

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6566952号
(P6566952)

(45) 発行日 令和1年8月28日(2019.8.28)

(24) 登録日 令和1年8月9日(2019.8.9)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F	7/038	(2006.01)	GO 3 F	7/038	503
G03F	7/20	(2006.01)	GO 3 F	7/20	505
G03F	7/004	(2006.01)	GO 3 F	7/004	503Z
G03F	7/031	(2006.01)	GO 3 F	7/031	
G03F	7/027	(2006.01)	GO 3 F	7/027	502

請求項の数 2 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-536814 (P2016-536814)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月1日 (2014.12.1)
 (65) 公表番号 特表2017-502331 (P2017-502331A)
 (43) 公表日 平成29年1月19日 (2017.1.19)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2014/067955
 (87) 國際公開番号 WO2015/084735
 (87) 國際公開日 平成27年6月11日 (2015.6.11)
 審査請求日 平成29年9月27日 (2017.9.27)
 (31) 優先権主張番号 61/912,754
 (32) 優先日 平成25年12月6日 (2013.12.6)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73) 特許権者 505005049
スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー
アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
-3427, セントポール, ポストオ
フィス ボックス 33427, スリーエ
ム センター
(74) 代理人 100110803
弁理士 赤澤 太朗
(74) 代理人 100135909
弁理士 野村 和歌子
(74) 代理人 100133042
弁理士 佃 誠玄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光反応性液体組成物及び構造体の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造体を作製する方法であって、以下の工程：

(i) 基材上に光反応性液体組成物を配置する工程であって、ここにおいて前記光反応性液体組成物が、以下の構成成分：

(a) エポキシ基官能性が2である、少なくとも1つのカチオン性重合性脂肪族エポキシドと、

(b) フリーラジカル重合性基官能性が3である、少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物と、

(c)

2光子増感剤、及び

芳香族オニウム塩

を含む、光化学的に有効な量の2光子光開始剤系と、

を含み、

ここにおいて構成成分(a)及び構成成分(b)がそれぞれ、25:75~75:25(末端の値を含む)の重量比で存在する、工程と、

(i) 前記光反応性液体組成物の一部を、前記2光子増感剤を同じエネルギーの1つの光子の吸収によってはエネルギー的にアクセス不能である電子的な励起状態とする2光子励起を介した重合、及び前記光反応性液体組成物の一部の重合を起こすのに十分な強度及び波長のレーザー光に露光させることにより、露光した組成物を提供する工程と、

10

20

(i i i) 前記露光した組成物を現像して、前記構造体を提供する工程と、
を含む、方法。

【請求項 2】

以下の構成成分：

(a) エポキシ基官能性が 2 である、少なくとも 1 つのカチオン性重合性脂肪族エポキシドと、

(b) フリーラジカル重合性基官能性が 3 である、少なくとも 1 つのフリーラジカル重合性化合物と、

(c)

2, 5 - ビス [4 - (ジフェニルアミノ)スチリル] - 1 - (2 - エチルヘキシリオキシ) - 4 - メトキシベンゼンを含む 2 光子増感剤、及び 10

芳香族オニウム塩

を含む、光化学的に有効な量の 2 光子光開始剤系と、

を含む光反応性液体組成物であって、

ここにおいて前記光反応性液体組成物が 1 重量パーセント未満の有機溶媒を含有し、かつ構成成分 (a) 及び構成成分 (b) がそれぞれ、25 : 75 ~ 75 : 25 (末端の値を含む) の重量比で存在する、光反応性液体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本開示は、3 次元物体の作製をもたらす、多光子誘起重合のための組成物及びプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

多光子光化学プロセスは一般に、吸収性発色団による 2 つ又は 3 つ以上の同時吸収が関与する。そのようなプロセスにおいて、発色団は典型的に、個々の光子の波長では吸収を起こさないが、十分に高い強度になると、発色団による多光子の同時吸収が発生する。例えば、波長 λ を有する 2 つの光子の同時吸収は、波長 $\lambda / 2$ の単光子の吸収効果を有する。単光子吸収は通常、入射光の強度に比例して増加するが、2 光子吸収は 2 乗に比例して増加し、より高次の吸収は、入射光の強度の対応する高次乗に比例して増加する。結果として、通常、3 次元空間分解能を有する多光子硬化プロセスを行うことが可能である。更に、この入射光は光反応性（例えば重合性）材料内での単光子吸収により減衰されないため、一般に、単光子励起を介して可能となる深さよりも、材料のより深い場所で分子を選択的に励起させることが可能になる。多光子イメージングプロセスにおいては、基材上に未露光の光反応性材料の層を配置したものが、一般に、「フォトレジスト」と呼ばれる。 30

【0003】

多光子誘起光重合は、典型的にフェムト秒パルスレーザー（例えば赤外線レーザー）を用いるものであり、これは、マイクロメートル未満の分解能で 3 次元デバイスを作製するのに使用されている。多光子作製は、カンチレバー、ギヤ、シャフト、及びマイクロレンズなどの機械的及び光学的デバイスを製造するのに使用されている。 40

【0004】

典型的な多光子イメージングプロセスにおいて、フォトレジストの露光領域が架橋し硬化する。溶媒現像によりフォトレジストの未露光の（重合していない）領域が除去され、イメージングされた 3 次元構造体が残る。具体的なフォトレジストの種類によっては、この現像工程が、3 次元構造体の歪みを引き起こすことがある。

【0005】

多光子微細作製の技術分野に使用される一般的な方法では、溶媒流延重合性固体組成物（時に「フォトレジスト」と呼ばれる）が利用される。そのような重合性固体組成物のイメージングは、1) フォトレジストと、レーザービームの焦点合わせに使用される光学素 50

子との間の空気界面の存在、あるいは、光学素子とフォトレジスト表面との間に挟まれた屈折率一致液の存在、のいずれかにより、複雑になる。

【0006】

実践上は、多光子作製プロセスで達成される分解能は典型的に、ボクセル（すなわち体積ピクセル）のサイズ及び形状に依存する。光反応性材料の多光子誘起反応の場合、用語「ボクセル」は、多光子誘起反応により生成された、反応済み光反応性材料の最小の体積要素を指す。

【0007】

ボクセルの繰り返しにより、3次元物体は、2次元物体がピクセルから構成されるのと同様の方法で構成することができる。このようにして製造された3次元物体の最大分解能は一般に、ボクセルの寸法及び形状により制限される。迅速なスループットが望ましい実践的（例えば商業用）設定で使用される場合には、ボクセルの形状に加えて、多光子作製プロセスの全体の体積重合率が重要となる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

マイクロメートル未満の3次元特徴を作製するのに使用可能な多光子イメージングプロセスに用いるのに好適な、材料及び方法に対する継続的ニーズが存在する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

一態様において、本開示は、構造体を作製する方法を提供し、本方法は、

(i) 基材上に光反応性液体組成物を配置する工程であって、ここにおいてこの光反応性液体組成物が、

(a) エポキシ基官能性が2である、少なくとも1つのカチオン性重合性脂肪族エポキシドと、

(b) フリーラジカル重合性基官能性が3である、少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物と、

(c) 2光子増感剤、及び

芳香族オニウム塩

を含む、有効量の2光子光開始剤系と、

を含み、

ここにおいて構成成分(a)及び構成成分(b)がそれぞれ、25:75~75:25(端の値を含む)の重量比で存在する、工程と、

(ii) この光反応性液体組成物の一部を、2光子増感剤の2光子励起を介した重合、及び組成物の一部の重合を起こすのに十分な強度及び波長のレーザー光に露光させることにより、露光した組成物を提供する工程と、

(iii) この露光した組成物を現像して、構造体を提供する工程と、
を含む。

【0010】

いくつかの実施形態において、工程(i)、(ii)、及び(iii)は連続的である。
しかしながら、これは要件ではない。

【0011】

別の一態様において、本開示は光反応性液体組成物を提供し、この光反応性液体組成物は、

(a) 少なくとも1つのカチオン性重合性ポリエポキシドと、

(b) フリーラジカル重合性基を含む少なくとも1つの化合物と、

(c) 2光子増感剤、及び

芳香族オニウム塩

を含む、有効量の2光子光開始剤系と、

を含み、

10

20

30

40

50

ここにおいてこの光反応性液体組成物が1重量パーセント未満の有機溶媒を含有し、かつここにおいて、構成成分(a)及び構成成分(b)がそれぞれ、25:75~75:25(端の値を含む)の重量比で存在する。

【0012】

有利なことに、本開示による方法は非常に感度が高く、多光子重合による優れた3次元物品を形成することができる。

【0013】

多光子作製プロセスにおいて溶媒の影響を慎重に調べる中で、本発明者らは、寸法の歪みの主な原因が、書き込み中に光反応性液体組成物に存在している残留溶媒にあることを見出した。したがって、好ましい実施形態において、この光反応性液体組成物は、添加される溶媒をほとんど又は全く含有しない。そのような実施形態において、現像中に、作製された構造体には寸法ひずみ(例えば収縮、侵食、及び/又はスランピング、あるいは屈折率の影響による位置誤差)がほとんど又は全く生じない。10

【0014】

この光反応性液体組成物は、書き込み前に乾燥させる必要はない。空気対物レンズと液浸対物レンズ(より高い分解能が得られる)の両方を用いて書き込むことができる。また、硬化に必要なエネルギー用量が、典型的なアクリレート材料レジストに必要な量の約10分の1であることから明らかのように、それは非常に光感度が高い。

【0015】

加えて、光反応性液体組成物を、保護された高開口数(NA)対物レンズアセンブリを光反応性液体組成物内に浸すアプローチを用いて使用することにより、高NA対物レンズアセンブリの小さなスポット寸法を維持しながら、露光に使用される対象物の作業距離を超える高さの微細構造体を作製することができる。更に、残留溶媒を伴う溶媒流延光反応性固体組成物は、屈折率が変化し、書き込み中に構造体寸法の偏差をもたらす。溶媒流延フォトレジストの乾燥には、全ての残留溶媒を追い出すのに数日必要であるが、一方、本開示の光反応性液体組成物はすぐに使用することができる。溶媒流延光反応性固体組成物はまた、平坦でない基材の表面にコーティングするのが難しく、材料/空気又は材料/屈折率一致液界面での光学的問題を引き起こすことがある。20

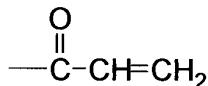
【0016】

本明細書で使用される場合、

「アクリル」は

【0017】

【化1】



基を指す。

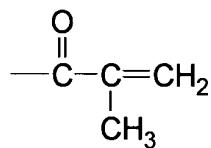
【0018】

「メタクリル」は

【0019】

40

【化2】



基を指す。

【0020】

10

「(メタ)アクリル」は、アクリル及び／又はメタクリルを指す。

【0021】

「硬化」とは、重合をもたらすこと、及び／又は架橋をもたらすことを意味する。

【0022】

「最終光学素子」は、光学系から出る光を集束させる光学系において、最後の光集束光学素子又は光学素子の組み合わせを意味する。

【0023】

「フリーラジカル重合性多官能基(メタ)アクリレート」は、複数の(メタ)アクリルオキシ基を有する化合物を指す。

【0024】

20

「光」は、約300～約1500nmの範囲の波長を有する電磁放射を指す。

【0025】

「液」は、1気圧及び20～25(端の値を含む)の範囲の少なくとも1つの温度で液状である化合物を指す。

【0026】

「多光子吸収」とは、光の2つ又は3つ以上の光子が同時に吸収されることによって、同じエネルギーの1つの光子の吸収によってはエネルギー的にアクセス不能である光反応性の電子的な励起状態に達することを意味する。

