

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4723248号
(P4723248)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/028 (2006.01) G03F 7/028

G02B 1/04 (2006.01) G02B 1/04

G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/004 501

請求項の数 5 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2004-541799 (P2004-541799)
 (86) (22) 出願日 平成15年9月26日 (2003.9.26)
 (65) 公表番号 特表2006-501521 (P2006-501521A)
 (43) 公表日 平成18年1月12日 (2006.1.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/030563
 (87) 国際公開番号 WO2004/031862
 (87) 国際公開日 平成16年4月15日 (2004.4.15)
 審査請求日 平成18年9月25日 (2006.9.25)
 (31) 優先権主張番号 10/262,927
 (32) 優先日 平成14年10月2日 (2002.10.2)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 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 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】無機粒子を有する多光子反応性組成物および構造の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (a) 少なくとも1つの有機反応性種と、
- (b) 多光子光開始剤系と、
- (c) 複数の実質的無機粒子と、

を含む多光子反応性組成物であって、前記多光子反応性組成物は、多光子反応性放射線が多光子反応性組成物中に反応を誘起し、かつ該誘起される反応は多光子反応放射線が露光されない多光子反応性組成物と異なる溶解度特性を有する物質を生成するようなものであり、前記粒子は、前記組成物の10重量%より大きいが75体積%までの濃度であり、サブミクロンのサイズであり、多光子反応性放射線にほとんど透明であり、前記粒子の表面の少なくとも一部は前記有機反応性種への前記粒子の分散性が向上するように改質されている、多光子反応性組成物。

【請求項2】

前記粒子が表面処理されたシリカ粒子である、請求項1に記載の多光子反応性組成物。

【請求項3】

前記光開始剤系が多光子光増感剤および電子受容体を含む、請求項1に記載の多光子反応性組成物。

【請求項4】

- (d) 少なくとも部分的に反応した有機反応性種と、
- (b) 多光子光開始剤系と、

10

20

(c) 複数の実質的無機粒子と、を含み、
前記粒子は、前記組成物の10重量%より大きいが75体積%までの濃度であり、サブミクロンのサイズであり、多光子反応性放射線にほとんど透明であり、前記粒子の表面の少なくとも一部は前記有機反応性種への前記粒子の分散性が向上するように改質されている、物品。

【請求項5】

- (a) (1) 有機反応性種と、
- (2) 多光子光開始剤系と、
- (3) 複数の実質的無機粒子と、

を含む多光子反応性組成物であって、前記多光子反応性組成物は、多光子反応性放射線が多光子反応性組成物中に反応を誘起し、かつ該誘起される反応は多光子反応放射線が露光されない多光子反応性組成物と異なる溶解度特性を有する物質を生成するようなものであり、前記粒子は、前記組成物の10重量%より大きいが75体積%までの濃度であり、サブミクロンのサイズであり、多光子反応性放射線にほとんど透明であり、前記粒子の表面の少なくとも一部は前記有機反応性種への前記粒子の分散性が向上するように改質されている、多光子反応性組成物を提供する工程と、

(b) 前記多光子反応性組成物を、前記組成物を少なくとも部分的に反応させるのに十分な光で照射する工程と、

(c) 前記多光子反応性組成物の可溶性部分を、得られた複合物から除去する工程と、
を含む、有機・無機複合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、多光子反応性組成物に関し、および多光子硬化方法によって無機粒子を含有する構造を製造するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

多光子誘起光重合は、単一加工工程において優れたサブミクロン分解能を有する3次元デバイスを製造する手段を提供する。多光子方法は、吸収発色団によって2つ以上の光子の同時吸収を必要とする。各光子が個々に発色団を励起するには不十分なエネルギーを有する場合でも、吸収された光子の総エネルギーは、多光子吸収ピークのエネルギーに等しい。単一光子吸収が入射放射線の強度によって一次的に増減するのに対し、二光子吸収が二次的に増減する。より高いオーダーの吸収は、入射強度の相関した、より大きな累乗によって増減する。結果として、3次元空間分解能を有する多光子硬化方法を行うことが可能である。さらに、励起放射線は、反応性母材または材料中の単一光子吸収によって減衰されず、単一光子励起によって可能であるよりも大きな、材料中の深さにおいて分子を選択的に励起することが可能である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

多光子製造を用いて、カンチレバー、ギア、シャフトおよびマイクロレンズなどの機械デバイスおよび光デバイスを製造することができる。しかしながら、これまでのところ、その技術は有機ポリマーに限定されてきた。従来のポリマー系の機械的、電気的、熱的、および/あるいは光学的性質がエンドデバイスの使用のために不適当である場合がある多くの用途がある。他の場合において、適したポリマー系が入手可能であるが、容易に光画像化できない。特定の用途において、画像化機構を著しく変えることなく終結構造の物理的性質を増強する必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

無機ナノ粒子を反応性組成物に添加することにより、前記組成物の有機成分によって提

10

20

30

40

50

供された速度、簡単な加工、および柔軟な化学的性質を維持したまま、ナノ複合物の光学的、熱的、機械的、および誘電的性質を調整することができる。露光および現像の後、終結構造をそのまま残しておくか、または熱分解して有機成分を除去し、実質的無機構造を残すことができる。多光子画像化のために用いられた長波長赤外線は散乱が最小となり、このため、画像化分解能の低下がほとんどない。

【0005】

均一に分散された、非凝結粒子を有する樹脂を本発明の方法によって光パターン化して、散乱による分解能の低下がほとんどない高分解能の特徴を達成することができる。本発明は、成形またはエンボス加工工程を全く必要とせず、ミクロンサイズの寸法の構造の脱型プロセスに伴う困難を回避し、3次元無機構造の製造方法を提供する。

10

【0006】

1つの態様において、本発明は、少なくとも1つの反応性種と、多光子光開始剤系と、複数の実質的無機粒子と、を含有し、前記粒子が直径約10ミクロン未満の平均粒度を有する、多光子反応性組成物に関する。本明細書中で用いた用語「直径」は、略球形粒子の直径を指すだけでなく、非球形粒子の最長径をも指す。

【0007】

第2の態様において、本発明は、少なくとも部分的に反応した種と、多光子光開始剤系と、複数の実質的無機粒子とを含有し、前記粒子が直径約10ミクロン未満の平均粒度を有し、前記粒子が約65容積%まで前記組成物中に存在している物品に関する。

【0008】

第3の態様において、本発明は、

- (a) (1) 少なくとも1つの反応性種と、
- (2) 多光子光開始剤系と、
- (3) 複数の実質的無機粒子と、を含有し、

前記粒子が直径約10ミクロン未満の平均粒度を有する、多光子反応性組成物を提供する工程と、

(b) 前記多光子反応性組成物を、前記組成物を少なくとも部分的に反応させるのに十分な光で照射する工程と、

(c) 前記多光子反応性組成物の可溶性部分を、得られた複合物から除去する工程と、を有する、有機-無機複合物の製造方法を提供する。本明細書中で用いた用語「十分な光」は、多光子吸収を起こすのに十分な強度および適した波長の光を意味する。

30

【0009】

様々な図面における同じ参照符号は、同じ要素を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

露光システムおよび条件

図1を参照すると、本発明において使用するための光学システム10は、光源12、光学要素14、および可動ステージ16を備える。ステージ16は好ましくは、3次元に移動可能である。ステージ16上に取付けられた部分的に完成された物品18は、表面20および任意選択の表面特徴22を備える。多光子-反応性組成物24が、表面20上または特徴22中に適用される。次いで、光源12から発する光26を反応性組成物24の容積中のポイントPに集束させ、組成物中の光強度の3次元空間分布を制御して組成物24を少なくとも部分的に反応させる。

40

【0011】

概して、パルスレーザからの光を集束光学列を通過させて反応性組成物24の容積中にビームを集束する。ステージ16を用いて、または光源12を移動させる(例えば、ガルボミラーを用いてレーザビームを移動させる)ことによって、焦点Pを所望の形状に、相応する3次元パターンに走査または翻訳することができる。次いで、反応性組成物24の反応した部分または部分的に反応した部分が、所望の形状の3次元構造を形成する。

【0012】

50

システム10の光源12は、多光子吸収を起こすために十分な強度を生じるどんな光源であってもよい。適した光源には、例えば、アルゴンイオンレーザ（例えば、コヒーレント（Coherent）から商品名インノバ（INNOVA）として入手可能）によってポンピングされた、フェムトセカンド近赤外チタンサファイア発振器（例えば、コヒーレントから商品名マイラ・オプティマ（MIRAOPTIMA）900-Fとして入手可能）などがある。76MHzにおいて動作するこのレーザは、200フェムトセカンド未満のパルス幅を有し、700~980nmに調整可能であり、1.4ワットまでの平均出力を有する（例えば、波長=800nm、80MHzの繰り返し周波数、約100フェムトセカンド（ 1×10^{-13} 秒）のパルス幅において動作し、1ワットまでの出力レベルを有する、スペクトラ・フィジックス社（Spectra-Physics, Inc.）（1335テラベラアベニュー、マウンテンビュー、CA94043、USA（1335 Terra Bella Avenue, Mountain View, CA 94043 USA））の「マイタイ（Mai Tai）」モデル）。

【0013】

しかしながら、実施において、（光反応性組成物において用いられる）光増感剤に適した波長において（多光子吸収を起こすために）十分な強度を提供するどんな光源でも利用できる。かかる波長は概して、約300~約1500nm、好ましくは、約600~約1100nm、より好ましくは、約750~約850nmの範囲であってもよい。ピーク強度は概して、約 10^6 W/cm²からであってもよい。パルス流の上限は概して、光反応性組成物の融蝕域値によって規定される。例えば、QスイッチNd:YAGレーザ（例えば、商品名クオント・レイ・プロ（QUANTA-RAY PRO）としてスペクトラ・フィジックス（Spectra-Physics）から入手可能）、可視波長色素レーザ（例えば、スペクトラ・フィジックスのクオント・レイ・プロによってポンピングされる商品名シラ（SIRAH）としてスペクトラ・フィジックスから入手可能）、およびQスイッチダイオードポンピングレーザ（例えば、商品名FCBARとしてスペクトラ・フィジックスから入手可能）もまた、利用することができる。好ましい光源は、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）のパルス長を有する近赤外パルスレーザである。上記のピーク強度および融蝕域値の基準が満たされる限り、他のパルス長を用いることができる。連続波レーザを利用することもできる。

【0014】

システム10において有用な光学要素14には、例えば、屈折光学要素（例えば、レンズ）、反射光学要素（例えば、再帰反射器または集束鏡）、回折光学要素（例えば、格子、フェーズマスクおよびホログラム）、偏光光学要素（例えば、リニア偏光子および波長板）、拡散体、ポッケルスセル、導波路、などがある。かかる光学要素は、集束、ビーム照射、ビーム/モード整形、パルス整形、およびパルスタイミングのために有用である。概して、光学要素の組み合わせを利用してよく、他の適切な組み合わせは当業者によって理解されよう。大きな開口数（NA）を有する光学素子を用いて高集束光を提供することがしばしば望ましい。しかしながら、所望の強度分布（およびその空間配置）を提供する光学要素のどの組み合わせを利用することもできる。例えば、露光システムは、0.75NA対物レンズ（例えば商品名20Xフラー（FLUAR）としてツァイス（Zeiss）から入手可能）を備えた走査共焦点顕微鏡（例えば、商品名MRC600としてバイオラド（BioRad）から入手可能）を備えることができる。

【0015】

露光時間は概して、画像形成を起こすために用いられた露光システムのタイプ（および開口数、光強度空間分布の幾何学、レーザパルスの間のピーク光強度（ピーク光強度にほぼ相応する、より大きな強度およびより短いパルス時間）などのその随伴する変数）、ならびに露光された多光子反応性組成物の性質に依存する。概して、焦点の領域のピーク光強度を高くすると、他の全ては等しい状態で、露光時間を短くすることが可能になる。リニア画像化または「書き込み」速度は概して、約 10^{-8} ~ 10^{-15} 秒（好ましくは、約 10^{-11} ~ 10^{-14} 秒）のレーザパルス時間および約 10^2 ~ 10^9 パルス/秒（好ましくは、

約 $10^3 \sim 10^8$ パルス／秒)を用いて、約5～100,000ミクロン／秒であってもよい。

【0016】

多光子反応性放射線26は、未露光反応性組成物の溶解度特性とは異なった溶解度特性を有する材料を製造する反応性組成物中の反応を誘導する。次いで、露光または未露光領域のどちらかを適切な溶剤で除去することによって、露光および未露光材料の得られたパターンを現像することができる。露光後、現像前の任意選択の露光後焼き付けが、エポキシタイプ反応性種を含有する光反応性組成物のために必要とされる場合がある。反応した、複雑なシームレス3次元構造をこのようにして作製することができる。

【0017】

得られた構造は、どんな適したサイズおよび形状を有することもできるが、本発明の方法は、物品の微細構造表面に微細構造を附加するために特によく適している。構造が、物品の表面に形成されるか、または表面の特徴内もしくは特徴の上に形成されてもよい。かかる特徴が物品の表面に例えば、窪み、突起、柱、あるいは溝の連続または不連続なパターンとして存在する場合、構造を特徴内に形成することができる。前記特徴が微視的であってもよく、この場合、用語「微視的」は、その形状を確認するために任意の投影面(plane of view)から見られる時に肉眼に対する光学補助具を必要とするような十分に小さい寸法の特徴を指す。1つの基準は、Modern Optic Engineering、W.J. Smits(W.J. Smith)著、マグローヒル(McGraw-Hill)、1966年、104～105ページに見出され、それによって視力は、“...識別され得る最小の文字の視角度(angular size)を用いて定義および測定される”。通常の視力は、最小の識別できるアルファベットが網膜上の弧の5分の高角(angular height)に対しているときであると考えられる。250mm(10インチ)の代表的な作業距離において、これは、この対象の0.36mm(0.0145インチ)の横方向寸法をもたらす。本明細書中で用いた用語「微細構造」は、特徴の少なくとも2次元が微視的である特徴の構成を意味する。

