

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/029 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02826253.0

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1288498C

[22] 申请日 2002.12.9 [21] 申请号 02826253.0

[30] 优先权

[32] 2001.12.28 [33] US [31] 10/033,507

[86] 国际申请 PCT/US2002/039473 2002.12.9

[87] 国际公布 WO2003/058346 英 2003.7.17

[85] 进入国家阶段日期 2004.6.28

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 J·G·本特森 R·J·德沃

M·C·帕拉佐洛

审查员 刘立勇

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 2 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

多光子光敏化系统

[57] 摘要

一种可多光子活化的光反应性组合物，它包括：(a)至少一种能进行酸引发的或自由基引发的化学反应的反应性物质；(b)光化学有效量的多光子光敏剂，它包括至少一种多光子升频转换的无机磷光体；和(c)光化学有效量的能被所述多光子光敏剂光敏化的单光子引发剂系统。

1. 一种可多光子活化的光反应性组合物，它包括：

(a) 至少一种能进行酸引发的或自由基引发的化学反应的反应性物质；

(b) 光化学有效量的多光子光敏剂，它包括至少一种多光子升频转换的无机磷光体，所述多光子升频转换无机磷光体包括至少一种掺杂了至少一对稀土活化剂对的主体材料，所述主体材料选自金属氧硫化物、金属氧卤化物、金属氟化物、金属镓酸盐、金属硅酸盐、金属铝酸盐、金属磷酸盐、金属氧化物、金属钒酸盐，及其混合物；所述稀土活化剂对包括一个为镨的吸收体和一个选自铒、铥、铽、铕及其混合物的发射中心；和

(c) 光化学有效量的能被所述多光子光敏剂光敏化的单光子引发剂系统。

2. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于所述反应性物质是可固化的物质。

3. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于所述多光子升频转换无机磷光体能多光子吸收长波长的可见或近红外辐射，并能单光子发射紫外或可见辐射。

4. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于所述多光子升频转换无机磷光体是颗粒状的，平均粒径小于7微米。

5. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于所述多光子升频无机磷光体选自下式表示的化合物：

$\text{Na}(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Er}_z)\text{F}_4$ ， x 为 0.7-0.9， y 为 0.09-0.29， z 为 0.05-0.01；

$\text{Na}(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Ho}_z)\text{F}_4$ ， x 为 0.7-0.9， y 为 0.0995-0.2995， z 为 0.0005-0.001；

$\text{Na}(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Tm}_z)\text{F}_4$ ， x 为 0.7-0.9， y 为 0.0995-0.2995， z 为 0.0005-0.001；

$(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Er}_z)\text{O}_2\text{S}$ ： x 为 0.7-0.9， y 为 0.05-0.12， z 为 0.05-0.12；和

$(\text{Y}_{0.86}\text{Yb}_{0.08}\text{Er}_{0.06})_2\text{O}_3$ 。

6. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于所述单光子光引发剂系统包括光化学有效量的：

(1) 至少一种单光子光敏剂，其电子吸收带与多光子光敏剂的升频转换电子发射带重叠；

(2) 下列物料中的一种或两种：

(i) 至少一种与单光子光敏剂不同的电子给体化合物，它能向所述单光子光敏剂的电子激发态提供一个电子，

(ii) 至少一种光引发剂，它能接受来自单光子光敏剂电子激发态的电子而光

敏化，导致形成至少一种自由基和/或酸。

7. 如权利要求 1 所述的组合物，它包括：

(a) 至少一种能进行自由基引发的化学反应的可固化物质；

(b) 光化学有效量的多光子光敏剂，它包括至少一种用式 $(Y_xY_bEr_z)O_2S$ 表示的多光子升频转换无机磷光体，其中 x 为 0.7-0.9, y 为 0.05-0.12, z 为 0.05-0.12；

(c) 光化学有效量的 (1) 玫瑰红、(2) 至少一种烷基芳基硼酸盐和 (3) 至少一种碘鎓盐。

8. 一种多光子光敏化方法，该方法包括以下步骤：

(a) 制造可多光子活化的光反应性组合物，它包括：

(1) 至少一种能进行酸引发的或自由基引发的化学反应的反应性物质；

(2) 光化学有效量的多光子光敏剂，它包括至少一种多光子升频转换的无机磷光体，所述多光子升频转换无机磷光体包括至少一种掺杂了至少一对稀土活化剂对的主体材料，所述主体材料选自金属氧硫化物、金属氧卤化物、金属氟化物、金属镓酸盐、金属硅酸盐、金属铝酸盐、金属磷酸盐、金属氧化物、金属钒酸盐，及其混合物；所述稀土活化剂对包括一个为镱的吸收体和一个选自铒、钬、铥、铕及其混合物的发射中心；和

(3) 光化学有效量的能被所述多光子光敏剂光敏化的单光子引发剂系统；和

(b) 用足以导致依次或同时吸收至少两个光子的光线辐照该组合物，从而当所述组合物置于该光线中时，引发酸引发的或自由基引发的化学反应中的至少一种。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述吸收是依次吸收。

多光子光敏化系统

技术领域

本发明涉及一种可多光子活化的光反应性组合物，并涉及光子引发化学反应的多光子方法。

背景技术

Goppert-Mayer 于 1931 年预言了分子双光子吸收作用。在 1960 年发明了脉冲式红宝石激光器以后，实验观察双光子吸收成为现实。随后发现了双光子激发在生物学、光学数据储存和其它领域中的应用。

双光子引发的光过程和单光子引发的过程之间具有两个关键的差异。单光子吸收的量值与入射光的强度线性相关，而双光子吸收的量值与入射光强度的二次方相关。高次方吸收与相关的入射光强度高次幂相关。结果，有可能实现具有三维空间分辨率的多光子过程。同样，由于多光子过程涉及两个或多个光子同时吸收，因此，吸收性生色基团被许多光子所激发，这些光子的总能量约为所使用的多光子光敏剂电子激发态的能量。由于在可固化基质或材料中激发光不会被单光子吸收所削弱，因此通过使用一束聚焦在材料某深度的光线，与单光子激发可能达到的深度相比，多光子方法可选择性地激发更深层材料中的分子。这两种现象也适用于例如在组织或其它生物材料中进行激发。

将多光子吸收应用于光固化和显微制造领域已获得了重大的利益。例如，在多光子光刻法或立体光刻法中，多光子吸收与强度的非线性性增减提供了书写出尺寸小于所使用的光线的衍射极限的图形的能力，还提供了书写出三维图形的能力(这也是全息照相感兴趣的)。但是由于现有的可多光子活化的光反应性组合物的低光敏性，因此这种工作受到缓慢的书写速度和高的激光功率的限制。

发明的概述

因此，我们认识到需要可多光子活化的光反应性组合物，它具有改进的光敏化性，从而有可能达到更快的书写速度并能使用较低强度的光源。本发明提供这种可多光子活化的光反应性组合物。所述组合物包括：(a)至少一种能进行酸或自由基引发的化学反应的活性物质(较好是可固化的物质，更好是选自单体、低

聚物和活性聚合物的可固化物质)；(b)光化学有效量的多光子光敏剂，它包括至少一种多光子升频转换的无机磷光体；和(c)一种光化学有效量的能被多光子光敏剂光敏化的单光子光引发剂系统。

本发明组合物使用升频转换无机磷光体作为多光子光敏剂，从而呈现增强的多光子光敏性。所述磷光体吸收两个长波长可见或近红外(NIR)光子，跃迁至能再发射(升频发射)一个可见或紫外(UV)光光子的激发态，该再发射的光子通过形成反应引发物质(自由基、酸等)可被用于引发化学反应。与常用的作为多光子光敏剂的有机染料不同，磷光体可在选定的波长被激发，依次进行(而非同时进行)多光子吸收，由于吸收第一种光子产生的能量跃迁态具有长的寿命，因此可使用集约的非昂贵的激光二极管(而非昂贵的毫微微米或微微秒脉冲的激光器)进行活化。因此，本发明组合物能满足目前对组合物的要求，即能快速制作三维结构，并能使用低强度光源进行照射。

另一方面，本发明还提供一种光反应性组合物的多光子光敏化方法，该方法包括(a)制造上述可多光子活化的光反应性组合物；和(b)用足以导致依次或同时吸收至少两个光子的光线辐照该组合物，从而当组合物置于该光线中时，引发酸或自由基引发的化学反应中的至少一种。

详细描述

定义

在本专利申请中：

术语“多光子吸收”是指依次或同时吸收电磁辐射的两个或多个光子，形成反应性的电子激发态，这种激发态是同样能量的单光子吸收所不能达到的；

术语“同时”是指在 10^{-14} 秒或更短的时间内发生的两个事件；

术语“多光子升频转换”是指能发生多光子吸收，随后发射比所吸收光子的能量更高能量(更短波长)的单光子；

术语“电子激发态”是指能量高于基态的分子或离子的电子态，它可通过吸收电磁辐射而达到，其寿命高于 10^{-13} 秒。

术语“固化”是指进行聚合和/或交联；

术语“光学系统”是指一种用于控制光线的系统，这种系统包括至少一个选自折射光学元件(例如透镜)、反射光学元件(例如平面镜)和衍射光学元件(例如光栅)的元件。光学元件还可包括漫射体、波导和光学领域中已知的其它元件；

术语“三维光图案”是指一种光图像，其中光能分布在体积或多个平面中，

而非单个平面中；

术语“辐照系统”是指光学系统加光源；

足以“足量的光线”是指强度足以进行并且波长适宜进行多光子吸收的光线；

术语“光敏剂”是指一种通过吸收比活化光引发剂系统所需能量更低的能量，并与该光引发剂体系相互作用（从而使之成为“经敏化的”），由该光引发剂系统形成光引发物质，从而降低活化光引发剂系统所需能量的物质；

术语“光化学有效量”（的例如光引发剂系统的组分）是指足以使活性物质能在选定的辐照条件下至少部分发生反应（表现为例如密度、粘度、颜色、pH、折射率或其它物理或化学性能发生变化）的量。

活性物质

适用于本发明光反应性组合物的反应性物质包括可固化的和不可固化的物质。较好是可固化的物质，它包括例如可加成聚合的单体和低聚物和可加成交联的聚合物（例如可自由基聚合的或可交联的烯键不饱和物质，包括例如丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类，和某些乙烯基化合物，例如苯乙烯类），以及可阳离子聚合的单体和低聚物和可阳离子聚合的聚合物（这些物质最常见的是酸引发的，包括例如环氧树脂、乙烯基醚、氰酸酯等）等，及其混合物。

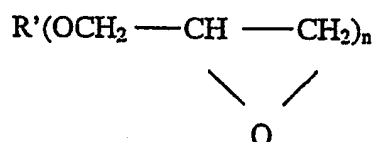
合适的烯键不饱和物质可例如参见 Palazzotto 等的美国专利 5,545,676（第一栏第 35 行至第 2 栏第 26 行），包括单丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类、二丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类、多丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类，例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸十八烷酯、丙烯酸烯丙酯、丙三醇二丙烯酸酯、丙三醇三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4-环己烷二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、二（1-（2-丙烯酰氧基）-对乙氧基苯基二甲基甲烷）、二（1-（3-丙烯酰氧基-2-羟基）-对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，分子量约为 200-500 的聚乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，丙烯酸化的单体的可共聚混合物（例如参见美国专利 4,642,126），以及丙烯酸化的低聚物（例如参见美国专利 4,642,126）；不饱和的酰胺，例如亚甲基二丙烯酰胺、亚甲基二甲基丙烯酰胺、1,6-亚己基二丙烯酰胺、

