



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 12 189 T2 2007.04.12

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 459 132 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 12 189.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US02/39473

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 798 501.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/058346

(86) PCT-Anmeldetag: 09.12.2002

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 17.07.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 22.09.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 07.06.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 12.04.2007

(51) Int Cl.⁸: G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/029 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

33507 28.12.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

BENTSEN, G., James, Saint Paul, MN 55133-3427,
US; DEVOE, J., Robert, Saint Paul, MN 55133-3427,
US; PALAZZOTTO, C., Michael, Saint Paul, MN
55133-3427, US

(54) Bezeichnung: MULTIPHOTONEN-PHOTOREGULIERUNGSSYSTEM

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET**

[0001] Diese Erfindung betrifft durch Multiphotonen aktivierbare, photoreaktive Zusammensetzungen und Multiphotonenverfahren zum Photoinduzieren chemischer Reaktionen.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Die molekulare Zweiphotonen-Absorption wurde von Goppert-Mayer im Jahre 1931 vorhergesagt. Mit der Erfindung von Impulsrubinlasern im Jahre 1960 wurde die experimentelle Beobachtung der Zweiphotonen-Absorption Wirklichkeit. Danach fand die Zweiphotonen-Anregung in der Biologie und optischen Datenspeicherung sowie auf anderen Gebieten Anwendung.

[0003] Es bestehen zwei Hauptunterschiede zwischen durch zwei Photonen induzierten Photoprozessen und durch ein einziges Photon induzierten Prozessen. Während sich die Einphotonen-Absorption linear an die Intensität der einfallenden Strahlung anpasst, passt sich die Zweiphotonen-Absorption quadratisch an. Absorptionsskalen einer höheren Ordnung passen sich an eine entsprechende höhere Leistung der einfallenden Intensität an. Folglich ist es möglich, Multiphotonen-Prozesse mit einer dreidimensionalen räumlichen Auflösung auszuführen. Da Multiphotonen-Prozesse die gleichzeitige Absorption von zwei oder mehreren Photonen einbeziehen, wird der absorbierende Chromophor mit einer Anzahl von Photonen angeregt, deren Gesamtenergie sich an die Energie eines elektronisch angeregten Zustands des Multiphotonen-Photosensibilisators annähert, der benutzt wird. Da das anregende Licht nicht durch eine Einphotonen-Absorption in einer härtbaren Matrix oder einem härtbaren Material abgeschwächt wird, ist es möglich, Moleküle bei einer größeren Tiefe innerhalb eines Materials selektiv anzuregen, als durch eine Einphotonen-Anregung unter Verwendung eines Strahls möglich wäre, der auf diese Tiefe in dem Material fokussiert wird. Diese zwei Phänomene gelten zum Beispiel auch bei der Anregung innerhalb eines Gewebes oder anderer biologischer Materialien.

[0004] Durch Anwenden der Multiphotonen-Absorption auf die Gebiete der Photohärtung und Mikroherstellung ist ein bedeutender Nutzen erreicht worden. Zum Beispiel hat bei der Multiphotonen-Lithographie oder -Stereolithographie das nichtlineare Anpassen der Multiphotonen-Absorption an die Intensität die Fähigkeit bereitgestellt, Merkmale mit einer Größe zu beschreiben, die kleiner ist als die Diffraktionsgrenze des benutzten Lichtes, sowie die Fähigkeit, Merkmale in drei Dimensionen zu beschreiben (was auch für die Holographie interessant ist). Diese Arbeit ist jedoch aufgrund der niedrigen Photoempfindlichkeit von derzeitigen, durch Multiphotonen aktivierbaren, photoreaktiven Zusammensetzungen auf langsame Beschreibgeschwindigkeiten und hohe Laserleistungen eingeschränkt gewesen.

KURZDARSTELLUNG

[0005] Folglich wird erkannt, dass ein Bedarf an durch Multiphotonen aktivierbaren, photoreaktiven Zusammensetzungen mit einer verbesserten Photoempfindlichkeit besteht, welche schnellere Beschreibgeschwindigkeiten und die Benutzung von Lichtquellen mit weniger Intensität ermöglichen. Die vorliegende Erfindung stellt solch eine durch Multiphotonen aktivierbare, photoreaktive Zusammensetzung bereit. Die Zusammensetzung umfasst: (a) mindestens eine reaktive Spezies, die eine durch Säure oder Radikale initiierte chemische Reaktion eingehen kann (vorzugsweise eine härtbare Spezies; mehr bevorzugt eine härtbare Spezies, die ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Monomeren, Oligomeren und reaktiven Polymeren); (b) eine photochemisch wirksame Menge eines Multiphotonen-Photosensibilisators, welcher mindestens eine Multiphotonen auf konvertierende anorganische phosphorisierende Substanz umfasst; und (c) eine photochemisch wirksame Menge eines Einphotonen-Photoinitiatorsystems, welches durch den Multiphotonen-Photosensibilisator photosensibilisiert werden kann.

[0006] Die Zusammensetzung der Erfindung weist eine verbesserte Multiphotonen-Photosensibilität auf, indem aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanzen als Multiphotonen-Photosensibilisatoren benutzt werden. Die phosphorisierenden Substanzen absorbieren zwei langwellige sichtbare Lichtphotonen oder solche im nahen Infrarotbereich (NIR), um einen angeregten Zustand zu bestücken, der ein Photon sichtbaren oder ultravioletten (UV-) Lichts wiederausstrahlt (die „aufkonvertierte Emission“), das zum Induzieren einer chemischen Reaktion durch die Bildung von durch Reaktionen initiierten Spezies (Radikale, Säure usw.) benutzt werden kann. Im Gegensatz zu organischen Farbstoffen, die gewöhnlich als Multiphotonen-Photosensibilisatoren benutzt werden, können die phosphorisierenden Substanzen bei ausgewählten Wellenlängen angeregt werden, um eine sequentielle und keine gleichzeitige Multiphotonen-Absorption zu durchmachen, und

kann (aufgrund der langen Lebensdauer des Energieübertragungszustands, der durch die Absorption eines ersten Photons bestückt wird) mit Hilfe von kompakten, kostengünstigen Laserdioden und nicht mit teuren Femtosekunden- oder Pikosekunden-Impulslasern aktiviert werden. Folglich deckt die Zusammensetzung den Bedarf, der für Zusammensetzungen erkannt wurde, welche eine schnellere Herstellung von dreidimensionalen Strukturen und die Benutzung von Lichtquellen mit niedriger Intensität zur Aussetzung ermöglichen.

[0007] In einem anderen Aspekt stellt diese Erfindung auch ein Verfahren zum Multiphotonen-Photosensibilisieren einer photoreaktiven Zusammensetzung bereit. Das Verfahren umfasst (a) die Herstellung der oben beschriebenen, durch Multiphotonen aktivierbaren, photoreaktiven Zusammensetzung; und (b) die Bestrahlung der Zusammensetzung mit genügend Licht, um eine sequentielle oder gleichzeitige Absorption mindestens zweier Photonen zu verursachen, wobei mindestens eine durch Säure oder Radikale initiierte chemische Reaktion induziert wird, wo die Zusammensetzung dem Licht ausgesetzt ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG Definitionen

[0008] Wie in dieser Patentanmeldung verwendet:

bedeutet „Multiphotonen-Absorption“ die sequentielle oder gleichzeitige Absorption von zwei oder mehreren Photonen elektromagnetischer Strahlung, um einen reaktiven, elektronisch angeregten Zustand zu erreichen, der im Hinblick auf die Energie durch die Absorption eines einzigen Photons der gleichen Energie unzugänglich ist;

bedeutet „gleichzeitig“ zwei Ereignisse, die innerhalb eines Zeitraums von 10^{-14} Sekunden oder weniger eintreten;

bedeutet „Multiphotonen aufkonvertierend“ die Fähigkeit, gefolgt von der Emission eines einzigen Photons einer höheren Energie (kürzeren Wellenlänge) als die absorbierten Photonen eine Multiphotonen-Absorption zu durchmachen;

bedeutet „elektronisch angeregter Zustand“ einen elektronischen Zustand eines Moleküls oder Ions, der bezüglich der Energie höher ist als sein elektronischer Grundzustand und der durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung zugänglich ist und eine Lebensdauer von mehr als 10^{-13} Sekunden aufweist;

bedeutet „Härteten“ das Durchführen einer Polymerisation und/oder Vernetzung;

bedeutet „optisches System“ ein System zum Steuern von Licht, wobei das System mindestens ein Element aufweist, das ausgewählt ist aus optischen Brechungselementen wie Linsen, reflektierenden optischen Elementen wie Spiegeln und optischen Beugungselementen wie Gittern. Optische Elemente sollen auch Lichtverteiler, Wellenleiter und andere Elemente einschließen, die auf den optischen Fachgebieten bekannt sind;

bedeutet „dreidimensionales Lichtmuster“ ein optisches Bild, wobei sich die Lichtenergieverteilung in einem Volumen oder in einer Vielzahl von Ebenen und nicht in einer einzigen Ebene befindet;

bedeutet „Aussetzungssystem“ ein optisches System plus einer Lichtquelle;

bedeutet „genügend Licht“ ein Licht mit einer genügenden Intensität und angemessenen Wellenlänge zum Ausführen einer Multiphotonen-Absorption;

bedeutet „Photosensibilisator“ eine Spezies, welche die Energie verringert, die zum Aktivieren eines Photoinitiatorsystems erforderlich ist, indem Licht einer niedrigeren Energie als von dem Photoinitiatorsystem erfordert absorbiert wird, um das Photoinitiatorsystem (das dadurch „photosensibilisiert“ wird) zu aktivieren und damit zu interagieren, um eine photoinitiierende Spezies daraus herzustellen; und

bedeuten „photochemisch wirksame Mengen“ (zum Beispiel der Bestandteile des Photoinitiatorsystems) Mengen, die dazu ausreichen, dass die reaktiven Spezies unter den ausgewählten Aussetzungsbedingungen (wie zum Beispiel durch eine Veränderung der Dichte, Viskosität, Farbe, pH-Werts, Brechungsindexe oder einer anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften nachgewiesen) mindestens eine Teilreaktion eingehen können.

Reaktive Spezies

[0009] Reaktive Spezies, die zum Gebrauch in den photoreaktiven Zusammensetzungen geeignet sind, weisen sowohl härbare als auch nicht härbare Spezies auf. Härbare Spezies werden im Allgemeinen bevorzugt und weisen zum Beispiel durch Addition polymerisierbare Monomere und Oligomere und durch Addition vernetzbare Polymere (wie durch freie Radikale polymerisierbare oder vernetzbare ethylenisch ungesättigte Spezies, die zum Beispiel Acrylate, Methacrylate und bestimmte Vinylverbindungen wie Styrole aufweisen) sowie kationisch polymerisierbare Monomere und Oligomere und kationisch vernetzbare Polymere (wobei diese Spezies meistens durch Säure initiiert werden und zum Beispiel Epoxide, Vinylether, Cyanatester usw. aufweisen) und dergleichen und Gemische davon auf.

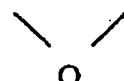
[0010] Geeignete ethylenisch ungesättigte Spezies sind zum Beispiel in US-Patentschrift Nr. 5,545,676 von

Palazzotto et al. in Spalte 1, Zeile 65, bis Spalte 2, Zeile 26 beschrieben und enthalten Mono-, Di- und Polyacrylate und Methacrylate (zum Beispiel Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, N-Hexylacrylat, Stearylacrylat, Allylacrylat, Glyceroldiacrylat, Glyceroltriacrylat, Ethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, 1,3-Propandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Sorbithexacrylat, Bis[1-(2-acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethylmethan, Bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxyphenyldimethylmethan, Trishydroxyethylisocyanurattrimethacrylat, die Bis-acrylate und Bis-methacrylate von Polyethylenglycolen mit einem Molekulargewicht von etwa 200 bis 500, copolymerisierbare Gemische von Acrylmonomeren wie diejenigen aus US-Patentschrift Nr. 4,652,274 und Acryl oligomeren wie diejenigen aus US-Patentschrift Nr. 4,642,126); ungesättigte Amide (zum Beispiel Methylenbisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamintrisacrylamid und beta-Methacrylaminoethylmethacrylat); Vinylverbindungen (zum Beispiel Styrol, Dialylphthalat, Divinylsuccinat, Divinyladipat und Divinylphthalat); und dergleichen und Gemische davon. Geeignete reaktive Polymere enthalten Polymere mit anhängigen (Meth)acrylatgruppen, zum Beispiel mit 1 bis etwa 50 (Meth)acrylatgruppen pro Polymerkette. Beispiele solcher Polymere enthalten aromatische Säure(meth)acrylat-Halbesterharze wie SarboxTM-Harze, die bei Sartomer erhältlich sind (zum Beispiel SarboxTM 400, 401, 402, 404 und 405). Andere nützliche reaktive Polymere, die durch eine Freie-Radikale-Chemie härtbar sind, enthalten diejenigen Polymere, die ein Hydrocarbylgrundgerüst aufweisen und an die Peptidseitengruppen mit einer durch freie Radikale polymerisierbaren Funktionalität gebunden sind, wie diejenigen, die in US-Patentschrift Nr. 5,235,015 (Ali et al.) beschrieben sind. Gemische von zwei oder mehreren Monomeren, Oligomeren und/oder reaktiven Polymeren können benutzt werden, falls gewünscht. Bevorzugte ethylenisch ungesättigte Spezies enthalten Acrylate, aromatische Säure(meth)acrylat-Halbesterharze und Polymere, an die ein Hydrocarbylgrundgerüst und Peptidseitengruppen mit einer durch freie Radikale polymerisierbaren Funktionalität gebunden sind.

[0011] Geeignete kationisch reaktive Spezies sind zum Beispiel von Oxman et al. in US-Patentschriften Nr. 5,998,495 und 6,025,406 beschrieben und enthalten Epoxyharze. Solche Materialien, die im Allgemeinen Epoxide genannt werden, enthalten monomere Epoxyverbindungen und Epoxide der polymeren Art und können aliphatisch, alicyclisch, aromatisch oder heterocyclisch sein. Diese Materialien weisen im Allgemeinen durchschnittlich mindestens 1 polymerisierbare Epoxygruppe pro Molekül (vorzugsweise mindestens etwa 1,5 und mehr bevorzugt mindestens etwa 2) auf. Die polymeren Epoxide enthalten lineare Polymere mit einer Epoxy-Endgruppe (zum Beispiel ein Diglycidylether oder ein Polyoxyalkylenglycol), Polymere mit Skelettoxiranenheiten (zum Beispiel Polybutadienpolyepoxid) und Polymere mit Epoxy-Seitengruppen (zum Beispiel ein Glycidylmethacrylatpolymer oder -copolymer). Die Epoxide können reine Verbindungen oder Gemische von Verbindungen sein, die eine, zwei oder mehrere Epoxygruppen pro Molekül enthalten. Diese epoxyhaltigen Materialien können im Hinblick auf ihr Grundgerüst und die Substituentengruppen bedeutend variieren. Zum Beispiel kann das Grundgerüst jeder beliebigen Art sein und die Substituentengruppen können jede beliebige Gruppe darauf sein, welche die kationische Härtung bei Raumtemperatur im Wesentlichen nicht beeinträchtigt. Beispielhafte zulässige Substituentengruppen enthalten Halogene, Estergruppen, Ether, Sulfonatgruppen, Siloxangruppen, Nitrogruppen, Phosphatgruppen und dergleichen. Das Molekulargewicht der epoxyhaltigen Materialien kann von etwa 58 bis 100.000 oder mehr variieren.

[0012] Nützliche epoxyhaltige Materialien enthalten diejenigen, die Cyclohexenoxidgruppen wie Epoxyhexanoxylate enthalten, von denen 3,4-Epoxyhexylmethyl-3,4-epoxyhexanoxylate, 3,4-Epoxy-2-methylhexylmethyl-3,4-epoxy-2-methylhexanoxylate und Bis(3,4-epoxy-6-methylhexylmethyl)adipat Beispiele sind. Eine ausführlichere Liste von nützlichen Epoxiden dieser Art ist in US-Patentschrift Nr. 3,117,099 dargestellt.

[0013] Andere nützliche epoxyhaltige Materialien enthalten Glycidylethermonomere der Formel



worin R' Alkyl oder Aryl ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. Beispiele sind Glycidylethern von Polyolphenol mit einem Überschuss eines Chlorhydrins wie Epichlorhydrin (zum Beispiel das Diglycidylether von 2,2-Bis-(2,3-epoxypropoxyphenol)-propan). Zusätzliche Beispiele von Epoxiden dieser Art sind in US-Patentschrift Nr. 3,018,262 und im Handbook of Epoxy Resins, Lee und Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967), beschrieben.

[0014] Zahlreiche im Handel erhältliche Epoxyharze können auch benutzt werden. Insbesondere enthalten Epoxide, die bereits erhältlich sind, Octadecylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloid, Vinylcyclohexanoxid, Glycidol, Glycidylmethacrylat, Diglycidylether von Bisphenol A (zum Beispiel diejenigen, die unter den Handelsbezeichnungen Epon™ 828, Epon™ 825, Epon™ 1004 und Epon™ 1010 von Resolution Performance Products, früher Shell Chemical Co., sowie DER™-331, DER™-332 und DER™-334 von Dow Chemical Co. erhältlich sind), Vinylcyclohexendioxid (zum Beispiel ERL-4206 von Union Carbide Corp.), 3,4-Epoxyhexylmethyl-3,4-epoxycyclohexencarboxylat (zum Beispiel ERL-4221 oder CyraCure™ UVR 6110 oder UVR 6105 von Union Carbide Corp.), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexencarboxylat (zum Beispiel ERL-4201 von Union Carbide Corp.), Bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)adipat (zum Beispiel ERL-4289 von Union Carbide Corp.), Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether (zum Beispiel ERL-0400 von Union Carbide Corp.), aliphatisches Epoxy, das von Polypropylenglycol modifiziert wird (zum Beispiel ERL-4050 und ERL-4052 von Union Carbide Corp.), Dipentendioxid (zum Beispiel ERL-4269 von Union Carbide Corp.), oxidiertes Polybutadien (zum Beispiel Oxiron™ 2001 von FMC Corp.), Silikonharz, das eine Epoxyfunktionalität enthält, flammhemmende Epoxyharze (zum Beispiel DER™-580, ein bromiertes, bisphenolartiges Epoxyharz, das bei Dow Chemical Co. erhältlich ist), 1,4-Butandioldiglycidylether von Phenolformaldehydnovolak (DEN™-431 und DEN™-438 von Dow Chemical Co.), Resorcinoldiglycidylether (zum Beispiel Kopoxite™ von Koppers Company, Inc.), Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat (zum Beispiel ERL-4299 oder UVR-6128 von Union Carbide Corp.), 2-(3,4-Epoxyhexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexanmetadioxan (zum Beispiel ERL-4234 von Union Carbide Corp.), Vinylcyclohexenmonoxid-1,2-epoxyhexadecan (zum Beispiel UVR-6216 von Union Carbide Corp.), Alkylglycidylether wie C₈-C₁₀-Alkylglycidylether (zum Beispiel Heloxy™ Modifier 7 von Resolution Performance Products), C₁₂-C₁₄-Alkylglycidylether (zum Beispiel Heloxy™ Modifier 8 von Resolution Performance Products), Butylglycidylether (zum Beispiel Heloxy™ Modifier 61 von Resolution Performance Products), Cresylglycidylether (zum Beispiel Heloxy™ Modifier 62 von Resolution Performance Products), p-Tertbutylphenylglycidylether (zum Beispiel Heloxy™ Modifier 65 von Resolution Performance Products), polyfunktionelle Glycidylether wie Diglycidylether von 1,4-Butandiol (zum Beispiel Heloxy™ Modifier 67 von Resolution Performance Products), Diglycidylether von Neopentylglycol (zum Beispiel Heloxy™ Modifier 68 von Resolution Performance Products), Diglycidylether von Cyclohexandimethanol (zum Beispiel Heloxy™ Modifier 107 von Resolution Performance Products), Trimethylolethantriglycidylether (zum Beispiel Heloxy™ Modifier 44 von Resolution Performance Products), Trimethylolpropantriglycidylether (zum Beispiel Heloxy™ Modifier 48 von Resolution Performance Products), Polyglycidylether eines aliphatischen Polyols (zum Beispiel Heloxy™ Modifier 84 von Resolution Performance Products), Polyglycoldiepoxid (zum Beispiel Heloxy™ Modifier 32 von Resolution Performance Products), Bisphenol-F-Epoxide (zum Beispiel Epon™-1138 oder GY-281 von Ciba-Geigy Corp.) und 9,9-Bis[4-(2,3-epoxypropoxy)-phenyl]fluoren (zum Beispiel Epon™ 1079 von Resolution Performance Products).