【0018】

図2Aおよび図2Bを参照すると、反応性組成物210をガラスライドまたはシリコンウエハなどの基材212に適用することができる。基材を場合によりプライマー(例えば、シランカップリング剤)で処理して基材への反応性組成物の接着力を増強することができる。反応性組成物210を露光して、一連の接近して隔置されたバー216を各々有する一連の層214を形成することによって格子状パターン218を形成することができ、そこにおいて、1つの層のバー216が、隣接層のバー220に直交している。

【0019】

次いで、光パターン化構造218を熱分解して好ましくは略全ての有機成分(図2Bに図示せず)を除去する。代表的な熱分解条件は、約500～約900の温度に1/分において前記構造を加熱する工程、および約60～約240分間、その範囲の温度に保持する工程を有する。

【0020】

熱分解の後、3次元の熱分解された構造は実質的無機系であり、部分的に焼結され、粒子のサイズおよび形状によって画定されたボイドを有する。好ましくは、3次元構造が、充実最密充填球(solid close packed spheres)を含有する。いくつかの用途において、構造を部分的に多孔性のままにしておく(例えば、細孔を通る液体の流れを可能にする)ことが望ましい場合がある。他の用途において、多孔構造をさらに焼結して完全圧密無機焼結構造(fully consolidated inorganic sintered structure)をもたらすことができる。

【0021】

代表的な焼結条件は、熱分解された構造を約900～約1400の温度に加熱する工程、約2時間～約48時間、その範囲の温度に保持する工程を有する。圧密プロセスを促進するために、熱分解多孔構造に金属塩または他の融剤、例えば、酸化ホウ素、ホウ酸

10

20

30

40

50

、ホウ砂、およびリン酸ナトリウムなどの様々な材料をドープすることができる。あるいは、テトラエトキシゲルマニウムおよびテトラエトキシシランなどのゾル・ゲル前駆物質を細孔中に膨潤させて多孔度の低減を促し、および／または機能性をデバイスに付加する（例えば、屈折率を増加させる）ことができる。これらの多孔構造に融剤および／またはゾル・ゲル前駆物質をドープした後、さらに焼結することにより、完全圧密無機構造を製造することができる。さらに、有機金属前駆物質などの他の材料を多孔性熱分解構造に添加して付加的な性質および／または機能を、製造されたデバイスに付与することができる。

【0022】

焼結した後、前記構造は、実質的無機組成物を有し、焼結工程の前よりも小さい寸法を有する。狭い粒度分布もまた、均一な焼結を達成するために有利である。 10

【0023】

図3Aおよび3Bを参照すると、前記組成物の硬化性実施態様もまた、外部エネルギー源または印加電界（例えば、磁界または電界）を用いて移動され得る成形または光パターン化物品（例えば、磁気アクチュエータ）上の可動部分を製造するために用いられてもよい。図3Aおよび図3Bを参照すると、本体505と、2つの可撓性プロング518および520によって部分500に接続される可撓性延長領域512とを有する成形または光パターン化部分500が示される。硬化性材料510が、それらの磁化方向がプロング518、520に平行に整列された複数の磁気粒子524を含有する。次に、硬化性材料510を可撓性延長領域512上に硬化させて硬化構造517（図3B）をもたらす。鏡540を硬化材料517の表面525に取り付ける。 20

【0024】

図3Bおよび3Cを参照すると、電磁石526が部分500より下に配置される。電磁石526を起動時に、硬化材料517中の磁気粒子524が、電磁石526によって生成された磁界522に応答して可撓性延長領域512を移動させる。鏡540を用いて、可撓性延長領域512の向きに応じて様々な方向に光を誘導することができる。 30

【0025】

反応性種

上記の構造を形成するために用いることができる多光子反応性組成物には、硬化性または非硬化性反応性種、多光子光開始剤系、および複数の実質的無機コロイド粒子などがある。多光子光開始剤系には、多光子光増感剤、電子受容体、および任意選択の電子供与体などがある。 30

【0026】

本発明の組成物は、場合により、非反応性種をさらに含有することができる。

【0027】

硬化性種には、付加重合性モノマーおよびオリゴマーおよび付加架橋可能なポリマー（フリーラジカル重合性または架橋可能なエチレン性不飽和種、例えば、アクリレート、メタクリレートの他、スチレンなどの特定のビニル化合物、等）、ならびにカチオン重合性モノマーおよびオリゴマーおよびカチオン架橋可能なポリマー（例えば、エポキシ、ビニルエーテル、およびシアネートエステル）等、およびそれらの混合物などがある。 40

【0028】

適したエチレン性不飽和種は、例えば、米国特許第5,545,676号明細書に記載されており、モノ-、ジ-、およびポリ-アクリレートおよびメタクリレート（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-ヘキシリカルアクリレート、ステアリルアクリレート、アリルアクリレート、グリセリンジアクリレート、グリセリントリアクリレート、エチレンジアクリレート、ジエチレンジアクリレート、トリエチレンジアクリレート、1,3-ブロバンジオールジアクリレート、1,3-ブロバ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-シクロヘキサンジオールジアクリレート、ペンタエリトリトル 50

トリアクリレート、ペンタエリトリトルテトラアクリレート、ペンタエリトリト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-アクリルオキシ)]-p-エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1-(3-アクリルオキシ-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-アクリレートおよびビス-メタクリレート、米国特許第4,652,274号明細書に記載されているようなアクリル化モノマーの共重合性混合物、および米国特許第4,642,126号明細書に記載されているようなアクリル化オリゴマー)、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ントリス-アクリルアミドおよびベータ-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、ジビニルスクシネート、ジビニルアジペート、およびジビニルフタレート)等、およびそれらの混合物などがある。

【0029】

適した硬化性ポリマーには、例えば、1つのポリマー鎖中に1~約50の(メタ)アクリレート基を有する、(メタ)アクリレート側基を有するポリマーがある。かかるポリマーの例には、サートマー(Sartomer)から商品名サー・ボックス(SAR BOX)(例えば、サー・ボックス400、401、402、404、および405)として入手可能である樹脂などの芳香族酸(メタ)アクリレート半エステル樹脂がある。フリーラジカル化学によって硬化可能な他の有用なポリマーには、米国特許第5,235,015号明細書に記載されているポリマーのような、フリーラジカル重合性官能価がそれに結合したヒドロカルビル主鎖およびペプチド側基を有するそれらのポリマーがある。2つ以上のモノマー、オリゴマー、および/または反応性ポリマーの混合物もまた、必要ならば使用することができる。好ましいエチレン性不飽和種には、アクリレート、芳香族酸(メタ)アクリレート半エステル樹脂、およびフリーラジカル重合性官能価がそれに結合したヒドロカルビル主鎖およびペプチド側基を有するポリマーがある。

【0030】

適したカチオン硬化性種は、例えば、米国特許第5,998,495号明細書および同6,025,406号明細書に記載されており、エポキシ樹脂が挙げられる。概してエポキシドと呼ばれるかかる材料には、モノマー-エポキシ化合物およびポリマータイプのエポキシドがあり、脂肪族、脂環式、芳香族、または複素環式であってもよい。これらの材料は概して、平均して、1分子中に少なくとも1個(好ましくは、少なくとも約1.5、より好ましくは、少なくとも約2)の重合性エポキシ基を有する。ポリマー-エポキシドには、末端エポキシ基を有する直鎖状ポリマー(例えば、ポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル)、オキシラン骨格単位を有するポリマー(例えば、ポリブタジエンポリエポキシド)、およびエポキシ側基を有するポリマー(例えば、グリシジルメタクリレートポリマーまたはコポリマー)がある。エポキシドは高純度化合物であってもよく、または1分子中に1、2またはそれ以上のエポキシ基を含有する化合物の混合物であってもよい。これらのエポキシ含有材料は、それらの主鎖および置換基の性質において非常に変化することができる。例えば、主鎖はどんなタイプであってもよく、その上の置換基は、室温においてカチオン硬化をほとんど妨げないどんな基であってもよい。許容範囲の置換基を例示すると、ハロゲン、エステル基、エーテル、スルホネート基、シロキサン基、ニトロ基、ホスフェート基などがある。エポキシ含有材料の分子量は、約58~約100,000以上に変化することができる。

【0031】

有用なエポキシ含有材料には、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、およびビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペートによって代表される、エポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどのシクロヘキセンオキシド基を含有する材料

10

20

30

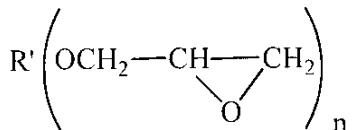
40

50

がある。この性質の有用なエポキシドのさらに詳細なリストを米国特許第3,117,099号明細書に示す。

【0032】

有用である他のエポキシ含有材料には、式
【化1】



10

のグリシジルエーテルモノマーがあり、上式中、R'がアルキルまたはアリールであり、nが1~6の整数である。例を挙げると、多価フェノールをエピクロロヒドリンなどのクロロヒドリンの過剰量と反応させることによって得られた多価フェノールのグリシジルエーテル（例えば、2,2-ビス-(2,3-エポキシプロポキシフェノール)-プロパンのジグリシジルエーテル）がある。このタイプのエポキシドのさらに別の例は、米国特許第3,018,262号明細書、およびエポキシ樹脂ハンドブック（Hand book of Epoxy Resins）、リー（Lee）およびネヴィル（Neville）共著、マグロー・ヒル・ブック・カンパニー（McGraw-Hill Book Co.）、ニューヨーク（New York）（1967年）に記載されている。

20

【0033】

多数の市販のエポキシ樹脂もまた、利用することができる。特に、容易に入手できるエポキシドには、オクタデシレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシドール、グリシジルメタクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル（例えば、以前はシェル・ケミカル・カンパニー（Shell Chemical Co.）であるが、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクツ（Resolution Performance Products）から商品名エポン（EPON）828、エポン825、エポン1004、およびエポン1010として入手できるビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ならびにダウ・ケミカル・カンパニー（Dow Chemical Co.）から商品名デル（DER）331、デル332、およびデル334として入手できるビスフェノールAのジグリシジルエーテル）、ビニルシクロヘキセンジオキシド（例えば、ユニオン・カーバイド・コーポレーション（Union Carbide Corp.）から商品名ERL4206として入手可能な化合物）、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート（例えば、ユニオン・カーバイド・コーポレーションから商品名ERL4221、シラキュア（Cyracure）UVR6110またはUVR6105として入手可能な化合物）、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキセンカルボキシレート（例えば、ユニオン・カーバイド・コーポレーションから商品名ERL4201として入手可能な化合物）、ビス（3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート（例えば、ユニオン・カーバイド・コーポレーションから商品名ERL4289として入手可能な化合物）、ビス（2,3-エポキシシクロペンチル）エーテル（例えば、ユニオン・カーバイド・コーポレーションから商品名ERL0400として入手可能な化合物）、ポリプロピレングリコールから改質された脂肪族エポキシ（例えば、ユニオン・カーバイド・コーポレーションから商品名ERL4050およびERL4052として入手可能）、ジペンテンジオキシド（例えば、ユニオン・カーバイド・コーポレーションから商品名ERL4269として入手可

30

40

50

能な化合物 .)、エポキシ化ポリブタジエン(例えば、F M C コーポレーション(F M C Corp.)から商品名オキシロン(O x i r o n) 2 0 0 1として入手可能な化合物)、エポキシ官能価を含有するシリコーン樹脂、難燃性エポキシ樹脂(例えば、商品名デル 5 8 0として入手可能な難燃性エポキシ樹脂、ダウ・ケミカル・カンパニーから入手可能な臭素化ビスフェノールタイプエポキシ樹脂)、フェノールホルムアルデヒドノボラックの 1 , 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル(例えば、ダウ・ケミカル・カンパニーから商品名デン(D E N) 4 3 1およびデン 4 3 8として入手可能)、レソルシノールジグリシジルエーテル(例えば、コッパー・カンパニー(K o p p e r s C o m p a n y , I n c .)から商品名コポキシテ(K O P O X I T E)として入手可能な化合物)、ビス(3 , 4 - エポキシシクロヘキシル)アジペート(例えば、ユニオン・カーバイド・コーポレーションから商品名 E R L 4 2 9 9または U V R 6 1 2 8として入手可能)、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル - 5 , 5 - スピロ - 3 , 4 - エポキシ)シクロヘキサン - メタ - ジオキサン(例えば、ユニオン・カーバイド・コーポレーションから商品名 E R L - 4 2 3 4として入手可能な化合物)、ビニルシクロヘキセンモノオキシド 1 , 2 - エポキシヘキサデカン(例えば、ユニオン・カーバイド・コーポレーション商品名 U V R - 6 2 1 6として入手可能な化合物)、アルキル C₈ - C₁₀ グリシジルエーテルなどのアルキルグリシジルエーテル(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトから商品名ヘロキシ・モディファイアー(H E L O X Y M O D I F I E R) 7として入手可能)、アルキル C₁₂ - C₁₄ グリシジルエーテル(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトから商品名ヘロキシ・モディファイアー - 8として入手可能)、ブチルグリシジルエーテル(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトから商品名ヘロキシ・モディファイアー - 6 1として入手可能)、クレジルグリシジルエーテル(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトからヘロキシ・モディファイアー - 6 2として入手可能)、p - t - ブチルフェニルグリシジルエーテル(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトからヘロキシ・モディファイアー - 6 5として入手可能)、1 , 4 - ブタンジオールのジグリシジルエーテルなどの多官能性グリシジルエーテル(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトからヘロキシ・モディファイアー - 6 7として入手可能)、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトからヘロキシ・モディファイアー - 6 8として入手可能)、シクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテル(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトからヘロキシ・モディファイアー - 1 0 7として入手可能)、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトからヘロキシ・モディファイアー - 4 4として入手可能)、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトからヘロキシ・モディファイアー - 4 8として入手可能)、脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトからヘロキシ・モディファイアー - 8 4として入手可能)、ポリグリコールジエポキシド(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトからヘロキシ・モディファイアー - 3 2として入手可能)、ビスフェノール F エポキシド(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクト製の商品名エポン 1 1 3 8またはチバ・ガイギー・コーポレーション(C i b a - G e i g y C o r p .)製の G Y - 2 8 1として入手可能)、および 9 , 9 - ビス[4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) - フェニル] フルオレン(例えば、レゾリューション・パフォーマンス・プロダクトから商品名エポン 1 0 7 9として入手可能)などがある。 10 20 30 40

