^+$ 、 $(n-C_4H_9)_4B^-N(CH_3)_4^+$ 、及び $Ar_3B(C_4H_9)^-P(C_4H_9)_4^+$

10

(式中、Arは、フェニル、ナフチル、置換(好ましくはフルオロ置換)フェニル、置換ナフチル、及びより大きい数の縮合芳香環を有する同様の群)、並びにテトラメチルアンモニウムn-ブチルトリフェニルボレート及びテトラブチルアンモニウムn-ヘキシル-トリス(3-フルオロフェニル)ボレート(CGI 437及びCGI 746としてCiba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown, NYから入手可能)、並びにそれらの混合物が挙げられる。

【0067】

20

提供されるプレポリマーは、接着促進剤を含んでもよい。接着促進剤は、重合後に、ガラス表面などの表面に対するアクリルプレポリマーの接着を強化するのに使用できる。典型的には、SR 9008(Sartomer, Exton, PAから入手可能)などのアルコキシル化三官能性アクリルエステルなどのアルコキシル化多官能性モノマーを、提供されるアクリルフォトポリマー系における接着促進剤として使用することができる。

【0068】

提供される方法は、上述の光硬化性組成物の少なくとも1つ以上のボクセルを、ある容量を有する三次元ミクロ構造の少なくとも1つの固体(又は架橋)ボクセルを感光的に形成するのに効果的な条件下にてある照射量の電磁エネルギーに画像露光する工程を含む。固体ボクセルの容量は、電磁エネルギーの照射量に反比例して変化する。つまり、電磁放射線の閾値照射量が高くなった後、電磁エネルギーの照射量が増加すると、固体ボクセルサイズが低減する。

30

【0069】

光硬化性組成物は、少なくとも2つの光子を同時に吸収する工程と、光開始剤系に少なくとも2つの光子を吸収させるのに十分な光で、多光子吸収組成物を(ボクセル毎に)画像露光する工程と、を行うことができる光開始剤系を含み、この露光は段階的露光により三次元パターンで行われる。三次元ミクロ構造又はナノ構造の少なくとも一部を感光的に形成するのに効果的な条件下にて、組成物の1つ以上の部分を電磁エネルギーに画像露光させる。三次元ミクロ構造の少なくとも一部を感光的に形成するのに効果的な光硬化性組成物及び感光性については、米国特許第6,855,478号(DeVoera)に更に記載されている。

40

【0070】

図1は、三次元ミクロ構造及びナノ構造を作り出すための1つのやり方を概略的に示す。図1を参照すると、システム100は光学レンズシステム104を通してレーザービーム103を導くレーザー光源102を含む。光学レンズシステム104は、図2にて更に説明される。レンズシステム104は、重合性混合物を含む組成物を含む本体108内の集束領域(ボクセル)110内にレーザー光線103を集束させる。106で表される好適な並進機構は、三次元で、本体108、光学レンズシステム104及び/又は集束領域110との間での相対運動を提供し、集束領域を本体108内の任意の所望の位置に配置することができる。この相対運動は、光源102、光学レンズシステム104、及び/又

50

は本体 108 の物理的運動によって生じ得、本体 108 内に 1 つ以上の三次元構造を形成することができる。1 つの好適な並進システムは、可動式（並進）ステージを備え、ミラーを取り付けたガルバノメーターを含むことができる。

【0071】

提供される光硬化性組成物は、傾斜がゼロよりも大きい領域及び傾斜がゼロ未満である領域を有するコントラスト曲線を有するため、垂回折限界分解能は、傾斜がゼロ以上のコントラスト曲線の領域からの撮像ビームを、傾斜がゼロ未満のコントラスト曲線の領域からの成形不活性化ビームと組み合わせることにより、得ることができる。不活性化ビームの形状は、例えば、一般に「ドーナツ」又はトーラス形として説明されるガウス-ラゲールモード、あるいは適切な位相マスクとともに形成されることができるガウス-エルミートモードであることができる。例えば偏光ビームスプリッタを使用して撮像及び不活性化ビームを組み合わせ、フォトレジストに集中させる。残りのプロセス、例えばビーム及びフォトレジストの互いに対する並進、並びに画像現象は、他の場所で記載されている。

10

【0072】

典型的には、同じ光源を両方のビームに使用して、解像が改善された露光装置を単純化させる。撮像及び不活性化パルスのタイミング遅延は、約 1 ミリ秒未満、好ましくは 100 マイクロ秒未満であるように抑制されているため、両方のビームに同じ光源を使用することが可能であり、特にパルスの繰り返し率は、約 1 キロヘルツを超える。単一の光源からのビームは、偏光ビームスプリッタなどの方法により、同じ又は異なる出力（出力の比 1 : 100 ~ 100 : 1）の 2 つのビームに分けられてもよい。2 つのビームは、続いて再び組み合わせられ、上述のように使用される。