【0027】

「多光子吸収剤」は、光の多光子吸収を行うことができる化学種を意味する。

30

【0028】

「開口数」は、物体媒質の屈折率と、物体のある軸点から最も外側の光線までの傾斜角の正弦との積を意味する。

【0029】

「光学系」とは、光を制御するための系を意味し、この系は、レンズ(マイクロレンズアレイを含む)などの屈折光学素子、ミラーなどの反射光学素子、及び回折格子などの回折光学素子から選択された少なくとも1つの素子を含む。光学素子はまた、拡散体、光導体、及び光学分野で既知の他の素子を含むものとする。

【0030】

「ポリエポキシド」という用語は、少なくとも2つのエポキシド環を含有する化合物を指す。

40

【0031】

「光化学的に有効な量」とは、選択された露光条件下において、(例えば、密度、粘度、色、pH、屈折率、又は他の物理的若しくは化学的特性から明らかなように)反応種が少なくとも部分的に反応できるようにするのに十分な量を意味する。

【0032】

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

【0033】

「溶媒」とは、少なくとも1つの固体構成成分を溶解させる組成物、あるいは、この組成物の少なくとも1つの液体構成成分を希釈する組成物である、非反応性液体構成成分を

50

指す（水の場合、偶発的な量の水は、この「溶媒」という用語に含まれない）。

【0034】

「溶媒現像」とは、溶媒中の可溶性材料を実質的に除去し（例えば溶解させ）、同時に、不溶性材料は実質的に除去しないことを意味する。

【0035】

本明細書及び図面において、下記の化学的略称が使用される：M e = メチル、E t = エチル、P h = フェニル、B u = n - ブチル。

【0036】

本開示の特徴及び利点は、「発明を実施するための形態」並びに付属の「特許請求の範囲」を考慮することで、更に深い理解が得られるであろう。

10

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】本開示を実施するのに有用な例示的な多光子作製システムの概略図である。

【図2】本明細書に後述する実施例の「コントラスト曲線生成のための一般手順」に使用される2次元の15本線パターンである。

【図3】表1の実施例のコントラスト曲線である。

【図4】表1の実施例のコントラスト曲線である。

【図5】表2の実施例に使用される理想的なカンチレバー構造体の縮尺図である。

【0038】

本開示の原理の範囲及び趣旨に含まれる他の多くの改変形態及び実施形態が当業者によって考案され得る点を理解すべきである。図面は、縮尺通りに描かれていない場合がある。

20

【発明を実施するための形態】

【0039】

本開示の実施において、光反応性液体組成物は、多光子吸収が起こる条件で露光され、それにより、露光前の光反応性組成物と比べて異なる溶解度（例えば、より小さい又はより大きい溶解度）の領域をもたらす。そのような露光は、十分な光の強度を得ることができる任意の既知の手段で達成し得る。

【0040】

本開示の実施に使用できるシステムの1つの例示的なタイプが図1に示されている。図1を参照すると、作製システム10は、光源12と、最終光学素子15を含む光学系14と、移動可能ステージ16とを含む。ステージ16は、1次元、2次元、又はより典型的には3次元に移動できる。ステージ16に載置される基材18は、その上に光反応性組成物24の層20を有する。光源12から生ずる光線26は、光学系14を通過し、最終光学素子15を通って離れ、それを層20内の点Pに集中させ、それにより光の強度の3次元空間分布を組成物内に制御し、点Pの付近の光反応性組成物24の少なくとも一部を、それが光線26に露光される直前に比べて、少なくとも1つの溶媒中でより低い可溶性にする（また稀には、より高い可溶性にする）。光学系14の1つ又は2つ以上の素子の移動と組み合わせてステージ16を動かすか又は光線26を向ける（例えば、ガルボミラーを使用してレーザー光線を動かす）ことにより、焦点Pを、所望の形状に対応する3次元パターンで走査又は平行移動させることができる。例えば、ステージ16をx及びy座標で動かし、最終光学素子15をz座標で動かすことにより、点Pの位置を制御することができる。これにより、光反応性組成物24のうち光に反応した部分又は部分的に光に反応した部分が、望ましい形状の3次元構造体を形成する。

30

【0041】

光源12は、多光子吸収を行うのに十分な光の強度をもたらすいかなる光源であってよい。好適な光源としては、例えば、アルゴンイオンレーザー（例えば、Coherent（Santa Clara, California）から商品名「INNOVA」として入手可能なものの）によりポンピングされるフェムト秒近赤外チタンサファイア発振器（例えば、Coherentから商品名「MIRA OPTIMA 900-F」として入

40

50

手可能なもの)が挙げられる。76MHzで動作するこのレーザーは、200フェムト秒未満のパルス幅を有し、700~980nmで同調可能であり、1.4ワットまでの平均出力を有する。別の有用なレーザーが、Spectra-Physics(Mountain View, California)から商品名「MAITAI」として入手でき、750~850ナノメートルの波長範囲内で同調可能であり、80メガヘルツの反復周波数、約100フェムト秒のパルス幅、1ワットまでの出力を有する。

【0042】

しかし、光反応性組成物に使用される多光子吸収剤に適した波長で多光子吸収を誘起するのに十分な強度を備えるいずれの光源(例えば、レーザー)も利用できる。そのような波長は一般に、約300~約1500ナノメートル(nm)、好ましくは約400~約1100nm、より好ましくは約600~約900nm、更により好ましくは約750~約850nm(端の値を含む)の範囲であり得る。典型的に、光フルエンス(例えば、パルス化レーザーのピーク強度)は、1平方センチメートル当たり約106ワット(W/cm²)を超える。光フルエンスの上限は、一般に光反応性組成物のアブレーション閾値により決定される。例えば、QスイッチNd:YAGレーザー(例えば、Spectra-Physicsから商品名「QUANTA-RAY PRO」として可能なものの)、可視波長色素レーザー(例えば、商品名「QUANTA-RAY PRO」を有するSpectra-PhysicsのQスイッチNd:YAGレーザーによりポンピングされた、Spectra-Physicsから商品名「SIRA」として可能なものの)、並びにQスイッチダイオードポンピングレーザー(例えば、Spectra-Physicsから商品名「FCBAR」として可能なものの)も使用することができる。

【0043】

好ましい光源は、パルス長さが約10⁻⁸秒未満(より好ましくは約10⁻¹⁰秒未満、更により好ましくは約2×10⁻¹³秒未満)の近赤外パルスレーザーである。上記のピーク強度及びアブレーション閾値の基準が満たされている限り他のパルス長さを用いることもできる。例えば、パルス化放射線は、約1キロヘルツ~約80メガヘルツまで又は更にそれよりも高いパルス周波数を有し得る。連続波レーザーを使用することもできる。

【0044】

光学系14には、例えば、屈折光学素子(例えば、レンズ又はマイクロレンズアレイ)、反射光学素子(例えば、再帰反射器又は集束ミラー)、回折光学素子(例えば、回折格子、フェーズマスク、及びホログラム)、偏光光学素子(例えば、直線偏光子、及び波長板)、分散形光学素子(例えば、プリズム及び回折格子)、拡散板、ポッケルスセル、及び導波路が含まれ得る。そのような光学要素は、集束、ビーム送出、ビーム/モード成形、パルス成形、及びパルスタイミングに有用である。一般に、光学要素の組み合わせを利用することができ、他の適切な組み合わせも当業者によって認識されるであろう。最終光学素子15は、例えば、1つ以上の屈折、反射及び/又は回折光学素子を含み得る。好ましい実施形態において、この最終光学素子は顕微鏡対物レンズである。顕微鏡対物レンズは、例えばCarl Zeiss Microscopy LLC(Thornwood、New York)などの市販提供源から好都合に入手することができ、最終光学素子15として使用することができる。例えば、作製システム10には、NAが0.75の対物レンズ(例えば、Carl Zeiss Microscopy LLCから「20X FLUAR」として販売されているものなど)を備えた走査共焦点顕微鏡(例えば、Bio-Rad Laboratories(Hercules, California)から商品名「MRC600」として販売されているもの)が挙げられ得る。

【0045】

好ましくは、この顕微鏡対物レンズは、使用中に光反応性液体組成物に浸漬される。しかしながら、これは要件ではない。浸漬された場合、この顕微鏡対物レンズは好ましくは、光反応性液体組成物に接触しないよう保護される。そのような保護の方法には、例えば、透明な保護カバー及びフィルムが挙げられる。

【0046】

10

20

30

40

50

最終光学素子 15 の開口数は、0.3 ~ 1.6、好ましくは 0.8 ~ 1.5、より好ましくは 1.0 ~ 1.4（端の値を含む）の範囲の任意の値を有し得るが、他の開口数も使用することができる。有用な空中対物レンズは典型的に、0.65 ~ 約 0.95 の範囲の開口数を有する。有用な液浸対物レンズ（例えば、油浸対物レンズ又は水浸対物レンズ）は典型的に、0.5 ~ 1.45、又は更には 1.6 までの範囲の開口数を有する。

【0047】

一般に露光時間は、光反応性液体組成物内で光反応性種の反応を引き起こすために使用される露光システムの種類（及び開口数、光強度空間分布の形状、レーザーパルス時のピーク光の強度（より高い強度及びより短いパルス持続時間はピーク光の強度に概ね相当する）などの、それに伴う変数）、並びに光反応性液体組成物の性質に依存する。一般に、焦点近辺でのより高いピーク光の強度は、他の全てが同じである場合、より短い露光時間を可能にする。一般に 1 次元イメージング又は「書き込み」速度は、約 $10^{-8} \sim 10^{-15}$ 秒（例えば、約 $10^{-11} \sim 10^{-14}$ 秒）及び約 $10^2 \sim 10^9$ パルス／秒（例えば、約 $10^3 \sim 10^8$ パルス／秒）のレーザーパルス持続時間を使用して、約 5 ~ 500,000 マイクロメートル／秒であり得る。

10

【0048】

露光された光反応性組成物の溶媒現像を問題なく行い、作製された構造体を得るために、典型的に、光の閾値照射量（すなわち、閾値照射量）が必要となる。この閾値照射量は、典型的にプロセス固有であって、例えば、波長、パルス周波数、光の強度、具体的な光反応性組成物、製造されている具体的な構造体、又は溶媒現像に使用されるプロセスなどの変数に依存し得る。したがって、プロセスのパラメータの各組は典型的に、閾値照射量によって特徴付けられる。閾値より高い光の照射量が使用されてもよく、また有益であり得るが、より高い照射量（閾値照射量を超える 1 回）は典型的に、より遅い書き込み速度及び／又はより強い光の強度が必要となる。更に、この照射量の増加は、プロセスにより発生するボクセルの体積及びアスペクト比を増加させる傾向がある。したがって、低アスペクト比のボクセルを得るため、一般に、閾値照射量の 10 倍未満、好ましくは閾値照射量の 4 倍未満、及びより好ましくは閾値照射量の 3 倍未満である光照射量を使用することが好ましい。

20

【0049】

多光子吸収によって、光線 26 は、非露光光反応性組成物のものと異なる溶解特性を有する物質の容積領域をもたらす光反応性組成物内の反応を誘発する。得られた異なる溶解度のパターンは、従来の現像プロセスによって、例えば未露光領域を除去することにより、実現化することができる。露光された光反応性組成物は、例えば、露光された光反応性組成物を溶媒中に配置し、より高い溶媒溶解度の領域を溶解し、溶媒ですすぎ、蒸発させ、酸素プラズマエッチングすることにより、又は他の既知の方法及びそれらの組み合わせにより、現像することができる。露光された光反応性組成物を現像するために使用することができる溶媒の例としては、例えば、水（例えば、1 ~ 12 の範囲の pH を有する）、及び水と有機溶媒類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、及びこれらの組み合わせ）との相溶性混合物などの水性溶媒、並びに有機溶媒が挙げられる。有用な有機溶媒の例示的な例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、及びプロパノール）、ケトン（例えば、アセトン、シクロペントノン、及びメチルエチルケトン）、芳香族（例えば、トルエン）、有機ハロゲン化合物（例えば、塩化メチレン及びクロロホルム）、ニトリル（例えば、アセトニトリル）、エステル（例えば、酢酸エチル及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート）、エーテル（例えば、ジエチルエーテル及びテトラヒドロフラン）、アミド（例えば、N-メチルピロリドン）、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