【 0 0 3 4 】

他の有用なエポキシ樹脂は、グリシドールのアクリル酸エステル(グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートなど)と1つ以上の共重合性ビニル化合物とのコポリマーを含む。かかるコポリマーの例は、1 : 1スチレン - グリシジルメタクリレート、1 : 1メチルメタクリレート - グリシジルアクリレート、および 6 2 . 5 : 2 4 : 1 3 . 5 メチルメタクリレート - エチルアクリレート - グリシジルメタクリレートである。他の 50

有用なエポキシ樹脂が周知であり、エピクロロヒドリン、アルキレンオキシド（例えば、プロピレンオキシド）、スチレンオキシド、アルケニルオキシド（例えば、ブタジエンオキシド）、およびグリシジルエステル（例えば、エチルグリシド酸）などのかかるエポキシドを含有する。

【0035】

有用なエポキシ官能性ポリマーには、米国特許第4,279,717号明細書に記載されているようなエポキシ官能性シリコーンがあり、ゼネラル・エレクトリック・カンパニー（General Electric Company）から市販されている。これらは、米国特許第5,753,346号明細書に記載されているような、ケイ素原子の1～20モル%がエポキシアルキル基（好ましくは、エポキシシクロヘキシルエチル）で置換されたポリジメチルシロキサンである。10

【0036】

様々なエポキシ含有材料のブレンドもまた、利用することができる。かかるブレンドは、エポキシ含有化合物の2つ以上の重量平均分子量分布（低分子量（200より少ない）、中間分子量（約200～10,000）、高分子量（約10,000より多い）など）を含むことができる。代わりにまたは付加的に、エポキシ樹脂は、異なった化学的性質（脂肪族および芳香族など）または機能性（極性および無極性など）を有するエポキシ含有材料のブレンドを含有することができる。必要ならば、他のカチオン反応性ポリマー（ビニルエーテルなど）を付加的に混入することができる。20

【0037】

好ましいエポキシには、芳香族グリシジルエポキシ（レゾリューション・パフォーマンス・プロダクツから入手可能なエポン樹脂）および脂環式エポキシ（ユニオン・カーバイド（Union Carbide）から入手可能なERL4221およびERL4299など）がある。20

【0038】

又、適したカチオン硬化性種には、ビニルエーテルモノマー、オリゴマー、および反応性ポリマー（例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル（例えば、ニュージャージー州、ウェインのインターナショナル・スペシャルティ・プロダクツ（International Specialty Products, Wayne, NJ）から商品名ラピ・キュア（R API-CURE）DVE-3として入手可能）、トリメチロールプロパントリビニルエーテル（例えば、ニュージャージー州、マウントオリーブのBASFコーポレーション（BASF Corp., Mount Olive, NJ）から商品名TMPTVEとして入手可能）、およびアライド・シグナル（Allied Signal）から入手可能な商品名ヴェクトマー（VECTOMER）ジビニルエーテル樹脂（例えば、ヴェクトマー-2010、ヴェクトマー-2020、ヴェクトマー-4010、およびヴェクトマー-4020および他の製造元から入手可能なそれらの同等物）、およびそれらの混合物がある。1つ以上のビニルエーテル樹脂および/または1つ以上のエポキシ樹脂の（任意の比率の）ブレンドもまた、利用できる。ポリヒドロキシ官能材料（例えば、米国特許第5,856,373号明細書（カイサキ（Kaisaki）ら）において記載されているようなポリヒドロキシ官能材料）もまた、エポキシ-および/またはビニルエーテル官能材料と組合させて利用することができる。3040

【0039】

非硬化性反応性種には、例えば酸-またはラジカル誘起反応に基づいて溶解度を増大させることができる反応性ポリマーなどがある。かかる反応性ポリマーには、例えば、光発生酸によって水可溶性酸基に変換され得るエステル基を有する水不溶性ポリマー（例えば、ポリ（4-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン）がある。又、非硬化性反応性種には、R.D.アレン（R.D. Allen）、G.M.ワルラフ（G.M.Wallraf）、W.D.ヒンズバーグ（W.D.Hinsberg）、およびL.L.シンプソン（L.L.Simpson）共著、「化学增幅フォトレジストの用途のための高性能ア50

クリルポリマー(“High Performance Acrylic Polymers for Chemically Amplified Photoresist Applications”)」、J. Vac. Sci. Technol. B, 9, 3357 (1991年)に記載された化学增幅フォトレジストがある。化学增幅フォトレジストの概念は、特に、サブ0.5ミクロン(またはさらにサブ0.2ミクロン)の特徴を有する、マイクロチップの製造のために現在広く用いられている。かかるフォトレジストシステムにおいて、触媒種(典型的に水素イオン)を照射によって発生させることができ、それが化学反応のカスケードを誘導する。このカスケードは、水素イオンがより多くの水素イオンまたは他の酸種を発生させる反応を開始するときに起こり、それによって反応速度を増幅する。代表的な酸触媒化学增幅フォトレジストシステムの例には、脱保護(例えば、米国特許第4,491,628号明細書に記載されているようなt-ブトキシカルボニルオキシスチレンレジスト、テトラヒドロフラン(THP)メタクリレート系材料、米国特許第3,779,778号明細書に記載されているようなTHP-フェノール材料、R.D.アレン(R.DAllen)著、Proc. SPIE 2438, 474(1995年)に記載されているようなt-ブチルメタクリレート系材料など)、脱重合(例えば、ポリフタルアルデヒド系材料)、および再配列(例えば、ピナコール再配列に基づいた材料)などがある。

【0040】

多光子光開始剤系

(1) 多光子光増感剤

多光子反応性組成物において使用するために適した多光子光増感剤は、露光システムの適切な光源から放射線に露光したときに少なくとも2つの光子を同時に吸収することができる。好ましい多光子光増感剤は、同じ波長において測定したときにフルオレセインの二光子吸収断面より大きい二光子吸収断面を有する(すなわち、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-オンの二光子吸収断面より大きい)。概して、二光子吸収断面は、C・スー(C.Xu)およびW.W.ウェップ(W.W.Webb)著、J.Opt.Soc.Am.B, 13, 481(1996)および国際公開第98/21521号パンフレットによって記載された方法によって測定したとき、約 $50 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒} / \text{光子}$ より大きい場合がある。

【0041】

この方法は、(同じ励起強度および光増感剤の濃度条件下で)光増感剤の二光子螢光強度と対照化合物の二光子螢光強度との比較を必要とする。光増感剤の吸収および螢光にわたるスペクトル範囲にできるだけよく一致するように対照化合物を選択することができる。1つの可能な実験設備において、励起強度の50%が光増感剤に行き、50%が対照化合物に行くように、励起ビームを2つのアームに分けることができる。次に、対照化合物に対する光増感剤の相対螢光強度を、2つの光電子増倍管(photomultiplier tubes)または他の較正された検出器を用いて測定することができる。最後に、両方の化合物の螢光量子効率を一光子の励起下で測定することができる。

【0042】

螢光および燐光量子収率の測定方法は本技術分野において周知である。典型的に、目的の化合物の螢光(または燐光)スペクトル下の領域が、周知の螢光(または燐光)量子収率を有する標準発光化合物の螢光(または燐光)スペクトル下の領域と比較され、適切な補正がなされる(それは、例えば、励起波長における組成物の光学濃度、螢光検出装置の幾何学的配置、発光波長の差異、および異なった波長に対する検出器の応答を考慮する)。標準的方法は、例えば、I.B.バールマン(I.B.Berlman)著、「芳香族分子の螢光スペクトルのハンドブック」(Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules)、第2版、24~27ページ、アカデミック・プレス(Academic Press)、ニューヨーク(New York)(1971年)、J.N.デマス(J.N.Demus)およびG.A.クロスビー(G.A.Crosby)共著、J.Phys.Chem. 75, 9

10

20

30

40

50

91~1024(1971年)、およびJ.V.モーリス(J.V.Morris)、M.A.マホニー(M.A.Mahoney)、およびJ.R.フーバー(J.R.Huber)著、J.Phys.Chem.80、969~974(1976年)に記載されている。

【0043】

発光状態が一光子および二光子励起下で同じであると仮定すると(一般的仮定)、光増感剤の二光子吸収断面(σ_{sam})が $\sigma_{ref}K(I_{sam}/I_{ref})(\sigma_{sam}/\sigma_{ref})$ に等しく、式中、 σ_{ref} が対照化合物の二光子吸収断面であり、 I_{sam} が光増感剤の蛍光強度であり、 I_{ref} が対照化合物の蛍光強度であり、 σ_{sam} が光増感剤の蛍光量子効率であり、 σ_{ref} が対照化合物の蛍光量子効率であり、Kが、2つの検出器の光路および応答のわずかな差を考慮する補正因子である。Kは、両方の試料および対照アーム中の両方の同じ光増感剤での応答を測定することによって決定され得る。有効な測定を確実にするために、励起力への二光子蛍光強度の明確な二次依存を確認することができ、(蛍光の再吸収および光増感剤の凝結効果(aggregation effects)を避けるために光増感剤と対照化合物との両方の比較的低濃度を利用することができる。

【0044】

光増感剤が螢光性ではないとき、電子の励起状態の収率を測定し、周知の標準と比較することができる。螢光収量を決定する上記の方法のほかに、励起状態の収率を測定する様々な方法が周知である(例えば、一時吸光度、熒光収量、(光反応からの)感光剤の光生成物の形成あるいは消退などを含める)。

【0045】

好ましくは、光増感剤の二光子吸収断面がフルオレセインの二光子吸収断面の約1.5倍より大きく(または、代わりに、上記の方法によって測定したとき、約 $75 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒 / 光子}$ より大きい)、より好ましくは、フルオレセインの二光子吸収断面の約2倍より大きく(または、代わりに、約 $100 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒 / 光子}$ より大きい)、最も好ましくは、フルオレセインの二光子吸収断面の約3倍より大きく(または、代わりに、約 $150 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒 / 光子}$ より大きい)、および最適には、フルオレセインの二光子吸収断面の約4倍より大きい(または、代わりに、約 $200 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒 / 光子}$ より大きい)。

【0046】

好ましくは、光増感剤が反応性種に可溶性である(反応性種が液体である場合)か、または反応性種と相溶性であり、および多光子反応性組成物中に含有される(以下に記載されたような)どんなバインダーとも相溶性である。最も好ましくは、光増感剤はまた、米国特許第3,729,313号明細書に記載された試験手順を用いて、光増感剤の单一光子吸収スペクトルと重なる波長範囲において連続照射下(单一光子吸収条件)、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを増感することができる。現在入手可能な材料を用いて、その試験を以下のように実施することができる。

【0047】

以下の組成物を有する標準試験溶液を調製することができる。すなわち、分子量45,000~55,000の、9.0~13.0%ヒドロキシル含有量ポリビニルブチラール(例えば、モンサント(Monsanto)から商品名ブトバル(BUTVAR)B76として入手可能)の5%(w/v)メタノール溶液5.0部と、0.3部のトリメチロールプロパントリメタクリレートと、0.03部の2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン(Bull.Chem.Soc.Japan, 42, 2924~2930(1969年)を参照)。この溶液に、光増感剤として試験される化合物0.01部を添加することができる。次いで、0.05mmのナイフオリフィスを用いて、得られた溶液を、0.05mmの透明ポリエステルフィルム上にナイフコートすることができ、コーティングを約30分間、空気乾燥させることができる。0.05mmの透明ポリエステルカバーフィルムを、空気の閉じ込めを最小にして、乾燥された軟質かつ粘着性コーティングの上に注意深く配置することができる。次に、得られたサンドイッチ構造体を

10

20

30

40

50

3分間、(ゼネラル・エレクトリックから入手可能なF C H 6 5 0 W石英ヨウ素ランプから発生された光などの)可視範囲および紫外範囲の両方の光を提供するタンゲステン光源からの入射光161,000ルクスに露光することができる。ステンシルを通して露光を行い、前記構造体の露光および未露光領域を提供する。露光後にカバーフィルムを除去することができ、ゼログラフィーにおいて通常に用いられるタイプのカラートナー粉末など、微細着色粉末でコーティングを処理することができる。試験された化合物が光増感剤である場合、トリメチロールプロパントリメタクリレートモノマーは、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンから光によって発生されたフリーラジカルによって露光領域において重合される。重合された領域は本質的に不粘着性であるので、着色粉末は事実上、コーティングの粘着性未露光領域にだけ選択的に付着し、ステンシルの視覚像に相応する視覚像を提供する。
10

【0048】

好ましくは、光増感剤はまた、一部は、貯蔵安定性の問題に基づいて選択される場合がある。したがって、特定の光増感剤の選択は、利用された特定の反応性種に(ならびに電子供与体化合物および/または電子受容体の選択に)ある程度、依存する場合がある。