20

【0073】

有用な露光システムは、少なくとも 1 つの光源（通常はパルスレーザー）及び少なくとも 1 つの光学素子を含む。典型的には、光源は、例えば、アルゴンイオンレーザー（例えば、Coherent Innova）によって送り込まれるフェムト秒近赤外チタンサファイアオシレーター（例えば Coherent Mira Optima 900 - F）を含む。このレーザーは 76 MHz で動作し、パルス幅が 200 フェムト秒未満であり、700 ~ 980 nm の間で調整可能であり、平均出力が最大で 1.4 ワットである。

【0074】

別の例は、Spectra Physics 「Mai Tai」Ti : サファイアレーザーシステム（80 MHz で動作、約 0.85 ワットの平均出力、750 ~ 850 nm に調節可能、約 100 フェムト秒のパルス幅）である。しかしながら、実際には、（光反応性組成物で用いられる）光増感剤に適切な波長で（多光子吸収を引き起こすのに）十分な強度を提供するいかなる光源も用いることが可能である。そのような波長は、一般に約 300 ~ 約 1500 nm、好ましくは約 600 ~ 約 1100 nm、より好ましくは約 750 ~ 約 850 nm の範囲であり得る。

30

【0075】

Q - 交換 Nd : YAG レーザー（例えば、Spectra - Physics Quanta - Ray PRO）、可視波長染料レーザー（例えば、Spectra - Physics Quanta - Ray PRO によって送り込まれる Spectra - Physics Sirah）及び Q - 交換ダイオードポンプレーザー（例えば、Spectra - Physics FCbar（商標））を使用することもできる。

40

【0076】

当業者は、そのようなレーザーシステムに使用に関して適切な設定を選択して、多光子重合を行うことができる。例えば、面積 1 平方単位あたりのパルス出力（ E_p ）は、広範囲内で変化することができ、パルス持続時間、強度、及び焦点などの要因を調節して、従来の実践及び特定のフォトレジストに関して実験的に決定されるコントラスト曲線の知識にしたがって、所望の硬化結果を得ることができる。 E_p が高すぎると、硬化される材料は、除去されるか又は別の方法で分解し得る。 E_p が低すぎると、硬化が起こらないか、又は非常にゆっくり起こる可能性がある。

50

【0077】

近赤外パルスレーザーを使用するときのパルス持続時間に関しては、好ましいパルス長は、一般に約 10^{-8} 秒未満、より好ましくは約 10^{-9} 秒未満、最も好ましくは約 10^{-11} 秒未満である。フェムト秒形態におけるレーザーパルスは、多光子硬化を実行するのに適した E_p レベルを設定するために比較的大きいウィンドウを提供するため、最も好ましい。ピコ秒のパルスでは、オペレーションウィンドウはそこまで大きくない。ナノ秒のパルスでは、硬化は、場合によっては望むよりもゆっくりと進むか、又は全く進まない場合がある。そのような比較的大きいパルスでは、パルスが比較的大きすぎる場合の材料の損傷を避けるために、 E_p レベルが低レベルで確立される必要がある場合がある。

【0078】

提供される方法は、露光していない材料を除去することを更に含むことができる。多光子吸収組成物は、硬化性種を含むことができる。つまり、感光性種は、硬化性材料であり得る。あるいは、これは、例えば光子の吸収により解重合される材料であり得る。典型的には、この材料は硬化性材料であり、光に露光されていない材料を除去することは、未硬化材料を除去することを含む。この、除去段階（現像）は、様々な技術を使用して起こすことができるが、その1つは、未硬化材料を適切な溶媒に溶解することを伴う。提供される方法は、三次元ミクロ構造の感光的に形成された部分を少なくとも部分的に現像する工程を含む。

【0079】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。

【実施例】

【0080】

比較例1 - PMMA中のIrgacure 369の2光子書込速度閾値及びボクセル寸法測定

単純な2光子書込システムを使用して、書込速度閾値及びボクセル高さを調べた。これは、小さい領域(0.1mm^2)にわたる特徴を対象とすることが意図され、 807nm の中心波長及び 112fs のパルス幅を有するIMRA超高速ファイバーレーザー、レーザービーム出力制御、空気対物レンズ($40\times$ 、開口数 0.95)、並びに書込パラメータにしたがってCADファイルと同期化された電磁シャッターを備えていた。試料を、コンピューターにより駆動されるNewport圧電ミクロ/ナノ位置決め x, y, z ステージ上に取り付けた。Ocean Optics共焦点界面検知システムを使用して、基材-フォトレジストの界面の位置を正確かつ精密に決定した。このシステムは、約 $1\sim 300$ マイクロメートル(μm)/秒の走査速度を有していた。