30

【0050】

2 光子吸収条件下での露光後、ただし溶媒現像の前に、任意選択で焼成処理を行うことが、例えばエポキシタイプの反応性化学種などの一部の光反応性組成物において有用な場

40

50

合がある。典型的な焼成条件としては、約0.5分～約20分の範囲の時間にわたって、約40～約200の範囲の温度が挙げられる。

【0051】

複雑でシームレスな3次元構造体は、この方法で調製できる。結果として得られる構造体は、任意の好適な寸法及び形状を有し得るが、本開示の方法は特に、物品の表面に微細構造を附加するのに好適である。

【0052】

この光反応性液体組成物は、エポキシ基官能性が2である、少なくとも1つのカチオン性重合性脂肪族エポキシドと、フリーラジカル重合性基官能性が3である、少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物と、2光子光開始剤系とを含む。好ましくは、これらの構成成分は、光反応性液体組成物の硬化作用に悪影響を与えるような阻害基（例えば第一級又は第二級アミン及びチオール）を含まないように選択されるが、そのような化合物も少量であれば許容可能であることがある。

【0053】

エポキシ基官能性が2であるカチオン性重合性脂肪族エポキシドの好適な例示的な例としては、(1-ブロモ-3,4-エポキシシクロヘキサン-1-イル)メチル1-ブロモ-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、(1-クロロ-2-メチル-4,5-エポキシシクロヘキサン-1-イル)メチル1-クロロ-2-メチル-4,5-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、(1-クロロ-3,4-エポキシシクロヘキサン-1-イル)メチル1-クロロ-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1,1,1-トリメチロールプロパントリス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、1,2,3-プロパントリオールトリス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、1,2-ビス(2,3-エポキシ-2メチルプロポキシ)エタン、1,5-ペンタンジオールビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、1,6-ヘキサンジオールビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタ-ジオキサン、2,2'-スルホニルジエタノールビス(3,4-エポキシシクロヘキサン-カルボキシレート)、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、2,3-エポキシシクロペンチル2-メチルグリシジルエーテル、2-ブテン-1,4-ジオールビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート)、2-ブテン-1,4-ジオールビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、2-メトキシメチル-2,4-ジメチル-1,5-ペンタンジオールビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル3,4-エポキシ-1-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル9,10-エポキシ-ステアレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル9,10-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,9-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)スピロビ(m-ジオキサン)、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)オキサレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ジエチレングリコールエーテル、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)マレエート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)セバケート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)スクシネート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)テレフタレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)ピメレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)テレフタレート、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)1,3-トリレン-ジカルバメート、ジシクロペンタジエンジオキシド、ジエチレングリコールビス(3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキサン-カルボキシレート)、シクロヘキサンジメタノールのジグリシジル

10

20

30

40

50

エーテル、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールビス(2-エチルヘキシル4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシレート)、エチレングリコールビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、グリシジル2,3-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、N,N'-エチレンビス(4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシイミド)、トリエチレングリコールビス(3,4-エポキシ-シクロヘキサン-カルボキシレート、及びビニルシクロヘキセンジオキシドが挙げられる。エポキシ基官能性が2であるカチオン性重合性脂肪族エポキシドの組み合わせも、使用することができる。

【0054】

フリーラジカル重合性基官能性が3であるフリーラジカル重合性化合物の好適な例的な例としては、3官能性(メタ)アクリレート、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、エトキシル化(3)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシル化(15)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシル化(6)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシル化(9)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシル化(5.5)グリセリルトリ(メタ)アクリレート、エトキシル化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシル化(3)グリセリルトリ(メタ)アクリレート、プロポキシル化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシル化(6)トリメチロールプロパントリアクリレート、トリビニルベンゼン、及びトリアリルイソシアヌレートが挙げられる。好ましくは、このフリーラジカル重合性基官能性が3であるフリーラジカル重合性化合物は、液体である。フリーラジカル重合性基官能性が3であるフリーラジカル重合性化合物の組み合わせも、使用することができる。

【0055】

他の官能性のエポキシ化合物及びフリーラジカル重合性化合物も追加的に、この光反応性液体組成物に含めることができる。例えば、いくつかの実施形態において、光反応性液体組成物は、エポキシ基官能性が2以外である、少なくとも1つのカチオン性重合性脂肪族エポキシドを更に含み得る。そのような実施形態において、平均(すなわち数平均)のカチオン性重合性脂肪族エポキシド官能性は好ましくは1.8~2.2、より好ましくは1.9~2.1の範囲であるが、これは要件ではない。

【0056】

あるいは、又はこれに加えて、いくつかの実施形態において、光反応性液体組成物は、フリーラジカル重合性基官能性が3以外である、少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物を更に含み得る。そのような実施形態において、平均(すなわち数平均)のフリーラジカル重合性基官能性は好ましくは2.8~3.2、より好ましくは2.9~3.1の範囲であるが、これは要件ではない。

【0057】

エポキシ基官能性が2以外であるカチオン性重合性脂肪族エポキシドの例としては、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、2,3-エポキシシクロヘンチルアクリレート、2,3-エポキシシクロヘンチル2-シクロヘンテニルエーテル、2,3-エポキシシクロヘンチルクロトネット、アリル2,3-エポキシシクロヘンチルエーテル2,3-エポキシシクロヘンチルシクロヘンチルエーテル、2,3-エポキシシクロヘンチルフェニルエーテル、2,3-エポキシシクロヘンタノール、ジシクロヘンタジエンモノオキシド、スチレンオキシド、グリシドール、グリシジル(メタ)アクリレート、ビニルシクロヘキセンジオキシド、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、アルキレンオキシド(例えば、プロピレンオキシド)、スチレンオキシド、アルケニルオキシド(例えば、ブタジエンオキシド)、及びエチルグリシデートが挙げられる。カチオン性重合

10

20

30

40

50

性エポキシ化合物の組み合わせも利用することができる。

【0058】

フリーラジカル重合性基官能性が3以外であるフリーラジカル重合性化合物の好適な例示的な例としては、(メタ)アクリレート類(例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ヘキシリ(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ヘキサグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシリ化(2)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシリ化(3)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシリ化(4)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシリ化(6)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシリ化(8)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシリ化(10)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシリ化(30)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(400)ジ(メタ)アクリレート、プロポキシリ化(2)ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロポキシリ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、及びトリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート)、不飽和アミド類(例えばメチレンビス[(メタ)アクリルアミド]、1,6-ヘキサメチレンビス[(メタ)アクリルアミド]、及びジエチレントリアミントリス[(メタ)アクリルアミド])、ビニル化合物(例えばスチレン、フタル酸ジアリル、コハク酸ジビニル、アジピン酸ジビニル、及びフタル酸ジビニル)、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。好ましくは、そのような追加の化合物は液体である。

【0059】

満足のいく結果を達成するために、エポキシ基官能性が2である、少なくとも1つの力チオン性重合性脂肪族エポキシド(構成成分(a))と、フリーラジカル重合性基官能性が3である、少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物(構成成分(b))との重量比は、25:75~75:25(端の値を含む)の範囲であるべきである。好ましくは、構成成分(a)と構成成分(b)との重量比は、30:70~70:30(端の値を含む)の範囲である。より好ましくは、構成成分(a)と構成成分(b)との重量比は、35:65~65:35(端の値を含む)の範囲である。最も好ましくは、構成成分(a)と構成成分(b)との重量比は、40:60~60:40(端の値を含む)の範囲である。

【0060】

例えば、結合剤、可塑剤、安定剤、界面活性剤、帯電防止剤、コーティング補助剤、潤滑剤、及び/又は充填材などの他の材料も、この光反応性組成物中に存在し得る。光反応性種が使用前に反応を起こすのを防止するため、数多くの光反応性種が、阻害剤(複数可)を含んで市販されている。そのような場合、この阻害剤は除去することができるが、本開示の実施においてこれは典型的には必要でない。

【0061】

多光子プロセスにおいて光を吸収するために、多光子反応開始剤は、多光子吸収剤(例えば光増感剤など)を含む。一実施形態において、多光子光開始剤系には、多光子吸収剤

10

20

30

40

50

、電子受容体、及び任意選択により電子供与体が含まれる。

【0062】

有用な多光子吸収剤は、フルオレセインよりも大きい（すなわち、3'，6' - ジヒドロキシスピロ [イソベンゾフラン-1(3H), 9' - [9H]キサンテン]-3-オンよりも大きい）最大2光子吸収断面積以上の、2光子吸収断面積を有し得る。一般的に使用される波長において、これは典型的に、約 $50 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒 / 光子}$ を超える2光子断面積に相当し、これは例えば、C. Xu及びW.W. Webb、J.Opt.Soc.Am.B (1996)、13、pp. 481~491並びにPCT特許公開第WO98/21521号(Marder)に記載されている方法により決定することができる。好ましくは、この多光子吸収剤の2光子吸収断面積は、本開示の実施に使用される光の1つ又は2つ以上の波長で、フルオレセインの最大2光子吸収断面積以上である。10

【0063】

この方法は、（同じ励起強度及び多光子吸収剤濃度条件下で）多光子吸収剤の2光子蛍光強度を基準化合物の2光子蛍光強度と比較することを伴う。基準化合物は、多光子吸収剤吸収及び蛍光のスペクトル範囲にできるだけ一致するように選択することができる。1つの可能な実験的設定では、励起ビームは2つのアームに分割することができ、このうち励起強度の半分は多光子吸収剤に、半分は基準化合物に行く。次いで、基準化合物に対する多光子吸収剤の相対蛍光強度を、2つの光増倍管又はその他の目盛り付き検出器を使用して測定することができる。最後に、両化合物の蛍光量子効率を、1光子励起の下で測定することができる。20

【0064】

蛍光及びリン光の量子收量の決定方法は、当該技術分野において周知である。典型的に、目的化合物の蛍光（又はリン光）スペクトル下の面積を、既知の蛍光（又はリン光）量子收量を有する標準発光化合物の蛍光（又はリン光）スペクトル下の面積と比較し、適切な補正を行う（これは、例えば、励起波長での組成物の光学密度、蛍光検出装置の形状、発光波長の違い、及び異なる波長に対する検出器の応答を考慮に入れる）。標準方法は、例えば、J.N.Demass及びG.A.CrosbyによるJ.Phys.Chem.(1971)、75、pp. 991~1024、並びにJ.V.Morris、M.A.Mahoney、及びJ.R.HuberによるJ.Phys.Chem.(1976)、80、pp. 969~974に記載されている。30

【0065】

発光状態が1光子励起と2光子励起とで同じであると仮定すると（一般的な仮定）、多光子吸収剤の2光子吸収断面積(I_{sam})は、 $I_{ref} K (I_{sam} / I_{ref})$ (I_{sam} / I_{ref})に等しく、式中、 I_{ref} は基準化合物の2光子吸収断面積、 I_{sam} は多光子吸収剤の蛍光強度、 I_{ref} は基準化合物の蛍光強度、 I_{sam} は多光子吸収剤の蛍光量子効率、 I_{ref} は基準化合物の蛍光量子効率、Kは、光学経路と2つの検出器の応答のわずかな差に対する補正係数である。Kは、サンプル部分と基準部分の両方において、同じ多光子吸収剤での応答を測定することによって決定することができる。有効な測定値を確実にするために、2光子蛍光強度の、励起電力への明白な二次従属性を確認することができ、比較的低濃度の多光子吸収剤及び基準化合物の両方を（蛍光再吸収及び多光子吸収剤凝集の影響を避けるために）利用することができる。40