[0015] Andere nützliche Epoxyharze umfassen Copolymere von Acrylsäureestern von Glycidol (Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat) mit einer oder mehreren copolymerisierbaren Vinylverbindungen. Beispiele solcher Copolymere sind Styrol-Glycidylmethacrylat im Verhältnis von 1:1, Methylmethacrylat-Glycidylacrylat im Verhältnis von 1:1 und ein Methylmethacrylat-Ethylacrylat-Glycidylmethacrylat im Verhältnis von 62,5:24:13,5. Andere nützliche Epoxyharze sind gut bekannt und enthalten solche Epoxide wie Epichlorhydrin, Alkylenoxide (zum Beispiel Propylenoxid), Styroloid, Alkenyloxide (zum Beispiel Butadienoxid) und Glycidylester (zum Beispiel Ethylglycidat).

[0016] Nützliche epoxyfunktionelle Polymere enthalten epoxyfunktionelle Silikone wie diejenigen, die in US-Patentschrift Nr. 4,279,717 (Eckberg) beschrieben und im Handel bei General Electric Company erhältlich sind. Diese Polydimethylsiloxane, in denen 1 bis 20 Mol-% der Silikonatome durch Epoxyalkylgruppen (vorzugsweise Epoxycyclohexylethyl, wie in US-Patentschrift Nr. 5,753,346 (Kessel) beschrieben) substituiert worden sind.

[0017] Mischungen verschiedener epoxyhaltiger Materialien können auch benutzt werden. Solche Mischungen können zwei oder mehrere durchschnittliche Molekulargewichtsverteilungen von epoxyhaltigen Verbindungen (wie ein niedriges Molekulargewicht (unter 200), ein mittleres Molekulargewicht (etwa 200 bis 10.000) und ein hohes Molekulargewicht (über etwa 10.000)) umfassen. Ersatzweise oder außerdem kann das Epoxyharz eine Mischung von epoxyhaltigen Materialien mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften (wie aliphatische und aromatische) oder Funktionalitäten (wie polare und nicht polare) enthalten. Andere kationisch reaktive Polymere (wie Vinyläther und dergleichen) können zusätzlich aufgenommen werden, falls erwünscht.

[0018] Bevorzugte Epoxies enthalten aromatische Glycidylepoxy (wie die Epon™-Harze, die bei Resolution Performance Products erhältlich sind) und cycloaliphatische Epoxies (wie ERL-4221 und ERL-4299 von Union Carbide).

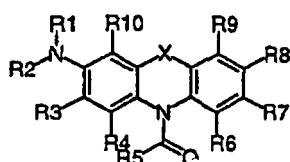
[0019] Geeignete kationisch reaktive Spezies enthalten auch Vinylethermonomere, Oligomere und reaktive Polymere (zum Beispiel Methylvinylether, Ethylvinylether, Tertbutylvinylether, Isobutylvinylether, Triethylenglycoldivinylether (Rapi-Cure™ DVE-3, erhältlich bei International Specialty Products, Wayne, NJ), Trimethylolpropantrivinylether (TMPTVE, erhältlich von BASF Corp., Mount Olive, NJ) und die Vectomer™-Divinyletherharze von Allied Signal (zum Beispiel Vecotmer™ 2010, Vecotmer™ 2020, Vecotmer™ 4010 und Vecotmer™ 4020 und deren Äquivalente, die von anderen Herstellern erhältlich sind) und Gemische davon. Mischungen (in jedem beliebigen Anteil) von einem oder mehreren Vinyletherharzen und/oder einem oder mehreren Epoxyharzen können auch benutzt werden. Polyhydroxyfunktionelle Materialien (wie diejenigen, die zum Beispiel in US-Patentschrift Nr. 5,856,373 (Kaisaki et al.) beschrieben sind) können in Kombination mit epoxy- und/oder vinyletherfunktionellen Materialien auch benutzt werden.

[0020] Nicht härtbare Spezies enthalten zum Beispiel reaktive Polymere, deren Löslichkeit bei einer durch Säure oder Radikale induzierten Reaktion erhöht werden kann.

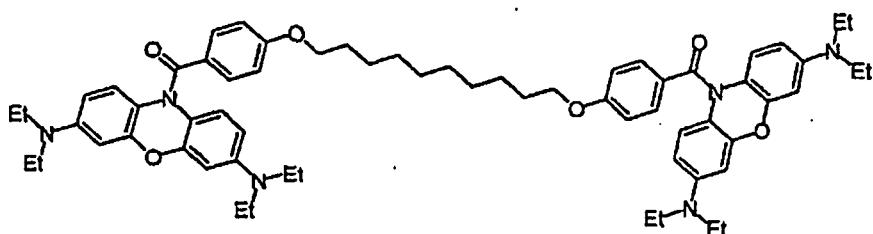
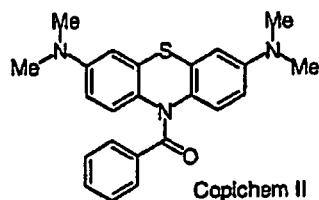
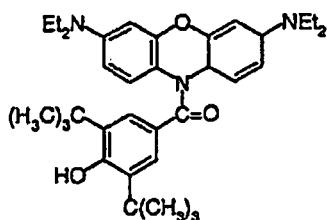
[0021] Solche reaktiven Polymere enthalten zum Beispiel wässrige unlösliche Polymere, die Estergruppen tragen, die durch eine photoerzeugte Säure in wässrige lösliche Säuregruppen (zum Beispiel Poly(4-tertbutyloxycarbonyloxystyrol) umgewandelt werden können. Nicht härtbare Spezies enthalten auch die chemisch erweiterten Photoresiste, die von R.D. Allen, G.M. Wallraff, W.D. Hinsberg und L.L. Simpson in „High Performance Acrylic Polymers for Chemically Amplified Photoresist Applications,” J. Vac. Sci. Technol. B, 9,3357 (1991), beschrieben sind. Das chemisch erweiterte Photoresist-Konzept ist nun für die Mikrochipherstellung gebräuchlich, insbesondere bei Merkmalen von unter 0,5 Mikron (oder sogar unter 0,2 Mikron). In solchen Photoresist-Systemen können katalytische Spezies (in der Regel Wasserstoffionen) durch Bestrahlung erzeugt werden, welche eine Kette chemischer Reaktionen induziert. Diese Kette tritt ein, wenn die Wasserstoffionen Reaktionen initiieren, welche mehr Wasserstoffionen oder andere Säurespezies erzeugen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit erweitert wird. Beispiele typischer durch Säure katalysierter, chemisch erweiterter Photoresist-Systeme weisen die Entschützung (zum Beispiel t-Butoxycarbonylstyrolresiste wie in US-Patentschrift Nr. 4,491,628 beschrieben, auf Methacrylat basierende Tetrahydropyran (THP) -Materialien, THP-Phenolmaterialien wie diejenigen, die in US-Patentschrift Nr. 3,779,778 beschrieben sind, auf t-Butylmethacrylat basierende Materialien wie diejenigen, die von R.D. Allen et al. in Proc. SPIE 2438, 474 (1995) beschrieben sind, und dergleichen); die Depolymerisation (zum Beispiel auf Polyphthalaldehyd basierende Materialien) und die Umlagerung (zum Beispiel Materialien, die auf den Pinacol-Umlagerungen basieren) auf.

[0022] Nützliche nicht härtbare Spezies enthalten auch Leucofarben, die tendenziell farblos sind, bis sie durch Säure oxidiert werden, die von dem Multiphotonen-Photoinitiatorsystem erzeugt wird, und die nach der Oxidierung eine sichtbare Farbe aufweisen. (Oxidierte Farben werden kraft ihrer Lichtabsorptionsfähigkeit in dem sichtbaren Abschnitt des elektromagnetischen Spektrums (etwa 400 bis 700 nm) gefärbt). Leucofarben, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind diejenigen, die unter mäßigen Oxidationsbedingungen reaktiv oder oxidierbar sind, jedoch nicht so reaktiv sind, dass sie unter normalen Umgebungsbedingungen oxidierten. Es gibt viele solche chemischen Klassen von Leucofarben, die dem Bildverarbeitungsschemiker bekannt sind.

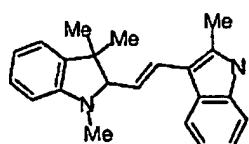
[0023] Leucofarben, die als reaktive Spezies in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, enthalten Leuco-Acrylazin, -Phenoxazin und -Phenothiazin, die teilweise durch die folgende strukturelle Formel wiedergegeben werden können:



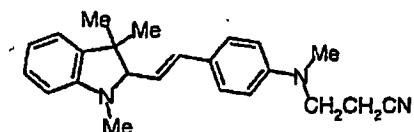
worin X ausgewählt ist aus O, S und -N-R¹¹, wobei S bevorzugt wird; R¹ und R² unabhängig ausgewählt sind aus H und Alkylgruppen von 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen; R³, R⁴, R⁶ und R⁷ unabhängig ausgewählt sind aus H und Alkylgruppen von 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl; R⁵ ausgewählt ist aus Alkylgruppen von 1 bis etwa 16 Kohlenstoffatomen, Alkoxygruppen von 1 bis etwa 16 Kohlenstoffatomen und Arylgruppen von bis zu 16 Kohlenstoffatomen; R⁸ ausgewählt ist aus -N(R¹)(R²), H, Alkylgruppen von 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen, worin R¹ und R² unabhängig ausgewählt wie oben definiert sind; R⁹ und R¹⁰ unabhängig ausgewählt sind aus H und Alkylgruppen von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; R¹¹ ausgewählt ist aus Alkylgruppen von 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen und Arylgruppen von bis zu 11 Kohlenstoffatomen (vorzugsweise Phenylgruppen). Die folgenden Verbindungen sind Beispiele dieser Art von Leucofarbe:



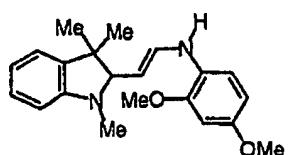
[0024] Andere nützliche Leucofarben enthalten, sind jedoch nicht beschränkt auf Leuco Crystal Violet (4,4',4"-Methylidynetris-(N,N-dimethylanilin)), Leuco Malachite Green (p,p'-Benzylidenebis-(N,N-dimethylanilin)), Leuco Atacryl Orange-LGM (Farbindex Basic Orange 21, Zusammensetzung Nr. 48035 (eine basisartige Verbindung nach Fischer)) mit der folgenden Struktur



[0025] Leuco Atacryl Brilliant Red-4G (Farbindex Basic Red 14) mit der folgenden Struktur



[0026] Leuco Atacryl Yellow-R (Farbindex Basic Yellow 11, Zusammensetzung Nr. 48055) mit der folgenden Struktur



[0027] Leuco Ethyl Violet (4,4',4"-Methylidynetris-(N,N-Diethylanilin)), Leuco Victoria Blu-BGO (Farbindex Basic Blue 728a, Zusammensetzung Nr. 44040; 4,4'-Methylidynebis-(N,N,-Dimethylanilin)-4-(N-ethyl-1-naphthalamin)) und Leuco Atlantic Fuchsine Crude (4,4',4"-Methylidynetrisanilin).

[0028] Die Leucofarbe(n) können im Allgemeinen in Mengen von mindestens etwa 0,01 Gew.-% des Gesamtgewichts einer lichtempfindlichen Schicht (vorzugsweise mindestens etwa 0,3 Gew.-%; mehr bevorzugt mindestens etwa 1 Gew.-%; am meisten bevorzugt mindestens etwa 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% oder mehr) gegenwärtig sein. Andere Materialien wie Bindemittel, Weichmacher, Stabilisatoren, Tenside, antistatische Mittel, Be-

schichtungshilfsmittel, Schmiermittel, Füllstoffe und dergleichen können auch in der lichtempfindlichen Schicht gegenwärtig sein.

[0029] Falls erwünscht, können Gemische unterschiedlicher Arten von reaktiven Spezies in den photoreaktiven Zusammensetzungen benutzt werden. Zum Beispiel sind auch Gemische von durch freie Radikale reaktiven Spezies und kationisch reaktiven Spezies, Mischungen von härtbaren Spezies und nicht härtbaren Spezies und so fort nützlich.

Multiphotonen-Photosensibilisator

[0030] Durch Multiphotonen aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanzen zum Gebrauch als Multiphotonen-Photosensibilisatoren in der durch Multiphotonen aktivierbaren, photoreaktiven Zusammensetzung der Erfindung weisen diejenigen auf, die mindestens ein Wirtsmaterial umfassen, das mit mindestens einem Aktivatorenpaar seltener Erde dotiert ist. Das Aktivatorenpaar umfasst ein Paar Ionen seltener Erde, von denen eines (der Absorber) zu einer sequentiellen langwelligen sichtbaren Multiphotonen-Absorption oder zu einer im nahen Infrarotbereich (etwa 500 nm bis etwa 1700 nm) fähig ist, die von zwei oder mehreren sequentiellen oder nicht strahlenden Energieübertragungen gefolgt wird, um das andere (den Emitter) zu einem vielfach angeregten Zustand anzuregen, das dann mit einer höheren Energie (UV oder sichtbarer) als derjenigen der absorbierten Photonen ein einziges Photon emittiert. (Siehe zum Beispiel die Analyse von Yoh Mita in Kapitel 12, Abschnitt 1 in Phosphor Handbook, herausgegeben von der Phosphor Research Society, CRC Press, Seite 643–50, New York (1999).) Der Absorber oder der Emitter können ersatzweise einer gleichzeitigen Absorption von zwei oder mehreren langwelligen sichtbaren Photonen oder Photonen im nahen Infrarotbereich unterzogen werden, gefolgt von der Emission eines einzigen Photons mit höherer Energie. Folglich enthalten die phosphorisierenden Substanzen optisch übereinstimmender Paare von Ionen seltener Erde, die innerhalb eines keramischen Wirtsgitters koordiniert sind.

[0031] Geeignete Wirtsmaterialien enthalten Metalloxsulfide (zum Beispiel Lanthanumoxysulfid, Gadolini-umoxysulfid und Yttriumoxysulfid), Metalloxyhalogenide (zum Beispiel Ytterbiumoxyfluorid), Metallfluoride (zum Beispiel Natriumyttriumfluorid (NaYF_4), Gadoliniumfluorid (GdF_3), Bariumyttriumfluorid (BaYF_5 , BaY_2F_8), Yttriumfluorid (YF_3) und Lanthanumfluorid (LaF_3)), Metallgallate (zum Beispiel Yttriumgallat) und Metallsilikate (zum Beispiel Yttriumaluminiumgarnet) und dergleichen und Gemische davon. Organische Wirtsmaterialien (zum Beispiel chelatbildende kleine Moleküle oder Polymere) können auch benutzt werden.

[0032] Geeignete Aktivatorenpaare enthalten Ytterbium/Erbium, Ytterbium/Terrium, Ytterbium/Thulium, Ytterbium/Holmium und dergleichen und Gemische davon. Andere Aktivatorenpaare, die Aufkonvertierung von Multiphotonen geeignet sind, können ebenso benutzt werden. Durch Kombination der Wirtsmaterialien mit den Aktivatorenpaaren können mindestens drei phosphorisierende Substanzen mit mindestens drei unterschiedlichen Emissionsspektren (rotes, grünes und blaues sichtbares Licht) erhalten werden. Im Allgemeinen ist der Absorber Ytterbium und der Emitter kann ausgewählt sein aus Erbium, Holmium, Terrium und Thulium, wie unten in Tabelle I dargestellt. Jedoch können auch andere Absorber und/oder Emitter benutzt werden.

Tabelle I: Nützliche Phosphorzusammensetzungen

Wirtsmaterial	Absorberion	Emitterion	Farbe
<i>Oxysulfide</i> (O_2S)			
Y_2O_2S	Ytterbium	Erbium	Grün
Gd_2O_2S	Ytterbium	Erbium	Rot
La_2O_2S	Ytterbium	Holmium	Grün
<i>Oxyhalogenide</i> (OX_y)			
YOF	Ytterbium	Thulium	Blau
Y_3OCl_7	Ytterbium	Terbium	Grün
<i>Fluoride</i> (F_x)			
YF_3	Ytterbium	Erbium	Rot
GdF_3	Ytterbium	Erbium	Grün

LaF_3	Ytterbium	Holmium	Grün
$NaYF_3$	Ytterbium	Thulium	Blau
$BaYF_5$	Ytterbium	Thulium	Blau
BaY_2F_8	Ytterbium	Terbium	Grün
<i>Gallate</i> (Ga_xO_y)			
$YGaO_3$	Ytterbium	Erbium	Rot
$Y_3Ga_5O_{12}$	Ytterbium	Erbium	Grün
<i>Silikate</i> (Si_xO_y)			
YSi_2O_5	Ytterbium	Holmium	Grün
YSi_3O_7	Ytterbium	Thulium	Blau

[0033] Neben den phosphorisierenden Substanzen, die in Tabelle dargestellt sind, und Variationen davon können Metallaluminate, Metallphosphate, Metalloxide und Metallvanadate geeignete phosphorisierende Wirtsmaterialien sein. Wenn Silikate als ein Wirtsmaterial benutzt werden, ist die Konvertierungseffizienz im Allgemeinen relativ gering. Hybride aufkonvertierende phosphorisierende Substanzen sind auch nützlich (zum Beispiel durch Kombinieren eines oder mehrerer Wirtsmaterialien und/oder eines oder mehrerer Absorberionen und/oder eines oder mehrerer Emitterionen).