二亚乙基三胺三丙烯酸酰胺和甲基丙烯酸 β -甲基丙烯酸氨基乙酯；乙烯基化合物，例如苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基琥珀酸酯、二乙烯基己二酸酯和二乙烯基邻苯二甲酸酯，等等；以及它们的混合物。合适的反应性聚合物包括带侧接的(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物，例如每个聚合物链带1至约50和(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物。这种聚合物的例子包括芳香酸(甲基)丙烯酸半酯树脂，例如购自Sartomer的Sarbox™的树脂(例如Sarbox™ 400/401/402/404和405)。其它适用的可自由基固化的反应性聚合物包括具有炔主链和侧接的肽基团、连接有可自由基聚合的官能团的聚合物，例如参见美国专利5,235,015(Ali等)描述的聚合物。如有必要，可使用两种或多种单体、低聚物和/或活性聚合物的混合物。较好的烯键不饱和物质包括丙烯酸酯类、芳香酸(甲基)丙烯酸半酯树脂、和具有炔主链和侧接的肽基团、连接有可自由基聚合的官能团的聚合物。

合适的阳离子反应性物质例如参见Oxman等的美国专利5,998,495和6,025,406，并包括环氧树脂。这种物质(广义地称为环氧化物)包括单体环氧化合物和聚合类型的环氧化物，可以是脂族、脂环、芳香或杂环的。这些物质一般平均每个分子具有一个可聚合的环氧基团，较好至少具有约1.5个，更好至少具有约2个可聚合的环氧基团。所述聚合的环氧化物包括具有环氧端基的线型聚合物(例如聚氧烷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物)、和具有侧接的环氧基团的聚合物(例如甲基丙烯酸缩水甘油酯的聚合物或共聚物)。所述环氧化物可以是纯化合物或者是每个分子含有一个、两个或多个环氧基团的化合物的混合物。这些含环氧基团的材料其主链和取代基的性质可具有很大差异。例如，其主链可以是各种类型，并且主链上的取代基可以是对室温阳离子固化不会产生实质性影响的任何基团。适用的取代基的说明性例子包括卤素、酯基团、醚基团、磺酸酯基团、硅氧烷基团、硝基、磷酸酯基团等。含环氧的材料分子量可以从约58至约100,000或更高。

适用的含环氧基团的材料包括含环己烯氧化物基团的材料，例如环氧环己烷羧酸酯，如3,4-环氧环己烷甲酸3,4-环氧环己基甲酯、3,4-环氧-2-甲基环己烷甲酸3,4-环氧-2-甲基环己基甲酯、和二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯。这类适用的环氧化物更详细地描述在美国专利3,117,099。

其它适用的含环氧的材料包括下式的缩水甘油醚单体：



其中, R' 是烷基或芳基, n 是 1-6 的整数。其例子有多元酚与过量的氯代醇(例如表氯醇)反应得到的多元酚的缩水甘油醚(例如 2,2-二(2,3-环氧丙氧基苯酚)丙烷的二缩水甘油醚)。这种类型的环氧化物的其它例子可参见美国专利 3,018,262 和 环氧树脂手册, Lee 和 Neville, McGraw-Hill Book Co., New York(1967)。

也可使用多种市售的环氧树脂。具体地说,容易获得的环氧树脂包括环氧十八烷、表氯醇、环氧苯乙烯、环氧乙烯基环己烯、缩水甘油、甲基丙烯酸缩水甘油酯、双酚 A 二缩水甘油醚(例如以商品名 Epon™ 828、Epon™ 825、Epon™ 1004 和 Epon™ 1010 购自 Resolution Performance Products(旧名为 Shell Chemical Co.)以及以 DER™-331、DER™-332 和 DER™-334 购自 Dow Chemical Co. 的化合物)、二氧化乙烯基环己烯(例如购自 Union Carbide Corp. 的 ERL-4206)、3,4-环氧环己烯甲酸 3,4-环氧环己基甲酯(例如 ERL-4221 或 Cyracure™ UVR6110 或 UVR6150, 购自 Union Carbide Corp.)、3,4-环氧-6-甲基环己烯甲酸 3,4-环氧-6-甲基环己基甲酯(例如 ERL-4201, 购自 Union Carbide Corp.)、二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯(例如 ERL-4289, 购自 Union Carbide Corp.)、二(2,3-环氧环戊基)醚(例如 ERL-0400, 购自 Union Carbide Corp.)、由聚丙二醇改性的脂族环氧(例如 ERL-4050 和 ERL-4052, 购自 Union Carbide Corp.)、二氧化二戊烯(例如 ERL-4269, 购自 Union Carbide Corp.)、环氧化的聚丁二烯(例如, Oxiron™2001, 购自 FMC Corp.)、含环氧官能团的硅氧烷树脂, 阻燃环氧树脂(例如 DER™-580, 一种溴化的双酚型环氧树脂, 购自 Dow Chemical Co.)、酚醛清漆树脂的 1,4-丁二醇二缩水甘油醚(例如, DEN™-431 和 DEN™-438, 购自 Dow Chemical Co.)、间苯二酚二缩水甘油醚(例如, Kopoxite™, 购自 Koppers Company, Inc.)、二(3,4-环氧环己基)己二酸酯(例如, 例如 ERL-4299 或 UVR-6128, 购自 Union Carbide Corp.)、2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷间二噁烷(例如 ERL-4234, 购自 Union Carbide Corp.)、单氧化乙烯基环己烯 1,2-环氧十六烷(例如 UVR-6216, 购自 Union Carbide Corp.)、烷基缩水甘油醚, 例如烷基 C₈-C₁₀ 缩水甘油醚(例如 Heloxy™ Modifier 7, 购自 Resolution Performance Products)、烷基 C₁₂-C₁₄ 缩水甘油醚(例如 Heloxy™ Modifier 8, 购自 Resolution Performance Products)、丁基缩水甘油醚(例如 Heloxy™ Modifier 61, 购自 Resolution Performance Products)、甲基苯基缩水甘油醚(例如 Heloxy™ Modifier 62, 购自 Resolution Performance Products)、对叔丁基苯基缩水甘油醚(例如 Heloxy™ Modifier 65, 购自 Resolution Performance Products)、多官能缩水

甘油醚, 例如 1,4-丁二醇二缩水甘油醚(例如 Heloxy™ Modifier 67, 购自 Resolution Performance Products)、新戊二醇二缩水甘油醚(例如 Heloxy™ Modifier 68, 购自 Resolution Performance Products)、环己烷二甲醇二缩水甘油醚(例如 Heloxy™ Modifier 107, 购自 Resolution Performance Products)、三羟甲基乙烷三缩水甘油醚(例如 Heloxy™ Modifier 44, 购自 Resolution Performance Products)、三羟丙基乙烷三缩水甘油醚(例如 Heloxy™ Modifier 48, 购自 Resolution Performance Products)、脂族多元醇的多缩水甘油醚(例如 Heloxy™ Modifier 84, 购自 Resolution Performance Products)、多甘醇二环氧化物(例如 Heloxy™ Modifier 32, 购自 Resolution Performance Products)、双酚 F 环氧化物(例如 Epon™-1138 或 GY-281, 购自 Ciba-Geigy Corp.)和 9,9-二(4-(2,3-环氧丙氧基)苯基)芴酮(例如 Epon™ 1079, 购自 Resolution Performance Products)。

其它适用的环氧树脂包括缩水甘油的丙烯酸酯(例如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯)与一种或多种可共聚的乙烯基化合物的共聚物。这种共聚物的例子有 1:1 苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯、1:1 的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油酯、和 62.5:24:13.5 的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯。其它适用的环氧树脂是众所周知的并含有例如表氯醇、烷氧化物(例如环氧丙烷)、氧化苯乙烯、烯氧化物(例如氧化丁二烯)和缩水甘油酯(例如缩水甘油酸乙酯)这种环氧化物。

适用的环氧官能的聚合物包括环氧官能的硅氧烷, 例如可参见美国专利 4,279,717(Eckberg), 它可购自 General Electric Company。它们是聚二甲基硅氧烷, 其中的 1-20 摩尔 % 的硅原子被环氧烷基(较好如美国专利 5,753,346(Kessel)所述, 为环氧环己基乙基)所取代。

还可使用各种含环氧物质的混合物。这种混合物可包括两种或多种重均分子量分布(例如低分子量(低于 200)、中等分子量(约 200-10,000)和高分子量(高于约 10,000))的含环氧化合物。或者或另外, 所述环氧树脂可含有具有不同化学性质(例如脂族或芳族)或不同官能团(例如极性或非极性)的含环氧物质的混合物。如有必要, 还可掺入其它阳离子反应性的聚合物(例如乙烯基醚等)。

较好的环氧化物包括芳族缩水甘油基环氧化物(例如 Epon™ 树脂, 购自 Resolution Performance Products)和脂环环氧化物(例如 ERL-4221 和 ERL-4299, 购自 Union Carbide)。

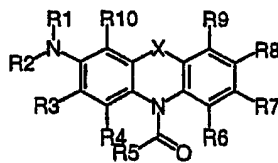
合适的阳离子反应性物质还包括乙烯基醚单体、低聚物和反应性聚合物(例

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、三甘醇二乙烯基醚(Rapi-Cure™ CVE-3, 购自 International Specialty Products, Wayne, NJ)、三羟甲基丙烷三乙烯基醚(TMPTVE, 购自 BASF Corp., Mount Olive, NJ)和购自 Allied Singal 的 Vectomer™ 二乙烯基醚树脂(例如, Vectomer™ 2020、Vectomer™ 4010、Vectomer™ 4020 以及购自其它厂商的这些聚合物的等同物)), 及其混合物。还可使用一种或多种乙烯基醚树脂和/或一种或多种环氧树脂(以任何比例)的掺混物。也可使用多羟基官能材料(例如美国专利 5,856,373(Kaisaki 等)与环氧官能和/或乙烯基醚官能材料的混合物。

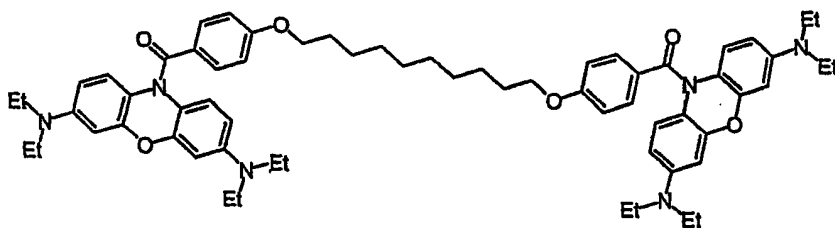
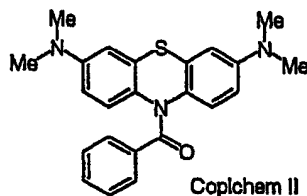
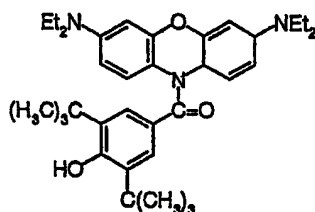
不可固化的物质包括例如经酸引发的或自由基引发的反应可提高其溶解度的反应性聚合物。这种活性聚合物包括, 例如带有酯基团(该酯基团可通过光产生的酸转化成水溶性酸基团)的水不溶性聚合物(例如聚(4-叔丁氧基羰氧基苯乙烯)。不可固化的物质还包括 R.D.Allen、G.M.Wallreiff、W.D.Hinsberg 和 L.L.Simpson 在“用于化学放大的光蚀刻剂用途的高性能丙烯酸聚合物”, J. Vac. Sci. Technol, B. 9, 3357(1991)中所述的化学放大的光蚀刻剂。所述化学放大的光蚀刻剂概念目前广泛用于微晶片(尤其带有 0.5 微米以下(或甚至 0.2 微米以下)特征的微晶片)的制造。在这种光蚀刻剂系统中, 可通过辐照(辐照导致阶式化学反应)产生催化剂物质(通常为氢离子)。当氢离子引发反应产生更多氢离子或其它酸性物质从而放大反应速度时, 发生这种阶式反应。酸催化的化学放大蚀刻剂系统的具体例子包括去保护(例如美国专利 4,491,628 所述的叔丁氧基羰氧基苯乙烯、四氢吡喃(THP)甲基丙烯酸酯基材料、美国专利 3,779,778 所述的 THP-酚醛材料、R.D.Allen 等在 Proc. SPIE 2438, 474(1995)中所述的甲基丙烯酸叔丁酯基材料等); 解聚(例如聚邻苯二甲醛基材料); 和重排(例如, 基于频哪醇重排的材料)。