【0066】

多光子吸収剤が蛍光性でない場合、電子励起状態の收量を測定して、既知の標準と比較することができる。蛍光收量を決定する上述の方法に加えて、励起状態の收量を測定する様々な方法が知られている（例えば、過渡吸収、リン光收量、及び多光子吸収剤の（光反応による）光産物形成又は消失が挙げられる）。

【0067】

好ましくは、多光子吸収剤の2光子吸収断面積は、フルオレセインの約1.5倍超（あるいは、上記の方法で測定した場合に約 $75 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒 / 光子}$ ）、より好ましくは、フルオレセインの約2倍超（あるいは、上記の方法で測定した場合に約 100×1 50

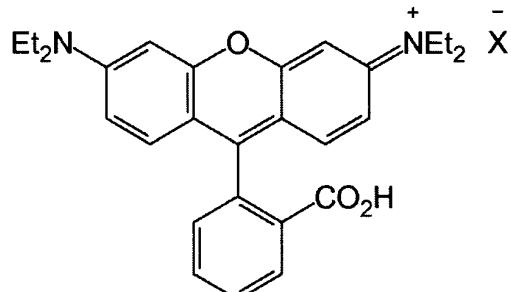
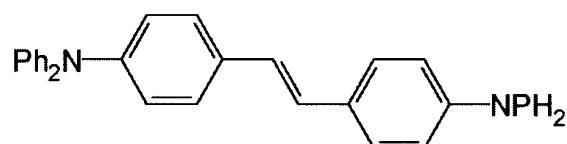
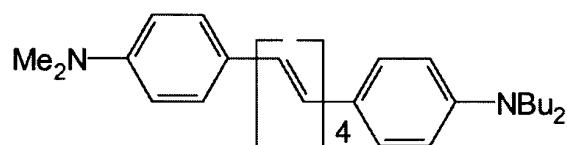
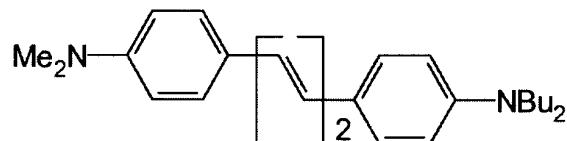
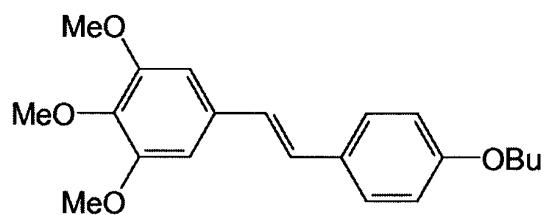
$0 \cdot 5^0 \text{ cm}^4 \text{ 秒 / 光子}$)、より好ましくは、フルオレセインの約 3 倍超 (あるいは、上記の方法で測定した場合に約 $150 \times 10 \cdot 5^0 \text{ cm}^4 \text{ 秒 / 光子}$)、更により好ましくは、フルオレセインの約 4 倍超 (あるいは、上記の方法で測定した場合に約 $200 \times 10 \cdot 5^0 \text{ cm}^4 \text{ 秒 / 光子}$) である。

【 0 0 6 8 】

多光子吸収剤は、1つには貯蔵安定性を考慮して選択することができる。したがって、特定の多光子吸収剤の選択は、利用する特定の光反応種に (並びに、電子供与体化合物及び / 又は電子受容体の選定に) ある程度依存し得る。有用な多光子吸収剤には、例えば、多光子吸収断面積を呈するもの、例えば、ローダミン B (すなわち、N - [9 - (2 - カルボキシフェニル) - 6 - (ジエチルアミノ) - 3 H - キサンテン - 3 - イリデン] - N - エチルエタンアミニウムクロリド、及びローダミン B のヘキサフルオロアンチモン酸塩)、及び 4 種類の多光子吸収剤 (PCT 特許公開第 WO 98 / 21521 号 (Marder)、及び同第 WO 99 / 53242 号 (Cumpston) に記載される) が挙げられる。10 この 4 種類は、次のように説明することができる : (a) 2 つの供与体が共役 電子ブリッジに接続されている分子、(b) 2 つの供与体が、1 つ又は 2 つ以上の電子受容基で置換されている共役 電子ブリッジに接続されている分子、(c) 2 つの受容体が共役 電子ブリッジに接続されている分子、及び (d) 2 つの受容体が、1 つ又は 2 つ以上的電子供与基で置換されている共役 電子ブリッジに接続されている分子 (ここにおいて「ブリッジ」とは、2 つ又は 3 つ以上の化学基に接続されている分子フラグメントを意味し、「供与体」は、共役 電子ブリッジに結合できる低イオン化電位の原子又は原子群を意味し、「受容体」は、共役 電子ブリッジに結合できる高電子親和性の原子又は原子群を意味する)。そのような多光子吸収剤の例示的な例には次のものが挙げられる : 20

【 0 0 6 9 】

【化3】



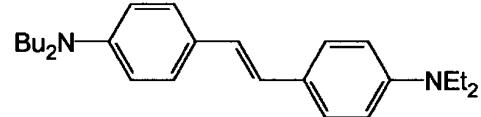
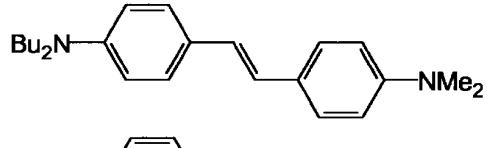
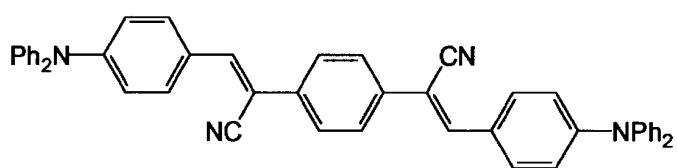
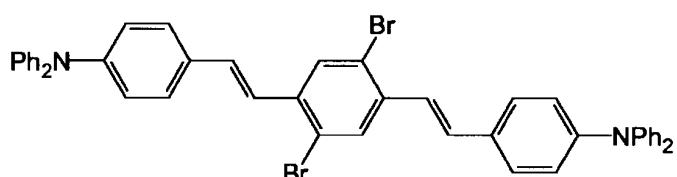
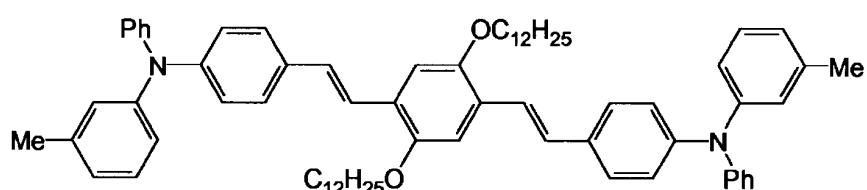
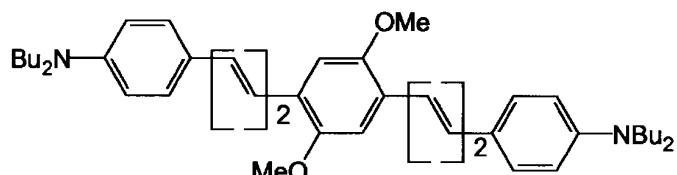
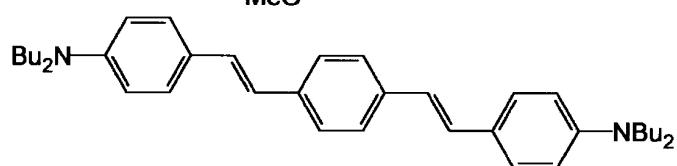
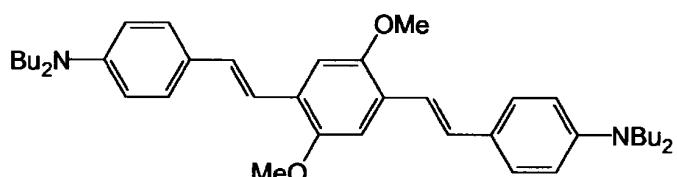
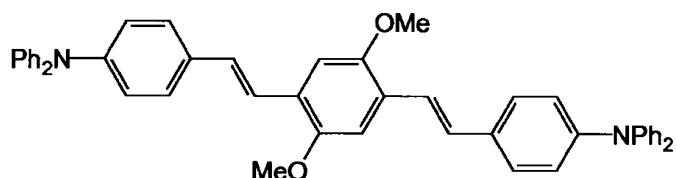
10

20

30

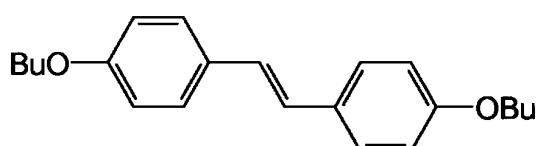
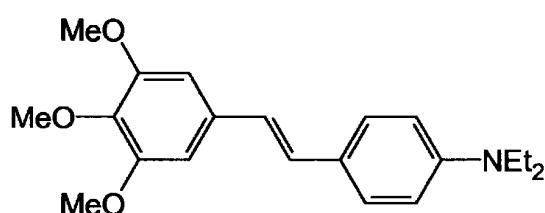
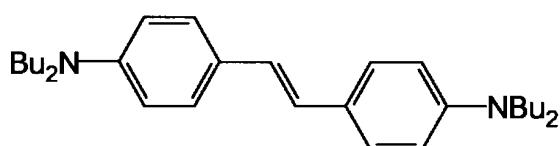
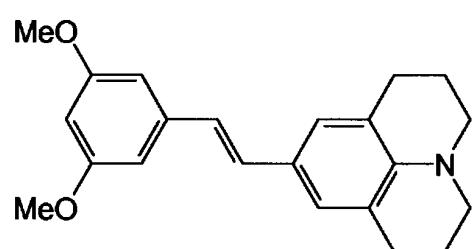
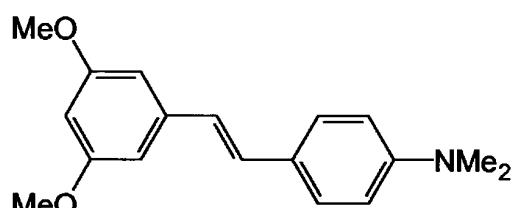
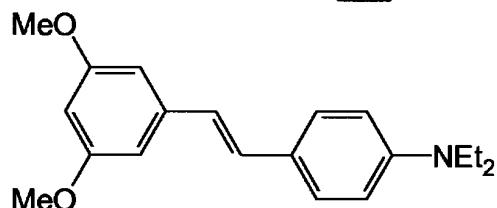
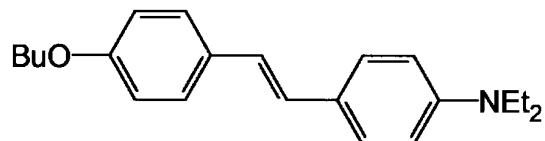
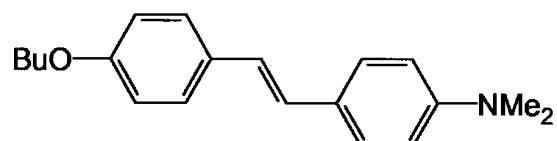
式中、 $X^- = \text{PF}_6^-$ 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^-
【0070】