[0034] Das Molverhältnis von Absorber:Emitter beträgt in der Regel mindestens etwa 1:1, gewöhnlicher mindestens etwa 3:1, vorzugsweise mindestens etwa 8:1 bis 10:1, mehr bevorzugt mindestens etwa 11:1 bis 20:1, und in der Regel weniger als etwa 250:1, gewöhnlich weniger als etwa 100:1 und gewöhnlicher weniger als etwa 50:1 bis 25:1, obwohl auf Basis der gewünschten Eigenschaften (zum Beispiel chemische Eigenschaften, Herstellungseffizienz, Absorptionsquerschnitt, Anregung und Emissionswellenlänge, Quanteneffizienz oder andere Aspekte) verschiedene Verhältnisse ausgewählt werden können. Das gewählte Verhältnis oder die gewählten Verhältnisse hängen im Allgemeinen von dem bestimmten ausgewählten Aktivatorenpaar oder Aktivatorenpaaren ab und können aus Bezugswerten gemäß den gewünschten Eigenschaften berechnet werden.

[0035] Das optimale Verhältnis von Absorber (zum Beispiel Ytterbium) zu Emitter (zum Beispiel Erbium, Thulium oder Holmium) variiert in Abhängigkeit des spezifischen Aktivatorenpaars. Zum Beispiel liegt das Absorber:Emitter-Verhältnis für Yb:Er-Paare in der Regel im Bereich von etwa 20:1 bis etwa 100:1, wohingegen das Absorber:Emitter-Verhältnis für Yb:Tm- und Yb:Ho-Paare in der Regel im Bereich von etwa 500:1 bis etwa 2000:1 liegt. Diese unterschiedlichen Verhältnisse sind den unterschiedlichen übereinstimmenden Energiemengen des Er, Tm oder Ho im Hinblick auf die Yb-Menge in dem Kristall zuzuschreiben. Für die meisten Anwendungen können aufkonvertierende phosphorisierende Substanzen zweckmäßigerweise etwa 10 bis 30 % Yb und entweder etwa 1 bis 2 % Er, etwa 0,1 bis 0,05 % Ho oder etwa 0,1 bis 0,05 % Tm umfassen, obwohl auch andere Formulierungen verwendet werden können.

[0036] Nützliche anorganische phosphorisierende Substanzen enthalten diejenigen, die zur Multiphotonen-Absorption von langwelliger sichtbarer Strahlung und von Strahlung im nahen Infrarotbereich fähig sind. Solche phosphorisierenden Substanzen weisen in der Regel Einphotonen-Emissionsmaxima auf, die sich im sichtbaren Bereich oder im UV-Bereich befinden. Zum Beispiel weisen Ytterbium-Erbium-Paare Emissionsmaxima in den roten oder grünen Abschnitten des sichtbaren Spektrums auf, je nach dem Phosphorwirt; Ytterbium-Holmium-Paare emittieren im Allgemeinen maximal im grünen Abschnitt; Ytterbium-Thulium-Paare weisen in der Regel ein Emissionsmaximum im blauen Bereich auf; und Ytterbium-Terbium-Paare emittieren gewöhnlich maximal im grünen Bereich. Zum Beispiel emittiert $Y_{0,80}Yb_{0,19}Er_{0,01}F_2$ maximal in dem grünen Abschnitt des Spektrums.

[0037] Folglich sind aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanzen verschiedener Formeln zum Gebrauch in der Zusammensetzung der Erfindung geeignet. Solche phosphorisierenden Substanzen weisen zum Beispiel Folgendes auf:

$Na(Y_xYb_yEr_z)F_4$: x beträgt 0,7 bis 0,9, y beträgt 0,09 bis 0,29 und z beträgt 0,05 bis 0,01;

$Na(Y_xYb_yHo_z)F_4$: x beträgt 0,7 bis 0,9, y beträgt 0,0995 bis 0,2995 und z beträgt 0,0005 bis 0,001;

$Na(Y_xYb_yTm_z)F_4$: x beträgt 0,7 bis 0,9, y beträgt 0,0995 bis 0,2995 und z beträgt 0,0005 bis 0,001; und

$(Y_xYb_yEr_z)O_2S$: x beträgt 0,7 bis 0,9, y beträgt 0,05 bis 0,12 und z beträgt 0,05 bis 0,12.

$(Y_{0,86}Yb_{0,08}Er_{0,06})_2O_3$ ist eine relativ wirksame aufkonvertierende phosphorisierende Substanz.

[0038] Die aufkonvertierenden phosphorisierenden Substanzen können im Allgemeinen in Form von polykristallinen Teilchen benutzt werden. Nützliche Teilchen weisen in der Regel einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger etwa 7 Mikron, vorzugsweise weniger als etwa 3 Mikron, mehr bevorzugt weniger als etwa 1 Mikron und am meisten bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 0,3 Mikron oder weniger auf. Im Allgemeinen wird am meisten bevorzugt, dass die Teilchen so klein wie möglich sind und gleichzeitig eine Quantenkonvertierungseffizienz bewahren, die ausreicht, um photochemisch wirksam zu sein. Dennoch kann die Größe des Teilchens oder der Teilchen für jede beliebige Anwendung nach Ermessen des Fachmanns ausgewählt werden. Einige Anwendungen können eine hochempfindliche phosphorisierende Substanz erfordern, die nicht klein sein muss, sondern eine hohe Konvertierungseffizienz und/oder einen hohen Absorptionsquerschnitt aufweisen muss, während andere Anwendungen ein sehr kleines Phosphorteilchen erfordern, das in der reaktiven Spezies leicht dispergierbar ist, jedoch keine hohe Konvertierungseffizienz aufweisen muss.

[0039] Somit hängt die optimale Größe des Phosphorteilchens von der Anwendung ab und kann vom Fachmann basierend auf den Daten zur Quantenkonvertierungseffizienz ausgewählt werden. Solche Daten können aus leicht erhältlichen Quellen (zum Beispiel Handbüchern und veröffentlichten Referenzen) erhalten werden oder durch Erzeugen einer Standardisierungskurve durch Messen der Quantenkonvertierungseffizienz als eine Funktion der Teilchengröße erhalten werden. Es ist zum Beispiel beschrieben worden, dass $(Y-Yb-Er)O_2S$ -Teilchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 300 nm einen Zweiphotonen-Phosphoreszenzquerschnitt von $1 \times 10^{-42} \text{ cm}^4\text{s}/\text{Photon}$ aufweisen. (Siehe zum Beispiel die Daten, die von Zarling et al. in der internationalen Patentanmeldung Nr. WO94/07142 beschrieben worden sind, wo ein Phosphoreszenzquerschnitt von $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ für eine Anregung bei 975 nm bei einer Intensität von 20 W/cm^2 beschrieben wird.) Darüber hinaus passt sich die Phosphoreszenzintensität der Teilchen an die dritte Leistung des Teilchendurchmessers an (siehe zum Beispiel **Fig. 16** von WO94/07142), was eine Abhängigkeit einer ersten Ordnung von der Anzahl der Absorberionen in dem Teilchen impliziert. Diese Anpassungsfaktoren können bei der Auswahl einer angemessenen Teilchengröße für eine bestimmte Anwendung benutzt werden.

[0040] Da die Aufkonvertierung in den phosphorisierenden Substanzen ein Multiphotonen-Prozess ist, variiert die Quanteneffizienz der Aufkonvertierung als eine Leistungsgesetzbeziehung mit der Anregungsintensität, mindestens bis die phosphorisierende Substanz beginnt, gesättigt zu werden. Es gibt einige Belege für die Vollendung zwischen Zweiphotonen- und Dreiphotonen-Prozessen in den phosphorisierenden Substanzen. Empirisch passt sich die Emissionsintensität I_{em} im festen Zustand an die Anregungsintensität I_{ex} (also $I_{\text{em}} \propto I_{\text{ex}}^3$) der

dritten Ordnung an. Dies kann bei Anregungsleistungen von nur $0,1 \text{ W/cm}^2$ kontinuierlicher Wellenanregung erreicht werden. Folglich kann eine Abhängigkeit ($I_{\text{em}} \propto I_{\text{ex}}^2$) einer zweiten Ordnung mit einem Einsatz von etwa 1 W/cm^2 kontinuierlicher Wellenanregung beobachtet werden.

[0041] Ytterbium (Yb)-Erbium (Er)-dotierte Yttriumoxysulfide weisen im grünen Bereich nach einer Anregung bei 950 nm eine Lumineszenz auf. Diese sind insofern nicht lineare phosphorisierende Substanzen, als das Ytterbium als eine „Antenne“ (Absorber) für zwei Photonen von 950 nm fungiert und die Energie auf das Erbium überträgt, das als ein Emitter (Aktivator) fungiert. Der Zweiphotonen-Phosphoreszenz-Querschnitt der phosphorisierenden Substanz hängt von der Teilchengröße und auch von den Dotierungsmengen der Ionen des Aktivatorenpaars ab. Zum Beispiel kann die Dotierungsmenge sowohl von Yb als auch von Er im Allgemeinen im Bereich von etwa 1 bis 10 Prozent, gewöhnlicher im Bereich von etwa 2 bis 5 Prozent liegen. Eine typische phosphorisierende Yb:Er-Substanz umfasst etwa 10 bis 30 % Yb und etwa 1 bis 2 Er. Die nichtlineare Beziehung zwischen Absorption und Emission zeigt an, dass bei der oder den Anregungswellenlänge(n) eine intensive Beleuchtungsstärke notwenig sein kann, um eine zufrieden stellende Emission zu erhalten, wenn sehr kleine phosphorisierende Teilchen (das heißt, mit einem durchschnittlichen Durchmesser von weniger als etwa $0,3 \mu\text{m}$) eingesetzt werden. Außerdem wird gewöhnlich gewünscht, die Dotierungsmengen der Aktivatorenpaare zum Erzeugen von sehr kleinen phosphorisierenden Teilchen derart zu erhöhen, dass die Quantenkonvertierungseffizienz maximiert wird.

[0042] Verfahren zur Herstellung von anorganischen phosphorisierenden Substanzen sind in der Literatur beschrieben worden. Solche Verfahren weisen auf, sind jedoch nicht beschränkt auf diejenigen, die von Yocom et al. in Metallurgical Transactions 2, 763 (1971), von Kano et al. in J. Electrochem. Soc., 119, 1561 (1972); von Wittke et al. in J. Appl. Physics 43, 595 (1972); von Van Uitert et al. in Mat. Res. Bull., 4, 381 (1969); von Jouart JP und Mary G. in J. Luminescence 46, 39 (1990); von McPherson GL und Meyerson SL in Chem. Phys. Lett. 179 (April), 325 (1991); von Oomen et al. in J. Luminescence 46, 353 (1990); von NI H und Rand SC in Optics Lett. 16 (Sept.), 1424 (1991); von McFarlane RA in Optics Lett. 16 (Sept.), 1397 (1991); von Koch et al. in Appl. Phys. Lett. 56, 1083 (1990); von Silversmith et al. in Appl. Phys. Lett. 51, 1977 (1987); von Lenth W und McFarlane RM in J. Luminescence 45, 346 (1990); von Hirao et al. in J. Noncrystalline Solids 135, 90 (1991), und von McFarlane et al. in Appl. Phys. Lett. 52, 1300 (1988) beschrieben worden sind.

[0043] Die resultierenden phosphorisierenden Teilchen können auf eine gewünschte durchschnittliche Teilchengröße und Verteilung mit Hilfe von herkömmlichen Mahlverfahren gemahlen werden, die zum Beispiel das Mahlen in einer herkömmlichen Behältermühle mit Zirconiumoxid- und/oder Aluminiumoxidkugeln für Zeiträume von bis zu 48 Stunden oder länger aufweisen. Fraktionen mit einem bestimmten Teilchengrößenbereich können durch Sedimentation im Allgemeinen über einen längeren Zeitraum (das heißt, einen Tag oder mehr) hergestellt werden, wobei die Fraktion mit dem gewünschten Größenbereich nach der angemessenen Sedimentationszeit entfernt wird. Der Sedimentationsprozess kann überwacht werden (zum Beispiel mit Hilfe eines Teilchenanalysegeräts von Horiba).

[0044] Um die Dispergierbarkeit in der photoreaktiven Zusammensetzung zu ermöglichen, können die phosphorisierenden Teilchen mit einem oder mehreren oberflächenaktiven Kompatibilisierungsmitteln (zum Beispiel Mercaptane) während des Mahlprozesses oder nach Vollendung des Mahlprozesses beschichtet oder behandelt werden. Zum Beispiel können Teilchen mit sulfhydrylfunktionellen organischen Verbindungen beschichtet werden. Andere Kompatibilisierungsmittel können ebenfalls benutzt werden. Zum Beispiel können die Teilchen mit Organosilanen (zum Beispiel Alkylchlorsilanen, Trialkoxyarylsilanen oder Trialkoxyalkylsilanen) oder mit anderen chemischen Verbindungen (zum Beispiel Organotitanaten) behandelt werden, die dazu in der Lage sind, sich durch eine chemische Bindung (kovalente oder ionische) oder durch eine starke physikalische Bindung an die Oberfläche der Teilchen zu binden, und die chemisch mit den gewählten reaktiven Spezies kompatibel sind. Die Behandlung mit Organosilanen wird im Allgemeinen bevorzugt. Wenn aromatische ringhaltige Epoxyharze als die reaktiven Spezies benutzt werden, sind Oberflächenbehandlungsmittel, die auch mindestens einen aromatischen Ring enthalten, im Allgemeinen mit dem Harz kompatibel und werden somit bevorzugt.

[0045] Eine besonders nützliche phosphorisierende Substanz weist die chemische Formel $(Y_{0,86}Yb_{0,08}Er_{0,06})O_2S$ auf. Diese und ähnliche phosphorisierende Substanzen können im Allgemeinen durch Fällung von Yttriumhydroxycarbonat in Gegenwart von Ytterbium- (3+) und Erbium- (3+) Dotierungsmitteln (zum Beispiel die Hydroxycarbonate) hergestellt werden, gefolgt von der Konvertierung in das Oxysulfid in H_2S/H_2O -Dampf bei 840°C und nachfolgendem Sintern bei 1500°C unter Argon, um das Wirkstoffmaterial herzustellen. Das Yb^{3+} -Absorberion weist ein schmales, jedoch intensives atomares Absorptionsband auf, das bei 980 nm zentriert ist. Die Energetik des Yb-Er-Paars ist derart, dass der angeregte Zustand von Yb^{3+} seine En-

ergie in einen ersten metastabilen angeregten Zustand des Er^{3+} -Ions übertragen, ein zweites Photon reabsorbieren und danach diese Energie auch an das Er^{3+} übertragen kann, um einen angeregten Zustand höherer Energie von Er^{3+} zu erzeugen, der bei 549 nm und 555 nm (aus dem Übergang von $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) hauptsächlich grüne Emissionsspitzen und bei 660 nm (aus dem Übergang von $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) auch ein rotes Band emittiert. Die spektralen Intensitäten sind in unterschiedlichen Wirtsmaterialien unterschiedlich. Oxidwirte begünstigen eine rote Emission, während Oxysulfid- und Fluoridwirte eine Mischung von grüner und roter Emission begünstigen. Unterschiedliche Emitter können mit dem gleichen Absorber benutzt werden, um unterschiedliche Kombinationen der Emissionsfarben bereitzustellen. Die Yb-Ho-Paare emittieren hauptsächlich im grünen Bereich, mit geringer roter Emission. Yb-Tm-Paare emittieren bei 480 nm blaues Licht.

Einphotonen-Photoinitiatorsystem

[0046] Das Einphotonen-Photoinitiatorsystem kann ein Einkomponenten-, ein Zweikomponenten- oder ein Dreikomponentensystem sein. Ein Einkomponentensystem umfasst eine photochemisch wirksame Menge mindestens eines Einphotonen-Photoinitiators, der ein elektronisches Absorptionsband aufweist, das mit einem aufkonvertierten elektronischen Emissionsband des Multiphotonen-Photosensibilisators überlappt (das heißt, eine Verbindung, die zum Absorbieren von Licht, das von dem Multiphotonen-Photosensibilisator emittiert wird, und zum Erzeugen einer durch Reaktionen initiiierenden Spezies in der Lage ist). Beispiele solcher Verbindungen weisen Freie-Radikale-Photoinitiatoren auf, die eine Freie-Radikale-Quelle oder kationische Photoinitiatoren erzeugen, die eine Säure (einschließlich entweder protische Säuren oder Lewis-Säuren) erzeugen, wenn sie einer Strahlung ausgesetzt werden, die eine Wellenlänge im ultravioletten oder sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufweist.

[0047] Nützliche Freie-Radikale-Photoinitiatoren enthalten Acetophenone, Benzophenone, Arylglyoxalate, Acylphosphinoxide, Benzoinether, Benzilketale, Thioxanthone, Chloralkyltriazine, Bisimidazole, Triacylimidazole, Pyryliumverbindungen, Sulfonium- und Iodoniumsalze, Mercaptoverbindungen, Quinone, Azoverbindungen, organische Peroxide und Gemische davon. Beispiele solcher Photoinitiatoren sind in US-Patentschriften Nr. 4,735,632 (siehe Spalte 3, Zeile 26–47) und 6,054,007 (siehe Spalte 16, Zeile 58, bis Spalte 17, Zeile 7) beschrieben.

[0048] Nützliche kationische Photoinitiatoren enthalten Metallocensalze mit einem Oniumkation und einem halogenhaltigen Komplexanion eines Metalls oder Metalloids. Andere nützliche kationische Photoinitiatoren enthalten Iodoniumsalze und Sulfoniumsalze sowie Metallocensalze mit einem organometallischen Komplexbildung und einem halogenhaltigen Komplexanion eines Metalls oder Metalloids (wie zum Beispiel in US-Patentschriften Nr. 4,751,138 (siehe zum Beispiel Spalte 6, Zeile 65, bis Spalte 9, Zeile 45) und 5,238,744 (siehe Spalte 10, Zeile 12, bis Spalte 11, Zeile 3) weiter beschrieben. Gemische von Photoinitiatoren sind auch nützlich.

[0049] Solche Freie-Radikale-Photoinitiatoren und kationischen Photoinitiatoren und Verfahren zu deren Herstellung entsprechen dem Stand der Technik. Viele sind im Handel erhältlich.