【0081】

基材の境界面を正確に見つけるために、連続した15線が、 $25\mu\text{m}$ の間隔で、 z 軸に沿って $2\mu\text{m}$ の距離で変化し、 z_0 を中心として書き込まれ(図2)、界面から反射したレーザービームのピークが、ファイバースペクトル検出器で検出された。各試料フィルムに対して、この15線の配列を $1\sim 200\mu\text{m}/\text{秒}$ の範囲の速度で繰り返した。次いで、試料をShipley SU8現像液に5分間浸し、続いてイソプロパノールですすぎ、最後に空気乾燥させる。現像プロセスで未硬化の樹脂を試料から取り除くと、試料基材に何本かの硬化された線が残る。

【0082】

z 軸にて高すぎて又は低すぎて書き込まれた露光されたそのような線は、基材界面の上又は下に書き込まれて、基材に正しく固定されないため、現像に耐えた線の数から界面位置及びボクセル高さの測定値を求めることができた。硬化された線の数(s)及び z 距離($2\mu\text{m}$)を用いて、所与の材料のボクセルサイズ($(s-1)^*2$)レーザー出力、感光染料の濃度、及び書込速度が測定された。使用される出力及び速度が、使用される試料の閾値照射量を超える場合、硬化された線が存在する。出力が低減される又は書込速度が

10

20

30

40

50

増大するにしたがって、現像に耐える線が少なくなった。線がもはや残らない点が、閾値照射量であると判断された。

【0083】

上述の方法を用いて、1ノ書込速度に対してポリ(メチルメタクリレート)ストックフィルム中の0.5重量%の2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホリノフェニル)-ブタノン-1(Irgacure 369、BASFから入手可能)を含有するフィルムのボクセルサイズを、4つのレーザー出力レベルに関して測定した。PMMAストックは、3種のアクリレートモノマー(16.5重量%のPMMA(120k MW)+19.25重量%のアルコキシル化多官能性アクリレートモノマー(SR368、Sartomer, Extol, PAから入手可能)+シクロペンタノンに溶解した19.25重量%のトリアクリレートモノマー(SR9008、やはりSartomerから入手可能)の混合物を含有していた。

10

【0084】

結果を図3にプロットすると、PMMAフィルム中の市販のIrgacure 369のボクセルサイズの、照射量(逆の書込速度(inverse write speed))が増大すると、広範なレーザー出力においてボクセルサイズが比例して増大する、という、非常に標準的な挙動を示す。

【0085】

実施例1~4.2光子書込速度の閾値

【表1】

20

表1 光硬化性樹脂系の組成(PMMA原液又はSU-8フォトレジストにおける重量%(比較例2))

| 実施例 | 樹脂系 | I-369 | 2P-光開始剤 (構造(IV)) | DPI-PF ₆ | DPI-SbF ₆ | CGI 7460 | MCG |
|---------|------|-------|---------------------|---------------------|----------------------|----------|-----|
| 1 | PMMA | | 0.05 | | | | |
| 2 | PMMA | | 0.05 | 0.50 | | | |
| 3 | PMMA | | 0.05 | 0.50 | | 1.0 | |
| C. E. 1 | PMMA | 0.5 | | | | | |
| C. E. 2 | SU-8 | | 0.05 | | 2.0 | | |
| C. E. 3 | PMMA | | | | | | 1.0 |

30

C. E. - 比較例

PMMA - 上記のPMMA原液。

SU-8フォトレジストは、Micro Chem Corporation, Boston, MAから入手可能なエポキシ系ネガ型フォトレジストである。

構造(IV)を有する2-P光開始剤は、米国特許第6,297,913号(Marderら)の実施例56に記載されるのと同じ手順であるが、わずかに異なる出発物質を使用して作製された。

DPI-PF₆及びDPI-SbF₆はそれぞれ、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロオロホスフェート及びヘキサフルオロアンチモネートである。

CGI-7460は、CIBA Specialty Chemicals(現在はBASFの一部), Tarrytown, N.Y.から入手可能なテトラブチルアンモニウムn-ヘキシル-トリス(3-フルオロフェニル)ポレートである。