【化4】



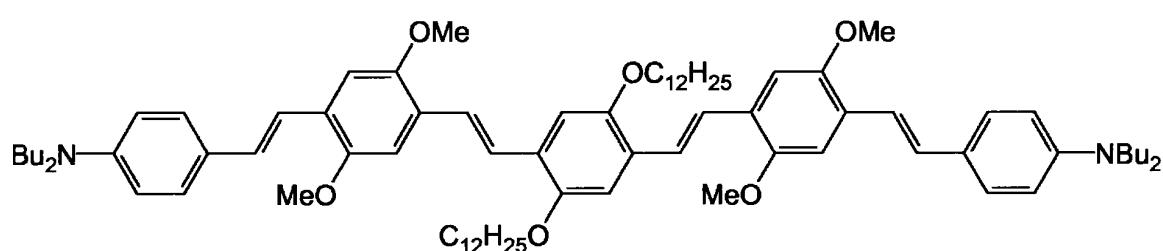
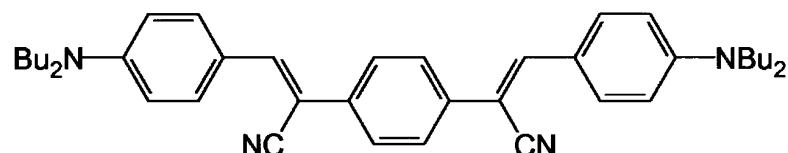
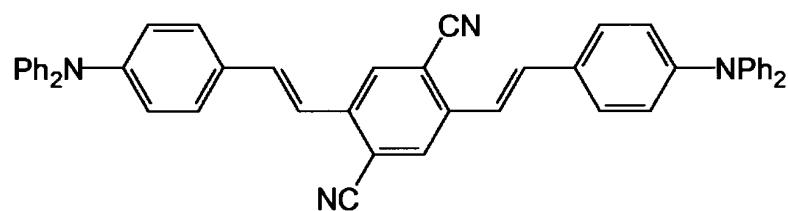
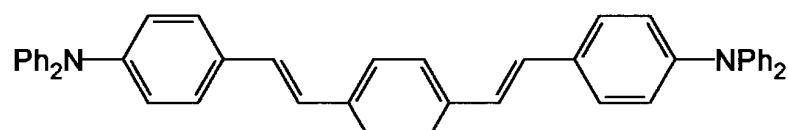
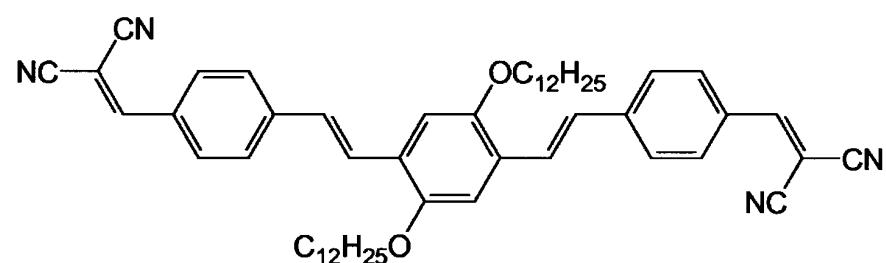
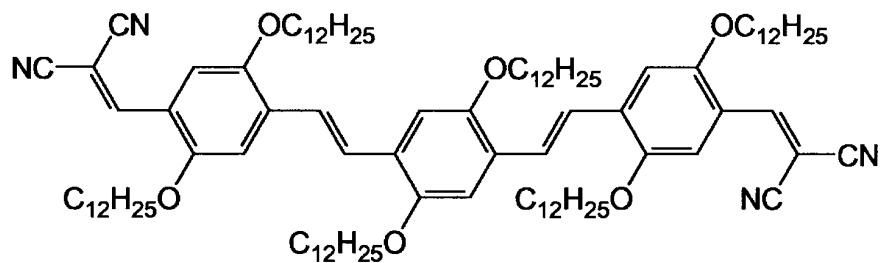
【0071】

【化5】



【0072】

【化6】



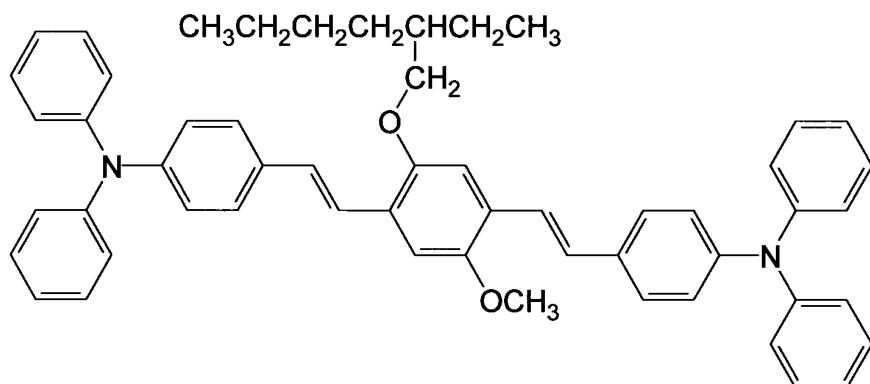
【0073】

40

1つの好ましい2光子増感剤は、2,5-ビス[4-(ジフェニルアミノ)ストリル(stry1)]-1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-メトキシベンゼンであり、これは次の構造式を有する：

【0074】

【化7】



10

【0075】

上述の4種類の多光子吸収剤は、例えば、標準ウィッティヒ(Wittig)条件下でアルデヒドをイリドと反応させることによって、又はPCT特許公開第WO 98/21521号(Marder)に詳述されているマクマリー反応を使用することによって調製することができる。

【0076】

20

その他的好適な化合物が、米国特許第6,100,405号(Reinhardtら)、同第5,859,251号(Reinhardtら)、及び同第5,770,737号(Reinhardtら)において、大きな多光子吸収断面積を有するものとして述べられているが、これらの多光子吸収断面積は上記以外の方法で決定されたものである。そのような化合物は、電子供与基と電子受容基が共役 電子ブリッジに接続されている分子を含む。

【0077】

30

光反応性液体組成物に好適な電子受容体は、電子励起状態の多光子吸収剤から電子を受容し、結果として、少なくとも酸が形成されることによって光増感することが可能なものである。そのような電子受容体には、例えば、ヨードニウム塩(例えば、ジアリールヨードニウム塩)、ジアゾニウム塩(例えば、アルキル、アルコキシ、ハロ、又はニトロなどの基で任意選択的に置換されるフェニルジアゾニウム塩)、スルホニウム塩(例えば、アルキル又はアルコキシ基で任意選択的に置換されており、隣接するアリール部分を架橋する2,2'-オキシ基を任意選択的に有する、トリアリールスルホニウム塩)、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

【0078】

40

電子受容体は、好ましくは光反応種に可溶性であり、また好ましくは貯蔵性を有している(すなわち、多光子吸収剤及び電子供与体化合物の存在下で、光反応種中に溶解したとき、光反応種の反応を自発的に促進しない)。したがって、特定の電子受容体の選択は、上述のように、選択される特定の光反応種、多光子吸収剤、及び電子供与体化合物にある程度依存し得るものである。

【0079】

好適なヨードニウム塩には、米国特許第5,545,676号(Palazzottoら)、同第3,729,313号(Smith)、同第3,741,769号(Smith)、同第3,808,006号(Smithら)、同第4,250,053号(Smith)、及び同第4,394,403号(Smith)に記載されているものが挙げられる。このヨードニウム塩は、単塩(例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、又は $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$ などのアニオンを含有する)、又は金属錯塩(例えば、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、テトラキス(ペルフルオロフェニル)ホウ酸塩、 SbF_5OH^- 、又は AsF_6^- を含有する)であり得る。所望により、ヨードニウム塩の混合物を使用することができる。

50

【0080】

有用な芳香族ヨードニウム錯塩の電子受容体の例としては、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロホウ酸塩、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロホウ酸塩、フェニル-4-メチルフェニルヨードニウムテトラフルオロホウ酸塩、ジ(4-ヘプチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロホウ酸塩、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジ(ナフチル)ヨードニウムテトラフルオロホウ酸塩、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロホウ酸塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ砒酸塩、ジ(4-フェノキシフェニル)ヨードニウムテトラフルオロホウ酸塩、フェニル-2-チエニルヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、3,5-ジメチルピラゾリル-4-フェニルヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、2,2'-ジフェニルヨードニウムテトラフルオロホウ酸塩、ジ(2,4-ジクロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジ(4-プロモフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジ(3-カルボキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジ(3-メトキカルボニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジ(3-メトキシスルホニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジ(4-アセトアミドフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジ(2-ベンゾチエニル)ヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、及びこれらの組み合わせが挙げられる。芳香族ヨードニウム錯塩は、Beringerら、J. Am. Chem. Soc. (1959)、81、pp. 342~351の教示に従って、対応する芳香族ヨードニウム単塩(例えば、ジフェニルヨードニウム重硫酸塩など)のメタセシスによって調製することができる。

【0081】

好ましいジアリールヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウム塩(ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロリン酸塩、及びジフェニルヨードニウムテトラフルオロホウ酸塩など)、ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩(例えば、Polyset, Inc. (Mechanicville, New York) からC-2506として入手できる)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0082】

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

【0083】

好適なイミド及びメチドアニオンの例示的な例には、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(C_4F_9SO_2)_2N^-$ 、 $(C_8F_17SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)C^-$ 、 $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$ 、 $((CF_3)_2NC_2F_4SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$ 、 $(3,5\text{-ビス}(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-SO_2CF_3$ 、 $C_6H_5SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$ 、及び $C_6H_5SO_2N^-SO_2CF_3$ が挙げられる。この種類の好ましいアニオンとしては、式 $(R_fSO_2)_3C^-$ で表されるものが挙げられ、式中、 R_f は、1~約4個の炭素原子を有するペルフルオロアルキルラジカルである。

【0084】

好適なホウ素中心アニオンの例示的な例には、 F_4B^- 、 $(3,5\text{-ビス}(CF_3)C_6H_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $(p-CF_3C_6H_4)_4B^-$ 、 $(m-CF_3C_6H_4)_4B^-$ 、 $(p-FC_6H_4)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_3(CH_3)B^-$ 、 $(C_6F$

10

20

30

40

50

$\text{C}_6\text{F}_5\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{p-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{B}^-$ 、及び $(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O})\text{B}^-$ が挙げられる。好ましいホウ素中心のアニオンは一般に、ホウ素に結合した3つ又は4つ以上のハロゲン置換芳香族炭化水素ラジカルを含有し、このうちフッ素がより好ましいハロゲンである。好ましいアニオンの例示的な例には、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{FB}^-$ 、及び $(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{CH}_3)\text{B}^-$ が挙げられる。

【0085】

他の金属又は半金属中心を含有する好適なアニオンには、例えば、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Al}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Al}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_5^-$ 、 PF_6^- 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{SbF}_5^-$ 、 SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 、及び AsF_6^- が挙げられる。好ましくは、アニオン X^- は、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ヘキサフルオロヒ酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸塩、及びヒドロキシペンタフルオロアンチモン酸塩から選択される（例えば、エポキシ樹脂などのカチオン硬化性の化学種と共に使用するため）。

【0086】

好適なスルホニウム塩の電子受容体の例としては、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロホウ酸塩、メチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロホウ酸塩、ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、ジフェニルナフチルスルホニウムヘキサフルオロ砒酸塩、トリトリルスルホニウム（トリトリルスルホニウム）ヘキサフルオロリン酸塩、アニシリジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、4-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロホウ酸塩、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩、トリ（4-フェノキシフェニル）スルホニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジ（4-エトキシフェニル）メチルスルホニウムヘキサフルオロ砒酸塩、4-アセトニルフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロホウ酸塩、4-チオメトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩、ジ（メトキシスルホニルフェニル）メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、ジ（ニトロフェニル）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、ジ（カルボメトキシフェニル）メチルスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩、4-アセトアミドフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロホウ酸塩、ジメチルナフチルスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩、トリフルオロメチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロホウ酸塩、p-（フェニルチオフェニル）ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、10-メチルフェノキサンテニウムヘキサフルオロリン酸塩、5-メチルチアントレンイウムヘキサフルオロリン酸塩、10-フェニル-9,9-ジメチルチオキサンテニイウムヘキサフルオロリン酸塩、10-フェニル-9-オキソチオキサンテニイウムテトラフルオロホウ酸塩、5-メチル-10-オキソチアントレンイウムテトラフルオロホウ酸塩、及び