[0050] Als Alternative umfassen nützliche Zweikomponenten- und Dreikomponenten-Einphotonen-Photoinitiatorsysteme photochemisch wirksame Mengen (1) mindestens eines Einphotonen-Photosensibilisators, der ein elektronisches Absorptionsband aufweist, welches mit einem aufkonvertierten elektronischen Emissionsband des Multiphotonen-Photosensibilisators überlappt; und (2) entweder (i) mindestens eine Elektronendonatorverbindung, die sich von dem Einphotonen-Photosensibilisator unterscheidet und ein Elektron an einen elektronisch angeregten Zustand des Einphotonen-Photosensibilisators abgeben kann (vorzugsweise eine Elektronendonatorverbindung mit einem Oxidationspotential, das größer als null und kleiner als oder gleich demjenigen von p-Dimethoxybenzol ist); oder (ii) mindestens einen Photoinitiator, der durch Aufnahme eines Elektrons von dem elektronisch angeregten Zustand des Einphotonen-Photosensibilisators photosensibilisiert werden kann; oder beide umfasst, was zur Bildung mindestens eines freien Radikals und/oder einer Säure führt (vorzugsweise ein Photoinitiator, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Iodoniumsalzen, Sulfoniumsalzen, Diazoniumsalzen, Aziniumsalzen, chlormethylierten Triazinen und Triarylimidazolylidimern).

(1) Einphotonen-Photosensibilisatoren

[0051] Einphotonen-Photosensibilisatoren, die zur Verwendung in dem Einphotonen-Photoinitiatorsystem der photoreaktiven Zusammensetzungen geeignet sind, sind diejenigen mit mindestens einem elektronischen Absorptionsband, das mit mindestens einem aufkonvertierten Emissionsband des Multiphotonen-Photosensibilisators überlappt. Folglich hängt die Auswahl eines Einphotonen-Photosensibilisators von dem bestimmten

Multiphotonen-Photosensibilisator ab, der benutzt wird. Jedoch ist der Einphotonen-Photosensibilisator vorzugsweise zu einer Lichtabsorption fähig, die sich irgendwo im Wellenlängenbereich zwischen etwa 300 und etwa 800 Nanometer (mehr bevorzugt zwischen etwa 400 und 700 Nanometer und am meisten bevorzugt zwischen etwa 400 und etwa 600 Nanometer) befindet, da die bevorzugten Multiphotonen-Photosensibilisatoren im Allgemeinen Licht solcher Wellenlängen emittieren.

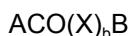
[0052] Vorzugsweise ist der Einphotonen-Photosensibilisator im Wesentlichen frei von Funktionalitäten, welche die Reaktion der reaktiven Spezies im Wesentlichen beeinträchtigen würden, und ist in der reaktiven Spezies löslich (falls die reaktive Spezies flüssig ist) oder mit der reaktiven Spezies und jedem beliebigen Bindemittel (wie unten beschrieben) kompatibel, das in der Zusammensetzung enthalten ist. Am meisten bevorzugt ist der Einphotonen-Photosensibilisator auch dazu in der Lage, 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin unter einer kontinuierlichen Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich zu sensibilisieren, der das Einphotonen-Absorptionsspektrum des Einphotonen-Photosensibilisators überlappt (Einphotonen-Absorptionsbedingungen), indem das Prüfverfahren angewendet wird, das in US-Patentschrift Nr. 3,729,313 beschrieben ist. Unter Benutzung von derzeit erhältlichen Materialien kann die Prüfung wie folgt ausgeführt werden:

Eine Standardprüflösung kann mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt werden: 5,0 Anteile einer Lösung von 5 (Vol.-%) in Methanol mit einem Molekulargewicht von 45.000 bis 55.000, 9,0 bis 13,0 % hydroxylhaltiges Polyvinylbutyral (ButvarTM B76, Monsanto); 0,3 Anteile Trimethylolpropantrimethacrylat; und 0,03 Anteile 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin (siehe Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924–2930 (1969)). Zu dieser Lösung können 0,01 Anteile der zu prüfenden Verbindung als ein Photosensibilisator hinzugegeben werden. Die resultierende Lösung kann dann mit Hilfe des Rakelstreichverfahrens und unter Benutzung einer Rakelöffnung von 0,05 mm auf eine klare Polyesterbeschichtung von 0,05 mm aufgebracht werden und die Beschichtung kann etwa 30 Minuten lange luftgetrocknet werden. Eine klare Polyesterabdeckschicht von 0,05 mm kann vorsichtig und mit einem minimalen Lufteinschluss über die getrocknete, jedoch weiche und klebrige Beschichtung aufgebracht werden. Die resultierende Sandwich-Konstruktion kann dann drei Minuten lang einem einfallenden Licht von 161.000 Lux aus einer Wolframlichtquelle ausgesetzt werden, wodurch Licht sowohl im sichtbaren als auch im ultravioletten Bereich (FCHTM-Quarz-Jod-Lampe, 650 Watt, General Electric) bereitgestellt wird. Die Aussetzung kann durch eine Schablone durchgeführt werden, um ausgesetzte und nicht ausgesetzte Bereiche in der Konstruktion bereitzustellen. Nach der Aussetzung kann die Abdeckschicht entfernt werden und die Beschichtung kann mit einem fein verteilten gefärbten Pulver wie einem Farbtonerpulver der Art, die herkömmlicherweise in der Xerographie verwendet wird, behandelt werden. Wenn die geprüfte Verbindung ein Photosensibilisator ist, wird das Trimethylolpropantrimethacrylatmonomer in den dem Licht ausgesetzten Bereichen durch die durch das Licht erzeugten freien Radikale aus dem 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin polymerisiert. Da die polymerisierten Bereiche im Wesentlichen klebefrei sind, haftet das gefärbte Pulver selektiv im Wesentlichen nur an den klebrigen, nicht ausgesetzten Bereichen der Beschichtung, wodurch ein visuelles Bild bereitgestellt wird, das dem in der Schablone entspricht.

[0053] Vorzugsweise kann ein Einphotonen-Photosensibilisator auch teilweise basierend auf Lagerungsstabilitätsaspekten ausgewählt werden. Dementsprechend kann ein bestimmter Photosensibilisator in gewissem Maße von der bestimmten benutzten reaktiven Spezies (sowie von den Auswahlen der Elektronendonorverbindung und/oder des Photoinitiators) abhängen.

[0054] Es wird angenommen, dass geeignete Einphotonen-Photosensibilisatoren Verbindungen in den folgenden Kategorien enthalten: Ketone, Kumarinfarbstoffe (zum Beispiel Ketokumarine), Xanthenfarbstoffe, Akridinfarbstoffe, Thiazolfarbstoffe, Thiazinfarbstoffe, Oxazinfarbstoffe, Aminoketonfarbstoffe, Porphyrine, aromatische polzyklische Kohlenwasserstoffe, p-substituierte Aminostyrylketonverbindungen, Aminotriarylmethane, Merocyanine, Squaryliumfarbstoffe und Pyridiniumfarbstoffe. Xanthenfarbstoffe, Ketone (zum Beispiel Monoketone oder alpha-Diketone), Ketokumarine, Aminoarylketone und p-substituierte Aminostyrylketonverbindungen sind bevorzugte Einphotonen-Photosensibilisatoren. Gemische von Photosensibilisatoren können auch benutzt werden. Für Anwendungen, die eine hohe Sensibilität erfordern, wird im Allgemeinen bevorzugt, Einphotonen-Photosensibilisatoren einzusetzen, die eine Julolidinyleinheit enthalten.

[0055] Eine bevorzugte Photosensibilisator-Ketonklasse umfasst diejenigen, die durch die folgende allgemeine Formel wiedergegeben werden:



worin X CO oder CR¹R² ist, worin R¹ und R² gleich oder verschieden und Wasserstoff, Alkyl, Alkaryl oder Aralkyl sein können; b null ist; und A und B gleich oder verschieden und substituierte (mit einem oder mehreren nicht störenden Substituenten) oder nichtsubstituierte Aryl-, Alkyl-, Alkaryl- oder Aralkylgruppen sein können oder A

und B zusammen eine zyklische Struktur bilden können, die ein substituierter oder nichtsubstituierter alizyklischer, heteroaromatischer oder verschmolzener aromatischer Ring sein kann.

[0056] Geeignete Ketone der obigen Formel enthalten Monoketone (b=0) wie 2,2-, 4,4- oder 2,4-Dihydroxybenzophenon, Di-2-pyridylketon, Di-2-furanylketon, Di-2-thiophenylketon, Benzoin, Fluoren, Chalkon, Michlers Keton, 2-Fluor-9-fluoren, 2-Chlorthioxanthon, Acetophenon, Benzophenon, 1- oder 2-Acetonaphthon, 9-Acetylanthracen, 2-, 3- oder 9-Acetylphenanthren, 4-Acetylphenyl, Propiophenon, n-Butyrophenon, Valeophenon, 2-, 3- oder 4-Acetylpyridin, 3-Acetylumarin und dergleichen. Geeignete Diketone enthalten Aralkyl-diketone wie Anthraquinon, Phenanthrenquinon, o-, m- und p-Diacetylbenzol, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Diacetylphthalen 1,5-, 1,8- und 9,10-Diacetylanthracen und dergleichen. Geeignete alpha-Diketone (b=1 und x=CO) enthalten 2,3-Butandion, 2,3-Pentandion, 2,3-Hexandion, 3,4-Hexandion, 2,3-Heptandion, 3,4-Heptandion, 2,3-Octandion, 4,5-Octandion, Benzil, 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-Dihydroxylbenzil, Furil, Di-3,3'-indolethandion, 2,3-Bornandion (Campherquinon), Biacetyl, 1,2-Cyclohexandion, 1,2-Naphthaquinon, Acenaphthaquinon und dergleichen.

[0057] Bevorzugte Ketokumarine und p-substituierte Aminostyrylketonverbindungen enthalten 3-(p-Dimethylaminocinnamoyl)-7-dimethylaminokumarin, 3-(p-Dimethylaminocinnamoyl)-7-dimethylaminokumarin, 3-(p-Diethylaminocinnamoyl)-7-dimethylaminokumarin, 3-(p-Diethylaminocinnamoyl)-7-dimethylaminokumarin, 9'-Julolidin-4-Piperidinoacetophenon, 9'-Julolidin-4-Piperidinoacetophenon, 9-(4-Diethylaminocinnamoyl)-1,2,4,5-tetrahydro-3H,6H,10H[1]benzopyrano[6,7,8-i,j]quinolizin-10-on, 9-(4-Diethylaminocinnamoyl)-1,2,4,5-tetrahydro-3H,6H,10H[1]benzopyrano[6,7,8-i,j]quinolizin-10-on, 9-(4-Dicyanoethylaminocinnamoyl)-1,2,4,5-tetrahydro-3H,6H,10H[1]benzopyrano[6,7,8-i,j]quinolizin-10-on, 9-(4-Dicyanoethylaminocinnamoyl)-1,2,4,5-tetrahydro-3H,6H,10H[1]benzopyrano[6,7,8-i,j]quinolizin-10-on, 2,3-Bis(9'-julolidin)cyclopentanon, 2,3-Bis(9'-julolidin)cyclopentanon, 9-Ethoxycarbonyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H,6H,10H[1]benzopyrano[6,7,8-i,j]quinolizin-10-on, 9-Ethoxycarbonyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H,6H,10H[1]benzopyrano[6,7,8-i,j]quinolizin-10-on, 2-(4'-Diethylaminobenzylidin)-1-indanon, 2-(4'-Diethylaminobenzylidin)-1-indanon, 9-Acetyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H,6H,10H[1]benzo-pyrano[6,7,8-i,j]quinolizin-10-on, 9-Acetyl-1,2,4,5-tetrahydro-3H,6H,10H[1]benzopyrano[6,7,8-i,j]quinolizin-10-on, 5,10-Diethoxy-12,16,17-trichloroviolanthren und 5,10-Diethoxy-12,16,17-trichloroviolanthren und dergleichen.

[0058] Besonders bevorzugte Einphotonen-Photosensibilatoren enthalten Rose Bengal (das heißt, 4,5,6,7-Tetrachloro-2',4',5',7'-tetraiodofluoresceindinatriumsalz (CAS 632-69-9)), Campherquinon, Glyoxal, Biacetyl, 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexandion, 3,3,7,7-Tetramethyl-1,2-cycloheptandion, 3,3,8,8-Tetramethyl-1,2-cyclooctandion, 3,3,18,18-Tetramethyl-1,2-cyclooctadecandion, Dipivaloyl, Benzil, Furil, Hydroxybenzil, 2,3-Butandion, 2,3-Pentandion, 2,3-Hexandion, 3,4-Hezandion, 2,3-Heptandion, 3,4-Heptandion, 2,3-Octandion, 4,5-Octandion und 1,2-Cyclohexandion. Von diesem wird Rose Bengal am meisten bevorzugt.

(2) Elektronendonorverbindungen

[0059] Elektronendonorverbindungen, die in dem Einphotonen-Photoinitiatorsystem der photoreaktiven Zusammensetzungen nützlich sind, sind diejenigen Verbindungen (die nicht der Einphotonen-Photosensibilator selbst sind), die dazu fähig sind, ein Elektron an einen elektronisch angeregten Zustand des Einphotonen-Photosensibilators abzugeben. Solche Verbindungen können wahlweise benutzt werden, um die Einphotonen-Photosensibilität des Photoinitiatorsystems zu erhöhen, wodurch die Aussetzung verringert wird, die zum Ausführen die Photoreaktion der photoreaktiven Zusammensetzung erforderlich ist. Die Elektronendonorverbindungen weisen vorzugsweise ein Oxidationspotential auf, das größer als null und kleiner als oder gleich demjenigen von p-Dimethoxybenzol ist. Vorzugsweise liegt das Oxidationspotential zwischen etwa 0,3 und 1 Volt gegenüber einer gesättigten Standardkalomelektrode („S.C.E.“).

[0060] Die Elektronendonorverbindung ist vorzugsweise auch in der reaktiven Spezies löslich und ist teilweise basierend auf Lagerungsstabilitätsaspekten (wie oben beschrieben) ausgewählt. Geeignete Donoren sind im Allgemeinen dazu fähig, die Härtgeschwindigkeit oder die Bilddichte einer photoreaktiven Zusammensetzung bei Aussetzung eines Lichts der gewünschten Wellenlänge zu erhöhen.

[0061] Bei der Arbeit mit kationisch reaktiven Spezies wird der Fachmann erkennen, dass die Elektronendonorverbindung, wenn sie eine bedeutende Basizität aufweist, die kationische Reaktion nachteilig beeinflussen kann.

[0062] (Siehe zum Beispiel die Beschreibung in US-Patentschrift Nr. 6,025,406 (Oxman et al.), Spalte 7, Zeile 62, bis Spalte 8, Zeile 49.)

[0063] Im Allgemeinen können die Elektronendonorverbindungen, die zum Gebrauch mit bestimmten Einphotonen-Photosensibilatoren und Photoinitiatoren geeignet sind, durch Vergleichen des Oxidations- und Reduktionspotentials der drei Bestandteile ausgewählt werden (wie zum Beispiel in US-Patentschrift Nr. 4,859,572 (Farid et al.) beschrieben). Solche Potentiale können experimentell (zum Beispiel durch die Verfahren, die von R.J. Cox, Photographic Sensitivity, Kapitel 15, Academic Press (1973) beschrieben sind) gemessen werden oder aus Literaturverweisen wie N.L. Weinburg, Hrsg., Technique of Electroorganic Synthesis Part II Techniques of Chemistry, Band V (1975) und C.K. Mann und K.K. Barnes, Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems (1970), erhalten werden. Die Potentiale spiegeln die relativen Energiebeziehungen wider und können auf folgende Art und Weise benutzt werden, um eine Auswahl von Elektronendonorverbindungen anzuleiten:

Wenn sich der Einphotonen-Photosensibilator in einem elektronisch angeregten Zustand befindet, ist ein Elektron in dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des Einphotonen-Photosensibilators auf einen höheren Energiepegel angehoben worden (nämlich das niedrigste nicht besetzte Molekülorbital (LUMO) des Einphotonen-Photosensibilators) und in dem anfangs besetzten Molekülorbital wird eine freie Stelle hinterlassen. Der Photoinitiator kann das Elektron aus dem höheren Energieorbital annehmen und die Elektronendonorverbindung kann ein Elektron abgeben, um die freie Stelle in dem ursprünglich besetzten Orbital zu füllen, vorausgesetzt, dass bestimmte relative Energiebeziehungen erfüllt werden.

[0064] Wenn das Reduktionspotential des Photoinitiators weniger negativ (oder positiver) ist als der Einphotonen-Photosensibilator, wird ein Elektron in dem höheren Energieorbital des Einphotonen-Photosensibilators ohne weiteres von dem Einphotonen-Photosensibilator an das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Photoinitiators übertragen, da dies einen exothermen Prozess darstellt. Sogar wenn der Prozess stattdessen leicht endotherm ist (das heißtt, sogar wenn das Reduktionspotential des Einphotonen-Photosensibilators bis zu 0,1 Volt negativer ist als das des Photoinitiators) kann eine Umgebungswärmeaktivierung solch ein kleines Hindernis ohne weiteres überwinden.

[0065] Wenn analog hierzu das Oxidationspotential der Elektronendonorverbindung weniger positiv (und negativer) ist als das des Einphotonen-Photosensibilators, bewegt sich ein Elektron, das sich von dem HOMO der Elektronendonorverbindung zu der freien Orbitalstelle in dem Einphotonen-Photosensibilator bewegt, von einem höheren zu einem niedrigeren Potential, was erneut einen exothermen Prozess darstellt. Sogar wenn der Prozess leicht endotherm ist (das heißtt, sogar wenn das Oxidationspotential des Einphotonen-Photosensibilators bis zu 0,1 Volt positiver ist als das der Elektronendonorverbindung) kann eine Umgebungswärmeaktivierung solch ein kleines Hindernis ohne weiteres überwinden.

[0066] Leicht endotherme Reaktionen, bei denen das Reduktionspotential des Einphotonen-Photosensibilators bis zu 0,1 Volt negativer ist als das des Photoinitiators oder das Oxidationspotential des Einphotonen-Photosensibilators bis zu 0,1 Volt positiver ist als das der Elektronendonorverbindung, treten in jedem Fall ein, ungeachtet dessen, ob der Photoinitiator oder die Elektronendonorverbindung zuerst mit dem Einphotonen-Photosensibilator in seinem angeregten Zustand reagiert. Wenn der Photoinitiator oder die Elektronendonorverbindung mit dem Einphotonen-Photosensibilator in seinem angeregten Zustand reagieren, wird bevorzugt, dass die Reaktion exotherm oder nur leicht endotherm ist. Wenn der Photoinitiator oder die Elektronendonorverbindung mit dem Einphotonen-Photosensibilator-Ionenradikal reagieren, werden noch immer exotherme Reaktionen bevorzugt, jedoch ist das Eintreten von noch mehr endothermen Reaktionen zu erwarten. Auf diese Weise kann das Reduktionspotential des Einphotonen-Photosensibilators bis zu 0,2 Volt (oder mehr) negativer sein als das eines Photoinitiators, der als zweites reagiert, oder das Oxidationspotential des Einphotonen-Photosensibilators kann bis zu 0,2 Volt (oder mehr) positiver sein als das einer Elektronendonorverbindung, die als zweites reagiert.