40

MCG-マラカイトグリーンカルピノール系塩酸塩。

【0086】

上記の比較例1に記載のようにフィルムを調製した。これらは、上述の個々の各フィルムの閾値条件を示すことができるレーザー出力レベルで各種のフィルムに対して2-Dの15線のセットを書き込むために同じ処置を受けた。

【0087】

結果を図4に示す。ボクセルサイズは、実施例1~3に関して逆走査速度に応じた最大値を示した。これらの試料は全て、アクリル樹脂組成物(PMMA原液)及びジスチリル

50

ベンゼン染料（構造Ⅳの染料）を含有する。対照的に、比較例1（ジスチリルベンゼン染料を含まない）及び比較例2（エポキシネガ型フォトレジストを有する）は、この結果を示さなかった。

【0088】

実施例1～4．2光子書込速度の閾値

4つのフィルムを調製し、寸法が $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の立方体を、Waverunnerレーザー/スキャナ制御ソフトウェア（Nutfield Technology）を使用して書き込んで、 $0.5\mu\text{m}$ 離間したスライスを書き込んだが、各スライスは、やはり $0.5\mu\text{m}$ 離間して書き込まれた斜線で埋められた。適切なレーザー出力レベル及び様々な速度が使用された。

【0089】

実施例2及び比較例1～2．ボクセル寸法の測定値

実施例2及び比較例1～wから4つのフィルムを調製し、寸法が $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の立方体を、Waverunnerレーザー/スキャナ制御ソフトウェア（Nutfield Technology, Hudson, NH）を使用して書き込んで、 $0.5\mu\text{m}$ 離間したスライスを書き込んだが、各スライスは、やはり $0.5\mu\text{m}$ 離間して書き込まれた斜線で埋められた。適切なレーザー出力レベル及び様々な速度が使用された。現像後の試料の表面粗さを非破壊的光学干渉法により測定し、表2に示す。

【0090】

【表2】

表2 フィルム試料の表面粗さ対走査速度

| フィルム試料の組成 | 表面粗さ走査速度 | | |
|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 実施例2、6mW(閾値 $>200\mu\text{m}/\text{s}$) | 75nm $28.3\mu\text{m}/\text{s}$ | 22nm $40\mu\text{m}/\text{s}$ | 32nm $160\mu\text{m}/\text{s}$ |
| 比較例1、7mW(閾値 $=100\mu\text{m}/\text{s}$) | 19nm $10\mu\text{m}/\text{s}$ | 40nm $28.3\mu\text{m}/\text{s}$ | 42nm $56.6\mu\text{m}/\text{s}$ |
| 比較例2、2.5mW(閾値 $=100\mu\text{m}/\text{s}$) | 7nm $10\mu\text{m}/\text{s}$ | 4nm $40\mu\text{m}/\text{s}$ | 12nm $160\mu\text{m}/\text{s}$ |

【0091】

実施例2は、より遅い速度でより高度な表面粗さを有し、これは、書込速度が遅くなる（照射量が増大する）につれてボクセルサイズが収縮することを示す。対照的に、比較例1及び2は、より遅い書込速度でこの高度な粗さを示さない。

【0092】

【表3】

表3 実施例4～6で使用される光増感剤

| 実施例 | 光増感剤 (構造番号) |
|-----|----------------|
| 4 | (II) |
| 5 | (III) |
| 6 | (V) |

【0093】

実施例4～6

フィルムは、2P-光開始剤（構造（Ⅳ））の代わりに以下の表3に列記される光増感剤を使用して、実施例1のように調製された。逆走査速度（照射量に比例）に応じたボクセル高さを実施例1のように求め、以下の図にプロットした。データは、実施例4～6の染料に関して示し、図5に表される。ボクセルサイズ対逆走査速度（照射量）のプロットには最大値があり、少なくとも湾曲の一部では、走査速度が低下する（照射量が増大する）とボクセルサイズが低減する。グラフ内の線は、動向を明確にするために示される。