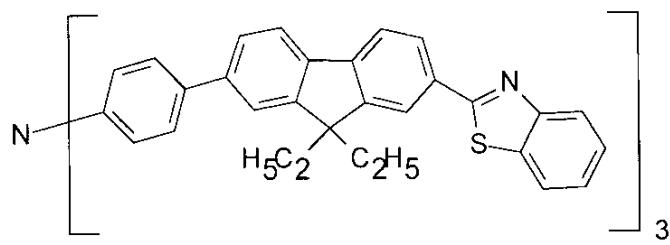
【0049】

特に好ましい多光子光増感剤には、ローダミンB(すなわち、N-[9-(2-カルボキシフェニル)-6-(ジエチルアミノ)-3H-キサンテン-3-イリデン]-N-エチルエタナミニウムクロリドおよびローダミンBのヘキサフルオロアンチモネート塩)および例えば、マーダー(Marder)およびペリー(Perry)らの国際公開第98/21521号パンフレットおよび国際公開第99/53242号パンフレットによって記載された光増感剤の4つのクラスなど、大きな多光子吸収断面を示す多光子光増感剤がある。4つのクラスを以下のように記載することができる。(a)2つの供与体が共役電子架橋に結合している分子、(b)1つ以上の電子受容基で置換されている共役電子架橋に2つの供与体が結合している分子、(c)2つの受容体が共役電子架橋に結合している分子、および(d)1つ以上の電子供与基で置換されている共役電子架橋に2つの受容体が結合している分子(「架橋」は、2つ以上の化学基を結合する分子フラグメントを意味し、「供与体」は、共役電子架橋に結合することができる低イオン化ポテンシャルを有する原子または原子の群を意味し、「受容体」は、共役電子架橋に結合することができる高い電子親和性を有する原子または原子の群を意味する)。
20
30

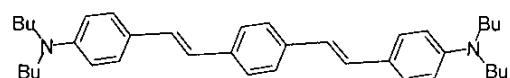
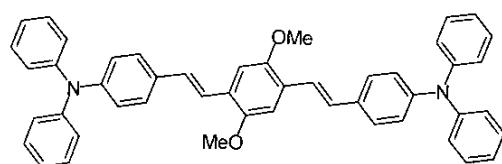
【0050】

かかる光増感剤の代表例には、以下の例が挙げられる。

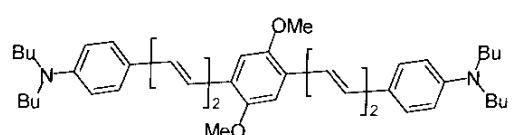
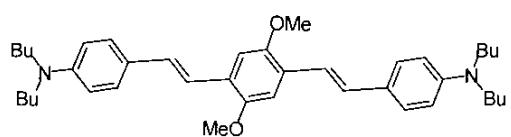
【化 2】



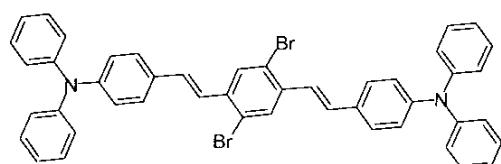
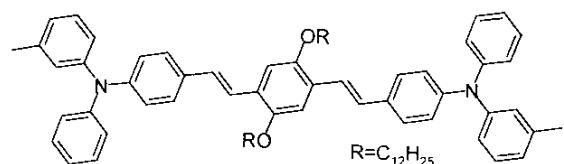
10



20

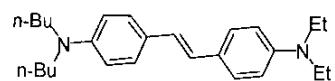
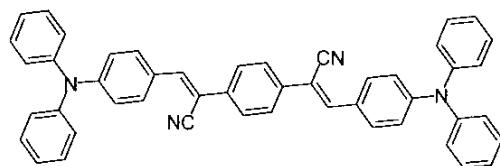


30

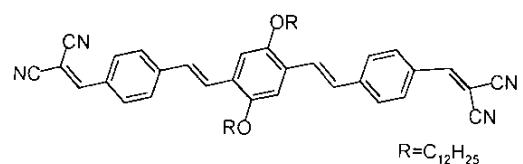
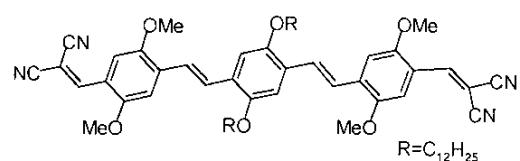


40

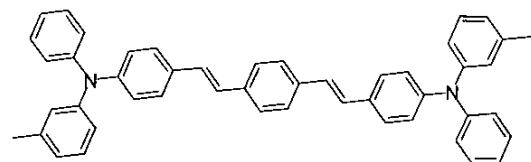
【化3】



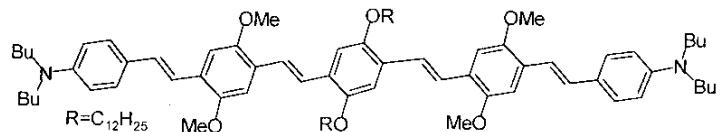
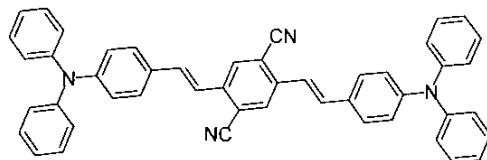
10



20

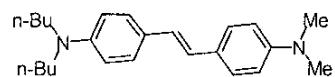
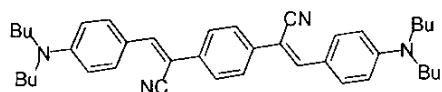


30

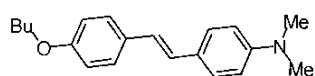
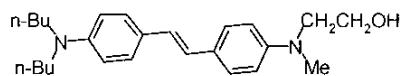


40

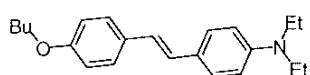
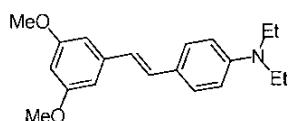
【化 4】



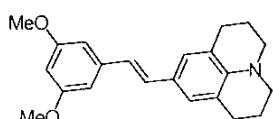
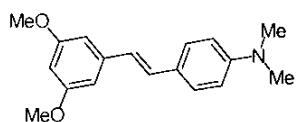
10



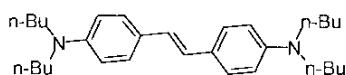
20



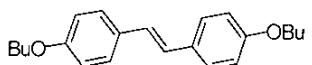
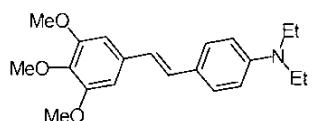
30



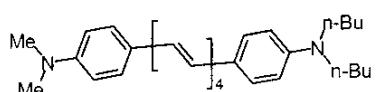
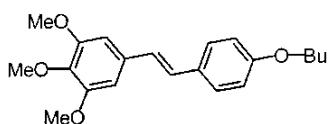
40



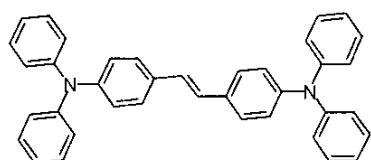
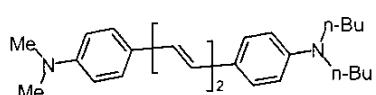
【化5】



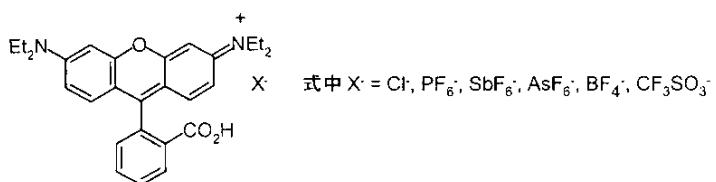
10



20



30



40

【0051】

標準ウィティッギ (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、または国際公開第 98 / 21521 号パンフレットに詳細に記載されているようなマクマレー (Mc Murray) 反応を用いることによって、上記の光増感剤の 4 つのクラスを調製することができる。

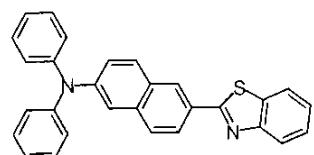
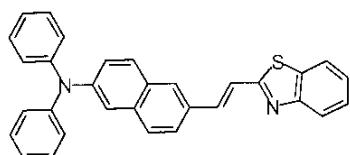
【0052】

多光子吸収断面を有する他の適した化合物が、米国特許第 6,100,405 号明細書、同 5,859,251 号明細書、および同 5,770,737 号明細書に記載されており、これらの断面は、上記の方法以外の方法によって確認される。かかる化合物の代表例

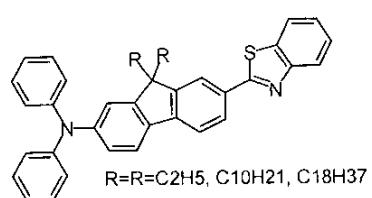
50

には、以下の例が挙げられる。

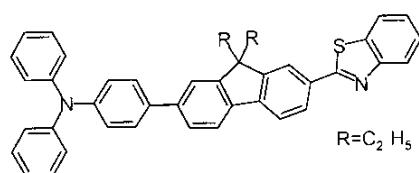
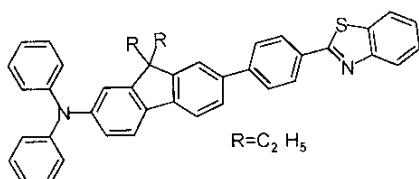
【化 6】



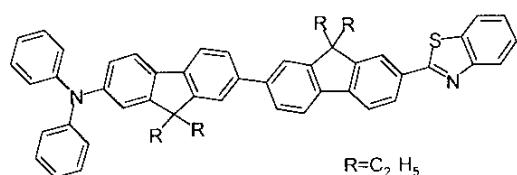
10



20

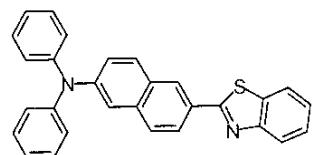
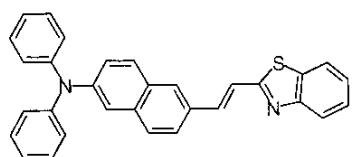


30

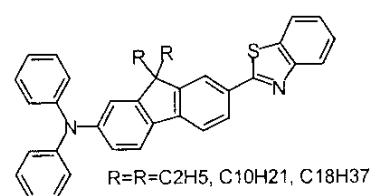


40

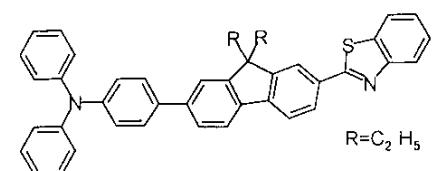
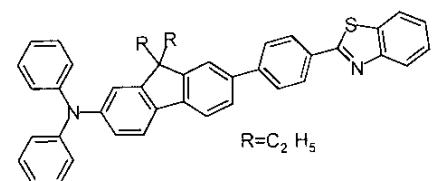
【化7】



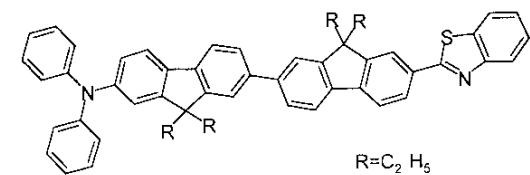
10



20

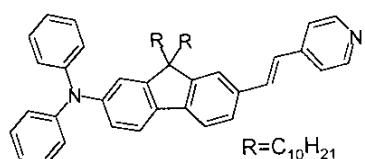
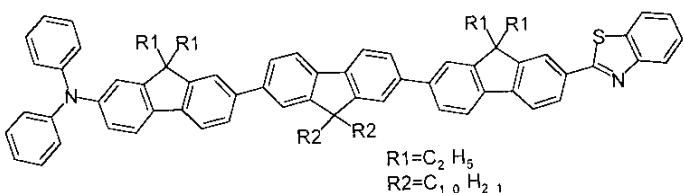


30

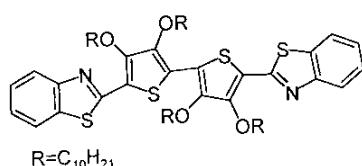


40

【化 8】



10



20

【0053】

(2) 電子受容体化合物

多光子光増感剤の電子励起状態から電子を受容することによって多光子反応性組成物のために適した電子受容体を光増感することができ、少なくとも1つのフリーラジカルおよび/または酸の形成をもたらす。かかる電子受容体には、ヨードニウム塩（例えば、ジアリールヨードニウム塩）、クロロメチル化トリアジン（例えば、2-メチル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-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、および2-アリール-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン）、ジアゾニウム塩（例えば、アルキル、アルコキシ、ハロ、またはニトロなどの基で場合により置換されたフェニルジアゾニウム塩）、スルホニウム塩（例えば、アルキルまたはアルコキシ基で場合により置換されたトリアリールスルホニウム塩、隣接したアリール部分を架橋する2,2'オキシ基を場合により有する）、アジニウム塩（例えば、N-アルコキシピリジニウム塩）、およびトリアリールイミダゾリルダイマー（好ましくは、アルキル、アルコキシ、またはハロなどの基で場合により置換された、2,2',4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾールなどの2,4,5-トリフェニルイミダゾリルダイマー）等、およびそれらの混合物がある。

【0054】

電子受容体は好ましくは、反応性種に可溶性であり、好ましくは貯蔵安定性がある（すなわち、光増感剤および電子供与体化合物の存在下でその中に溶解したときに反応性種の反応を自発的に促進しない）。したがって、特定の電子受容体の選択は、ある程度、上記のような、選択された特定の反応性種、光増感剤、および電子供与体化合物に依存する。

【0055】

適したヨードニウム塩には、米国特許第5,545,676号明細書、同3,729,313号明細書、同3,741,769号明細書、同3,808,006号明細書、同4,250,053号明細書および同4,394,403号明細書に記載されたヨードニウム塩がある。ヨードニウム塩は、単塩（例えばCl-、Br-、I-またはC4H5SO3-などのアニオンを含有する）または金属錯塩（例えばSbF6-、PF6-、BF4-、

30

40

50

テトラキス(ペルフルオロフェニル)ボラート、 SbF_5OH - または AsF_6 - を含有する)である場合がある。必要ならばヨードニウム塩の混合物を用いることができる。

【0056】

有用な芳香族ヨードニウム錯塩電子受容体の例には、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボラート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボラート、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ラート、ジ(4-ヘプチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボラート、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フェート、ジ(ナフチル)ヨードニウムテトラフルオロボラート、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ラート、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ネート、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ラート、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ラート、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-ブロモフェニル)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-アセタミドフェニル)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、およ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等、およびそれらの混合物などがある。ベリンガー(Berlinge r)ら著、J. Am. Chem. Soc. 81, 342(1959年)の教示によって、相応する芳香族ヨードニウム単塩(例えば、ジフェニルヨードニウムビサルフェートなどの複分解によって芳香族ヨードニウム錯塩を調製することができる。

【0057】

好ましいヨードニウム塩には、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リド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、およびジフェニルヨードニウムテトラフルオロボラートなど)、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、サートマー・カンパニー(Sartomer Company)から商品名サーキヤット(SARCAT)SR1012として入手可能)、およびそれらの混合物などがある。

【0058】

スルホニウム塩のために(および電子受容体の他のタイプのどれかのために)適したアニオン、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、およびアルミニウム中心アニオンなどの様々なアニオンのタイプがある。

【0059】

適したイミドおよびメチドアニオンの非限定的な具体例には、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ 、 $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)C^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$ 、 $((CF_3)_2NC_2F_4SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$ 、 $(3,5\text{-ビス}(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-SO_2CF_3$ 、 $C_6H_5SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$ 、 $C_6H_5SO_2N^-SO_2CF_3$ などがある。このタイプの好ましいアニオンには、式 $(R_fSO_2)_3C^-$ によって表されるアニオンがあり、 R_f が、1~約4個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基である。

【0060】

適したホウ素中心アニオンの非限定的な具体例には、 F_4B^- 、 $(3,5\text{-ビス}(CF_3)C_6H_3)_4B^-$ 、 $(CF_5)_4B^-$ 、 $(p-CF_3C_6H_4)_4B^-$ 、 $(m-CF_3C_6H_4)_4B^-$

、(p-F₂C₆H₄)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⁻などがある。好ましいホウ素中心アニオンは概して、ホウ素に結合した3個以上のハロゲン置換芳香族炭化水素基を含有し、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非限定的な具体例には、(3,5-ビス(CF₃)C₆H₃)₄B⁻、(C₆F₅)₄B⁻、(C₆F₅)₃(n-C₄H₉)B⁻、(C₆F₅)₃(CH₃)B⁻などがある。

【0061】

他の金属またはメタロイド中心を含有する適したアニオンには、例えば、(3,5-ビス(CF₃)C₆H₃)₄Al⁻、(C₆F₅)₄Al⁻、(C₆F₅)₂F₄P⁻、(C₆F₅)F₅P⁻¹⁰、F₆P⁻、(C₆F₅)F₅Sb⁻、F₆Sb⁻、(HO)F₅Sb⁻、およびF₆As⁻などがある。好ましくは、アニオンX⁻は、(例えば、エポキシ樹脂などのカチオン硬化性種と共に使用するために)テトラフルオロボラート、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、およ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。

【0062】

適したスルホニウム塩電子受容体の例には、
 トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート
 メチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート
 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²⁰
 ト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
 トリトリエ(trityl)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート
 アニシリ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ラート
 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ラート³⁰
 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
 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-アセタ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ラート
 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ラート
 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
 10-メチルフェノキサンテ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⁴⁰
 10-フェニル-9,9-ジメチルチオキサンテニウムヘキサフルオロホスフェート
 10-フェニル-9-オキソチオキサンテニウムテトラフルオロボラート
 5-メチル-10-オキソチアントレニウムテトラフルオロボラート
 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
 などがある。

【0063】

好ましいスルホニウム塩には、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などのトリアリール置換塩(例えば、サートマー・カンパニーから商品名サーキャットS R 1 0 1 0として入手可能)、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、サートマー・カンパニーから商品名サーキャット S R 1 0 1 1として入手可能⁵⁰

)、および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、サートマー・カンパニーから商品名サーチャットK I 8 5として入手可能)などがある。

【0064】

有用なアジニウム塩には、ピリジニウム、ジアジニウム、またはトリアジニウム部分などのアジニウム部分を含有する米国特許第4,859,572号明細書に記載されたアジニウム塩がある。アジニウム部分は、1つ以上の芳香環、典型的には、アジニウム環と接合した炭素環芳香環(例えば、キノリニウム、イソキノリニウム、ベンゾジアジニウム、およびナフトジアジニウム部分)を含有することができる。アジニウム環中の窒素原子の四級化置換基は、光増感剤の電子励起状態からアジニウム電子受容体に電子が移動する時にフリーラジカルとして放出され得る。1つの好ましい形態において、四級化置換基はオキシ置換基である。アジニウム部分の環の窒素原子を四級化するオキシ置換基-O-Tを、合成に都合のよい様々なオキシ置換基の中から選択することができる。部分Tは、例えば、メチル、エチル、ブチル等のアルキル基であってもよい。アルキル基を置換することができる。例えば、アラルキル(例えば、ベンジルおよびフェネチル)およびスルホアルキル(例えば、スルホメチル)基が有用である場合がある。別の形態において、Tが-O-C(O)-T¹基などのアシル基であってもよく、T¹が上記の様々なアルキルおよびアラルキル基であってもよい。さらに、T¹がフェニルまたはナフチルなどのアリール基であってもよい。そして次に、アリール基を置換することができる。例えば、T¹がトリルまたはキシリル基であってもよい。Tが典型的に、1~約18個の炭素原子を含有し、上の各場合のアルキル部分が好ましくは低級アルキル部分であり、各場合のアリール部分が好ましくは、約6~約10個の炭素原子を含有する。オキシ置換基-O-Tが1または2個の炭素原子を含有する場合、最高の活性レベルが達成された。アジニウム核が、四級化置換基以外の置換基を含有しない必要がある。しかしながら、他の置換基の存在が、これらの電子受容体の活性に支障となりはしない。10

【0065】

有用なトリアリールイミダゾリルダイマーには、米国特許第4,963,471号明細書に記載されたダイマーがある。これらのダイマーには、例えば、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ビス(m-メトキシフェニル)-1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾール、および2,5-ビス(o-クロロフェニル)-4-[3,4-ジメトキシフェニル]-1,1'-ビイミダゾールなどがある。20

【0066】

好ましい電子受容体には、ヨードニウム塩(より好ましくは、アリールヨードニウム塩)、クロロメチル化トリアジン、スルホニウム塩、およびジアジニウム塩などの光酸発生剤がある。アリールヨードニウム塩およびクロロメチル化トリアジンがより好ましい。

【0067】

(3) 電子供与体化合物

多光子反応性組成物の多光子光増感剤系において有用な電子供与体化合物は、電子を光増感剤の電子励起状態に供与することができる(光増感剤自体以外の)化合物である。電子供与体化合物は好ましくは、ゼロより大きくp-ジメトキシベンゼンの酸化ポテンシャル以下の酸化ポテンシャルを有する。好ましくは、飽和カロメル電極('S.C.E.')に対して酸化ポテンシャルが約0.3~1Vである。40

【0068】

電子供与体化合物はまた、好ましくは反応性種に可溶性であり、一部は、(上記のように)貯蔵安定性の問題に基づいて選択される。適した供与体は概して、所望の波長の光に露光したときに硬化速度または光反応性組成物の画像濃度を増加させることができる。

【0069】

カチオン反応性種と作用するとき、当業者は、電子供与体化合物が、かなりの塩基度を有する場合、カチオン反応に悪影響を及ぼすことがあることを理解するであろう。(例えば、米国特許第6,025,406号明細書の考察を参照のこと)。50

【0070】

概して、(例えば、米国特許第4,859,572号明細書に記載されているように)3つの成分の酸化および還元ポテンシャルを比較することによって、特定の光増感剤および電子受容体と共に使用するために適した電子供与体化合物を選択することができる。かかるポテンシャルを(例えば、R.J.コックス(R.J.Cox)著、Photographic Sensitivity、第15章、アカデミック・プレス(Academic Press)(1973年)に記載された方法によって)実験的に測定することができ、またはN.L.ワインバーグ(N.L.Weinburg)編、Technique of Electroorganic Synthesis Part II: Techniques of Chemistry、Vol.V(1975年)、およびC.K.マン(C.K.Mann)およびK.K.バーンズ(K.K.Barnes)、Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems(1970)などの文献から得ることができる。前記ポテンシャルは、相対エネルギーの関係を反映し、電子供与体化合物の選択を導くために以下のように使用できる。

【0071】

光増感剤が電子励起状態にあるとき、光増感剤の最高被占分子軌道(HOMO)中の電子を、より高いエネルギー準位(すなわち、光増感剤の最低空分子軌道(LUMO))に上げ、それが初期に占めた分子軌道に空孔を残す。電子受容体が、より高いエネルギー軌道からの電子を受容することができ、特定の相対エネルギーの関係が満たされる場合、電子供与体化合物が電子を供与して最初に占めた軌道の空孔を充填することができる。

【0072】

電子受容体の還元ポテンシャルが光増感剤の還元ポテンシャルよりも負側にない(またはより正側にある)場合、これは発熱プロセスを表すので、光増感剤の高いエネルギー軌道の電子は、光増感剤から電子受容体の最低空分子軌道(LUMO)に容易に移される。プロセスが代わりにわずかに吸熱となる(すなわち、光増感剤の還元ポテンシャルが電子受容体の還元ポテンシャルよりも0.1ボルトまで負側にある)場合でも、周囲熱活性化がかかる小さな障害を容易に克服することができる。

【0073】

同様にして、電子供与体化合物の酸化ポテンシャルが光増感剤の酸化ポテンシャルよりも正側にない(またはより負側にある)場合、電子供与体化合物のHOMOから光増感剤中の軌道空位(orbital vacancy)に移動する電子は、より高いポテンシャルからより低いポテンシャルに移動しており、それがまた、発熱プロセスを表す。プロセスがわずかに吸熱となる(すなわち、光増感剤の酸化ポテンシャルが電子供与体化合物の酸化ポテンシャルよりも0.1Vまで正側にある)場合、周囲熱活性化がかかる小さな障害を容易に克服することができる。

【0074】

光増感剤の還元ポテンシャルが電子受容体の還元ポテンシャルよりも0.1Vまで負側にあるか、または光増感剤の酸化ポテンシャルが電子供与体化合物の酸化ポテンシャルよりも0.1Vまで正側にあるわずかな吸熱反応は、電子受容体または電子供与体化合物のどちらが最初にその励起状態の光増感剤と反応するかに関係なく、全ての場合に起こる。電子受容体または電子供与体化合物がその励起状態の光増感剤と反応しているとき、反応が発熱となるかまたはわずかにだけ吸熱となるのが好ましい。電子受容体または電子供与体化合物が光増感剤のイオン基と反応しているとき、発熱反応がやはり好ましいが、さらに多くの吸熱反応が、多くの場合に起こることを予想できる。このように、光増感剤の還元ポテンシャルが、次いで反応する電子受容体の還元ポテンシャルよりも0.2V以上、負側にある場合があり、または光増感剤の酸化ポテンシャルが、次いで反応する電子供与体化合物の酸化ポテンシャルよりも0.2V以上、正側にある場合がある。

【0075】

適した電子供与体化合物には、例えば、D.F.イートン(D.F.Eaton)著、

10

20

30

40

50

Advances in Photochemistry、B. ボーマン (B. Voman) ら編、13巻、427~488ページ、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons)、ニューヨーク (New York) (1986年)、米国特許第6,025,406号明細書、および同5,545,676号明細書に記載された電子供与体化合物がある。かかる電子供与体化合物には、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 (およびそのトリフェニルホスフィンおよびトリフェニルアルシン類似体など)、アミノアルデヒド、およびアミノシラン)、アミド (ホスホルアミドなど)、エーテル (チオエーテルなど)、尿素 (チオ尿素など)、スルフィン酸およびそれらの塩、フェロシアン化物の塩、アスコルビン酸およびその塩、ジチオカルバミド酸およびその塩、キサンテートの塩、エチレンジアミンテトラ酢酸の塩、(アルキル)_n(アリール)_mボラート ($n + m = 4$) の塩 (テトラアルキルアンモニウム塩が好ましい)、SnR₄化合物 (各Rが独立して、アルキル、アラルキル (特に、ベンジル)、アリール、アルカリール基のうちから選択される) (例えば、n-C₃H₇Sn(CH₃)₃、(アリール)Sn(CH₃)₃、および(ベンジル)Sn(n-C₃H₇)₃などの化合物) などの様々な有機金属化合物、フェロセン等、およびそれらの混合物などがある。電子供与体化合物が非置換であってもよく、または1つ以上の非干渉置換基で置換されてもよい。特に好ましい電子供与体化合物は、電子供与体原子 (窒素、酸素、リン、または硫黄原子など) および電子供与体原子のアルファ位の炭素またはケイ素原子に結合した抽出可能な水素原子を含有する。

【0076】

好ましいアミン電子供与体化合物には、アルキル-、アリール-、アルカリール- およびアラルキル-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、ヘキシリルアミン、2,4-ジメチルアニリン、2,3-ジメチルアニリン、o-、m- および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-アミノフェネタノールおよびp-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サルデヒド、および4-モルホリノベンズアルデヒド)、およびアミノシラン (例えば、トリメチルシリルモルホリン、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、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、およびN,N-ジメチル-N-ジメチルシリルアミン)、およびそれらの混合物などがある。第三芳香族アルキルアミン、特に、芳香環に少なくとも1つの電子吸引基を有する第三芳香族アルキルアミンが、特に良好な貯蔵安定性を提供することがわかった。良好な貯蔵安定性はまた、室温において固体であるアミンを用いて得られた。十分な写真速度が、1つ以上のユロリジニル部分を含有するアミンを用いて得られた。

【0077】

好ましいアミド電子供与体化合物には、N,N-ジメチルアセタミド、N,N-ジエチルアセタミド、N-メチル-N-フェニルアセタミド、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、トリモルホリ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、およびそれらの混合物などがある。

【0078】

好ましいアルキルアリールボラート塩には、



10

20

30

40

50

$\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{n-C}_4\text{H}_9) \text{N}^+(\text{CH}_3)_4$
 $\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{n-C}_4\text{H}_9) \text{N}^+(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$
 $\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{n-C}_4\text{H}_9) \text{Li}^+$
 $\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{n-C}_4\text{H}_9) \text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_{13})_4$
 $\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{C}_4\text{H}_9) \text{N}^+(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
 $\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{C}_4\text{H}_9) \text{N}^+(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
 $\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{sec-C}_4\text{H}_9) \text{N}^+(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
 $\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{sec-C}_4\text{H}_9) \text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_{13})_4$
 $\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{C}_4\text{H}_9) \text{N}^+(\text{C}_8\text{H}_{17})_4$
 $\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{C}_4\text{H}_9) \text{N}^+(\text{CH}_3)_4$ 10
 $(\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\text{B}^- (\text{n-C}_4\text{H}_9) \text{N}^+(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$
 $\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{C}_4\text{H}_9) \text{N}^+(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
 $\text{ArB}^- (\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$
 $\text{ArB}^- (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$
 $\text{Ar}_2\text{B}^- (\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$
 $\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{C}_4\text{H}_9) \text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
 $\text{Ar}_4\text{B}^- \text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
 $\text{ArB}^- (\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$
 $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{B}^- \text{N}^+(\text{CH}_3)_4$
 $\text{Ar}_3\text{B}^- (\text{C}_4\text{H}_9) \text{P}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 20

[上式中、Arがフェニル、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、より多数の縮合芳香環を有する同じ基である]、なら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ラートおよびテトラブチルアンモニウムn-ヘキシリ-トリス(3-フルオロフェニル)ボラート(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ・コーポレーション(Chiba Speciality Chemicals Corporation)から商品名CGI437およびCGI7460として入手可能)、およびそれらの混合物がある。

【0079】

適したエーテル電子供与体化合物には、4,4'-ジメトキシビフェニル、1,2,4-トリメトキシベンゼン、1,2,4,5-テトラメトキシベンゼン等、およびそれらの混合物などがある。適した尿素電子供与体化合物には、N,N'-ジメチル尿素、N,N-ジメチル尿素、N,N'-ジフェニル尿素、テトラメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、テトラ-n-ブチルチオ尿素、N,N-ジ-n-ブチルチオ尿素、N,N'-ジ-n-ブチルチオ尿素、N,N-ジフェニルチオ尿素、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジエチルチオ尿素等、およびそれらの混合物などがある。

【0080】

フリーラジカル誘起反応のため的好ましい電子供与体化合物には、1つ以上のユロリジニル部分を含有するアミン、アルキルアリールボラート塩、および芳香族スルフィン酸の塩がある。しかしながら、かかる反応については、必要ならば(例えば、光反応性組成物の貯蔵安定性を改良するためにか、または分解能、コントラスト、および相反性を改質するため)、電子供与体化合物を除くこともできる。酸誘起反応のため的好ましい電子供与体化合物には、4-ジメチルアミノ安息香酸、エチル4-ジメチルアミノベンゾエート、3-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノベンゾイン、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、4-ジメチルアミノフェネチルアルコール、および1,2,4-トリメトキシベンゼンなどがある。

【0081】

電子供与体、電子受容体のどちらか、または両方を多光子増感剤に共有結合することができることは、この発明の範囲内である。

【0082】

無機粒子

本発明の組成物において使用するために適した粒子は、例えば、米国特許第5,648,407号明細書に記載されている。適した粒子はミクロンまたはサブミクロンのサイズであり、化学組成において実質的無機系であり、組成物中で約10重量%より大きい濃度において用いられる場合、多光子反応性組成物の反応のために用いられた光の波長においてほとんど透明である。かかる粒子には、金属酸化物(Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 SiO_2 、およびシリケートガラスなど)、金属、および金属合金、ならびに他の十分に透明な非酸化物セラミック材料などがあるがそれらに限定されない。無機粒子を選択するときのさらに別の問題が、材料を緻密な無機構造体に焼結することができる温度である場合がある。

【0083】

10

コロイドシリカが本発明において使用するために好ましい粒子であるが、他のコロイド金属酸化物(例えば、チタニア、アルミナ、ジルコニア、バナジア、アンチモン酸化物、スズ酸化物、およびそれらの混合物)もまた、利用することができる。コロイド粒子が、シリカなど、十分な透明性を有する事実上单一の酸化物を含有することができ、または別のタイプの酸化物が上に堆積される一つのタイプの酸化物のコア(または金属酸化物以外の材料のコア)、好ましくはシリカを含有することができる。あるいはコロイド粒子が、比較的小さい粒子のクラスターから成ってもよい。概して、前記粒子またはクラスターは、組成物を光パターン化するために用いられる光の波長より小さく、約10ナノメートル～約10ミクロン、好ましくは約10ナノメートル～約500ナノメートル、より好ましくは約10ナノメートル～約150ナノメートルのサイズ(平均粒径)の範囲であってもよい。特定のサイズの範囲を有するコロイド粒子を光反応性組成物に混入することにより、略透明な、均質な組成物をもたらす。かかる組成物が、光パターン化プロセスの間、光の散乱を最小にする。

【0084】

20

さらに別の性質および/または機能を製造された構造に付与するために、粒子の他のタイプの少量を組成物に添加することができる。かかる粒子には、吸収粒子、磁気、誘電、絶縁、圧電、強誘電、フォトクロミック、耐火、化学活性、生体適合性、または発光性質を有する粒子、および機械的強度および韌性を増強するための粒子などがあるがそれらに限定されない。かかる機能性セラミック粒子の例には、 MnFe_2O_4 、 SmCoO_5 、 NdFeB 、 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 MoO_3 、 WO_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 MoS_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、and $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ などがある。セラミック粒子を商業的に得ることができ(例えば、ニューメキシコ、アルバカーキのTPL(Technologies to Products, Albuquerque, NM)、バージニア州、フェアファクスのマテリアルズ・モディフィケーション社(Materials Modification, Inc., Fairfax, VA)、およびイリノイ州、バーブリッジのナノフェーズ・テクノロジーズ・コーポレーション(Nanophase Technologies Corporation, Burr Bridge, IL)、または当業者に周知の技術および/または関連テキストおよび文献に記載された技術(例えば、R.A.アンドリーブスキイ(R.A. Andrievsky)著、“State-of-the-art and perspectives in the field of particulate nanostructured materials,” J. Mater Sci. Technol. 14, 97 (1988年)を参照)を用いて製造することができる。他の有用な非セラミック粒子には、 Co 、 CoPt 金属間化合物(CoPt_3 、 CoPt 、 Co_3Pt)、 FePt 金属間化合物(Fe_3Pt 、 FePt 、および FePt_3)、 CoNi 、 NiFe 、 CoFe および Co/Fe/Ni の三元合金などの磁気金属および金属合金がある。磁気金属または金属合金粒子は、それらを酸化から保護するための銀などの第2の材料のシェルを有することができる。かかる磁気粒子は、例えば欧州特許出願公開第0,977,212A号明細書に記載された技術を用いて調製されてもよい。

【0085】

40

50

無機粒子の特定のタイプが多光子光開始剤系の成分と相互作用する場合があり（例えば電子受容体として作用する）、多光子によって光開始された光反応に干渉する場合があることは当業者には明らかであろう。このため、かかる干渉を避けるように特定の無機粒子と多光子光開始剤との組み合わせはを選択するのが好ましい。

【0086】

粒子の凝結が沈殿、ゲル化をもたらし、またはゾル粘度の顕著な増加をもたらす場合があるのでコロイド粒子がサイズにおいて比較的均一であり、および略非凝結のままであることもまた、好ましい。略单一分散または略二峰性粒度分布を有する粒子を含有する光反応性組成物が好ましい。このように、本発明の組成物の調製に使用するために特に望ましいクラスの粒子には、無機粒子のゾル（例えば、液体媒体中の無機粒子のコロイド分散系）、特に非晶質シリカのゾルがある。かかるゾルは、様々な技術によっておよびヒドロゾル（水が液体媒体として役立つ場合）、オルガノゾル（有機液体が用いられる場合）、および混合ゾル（液体媒体が水および有機液体の両方を含有する場合）など、様々な形態において調製されてもよい。例えば、米国特許第2,801,185号明細書（イラ（I. L. Ier））および同4,522,958号明細書（ダス（D. S.）ら）ならびにR. K. イラ（R. K. Iler）著、*Chemistry of Silica*、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ、ニューヨーク（1979年）に記載された技術および形態の説明を参考のこと。10

【0087】

それらの表面の化学および商業的入手性のために、シリカヒドロゾルが、本発明の組成物の調製に使用するために好ましい。かかるヒドロゾルは、様々な粒度および濃度において、例えば、メリーランド州、アシュランドのニアコル・プロダクツ社（Nyacol Products, Inc., Ashland, Md.）、イリノイ州、オークブルックのナルコ・ケミカル・カンパニー（Nalco Chemical Company, Oakbrook, Ill.）、およびデラウェア州、ウィルミントンのイー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー（E. I. du pont de Nemours and Company, Wilmington, Del.）から入手可能である。水中のシリカの約10～約50重量パーセントの濃度が概して有用であり、（除去される水がより少ないため）約30～約50重量パーセントの濃度が好ましい。必要ならば、シリカヒドロゾルが、例えば、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を酸で約8または9のpHに部分中和する（前記溶液の得られたナトリウム含有量は、酸化ナトリウムに基づいて約1重量パーセントより少ない）ことによって調製されてもよい。シリカヒドロゾルを調製する他の方法、例えば、ケイ酸ナトリウムの電気透析、イオン交換、ケイ素化合物の加水分解、および元素のケイ素の溶解が、上記のイラによって記載されている。2030

【0088】

反応性樹脂ゾルの調製は概して、無機粒子の表面の少なくとも一部が、樹脂中の粒子の分散性を助けるように改質されることを必要とする。この表面の改質を本技術分野に周知である様々な異なった方法によって達成することができる（例えば、米国特許第2,801,185号明細書（イラ）および4,522,958号明細書（ダスら）に記載された表面改質技術を参照のこと。）40

【0089】

例えば、粒子の表面のシラノール基がヒドロキシル基と化学結合して表面に結合したエステル基を生じさせるような条件下でシリカ粒子を一価アルコール、ポリオール、またはそれらの混合物（好ましくは、飽和第一アルコール）で処理することができる。シリカ（または他の金属酸化物）粒子の表面はまた、オルガノシラン、例えば、アルキルクロロシラン、トリアルコキシアリールシラン、またはトリアルコキシアルキルシラン、または他の化学化合物、例えば、オルガノチタネットで処理することができるが、それらは、粒子の表面に化学結合（共有またはイオン結合）によって、または強い物理的結合によって結合することができ、又、それらは選択された樹脂と化学的に相溶性である。オルガノシランによる処理が概して好ましい。芳香環含有エポキシ樹脂が利用されるとき、少なくとも50

1個の芳香環を同様に含有する表面処理剤は概して、樹脂と相溶性であり、従って好ましい。同様に他の金属酸化物を有機酸（例えば、オレイン酸）で処理することができ、または有機酸を分散剤として組成物中に混入することができる。

【0090】

反応性樹脂ゾルを調製するとき、ヒドロゾル（例えば、シリカヒドロゾル）は概して、水溶性有機液体（例えば、アルコール、エーテル、アミド、ケトン、またはニトリル）および、場合により（アルコールが有機液体として用いられる場合）、オルガノシランまたはオルガノチタネートなどの表面処理剤を配合されてもよい。アルコールおよび／または表面処理剤は概して、粒子の表面の少なくとも一部が、（反応性樹脂との配合時に）安定な反応性樹脂ゾルの形成を可能にするのに十分に改質されるような量において用いられてよい。好ましくは、アルコールおよび／または処理剤の量は、少なくとも約50重量パーセントの金属酸化物（例えば、シリカ）、より好ましくは、少なくとも約75重量パーセントの金属酸化物である粒子を提供するように選択される。（アルコールが希釈剤および処理剤の両方として役立つのに十分な量においてアルコールを添加することができる。）次に、得られた混合物を加熱して蒸留または共沸蒸留によって水を除去することができ、次いで、例えば、約24時間、例えば、約100 の温度に維持してアルコールおよび／または他の表面処理剤と粒子の表面の化学基との反応（または他の相互作用）を可能にすることができる。これは、表面に付着または表面に結合した有機基を有する粒子（本明細書中で「実質的無機」粒子とも称される）を含むオルガノゾルを提供する。

【0091】

次いで、得られたオルガノゾルに反応性樹脂を配合し、有機液体を例えば、回転式蒸発器を用いることによって除去することができる。好ましくは、強固に結合した揮発分をも除去するのに十分な温度に真空下で加熱することによって有機液体を除去する。ストリッピング時間および温度は概して、樹脂の浮きを最小にしたまま揮発物の除去を最大にするように選択することができる。あるいは、ボールミル粉碎、3本ミル粉碎、ブラベンダー混合、押出しなどの本技術分野に周知の方法またはいずれかの他の高剪断混合プロセスを用いて反応性種を有する無機粒子を混合することができる。

【0092】

多光子反応性組成物の調製

反応性種および場合により非反応性種、無機粒子、多光子光増感剤、電子供与体化合物、および電子受容体を上記の方法によって、または本技術分野に周知の他の方法によって調製することができ、多くが商業的に入手可能である。配合のいずれかの順序および方法を用いて（場合により、かき混ぜまたは攪拌によって）「安全光」条件下でこれらの成分を配合することができるが、電子受容体を最後に（および他の成分の溶解を容易にするために場合により用いられるどれかの加熱工程の後に）添加するが（貯蔵寿命および熱安定性の見地から）しばしば好ましい。組成物の成分と相當に反応しないように溶剤が選択される限り、必要ならば、溶剤を使用することができる。適した溶剤には、例えば、アセトン、ジクロロエタン、およびアセトニトリルなどがある。反応性種自体が、時々、他の成分のための溶剤として役立つ場合もある。

【0093】

多光子光開始剤系の成分が、（上に規定したように）光化学的に有効量において存在する。概して、多光子反応性組成物が、組成物中の固形分の全重量（すなわち、溶剤以外の成分の全重量）に対して、1つ以上の反応性種を約5重量%～約99.79重量%、1つ以上の光増感剤を約0.01重量%～約10重量%（好ましくは、約0.1%～約5%、より好ましくは、約0.2%～約2%）、1つ以上の電子供与体化合物を約10重量%まで（好ましくは、約0.1%～約10%、より好ましくは、約0.1%～約5%）、および1つ以上の電子受容体を約0.1重量%～約10重量%（好ましくは、約0.1%～約5%）含有する。

【0094】

光反応性組成物に、無機粒子0.01容積%～75容積%を配合する。

10

20

30

40

50

【0095】

多種多様な添加剤が、所望の最終的な使用に応じて、多光子反応性組成物中に含有されてもよい。適した添加剤には、溶剤、希釈剤、樹脂、バインダー、可塑剤、顔料、染料、チキソトロピー剤、指示薬、抑性剤、安定剤、紫外吸収体、薬剤（例えば、抽出可能なフッ化物）などがある。かかる添加剤の量およびタイプおよび組成物へのそれらの添加の仕方は、当業者には周知である。

【0096】

例えは、粘度を制御するためにおよびフィルム形成性質を提供するために組成物中に非反応性ポリマーバインダーを含有することは、この発明の範囲内である。かかるポリマーバインダーは概して、反応性種と相溶性であるように選択される。例えは、反応性種のために用いられる同じ溶剤中に可溶性であり、又、反応性種の反応の進行に悪影響を及ぼすことがある官能基を含有しないポリマーバインダーを利用することができる。バインダーは、所望のフィルム形成性質および溶液レオロジーを達成するのに適した分子量（例えは、約5,000～1,000,000ダルトンの分子量、好ましくは約10,000～500,000ダルトン、より好ましくは、約15,000～250,000ダルトン）であり得る。適したポリマーバインダーには、例えは、ポリスチレン、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（スチレン）-co-（アクリロニトリル）、酢酸酪酸セルロースなどがある。適した非反応性ポリマーバインダーは、存在する場合、組成物中に全組成物の90重量%まで、好ましくは75重量%まで、より好ましくは60重量%まで含有されてもよい。

10

20

【0097】

露光する前に、多光子反応性組成物を、必要ならば、様々な適用方法のどれかによって基材に適用することができる。前記組成物は、スピン、ナイフ、バー、リバースロール、および刻み付きロールコーティングなどのコーティング方法によって、あるいはディッピング、浸漬、吹付け、ブラッシング、カーテンコーティングなどの適用方法によって適用されてもよい。あるいは、組成物を滴下して適用することができる。基材が、どれかの適した材料（例えは、ガラス、溶融シリカ、またはケイ素）から製造されてもよく、特定の適用および利用される露光方法に依存して、多種多様なフィルム、シート、および他の表面から選択されてもよい。

30

【実施例】

【0098】

特に記載しない限り、実施例において使用された化学物質は、ウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッヂ・ケミカル・カンパニー（Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI）から入手できた。ボラート塩は、ニューヨーク州、タリータウンのチバ・スペシャルティ・ケミカルズ（Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY）から商品名CGI7460として入手できた。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塩は、ペンシルベニア州、ウエストチェスターのサートマーカンパニー（Sartomer Company, West Chester, PA）から商品名CD1012として入手できた。全ての調製は、組成物の早期の硬化を防ぐために安全光下で行われた。

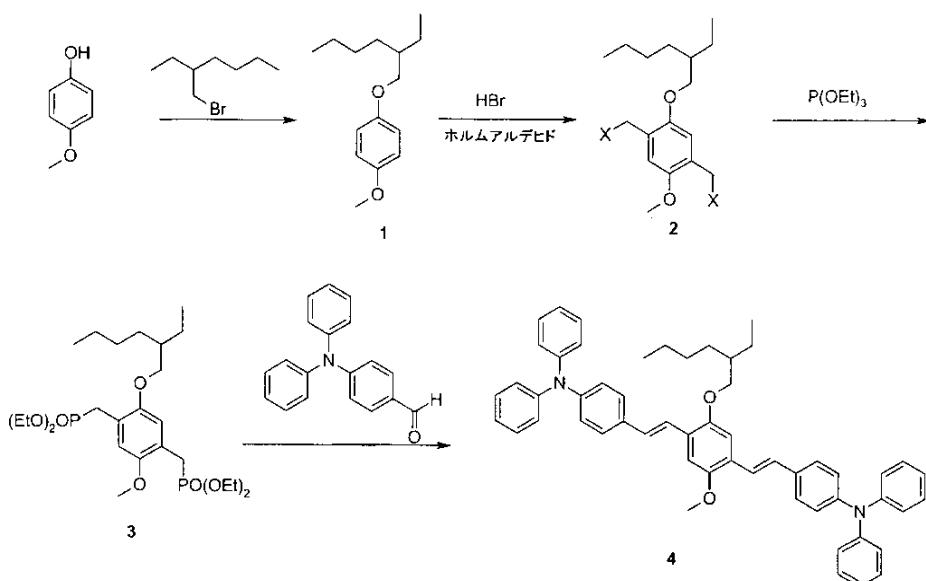
40

【0099】

準備実施例1

二光子増感染料、ビス-[4-(ジフェニルアミノ)ストリル]-1-(2-エチルヘキシルオキシ), 4-(メトキシ)ベンゼンを以下のように調製した。

【化9】



10

20

【0100】

1 - メトキシ - 4 - (2 - エチルヘキシリオキシ) ベンゼン (1)

4 - メトキシフェノール (100 . 0 g、 0 . 8 モル) と、 乾燥炭酸カリウム (166 . 7 g、 1 . 2 モル) と、 アセトニトリル (800 mL) と、 2 - エチルヘキシリプロミド (173 . 8 g、 0 . 9 モル) との混合物を機械的に攪拌し、 4 日間、 還流しながら加熱した。冷却後、 混合物を水 (1 . 5 L) で希釈し、 次いで有機相を分離した。水性層をヘキサンで抽出し、 総合有機層を 2 回、 1 . 0 M の NaOH および水で洗浄した。 MgSO₄ で乾燥させた後、 溶剤を減圧下で除去して橙色の油を生じた。未精製生成物を減圧下で蒸留して透明な油 152 g (80 %) を生じた (0 . 4 mmHg において b p 135 - 138) .

30

【0101】

2 , 5 - ビス (プロモメチル) - 1 - メトキシ - 4 - (2 - エチルヘキシリオキシ) ベンゼン (2)

1 - メトキシ - 4 - (2 - エチルヘキシリオキシ) ベンゼン (50 . 0 g、 0 . 21 モル) と、 パラホルムアルデヒド (30 . 0 g、 1 モル) と、 酢酸 (100 mL) と、 HBr (醋酸中 30 %、 100 mL) との混合物を 70 に加熱した。反応を 80 まで発熱させ、 パラホルムアルデヒドを完全に溶解して橙色の溶液を生じた。4 時間、 70 において加熱後、 反応を室温まで冷却した。混合物を塩化メチレン (500 mL) で希釈し、 有機層を水で 3 回、 飽和 NaHCO₃ で 1 回洗浄した。MgSO₄ で乾燥させた後、 溶剤を真空下で除去した。薄い黄色の固体が得られ、 それをヘキサンから再び晶出させて黄色 / 白色粉末 (71 . 6 g、 81 %) を生じた。

40

【0102】

あるいは： 2 , 5 - ビス (クロロメチル) - 1 - メトキシ - 4 - (2 - エチルヘキシリオキシ) ベンゼンを、 米国特許第 5 , 189 , 136 号明細書の手順によって合成することができる。

【0103】

ホスフィン誘導体 (3)

2 , 5 - ビス (クロロメチル) - 1 - メトキシ - 4 - (2 - エチルヘキシリオキシ) ベンゼン (28 . 26 g、 85 mmol) とトリエチルホスフィット (37 . 4 g、 0 . 23 モル) との混合物を加熱して 6 時間、 還流した。冷却後、 生成物を高真空中で加熱して

50

残留トリエチルホスフィットを除去した。濃い油が得られ、それを数日後にゆっくりと晶出させ、後続の工程において追加的な精製をせずに使用した。

【0104】

ビス - [4 - (ジフェニルアミノ)ストリル] - 1 - (2 - エチルヘキシルオキシ), 4 - (メトキシ)ベンゼン(4)

ホスフィン誘導体(3)(11.60g, 21.7mmol)と、4 - ヒドロキシルアミノベンズアルデヒド(12.34g, 45.1mmol)と、乾燥テトラヒドロフラン(400mL)との混合物に、カリウムt - ブトキシド(テトラヒドロフラン中に1.0M、44mL、44mmol)を滴下した。混合物を3時間、室温において攪拌し、次いで溶剤を真空中で除去した。水(100mL)を残留物に添加し、混合物を塩化メチレンで数回、抽出した。総合有機層をブラインで洗浄し、MgSO₄で乾燥させ、溶剤を真空中で除去した。未精製生成物を、30/70 塩化メチレン / ヘキサンを用いてシリカゲルのカラムクロマトグラフィーによって精製し、明るい緑色の固体(14.44g, 86%)を生じた。
10

【0105】

準備実施例2

シリカ - エポキシゾルの調製について説明する。オンデオ・ナルコ(Ondeo Na1co)(イリノイ州、ネーパービル(Naperville, IL))製のナルコ2327(約41%の水性分散系)100gを丸底フラスコ内に入れた。225グラムの1 - メトキシ - 2 - プロパノールおよび5.04グラムのトリメトキシフェニルシラン(シリカ1グラム当たりシラン0.62ミリモル)の予混合溶液を5~10分にわたり中程度に攪拌しながら添加した。得られた非凝集溶液を約22時間、90~95°において加熱し、次いで乾燥させて白色の粉末をもたらした。処理されたシリカを脱イオン水に添加し(300gの水に100gのシリカ)、3~4時間、激しく攪拌し、次いで一晩、室温において静置した。シリカを濾過し、脱イオン水でさらにすすいで十分に洗浄し、乾燥させた。
20

【0106】

処理されたシリカを、5分間、3/4速度に設定された高剪断シルバーソン(Silverson) L4Rミキサを用いて、アセトン(20~25%の固形分)中に分散させた。得られた分散系を覆いをし、最小限2時間、静置した。分散系を、1ミクロンのゲルマン(Gelman)アクロディスク、25mmのガラスファイバーシリンジフィルターを通して濾過し、シリカ固形分のパーセントを確認した。
30

【0107】

シリカ10gを含有する上記のシリカ / アセトン混合物の試料を、ダウ・ケミカル(Dow Chemical)(ミシガン州、ミッドランド(Midland, MI))から商品名ERL-4221として入手可能な脂環式エポキシ樹脂4.87gに添加し、回転式蒸発器および油槽を用いてゆっくりと加熱しながら十分に混合および真空ストリッピングし、30分間、130°の最終ストリッピング温度に維持した。次に、0.26グラムの1,4ブタンジオールおよび1.54gのヘロキシ(Helixy)107(シェル・ケミカル(Shell Chemical))をこの高粘度混合物に添加し、およびフラックテック社(FlackTek Inc.)の150FVZ速度ミキサを用いて5分間、3000rpmにおいて混合し、60重量%シリカを含有するシリカ - エポキシゾルを生じた。
40

【0108】

実施例3

実施例2において調製されたシリカ - エポキシゾル7.5gを、0.075gのCD1012および0.036gのビス - [4 - (ジフェニルアミノ)ストリル] - 1 - (2 - エチルヘキシルオキシ), 4 - (メトキシ)ベンゼン(実施例1)を0.25gのテトラヒドロフラン(ミシガン州、マスキーゴンのバーディック & ジャクソン(Burdick & Jackson, Muskegon, MI)および1.0gの1,2 - ジクロロエタン
50

に溶解した溶液と配合した。前記溶液をフラックテック社製 150 F V Z 速度ミキサを用いて 3000 rpmにおいて 90 秒間、スピード混合し、次いで、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン(ペンシルベニア州、タリタウンのゲレスト(Geles t, Tullytown, PA))で処理されたシリコンウエハ上にスピンドルコートした。次いで、コートされたウエハを 30 分間、80 の炉内でソフトベークし、残留溶剤を除去した。未硬化フィルムの厚さは約 60 ミクロンであった。

【0109】

800 nm の波長、パルス幅 100 fs、80 MHz のパルス繰返し率、および約 5 mm のビーム直径において動作するダイオードポンピング Ti : サファイアレーザ(スペクトラ・フィジックス)を用いて二光子重合を行った。光学列は、低分散回転鏡、ビーム拡大器、光出力を変える光学減衰器、および光を試料に集束させる 60 × 顕微鏡対物レンズ(NA 0.85)から成った。試料に供給された平均出力は 16 mW であった。顕微鏡対物レンズの位置を調節して樹脂 / ウエハ境界面に焦点を設定した。コンピュータ制御され、3 軸ステージを用いて公称 170 mm / 分において集束ビームの下に基材を移動させ、20 ミクロン間隔、幅 20 ミクロンのバーのアレイを露光した。垂直なバーの第 2 の層を第 1 の層の 15 ミクロン上で露光した。ステージをラスター走査し、各パスの後に 1 ミクロン移動させることによって、各々の単一バーを露光した。

【0110】

第 2 のコートされたウエハを公称 240 mm / 分でパターンにおいて露光し、3 層ピラミッド状構造を形成した。基材に付着された下部層の寸法は、0.25 mm × 0.25 mm であった。各連続層については、z 軸位置を 15 ミクロン上げ、長さおよび幅は、先行層の 80 % であるように調節された。ステージをラスター走査し、各パスの後に 1 ミクロン移動させることによって、各層を形成した。

【0111】

露光した後、両方のウエハを 5 分間、110 のホットプレート上でベークし、次いで、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート中の現像およびイソプロパノールの洗浄によって未反応樹脂を除去した。試料を AuPd でわずかにコートし、走査電子顕微鏡を用いて検査した。現像されたナノ複合格子構造は、十分な構造的な完全さを有した。アンダーカットははっきりと可視的であり、ラインの幅は、特定の目標寸法の 10 % 以内であった。ピラミッド状構造はまた、十分な寸法忠実度を示した。ラスター走査の間の加速および減速に帰されるわずかなリップが、各層の 2 つの面に観察された。

【0112】

実施例 4

この実施例において、二光子重合樹脂を焼結して完全無機 3 次元構造を形成することを実証する。実施例 3 において形成された格子構造を 2 時間、700 に維持されたヴァルカン(Vulcan)炉(モデル # 3-350 デグッサ - ナイ(Degussa-Ney)、コネチカット州、ブルームフィールド(Bloomfield, CT))内で 1 / 分において 700 まで空気中で加熱し、次いで室温までゆっくりと冷却した。次に、走査電子顕微鏡を用いてそれらを再検査した。アンダーカットを有する 3 次元格子構造を観察すると無損傷であった。

【0113】

実施例 5

この実施例は、ポリマー磁気マイクロアクチュエータの製造について記載する。

樹脂の調製

SR9008 は、サートマー・カンパニー(Sartomer Company)(ペンシルベニア州、ウェスト・チェスター(West Chester, PA))から入手可能な三官能性アクリレートエステルである。SR368 は、サートマー・カンパニー(ペンシルベニア州、ウェスト・チェスター)から入手可能なトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレートである。ナノキャット(NANO CAT)(商標)気酸化鉄は、マッハ(Mach)I(ペンシルベニア州、キングオブペルシャ(King

10

20

30

40

50

o f P r u s s i a , P A)) から入手可能な直径 4 0 ~ 6 0 n m のナノ粒子のさらさらした粉末である。

【 0 1 1 4 】

原液 A :

16.25 重量% の PMMA (120,000 g / モル、アルドリッヂ) 、 19.0 重量% の SR9008 、 19.0 重量% の SR368 、 0.25 重量% のビス - [4 - (ジフェニルアミノ) ストリル] - 1 - (2 - エチルヘキシリオキシ) , 4 - (メトキシ) ベンゼン (4) 、 0.5 重量% の CD1012 、および 4.5 重量% の 1,2 - ジクロロエタンを配合し、均質な溶液が得られるまで攪拌した。この混合物は原液 A と称される。

【 0 1 1 5 】

原液 B :

4.2 重量% の SR9008 、 4.2 重量% の SR368 、 1.5 重量% のナノキャット (商標) および 1 重量% のオレイン酸 (アルドリッヂ) を配合し、次いで、大きな粒子が存在せず樹脂が透明にみえるまで 3 本ロールミルでブレンドした。得られた混合物は原液 B と称される。

【 0 1 1 6 】

原液 C :

2.0 重量% の PMMA (120,000 g / モル、および 79.34 % 、アルドリッヂ) 、 0.66 重量% のイルガキュア (Irgacure) 819 (ニューヨーク州、タリータウンのチバ) 1,2 - ジクロロエタンを配合し、触媒が十分に分散されるまで攪拌を続けた。 15 g のこの溶液を 7 g の原液 B と配合し、均質な混合物が得られるまで 3 本ロールミルでブレンドした。得られた溶液を原液 C として集めた。

【 0 1 1 7 】

スピニコーティングおよび磁化

薄いシリコンウエハを清浄にするために、それらを 10 分間、硫酸 (98 % 溶液) および過酸化水素 (H₂O 中 30 % 溶液) の 3 : 1 混合物中に浸漬し、その後に、脱イオン水で十分に洗浄し、イソプロパノールでまた洗浄し、次いでブロー乾燥させた。シリコン表面への硬化性組成物の接着力を増進するために、弱酸性 (pH 4 - 5) エタノール水溶液 (190 プルーフ) に溶かした 3 - (トリメトキシシリル) プロピルメタクリレートの 2 重量% 溶液に、清浄にされたシリコンウエハをディップコートする。スライドを無水エタノール中で簡単に洗浄し、 10 分間、 130 °C の炉内で硬化し、次いで冷却する。

【 0 1 1 8 】

原液 A の一部を、プライマー処理されたシリコンウエハ上に分取し、スピニコートして厚さ約 40 ミクロンの均一なフィルムを形成する。コートされたウエハを炉内でソフトベークし、残留溶剤を除去し (約 2 時間、 80 °C) 、次いで室温に冷却する。原液 B の一部を、乾燥された、コートされたウエハ上に分取し、スピニコートして第 1 の層の上に約 10 ミクロンの厚さの第 2 の層を形成する。次いで、ウエハを炉内で再びソフトベークし、残留溶剤を除去し、フィルムの応力を除去する。

【 0 1 1 9 】

次に、コートされたウエハを、磁界の向きの線が基材に平行であるように永久磁石の磁極間に置く。集成体を 24 時間、 50 °C の炉内に置いて磁気ナノ粒子を磁界と整列させ、次いで室温に冷却する。次いで、コートされたウエハを集成体のために除去する。永久磁石は、少なくとも 0.5 テスラの磁界の強さおよび少なくとも 80 °C の作業温度を有する。

【 0 1 2 0 】

露光

800 nm の波長、パルス幅 100 fs 、 80 MHz のパルス繰返し率、および約 5 mm のビーム直径において動作する可変波長ダイオードポンピング Ti : サファイアレーザ (スペクトラ・フィジックス) を用いて二光子重合を行った。光学列は、低分散回転鏡、ビーム拡大器、光出力を変える光学減衰器、および光を試料に集束させる 100 × 油浸顕

10

20

30

40

50

微鏡対物レンズ（N A 1 . 2 5）から成った。試料に供給された平均出力は1 . 5 mWであった。顕微鏡対物レンズの位置を調節して樹脂／ウエハ界面に焦点を設定した。図3 A～3 Bを参照すると、コンピュータ制御された、3軸ステージを用いて50 mm / 分において集束ビームの下に、コートされたウエハを移動させ、本体505、可撓性プロング518および520、および延長領域512を形成する。本体の高さは40ミクロンである。次に、レーザ出力を755 nmに調整し、平均電力を約50 mWに調節する。基材を10 mm / 分において集束ビーム下に移動させ、硬化構造517を形成する。硬化領域517の高さは10ミクロンである。次に、露光されたウエハをプロピレングリコールメチルエーテルアセテート中で現像し、室温においてゆっくりと乾燥させる。

【0121】

10

ウエハおよび微細構造体を電磁石の上に置き、および微細構造体500が中央に略整列されるように整列する。電磁石に印加された電流がゆっくりと増加されるときにマイクロアクチュエータが顕微鏡下で観察される。電流が増加されるときに可撓性プロング518および520、および延長領域512が平面から外にそれるのが観察される。電磁石を除去し、永久棒磁石をウエハの下面にゆっくりと近づける。永久棒磁石の一方の極がウエハの下部に接近するときにマイクロアクチュエータを顕微鏡下で観察する。磁石が構造体の方へ移動および離れるときに可撓性プロング518および520、および延長領域512が平面内におよび外にそれのが観察される。

【0122】

20

本発明の多数の実施態様が記載された。それにもかかわらず、様々な変更が、本発明の精神および範囲から逸脱せずに実施できることは理解されよう。したがって、他の実施態様が、以下の特許請求の範囲内にある。

【図面の簡単な説明】

【0123】

【図1】多光子硬化装置の略図である。

【図2A】アンダーカットを有する3次元格子構造の製造方法の略図である。

【図2B】アンダーカットを有する3次元格子構造の製造方法の略図である。

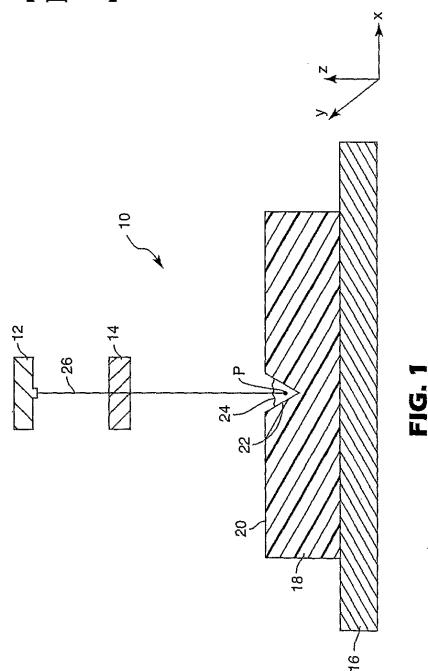
【図3A】本発明の組成物を用いて製造され得る磁気アクチュエータの平面図を示す。

【図3B】本発明の組成物を用いて製造され得る磁気アクチュエータの側面図を示す。

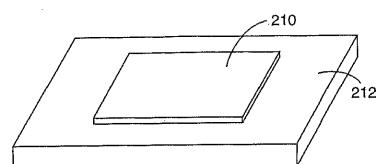
【図3C】磁界の影響下の図4Bの磁気アクチュエータの側面図を示す。

30

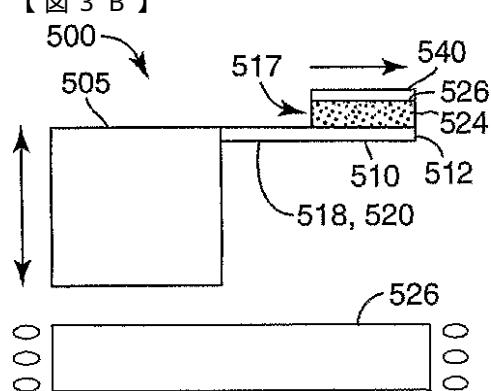
【図1】



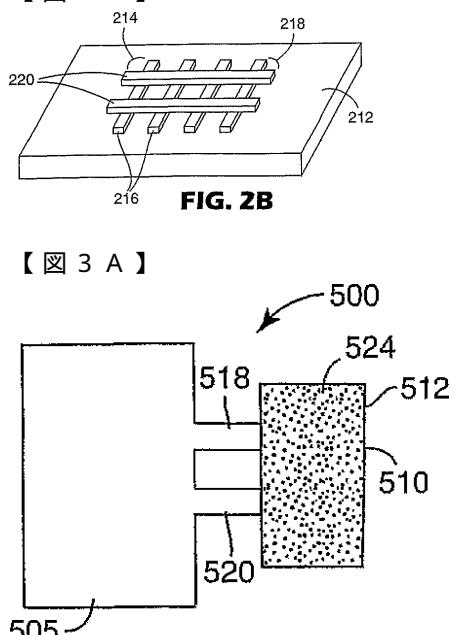
【図2A】



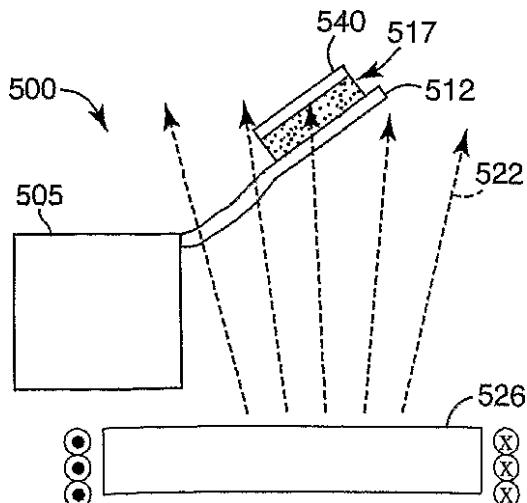
【図2B】



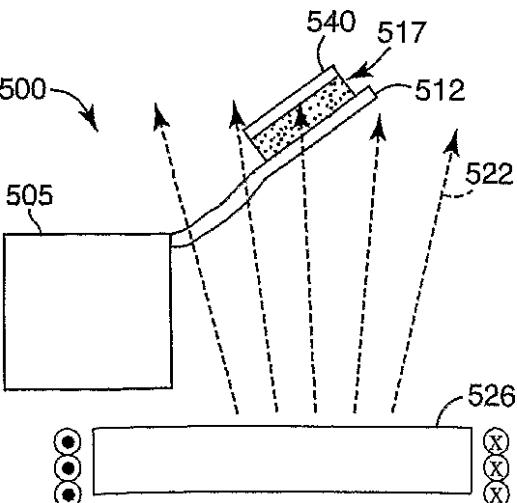
【図3A】



【図3B】



【図3C】



フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 レザーデール, キャサリン エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427

(72)発明者 シャードト, クレイグ アール.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427

(72)発明者 トンプソン, デイー.スコット

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427

(72)発明者 トンプソン, ウェンディー エル.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開平11-194491(JP, A)

特開2001-026416(JP, A)

特開2002-116534(JP, A)

特開2002-174896(JP, A)

特開2002-189289(JP, A)

特開2002-268205(JP, A)

国際公開第01/096452(WO, A1)

国際公開第01/096409(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/028

G02B 1/04

G03F 7/004