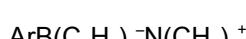
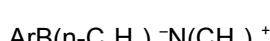
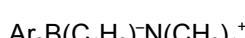
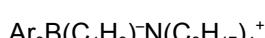
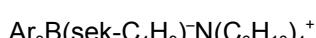
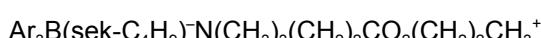
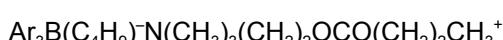
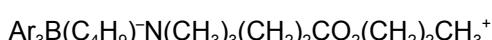
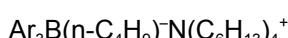
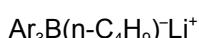
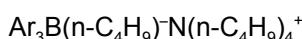
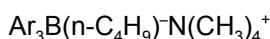
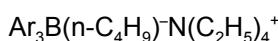
[0067] Geeignete Elektronendonorverbindungen enthalten zum Beispiel diejenigen, die von D.F. Eaton in Advances in Photochemistry, herausgegeben von B. Vroman et al., Band 13, S. 427–488, John Wiley und Söhne, New York (1986); von Oxman et al. in US-Patentschrift Nr. 6,025,406, Spalte 7, Zeile 42–61; und von Palazzotto et al. in US-Patentschrift Nr. 5,545,676 in Spalte 4, Zeile 14, bis Spalte 5, Zeile 18, beschrieben sind. Solche Elektronendonorverbindungen enthalten Amine (einschließlich Triethanolamin, Hydrazin, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan, Triphenylamin (und seine Triphenylphosphin- und Triphenylarsingegenstücke), Aminoaldehyde und Aminosilane), Amide (einschließlich Phosphoramidate), Ether (einschließlich Thioether), Harnstoffe (einschließlich Thioharnstoffe), Sulfinsäuren und deren Salze, Salze von Ferrocyanid, Ascorbinsäure und deren Salze, Dithiocarbaminsäure und deren Salze, Salze von Xanthaten, Salze von Ethylendiamintetraessigsäure, Salze von (Alkyl)_n(Aryl)_mBoraten (n + m = 4) (Tetraalkylammoniumsalze bevorzugt), verschiedene organometallische Verbindungen wie SnR₄-Verbindungen (worin jedes R unabhängig ausgewählt ist aus Alkyl-, Aralkyl- (insbesondere Benzyl-), Aryl- und Alkarylgruppen) (zum Beispiel solche Verbindungen wie n-C₃H₇Sn(CH₃)₃,

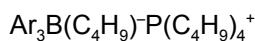
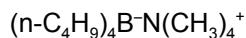
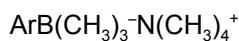
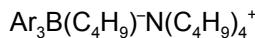
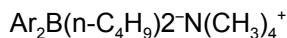
(Allyl)Sn(CH₃)₃, und (Benzyl)Sn(n-C₃H₇)₃), Ferrocen und dergleichen und Gemische davon. Die Elektronendonorverbindung kann unsubstituiert oder mit einem oder mehreren nicht störenden Substituenten substituiert sein. Besonders bevorzugte Elektronendonorverbindungen enthalten ein Elektronendonatoratom (wie ein Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom) und ein abstrahierbares Wasserstoffatom, das an ein Kohlenstoff- oder Siliziumatom gebunden ist, das sich zu dem Elektronendonatoratom in einer alpha-Beziehung befindet.

[0068] Bevorzugte Amin-Elektronendonorverbindungen enthalten Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylamine (zum Beispiel Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Triethanolamin, Amylamin, Hexylamin, 2,4-Dimethylanilin, 2,3-Dimethylanilin, o-, m- und p-Toluidin, Benzylamin, Aminopyridin, N,N'-Dimethylethylendiamin, N,N'-Diethylendiamin, N,N'-Dibenzylethylendiamin, N,N'-Diethyl-1,3-propandiamin, N,N'-Diethyl-2-buten-1,4-diamin, N,N'-Dimethyl-1,6-hexandiamin, Piperazin, 4,4'-Trimethylendipiperidin, 4,4'-Ethylendipiperidin, p-N,N-Dimethylaminophenethanol und p-N-Dimethylaminobenzonitril); Aminoaldehyde (zum Beispiel p-N,N-Dimethylaminobenzaldehyd, p-N,N-Dimethylaminobenzaldehyd, 9-Julolidincarboxaldehyd und 4-Morpholinobenzaldehyd) und Aminosilane (zum Beispiel Trimethylsilylmorpholin, Trimethylsilylpiperidin, Bis(dimethylamino)diphenylsilan, Tris(dimethylamino)-methylsilan, N,N-Diethylaminotrimethylsilan, Tris-(dimethylamino)phenylsilan, Tris(methylsilyl)amin, Tris(dimethylsilyl)amin, Bis(dimethylsilyl)amin, N,N-Bis(dimethylsilyl)anilin, N-Phenyl-N-dimethylsilylanilin und N,N-Dimethyl-N-dimethylsilylamin) und Gemische davon. Es hat sich herausgestellt, dass tertiäre aromatische Alkylamine, insbesondere diejenigen mit mindestens einer Elektronen zurückziehenden Gruppe auf dem aromatischen Ring, eine besonders gute Lagerungsstabilität bereitstellen. Eine gute Lagerungsstabilität ist auch bei Benutzung von Aminen erhalten worden, die bei Raumtemperatur fest sind. Eine gute fotografische Geschwindigkeit wurde bei Benutzung von Aminen erhalten, die eine oder mehrere Julolidinyleinheiten enthalten.

[0069] Bevorzugte Amid-Elektronendonorverbindungen enthalten N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diethylacetamid, N-Methyl-N-phenylacetamid, Hexamethylphosphoramid, Hexaethylphosphoramid, Hexapropylphosphoramid, Trimorpholinophosphinoxid, Tripiperidinophosphinoxid und Gemische davon.

[0070] Bevorzugte Alkylarylboratsalze enthalten





(worin Ar Phenyl, Naphthyl, substituiertes (vorzugsweise fluorsubstituiertes) Phenyl, substituiertes Naphthyl und ähnliche Gruppen mit größeren Anzahlen verschmolzener aromatischer Ringe ist); sowie Tetramethylammonium-n-butyltriphenylborat und Tetrabutylammonium-n-hexyl-tris(3-fluorophenyl)borat (erhältlich als CGI 437 und CGI 746 von Ciba Specialty Chemicals Corporation) und Gemische davon.

[0071] Geeignete Ether-Elektronendonorverbindungen enthalten 4,4'-Dimethoxyphenyl, 1,2,4-Trimethoxybenzol, 1,2,4,5-Tetramethoxybenzol und dergleichen und Gemische davon. Geeignete Harnstoff-Elektronendonorverbindungen enthalten N,N'-Dimethylharnstoff, N,N-Dimethylharnstoff, N,N'-Diphenylharnstoff, Tetramethylthioharnstoff, Tetraethylthioharnstoff, Tetra-n-butylthioharnstoff, N,N-Di-n-butylthioharnstoff, N,N'-Di-n-butylthioharnstoff, N,N-Diphenylthioharnstoff, N,N'-Diphenyl-N,N'-Diethylthioharnstoff und dergleichen und Gemische davon.

[0072] Bevorzugte Elektronendonorverbindungen für durch freie Radikale induzierte Reaktionen enthalten Amine, die eine oder mehrere Julolidinyleinheiten, Alkylarylboratsalze und Salze von aromatischen Sulfinsäuren enthalten. Für solche Reaktionen kann die Elektronendonorverbindung jedoch auch ausgelassen werden, falls dies (zum Beispiel zur Verbesserung der Lagerungsstabilität der photoreaktiven Zusammensetzung oder zur Modifizierung der Auflösung, Kontrast oder Reziprozität) gewünscht wird. Bevorzugte Elektronendonorverbindungen zur durch Säure induzierte Reaktionen enthalten 4-Dimethylaminobenzoësäure, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 3-Dimethylaminobenzoësäure, 4-dimethylaminobenzoin, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzonitril, 4-Dimethylaminophenethylalkohl und 1,2,4-Trimethylbenzol.

(3) Photoinitiatoren für Zweikomponenten- und Dreikomponenten-Photoinitiatorsysteme

[0073] Geeignete Photoinitiatoren (das heißt, Elektronenakzeptorverbindungen) für die reaktive Spezies der photoreaktiven Zusammensetzungen schließen diejenigen ein, die durch Aufnehmen eines Elektrons von einem elektronisch angeregten Zustand des Einphotonen-Photosensibilisators photosensibilisiert werden können, was zur Bildung mindestens eines freien Radikals und/oder Säure führt. Solche Photoinitiatoren enthalten Iodoniumsalze (zum Beispiel Diaryliodoniumsalze), chlormethylierte Triazine (zum Beispiel 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2,4,6-Tris(trichlormethyl)-s-triazin und 2-Aryl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin), Diazoniumsalze (zum Beispiel Phenyldiazoniumsalze, die wahlweise mit Gruppen wie Alkyl-, Alkoxy-, Halo- oder Nitro-Gruppen substituiert sind), Sulfoniumsalze (zum Beispiel Triarylsulfoniumsalze, die optional mit Alkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sind und wahlweise 2,2'-Oxygruppen aufweisen, welche benachbarte Aryleinheiten überbrücken), Aziniumsalze (zum Beispiel ein N-Alkoxyypyridiniumsalz) und Triarylimidazolyldimer (vorzugsweise 2,4,5-Triphenylimidazolyldimer wie 2,2',4,4',5,5'-Tetraphenyl-1,1'-biimidazol, die wahlweise mit Gruppen wie Alkyl-, Alkoxy- oder Halo-Gruppen substituiert sind) und dergleichen und Gemische davon.

[0074] Der Photoinitiator ist in der reaktiven Spezies vorzugsweise löslich und vorzugsweise lagerungsstabil (das heißt, fördert spontan keine Reaktion der reaktiven Spezies, wenn er darin in Gegenwart des Photosensibilisators und der Elektronendonorverbindung aufgelöst wird). Dementsprechend kann die Auswahl eines bestimmten Photoinitiators in gewissem Maße von der bestimmten gewählten reaktiven Spezies, Photosensibilisator und Elektronendonorverbindung abhängen, wie oben beschrieben. Wenn die reaktive Spezies eine durch Säure initiierte chemische Reaktion eingehen kann, dann ist der Photoinitiator ein Oniumsalz (zum Beispiel ein Iodonium-, Sulfonium- oder Diazoniumsalz).

[0075] Geeignete Iodoniumsalze enthalten diejenigen, die von Palazzotto et al. in US-Patentschrift Nr. 5,545,676, Spalte 2, Zeile 28 bis 46, beschrieben sind. Geeignete Iodoniumsalze sind auch in den US-Patentschriften Nr. 3,729,313, 3,741,769, 3,808,006, 4,250,053 und 4,394,403 beschrieben. Das Iodoniumsalz kann

ein einfaches Salz sein (zum Beispiel ein Anion wie Cl^- , Br^- , I^- oder $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$ enthalten) oder ein Metallkomplexsalz sein (zum Beispiel SbF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , Tetrakis(perfluorophenyl)borat, SbF_5OH^- oder AsF_6^- enthalten). Gemische von Iodoniumsalzen können benutzt werden, falls gewünscht.

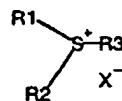
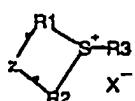
[0076] Beispiele von nützlichen aromatischen Iodoniumkomplexsalz-Photoinitiatoren enthalten Diphenyliodoniumtetrafluoroborat; Di(4-methylphenyl)iodoniumtetrafluoroborat; Phenyl-4-methylphenyliodoniumtetrafluoroborat; Di(4-heptylphenyl)iodoniumtetrafluoroborat; Di(3-nitrophenyl)iodoniumhexafluorophosphat; Di(4-chlorophenyl)iodoniumhexafluorophosphat; Di(naphthyl)-iodoniumtetrafluoroborat; Di(4-trifluormethylphenyl)-iodoniumtetrafluoroborat; Diphenyliodoniumhexafluorophosphat; Di(4-methylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat; Diphenyliodoniumhexafluoroarsenat; Di(4-phenoxyphenyl)iodoniumtetrafluoroborat; Phenyl-2-thienyliodoniumhexafluorophosphat; 3,5-Dimethylpyrazolyl-4-phenyliodoniumhexafluorophosphat; Diphenyliodoniumhexafluoroantimonat; 2,2'-Diphenyliodoniumtetrafluoroborat; Di(2,4-dichlorophenyl)iodoniumhexafluorophosphat; Di(4-bromophenyl)iodoniumhexafluorophosphat; Di(4-methoxyphenyl)iodoniumhexafluorophosphat; Di(3-carboxyphenyl)iodoniumhexafluorophosphat; Di(3-methoxycarbonylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat; Di(3-methoxysulfonylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat; Di(4-acetamidophenyl)iodoniumhexafluorophosphat; Di(2-benzothienyl)iodoniumhexafluorophosphat und Diphenyl iodoniumhexafluoroantimonat und dergleichen und Gemische davon. Aromatische Iodoniumkomplexsalze können durch Metathese der entsprechenden aromatischen einfachen Iodoniumsalze (wie zum Beispiel Diphenyliodoniumbisulfat) gemäß den Lehren von Beringer et al., J. Am. Chem. Soc. 81, 342 (1959) hergestellt werden.

[0077] Bevorzugte Iodoniumsalze enthalten Diphenyliodoniumsalze (wie Diphenyliodoniumchlorid, Diphenyliodoniumhexafluorophosphat und Diphenyliodoniumtetrafluoroborat), Diaryliodoniumhexafluoroantimonat (zum Beispiel SarCatTM CD 1012, das bei Sartomer Company erhältlich ist) und Gemische davon.

[0078] Nützliche chlormethylierte Triazine enthalten diejenigen, die in US-Patentschrift Nr. 3,779,778 (Smith et al.) in Spalte 8, Zeile 45–50 beschrieben sind und 2,4-Bis(trichloromethyl)-6-methyl-s-triazin, 2,4,6-Tris(trichloromethyl)-s-triazin enthalten, und enthalten die mehr bevorzugten chromophorsubstituierten Vinylhalomethyl-s-triazine, die in den US-Patentschriften Nr. 3,987,037 und 3,954,475 (Bonham et al.) offenbart sind.

[0079] Nützliche Diazoniumsalze enthalten diejenigen, die in US-Patentschrift Nr. 4,394,433 (Gatzke) beschrieben sind, welche eine lichtempfindliche aromatische Einheit (zum Beispiel Pyrrolidin, Morpholin, Anilin und Diphenylamin) mit einer externen Diazoni umgruppe ($-\text{N}^+=\text{N}$) und ein damit assoziiertes Anion (zum Beispiel Chlorid, Triisopropylnaphthalensulfonat, Tetrafluoroborat und die die Bis(perfluoroalkylsulfonyl)methide) umfassen. Beispiele von nützlichen Diazoniumkationen enthalten 1-Diazo-4-anilinobenzol, N-(4-diazo-2,4-dimethoxyphenyl)-pyrrolodin, 1-Diazo-2,4-diethoxy-4-morpholinobenzol, 1-Diazo-4-benzoylarnino-2,5-diethoxybenzol, 4-Diazo-2,5-dibutoxyphenylmorpholino, 4-Diazo-1-dimethylanilin, 1-Diazo-N,N-dimethylanilin, 1-Diazo-4-N-methyl-N-hydroxyethylanilin und dergleichen.

[0080] Nützliche Sulfoniumsalze enthalten diejenigen, die in US-Patentschrift Nr. 4,250,053 (Smith) in Spalte 1, Zeile 66, bis Spalte 4, Zeile 2 beschrieben sind und die durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden können:



oder

worin R_1 , R_2 und R_3 jeweils unabhängig ausgewählt sind aus aromatischen Gruppen mit von etwa 4 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen (zum Beispiel substituierte oder unsubstituierte Phenyl-, Naphthyl-, Thienyl- und Furanyl-, wobei die Substitution mit solchen Gruppen wie Alkoxy-, Alkylthio-, Arylthio-, Halogen-, Arylsulfoniumgruppen und so fort vorgenommen werden kann) und Alkylgruppen mit von 1 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen. Wie hier verwendet, enthält der Ausdruck „Alkyl“ substituiertes Alkyl (zum Beispiel substituiert mit solchen Gruppen wie Halogen-, Hydroxy-, Alkoxy- oder Arylgruppen). Mindestens eines von R_1 , R_2 und R_3 ist aromatisch und vorzugsweise ist jedes unabhängig aromatisch. Z ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer kovalenten Bindung, Sauerstoff, Schwefel, $-\text{S}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-(\text{O})=\text{S}(=\text{O})-$ und $-\text{N}(\text{R})-$, worin R Aryl (von etwa 6 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl), Acyl (von etwa 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen, wie Acetyl, Benzoyl und so fort), eine Kohlenstoff-an-Kohlenstoff-Bindung oder $-(\text{R}_4)\text{C}(-\text{R}_5)-$ ist, worin R_4 und R_5 unabhängig ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Alkylgruppen mit von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Alkenylgruppen mit von 2 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen. X^- ist ein Anion, wie unten beschrie-

ben.

[0081] Geeignete Anionen X^- für die Sulfoniumsalze (und für jede beliebige andere Arten von Photoinitiatoren) enthalten verschiedene Anionenarten wie zum Beispiel Imid-, Methid-, borzentrierte, phosphorzentrierte, antimonzentrierte, arsenzentrierte und aluminiumzentrierte Anionen.

[0082] Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele geeigneter Imid- und Methidanionen enthalten $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_2N^-$, $(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C$ $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)_2C$ $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)_2N^-$, $((CF_3)_2NC_2F_4SO_2)_2N^-$, $(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C$ $(SO_2CF_3)_2$, $(3,5\text{-bis}(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-SO_2CF_3$, $C_6H_5SO_2C^-$ $(SO_2CF_3)_2$, $C_6H_5SO_2N^-SO_2CF_3$ und dergleichen. Bevorzugte Anionen dieser Art enthalten diejenigen, die durch die Formel $(R_fSO_2)_3C^-$ wiedergegeben werden, worin R_f ein Perfluoroalkylradikal mit von 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatomen ist.