【0094】

以下は、本発明の諸態様による改善された多光子撮像解像方法の例示的な実施形態であ

10

20

30

40

50

る。

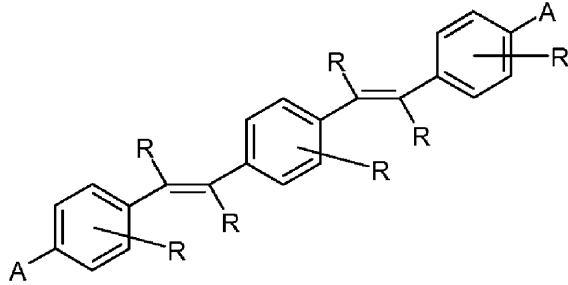
【0095】

実施形態1は、三次元マイクロ構造の形成方法であって、アクリレートモノマーを含むプレポリマーと、少なくとも1つのジスチリルベンゼン染料を含む多光子光開始剤系と、を含む光硬化性組成物を提供する工程と、光硬化性組成物の少なくとも1つのボクセルを、ある容量を有する三次元マイクロ構造の少なくとも1つの固体ボクセルを感光的に形成するのに効果的な条件下にてある照射量の電磁エネルギーに画像露光する工程と、を含み、固体ボクセルの容積が、照射量に反比例して変化する、方法である。

【0096】

実施形態2は、ジスチリルベンゼン染料が、式：

【化8】



10

20

を有し、

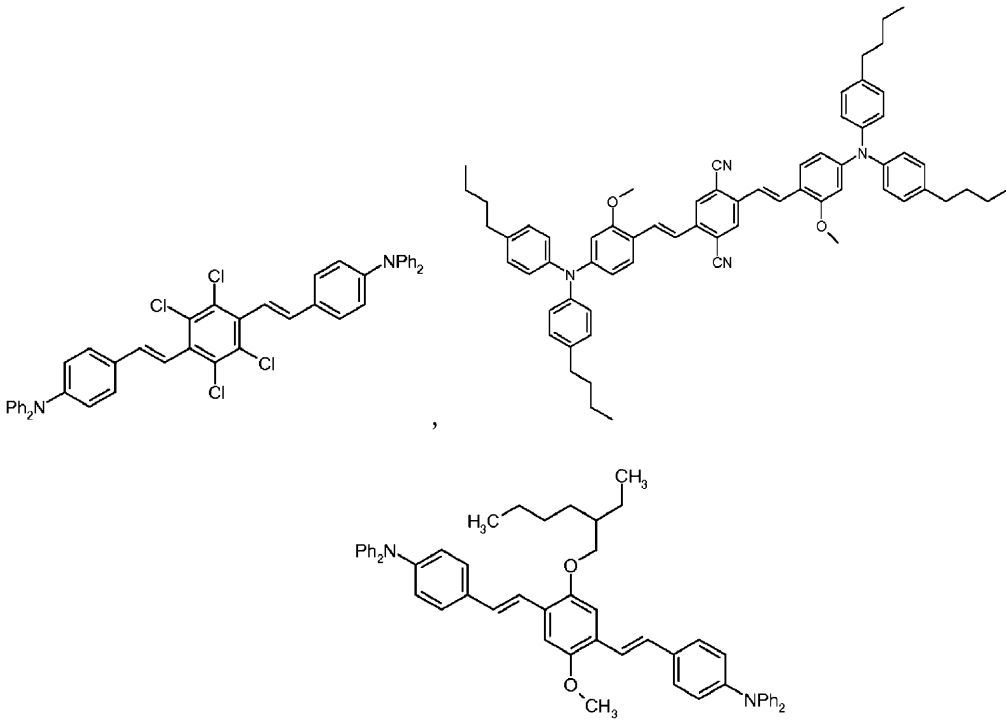
式中、各Rは独立して、H、クロロ、プロモ、フルオロ、シアノ、メチル、エチル、プロピル、ブチル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、又はシアノであり、各Aは独立して、H、Cl、Br、NR₃R₄、OR₅、アルキル、アルケニル、アリール、及びO(C=O)R₆であり、R₃~R₆は独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチル、モルホリノ、フタルイミド、及びフェニルであり、フェニル基は、存在する場合、各環位置にて独立して、H、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、フッ素、トリフルオロメタン、又はシアノで置換されている、実施形態1に記載の三次元マイクロ構造の形成方法である。

30

【0097】

実施形態3は、ジスチリルベンゼン染料が、

【化 9】



から選択される、実施形態 2 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法である。

【0098】

実施形態 4 は、多光子光開始剤系が、オニウム塩を更に含む、実施形態 1 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法である。

【0099】

実施形態 5 は、オニウム塩が、ジフェニルヨードニウム塩を含む、実施形態 4 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法である。

【0100】

実施形態 6 は、多光子光開始剤系が、電子供与体化合物を更に含む、実施形態 1 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法である。

30

【0101】

実施形態 7 は、電子供与体が、アルキルボレート塩を含む、実施形態 6 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法である。