5-メチル-10,10-ジオキソチアントレニウムヘキサフルオロリン酸塩が含まれる。

【0087】

好ましいスルホニウム塩には、トリアリールスルホニウム塩、例えばトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩（例えば、Polyset Co. (Mechanical, New York) から PC-2505 として入手可能）、及びトリアリールスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩（例えば、Polyset Co. から PC-2514 として入手可能）が挙げられる。

【0088】

好ましい電子受容体には、光酸発生剤、例えばヨードニウム塩（より好ましくは、アリールヨードニウム塩）、スルホニウム塩、及びジアゾニウム塩が挙げられる。より好まし

いのは、アリールヨードニウム塩及びアリールスルホニウム塩である。

【0089】

有用な所望による電子供与体化合物は、多光子吸収剤の電子励起状態に電子を供与することができる化合物（多光子吸収剤自体をのぞく）である。電子供与体化合物は好ましくは、ゼロより大きく、かつ *p*-ジメトキシベンゼンの酸化電位以下である酸化電位を有している。好ましくは、酸化電位は、標準飽和カロメル電極（「S.C.E.」）に対して約0.3~1ボルトである。

【0090】

電子供与体化合物はまた、好ましくは光反応種に可溶性であり、（上述のように）幾分かは貯蔵安定性の考慮に基づいて選択される。好適な供与体は一般に、望ましい波長の光に露光すると、光反応性組成物の硬化速度又は画像濃度を増加させることが可能である。10

【0091】

電子供与体化合物は、その塩基性が顕著なものである場合、例えば米国特許第6,025,406号（Oxmanら）に記載されているように、カチオン反応に悪影響を及ぼしえることが、当業者には理解されよう。

【0092】

一般に、特定の多光子吸収剤及び電子受容体と共に使用するのに好適な電子供与体化合物は、（例えば、米国特許第4,859,572号（Faridら）において記載されている）3つの成分の酸化電位及び還元電位を比較することによって選択することができる。電位は、相対エネルギー関係を反映し、後述のように使用して、電子供与体化合物の選定を誘導することができる。20

【0093】

多光子吸収剤が電子励起状態にある場合、多光子吸収剤の最高被占軌道（HOMO）はより高いエネルギーレベル（すなわち、多光子吸収剤の最低空軌道（LUMO））に押し上げられ、最初に占有されていた分子起動に空きが残される。特定の相対エネルギー関係が満たされていることを条件として、電子受容体はより高いエネルギー起動からの電子を受容することができ、電子供与体化合物は電子を供与して、この元々占有されていた起動中の空きを埋めることができる。

【0094】

電子受容体の還元電位が、多光子吸収剤よりもネガティブでない（又はポジティブである）場合、これは発熱過程を示すので、多光子吸収剤のより高いエネルギー軌道の電子は、多光子吸収剤から電子受容体の最低空軌道（LUMO）まで容易に移動する。このプロセスが代わりにわずかに吸熱性であったとしても（すなわち、多光子吸収剤の還元電位が電子受容体の還元電位よりも最大0.1ボルト、ネガティブであったとしても）、周囲熱活性化により、かかる小さな障害を容易に克服することができる。30

【0095】

同様に、電子供与体化合物の酸化電位が、多光子吸収剤の酸化電位よりもポジティブでない（又はネガティブである）場合、電子供与体化合物のHOMOから多光子吸収剤の軌道の空きに移動する電子は、より高い電位からより低い電位に移動しており、これがまた、発熱過程を示す。発熱過程がわずかに吸熱性であっても（すなわち、多光子吸収剤の酸化電位が電子供与体化合物の酸化電位よりも最大0.1ボルト、ポジティブであっても）、周囲熱活性化により、かかるわずかな障壁を容易に克服することができる。40

【0096】

多光子吸収剤の還元電位が、電子受容体の還元電位よりも最大0.1ボルト、ネガティブであるか、又は多光子吸収剤の酸化電位が、電子供与体化合物の還元電位よりも最大0.1ボルト、ポジティブであるような、わずかな吸熱反応は、電子受容体又は電子供与体化合物のいずれが、励起状態にある多光子吸収剤と最初に反応するか否かに関係なく、全ての場合に発生する。電子受容体又は電子供与体化合物が、励起状態にある多光子吸収剤と反応している場合、反応が発熱性であるか、又はわずかにのみ吸熱性であることが好ましい。電子受容体又は電子供与体化合物が、多光子吸収剤イオンラジカルと反応している50

場合、発熱反応がやはり好ましいが、更に多くの吸熱反応が、多くの場合に発生することを予想できる。このように、多光子吸収剤の還元電位は、次いで反応する電子受容体の還元電位よりも最大0.2ボルト若しくはそれ以上、ネガティブであり、又は多光子吸収剤の酸化電位は、次いで反応する電子供与体化合物の酸化電位よりも最大0.2ボルト若しくはそれ以上、ポジティブであり得る。

【0097】

好適な電子供与体には、例えば、米国特許第6,025,406号(Oxmanら)、及び同第5,545,676号(Palazzottoら)に記載されているものが挙げられる。かかる電子供与体化合物には、例えば、アミン(トリエタノールアミン、ヒドラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、トリフェニルアミン(及びそのトリフェニルホスフィンとトリフェニルアルシンの類似体)、アミノアルデヒド、及びアミノシランを含む)、アミド(ホスホルアミドを含む)、エーテル(チオエーテルを含む)、尿素(チオ尿素を含む)、スルフィン酸とその塩、ヘキサシアノ鉄(II)酸塩の塩、アスコルビン酸とその塩、ジチオカルバミン酸とその塩、キサントゲン酸塩の塩、エチレンジアミン四酢酸の塩、(アルキル)_p(アリール)_qホウ酸塩の塩($p+q=4$)(テトラアルキルアンモニウム塩が好ましい)、SnR₄化合物(式中、各Rは、独立に、アルキル基、アラルキル基(特に、ベンジル)、アリール基、及びアルカリル基から選択される)などの種々の有機金属化合物(例えば、n-C₃H₇Sn(CH₃)₃、(アリル)Sn(CH₃)₃、及び(ベンジル)Sn(n-C₃H₇)₃)、フェロセン、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。電子供与体化合物は、未置換とすることもでき、又は1つ以上の非妨害置換基で置換することもできる。特に好ましい電子供与体化合物は、電子供与体原子(窒素原子、酸素原子、リン原子、又はイオウ原子など)と、電子供与体原子に対してアルファ位置にある炭素原子又はケイ素原子に結合された除去可能な水素原子とを含有する。10

【0098】

好適なエーテル電子供与体化合物には、例えば、4,4'-ジメトキシビフェニル、1,2,4-トリメトキシベンゼン、1,2,4,5-テトラメトキシベンゼン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好適な尿素系電子供与体化合物には、N,N'-ジメチル尿素、N,N-ジメチル尿素、N,N'-ジフェニル尿素、テトラメチルチオ尿素、テトラエチルチオ尿素、テトラ-n-ブチルチオ尿素、N,N-ジ-n-ブチルチオ尿素、N,N'-ジ-n-ブチルチオ尿素、N,N-ジフェニルチオ尿素、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジエチルチオ尿素、及びこれらの組み合わせが挙げられる。20

【0099】

酸誘起反応のための好ましい電子供与体化合物としては、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、3-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノベンゾイン、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、4-ジメチルアミノフェネチルアルコール、及び1,2,4-トリメトキシベンゼンが挙げられる。

【0100】

電子供与体、電子受容体、又はこれら両方は、例えばPCT特許公開第WO 02/079691号(Marder)に記載されているように、多光子増感剤への共有結合が可能であることも、本開示の範囲内である。他の多光子光開始剤系、例えば、PCT特許公開第WO 98/21521号(Marder)に記載されているものも、使用することができる。40

【0101】

カチオン性重合性エポキシド、フリーラジカル重合性基を有する化合物、多光子吸収剤(例えば、2光子増感剤)、所望による電子供与体化合物、及び電子受容体化合物は、上述の方法により、又は当該技術分野において既知の他の方法により調製することができ、あるいは商業的供給源から入手することができる。これらの構成成分は、「安全光」の条件下で、混合の任意の順序及び方法を使用して(任意選択的に、かき混ぜ又は攪拌を用い50

て)混合することができるが、ときには(貯蔵寿命及び熱的安定性の観点から)多光子光開始剤系を最後に(かつ、他の構成成分の溶解を促進するために任意選択で用いられる加熱工程の後に)添加するのが望ましい。

【0102】

溶媒は、光反応性組成物の構成成分の混合中に、溶媒を組成物の構成成分と目につくほど反応しないように選定することを条件として、所望により溶媒を使用することができる。好適な溶媒として、例えば、アセトン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、シクロペニタノン、及びアセトニトリルが挙げられる。好ましくは、光反応性液体組成物は、光反応性液体組成物の総重量に対して2重量パーセント未満、1重量パーセント未満、0.1重量パーセント未満の溶媒を含有するか、あるいは更に溶媒(有機溶媒及び/又は水)を含有しない。10

【0103】

光反応性種(カチオン性重合性エポキシド、フリーラジカル重合性基を有する化合物)自体も時には、他の構成成分に対する溶媒の役割をすることができる。

【0104】

典型的に、光反応性液体組成物は、光反応性液体組成物の合計固体重量(すなわち、存在し得る任意選択によるいずれの溶媒も除いた構成成分の総重量)に対して、少なくとも5重量パーセント(好ましくは少なくとも約10重量パーセント、より好ましくは少なくとも約20重量パーセント)~約99.8重量パーセントの1つ以上の光反応性種を含有する。多光子光開始剤系の構成成分には、例えば、多光子吸収剤、電子受容体、及び任意選択による電子供与体が、光化学的に有効な量(上記で定義)存在する。例えば、光反応性液体組成物は、存在し得る任意選択によるいずれの溶媒も除く、液体の光反応性組成物の総重量に対して、約0.01重量パーセント(好ましくは少なくとも約0.1重量パーセント、より好ましくは少なくとも約0.2重量パーセント)~約10重量パーセント(好ましくは約5重量パーセント)の1つ又は2つ以上の光増感剤と、(i)約0.01重量パーセント(好ましくは少なくとも約0.1重量パーセント、より好ましくは少なくとも約0.2重量パーセント)~約10重量パーセント(好ましくは約5重量パーセント)の1つ又は2つ以上の電子供与体化合物、及び(ii)約0.1重量パーセント~約10重量パーセントの1つ又は2つ以上の電子受容体化合物(好ましくは約0.1重量パーセント~約5重量パーセント)のうちいずれか一方又は両方とを含有し得る。20

【0105】

様々な補助剤を、望まれる最終用途に応じて光反応性液体組成物に含めることができる。好適な補助剤には、例えば、溶媒、希釈剤、樹脂、可塑剤、顔料、染料、無機又は有機の補強又は增量充填剤(組成物の総重量に対して約10重量パーセント~90重量パーセントの好ましい量)、チキソトロープ剤、指示薬、阻害剤、安定化剤、紫外線吸収剤、及び薬剤(例えば浸出性フッ化物)が挙げられる。しかしながら例えば、最終3次元構造体における不均質をもたらす、反応中の光散乱及び拡散などの影響を避けるため、この光反応性液体組成物は本質的に無機粒子(例えば、金属粒子及びナノ粒子)を含まないことが望ましい場合がある。補助剤の量及び種類並びにそれらを組成物に添加する方法は、当業者によく知られている。30

【0106】

光反応性液体組成物を露光する前に、所望により、それは典型的に、当業者に既知の種々のコーティング方法(例えば、ナイフコーティング、スピンドルコーティング、又は注型を含む)のうちのいずれかを用いて、基材上にコーティングされる。基材は、特定の用途及び利用する露光の方法に応じて、様々なフィルム、シート、及び他の表面材から選定することができる。好ましい基材は一般に、均一な厚さを有する光反応性組成物の層を調製できるように十分に平坦なものである。コーティングがさほど望ましくない用途の場合、光反応性組成物を、別法としてバルク形態で露光させることができる。40

【0107】

本開示の特定の実施形態

10

20

30

40

50

第1の実施形態において、本開示は、構造体を作製する方法を提供し、本方法は、

(i) 基材上に光反応性液体組成物を配置する工程であって、ここにおいてこの光反応性液体組成物が、

(a) エポキシ基官能性が2である、少なくとも1つのカチオン性重合性脂肪族エポキシドと、

(b) フリーラジカル重合性基官能性が3である、少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物と、

(c) 2光子増感剤、及び

芳香族オニウム塩

を含む、有効量の2光子光開始剤系と、

を含み、

ここにおいて構成成分(a)及び構成成分(b)がそれぞれ、25:75~75:25(端の値を含む)の重量比で存在する、工程と、

(ii) この光反応性液体組成物の一部を、2光子増感剤の2光子励起を介した重合、及びこの光反応性液体組成物の一部の重合を起こすのに十分な強度及び波長のレーザー光に露光させることにより、露光した組成物を提供する工程と、

(iii) この露光した組成物を現像して、構造体を提供する工程と、
を含む。

【0108】

第2の実施形態において、本開示は、第1の実施形態による方法を提供し、ここにおいてこの光反応性液体組成物は、光反応性液体組成物の総重量に対して1重量パーセント未満の有機溶媒を含有する。

【0109】

第3の実施形態において、本開示は、第1又は第2の実施形態による方法を提供し、ここにおいてこの光反応性液体組成物は、有機溶媒を含まない。

【0110】

第4の実施形態において、本開示は、第1~第3の実施形態のいずれか一項による方法を提供し、ここにおいてこの光反応性液体組成物は、エポキシ基官能性が2以外である、少なくとも1つのカチオン性重合性脂肪族エポキシドを更に含み、かつここにおいて平均のカチオン性重合性脂肪族エポキシド官能性が1.8~2.2である。

【0111】

第5の実施形態において、本開示は、第1~第4の実施形態のいずれか一項による方法を提供し、ここにおいてこの光反応性液体組成物は、フリーラジカル重合性基官能性が3以外である、少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物を更に含み、かつここにおいて平均のフリーラジカル重合性基官能性が2.8~3.2である。

【0112】

第6の実施形態において、本開示は、第1~第5の実施形態のいずれか一項による方法を提供し、ここにおいてこの光反応性液体組成物は、金属粒子を含まない。

【0113】

第7の実施形態において、本開示は、第1~第6の実施形態のいずれか一項による方法を提供し、ここにおいて構成成分(a)と構成成分(b)はそれぞれ、30:70~70:30(端の値を含む)の重量比で存在する。

【0114】

第8の実施形態において、本開示は、第1~第6の実施形態のいずれか一項による方法を提供し、ここにおいて構成成分(a)と構成成分(b)はそれぞれ、35:65~65:35(端の値を含む)の重量比で存在する。

【0115】

第9の実施形態において、本開示は、第1~第6の実施形態のいずれか一項による方法を提供し、ここにおいて構成成分(a)と構成成分(b)はそれぞれ、40:60~60:40(端の値を含む)の重量比で存在する。

10

20

30

40

50

【0116】

第10の実施形態において、本開示は、第1～第9の実施形態のいずれか一項による方法を提供し、ここにおいて、エポキシ基官能性が2である、少なくとも1つのカチオン性重合性脂肪族エポキシドは、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル3，4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートを含む。

【0117】

第11の実施形態において、本開示は、第1～第10の実施形態のいずれか一項による方法を提供し、ここにおいて、フリーラジカル重合性基官能性が3である、少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物は、トリメチロールプロパントリアクリレートを含む。

【0118】

第12の実施形態において、本開示は、第1～第11の実施形態のいずれか一項による方法を提供し、ここにおいて、芳香族オニウム塩は、ジアリールヨードニウム塩又はトリアリールスルホニウム塩のうち少なくとも1つを含む。

【0119】

第13の実施形態において、本開示は、第1～第12の実施形態のいずれか一項による方法を提供し、ここにおいて、2光子増感剤は、2，5-ビス[4-(ジフェニルアミノ)ストリル(stryl)]-1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-メトキシベンゼンを含む。

【0120】

第14の実施形態において、本開示は、第1～第13の実施形態のいずれか一項による方法を提供し、ここにおいて工程(i)、(ii)、及び(iii)は連続的である。

【0121】

第15の実施形態において、本開示は、

(a) エポキシ基官能性が2である、少なくとも1つのカチオン性重合性脂肪族エポキシドと、

(b) フリーラジカル重合性基官能性が3である、少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物と、

(c) 2光子増感剤、及び

芳香族オニウム塩

を含む、有効量の2光子光開始剤系と、

を含む光反応性液体組成物を提供し、

ここにおいてこの光反応性液体組成物が1重量パーセント未満の有機溶媒を含有し、かつここにおいて、構成成分(a)及び構成成分(b)がそれぞれ、25：75～75：25(端の値を含む)の重量比で存在する。

【0122】

第16の実施形態において、本開示は、第15の実施形態による光反応性液体組成物を提供し、ここにおいてこの光反応性液体組成物は、有機溶媒を含まない。

【0123】

第17の実施形態において、本開示は、第15又は第16の実施形態による光反応性液体組成物を提供し、ここにおいてこの光反応性液体組成物は、エポキシ基官能性が2以外である、少なくとも1つのカチオン性重合性脂肪族エポキシドを更に含み、かつここにおいて平均のカチオン性重合性脂肪族エポキシド官能性が1.8～2.2である。

【0124】

第18の実施形態において、本開示は、第15～第17の実施形態のいずれか一項による光反応性液体組成物を提供し、ここにおいてこの光反応性液体組成物は、フリーラジカル重合性基官能性が3以外である、少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物を更に含み、かつここにおいて平均のフリーラジカル重合性基官能性が2.8～3.2である。

【0125】

第19の実施形態において、本開示は、第15～第18の実施形態のいずれか一項による光反応性液体組成物を提供し、ここにおいてこの光反応性液体組成物は、金属粒子を含

10

20

30

40

50

まない。

【0126】

第20の実施形態において、本開示は、第15～第19の実施形態のいずれか一項による光反応性液体組成物を提供し、ここにおいて構成成分(a)と構成成分(b)はそれぞれ、30：70～70：30(端の値を含む)の重量比で存在する。

【0127】

第21の実施形態において、本開示は、第15～第19の実施形態のいずれか一項による光反応性液体組成物を提供し、ここにおいて構成成分(a)と構成成分(b)はそれぞれ、35：65～65：35(端の値を含む)の重量比で存在する。

【0128】

第22の実施形態において、本開示は、第15～第19の実施形態のいずれか一項による光反応性液体組成物を提供し、ここにおいて構成成分(a)と構成成分(b)はそれぞれ、40：60～60：40(端の値を含む)の重量比で存在する。

【0129】

第23の実施形態において、本開示は、第15～第22の実施形態のいずれか一項による光反応性液体組成物を提供し、ここにおいて、エポキシ基官能性が2である、少なくとも1つのカチオン性重合性脂肪族エポキシドは、3，4-エポキシシクロヘキシリルメチル3，4-エポキシシクロヘキシリカルボキシレートを含む。

【0130】

第24の実施形態において、本開示は、第15～第23の実施形態のいずれか一項による光反応性液体組成物を提供し、ここにおいて、フリーラジカル重合性基官能性が3である、少なくとも1つのフリーラジカル重合性化合物は、トリメチロールプロパントリアクリレートを含む。

【0131】

第25の実施形態において、本開示は、第15～第24の実施形態のいずれか一項による光反応性液体組成物を提供し、ここにおいて、芳香族オニウム塩は、ジアリールヨードニウム塩又はトリアリールスルホニウム塩のうち少なくとも1つを含む。

【0132】

第26の実施形態において、本開示は、第15～第25の実施形態のいずれか一項による光反応性液体組成物を提供し、ここにおいて、2光子増感剤は、2，5-ビス[4-(ジフェニルアミノ)ストリル(stryl)]-1-(2-エチルヘキシリオキシ)-4-メトキシベンゼンを含む。

【0133】

本開示の目的及び利点を、以下の非限定的な実施例によって更に説明するが、これらの実施例に記載される具体的な材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を不当に限定するものとして解釈されるべきではない。

【実施例】

【0134】

特に記載のない限り、実施例及び本明細書の残りの部分における全ての部、割合及び比率などは、重量を基準とする。光増感剤(KL68)及びオニウム塩のパーセンテージは、合わせた液体樹脂化合物の総重量に対するものである。

【0135】

実施例で使用される材料

アルコキシリ化3官能性アクリレートは、Sartomer Co.(Exton, Pennsylvania)からSR9008として入手した。

【0136】

PC-2506ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩は次の構造：

【0137】

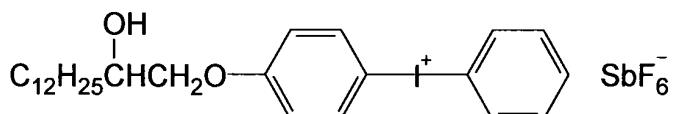
10

20

30

40

【化8】



を有し、Polyset Co. (Mechanicville, New York) 10
から入手した。

【0138】

EPON 828 ビスフェノールAジグリシジルエーテルは、Polysciences, Inc. (Warrington, Pennsylvania) から入手可能である。

【0139】

ERL-4221 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート(液体)は、Polysciences, Inc. から入手可能である。

【0140】

ポリ(メチルメタクリレート)(120,000グラム/モル)は、Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin) から入手した。

【0141】

トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA、液体)は、Sartomer Co. (Exton, Pennsylvania) からSR351として入手した。

【0142】

トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレートは、Sartomer Co. からSR368として入手した。

【0143】

UVI-6976 カチオン性光開始剤は、Dow Chemical Co. (Midland, Michigan) から入手可能な、炭酸プロピレン中のトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩の混合物である。 30

【0144】

プライミングされたシリコンウエハの調製

0.5重量パーセントの2,5-ビス[4-(ジフェニルアミノ)ストリル(stryli)]-1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-メトキシベンゼン(KL68、米国特許第7,265,161号(Leatherdaleら)の記載に従って合成)、30重量パーセントのポリ(メチルメタクリレート)(PMMA、120,000グラム/モル)、35重量パーセントのSR9008アルコキシル化3官能性アクリレート、及び35重量パーセントのSR368トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレートを含有する保存液を、シクロペンタノン中、55重量パーセントの固体物として調製した。これを次いで、ベースコート溶液として使用するため、シクロペンタノンで固体物9.17重量パーセントに希釈した。ベースコート溶液を、シリコンウエハの一方の主表面上にスピンドルティングし、モデルHSA-500 500ワット高圧Hgアークランプ(19.25mW/cm²、400nm、合計照射量69.3J/cm²)を用いて硬化させ、厚さ0.2~0.3マイクロメートルの硬化したベースコート厚を得た。 40

【0145】

実施例1~7及び比較例A~E

実施例1~7及び比較例A~Eは、表1(下記)に示す相対量で、KL68、PC-2506ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩、TMPTA、ERL-4221を混合することにより調製された。

【0146】

【表1】

表1:

実施例	構成成分（重量部）				物理的状態
	KL 68	PC-2506	TMPTA	ERL4221	
1	0.05	1.0	25	75	液体
2	0.05	1.0	30	70	液体
3	0.05	1.0	35	65	液体
4	0.5	1.0	35	65	液体
5	0.05	1.0	50	50	液体
6	0.05	1.0	70	30	液体
7	0.05	1.0	75	25	液体
比較例A	0.05	1.0	10	90	液体
比較例B	0.05	1.0	80	20	液体
比較例C	0.05	1.0	90	10	液体
比較例D	0.05	1.0	100	0	液体
比較例E	0.05	1.0	0	100	液体