[0083] Erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele geeigneter borzentrierter Anionen enthalten F_4B^- , $(3,5\text{-bis}(CF_3)C_6H_3)_4B^-$, $(C_6F_5)_4B^-$, $(p-CF_3C_6H_4)_4B^-$, $(m-CF_3C_6H_4)_4B^-$, $(p-FC_6H_4)_4B^-$, $(C_6F_5)_3(CH_3)B^-$, $(C_6F_5)_3(n-C_4H_9)B^-$, $(p-CH_3C_6H_4)_3(C_6F_5)B^-$, $(C_6F_5)_3FB^-$, $(C_6H_5)_3(C_6F_5)B^-$, $(CH_3)_2(p-CF_3C_6H_4)_2B^-$, $(C_6F_5)_3(n-C_{18}H_{37}O)B^-$ und dergleichen. Bevorzugte borzentrierte Anionen enthalten im Allgemeinen 3 oder mehr halogensubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffradikale, die an Bor gebunden sind, wobei Fluorin das am meisten bevorzugte Halogen ist. Einschränkende, jedoch nicht einschränkende Beispiele bevorzugter Anionen enthalten $(3,5\text{-bis}(CF_3)C_6H_3)_4B^-$, $(C_6F_5)_4B^-$, $(C_6F_5)_3(n-C_4H_9)B^-$, $(C_6F_5)_3FB^-$ und $(C_6F_5)_3(CH_3)B^-$. Geeignete Anionen, die andere Metall- oder Metalloidzentren enthalten, enthalten zum Beispiel $(3,5\text{-bis}(CF_3)C_6H_3)_4Al^-$, $(C_6F_5)_4Al^-$, $(C_6F_5)_2F_4P^-$, $(C_6F_5)_5P^-$, F_6P $(C_6F_5)_5Sb^-$, F_6Sb^- , $(HO)F_5Sb^-$ und F_6As^- . Die vorhergehenden Listen sollen nicht erschöpfend sein, da für den Fachmann (aus den vorstehenden allgemeinen Formeln) andere borzentrierte nicht nukleophile Salze sowie andere nützliche Anionen, die andere Metalle oder Metalloide enthalten, ohne weiteres erkennbar sind.

[0084] Vorzugsweise ist das Anion X^- ausgewählt aus Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat, Hexafluoroantimonat und Hydroxypentafluoroantimonat (zum Beispiel zur Verwendung mit kationisch reaktiven Spezies wie Epoxyharze).

[0085] Beispiele geeigneter Sulfoniumsalzphotoinitiatoren enthalten:

Triphenylsulfoniumtetrafluoroborat
 Methylidiphenylsulfoniumtetrafluoroborat
 Dimethylphenylsulfoniumhexafluorophosphat
 Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat
 Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat
 Diphenylnaphthylsulfoniumhexafluoroarsenat
 Tritolysulfoniumhexafluorophosphat
 Anisyldiphenylsulfoniumhexafluoroantimonat
 4-Butoxyphenyldiphenylsulfoniumtetrafluoroborat
 4-Chlorophenyldiphenylsulfoniumhexafluorophosphat
 Tri(4-phenoxyphenyl)sulfoniumhexafluorophosphat
 Di(4-ethoxyphenyl)methylsulfoniumhexafluoroarsenat
 4-Acetylphenyldiphenylsulfoniumtetrafluoroborat
 4-Thiomethoxyphenyldiphenylsulfoniumhexafluorophosphat
 Di(methoxysulfonylphenyl)methylsulfoniumhexafluoroantimonat
 Di(nitrophenyl)phenylsulfoniumhexafluoroantimonat
 Di(carbomethoxyphenyl)methylsulfoniumhexafluorophosphat
 4-Acetamidophenyldiphenylsulfoniumtetrafluoroborat
 Dimethylnaphthylsulfoniumhexafluorophosphat
 Trifluoromethyldiphenylsulfoniumtetrafluoroborat
 p-(Phenylthiophenyl)diphenylsulfoniumhexafluoroantimonat
 p-(Phenylthiophenyl)diphenylsulfoniumhexafluorophosphat
 Di-[p-(phenylthiophenyl)]phenylsulfoniumhexafluoroantimonat
 Di-[p-(phenylthiophenyl)]phenylsulfoniumhexafluorophosphat
 4,4'-Bis(diphenylsulfonium)diphenylsulfid-bis(hexafluoroantimonat)
 4,4'-Bis(diphenylsulfonium)diphenylsulfid-bis(hexafluorophosphat)
 10-Methylphenoxythiiumhexafluorophosphat
 5-Methylthianthreniumhexafluorophosphat
 10-Phenyl-9,9-dimethylthioxantheniumhexafluorophosphat

10-Phenyl-9-oxothioxantheniumtetrafluoroborat

5-Methyl-10-oxothianthreniumtetrafluoroborat

5-Methyl-10,10-dioxothianthreniumhexafluorophosphat

und Gemische davon.

[0086] Bevorzugte Sulfoniumsalze enthalten triarylsubstituierte Salze wie gemischtes Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat (zum Beispiel UVI-6974 von Dow Chemical Company), gemischtes Triarylsulfoniumhexafluorophosphat (zum Beispiel UVI-6990, erhältlich von Dow Chemical Company) und Arylsulfoniumhexafluorophosphatsalz (zum Beispiel SarCat™ KI85, erhältlich von Sartomer Company).

[0087] Nützliche Aziniumsalze enthalten diejenigen, die in US-Patentschrift Nr. 4,859,572 (Farid et al.) in Spalte 8, Zeile 51, bis Spalte 9, Zeile 46 beschrieben sind, die eine Aziniumeinheit wie eine Pyridinium-, Diazinium- oder Triaziniumeinheit enthalten. Die Aziniumeinheit kann einen oder mehrere aromatische Ringe enthalten, in der Regel carbozyklische Ringe (zum Beispiel Quinolinium-, Isoquinolinium-, Benzodiazinium- und Naphthodiazoniumeinheiten), die mit einem Aziniumring verschmolzen sind. Ein quaternisierender Substituent eines Stickstoffatoms in dem Aziniumring kann bei einer Elektronenübertragung von dem elektronisch angeregten Zustand des Einphotonen-Photosensibilisators zu einem Azinium-Photoinitiator als ein freies Radikal freigesetzt werden. In einer bevorzugten Form ist der quaternisierende Substituent ein Oxy substituent. Der Oxy substituent -O-T, der ein Stickstoffringatom der Aziniumeinheit quaternisiert, kann aus einer Vielzahl synthetisch angemessener Oxy substituenten ausgewählt werden. Die Einheit T kann zum Beispiel ein Alkyradikal wie Methyl, Ethyl, Butyl und so fort sein. Das Alkyradikal kann substituiert sein. Zum Beispiel können Aralkyl- (zum Beispiel Benzyl- und Phenethyl-) und Sulfoalkyl- (zum Beispiel Sulfomethyl-) Radikale nützlich sein. In einer anderen Form kann T ein Acylradikal wie ein -OC(O)-T¹-Radikal sein, wobei T¹ jedes beliebige der oben beschriebenen verschiedenen Alkyl- und Aralkylradikale sein kann. Außerdem kann T¹ ein Arylradikal wie Phenyl oder Naphthyl sein. Das Arylradikal kann wiederum substituiert werden. Zum Beispiel kann T¹ ein Tolyl- oder Xylylradikal sein. T enthält in der Regel von 1 bis etwa 18 Kohlenstoffatome, wobei die Alkyleinheiten in jedem der obigen Fälle vorzugsweise niedrigere Alkyleinheiten und Aryleinheiten sind und in jedem Fall etwa 6 bis etwa 10 Kohlenstoffatome enthalten. Sehr hohe Aktivitätspegele sind erreicht worden, wenn der Oxy substituent -O-T 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Die Aziniumkerne müssen keinen Substituenten enthalten, der kein quaternisierender Substituent ist. Jedoch ist die Gegenwart anderer Substituenten im Hinblick auf die Aktivität dieser Photoinitiatoren nicht nachteilig.

[0088] Nützliche Triarylimidazolyldimeren enthalten diejenigen, die in US-Patentschrift Nr. 4,963,471 (Trout et al.) in Spalte 8, Zeile 18–28 beschrieben sind. Diese Dimeren enthalten zum Beispiel 2-(o-Chlorophenyl)-4,5-bis(m-methoxyphenyl)-1,1'-biimidazol; 2,2'-Bis(o-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenyl-1,1'-biimidazol und 2,5-Bis(o-chlorophenyl)-4-[3,4-dimethoxyphenyl]-1,1'-biimidazol.

[0089] Bevorzugte Photoinitiatoren enthalten Iodoniumsalze (mehr bevorzugt Aryliodoniumsalze), chlormethylierte Triazine, Triarylimidazolyldimeren (mehr bevorzugt 2,4,5-Triphenylimidazolyldimer), Sulfoniumsalze und Diazoniumsalze. Mehr bevorzugt werden Aryliodoniumsalze, chlormethylierte Triazine und 2,4,5-Triphenylimidazolyldimeren (wobei Aryliodoniumsalze und Triazine am meisten bevorzugt werden).

Herstellung der photoreaktiven Zusammensetzung

[0090] Die reaktiven Spezies, Multiphotonen-Photosensibilisatoren (anorganische phosphorisierende Substanzen), Einphotonen-Photosensibilisatoren, Elektronendonatorverbindungen und Photoinitiatoren können durch die oben beschriebenen Verfahren oder durch andere Verfahren, die dem Stand der Technik entsprechen, hergestellt werden und viele sind im Handel erhältlich. Diese Bestandteile können unter „Dunkelraumbeleuchtungs“-Bedingungen unter Benutzung jeder beliebigen Kombinationsreihenfolge und -art (wahlweise unter Röhren oder Schütteln) kombiniert werden, obwohl manchmal (von einem Lagerungsdauer- und Wärme-stabilitätsstandpunkt) bevorzugt wird, den Photoinitiator zuletzt (und nach jedem beliebigen Erwärmungsschritt, der fakultativ angewendet wird, um die Auflösung anderer Bestandteile zu ermöglichen) hinzuzufügen. Ein Lösungsmittel kann benutzt werden, falls gewünscht, sofern das Lösungsmittel derart gewählt wird, dass es mit den Bestandteilen der Zusammensetzung nicht merklich reagiert. Geeignete Lösungsmittel enthalten zum Beispiel Aceton, Dichloromethan und Acetonitril. Die reaktive Spezies selbst kann auch manchmal als ein Lösungsmittel für die anderen Bestandteile dienen.

[0091] Die Bestandteile des Photoinitiatorsystems liegen in photochemisch wirksamen Mengen (wie oben definiert) vor. Im Allgemeinen kann die Zusammensetzung mindestens etwa 5 Gew.-% (vorzugsweise mindestens etwa 10 Gew.-%; mehr bevorzugt mindestens etwa 20 Gew.-%) bis zu etwa 99,79 Gew.-% (vorzugsweise

bis zu etwa 95 Gew.-%; mehr bevorzugt bis zu etwa 80 Gew.-%) eine oder mehrere reaktive Spezies enthalten; mindestens etwa 0,01 Gew.-% (vorzugsweise mindestens etwa 0,1 Gew.-%; mehr bevorzugt mindestens etwa 0,2 Gew.-%) bis zu etwa 10 Gew.-% (vorzugsweise bis zu etwa 5 Gew.-%; mehr bevorzugt bis zu etwa 2 Gew.-%) den Multiphotonen-Photosensibilisator (einen oder mehrere anorganische phosphorisierende Substanzen); und mindestens etwa 0,1 Gew.-% (vorzugsweise mindestens etwa 0,2 Gew.-%; mehr bevorzugt mindestens etwa 0,3 Gew.-%) bis zu etwa 15 Gew.-% (vorzugsweise bis zu etwa 10 Gew.-%; mehr bevorzugt bis zu etwa 5 Gew.-%) das Einphotonen-Photoinitiatorsystem. Wenn das Einphotonen-Photoinitiatorsystem mehr als einen Bestandteil umfasst, kann die photoreaktive Zusammensetzung im Allgemeinen mindestens etwa 0,01 Gew.-% (vorzugsweise mindestens etwa 0,1 Gew.-%; mehr bevorzugt etwa 0,2 Gew.-%) bis zu 10 Gew.-% (vorzugsweise bis zu etwa 5 Gew.-%; mehr bevorzugt bis zu etwa 2 Gew.-%) einen oder mehrere Einphotonen-Photosensibilisatoren enthalten; und entweder (i) bis zu etwa 10 Gew.-% (vorzugsweise bis zu etwa 5 Gew.-%) eine oder mehrere Elektronendonorverbindungen (vorzugsweise mindestens etwa 0,1 Gew.-%; mehr bevorzugt von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%) oder (ii) von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% einen oder mehrere Elektronenakzeptorverbindungen (vorzugsweise von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%), oder beide enthalten. Diese Prozentangaben basieren auf dem Gesamtgewicht der Feststoffe (das heißt, dem Gesamtgewicht der Bestandteile, die kein Lösungsmittel sind). Wenn die reaktive Spezies ein Leucocarbstoff ist, kann die Zusammensetzung im Allgemeinen von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% eine oder mehrere reaktive Spezies (vorzugsweise von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%; mehr bevorzugt von etwa 1 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%; am meisten bevorzugt von etwa 2 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%) enthalten.

[0092] Ein breites Spektrum von Adjuvantien kann je nach dem gewünschten Endgebrauch in die photoreaktiven Zusammensetzungen aufgenommen werden. Geeignete Adjuvantien enthalten Lösungsmittel, Verdünnungsmittel, Harze, Bindemittel, Weichmacher, Pigmente, Farbstoffe, anorganische oder organische Verstärkungs- oder Ausdehnungsfüllstoffe (in bevorzugten Mengen von etwa 10 Gew.-% bis 90 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung), thixotrope Mittel, Indikatoren, Inhibitoren, Stabilisatoren, UltraviolettabSORber, Medikamente (zum Beispiel auswaschbare Fluoride) und dergleichen. Die Mengen und Arten solcher Adjuvantien und die Art und Weise der Zugabe zu den Zusammensetzungen sind dem Fachmann bekannt.

[0093] Innerhalb des Schutzbereichs dieser Erfindung wird die Aufnahme nichtreaktiver polymerer Bindemittel in die Zusammensetzungen berücksichtigt, um zum Beispiel die Viskosität zu steuern und Film bildende Eigenschaften bereitzustellen. Solche polymeren Bindemittel können im Allgemeinen derart gewählt werden, dass sie mit der reaktiven Spezies kompatibel sind. Zum Beispiel können polymere Bindemittel benutzt werden, die in dem gleichen Lösungsmittel löslich sind, das für die reaktive Spezies benutzt wird, und die frei von funktionellen Gruppen sind, die den Reaktionsablauf der reaktiven Spezies nachteilig beeinflussen können. Bindemittel können ein Molekulargewicht aufweisen, das geeignet ist, um die gewünschten Film bildenden Eigenschaften und die gewünschte Lösungsreologie zu erreichen (zum Beispiel Molekulargewichte zwischen etwa 5.000 und 1.000.000 Dalton; vorzugsweise zwischen etwa 10.000 und 500.000 Dalton; mehr bevorzugt zwischen etwa 15.000 und 250.000 Dalton). Geeignete polymere Bindemittel enthalten zum Beispiel Polystyrol, Poly(methylmethacrylat), Poly(styrol)-co-(acrylonitril), Celluloseacetatbutyrat und dergleichen.

[0094] Vor der Aussetzung können die resultierenden photoreaktiven Zusammensetzungen, falls gewünscht, durch jedes beliebige einer Vielzahl von Beschichtungsverfahren, die dem Fachmann bekannt sind (einschließlich zum Beispiel Rakelstreichverfahren und Rotationsbeschichtungsverfahren), auf einem Substrat beschichtet werden. Das Substrat kann aus einem breiten Spektrum von Filmen, Platten und anderen Oberflächen ausgewählt werden, je nach der besonderen Anwendung und Aussetzungsverfahren, die benutzt werden sollen. Bevorzugte Substrate sind im Allgemeinen flach genug, um die Herstellung einer Schicht der photoreaktiven Zusammensetzung mit einer gleichmäßigen Dicke zu ermöglichen. Für Anwendungen, bei denen die Beschichtung weniger wünschenswert ist, können die photoreaktiven Zusammensetzungen ersatzweise in Gesamtform ausgesetzt werden.

Aussetzungssystem und seine Anwendung

[0095] Nützliche Aussetzungssysteme weisen mindestens eine Lichtquelle und mindestens ein optisches Element auf. Jede beliebige Lichtquelle, die eine (zur Ausführung einer Multiphotonen-Absorption) ausreichende Intensität bei einer Wellenlänge bereitstellt, die für den ausgewählten Multiphotonen-Photosensibilisator geeignet ist (zum Beispiel eine Wellenlänge, die mit einem langwelligen sichtbaren Absorptionsband oder einem im nahen Infrarotbereich des Absorbers des Photosensibilisators übereinstimmt), kann benutzt werden. Solche Wellenlängen können im Allgemeinen im Bereich von etwa 500 bis etwa 1700 nm, vorzugsweise von etwa 600 bis etwa 1100 nm; mehr bevorzugt von etwa 750 bis etwa 1000 nm liegen. Die Beleuchtungsstärke kann kon-

tinuierlich oder gepulst oder eine Kombination davon sein.

[0096] Ein Vorteil der Benutzung von aufkonvertierenden anorganischen phosphorisierenden Substanzen als Multiphotonen-Photosensibilisatoren ist, dass sie mit Hilfe kostengünstiger, langwelliger sichtbarer Laserdioden oder solcher im nahen Infrarotbereich (zum Beispiel eine 80-mW-, 980-nm-Laserdiode, die bei Semiconductor Laser International erhältlich ist) statt teurerer Femtosekunden- oder Pikosekunden-Impulslasersysteme aktiviert werden können.

[0097] Andere geeignete Lichtquellen weisen zum Beispiel Femtosekunden-Titan-Saphir-Oszillatoren im nahen Infrarotbereich (zum Beispiel einen Coherent Mira Optima 900-F) auf, der von einem Argonionenlaser (zum Beispiel einem Coherent Innova) gepumpt wird. Dieser Laser, der bei 76 MHz arbeitet, weist eine Impulsbreite von weniger als 200 Femtosekunden auf, ist zwischen 700 und 980 nm abstimmbar und weist eine Durchschnittsleistung von bis zu 1,4 Watt auf. Q-geschaltete Nd:YAG-Laser (zum Beispiel ein Spectra-Physics Quanta-Ray PRO), Farblaser mit sichtbarer Wellenlänge (zum Beispiel ein Spectra-Physics Sirah, der von einem Spectra-Physics Quanta-Ray PRO gepumpt wird) und Q-geschaltete, durch Dioden gepumpte Laser (zum Beispiel ein Spectra-Physics FCbarTM) können auch benutzt werden. Spitzenintensitäten betragen im Allgemeinen mindestens etwa 10^6 W/cm². Die Obergrenze der Impulsfluenz wird im Allgemeinen von dem Ablationsschwellenwert der photoreaktiven Zusammensetzung vorgeschrieben.