【0102】

実施形態 8 は、少なくとも 1 つのボクセルの少なくとも一部が、ボクセルの他の部分よりも高い照射量の電磁エネルギーを受け、高い照射量の電磁エネルギーを受ける部分が、三次元ミクロ構造の少なくとも一部を感光的に形成しない、実施形態 1 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法である。

【0103】

40

実施形態 9 は、三次元ミクロ構造の感光的に形成された部分を少なくとも部分的に現像する工程を更に含む、実施形態 1 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法である。

【0104】

実施形態 10 は、プレポリマーが、接着促進剤を含む、実施形態 1 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法である。

【0105】

実施形態 11 は、接着促進剤が、アルコキシル化多官能性アクリレートモノマーを含む、実施形態 10 に記載の三次元ミクロ構造の形成方法である。

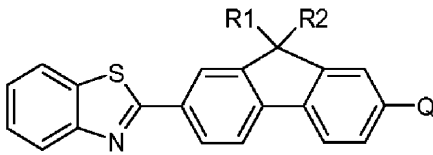
【0106】

実施形態 12 は、三次元ミクロ構造の形成方法であって、アクリレートモノマーを含む

50

プレポリマーと、式 $(T - Q)_n - N - Ph_m$ を有する少なくとも1つの発色団を含む多光子光開始剤系と、を含む光硬化性組成物を提供する工程であって、式中、Qは単結合又は1,4-フェニレンであり、Phはフェニル基であり、nは1~3であり、mは $(3 - n)$ の値を有し、 $(T - Q)$ は式：

【化10】



10

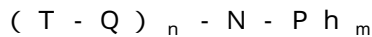
を有し、

式中、Qが単結合であるとき、nの値が2又は3であるという条件で、 R_1 及び R_2 が1~20個の炭素原子を有するアルキル基である、工程と、光硬化性組成物の少なくとも1つのボクセルを、ある容量を有する三次元ミクロ構造の少なくとも1つの固体ボクセルを感光的に形成するのに効果的な条件下にてある照射量の電磁エネルギーに画像露光する工程と、を含み、固体ボクセルの容積が、照射量に反比例して変化する、方法である。

【0107】

実施形態13は、多光子樹脂系であって、アクリレートモノマーを含むプレポリマーと、少なくとも1つのジスチリルベンゼン染料又は式

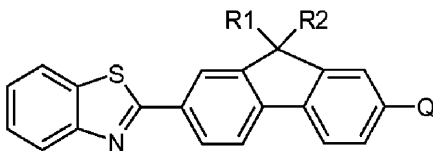
20



を有する少なくとも1つの発色団を含む多光子光開始剤系と、を含む光硬化性組成物とを含み、

式中、Qは単結合又は1,4-フェニレンであり、Phはフェニル基であり、nは1~3であり、mは $(3 - n)$ の値を有し、 $(T - Q)$ は式：

【化11】



30

を有し、

式中、Qが単結合であるとき、nの値が2又は3であるという条件で、 R_1 及び R_2 が1~20個の炭素原子を有するアルキル基であり、光硬化性組成物の少なくとも1つのボクセルを、ある容量を有する三次元ミクロ構造の少なくとも1つの固体ボクセルを感光的に形成するのに効果的な条件下にてある照射量の電磁エネルギーに画像露光し、固体ボクセルの容積が、照射量に反比例して変化する、多光子樹脂系である。

【0108】

実施形態14は、多光子光開始剤系が、オニウム塩を更に含む、実施形態13に記載の多光子樹脂系である。

40

【0109】

実施形態15は、オニウム塩が、ジフェニルヨードニウム塩を含む、実施形態13に記載の多光子樹脂系である。

【0110】

実施形態16は、多光子光開始剤系が、電子供与体化合物を更に含む、実施形態13に記載の多光子樹脂系である。

【0111】

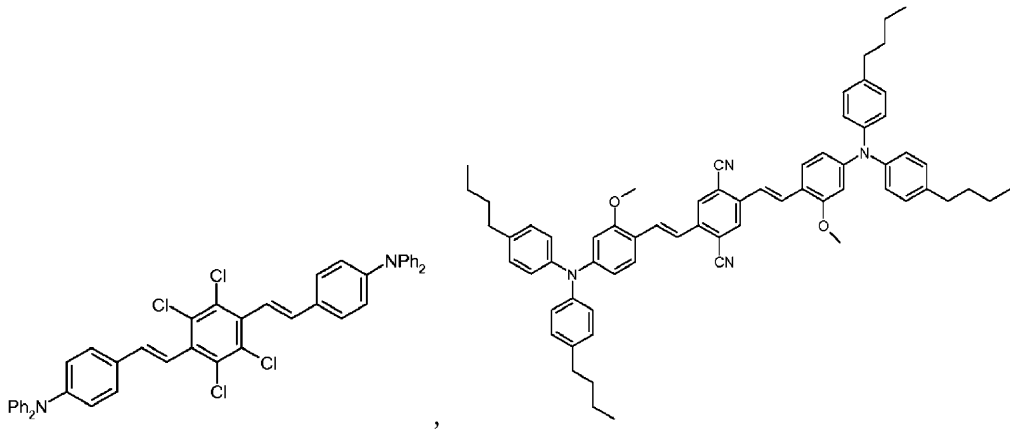
実施形態17は電子供与体が、アルキルボレート塩を含む、実施形態16に記載の多光子樹脂系である。

50

【 0 1 1 2 】

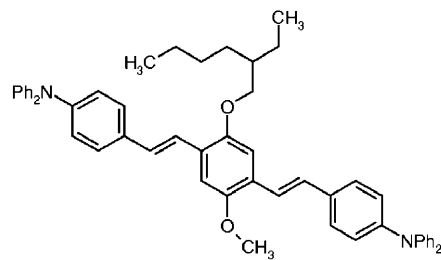
実施形態 1 8 は、ジスチリルベンゼン染料が、

【 化 1 2 】



10

, 及び



20

から選択される、実施形態 1 3 に記載の多光子樹脂系である。

【 0 1 1 3 】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく、本発明の様々な改変及び変更が当業者には明らかとなるであろう。本発明は、本明細書に記載される例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されるものではない点、また、こうした実施例及び実施形態はあくまで例示を目的として示されるにすぎないのであって、本発明の範囲は本明細書において以下に記載する「特許請求の範囲」によってのみ限定されるものである点は理解すべきである。本開示に引用される参照文献は全て、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

30

【 図 1 】

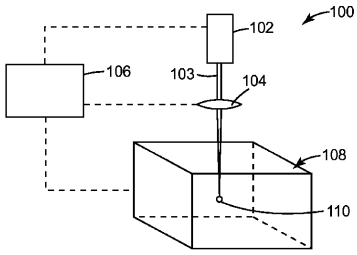


FIG. 1

【 図 2 】

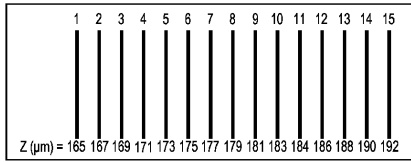


FIG. 2

【 図 3 】

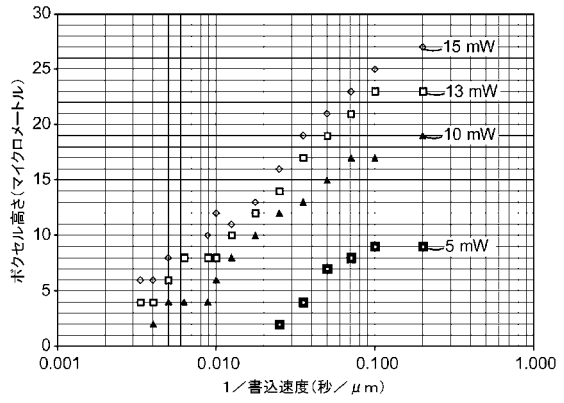


FIG. 3

【 図 4 】

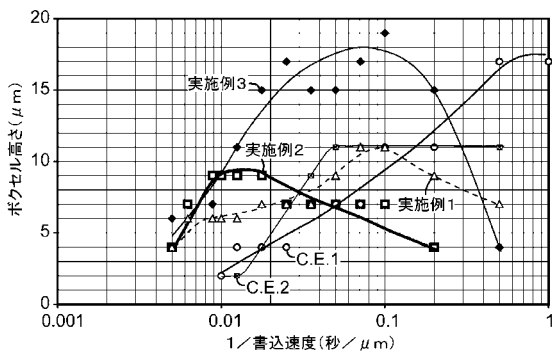


FIG. 4

【 図 5 】

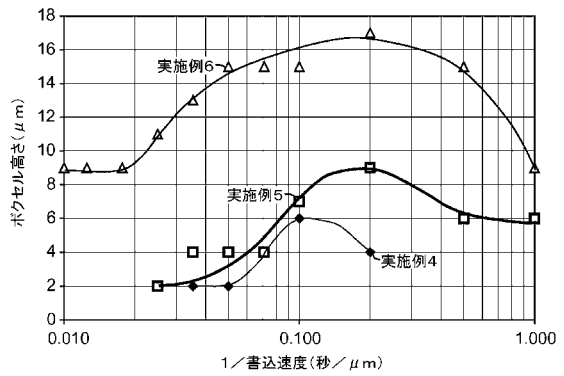


FIG. 5

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/US2012/033874 |
|---|

| | | |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
| INV. G03F7/038 | G03F7/20 | G03F7/00 |
| ADD. | | G03F7/029 |
| | | G03F7/031 |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) | | |
| G03F G11B | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| EPO-Internal, WPI Data, INSPEC | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | DATABASE INSPEC [Online] THE INSTITUTION OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB; 3 August 2003 (2003-08-03), LEATHERDALE C A ET AL: "Two-photon microfabrication using two-component photoinitiation systems: effect of photosensitizer and acceptor concentrations", XP002677965, Database accession no. 8294666 | 1-5, 9-11, 13-15, 18 |
| Y | abstract | 6-8, 16, 17 |
| | -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents : | | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 3 July 2012 | | 30/10/2012 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Paisdor, Bernd |

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2012/033874**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. Claims Nos.: **1-18(partially)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-11(completely); 13-18(partially)

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/033874

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| | -& NONLINEAR OPTICAL TRANSMISSION AND MULTIPHOTON PROCESSES IN ORGANICS 3-4 AUG. 2003 SAN DIEGO, CA, USA, vol. 5211, no. 1, 3 August 2003 (2003-08-03), - 4 August 2003 (2003-08-04), pages 112-123, XP002677966, Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. USA ISSN: 0277-786X, DOI: DOI:10.1117/12.508087 paragraphs [02.1], [03.1], [0005]; figure 2a | |
| X | US 2004/067451 A1 (DEVOE ROBERT J [US] ET AL) 8 April 2004 (2004-04-08) | 1,2,4,5, 9-11, 13-15 |
| Y | abstract; figure 1 paragraphs [0040], [0041], [0053], [0054], [0062], [0065], [0070], [0080], [0083], [0091], [0118], [0131], [0133] - [0138], [0140]; claims; table 2 | 3,6-8, 16-18 |
| X | US 2004/012872 A1 (FLEMING PATRICK R [US] ET AL) 22 January 2004 (2004-01-22) | 1,2,4,5, 9-11, 13-15 |
| Y | abstract paragraphs [0074], [0075], [0110], [0111], [0115], [0116], [0125], [0127], [0131], [0136] paragraph [0196] - paragraph [0199]; claims; table 1 | 3,6-8, 16-18 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/033874

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 2004067451 | A1 | 08-04-2004 | NONE |
| ----- | | | |
| US 2004012872 | A1 | 22-01-2004 | NONE |
| ----- | | | |

International Application No. PCT/ US2012/ 033874

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-11(completely); 13-18(partially)

Method of forming a three-dimensional microstructure and multi-photon resin system comprising at least one distyrylbenzene dye

2. claims: 12(completely); 13-18(partially)

Method and multi-photon resin system comprising a chromophore comprising benzothiazyl- and fluorenyl-moieties

International Application No. PCT/ US2012/ 033874

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: 1-18(partially)

Present claims 1 and 13 encompass photocurable resin compositions defined in the characterising portion of method and product claim only by their desired function, contrary to the requirements of clarity of Article 6 PCT, because the result-to-be-achieved type of definition does not allow the scope of the claim to be ascertained. The fact that any composition defined by the chemical entities (acrylate monomer, distyrylbenzene dye) of claims 1 and 13 could be screened for the desired function/property does not overcome this objection, as the skilled person would not have knowledge beforehand as to whether it would fall within the scope claimed, except for the compounds disclosed in the description, see compounds explicitly mentioned in claims 3 and 18, and supported by examples 1 to 5. Undue experimentation would be required to screen compounds randomly. This non-compliance with the substantive provisions is to such an extent, that the search was performed taking into consideration the non-compliance in determining the extent of the search for claims 1 to 11 and 13 to 18. The search of claims 1-11 (completely) and claims 13-18 (partially) was consequently restricted to compositions and methods in which a three-dimensional microstructure is formed using a photocurable composition comprising a prepolymer comprising an acrylate monomer, and a multi-photon photoinitiator system comprising at least one distyrylbenzene dye.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.2), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T, J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R, O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H, U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 デボエ , ロバート ジェイ .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427
 , スリーエム センター

Fターム(参考) 4J011 AA05 QA03 QA13 QA18 QA22 QA23 QA24 QA25 QA34 QB15

SA78 SA82 SA83 SA84 SA85 SA86 SA87 UA02 WA01