适用的不可固化材料还包括无色染料, 这种染料在用多光子光引发剂系统产生的酸氧化前是无色的, 一旦发生氧化, 它们呈现可见的色彩。(氧化的染料通过吸收电磁光谱可见部分(约 400-700nm)的光线而显色)。适用于本发明的无色染料是那些在适中的氧化条件下具有反应性或可氧化, 但是其反应性不足以在普通的环境条件下发生氧化。对于图像化学家而言已知有许多类无色染料。

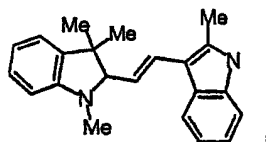
适合作为本发明反应性物质的无色染料包括丙烯酸化的无色吡嗪、吩噻嗪和吩噻嗪, 其中的一部分可用下面的结构式表示:



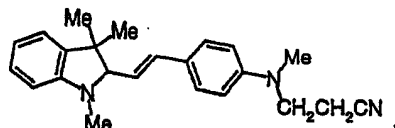
其中，X 选自 O、S 和 —N—R^{11} ，较好为 S； R^1 和 R^2 分别选自 H 和具有 1 至约 4 个碳原子的烷基； R^3 、 R^4 、 R^6 和 R^7 分别选自 H 和具有 1 至约 4 个碳原子的烷基，较好为甲基； R^5 选自具有 1 至约 16 个碳原子的烷基和最多约 16 个碳原子的芳基； R^8 选自 $\text{—N(R}^1)(\text{R}^2)$ 、H、具有 1 至约 4 个碳原子的烷基，其中 R^1 和 R^2 分别如上所限定； R^9 和 R^{10} 分别选自氢和具有 1 至约 4 个碳原子的烷基； R^{11} 选自具有 1 至约 4 个碳原子的烷基和最多具有约 11 个碳原子的芳基(较好是苯基)。下列化合物是这种无色染料的例子：



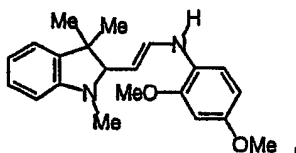
其它适用的无色染料包括，但不限于无色晶体紫色(4, 4', 4''-次甲基三(N, N-二甲基苯胺))、无色孔雀绿(对, 对'-亚苄基二(N, N-二甲基苯胺))、Leuco Atacryl Orange-LGM(色度指数碱性橙 21, 化合物 48035(一种 Fischer 碱性型化合物))，具有下列结构：



Leuco Atacryl Brilliant Red-4G(色度指数碱性红 14), 具有下列结构:



Leuco Atacryl Yellow-R (色度指数碱性黄 11. 化合物 48055), 具有下列结构:



无色乙基紫(4, 4', 4''-次甲基三(N,N-二乙基苯胺))、Leuco Victoria Blue-BGO(色度指数基本蓝 728a, 化合物 44040, 4, 4'-次甲基二(N,N-二甲基苯胺)-4-(N-乙基-1-萘胺)), 和 LeucoAtlantic Fuchsine Crude(4, 4', 4''-次甲基三苯胺)。

所述无色染料的用量至少占光敏层总重量的约 0.01% (较好至少占约 0.3 重量%、更好至少占 1 重量%、最好至少占约 2 重量%至 10 重量%或更多)。在光敏层中还可含有其它材料, 例如粘合剂、增塑剂、稳定剂、表面活性剂、抗静电剂、涂覆助剂、填料等。

如有必要, 可在光反应性组合物中适用不同类型的反应性物质的混合物。例如, 也可使用自由基反应性物质和阳离子反应性物质的混合物、可固化物质和不可固化物质的混合物等等。

多光子光敏剂

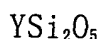
在本发明可多光子活化的光反应性组合物中适合作为多光子光敏剂的多光子升频转换无机磷光体包括那些含有至少一种掺杂了至少一对稀土活化剂对的主体材料的物质。所述活化剂对包括一对稀土离子, 该对离子中的一个(吸收体)能依次对长波长可见或近红外(约 500-1700nm)多光子进行吸收, 随后进行两次或多次连续的或非辐射的能量转移, 将另一个离子(发射体)激发至多重激发态, 该

离子随后发射能量(紫外或可见)高于所吸收光子能量的单光子(例如参见 Yoh Mita 在磷光体手册第 12 章第 1 节(Phosphor Research Society 编,CRC Press, 643-650 页, New York(1999))的描述)。所述吸收体或发射体可交替发生两个或多个长波长可见或近红外光子的同时吸收,随后发射高能单光子。因此,所述磷光体含有在陶瓷主体晶格中配位的光学匹配的稀土离子对。

合适的主体材料包括金属氧硫化物(例如氧硫化镧、氧硫化钇和氧硫化铈)、金属氧卤化物(例如氧氟化镱)、金属氟化物(例如氟化钠钇(NaYF₄)、氟化钇(GdF₃)、氟化钇钡(BaYF₅、BaY₂F₈)、氟化钇(YF₃)和氟化镧(LaF₃))、金属镓酸盐(例如镓酸钇)和金属硅酸盐(例如钇铝石榴石)等,及其混合物。也可使用有机受体材料(例如螯合的小分子或聚合物)。

合适的活化剂对包括镱/铒、镱/铽、镱/铕、镱/钬,等,及其混合物。也可使用适用于多光子升频转换的其它活化剂对。通过间受体材料与活化剂对相组合,可获得具有至少三种不同发射光谱(红色、绿色和蓝色可见光)的至少三种磷光体。如下表 1 所示,一般来说,吸收体是镱,则发射体可选自铒、钬、铽和铕。但是,也可使用其它吸收体和/或发射体。

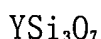
表 1: 适用的磷光体组合物			
受体材料	吸收体离子	发射体离子	颜色
氧硫化物 (O ₂ S)			
Y ₂ O ₂ S	镱	铒	绿色
Gd ₂ O ₂ S	镱	铒	红色
La ₂ O ₂ S	镱	钬	绿色
氧卤化物 (OX _y)			
YOF	镱	铕	蓝色
Y ₃ OCl ₇	镱	铽	绿色
氟化物 (F _x)			
YF ₃	镱	铒	红色
GdF ₃	镱	铒	绿色
LaF ₃	镱	钬	绿色
NaYF ₃	镱	铕	蓝色
BaYF ₅	镱	铕	蓝色
BaY ₂ F ₈	镱	铽	绿色
石榴石 (Ga _x O _y)			
YGaO ₃	镱	铒	红色
Y ₃ Ga ₅ O ₁₂	镱	铒	绿色

硅酸盐(Si_xO_y)

镱

铽

绿色



镱

铽

蓝色

除了表 1 所示的磷光体及其变体以外, 金属铝酸盐、金属磷酸盐、金属氧化物和金属钒酸盐可以是合适的磷光体主体材料。一般来说, 当使用硅酸盐作为主体材料时, 转化效率相对较低。也可使用杂合升频转换磷光体(例如组合使用一种或多种主体材料和/或一种或多种吸收体离子和/或一种或多种发射体离子)。

吸收体与发射体的摩尔比通常至少约 1:1、较好至少约 3: 1 至 5: 1, 更好至少约 8: 1 至 10: 1, 最好至少约 11: 1 至 20: 1, 通常小于约 250: 1, 较好小于约 100: 1, 更好小于约 50: 1 至 25: 1, 尽管根据所需的特性(例如化学性能、制造效率、吸收截面、激发和发射波长、量子效率或者其它因素)可选用各种不同的比例。所述比例的选择通常还取决于具体选用的活化剂对, 并可根据所需的特性由参考数据算得。

吸收体(例如钇)与发射体(例如铒、铽或铽)的最适宜比例可根据具体的活化剂对进行变化。例如 Yb:Er 对的吸收体:发射体的比例通常约 20: 1-100: 1, 而 Yb:Tm 和 Yb:Ho 对的吸收体:发射体的比例通常约 500: 1-2000: 1。这些不同的比例归因于晶体中 Er、Tm 或 Ho 相对于 Y 能级的不同的匹配能级。对于大多数用途, 升频转换磷光体可容易地包括约 10-30%Yb 以及约 1-2%Er、约 0.1-0.05% Ho 或者约 0.1-0.05%Tm, 尽管也可使用其它配方。

适用的无机磷光体包括那些能多光子吸收长波长可见或近红外辐射的磷光体。这些磷光体通常具有位于可见或紫外区的单光子发射极大峰。例如, 根据磷光体主体的不同, 镱-铒对在可见光谱的红色或绿色部分具有发射极大; 镱-铽对的最大发射在绿色区; 镱-铽对的最大发射一般在蓝色区; 镱-铽对的最大发射一般在绿色区。例如 $\text{Y}_{0.80}\text{Yb}_{0.19}\text{Er}_{0.01}\text{F}_2$ 的最大发射在光谱的绿色区。

因此, 各种配方的升频转换无机磷光体适用于本发明组合物。这种磷光体包括, 例如:

$\text{Na}(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Er}_z)\text{F}_4$: x 为 0.7-0.9, y 为 0.09-0.29, z 为 0.05-0.01;

$\text{Na}(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Ho}_z)\text{F}_4$: x 为 0.7-0.9, y 为 0.0995-0.2995, z 为 0.0005-0.001;

$\text{Na}(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Tm}_z)\text{F}_4$: x 为 0.7-0.9, y 为 0.0995-0.2995, z 为 0.0005-0.001;

$(\text{Y}_x\text{Yb}_y\text{Er}_z)\text{O}_2\text{S}$: x 为 0.7-0.9, y 为 0.05-0.12, z 为 0.05-0.12。

$(\text{Y}_{0.86}\text{Yb}_{0.08}\text{Er}_{0.06})_2\text{O}_3$ 是相对有效的升频转换磷光体。

升频转换磷光体一般可以多晶颗粒的形式使用。适用的颗粒的平均粒径小于约 7 微米，平均粒径较好小于约 3 微米，平均粒径更好小于约 1 微米，平均粒径最好约为 0.1-0.3 微米或更小。颗粒的粒径最好尽可能小，同时保持足够的量子转化效率使之光化学有效。但是，对于具体的用途，可根据本领域普通技术人员的判断力选用颗粒的尺寸。某些用途要求高灵敏的磷光体，它无需是小粒径颗粒，但是必须具有高转化效率和/或吸收截面，而其它用途会需要很小的可容易地分散在反应性物质中的磷光体颗粒，但是它无需具有高转化效率。

因此，磷光体颗粒的最佳尺寸取决于用途，本领域的普通技术人员可根据量子转化效率数据进行挑选。这些数据可由便利的途径(例如手册和出版物)获得，或者通过将测得的量子转化效率与粒径作图形成标准曲线而获得。例如，据报道平均粒径 300nm 的(Y-Yb-Er) O_2S 颗粒的双光子磷光截面为 $1 \times 10^{-42} \text{cm}^4 \text{s}/\text{光子}$ (参见，例如 Zarling 等在专利国际申请 WO 94/07142 中报道的数据，其报道了在 $20 \text{W}/\text{cm}^2$ 强度在 975nm 激发时的磷光截面为 $1 \times 10^{-16} \text{cm}^2$)。另外，颗粒的磷光强度与颗粒直径的三次幂相关(参见，例如 WO 94/07142 的图 16)这意味着与颗粒中吸收体离子数的一次方相关。这些相关因子可用于在具体应用中选择合适的粒径。

由于磷光体中升频转换是一个多光子过程，因此至少在磷光体得到饱和前升频转换的量子效率与激发强度呈幂定律关系。有证据表明在磷光体中双光子和三光子过程之间存在竞争。根据经验，在固体状态中，发射强度 I_{em} 与激发强度 I_{ex} 的三次方相关(即 $I_{em} \propto I_{ex}^3$)。这可以在激发功率低至 $0.1 \text{W}/\text{cm}^2$ 连续波激发时获得。在溶液中，可观察到二次方关系($I_{em} \propto I_{ex}^2$)，起始功率靠近 $1 \text{W}/\text{cm}^2$ 连续波激发。

在 950nm 激发后镱(Yb)-铒(Er)掺杂的氧硫化钇发出绿色磷光。这些是非线性磷光体，此时在该磷光体中镱对于两个 950nm 的光子起“天线”(吸收体)作用，并将其能量转移给起发射体(活化体)作用的铒。该磷光体的双光子磷光截面取决于粒径和活化剂对离子的掺杂量。例如，Yb 和 Er 的掺杂量一般均可在约 1-10%，较好约 2-5% 的范围内。典型的 Yb:Er 磷光体包括约 10-30% Yb 和约 1-2% Er。吸收和发射之间的非线性关系表明当使用很小的磷光体颗粒(即平均粒径小于约 0.3 微米)时，为获得满意的发射需要在激发波长的强烈的照明。另外，为制造很小的磷光体颗粒，通常需要提高活化剂对的掺杂量，以便使量子转化效率最高。

无机磷光体的制造方法已在文献中公开。这种方法包括，但不限于，Yocom 等在 Metallurgical Transactions 2 763(1971)、Kano 等在 J. Electrochem. Soc., 119 1561(1972)、Wittke 等在 J. Appl. Physics 43 595(1972)、Van Uitert

等在 Mat. Res. Bull 4 381(1969)、Jouart JP 和 Mary G 在 J. Luminescence 46 39(1990)、McPherson GL 和 Meyerson SL 在 Chem. Phys., Lett 179(4月)325(1991)、Oomen 等在 J. Luminescence 46 353(1990)、NIH 和 Rand SC 在 Optics Lett. 16(9月)1424(1991)、McFarlane RA 在 Optics Lett. 16(9月)1397(1991)、Koch 等在 Appl. Phys. Lett 56 1083(1990)、Silversmith 等 z Appl. Phys. Lett. 51 1977(1987)、Lenth W 和 McFarlane RM 在 J. Luminescence 45 346(1990)、Hirao 等在 J. Noncrystalline Solids 135 90(1991)和 McFarlane 等在 Appl. Phys. Lett. 52 1300(1988)所述的方法。

可用常规的研磨方法将形成的磷光体颗粒研磨至所需的平均粒径和粒径分布,所述研磨方法包括,例如在常规的桶式研磨机中用氧化锆和/或氧化铝球研磨最长约 48 小时或更长。可通过沉淀(一般经过长的时间,即一天或更长)并在适当的沉淀时间后取出所需粒径范围的部分而制得具有特定粒径范围的部分。沉淀方法可使用例如 Horiba 颗粒分析仪监控。

为了促进在光反应性组合物中的分散,可在研磨过程中或者研磨完成后用一种或多种表明活性的相容剂(例如硫醇)涂覆或处理所述磷光体颗粒。例如,颗粒可涂覆巯基官能的有机化合物。也可采用其它相容剂。例如,可使用有机硅烷(例如,烷基氯硅烷、三烷氧基芳基硅烷或三烷氧基烷基硅烷)或者用能通过化学键(共价键或离子键)或者强物理键附着在颗粒表面上并且与所选用的反应性物质化学相容的其它化合物(例如有机钛酸盐)处理该颗粒。一般较好使用有机硅烷进行处理。当使用含芳环的环氧树脂作为反应性物质时,同样含有至少一个芳环的表面处理剂一般与该树脂相容,从而是较好的。

特别适用的磷光体具有化学式 $(Y_{0.86}Yb_{0.08}Er_{0.06})O_2S$ 。这种及其相似的磷光体一般是如下制得的:在镱(3+)和铒(3+)掺杂剂(例如碳酸氢盐(hydroxycarbonate))的存在下沉淀碳酸氢钇,接着在 840°C 在 H_2S/H_2O 蒸气中将其转化成氧硫化物,再在氩气中在 1500°C 烧结,制得活性物质。 Yb^{3+} 吸收体离子呈现窄且强的以 980nm 为中心的原子吸收带。 $Yb-Er$ 对的能量学使得 Yb^{3+} 的激发态可将其能量转移至 Er^{3+} 离子的第一亚稳态,再吸收第二个光子,随后将该能量再转移至 Er^{3+} ,形成更高的 Er^{3+} 能量激发态,它主要发射发射峰位于 549nm 和 555nm 的绿色发射(由 $^4S_{3/2}$ 跃迁至 $^4I_{15/2}$)和位于 660nm 的红色谱带(由 $^4F_{9/2}$ 跃迁至 $^4I_{15/2}$)在不同主体材料中光谱强度各不相同。氧化物主体偏好红色发射,氧硫化物和氟化物主体材料偏好绿色和红色混合发射。对于相同的吸收体可采用不同的发射体以提供不同发射颜色的组合。 $Yb-Ho$ 对主要发射绿色,并带有稍许红色发射。 $Yb-Tm$

对发射在 480nm 的蓝色光。

单光子光引发剂系统

单光子光引发剂系统可以是单组分的、双组分的或者三组分的系统。单组分系统包括光化学有效量的至少一种单光子光引发剂，其电子吸收带与多光子光敏剂的升频转换电子发射带重叠(也就是说，这是一种化合物，它能吸收多光子光敏剂发射的光线并产生引发反应的物质)。这种化合物的例子包括自由基光引发剂(置于电磁光谱的紫外或可见波长的辐照中时会产生一种自由基源)或阳离子光引发剂(置于电磁光谱的紫外或可见波长的辐照中会产生一种酸，包括质子酸或路易斯酸)。

适用的自由基光引发剂包括乙酰苯、二苯甲酮、乙醛酸芳酯、氧化酰基磷、苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、噻吨酮、氯烷基三嗪、联咪唑、三酰基咪唑、吡喃鎓化合物、硫鎓和碘鎓盐、巯基化合物、醌、偶氮化合物、有机过氧化物及其混合物、这种光引发剂的例子可参见例如美国专利 4,735,632(第 3 栏第 26-47 行)和 6,054,007(第 16 栏第 58 行至第 17 栏第 7 行)。

适用的阳离子光引发剂包括具有鎓阳离子的茂金属盐和金属或准金属的含卤配合物阴离子。其它适用的阳离子光引发剂包括具有有机金属配合物阳离子和金属或准金属含卤配合物阴离子的碘鎓盐和硫鎓盐以及茂金属盐(参见美国专利 4,751,138,例如第 6 栏第 65 行至第 9 栏第 45 行，以及 5,238,744 的第 10 栏第 12 行至第 11 栏第 3 行)。也可使用光引发剂的混合物。

这种自由基光引发剂和阳离子光引发剂及其制备方法是本领域已知的，它们中的许多种可从市场上购得。

另外，适用的双组分和三组分单光子光引发剂系统包括光化学有效量的(1)至少一种单光子光敏剂，其电子吸收带与多光子光敏剂的升频转换电子发射带重叠；(2)下列物料中的一种或两种：(i)至少一种与该单光子光敏剂不同的电子给体化合物，它能向单光子光敏剂的电子激发态提供一个电子，(较好的是，这是一种电子给体化合物，其氧化电位高于零，但是小于或等于对二甲氧基苯的氧化电位)；(ii)至少一种光引发剂，它能够通过接受来自单光子光敏剂电子激发态的电子而被敏化，形成至少一种自由基和/或酸(较好的是，这是一种光引发剂，选自碘鎓盐、硫鎓盐、重氮盐、连氮鎓(azinium)盐、氯甲基化的三嗪和三芳基咪唑二聚物)。

(1) 单光子光敏剂

适用于本发明光反应性组合物的单光子光引发剂系统中的单光子光敏剂是那些具有至少一个与多光子光敏剂的至少一个升频转换电子发射带重叠的电子吸收带的化合物。因此，单光子光敏剂的选择将取决于具体使用的多光子光敏剂。但是，该单光子光敏剂较好能吸收波长在约 300-800nm(较好约 400-700nm, 更好约 400-600nm) 范围内的光线，因为较好的多光子光敏剂一般发射该波长范围内的光线。

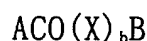
较好的是，单光子光敏剂基本不具有会对所述反应性物质的反应性产生实质性影响的官能团，并且该单光子光敏剂可溶解在所述反应性物质中（当所述反应性物质是液体时）或者与所述反应性物质以及包含在所述组合物中的粘合剂（如下所述）相容。更好的是，根据美国专利 3,729,313 所述的试验方法，在与该单光子光敏剂的单光子吸收光谱重叠的波长范围内（单光子吸收条件）进行连续辐照时，所述单光子光敏剂还能使 2-甲基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪敏化。使用目前获得的材料，该试验可如下进行：

制得具有如下组成的标准试验溶液：5.0 份 5%（重量比体积）分子量为 45,000-55,000、羟基含量为 9.0-13.0% 的聚乙烯基缩丁醛 (Butvar™ B76, Monsanto) 的甲醇溶液；0.3 份三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯；和 0.03 份 2-甲基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪（参见 Bull. Cje,. Soc. Japan 42 2924-2930(1969)）。向该溶液中加入 0.01 份欲试验的化合物作为光敏剂。随后使用 0.05mm 刮刀孔的刮刀将得到的溶液刮刀涂覆在 0.05mm 透明聚酯薄膜上，将涂层空气干燥约 30 分钟。在该干燥的但是仍然是柔软并且发粘的涂层成小心地覆盖一层 0.05mm 的透明聚酯覆盖膜，使夹杂的空气最少。接着将形成的夹层结构物在 161,000Lux 的入射光（来自钨光源 (FCH™ 650W 石英-碘灯, General Electric)，它给出可见和紫外范围内的光线）下放置 3 分钟。光辐照可透过模板进行，以便在该结构物中形成辐照和未辐照区。辐照后除去覆盖膜，用细分的着色粉末（例如常用于复印的彩色上色剂粉末）处理涂层。如果该受试验的化合物是光敏剂，则 2-甲基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪经光照产生的自由基会导致受照射区中的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯单体发生聚合。由于聚合区基本不发粘，因此，着色粉末会选择性地粘附在发粘的涂层未受照射区，形成与模板对应的可见图像。

较好的是，还可部分根据储存稳定性的考虑选择单光子光敏剂。因此，选择具体的光敏剂在某种程度上取决于所用的具体的反应性物质（并取决于选用的电子给体化合物和/或光引发剂）。

据信合适的单光子光敏剂包括下列种类的化合物：酮、香豆素染料(例如酮香豆素)、氧杂蒽染料、吡啶染料、噻唑染料、噻嗪染料、噁嗪染料、吡嗪染料、氨基酮染料、卟啉、多环芳香烃、对位取代的氨基苯乙烯基酮化合物、氨基三芳基甲烷、部花青、squarylium 染料、和吡啶鎓染料。氧杂蒽染料、酮(例如单酮和 α -二酮)、酮香豆素、氨基芳基酮和对位取代的氨基苯乙烯基酮化合物是较好的单光子光敏剂。也可使用光敏剂混合物。对于需要高灵敏度的用途，较好使用含久洛尼定基团部分的单光子光敏剂。

一类较好的酮光敏剂包括下式化合物：



其中，X 是 CO 或 CR^1R^2 ， R^1 和 R^2 可相同或不同，可以是氢、烷基、烷芳基、或者芳烷基；b 为 0；A、B 可相同或不同，可以是取代的(具有一个或多个非干扰性取代基)或未取代的芳基、烷基、烷芳基或芳烷基。或者 A 和 B 一起形成一个环结构，该环结构可以是取代或未取代的脂环、芳环、杂芳环或稠芳环。

上式合适的酮包括单酮($b=0$)，例如 2, 2-、4, 4-或 2, 4-二羟基二苯甲酮、二-2-吡啶基酮、二-2-呋喃基酮、二-2-噻吩基酮、二苯乙醇酮、茚酮、苯基苯乙烯酮、米希勒酮、2-氟-9-茚酮、2-氯噻吨酮、苯乙酮、二苯甲酮、1-或 2-萘乙酮、9-乙酰基蒽、2-、3-或 9-乙酰基菲、4-乙酰基联苯、苯基乙基酮、苯基正丙基酮、苯基丁基酮、2-、3-或 4-乙酰基吡啶、3-乙酰基香豆素等。合适的二酮包括芳烷基二酮，例如蒽醌、菲醌、邻、间和对二乙酰基苯、1, 3-、1, 4-、1, 5-、1, 6-、1, 7-和 1, 8-二乙酰基萘、1, 5-、1, 8-和 9, 10-二乙酰基蒽等。合适的 α -二酮($b=1$ 和 $x=CO$)包括 2, 3-丁二酮、2, 3-戊二酮、2, 3-己二酮、3, 4-己二酮、2, 3-庚二酮、3, 4-庚二酮、2, 3-辛二酮、4, 5-辛二酮、苯偶酰、2, 2'-、3, 3'-和 4, 4'-二羟基苯偶酰、联呋喃甲酰、二-3, 3'-吡啶乙烷二酮、2, 3-萘烷二酮(樟脑醌)、联乙酰、1, 2-环己二酮、1, 2-萘醌、蒽醌等。

较好的酮香豆素和对位取代的氨基苯乙烯基酮化合物包括 3-(对二甲基氨基肉桂酰)-7-二甲基氨基香豆素、3-(对二甲基氨基肉桂酰)-7-二甲基氨基香豆素、3-(对二乙基氨基肉桂酰)-7-二甲基氨基香豆素、3-(对二乙基氨基肉桂酰)-7-二甲基氨基香豆素、9'-久洛尼定-4-吡啶基苯乙酮、9'-久洛尼定-4-吡啶基苯乙酮、9-(4-二乙基氨基肉桂酰)-1, 2, 4, 5-四氢-3H、6H、10H[1]苯并吡喃并[6, 7, 8, i, j] 喹啉-10-酮、9-(4-二乙基氨基肉桂酰)-1, 2, 4, 5-四氢-3H、6H、10H[1]苯并吡喃[6, 7, 8-, j] 喹啉-10-酮、9-(4-二氰基乙基氨基肉桂酰)-1, 2, 4, 5-四氢-3H、6H、10H[1]苯并吡喃并[6, 7, 8-i, j] 喹啉-10-酮、9-(4-二

氰基乙基氨基肉桂酰)-1,2,4,5-四氢-3H,6H,10H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-i,j]喹啉-10-酮、2,3-二(9'-久洛尼定)环戊酮、2,3-二(9'-久洛尼定)环戊酮、9-乙氧基羰基-1,2,4,5-四氢-3H,6H,10H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-i,j]喹啉-10-酮、9-乙氧基羰基-1,2,4,5-四氢-3H,6H,10H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-i,j]喹啉-10-酮、2-(4'-二乙基氨基亚苄基)-1-(2,3-二氢-1-茚酮)、2-(4'-二乙基氨基亚苄基)-1-(2,3-二氢-1-茚酮)、9-乙酰基-1,2,4,5-四氢-3H,6H,10H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-i,j]喹啉-10-酮、9-乙酰基-1,2,4,5-四氢-3H,6H,10H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-i,j]喹啉-10-酮、5,10-二乙氧基-12,16,17-三氯蒽烯紫和 5,10-二乙氧基-12,16,17-三氯蒽烯紫等。

特别好的单光子光敏剂有玫瑰红(即 4,5,6,7-四氯-2',4',5',7'-四碘荧光素二钠盐(CAS 632-69-9))、樟脑醌、乙二醛、联乙酰、3,3,6,6-四甲基环己烷二酮、3,3,7,7-四甲基-1,2-环庚烷二酮、3,3,8,8-四甲基-1,2-环辛烷二酮、3,3,18,18-四甲基-1,2-环十八烷二酮、二新戊酰、苯偶酰、联呋喃甲酰、羟基苯偶酰、2,3-丁二酮、2,3-戊二酮、2,3-己二酮、3,4-己二酮、2,3-庚二酮、3,4-庚二酮、2,3-辛二酮、4,5-辛二酮和 1,2-环己烷二酮。其中,玫瑰红是最好的。

(2) 电子给体化合物

适用于本发明光反应性组合物单光子光引发剂系统的电子给体化合物是能将一个电子给予单光子光敏剂电子激发态的化合物(非单光子光敏剂本身)。可任选使用这种化合物以提高光引发剂体系的单光子光敏性,从而减少光反应性组合物进行光化反应所需的辐照。电子给体化合物的氧化电位较好大于零并小于或等于对二甲氧基苯的氧化电位。较好的是,相对标准饱和甘汞电极(S.C.E)其氧化电位约 0.3-1V。

电子给体化合物还较好可溶解于反应性物质中,并且部分出于储存稳定性的考虑进行挑选(如上所述)。合适的电子给体一般能在经所需波长光线辐照后提高光反应性组合物的固化速度或图像密度。

当与阳离子反应性物质一起使用时,本领域的普通技术人员可以理解电子给体化合物(如果具有足够的碱度)会不利地影响阳离子反应(参见,例如蒙 6,025,406(Oxman 等)在第 7 栏第 62 行至第 8 栏第 49 行的描述)。

一般来说,适合与具体的单光子光敏剂和光引发剂一起使用的电子给体化合物的挑选可通过比较这三种组分的氧化-还原电位来进行(例如,如美国专利 4,859,572(Farid 等)所述)。这种电位可通过实验测定(例如,用 R. J. Cox

Photographic Sensitivity 第 15 章, Academic Press(1973)所述的方法)或者可从文献(例如 N.L. Weinburg, Ed., Technique of Electroorganic Synthesis Part II Techniques of Chemistry Vol. V (1975) 和 C.K.Mann 和 K.K.Barnes Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems (1970))上查得。该电位反映相对能量关系并可用于下列方法指导挑选电子给体化合物:

在单光子光敏剂处于电子激发态时, 在单光子光敏剂最高占据分子轨道(HOMO)中的电子被提至更高能级(即单光子光敏剂的最低未占据分子轨道(LUMO)), 并且在其起先占据的分子轨道中留下一个空穴。光引发剂可接纳来自该高能轨道的电子, 电子给体化合物可给出一个电子来填充原始占据轨道中的空穴, 只要满足一定的相对能量关系即可。

如果光引发剂的还原电位高于(少负或更正于)单光子光敏剂的还原电位, 则单光子光敏剂的高能量轨道中的电子容易由单光子光敏剂转移至光引发剂的最低未占据分子轨道(LUMO), 因为这是一个放热过程。即便该过程是稍许吸热的(也就是说, 如果单光子光敏剂的还原电位比光引发剂的还原电位最多低 0.1V), 则环境热活化也可容易地克服如此微小的障碍。

同样, 如果电子给体化合物的氧化电位低于(少正或更负于)单光子光敏剂的氧化电位, 则电子由电子给体化合物的 HOMO 迁移至单光子光敏剂的轨道空穴中是由高电位迁移至低电位, 这也是一个放热过程。即便该方法是稍许吸热的(即, 即便单光子光敏剂的氧化电位比电子给体化合物的氧化电位最多高 0.1V), 则环境热活化也可容易地克服如此小的障碍。

在各种情况下均会发生稍许吸热的反应(此时单光子光敏剂的还原电位比光引发剂的还原电位最多低 0.1V, 或者单光子光敏剂的氧化电位比电子给体化合物的氧化电位最多高 0.1V), 而与光引发剂或电子给体化合物是否先与处于激发态的单光子光敏剂反应无关。当光引发剂或电子给体化合物与处于激发态的单光子光敏剂反应时, 该反应较好是放热的或者仅稍许吸热。当光引发剂或电子给体化合物单光子光敏剂离子自由基反应时, 放热反应仍是较好的, 但是在许多情况下预期会发生更吸热的反应。因此, 单光子光敏剂的还原电位可以比第二个反应的光引发剂的还原电位最多低 0.2V(或更低), 或者单光子光敏剂的氧化电位可以比第二个反应的电子给体化合物的氧化电位最多高 0.2V(或更高)。

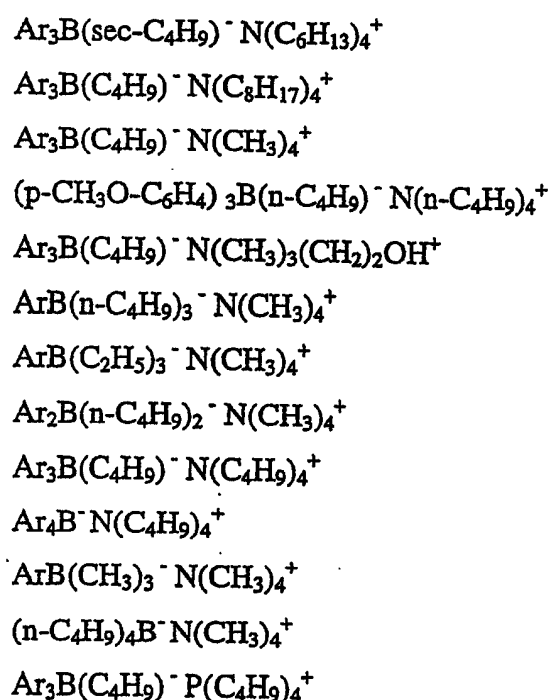
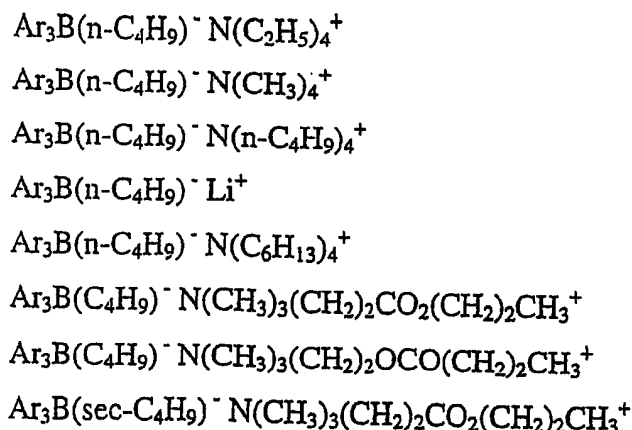
合适的电子给体化合物包括, 例如 D.F.Eaton 在 Advances in Photochemistry B.Voman 等编, 第 13 卷, pp427-488, John Wiley and Sons, New York(1986)、Oxman 等在美国专利 6,025,406(第 7 栏第 42-61)、和 Palazzotto

等在美国专利 5,545,676(第4栏第14行至第5栏第18行)所述的化合物。这种电子给体化合物包括胺(包括三乙醇胺、胥、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、三苯胺(及其三苯膦和三苯胍类似物)、氨基醛和氨基硅烷)、酰胺(包括膦酰胺)、醚(包括硫醚)、脲(包括硫脲)、亚磺酸及其盐、氰亚铁酸盐、抗坏血酸及其盐、二硫代氨基甲酸及其盐、黄酸盐、乙二胺四乙酸的盐、(烷基)_n(芳基)_m硼酸的盐($n+m=4$)较好是四烷基铵盐)、各种有机金属化合物,例如 SnR_4 化合物(其中各个 R 分别选自烷基、芳烷基(尤其是苄基)、芳基和烷芳基)(例如, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ 、(烯丙基) $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ 、和(苄基) $\text{Sn}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$)、二茂铁等,及其混合物。电子给体化合物可以是未取代的,或者可以被一个或多个非干扰性取代基所取代。最好的电子给体化合物含有一个给电子原子(例如氮、氧、磷或硫原子)和一个连接在相对该给电子原子 α 位的碳或硅原子上的可被夺取(abstractable)的氢原子。

较好的胺电子给体化合物包括烷基胺、芳基胺、烷芳基胺和芳烷基胺(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、邻甲苯胺、间甲苯胺、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 -二甲基氨基苄腈)、氨基醛(例如,对- N,N -二甲基氨基苯甲醛、对- N,N -二乙基氨基苯甲醛、9-久洛尼定甲醛和4-吗啉代苯甲醛)和氨基硅烷(例如,三甲基甲硅烷基吗啉、三甲基甲硅烷基哌啶、二(二甲基氨基)二苯基甲硅烷、三(二甲基氨基)甲基甲硅烷、 N,N -二乙基氨基甲基甲硅烷、三(二甲基氨基)苯基甲硅烷、三(甲基甲硅烷基)胺、三(二甲基甲硅烷基)胺、二(二甲基甲硅烷基)胺、 N,N -二(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 -甲基甲硅烷基胺)及其混合物。业已发现叔芳香族烷基胺,尤其是在芳环上具有至少一个吸电子基团的叔芳香族烷基胺,具有良好的储存稳定性。使用在室温为固体的胺也可获得良好的储存稳定性。使用含有一个或多个久洛尼定基团的胺可获得良好的成象速度。

较好的酰胺电子给体化合物包括 N,N -二甲基乙酰胺、 N,N -二乙基乙酰胺、 N -甲基- N -苄基乙酰胺、六甲基磷酰胺、六乙基磷酰胺、六丙基磷酰胺、三吗啉代氧化膦、三哌啶基氧化膦及其混合物。

较好的烷基芳基硼酸盐包括:



(其中, Ar 是苯基、萘基、取代的(较好是氟取代的)苯基、取代的萘基和带有更多稠芳环的类似基团), 以及正丁基三苯基硼酸四甲基铵和正己基三(3-氟苯基)硼酸四丁基铵(以 CGI 437 和 CGI746 购自 Ciba Specialty Chemicals Corporation)及其混合物。

合适的醚电子给体化合物包括 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, 及其混合物。合适的脲电子给体化合物包括 N,N'-二甲基脲、N,N-二二甲基脲、N,N'-二苯基脲、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'-二二乙基硫脲等, 及其混合物。

用于自由基引发反应的较好的电子给体化合物包括含有一个或多个久洛尼定基团的胺、烷基芳基硼酸盐、芳香亚磺酸的盐。但是, 对于这种反应, 如有必

要(例如,为改进光反应性组合物的储存稳定性或者改进分辨率、对比度和倒易性)也可省略这种电子给体化合物。用于酸引发反应的较好的电子给体化合物包括 4-二甲基氨基苯甲酸、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、3-二甲基氨基苯甲酸、4-二甲基氨基苯偶姻、4-二甲基氨基苯甲醛、4-二甲基氨基苄腈、4-二甲基氨基苯乙醇和 1,2,4-三甲氧基苯。

(3) 用于双组分和三组分光引发剂系统的光引发剂

用于本发明光反应性组合物的反应性物质的光引发剂(即电子受体化合物)包括那些通过接受来自单光子光敏剂电子激发态的电子能被光敏化,导致形成至少一个自由基和/或酸的化合物。这种光引发剂包括碘𨭱盐(例如二芳基碘𨭱盐)、氯甲基化的三嗪(例如,2-甲基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪和 2-芳基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪)、重氮盐(例如,任选地被例如烷基、烷氧基、卤素或硝基取代的苯基重氮盐)、硫𨭱盐(例如,任选地被烷基或烷氧基取代的三芳基硫𨭱盐,并且可任选地具有 2,2'-氧基桥接相邻的芳基基团)、连氮𨭱(azinium)盐(例如,N-烷氧基吡啶𨭱盐)和三芳基咪唑二聚物(较好的是 2,4,5-三苯基咪唑二聚物,例如 2,2'-、4,4'-、5,5'-四苯基-1,1'-二咪唑,它可任选取代有例如烷基、烷氧基或卤素)等,及其混合物。

光引发剂较好可溶解在反应性物质中,并且最好是储存稳定的(也就是说,在光敏剂和电子给体化合物的存在下不会自发地促进与溶解在其中的反应性物质的反应)。因此,具体光引发剂的挑选在某种程度上取决于选用的如前面所述的具体的反应性物质、光敏剂和电子给体化合物。如果反应性物质能发生酸引发的化学反应,则引发剂是𨭱盐(例如,碘𨭱、硫𨭱和重氮盐)。

合适的碘𨭱盐包括 Palazzotto 等在美国专利 5,545,676 的第 2 栏第 28 行-46 行所述的化合物。合适的碘𨭱盐还描述在美国专利 3,729,313、3,741,769、3,808,006、4,250,053 和 4,394,403 中、碘𨭱盐可以是单盐(例如含 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$)或者是金属配合物盐(例如含 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、四(全氟苯基)硼酸根、 SbF_5OH^- 或 AsF_6^-)。如有必要,可使用碘𨭱盐的混合物。

适用的芳族碘𨭱配合物盐光引发剂的例子包括四氟硼酸二苯基碘𨭱、四氟硼酸二(4-甲基苯基)碘𨭱、四氟硼酸苯基-4-甲基苯基碘𨭱、四氟硼酸二(4-庚基苯基)碘𨭱、六氟磷酸二(3-硝基苯基)碘𨭱、六氟磷酸二(4-氯苯基)碘𨭱、四氟硼酸二(萘基)碘𨭱、四氟硼酸二(4-三氟甲基苯基)碘𨭱、六氟磷酸二苯基碘𨭱、六氟磷酸二(4-甲基苯基)碘𨭱、六氟磷酸二苯基碘𨭱、四氟硼酸二(4-苯氧基苯

基)碘鎓、六氟磷酸苯基-2-噻吩基碘鎓、六氟磷酸 3,5-二甲基吡唑基-4-苯基碘鎓、六氟磷酸二苯基碘鎓、四氟硼酸 2,2'-二苯基碘鎓、六氟磷酸二(2,4-二氯苯基)碘鎓、六氟磷酸二(4-溴苯基)碘鎓、六氟磷酸二(4-甲氧基苯基)碘鎓、六氟磷酸二(3-羰基苯基)碘鎓、六氟磷酸二(3-甲氧基羰基苯基)碘鎓、六氟磷酸二(3-甲氧基磺酰苯基)碘鎓、六氟磷酸二(4-乙酰氨基苯基)碘鎓、六氟磷酸二(2-苯并噻吩基)碘鎓、和六氟磷酸二苯基碘鎓等等,及其混合物。芳香碘鎓、配合物盐可根据 Beringer 等在 J. Am. Chem. Soc. 81 342(1959)中报道的方法通过相应的芳香碘鎓单盐的复分解制得。

较好的碘鎓盐包括二苯基碘鎓盐(例如,氯化二苯基碘鎓、六氟磷酸二苯基碘鎓和四氟硼酸二苯基碘鎓)、六氟磷酸二芳基碘鎓(例如,购自 Sartomer Company 的 SarCat™ CD 1012),及其混合物。

适用的氯甲基化的三嗪包括美国专利 3,779,778(Smith 等)在第 8 栏第 45-50 行所述的化合物,它包括 2,4-二(三氯甲基)-6-甲基-s-三嗪、2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪,更好的是美国专利 3,987,037 和 3,954,475(Bonham 等)公开的发色团取代的乙烯基卤甲基-s-三嗪。

适用的重氮盐包括美国专利 4,394,433(Gatzke)所述的化合物,它包括一个光敏芳香基团(例如吡咯烷、吗啉、苯胺和二苯胺)和一个外部重氮基团($-N^+=N$)以及一个相应的阴离子(例如氯、三异丙基蔡磺酸根、四氟硼酸根和二(全氟烷基磺酰基)甲基化物)。适用的重氮阳离子的例子包括 1-重氮基-4-苯胺基苯、N-(4-重氮基-2,4-二甲氧基苯基)吡咯烷、1-重氮基-2,4-二乙氧基-4-吗啉代苯、1-重氮基-4-苯甲酰基氨基-2,5-二乙氧基苯、4-重氮基-2,5-二丁氧基苯基吗啉、4-重氮基-1-二甲基苯胺、1-重氮基-N,N-二甲基苯胺、1-重氮基-4-N-甲基-N-羟乙基苯胺等。

适用的硫鎓盐包括美国专利 4,250,053(Smith)在第 1 栏第 66 行至第 4 栏第 2 行所述的化合物,它可用下式表示:



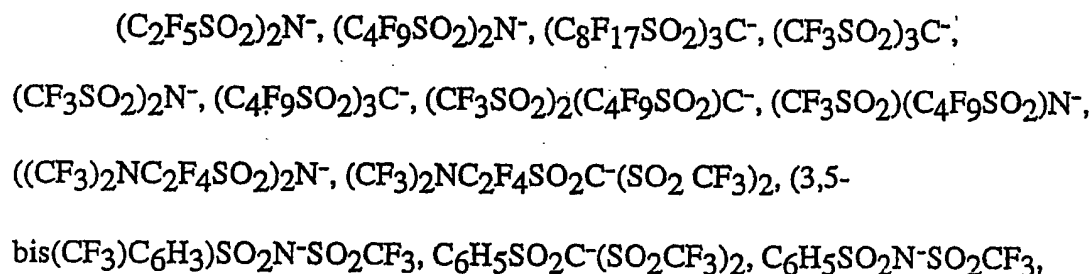
或

其中, R_1 、 R_2 和 R_3 各自选自具有约 4-20 个碳原子的芳香基团(例如,取代或未取代的苯基、蔡基、噻吩基、呋喃基,其中的取代基可以是例如烷氧基、烷硫基、芳硫基、卤素、芳基硫鎓等),和具有 1-20 个碳原子的烷基。在本文中,术

语“烷基”包括取代的烷基(例如被例如卤素、羟基、烷氧基或芳基取代)。R₁、R₂和R₃中至少有一个是芳香基团,较好各自为芳香基团。Z选自共价键、氧、硫、-S(=O)-、-C(=O)-、-(O=)S(=O)-和-N(R)-,其中R是(约6-20个碳原子的)芳基(例如苯基)、(约6-20个碳原子的)酰基(例如乙酰基、苯甲酰基等)、碳-碳键、或者-(R₄)C(R₅)-,其中R₄和R₅各自选自氢、具有1至约4个碳原子的烷基、具有约2-4个碳原子的烯基),X⁻是下面所述的阴离子。

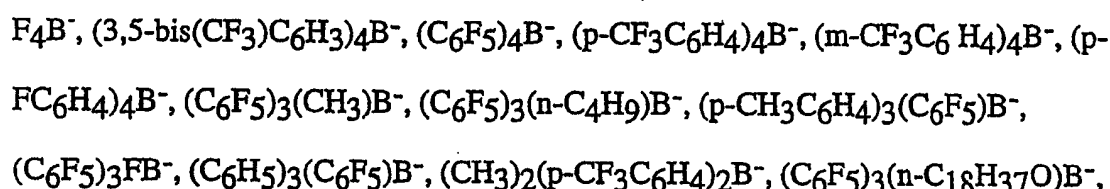
合适的用于硫鎓盐(和其它类型的光引发剂)的阴离子X⁻包括各种类型的阴离子,例如酰亚胺、甲基化物、以硼为中心的阴离子、以磷为中心的阴离子、以锑为中心的阴离子以砷为中心的阴离子和以铝为中心的阴离子。

说明性的而非限定性的合适的酰亚胺和甲基化物阴离子的例子包括:



等。较好的这种类型的阳离子包括式(R_fSO₂)₃C⁺表示的化合物,其中,R_f是具有1至约4个碳原子的全氟烷基基团。

说明性的而非限定性的合适的以硼为中心的阴离子的例子包括:



等。较好的以硼为中心的阴离子一般含有3个或更多个连接在硼原子上的卤素取代的芳香烃基团,最好的卤素是氟。该较好的阴离子的说明性而非限定性例子包括(3,5-二(CF₃)C₆H₃)₄B⁻、(C₆F₅)₄B⁻、(C₆F₅)₃(n-C₄H₉)B⁻、(C₆F₅)₃FB⁻和(C₆F₅)₃(CH₃)B⁻。

含其它金属或准金属中心的合适的阴离子包括,例如(3,5-二(CF₃)C₆H₃)₄Al⁻、(C₆F₅)₄Al⁻、(C₆F₅)₂F₄P⁻、(C₆F₅)₃F₅P⁻、F₆P⁻、(C₆F₅)₃F₅Sb⁻、F₆Sb⁻、(Ho)F₅Sb⁻和F₆As。上面的例子是非穷举的,本领域的普通技术人员由上面的通式可容易地得知其它适用的以硼为中心的非亲核盐以及含其它有用的金属和准金属的阴离子。

较好的是,阴离子X⁻选自四氟硼酸根、六氟磷酸根、六氟砷酸根、六氟锑酸

根和羟基五氟锑酸根(例如用于与阳离子反应性物质,例如环氧树脂,一起使用)。

合适的硫鎓盐光引发剂的例子包括:四氟硼酸三苯基硫鎓;四氟硼酸甲基二苯基硫鎓;六氟磷酸二甲基苯基硫鎓;六氟磷酸三苯基硫鎓;六氟锑酸三苯基硫鎓;六氟砷酸二苯基萘基硫鎓;六氟磷酸三甲苯基硫鎓;六氟锑酸茴香基二苯基硫鎓;四氟硼酸 4-丁氧基苯基二苯基硫鎓;六氟磷酸 4-氯苯基二苯基硫鎓;六氟磷酸三(4-苯氧基苯基)硫鎓;六氟砷酸二(4-乙氧基苯基)甲基硫鎓;四氟硼酸 4-乙酰甲基苯基二苯基硫鎓;六氟磷酸 4-硫甲氧基苯基二苯基硫鎓;六氟锑酸二(甲氧基磺酰基苯基)甲基硫鎓;六氟锑酸二(硝基苯基)苯基硫鎓;六氟磷酸二(羰基甲氧基苯基)甲基硫鎓;四氟硼酸 4-乙酰氨基苯基二苯基硫鎓;六氟磷酸二甲基萘基硫鎓;四氟硼酸三氟甲基二苯基硫鎓;六氟锑酸对(苯硫基苯基)二苯基硫鎓;六氟磷酸对(苯硫基苯基)二苯基硫鎓;六氟锑酸二(对(苯硫基苯基))苯基硫鎓;六氟磷酸二(对(苯硫基苯基))苯基硫鎓;二(六氟锑酸)4,4'-二(二苯基硫鎓)二苯基合硫;二(六氟磷酸)4,4'-二(二苯基硫鎓)二苯基合硫;六氟磷酸 10-甲基吩噻噻鎓(phenoxathiinium);六氟磷酸 5-甲基噻蒾鎓;六氟磷酸 10-苯基-9,9-二甲基噻吨鎓;四氟硼酸 10-苯基-9-氧噻吨鎓;四氟硼酸 5-甲基-10 噻蒾鎓;六氟磷酸 5-甲基-10,10-二氧噻蒾鎓及其混合物。

较好的硫鎓盐包括三芳基取代的盐,例如混合的六氟锑酸三芳基硫鎓(例如,购自 Dow Chemical Company 的 UVI-6974)、混合的六氟磷酸三芳基硫鎓(例如,购自 Dow Chemical Company 的 UVI-6990)、和六氟磷酸芳基硫鎓盐(例如,购自 Sartomer Company 的 SarCat™)。

适用的连氮鎓盐包括 4,859,572 (Farid 等) 的第 8 栏第 51 行至第 9 栏第 45 行所述的化合物,它包括一个连氮鎓基团,例如吡啶鎓、二噻鎓或三噻鎓基团。所述连氮鎓基团可包括一个或多个与连氮鎓环稠合的芳环,通常是碳芳环(例如喹啉鎓、异喹啉鎓、苯并二噻鎓、萘并二噻鎓)。在单光子光敏剂的电子激发态的电子转移至连氮鎓光引发剂以后,可释放出连氮鎓环中一个氮原子的季胺化取代基作为自由基。在一个较好的形态中,所述季胺化取代基是氧取代基。所述使连氮鎓基团的一个环氮原子季胺化的氧取代基(-O-T)可选自各种容易合成的氧取代基。基团 T 可以是例如烷基(例如,甲基、乙基、丁基等)。所述烷基可以被取代。例如,可使用芳烷基(例如苄基和苯乙基)和磺烷基(例如磺甲基)。在另一种形态中,T 可以是芳基,例如-OC(O)-T¹,其中 T¹ 可以是上述各种烷基和芳烷基。另外,T¹ 可以是芳基(例如苯基或萘基)。该芳基也可被取代。例如,T¹ 可以是甲

苯基或二甲苯基。T 通常具有 1-18 个碳原子，并且在上述各种情况下烷基部分较好是低级烷基部分、芳基部分较好含有约 6-10 个碳原子。当氧取代基-O-T 含有 1 或 2 个碳原子时可获得最高的活性水平。除了季胺化取代基以外，连氮鎓核不可带取代基。但是，存在其它取代基不会损害这些光引发剂的活性。

适用的三芳基咪唑二聚物包括美国专利 4,963,471(Trout 等)的第 8 栏第 18-28 行所述的化合物。这些二聚物包括，例如 2-(邻氯苯基)-4,5-二(间甲氧基苯基)-1,1'-二咪唑、2,2'-二(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,1'-二咪唑和 2,5-二(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-1,1'-二咪唑。

较好的光引发剂包括碘鎓盐(更好的是芳基碘鎓盐)、氯甲基化的三嗪、三芳基咪唑二聚物(更好是 2,4,5-三苯基咪唑二聚物)、硫鎓盐和重氮盐。更好的是芳基碘鎓、氯甲基化的三嗪和 2,4,5-三苯基咪唑二聚物(最好是芳基碘鎓盐和三嗪)。

光反应性组合物的制备

可使用上面描述的方法或者本领域已知的其它方法可制得反应性物质、多光子光敏剂(无机磷光体)、单光子光敏剂、电子给体化合物和光引发剂，或者从市场上购得上述组分。可使用任何混合次序和方法(任选地加以搅拌)在“安全光”条件下混合这些组分，尽管有时最好(出于储存寿命和热稳定性考虑)最后(并且在任选的促进其它组分溶解的加热步骤以后)加入光引发剂。如有必要，可使用溶剂，只要选用的溶剂不与组合物的组分发生反应即可。合适的溶剂包括例如丙酮、二氯甲烷和乙腈。有时反应性物质本身也可作为其它组分的溶剂。

光引发剂系统的组分的含量为光化学有效的量(如上所限定)。一般来说，组合物可含有至少约 5 重量%(较好至少约 10 重量%、更好至少约 20 重量%)，最多约 99.79 重量%(较好最多约 95 重量%、更好最多约 80%)的一种或多种反应性物质；含有至少约 0.01 重量%(较好至少约 0.1 重量%、更好至少约 0.2 重量%)，最多约 10 重量%(更好最多约 5 重量%，最后最多约 2 重量%)的多光子光敏剂(一种或多种无机磷光体)；含有至少约 0.1 重量%(较好至少约 0.2 重量%、更好至少约 0.3 重量%)，最多约 15 重量%(较好最多约 10 重量%、更好最多约 5 重量%)的单光子光引发剂系统。当单光子光引发剂系统多于一种组分时，所述光反应性组合物一般可含有至少约 0.01 重量%(较好至少约 0.1 重量%，更好至少约 0.2 重量%)，最多约 10 重量%(较好最多约 5 重量%，更好最多约 2 重量%)的一种或多种单光子光敏剂；以及(i)最多约 10 重量%(较好最多约 5 重量%)

的一种或多种电子给体化合物(较好至少约 0.1 重量%, 更好约 0.1-5 重量%), 和(ii)约 0.1-10 重量%一种或多种电子受体化合物(较好约 0.1-5 重量%)。这些百分数是按固体总重量(即除溶剂以外组分的总重量)计的。当反应性物质是无色染料时, 所述组合物一般可含有约 0.01-10 重量%一种或多种反应性物质(较好约 0.3-10 重量%、更好约 1-10 重量%、最好约 2-10 重量%)。

根据所需的最终用途所述光反应性组合物中可含有各种助剂。合适的助剂包括溶剂、稀释剂、树脂、粘合剂、增塑剂、颜料、染料、无机或有机增强或增量(extending)填料(按组合物总重量计较好的加入量约为 10-90%)、触变剂、指示剂、抑制剂、稳定剂、紫外光吸收剂、药剂(例如可滤去的氟化物)等等。这些助剂的用量及其类型和加入组合物的方法是本领域普通技术人员熟知的。

在组合物包括非反应性聚合物粘合剂也在本发明范围内用于例如控制粘度并赋予成膜性能。一般选用与反应性物质相容的所述聚合物粘合剂。例如可使用可溶于与用于本发明反应性物质相同溶剂中的聚合物粘合剂以及不含有会对反应性物质反应过程产生不利影响的官能团的聚合物粘合剂。粘合剂的分子量应适合获得所需的成膜性能和溶于流变性(例如分子量约为 5,000-1,000,000 道尔顿, 较好约 10,000-500,000 道尔顿, 更好约 15,000-250,000 道尔顿)。合适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-共聚-丙烯腈、乙酸丁酸纤维素等。

在辐照前, 如有必要可使用本领域普通技术人员已知的各种涂覆方法(包括例如刮刀涂覆和旋转涂覆)将形成的光反应性组合物涂覆在基片上。所述基片可选自各种薄膜、片材、和其它表面, 取决于具体的用途和使用的辐照方法。较好的基片一般足够平整从而能制得具有均匀厚度的光反应性组合物。对于不需要涂覆的用途, 可以本体的形式辐照光反应性组合物。

辐照系统及其应用

适用的辐照系统包括至少一个光源和至少一个光学元件。可使用在适合选用的多光子光敏剂的波长(例如与光敏剂的吸收剂的长波长可见或近红外吸收带匹配的波长)下可提供足够光强度的任何光源。这种波长一般约 500-1700nm, 较好约 600-1100nm, 更好约 750-1000nm。照明可以是连续的、脉冲式的或者两者的组合。

使用升频转换无机磷光体作为多光子光敏剂的一个优点是可采用集约的不昂贵的长波长可见或近红外激光二极管(例如 80mW、980nm 激光二极管, 购自

Semiconductor Laser International)代替昂贵的毫微微秒或毫微秒脉冲激光系统。

其它合适的光源包括,例如氩离子激光器(例如 Coherent Innova)抽运的毫微微秒近红外钛蓝宝石振荡器(例如,Coherent Mira Optima 900-F)。这种在 76MHz 运行的激光器的脉冲宽度小于 200 毫微微秒,可在 700-980nm 之间调节,并且平均功率超过 1.4W。也可使用 Q 开关的 Nd:YAG 激光器(例如 Spectra-Physics Quanta-Ray PRO)、可见波长染料激光器(例如, Spectra-Physics Quanta-Ray PRO 抽运的 Spectra-Physice Sirah)和 Q 开关的二极管抽运的激光器(例如 Spectra-Physics FCbar™)峰值强度一般至少约 10^6 W/cm²。脉冲积分通量的上限一般由光反应性组合物的烧蚀阈值表示。

较好的光源包括近红外激光二极管(连续波或者调制波)和脉冲长度约小于 10^{-8} 秒(较好约小于 10^{-9} 秒,更好约小于 10^{-11} 秒)的近红外脉冲激光器。可使用其它脉冲长度,只要满足上面详细描述峰值强度和脉冲积分通量标准即可。最好的光源是连续波近红外激光二极管。

用于实施本发明方法的光学元件包括折射光学元件(例如透镜和棱镜)、反射光学元件(例如逆向反射器或聚焦镜)、衍射光学元件(例如光栅、相掩模和全息照相底片(hologram))、偏振光学元件(例如线偏振器和波板)、漫射器、普克尔盒、波导、波板和双折射液晶等等。这种光学元件用于聚焦、光束输送、光束/模式成型、脉冲成型和脉冲定时。一般来说,可组合使用光学元件,并且本领域的普通技术人员已知有其它合适的组合。通常要求使用带大数值孔径的光学装置来提供高度聚焦的光线。但是,可使用能提供所需强度分布(和空间排布)的任何组合的光学元件。例如,辐照系统可包括装有 0.75NA 物镜(Zeiss 20X Fluar)的扫描共焦显微镜(BioRad MRC600)。

一般来说,可使用光源(如上所述)和光学系统(作为控制组合物中三维光强度空间分布的装置)进行光反应性组合物的辐照。例如,来自连续波或脉冲激光器的光线可穿过聚焦透镜使焦点位于组合物体内。可在相应于所需形状的三维图像中扫描或平移焦点,从而产生具有所需形状的三维图像。可通过移动组合物本身或移动光源(例如使用检流计镜(galvo-mirrors)移动激光束)来扫描组合物受照射或照明的体积。

如果光源引发例如反应性物质发生反应,形成溶解度特性不同于反应性物质溶解度特性的材料,则可通过使用例如合适的溶剂或者用本领域已知的其它方法除去受照射的或未受照射的部分,任选地显影形成的图像。用这种方法可制得固

化的、复杂的三维物体。

辐照时间一般取决于用于形成图像的辐照系统的类型(和随之而来的变化,例如数值孔径、光强度的几何空间分布、激光脉冲(较高的强度和较短的脉冲持续时间大致相应于峰值光强度)过程中的峰值光强度),并取决于受辐照的组合物的性能(及其光敏剂、光引发剂和电子给体化合物的浓度)。一般来说,其它均相同的情况下在聚焦区内较高的峰值光强度导致较短的辐照时间。使用连续波激光器或使用激光脉冲持续时间约为 10^{-8} – 10^{-15} 秒(较好约 10^{-11} – 10^{-14} 秒)和约 10^2 – 10^9 个脉冲/秒(较好约 10^3 – 10^8 个脉冲/秒)的脉冲激光器,线性成象或“撰写”速度一般可为约 5–100,000 微米/秒。

实施例

下列实施例进一步说明本发明的目的和优点,但是这些实施例中使用的具体材料和用量以及其它条件和细节不应视为对本发明不恰当的限定。

实施例 1

多光子引发的自由基聚合

将一种升频转换无机磷光体($(Y_{0.86}Yb_{0.08}Er_{0.06})O_2S$, 以 Green UC-3 购自 Allied Signal Inc., Seeize, Germany)作为多光子光敏剂聚合季戊四醇四丙烯酸酯(以 SR295 购自 Sartomer Co., Exton, PA), 形成水凝胶。从 980nm 连续波激光二极管(在带有反馈光二极管的 9mm 头部为 80mW, 购自 Semiconductor Laser International of Binghamton, NY)输出的光线, 平均运行功率为 50mW)透过一个聚焦透镜并用于引发聚合。测定的聚焦光点的直径为 50 微米。因此, 用于引发与磷光体聚合的能量密度仅仅为 $2 \times 10^3 W/cm^2$ 。将 20g SR295 溶解在 100g 丙烯腈和 25g 水的混合物中形成四丙烯酸酯的储备溶液。向 8g 该四丙烯酸酯的储备溶液中加入 140mg 对甲苯磺酸钠溶液、170mg 氯化二苯基碘鎓和 2.3mg 玫瑰红(4, 5, 6, 7-四氯-2', 4', 5', 7'-四碘荧光素二钠盐(CAS 632-69-9), 购自 Aldrich, Milwaukee, WI)制得可光致聚合组合物的储备溶液。随后, 将光化学有效量的升频转换磷光体分散在该可光致聚合组合物的等分试样中。每克可光致聚合组合物加入 30mg 磷光体可获得最佳结果。在一个装有 1g 制得的混合物的等分试样小瓶中用氮气吹扫之, 接着用 980nm 激光二极管辐照, 结果在激光聚焦点处观察到可见的混合物凝胶。在一个旋转器中边旋转边辐照等分试样。在 10 分钟内全部 1g 试样均转化成凝胶。

比较例 1

单光子引发的自由基聚合

将实施例 1 制得的混合物等分试样以及相应的不含磷光体的等分试样置于投影仪灯泡下。所有等分试样均在 3 秒钟内固化,表示磷光体未明显抑制聚合过程。

比较例 2

热引发的自由基聚合

将实施例 1 制得的混合物的等分试样储存过夜,经检查未发生明显胶凝。这表面磷光体未明显催化热引发的反应。

实施例 2

多光子引发的阳离子聚合

将 Epon™ SU-8 (104.25g, 双酚 A 酚醛环氧树脂, 购自 Resolution Performance Products, Houston, TX) 溶解在丙二醇甲醚丙烯酸酯 (PGMEA) (48.5g, 购自 Aldrich, Milwaukee, WI) 中。将 5,7-二碘-3-丁氧基-6-荧光酮 (H-Nu 470B, 购自 Spectra Group, Ltd. Maumee, OH) (68mg)、69mg 六氟锑酸 (4-(2-羟基十四烷氧基)苯基)苯基碘鎓 (以 CD1012 购自 Sartomer Co., Exton, PA) 和 5mg 4-二甲基氨基苯甲酸乙酯 (EDMAB, 购自 Aldrich, Milwaukee, WI) 溶解在最少量的四氢呋喃 (约 1g) 中, 并且边搅拌边将其加至 10g 上述 SU-8/PGMEA 溶液中, 向形成的混合物中加入升频转换无机磷光体 ($\text{Y}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{Tm}_{0.00075}\text{F}_3$) (34mg) (这种类型的升频转换磷光体可购自 Allied Signal Inc., Seeize, Germany), 并搅拌使之悬浮。用旋转涂覆法将形成的混合物涂覆在硅晶片上 (该硅晶片预先底涂 2-(2,3-环氧环己基)乙基三甲氧基甲硅烷), 在 60℃ 蒸发溶剂过夜, 随后在 80℃ 加热 10 分钟。

使用在 50mW 运行的 980nm 连续波激光二极管 (如实施例 1 所述) 和受监测的并且计算机控制的 XY 平移台辐照形成的涂覆硅晶片。将每片涂覆的硅晶片置于平移台上使涂覆在硅晶片上的光聚合物位于激光束的聚焦点上。按一种图案移动该平移台以形成一组 6 个 1×1mm 的正方形。每个正方形由两组间隔 50 微米的 1mm 垂线组成。第一个正方形是以 6mm/min 的速度移动该平移台写入的。随后写入的正方形分别是以 8.5、12、17、24 和 34mm/min 的速度移动平移台形成的。辐照后, 在加热板上在 100℃ 将晶片焙烤 5 分钟。在 PGMEA 中浸泡约 1 分钟随后干燥以显影图像。出现对应于辐照过程中激光点位置的固化的环氧树脂线。

实施例 3

通过多光子引发的自由基聚合写入图像

将 90g 聚 甲基丙烯酸甲酯 (PMMA, 分子量为 120,000, 购自 Aldrich, Milwaukee, WI) 和 368g 1,2-二氯乙烷相混合, 并将混合物搅拌过夜制得聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 在二氯乙烷中的储备溶液。将形成的储备溶液 (15g) 与 3.5g 三 (2-羟乙基) 异氰脲酸酯三丙烯酸酯 (以 SR368 购自 Sartomer Co., Exton, PA) 和 3.5g 烷氧基化的三官能丙烯酸酯 (以 SR 9008 购自 Sartomer Co., Exton, PA) 相混合, 加热搅拌形成的混合物, 得到丙烯酸酯储备溶液。将 13mg 玫瑰红、13.6mg 六氟锑酸 4-(2-羟基十四烷氧基) 苯基苯基碘鎓 (以 CD1012 购自 Sartomer Co., Exton, PA) 和 14.3mg 正丁基三苯基硼酸四甲铵 (以 CGI 437 购自 Ciba Specialties Chemicals Corp., Tarrytown, NY) 与 0.3g 四氢呋喃相混合, 形成光引发剂系统浓液。边搅拌边向该浓液中加入 3g 所述丙烯酸酯储备溶液以形成溶液, 随后加入 14mg 升频转换磷光体 ($\text{Y}_{0.86}\text{Yb}_{0.08}\text{Er}_{0.06}\text{O}_2\text{S}$ (Green UC-3)) 并振摇形成的混合物以分散磷光体, 得到涂料液。

清洗显微镜载波片 ($5.1 \times 7.7\text{cm}$) 并将该载波片浸泡在略酸性的甲基丙烯酸 3-甲氧基甲硅烷基丙酯 (购自 Aldrich, Milwaukee, WI) 在 95% 乙醇中的 2 重量 % 溶液中, 用甲基丙烯酸 3-甲氧基甲硅烷基丙酯处理之。在 80°C 的烘箱中将经处理的载波片干燥约 2 小时。用所述涂料液旋转涂覆 (在 1000rpm) 该经处理的载波片 20 秒, 并在 60°C 的烘箱中干燥过夜。

使用在 50mW 运行的 980nm 连续波激光二极管 (如实施例 1 所述) 和受监测的计算机控制的 XY 平移台辐照形成的涂覆载波片。将各片载波片置于平移台上从而使载波片上的光聚合物涂层位于激光束的焦点。按一种图案移动该平移台以形成一组 6 个 $1 \times 1\text{mm}$ 的正方形。每个正方形由两组间隔 50 微米的 1mm 垂线组成。第一个正方形是以 6mm/min 的速度移动该平移台写入的。随后写入的正方形分别是以 8.5、12、17、24 和 34mm/min 的速度移动平移台形成的。将受辐照的载波片在并二醇甲醚丙烯酸酯中浸泡 2 分钟以显影形成的图像, 取出载波片, 在温和的氮气流中蒸发溶剂。显影后可观察到所有 6 个 $1 \times 1\text{mm}$ 的正方形。

在不偏离本发明精神和范围的情况下对本发明的各种变化和改进行对本领域的普通技术人员是显而易见的。应理解本发明不受本文给出的说明性的实例和实施例的限制, 这些实施例和实例仅用于说明, 本发明的范围由所附实施例限定。