[0098] Bevorzugte Lichtquellen weisen Laserdioden im nahen Infrarotbereich (kontinuierliche Welle oder modulierte) und Impulslaser im nahen Infrarotbereich mit einer Impulslänge von weniger als etwa 10^{-8} Sekunden (mehr bevorzugt weniger als etwa 10^{-9} Sekunden; am meisten bevorzugt weniger als etwa 10^{-11} Sekunden) auf. Andere Impulslängen können benutzt werden, sofern die oben erwähnten Spitzenintensitäts- und Impulsfluenzkriterien erfüllt werden. Am meisten bevorzugte Lichtquellen sind Laserdioden im nahen Infrarotbereich mit kontinuierlicher Welle.

[0099] Optische Elemente, die beim Ausführen des Verfahrens der Erfindung nützlich sind, weisen refraktive optische Elemente (zum Beispiel Linsen und Prismen), reflektive optische Elemente (zum Beispiel Retroreflektoren oder fokussierende Spiegel), diffraktive optische Elemente (zum Beispiel Gitter, Phasenmasken und Hologramme); polarisierende optische Elemente (zum Beispiel lineare Polarisatoren und Wellenplatten), Diffusoren, Pockel-Zellen, Wellenleiter, Wellenplatten und birefraktive Flüssigkristalle und dergleichen auf. Solche optischen Elemente sind zur Fokussierung, Strahlenabgabe, Strahlen-/Mode-Formung, Impulsformung und Impulstakteinstellung nützlich. Im Allgemeinen können Kombinationen von optischen Elementen benutzt werden und der Fachmann wird andere geeignete Kombinationen erkennen. Es ist oft wünschenswert, eine Optik mit einer großen numerischen Öffnung zu benutzen, um ein stark fokussiertes Licht bereitzustellen. Jedoch kann jede beliebige Kombination optischer Elemente benutzt werden, die ein gewünschte Intensitätsprofil (und die räumliche Anordnung davon) bereitstellt. Zum Beispiel kann das Aussetzungssystem ein konfokales Abtastmikroskop (BioRad MRC600) aufweisen, das mit einem 0,75-NA-Objektiv (Zeiss 20X Fluar) ausgestattet ist.

[0100] Im Allgemeinen kann die Aussetzung der photoreaktiven Zusammensetzung mit Hilfe einer Lichtquelle (wie oben beschrieben) zusammen mit einem optischen System als ein Mittel zum Steuern der dreidimensionalen räumlichen Verteilung der Lichtintensität innerhalb der Zusammensetzung ausgeführt werden. Zum Beispiel kann das Licht von einem Laser mit kontinuierlicher Welle oder einem Impulslaser durch eine Fokussierlinse derart geführt werden, dass sich der Brennpunkt innerhalb des Volumens der Zusammensetzung befindet. Der Brennpunkt kann abgetastet oder in ein dreidimensionales Muster übertragen werden, das einer gewünschten Form entspricht, wodurch ein dreidimensionales Bild der gewünschten Form geschaffen wird. Das ausgesetzte oder beleuchtete Volumen der Zusammensetzung kann entweder durch Bewegen der Zusammensetzung selbst oder durch Bewegen der Lichtquelle (zum Beispiel Bewegen eines Laserstrahls mit Hilfe von Galvospiegeln) abgetastet werden.

[0101] Wenn das Licht zum Beispiel eine Reaktion der reaktiven Spezies induziert, die ein Material mit Löslichkeitseigenschaften erzeugt, die sich von denjenigen der reaktiven Spezies unterscheiden, kann das resultierende Bild wahlweise durch Entfernen entweder der ausgesetzten oder der nicht ausgesetzten Bereiche durch zum Beispiel die Benutzung eines angemessenen Lösungsmittels oder durch andere Mittel, die dem Stand der Technik entsprechen, entwickelt werden. Gehärtete, komplexe, dreidimensionale Objekte können auf diese Weise hergestellt werden.

[0102] Die Aussetzungszeiten hängen von der Art des Aussetzungssystems, die benutzt wird, um die Bildung eines Bildes zu bewirken, (und von den begleitenden Variablen wie der numerischen Öffnung, Geometrie der räumlichen Verteilung der Lichtintensität, der Spitzenintensität während zum Beispiel des Laserimpulses (eine

höhere Intensität und eine kürze Impulsdauer entsprechen grob gesagt der Spitzensichtintensität)) sowie von der Wesensart der ausgesetzten Zusammensetzung (und den Konzentrationen des Photosensibilisators oder der Photosensibilisatoren, des Photoinitiators und der Elektronendonatorverbindung) ab. Im Allgemeinen ermöglicht eine höhere Spitzensichtintensität in den Fokusbereichen kürzere Aussetzungszeiten, wobei alles andere gleich ist. Die lineare Bildbearbeitung der „Beschreib“-Geschwindigkeiten kann im Allgemeinen etwa 5 bis 100.000 Mikron/Sekunde betragen, wenn ein Laser mit kontinuierlicher Welle oder ein Impulslaser mit einer Laserimpulsdauer von etwa 10^{-8} bis 10^{-15} Sekunden (vorzugsweise etwa 10^{-11} bis 10^{-14} Sekunden) und etwa 10^2 bis 10^9 Impulsen pro Sekunde (vorzugsweise etwa 10^3 bis 10^8 Impulsen pro Sekunde) benutzt wird.

[0103] Die Erfindung wird durch die folgenden Punkte zusammengefasst:

1. Durch Multiphotonen aktivierbare, photoreaktive Zusammensetzung, umfassend (a) mindestens eine reaktive Spezies, die eine durch Säure oder Radikale initiierte chemische Reaktion eingehen kann; (b) eine photochemisch wirksame Menge eines Multiphotonen-Photosensibilisators, welcher mindestens eine Multiphotonen auf konvertierende anorganische phosphorisierende Substanz umfasst; und (c) eine photochemisch wirksame Menge eines Einphotonen-Photoinitiatorsystems, welches durch den Multiphotonen-Photosensibilisator photosensibilisiert werden kann.
2. Zusammensetzung nach Punkt 1, wobei die reaktive Spezies eine härtbare Spezies ist.
3. Zusammensetzung nach Punkt 2, wobei die härtbare Spezies ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Monomeren, Oligomeren, reaktiven Polymeren und Gemischen davon.
4. Zusammensetzung nach Punkt 3, wobei die härtbare Spezies ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus durch Addition polymerisierbaren Monomeren und Oligomeren, durch Addition vernetzbaren Polymeren, kationisch polymerisierbaren Monomeren und Oligomeren, kationisch vernetzbaren Polymeren und Gemischen davon.
5. Zusammensetzung nach Punkt 1, wobei die reaktive Spezies nicht härtbar ist.
6. Zusammensetzung nach Punkt 1, die Multiphotonen auf konvertierende anorganische phosphorisierende Substanz mindestens ein Wirtsmaterial umfasst, das mit mindestens einem Aktivatorenpaar seltener Erden dotiert ist.
7. Zusammensetzung nach Punkt 6, wobei das Wirtsmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Metalloxsulfiden, Metalloxyhalogeniden, Metallfluoriden, Metallgallaten, Metallsilikaten, Metallaluminaten, Metallphosphaten, Metallociden, Metallvanadaten sowie Gemischen davon.
8. Zusammensetzung nach Punkt 6, wobei das Aktivatorenpaar seltener Erden einen Absorber, welcher Ytterbium ist, und ein emittierendes Zentrum, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Erbium, Holmium, Terbium, Thulium sowie Gemischen davon, umfasst.
9. Zusammensetzung nach Punkt 8, wobei das Molverhältnis des Absorbers zu dem Emitter mindestens etwa 1:1 beträgt.
10. Zusammensetzung nach Punkt 1, wobei Multiphotonen aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanz zur Multiphotonen-Absorption einer langwelligen sichtbaren Strahlung oder einer Strahlung im nahen Infrarotbereich und zur Einphotonen-Emission von ultravioletter oder sichtbarer Strahlung in der Lage ist.
11. Zusammensetzung nach Punkt 1, wobei die Multiphotonen aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanz in Form von Teilchen vorliegt, die einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger als etwa 7 Mikron aufweisen.
12. Zusammensetzung nach Punkt 11, wobei die Teilchen mit mindestens einem oberflächenaktiven Kompatibilisierungsmittel beschichtet oder behandelt worden sind.
13. Zusammensetzung nach Punkt 1, wobei die Multiphotonen aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus den durch die folgenden Formeln wiedergegebenen Substanzen: $Na(Y_x Yb_y Er_z)F_4$, wobei x 0,7 bis 0,9 beträgt, y 0,09 bis 0,29 beträgt und z 0,05 bis 0,01 beträgt; $Na(Y_x Yb_y Ho_z)F_4$, wobei x 0,7 bis 0,9 beträgt, y 0,0995 bis 0,2995 beträgt und z 0,0005 bis 0,001 beträgt; $Na(Y_x Yb_y Tm_z)F_4$, wobei x 0,7 bis 0,9 beträgt, y 0,0995 bis 0,2995 beträgt und z 0,0005 bis 0,001 beträgt; $(Y_x Yb_y Er_z)O_2S$, wobei x 0,7 bis 0,9 beträgt, y 0,05 bis 0,12 beträgt und z 0,05 bis 0,12 beträgt; sowie $(Y_{0,86} Yb_{0,08} Er_{0,06})_2O_3$.
14. Zusammensetzung nach Punkt 13, wobei die Multiphotonen aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanz $(Y_{0,86} Yb_{0,08} Er_{0,06})O_2S$ ist.
15. Zusammensetzung nach Punkt 1, wobei das Einphotonen-Photoinitiatorsystem eine photochemisch wirksame Menge mindestens eines Einphotonen-Photoinitiator umfasst, der ein elektronisches Absorptionsband aufweist, das mit einem aufkonvertierenden elektronischen Emissionsband des Multiphotonen-Photosensibilisators überlappt.
16. Zusammensetzung nach Punkt 15, wobei der Einphotonen-Photoinitiator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Freie-Radikale-Photoinitiatoren, die eine Freie-Radikale-Quelle erzeugen, und kationischen Photoinitiatoren, die eine Säure erzeugen, wenn sie ultravioletter oder sichtbarer Strahlung ausge-

setzt werden.

17. Zusammensetzung nach Punkt 16, wobei die Freie-Radikale-Photoinitiatoren ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Acetophenonen, Benzophenonen, Arylglyoxalaten, Acylphosphinoxiden, Benzoisnethern, Benzilketalen, Thioxanthonen, Chloroalkyltriazinen, Bisimidazolen, Triacylimidazolen, Pyriliumverbindungen, Sulfoniomsalzen, Iodoniumsalzen, Mercaptoverbindungen, Quinonen, Azoverbindungen, organischen Peroxiden und Gemischen davon; und wobei die kationischen Photoinitiatoren ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Metallocensalzen mit einem Oniumkation und einem halogenhaltigen Komplexanion eines Metalls oder Metalloids, Metallocensalzen mit einem organometallischen Komplexkation und einem halogenhaltigen Komplexanion eines Metalls oder Metalloids, Iodoniumsalzen, Sulfoniomsalzen und Gemischen davon.

18. Zusammensetzung nach Punkt 1, wobei das Einphotonen-Photoinitiatorsystem photochemisch wirksame Mengen (1) mindestens eines Einphotonen-Photosensibilisators, der ein elektronisches Absorptionsband aufweist, welches mit einem aufkonvertierten elektronischen Emissionsband des Multiphotonen-Photosensibilisators überlappt; und (2) entweder (i) mindestens eine Elektronendonorverbindung, die sich von dem Einphotonen-Photosensibilisator unterscheidet und ein Elektron an einen elektronisch angeregten Zustand des Einphotonen-Photosensibilisators abgeben kann; oder (ii) mindestens einen Photoinitiator, der durch Aufnahme eines Elektrons von dem elektronisch angeregten Zustand des Einphotonen-Photosensibilisators photosensibilisiert werden kann; oder beide umfasst, was zur Bildung mindestens eines freien Radikals und/oder einer Säure führt.

19. Zusammensetzung nach Punkt 18, wobei die Zusammensetzung sowohl die Elektronendonorverbindung als auch den Photoinitiator umfasst.

20. Zusammensetzung nach Punkt 18, wobei der Einphotonen-Photosensibilisator dazu fähig ist, Licht innerhalb eines Bereichs von Wellenlängen zwischen etwa 300 und etwa 800 Nanometern zu absorbieren, und dazu fähig ist, 2-Methyl-4,6-bis(trichloromethyl)-s-triazin zu sensibilisieren.

21. Zusammensetzung nach Punkt 18, wobei der Einphotonen-Photosensibilisator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ketonen, Kumarinfarbstoffen, Xanthenfarbstoffen, Acridinfarbstoffen, Thiazolfarbstoffen, Oxazinfarbstoffen, Azinfarbstoffen, Aminoketonfarbstoffen, Porphyrinen, aromatischen polyzyklischen Kohlenwasserstoffen, p-substituierten Aminostyrylketonverbindungen, Aminotriarylmethanen, Merocyaninen, Squaryliumfarbstoffen, Pyridiniumfarbstoffen und Gemischen davon.

22. Zusammensetzung nach Punkt 18, wobei der Einphotonen-Photosensibilisator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Xanthenfarbstoffen, Ketonen, Ketokumarinen, Aminoarylketonen, p-substituierten Aminostyrylketonverbindungen und Gemischen davon.

23. Zusammensetzung nach Punkt 18, wobei der Einphotonen-Photosensibilisator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Rose Bengal, Campherquinon, Glyoxal, Biacetyl, 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexandion, 3,3,7,7-Tetramethyl-1,2-cycloheptandion, 3,3,8,8-Tetramethyl-1,2-cyclooctandion, 3,3,18,18-Tetramethyl-1,2-cyclooctadecandion, Dipivaloyl, Benzil, Furil, Hydroxybenzil, 2,3-Butandion, 2,3-Pentandion, 2,3-Hexandion, 3,4-Hexandion, 2,3-Heptandion, 3,4-Heptandion, 2,3-Octandion, 4,5-Octandion, 1,2-Cyclohexandion und Gemischen davon.

24. Zusammensetzung nach Punkt 18, wobei die Elektronendonorverbindung ein Oxidationspotential aufweist, das größer als null und kleiner als oder gleich demjenigen von p-Dimethoxybenzol ist.

25. Zusammensetzung nach Punkt 18, wobei die Elektronendonorverbindung ein Oxidationspotential zwischen etwa 0,3 und 1 Volt gegenüber einer gesättigten Standardkalomelelektrode aufweist.

26. Zusammensetzung nach Punkt 18, wobei die Elektronendonorverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Aminen, Amiden, Ethern, Harnstoffen, Sulfinsäuren und deren Salzen, Salzen von Ferrocyanid, Ascorbinsäure und deren Salzen, Dithiocarbaminsäure und deren Salzen, Salzen von Xanthaten, Salzen von Ethylendiamintetraessigsäure, Salzen von $(\text{Alkyl})_n(\text{Aryl})_m$ Boraten ($n + m = 4$), SnR_4 -Verbindungen (worin jedes R unabhängig ausgewählt ist aus Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- und Alkarylgruppen), Ferrocen und Gemischen davon.

27. Zusammensetzung nach Punkt 26, wobei die Elektronendonorverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Aminen, die eine oder mehrere Julolidinyleinheiten enthalten, Alkylarylboratsalzen, Salzen von aromatischen Sulfinsäuren, 4-Dimethylaminobenzoësäure, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 3-Dimethylaminobenzoësäure, 4-Dimethylaminobenzoin, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzonitril, 4-Dimethylaminophenethylalkohol, 1,2,4-Trimethoxybenzol und Gemischen davon.

28. Zusammensetzung nach Punkt 18, wobei die Zusammensetzung keine Elektronendonorverbindung enthält.

29. Zusammensetzung nach Punkt 18, wobei der Photoinitiator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Iodoniumsalzen, Sulfoniomsalzen, Diazoniumsalzen, Aziniumsalzen, chlormethylierten Triazinen, Triarylimidazolylidimern und Gemischen davon.

30. Zusammensetzung nach Punkt 29, wobei der Photoinitiator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Iodoniumsalzen, chlormethylierten Triazinen, Triarylimidazolylidimern, Sulfoniomsalzen, Diazoniumsal-

zen und Gemischen davon.

31. Zusammensetzung nach Punkt 30, wobei der Photoinitiator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Aryliodoniumsalzen, chlormethylierten Triazinen, 2,4,5-Triphenylimidazolylidimern und Gemischen davon.

32. Zusammensetzung nach Punkt 1, wobei die Zusammensetzung von etwa 5 Gew.-% bis etwa 99,79 Gew.-% die reaktive Spezies, von etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% den Multiphotonen-Photosensibilisator und von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% das Einphotonen-Photoinitiatorsystem umfasst.

33. Zusammensetzung nach Punkt 1, wobei die Zusammensetzung ferner mindestens ein Adjuvans umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Lösungsmitteln, Verdünnungsmitteln, Harzen, Bindemitteln, Weichmachern, Pigmenten, Farbstoffen, anorganischen oder organischen Verstärkungs- oder Ausdehnungsfüllstoffen, thixotropen Mitteln, Indikatoren, Inhibitoren, Stabilisatoren, Ultraviolettabsobern und Medikamenten.

34. Durch Multiphotonen aktivierbare, photoreaktive Zusammensetzung umfassend: (a) mindestens eine härtbare Spezies, die eine durch Radikale initiierte chemische Reaktion eingehen kann; (b) eine photochemisch wirksame Menge eines Multiphotonen-Photosensibilisators, welcher mindestens eine Multiphotonen auf konvertierende anorganische phosphorisierende Substanz umfasst, die durch die allgemeine Formel $(Y_x Yb_y Er_z)O_2S$ wiedergegeben wird, wobei x 0,7 bis 0,9 beträgt, y 0,05 bis 0,12 beträgt und z 0,05 bis 0,12 beträgt; sowie (c) photochemisch wirksame Mengen von (1) Rose Bengal; (2) mindestens einem Alkylarylboratsalz; und (3) mindestens einem Iodoniumsalz.