10

20

【0147】

表1の各溶液を数滴ずつ、上述のように調製されたそれぞれのプライミング済みシリコンウエハの上に載せ、60マイクロメートル超のフィルムを得た。

【0148】

コントラスト曲線生成のための一般手順

単純な研究用規模の2光子書き込みシステムを使用して、書き込み速度閾値及び長手方向ボクセル寸法を調べた。このシステムは、807nmの中心波長及び112fsのパルス幅を有する超高速ファイバーレーザー、レーザービーム出力制御、空気対物レンズ(40倍、開口数0.95)、並びに書き込みパラメータに従ってCADファイルと同期化された電磁シャッターを備えていた。試料を、コンピューターにより駆動される圧電ミクロ/ナノ位置決めX、Y、Zステージ上に載置した。共焦点界面検知システムを使用して、基材-フォトレジストの界面の位置を正確かつ精密に決定した。このシステムは毎秒約1~400マイクロメートルの走査速度が可能であった。

30

【0149】

所与のフィルムについて、異なる走査速度で、線アレイ内の各線を、基盤とフォトレジストとの間の界面に対する1又は2マイクロメートル刻みの異なるz値(z_o)で、15本の線アレイを描いた(図2を参照)。範囲中央の線のz軸位置が、ウエハと光反応性組成物の界面に設定された。これらのラベルが、識別用途のために書き込まれた。走査速度は、約1マイクロメートル/秒の走査速度から始め、線アレイの他の組に対して、平方根又は2乗で増加するように選択された。

40

【0150】

レーザーで書き込んだ後、露光後の光反応性組成物をホットプレート上で90度5分間加熱し、次いで室温まで冷却してから、1-メトキシ-2-プロピル-アセテート(PGMEA)を用いて現像した。閾値照射量を超えて書き込まれ、ボクセルが基材と光反応性組成物との界面に交差する場所に配置される線は、基材に取り付けられたままになる。他はすべて、現像中に洗い流された。基材に取り付けられている線の数を数えることで、基材に対して垂直なボクセル寸法の測定値が得られた。ボクセル寸法対露光エネルギー照射量(書き込み速度に反比例する)のプロットは、コントラスト曲線と呼ばれる。

【0151】

図3及び4は、実施例1~6及び比較例A~Eのコントラスト曲線を報告する。図3及

50

び4の負の傾きは、負のコントラストの領域を示す。

【0152】

カンチレバーの形成

図5に示す単純なカンチレバー構造の設計を行った。これは、上述の2光子重合アプローチで書き込むことができる。作製された微細構造体は、光学顕微鏡（例えば、Keyence XYステージDigital Profilometer）により側面から観察された。観察された微細構造体が良好な忠実度を示している場合は、その露光条件（例えば、出力、波長、書き込み速度）が、現像に耐えるのに十分な機械的一体性を備えた微細構造体を製造できることを示している。

【0153】

書き込み速度は、図3及び4のコントラスト曲線を検討することで選択され、各組成物について、ボクセル寸法約7マイクロメートルに対応する走査速度が選択された。各実施例に対する光反応性組成物について、選択された書き込み速度及びこれに対応するボクセル垂直寸法が、表1に示されている。カンチレバーは、図5の設計に従って光反応性組成物を露光させるようレーザーを向けることにより作製された。結果が表2（下記）に報告されており、表中、評価は次の通りである：

0 = 微細構造体が形成されない。

1 = 微細構造体が塊状になり、カンチレバーアームが形成されない。

2 = カンチレバーのベース部が設計よりもかなり大きく、アームが形成されるが設計よりも短い。

3 = 良好的なカンチレバーアームが形成されたが、カンチレバーアームの角度が90°ではなく歪んでいる。

4 = 図5に従い、高い忠実度でベース部及びカンチレバーアームが形成された。

【0154】

【表2】

表2：

実施例	反応性組成物	書き込み速度 (マイクロメートル/秒)	垂直ボクセル寸法 (マイクロメートル)	評価	T M P T A 対 E R L 4 2 2 1 の 比重量/重量
8	実施例1	400	7	4	25:75
9	実施例2	400	7	4	30:70
10	実施例3	200	6.5	4	35:65
11	実施例5	100	7	4	50:50
12	実施例6	400	7	3	70:30
13	実施例7	400	4	3.5	75:25
比較例F	比較例B	100	6	2	80:20
比較例G	比較例D	400	6	1	100:0
比較例H	比較例E	14	8	2	0:100

10

20

30

【0155】

実施例14

表1の実施例4を、中央波長800nm、パルス幅約80fs、電子光学的シャッター、出力制御、分散補償、共焦点界面検知、高速ガルボスキャナー、空気対物レンズ（40倍、NA=0.95）を有するSpectra-Physics（Santa Clara, California）Tiサファイアレーザーで書き込んだ。サンプル位置決めは、Newportエアベーリングステージを用いて制御された。ステージ及びガルボスキャナーは、書き込み速度112,500マイクロメートル/秒でカスタムCAD系制御システムレーザー（出力など）によって制御され、直径50マイクロメートル、高さ900マイクロメートルの高忠実度の円筒形ポストが得られた。

40

50

【0156】

実施例 15

40部のEPOON 828芳香族エポキシ樹脂、30部のTMPTA、30部のERL-4221、0.5部のKL68、1.0部のPC-2506ジアリールヨードニウム塩を混合することで、屈折率が合致する（ガラスの場合、波長800nmで1.515）光反応性液体組成物が調製された。

【0157】

実施例 16

40部のEPOON 828芳香族エポキシ樹脂、30部のTMPTA、30部のERL-4221、0.5部のKL68、1.0部のUVI-6976カチオン性光開始剤を混合することで、屈折率が合致する（ガラスの場合、波長800nmで1.515）光反応性液体組成物が調製された。この実施例の光反応性液体組成物は、実施例15のそれに比べて、より良い貯蔵安定性及び同等の速度を有している。10

【0158】

特許証のための上記の出願における全ての引用された参考文献、特許、又は特許出願は、それらの全体が一貫した様態で参照により本明細書に援用される。援用された参考文献の一部と本願の一部との間に不一致又は矛盾が存在する場合、前述の説明文の情報が優先されるものとする。前述の説明文は、当業者をして特許請求された開示内容の実施を可能ならしめるために与えられたものであり、本開示の範囲を限定するものとして解釈されるべきではなく、本開示の範囲は特許請求の範囲及びそのすべての均等物によって定義される。20

【図1】

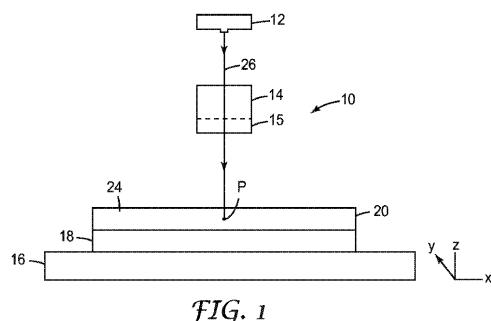


FIG. 1

【図2】

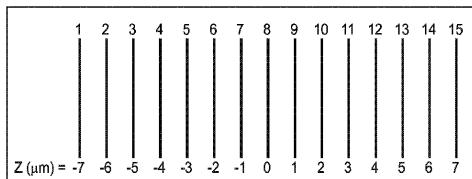


FIG. 2

【図3】

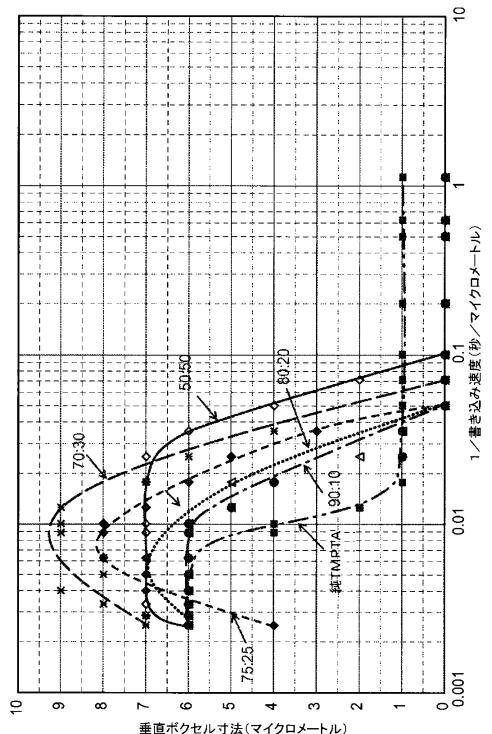


FIG. 3

【図4】

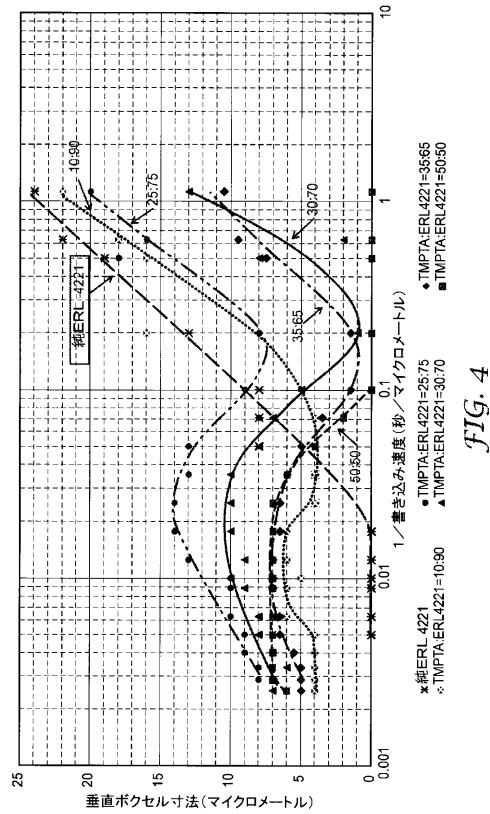


FIG. 4

【図5】

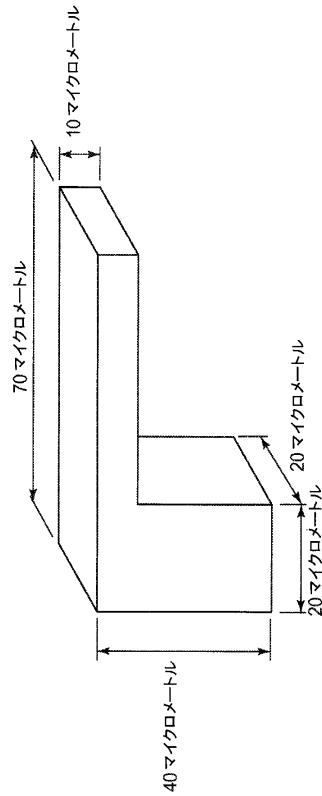


FIG. 5

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 2/50 (2006.01) C 0 8 F 2/50
B 8 1 C 1/00 (2006.01) B 8 1 C 1/00

- (72)発明者 ズー - チエン リ
アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック
ス 33427,スリーエム センター
- (72)発明者 ロバート ジェイ.デボウ
アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック
ス 33427,スリーエム センター
- (72)発明者 ブライアン ケー.ネルソン
アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック
ス 33427,スリーエム センター
- (72)発明者 ブライアン ジェイ.ゲイツ
アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セント ポール,ポスト オフィス ボック
ス 33427,スリーエム センター

審査官 塚田 剛士

- (56)参考文献 特開2012-047787(JP,A)
特表2004-503616(JP,A)
特表2004-503928(JP,A)
特表2009-537870(JP,A)
特開2010-188642(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)