35. Verfahren zur Multiphotonen-Photosensibilisierung, welches die Schritte umfasst:

(a) Herstellung einer durch Multiphotonen aktivierbaren, photoreaktiven Zusammensetzung, umfassend (1) mindestens eine reaktive Spezies, die eine durch Säure oder Radikale initiierte chemische Reaktion eingehen kann;

(2) eine photochemisch wirksame Menge eines Multiphotonen-Photosensibilisators, welcher mindestens eine Multiphotonen aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanz umfasst; und

(3) eine photochemisch wirksame Menge eines Einphotonen-Photoinitiatorsystems, welches durch den Multiphotonen-Photosensibilisator photosensibilisiert werden kann; und

(b) Bestrahlung der Zusammensetzung mit genügend Licht, um eine sequentielle oder gleichzeitige Absorption mindestens zweier Photonen zu verursachen, wobei mindestens eine durch Säure oder Radikale initiierte chemische Reaktion induziert wird, wo die Zusammensetzung dem Licht ausgesetzt ist.

36. Verfahren nach Punkt 35, wobei die Bestrahlung mittels einer Laserquelle mit kontinuierlicher Welle ausgeführt wird.

37. Verfahren nach Punkt 35, wobei die Bestrahlung mittels einer Laserdiode ausgeführt wird.

38. Verfahren nach Punkt 35, wobei die Bestrahlung eine Impulsbestrahlung ist.

39. Verfahren nach Punkt 38, wobei die Impulsbestrahlung mit Hilfe eines Impulslasers im nahen Infrarotbereich mit einer Impulslänge von weniger als etwa 10^{-8} Sekunden ausgeführt wird.

40. Verfahren nach Punkt 35, wobei das Verfahren lineare Bildverarbeitungsgeschwindigkeiten von etwa 5 bis etwa 100.000 Mikron/Sekunde bereitstellt.

41. Verfahren nach Punkt 35, wobei die Absorption sequentiell ist.

Beispiele

[0104] Die Aufgaben und Vorteile dieser Erfindung werden durch die folgenden Beispiele weiter erläutert, jedoch sollen die einzelnen zitierten Materialien und Mengen davon sowie andere Bedingungen und Details nicht derart ausgelegt werden, das sie diese Erfindung unangemessen einschränken.

Beispiel 1

Durch Multiphotonen induzierte Freie-Radikale-Polymerisation

[0105] Eine auf konvertierende anorganische phosphorisierende Substanz $((Y_{0,86} Yb_{0,08} Er_{0,06})O_2S$, die als Green UC-3 bei Allied Signal Inc., Seeize, Deutschland, erhältlich ist) wurde als ein Multiphotonen-Photosensibilisator für die Polymerisation von Pentaerythritoltetraacrylat (erhältlich als SR295 von Sartomer Co., Exton, PA) benutzt, um ein Hydrogel zu bilden. Die Lichtausgabe aus einer Laserdiode von 980 nm mit kontinuierlicher Welle (80 mW auf 9-mm-Kollektoren mit Rückkopplungsphotodioden; von Semiconductor Laser International of Binghamton, NY), die bei einer Durchschnittsleistung von 50 mW arbeitet, wurde durch eine Fokussierlinse geleitet und benutzt, um die Polymerisation zu initiieren. Die Brennpunkt-Punktgröße der Diode wurde als ein Durchmesser von 50 μm gemessen. Auf diese Weise betrug die Leistungsdichte, die zum Initiieren der Polymerisation mit der phosphorisierenden Substanz benutzt wurde, nur $2 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$. Eine Stammlösung des Tetraacrylats wurde durch Auflösen von 20 g SR295 in einem Gemisch von 100 g Acetonitril und 25 g Wasser

hergestellt. Eine Stammlösung einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung wurde danach durch Zugeben von 140 mg p-Toluolsulfonsäurenatriumsalz, 170 mg Diphenyliodoniumchlorid und 2,3 mg Rose Bengal (4,5,6,7-Tetrachloro-2',4',5',7'-tetraiodofluoresceindinatriumsalz (CAS 632-69-9), erhältlich bei Aldrich, Milwaukee, WI) zu 8 g der Tetraacrylat-Stammlösung hergestellt. Als Nächstes wurden photochemisch wirksame Mengen der aufkonvertierenden phosphorisierenden Substanz in Aliquoten der photopolymerisierbaren Zusammensetzung dispergiert. Die besten Ergebnisse wurden mit 30 mg phosphorisierender Substanz pro Gramm photopolymerisierbare Zusammensetzung erhalten. Die Bestrahlung eines mit Stickstoff gereinigten Aliquoten von 1 g des resultierenden Gemischs in einer Phiole unter Verwendung der 980-nm-Laserdiode führte zu einer sichtbaren Gelierung des Gemischs bei dem Brennpunkt des Lasers. Der gleiche Aliquot wurde während der Rotation in einem Verwirbelungsgerät bestrahlt. Innerhalb von 10 Minuten wurde die gesamte 1-Gramm-Probe in ein Gel konvertiert.

Vergleichsbeispiel 1

Durch Einphotonen induzierte Freie-Radikale-Polymerisation

[0106] Aliquoten des Gemischs, das in Beispiel 1 hergestellt wurde, sowie die entsprechenden Aliquoten ohne Phosphorgehalt wurden sichtbarem Licht aus einer Projektorlampe ausgesetzt. Alle Aliquoten härteten in 3 Sekunden, was anzeigt, dass die phosphorisierende Substanz den Polymerisationsprozess nicht bedeutend hemmte.

Vergleichsbeispiel 2

Durch Wärme induzierte Freie-Radikale-Polymerisation

[0107] Aliquoten des Gemischs, das in Beispiel 1 hergestellt wurde, wurden über Nacht gelagert und nach der Überprüfung war keine bedeutende Gelierung eingetreten. Dies zeigt an, dass die phosphorisierende Substanz einen Wärmeinitiierungsprozess nicht bedeutend katalysiert.

Beispiel 2

Durch Multiphotonen induzierte kationische Polymerisation

[0108] EponTM SU-8 (104,25 g, Bisphenol-A-Novolac-Epoxyharz, erhältlich von Resolution Performance Products, Houston, TX) wird in Propylenglycolmethyletheracetat (PGMEA) (48,5 g, erhältlich von Aldrich, Milwaukee, WI) aufgelöst. 5,7-Diido-3-butoxy-6-fluoron (H-Nu 470B, erhältlich bei Spectra Group, Ltd., Maumee, OH) (68 mg), 69 mg (4-(2-Hydroxytetradecanoxy)phenyl)phenyliodoniumhexafluoroantimonat (erhalten als CD1012 von Sartomer Co., Exton, PA) und 5 mg Ethyl-4-dimethylaminobenzoat (EDMAB, erhältlich von Aldrich, Milwaukee, WI) werden in minimalem Tetrahydrofuran (etwa 1 g) aufgelöst und zu 10 g der oben beschriebenen SU-8/PGMEA-Lösung unter Mischen hinzugegeben. Eine auf konvertierende anorganische phosphorisierende Substanz ($Y_{0,8}Yb_{0,2}Tm_{0,00075}F_3$, (34 mg) (aufkonvertierende phosphorisierende Substanzen dieser Art können bei Allied Signal, Inc., Seeize, Deutschland, erhalten werden) wird zu dem resultierenden Gemisch hinzugegeben und unter Rühren suspendiert. Das resultierende Gemisch wird durch Rotationsbeschichtung auf Siliziumhalbleiterscheiben beschichtet, vorher mit 2-(2,3-Epoxy)cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan grundiert, wobei das Lösungsmittel über Nacht bei 60 °C, gefolgt von 10 Minuten bei 80 °C in einem Ofen verdampft wurde.

[0109] Die resultierenden beschichteten Siliziumhalbleiterscheiben werden unter Verwendung einer 980-nm-Laserdiode mit kontinuierlicher Welle, die bei 50 mW (beschrieben in Beispiel 1) arbeitet, und eines motorisierten, computergesteuerten XY-Übertragungsgestells ausgesetzt. Jede beschichtete Siliziumhalbleiterscheibe wird auf dem Übertragungsgestell derart angeordnet, dass sich die Photopolymerbeschichtung auf der Siliziumhalbleiterscheibe bei dem Brennpunkt des Laserstrahls befindet. Das Gestell wird in einem Muster bewegt, um eine Reihe von 6 Quadraten von 1 mm × 1 mm zu erzeugen, wobei jedes Quadrat aus 2 Sätzen von senkrechten 1-mm-Linien mit 50-Mikron-Abständen zusammengesetzt ist. Das erste Quadrat wird durch Bewegen des Gestells bei 6 mm/Min. beschrieben. Nachfolgende Quadrate werden durch Bewegen des Gestells bei 8,5, 12, 17, 24 und 34 mm/Min. beschrieben. Nach der Aussetzung wird die Halbleiterscheibe 5 Minuten lang bei 100 °C auf einer heißen Platte gebacken. Das Bild wird durch etwa einminütiges Eintauchen in PGMEA und Trocknenlassen entwickelt. Die Linien des gehärteten Epoxys, die der Position des Laserpunktes während der Aussetzung entsprechen, sind sichtbar.

Beispiel 3

Beschreiben eines Bildes mit Hilfe der durch Multiphotonen induzierten Freie-Radikale-Polymerisation

[0110] Eine Stammlösung von Poly(methylmethacrylat) (PMMA) in Dichloroethan wurde durch Vermischen von 90 g Poly(methylmethacrylat) (PMMA mit einem Molekulargewicht von 120.000, erhältlich bei Aldrich, Milwaukee, WI) mit 368 g 1,2-Dichloroethan und durch Vermischen unter Rühren über Nacht hergestellt. Die resultierende PMMA-Stammlösung (15 g) wurde mit 3,5 g Tris(2-hydroxyethyl)isocyanuratriacrylat (erhältlich als SR368 von Sartomer Co., Exton, PA) und 3,5 g alkoxyliertem trifunktionellem Acrylatester (erhältlich als SR9008 von Sartomer Co., Exton, PA) vermischt und das resultierende Gemisch wurde erwärmt und gerührt, wodurch eine Acrylatstammlösung gebildet wurde. 13 mg Rose Bengal, 13,6 mg 4-(2-Hydroxytetradecanoxy)phenylphenyliodoniumhexafluoroantimonat (erhältlich als CD1012 von Sartomer Co., Exton, PA) und 14,3 mg Tetramethylammonium-n-butyltriphenylborat (erhältlich als CGI 437 von Ciba Specialties Chemicals Corp., Tarrytown, NY) wurden mit 0,3 g Tetrahydrofuran vermischt, um ein Photoinitiatorsystemkonzentrat zu bilden. Zu dem Konzentrat wurden 3 g der Acrylatstammlösung unter Rühren hinzugegeben, um eine Lösung zu bilden, und danach wurden 14 mg der aufkonvertierenden phosphorisierenden Substanz ($Y_{0,86}Yb_{0,08}Er_{0,06}O_2S$ (Green UC-3) hinzugegeben und das resultierende Gemisch wurde geschüttelt, um die phosphorisierende Substanz zu dispergieren, wodurch eine Beschichtungslösung gebildet wurde.

[0111] Die Mikroskopobjektträger (5,1 cm × 7,7 cm) wurden gereinigt und mit 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat (erhältlich von Aldrich, Milwaukee, WI) durch Eintauchen der Objektträger in eine leicht saure, 2-Gew.-%ige Lösung von 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat in 95 Ethanol behandelt. Die behandelten Objektträger wurden etwa 2 Stunden lang bei 80 °C in einem Ofen getrocknet. Die behandelten Objektträger wurden mit der Beschichtungslösung durch Rotationsbeschichtung bei 1000 U/Min 20 Sekunden lang beschichtet und über Nacht bei 60 °C in einem Ofen getrocknet.

[0112] Die resultierenden beschichteten Objektträger wurden unter Verwendung einer 980-nm-Laserdiode mit kontinuierlicher Welle, die bei 50 mW (beschrieben in Beispiel 1) arbeitet, und eines motorisierten, computergesteuerten XY-Übertragungsgestells ausgesetzt. Jeder beschichtete Objektträger wurde auf dem Übertragungsgestell derart angeordnet, dass sich die Photopolymerbeschichtung auf dem Objektträger bei dem Brennpunkt des Laserstrahls befand. Das Gestell wurde in einem Muster bewegt, um eine Reihe von 6 Quadranten von 1 mm × 1 mm zu erzeugen, wobei jedes Quadrat aus 2 Sätzen von senkrechten 1-mm-Linien mit 50-Mikron-Abständen zusammengesetzt ist. Das erste Quadrat wurde durch Bewegen des Gestells bei 6 mm/Min. beschrieben. Nachfolgende Quadrate wurden durch Bewegen des Gestells bei 8,5, 12, 17, 24 und 34 mm/Min. beschrieben. Die resultierenden Bilder wurden durch etwa zweiminütiges Eintauchen des ausgesetzten Objektträgers in Propylenglycolmethyletheracetat, Entfernen des Objektträgers und Verdampfen des Lösungsmittels unter einem sanften Stickstoffstrom entwickelt. Alle sechs Quadrate von 1 mm × 1 mm waren nach der Entwicklung sichtbar.

[0113] Für den Fachmann werden verschiedene Modifikationen und Veränderungen an dieser Erfindung ersichtlich, ohne den Schutzbereich dieser Erfindung zu verlassen. Es versteht sich, dass diese Erfindung durch die erläuternden Ausführungsformen und Beispiele, die hierin dargelegt sind, nicht unangemessen eingeschränkt werden soll und dass solche Beispiele und Ausführungsformen nur beispielhaft dargestellt sind, wobei beabsichtigt wird, dass der Schutzbereich der Erfindung nur durch die Ansprüche eingeschränkt ist, die nachfolgenden dargelegt werden.

Patentansprüche

1. Durch Multiphotonen aktivierbare, photoreaktive Zusammensetzung, umfassend (a) mindestens eine reaktive Spezies, die eine durch Säure oder Radikale initiierte chemische Reaktion eingehen kann; (b) eine photochemisch wirksame Menge eines Multiphotonen-Photosensibilisators, welcher mindestens eine Multiphotonen auf konvertierende anorganische phosphorisierende Substanz umfasst; und (c) eine photochemisch wirksame Menge eines Einphotonen-Photoinitiatorsystems, welches durch den Multiphotonen-Photosensibilisator photosensibilisiert werden kann.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die reaktive Spezies eine härtbare Spezies ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Multiphotonen auf konvertierende anorganische phosphorisierende Substanz mindestens ein Wirtsmaterial umfasst, das mit mindestens einem Aktivatorenpaar seltener Erden dotiert ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei das Wirtsmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Metalloxsulfiden, Metalloxyhalogeniden, Metallfluoriden, Metallgallaten, Metallsilikaten, Metallaluminaten, Metallphosphaten, Metalloxiden, Metallvanadaten sowie Gemischen davon.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 3 oder 4, wobei das Aktivatorenpaar seltener Erden einen Absorber, welcher Ytterbium ist, und ein emittierendes Zentrum, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Erbium, Holmium, Terbium, Thulium sowie Gemischen davon, umfasst.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Multiphotonen aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanz zur Multiphotonen-Absorption von langwelliger sichtbarer Strahlung oder Strahlung im nahen infraroten Bereich und zur Einzelphotonen-Emission von ultravioletter oder sichtbarer Strahlung in der Lage ist.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Multiphotonen aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanz in Form von Teilchen vorliegt, die einen durchschnittlichen Durchmesser von weniger als etwa 7 Mikron aufweisen.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Multiphotonen aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den durch die folgenden Formeln wiedergegebenen Substanzen: $Na(Y_x Yb_y Er_z)F_4$, wobei x 0,7 bis 0,9 beträgt, y 0,09 bis 0,29 beträgt und z 0,05 bis 0,01 beträgt; $Na(Y_x Yb_y Ho_z)F_4$, wobei x 0,7 bis 0,9 beträgt, y 0,0995 bis 0,2995 beträgt und z 0,0005 bis 0,001 beträgt; $Na(Y_x Yb_y Tm_z)F_4$, wobei x 0,7 bis 0,9 beträgt, y 0,0995 bis 0,2995 beträgt und z 0,0005 bis 0,001 beträgt; $(Y_x Yb_y Er_z)O_2S$, wobei x 0,7 bis 0,9 beträgt, y 0,05 bis 0,12 beträgt und z 0,05 bis 0,12 beträgt; sowie $(Y_{0,86} Yb_{0,08} Er_{0,06})_2O_3$

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Einphotonen-Photoinitiatorsystem photochemisch wirksame Mengen (1) mindestens eines Einphotonen-Photosensibilisators, der ein elektronisches Absorptionsband aufweist, welches mit einem aufkonvertierten elektronischen Emissionsband des Multiphotonen-Photosensibilisators überlappt; und (2) entweder (i) mindestens eine Elektronendonatorverbindung, die sich von dem Einphotonen-Photosensibilisator unterscheidet und ein Elektron an einen elektronisch angeregten Zustand des Einphotonen-Photosensibilisators abgeben kann; oder (ii) mindestens einen Photoinitiator, der durch Aufnahme eines Elektrons von dem elektronisch angeregten Zustand des Einphotonen-Photosensibilisators photosensibilisiert werden kann; oder beide umfasst, was zur Bildung mindestens eines freien Radikals und/oder einer Säure führt.

10. Durch Multiphotonen aktivierbare, photoreaktive Zusammensetzung umfassend: (a) mindestens eine härtbare Spezies, die eine durch Radikale initiierte chemische Reaktion eingehen kann; (b) eine photochemisch wirksame Menge eines Multiphotonen-Photosensibilisators, welcher mindestens eine Multiphotonen aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanz umfasst, die durch die allgemeine Formel $(Y_x Yb_y Er_z)O_2S$ wiedergegeben wird, wobei x 0,7 bis 0,9 beträgt, y 0,05 bis 0,12 beträgt und z 0,05 bis 0,12 beträgt; sowie (c) photochemisch wirksame Mengen von (1) Rose Bengal; (2) mindestens einem Alkylarylborsatz; und (3) mindestens einem Iodoniumsalz.

11. Verfahren zur Multiphotonen-Photosensibilisierung, welches die Schritte umfasst:

(a) Herstellung einer durch Multiphotonen aktivierbaren, photoreaktiven Zusammensetzung, umfassend (1) mindestens eine reaktive Spezies, die eine durch Säure oder Radikale initiierte chemische Reaktion eingehen kann; (2) eine photochemisch wirksame Menge eines Multiphotonen-Photosensibilisators, welcher mindestens eine Multiphotonen aufkonvertierende anorganische phosphorisierende Substanz umfasst; und (3) eine photochemisch wirksame Menge eines Einphotonen-Photoinitiatorsystems, welches durch den Multiphotonen-Photosensibilisator photosensibilisiert werden kann; und (b) Bestrahlung der Zusammensetzung mit genügend Licht, um eine sequentielle oder gleichzeitige Absorption mindestens zweier Photonen zu verursachen, wobei mindestens eine durch Säure oder Radikale initiierte chemische Reaktion induziert wird, wo die Zusammensetzung dem Licht ausgesetzt ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Absorption sequentiell erfolgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen