



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103608726 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201280027990.7

(22)申请日 2012.05.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103608726 A

(43)申请公布日 2014.02.26

(30)优先权数据

61/494,620 2011.06.08 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.12.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/039081 2012.05.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/170204 EN 2012.12.13

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 D·H·雷丁杰 R·J·德沃埃

B·厄尔多甘-豪格

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 马慧

(51)Int.Cl.

G03F 7/00(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

B81C 1/00(2006.01)

G03F 7/075(2006.01)

G03F 7/20(2006.01)

A61M 37/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1894611 A,2007.01.10,

CN 1894611 A,2007.01.10,

CN 101006373 A,2007.07.25,

CN 1303351 A,2001.07.11,

US 2010/0035061 A1,2010.02.11,

US 2005/0124712 A1,2005.06.09,

审查员 缪顾进

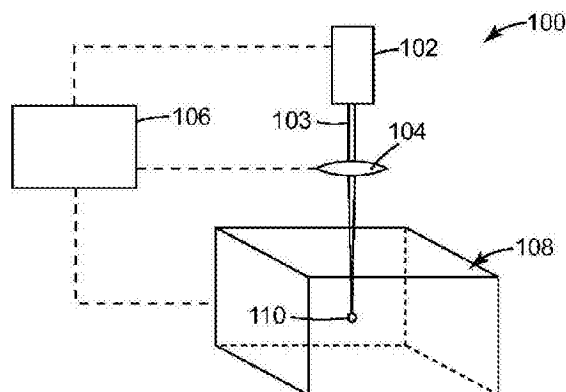
权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

包含聚合物系留的纳米颗粒的光致抗蚀剂

(57)摘要

本发明公开了可以制备高保真性微细加工结构的组合物例如光致抗蚀剂以及微细加工方法。所述提供的光致抗蚀剂在所述显影阶段可以具有降低的溶胀程度,并且可以为可用于例如医疗领域的产品如微针提供紧密度容限。所述提供的组合物包含光致抗蚀剂、分散在所述光致抗蚀剂中的光引发剂体系和分散在所述光致抗蚀剂中的聚合物系留的纳米颗粒。所述光致抗蚀剂可以是负性光致抗蚀剂,并且所述光引发剂体系可以包括双光引发剂体系。所述聚合物系留的纳米颗粒可以包含丙烯酸类聚合物,并且在一些实施例中可以包含聚(甲基丙烯酸甲酯)。所述纳米颗粒可以包含二氧化硅。



1. 一种组合物, 包含:

光致抗蚀剂;

分散在所述光致抗蚀剂中的双光子光引发剂体系; 和

分散在所述光致抗蚀剂中的聚合物系留的二氧化硅纳米颗粒, 其中所述聚合物系留的二氧化硅纳米颗粒包含聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物和所述二氧化硅纳米颗粒之间的共价键合, 并且其中所述组合物未曝光。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述光致抗蚀剂包括负性光致抗蚀剂。

3. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述聚(甲基丙烯酸甲酯)具有9,000至120,000的重均分子量。

4. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述聚合物系留的纳米颗粒以占所述组合物的总固体重量的20重量%至40重量%的量而存在。

5. 一种制备制品的方法, 包括:

提供未曝光的组合物, 所述未曝光的组合物包含光致抗蚀剂、分散在所述光致抗蚀剂中的双光子光引发剂体系以及分散在所述光致抗蚀剂中的聚合物系留的二氧化硅纳米颗粒, 其中所述聚合物系留的二氧化硅纳米颗粒包含聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物和纳米颗粒之间的共价键合;

用扫描激光束使所述未曝光的组合物曝光, 以形成所述制品形状的曝光组合物; 以及使所述组合物显影。

6. 根据权利要求5所述的制备制品的方法, 其中所述光致抗蚀剂包括负性光致抗蚀剂。

7. 根据权利要求5所述的制备制品的方法, 其中使所述组合物显影包括将所述未曝光的组合物溶解在不会使所述曝光的组合物显著溶胀的溶剂中。

8. 根据权利要求7所述的制备制品的方法, 其中所述曝光的组合物在显影过程中溶胀小于5体积%。

9. 根据权利要求5所述的制备制品的方法, 其中所述制品包括中空微针或微针阵列。

包含聚合物系留的纳米颗粒的光致抗蚀剂

技术领域

[0001] 本发明整体涉及可用于微细加工的光致抗蚀剂。

背景技术

[0002] 可以由可用于制造微复制工具的母板复制三维制品。已经开发出多种工具或模具制造技术用于三维制品的微复制或纳米复制。这些技术包括常规的光刻法和双光子光刻法。另外,可以使用非线性热聚合方法制造三维制品。

[0003] 某些微结构例如微针或微针阵列具有高纵横比的特征,即,其具有比其直径大的长度或高度。使用双光子光刻法写出在三个维度具有高纵横比的结构的能力,特别是需要垂直加工这种结构时,需要非常厚的光致抗蚀剂层。在显影状态期间,当移除未曝光的光致抗蚀剂以显示所需的三维结构时,特别是当显影步骤需要很长一段时间(例如若干小时)时,曝光的光致抗蚀剂会吸收显影剂流体(通常为用于未曝光的光致抗蚀剂的溶剂)或使其溶胀。然后将形成的三维结构干燥,以除去溶剂。对于通过双光子曝光写出的结构而言,这种溶胀以及由于除去溶剂而造成的收缩最终导致保真性降低的结构。

发明内容

[0004] 因此,需要的是将赋予高保真性微细加工结构的光致抗蚀剂以及利用这些光致抗蚀剂的微细加工工艺。需要将在显影阶段具有减轻的溶胀程度的光致抗蚀剂。还需要为可用于例如医疗领域的产品如微针提供紧密度容限的光致抗蚀剂。

[0005] 在一个方面,提供了一种组合物,该组合物包含光致抗蚀剂、分散在光致抗蚀剂中的光引发剂体系和分散在光致抗蚀剂中的聚合物系留的纳米颗粒。光致抗蚀剂可以是负性光致抗蚀剂,并且光引发剂体系可以包括双光引发剂体系。聚合物系留的纳米颗粒可以包含丙烯酸类聚合物,并且在一些实施例中可以包含聚(甲基丙烯酸甲酯)。纳米颗粒可以包含二氧化硅。

[0006] 在另一方面,提供了制备制品的方法,该方法包括提供未曝光组合物,所述未曝光组合物包含光致抗蚀剂、分散在所述光致抗蚀剂中的光引发剂体系和分散在所述光致抗蚀剂中的聚合物系留的纳米颗粒;使用扫描激光束使所述未曝光的组合物曝光,以形成所述制品形状的曝光组合物;以及使所述组合物显影。组合物可以是上述组合物。曝光步骤可以包括将未曝光的组合物溶解在不会使曝光组合物显著溶胀的溶剂中。可使用该方法制备中空微针或微针阵列。

[0007] 在另一方面,提供了一种制品,该制品包含衍生自前体组合物的光聚合组合物,所述前体组合物包含光致抗蚀剂、分散在光致抗蚀剂中的光引发剂体系和分散在光致抗蚀剂中的聚合物系留的纳米颗粒。在一些实施例中,制品可以包括中空微针。当提供的中空微针饱浸环戊酮,然后经干燥以移除环戊酮时,其高度可收缩小于3%。

[0008] 在本公开中:

[0009] “纵横比”是指固体的最长尺寸除以最短尺寸,例如,对锥体而言,是指高度除以直

径；

[0010] “分散的”是指溶质在溶剂中溶解或混合；

[0011] “保真性”和“高保真性”是指其中复制制品具有的任何尺寸与母板制品相差小于3%的高分辨率品质；

[0012] “负性光致抗蚀剂”是指在暴露于辐射时交联或固化的未聚合或未固化的聚合物体系；

[0013] “非线性”是指其中光化辐射的吸收依赖于强度或注量的过程；

[0014] “光致抗蚀剂”是指在暴露于辐射时改变物理状态的聚合物体系；

[0015] “聚合物系留的”是指聚合物与另一种物质例如纳米颗粒之间的键合；所述键合可以是例如离子、共价或金属键合；

[0016] “固体”是指可抵抗流动从而足以长时间(例如数天、数周、甚至数月)保持其形状的组合物；

[0017] “体素”是指三维空间内的体积元。

[0018] 提供的组合物和方法可以制备高保真性微细加工结构。这些结构在显影阶段可以降低的溶胀程度，并且可以为可用于例如医疗领域的产品例如微针提供紧密度容限。

[0019] 以上内容并非意图描述本发明每种实施方式的每一个公开实施例。附图说明和随后的具体实施方式更具体地对示例性实施例进行了举例说明。

附图说明

[0020] 图1示意性地示出一种用于制备三维制品的方法。

具体实施方式

[0021] 在以下说明中，参考形成本说明的一部分的附图，并且其中以图示方式示出了若干具体实施例。应当理解，在不脱离本发明的范围或精神的前提下，可以设想出其他实施例并进行实施。因此，以下的具体实施方式不具有限制性意义。

[0022] 除非另外指明，否则说明书和权利要求书中所使用的所有表达特征尺寸、量和物理特性的数值均应理解成由术语“约”修饰。因此，除非有相反的说明，否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值，这些近似值可以根据本领域的技术人员使用本文所公开的教导内容寻求获得的期望性质而变化。通过端值表示的数值范围包括该范围内的所有数字(如，1到5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)以及该范围内的任何范围。

[0023] 在一个方面，提供了一种组合物，该组合物包含光致抗蚀剂、分散在光致抗蚀剂中的光引发剂体系和也分散在光致抗蚀剂中的聚合物系留的纳米颗粒。光致抗蚀剂可以是正性或负性光致抗蚀剂。正性光致抗蚀剂是其中光致抗蚀剂的暴露于光的部分变得可溶解在光致抗蚀剂显影剂中的一类光致抗蚀剂。负性光致抗蚀剂是其中光致抗蚀剂的暴露于光的部分变得不溶解在光致抗蚀剂显影剂中、而未曝光部分被光致抗蚀剂显影剂溶解的一类光致抗蚀剂。对于使用光刻法的微细加工而言，通常使用负性光致抗蚀剂。

[0024] 提供的光致抗蚀剂包括可固化和不可固化物质。可固化物质包括(例如)加成可聚合单体、低聚物和加成可交联聚合物(如可自由基聚合或可交联的烯键式不饱和类物质，包括例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、和某些乙烯基化合物例如苯乙烯)，以及可阳离子聚合的

单体、低聚物和可阳离子交联聚合物(最常被酸引发的物质且包括例如环氧树脂、乙烯醚、氰酸盐酯等),以及它们的混合物。

[0025] 合适的烯键式不饱和物质在例如美国专利No.5,545,676(Palazzotto等人)中有所描述,并且包括:单丙烯酸酯、二丙烯酸酯、多丙烯酸酯、单甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯和多甲基丙烯酸酯(例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸烯丙酯、二丙烯酸甘油酯、三丙烯酸甘油酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸1,3-丙二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三甲基丙烯酸1,2,4-丁三醇酯、二丙烯酸1,4-环己二醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、六丙烯酸山梨醇酯、双[1-(2-丙烯酰氧基)]-对-乙氧基苯基二甲基甲烷、双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-对-丙氧基苯基二甲基甲烷、三羟乙基-异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯、分子量约200-500的聚乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯化的单体的可共聚混合物(例如美国专利No.4,652,274(Boettcher等人)中的那些)和丙烯酸酯化的低聚物(例如美国专利No.4,642,126(Zador等人)中的那些);不饱和酰胺(例如亚甲基双丙烯酰胺、亚甲基双甲基丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双丙烯酰胺、二亚乙基三胺三丙烯酰胺和甲基丙烯酸 β -甲基丙烯酰氨基乙酯);乙烯基化合物(例如苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、丁二酸二乙烯酯、己二酸二乙烯酯、邻苯二甲酸二乙酯);等等,以及它们的混合物。合适的反应性聚合物包括具有(甲基)丙烯酸酯侧基的聚合物,例如,每个聚合物链具有1至约50个(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物。这些聚合物的例子包括芳香酸(甲基)丙烯酸半酯树脂,例如得自沙多玛(Sartomer)公司的SARBOX树脂(例如SARBOX400、401、402、404和405)。可通过自由基化学固化的其他可用的反应性聚合物包括具有烃基主链和其上连接有可自由基聚合的官能团的胺侧基的那些聚合物,例如美国专利No.5,235,015(Alì等人)中描述的那些。根据需要,可以使用两种或更多种单体、低聚物和/或反应性聚合物的混合物。优选的烯键式不饱和物质包括丙烯酸酯、芳族酸甲基丙烯酸半酯树脂,以及具有烃基主链和其上连接有可自由基聚合的官能团的胺侧基的聚合物。

[0026] 合适的阳离子反应性物质在例如美国专利No.5,998,495和No.6,025,406(均授予Oxman等人)中有所描述,并且包括环氧树脂。这种材料统称为环氧化物,包括单体型环氧化物和聚合型环氧化物并且可以是脂族、脂环族、芳族或杂环的。这些材料一般来说每个分子平均具有至少1个可聚合的环氧基团(优选至少约1.5个,并且更优选至少约2个)。聚合的环氧化物包括具有环氧端基的线型聚合物(例如,聚氧化烯乙二醇的二缩水甘油醚)、具有骨架环氧乙烷单元的聚合物(例如,聚丁二烯聚环氧化物),以及具有环氧侧基的聚合物(例如,缩水甘油基甲基丙烯酸酯聚合物或共聚物)。环氧化物可以是纯化合物,或可以是每个分子含有一个、两个或更多个环氧基团的化合物的混合物。这些含有环氧基的材料在其主链和取代基的性质方面可以有很大的不同。例如,主链可以是任何类型,而其上的取代基可以是在室温下基本上不干扰阳离子固化的任何基团。示例性的容许的取代基包括卤素、酯基、醚、磺酸根基团、硅氧烷基团、硝基、磷酸根基团等。含有环氧基的材料的分子量可以从约58变化至约100,000或更大。

[0027] 可用的其他含有环氧基的材料包括下式的缩水甘油醚单体:



[0028]



[0029] 其中, R' 为烷基或芳基, n 为 1 至 8 的整数。例子是通过将多元酚与过量的诸如环氧氯丙烷之类的氯醇反应而获得多元酚的缩水甘油醚(例如, 2,2-双-(2,3-环氧丙氧酚)-丙烷的二缩水甘油醚)。此类环氧化物的其他例子在美国专利 No. 3,018,262 (Shroeder) 和 Handbook of Epoxy Resins, Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967) (《环氧树脂手册》, Lee 和 Neville, 麦格劳-希尔图书公司, 纽约, 1967 年) 中有所描述。

[0030] 可以使用多种市售的环氧单体或树脂。易得的环氧化物包括(但不限于)氧化十八烯、环氧氯丙烷、氧化苯乙烯、氧化乙烯基环己烯、缩水甘油、甲基丙烯酸缩水甘油酯、双酚 A 的二缩水甘油醚(例如可得自位于俄亥俄州哥伦布市的翰森特种化学品有限公司(Hexion Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH)的“EPON815C”、“EPON813”、“EPON828”、“EPON1004F”和“EPON1001F”)和双酚 F 的二缩水甘油醚(例如可得自瑞士巴塞尔市汽巴特种化学品股份公司(Ciba Specialty Chemicals Holding Company, Basel, Switzerland)的“ARALDITE GY281”和可得自翰森特种化学品有限公司(Hexion Specialty Chemicals, Inc.)的“EPON862”)。其他芳族环氧树脂包括可得自位于马萨诸塞州牛顿市的微楷化学公司(MicroChem Corp., Newton, MA)的 SU-8 树脂。

[0031] 其他示例性的环氧单体包括二氧化乙烯基环己烯(可得自位于宾西法尼亚州西切斯特的 SPI 供应商(SPI Supplies, West Chester, PA))、4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物(可得自位于威斯康星州密尔沃基市的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI))、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烯羧酸酯(例如可得自位于威斯康星州米德兰市的陶氏化学公司(Dow Chemical Co., Midland, MI)的“CYRACURE UVR-6110”)、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基-环己烷羧酸酯、2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷-间二噁烷、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯(例如可得自陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)的“CYRACURE UVR-6128”)、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯和二氧化二戊烯。

[0032] 其他示例性的环氧树脂包括环氧化的聚丁二烯(例如可得自位于宾西法尼亚州埃克斯顿的沙多玛有限公司(Sartomer Co., Inc., Exton, PA)的“POLY BD605E”)、环氧硅烷(例如可得自位于威斯康星州密尔沃基市的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)的 3,4-环氧环己基乙基三甲氧基硅烷和 3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷)、阻燃的环氧单体(例如可得自位于密歇根州米德兰市的陶氏化学公司(Dow Chemical Co., Midland, MI)的“DER-542”, 是一种溴化双酚型环氧单体)、1,4-丁二醇二缩水甘油醚(例如可得自汽巴特种化学品公司(Ciba Specialty Chemicals)的“ARALDITE RD-2”)、氢化的双酚 A-环氧氯丙烷类环氧单体(例如可得自翰森特种化学品有限公司(Hexion Specialty Chemicals, Inc.)的“EPONEX1510”)、酚醛树脂(phenol-formaldehyde novolak)的聚缩水甘油醚(例如可得自陶氏化学公司(Dow Chemical Co.)的“DEN-431”和“DEN-438”)、环氧化的植物油(例如可得自位于宾西法尼亚州费城的阿托菲纳化学品公司(Atofina Chemicals(Philadelphia, PA))的商品名为“VIKOLX”和“VIKOFLEX”的环氧化的亚麻籽油和大豆油)。

[0033] 其他合适的环氧树脂包括可从位于俄亥俄州哥伦布市的翰森特种化学品有限公司(Hexion Specialty Chemicals, Inc. (Columbus, OH))以“HELOXY”商购获得的烷基缩水甘油醚。示例性的单体包括“HELOXY MODIFIER7”(C₈-C₁₀烷基缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER8”(C₁₂-C₁₄烷基缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER61”(丁基缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER62”(甲苯基缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER65”(对叔丁基苯基缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER67”(1,4-丁二醇的二缩水甘油醚)、“HELOXY68”(新戊二醇的二缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER107”(环己烷二甲醇的二缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER44”(三羟甲基乙烷三缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER48”(三羟甲基丙烷三缩水甘油醚)、“HELOXY MODIFIER84”(脂肪族多元醇的聚缩水甘油醚)以及“HELOXY MODIFIER32”(聚乙二醇二环氧化物)。

[0034] 其他可用的环氧树脂包括缩水甘油的丙烯酸酯(例如缩水甘油基丙烯酸酯和缩水甘油基甲基丙烯酸酯)与一种或多种可共聚的乙烯基化合物的共聚物。这种共聚物的例子是1:1苯乙烯-缩水甘油基甲基丙烯酸酯和1:1甲基丙烯酸甲酯-缩水甘油基丙烯酸酯。其他可用的环氧树脂是众所周知的并且包含诸如环氧氯丙烷、烯化氧(例如环氧丙烷)、氧化苯乙烯、链烯基氧化物(例如丁二烯氧化物)和缩水甘油基酯(例如缩水甘油酸乙酯)。

[0035] 可用的环氧官能化聚合物包括环氧官能化的硅氧烷,例如美国专利No. 4,279,717(Eckberg等人)中所述的那些,其可从通用电气公司(General Electric Company)商购获得。这些硅氧烷是聚二甲基硅氧烷,其中1-20摩尔%的硅原子已被环氧烷基(例如环氧环己基乙基,如美国专利No. 5,753,346(Leir等人)中所述)所取代。

[0036] 也可以利用多种含有环氧基的材料的共混物。这种共混物可以包含两种或更多种重均分子量分布的含环氧基的化合物(例如低分子量(低于200)、中等分子量(约200至1000)和高分子量(约1000以上))。作为另外一种选择或除此之外,环氧树脂可以含有具有不同化学性质(例如脂族和芳族的)或官能(例如极性和非极性)的含环氧基的材料的共混物。如果需要,可额外地掺入其他阳离子反应性聚合物(例如乙烯基醚等)。环氧树脂还包括芳族缩水甘油基环氧树脂(例如,得自翰森特种化学品有限公司(Hexion Specialty Chemicals, Inc.))的EPON树脂和得自位于马萨诸塞州牛顿市的微楷化学公司(MicroChem Corp., Newton, MA)的SU-8树脂)以及它们的混合物。

[0037] 适用的阳离子反应性物质还包括乙烯基醚单体、低聚物和反应性聚合物(例如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚(RAPI-CURE DVE-3,可得自位于新泽西州韦恩市的国际特品公司(International Specialty Products))、三羟甲基丙烷三乙烯基醚和得自位于北卡罗来纳州格林斯博罗市的莫弗莱有限公司(Morflex, Inc., Greensboro, NC)的VECTOMER二乙烯基醚树脂(例如VECTOMER1312、VECTOMER4010、VECTOMER4051和VECTOMER4060及其可得自其他制备商的等同物))以及它们的混合物。还可以利用一种或多种乙烯基醚树脂和/或一种或多种环氧树脂(以任意比例)的共混物。多羟基官能化材料(例如美国专利No. 5,856,373(Kaisaki等人)中所描述的材料)也可以与环氧和/或乙烯基醚官能化材料组合使用。

[0038] 不可固化物质包括(例如)其溶解度在酸诱导或自由基诱导的反应时增大的反应性聚合物。这种反应性聚合物包括例如携带酯基团的水不溶性聚合物,该酯基团可以由光生酸转化为水溶性酸基团(例如聚(4-叔-丁氧基羰基氧苯乙烯))。不可固化物质还包括

R.D.Allen等人在“High Performance Acrylic Polymers for Chemically Amplified Photoresist Applications,”J.Vac.Sci.Technol.B,9,3357(1991)(“用于化学放大的光致抗蚀剂应用的高性能丙烯酸类聚合物”,《真空科学与技术杂志,B辑》,第9卷,第3357页,1991年)中描述的化学放大的光致抗蚀剂。化学放大的光致抗蚀剂的概念现在广泛地用于微型芯片的制造,尤其具有亚0.5微米(或者甚至亚0.2微米)的特征。在这种光致抗蚀剂体系中,可以通过照射产生催化物质(通常为氢离子),该催化物质诱导级联化学反应。当氢离子引发产生更多氢离子或其他酸性物质的反应时,发生这种级联化学反应,由此放大了反应速度。典型的酸催化的化学放大光致抗蚀剂体系的例子包括脱保护(例如,如美国专利No.4,491,628(Ito等人)中所述的叔丁氧基羰基氧代苯乙烯抗蚀剂;四氢吡喃(THP)甲基丙烯酸酯基的物质;THP-酚物质,诸如美国专利No.3,779,778(Smith等人)中所述的那些;叔丁基甲基丙烯酸酯基的物质,诸如由R.D.Allen等人在Proc.SPIE2438,474(1995)(SPIE会议录,第2438卷,第474页,1995年)中所述的那些,等等);解聚作用(例如,聚苯二醛基的物质);以及重排作用(例如,基于频哪醇重排作用的物质)。

[0039] 如果需要,可在光致抗蚀剂组合物中使用不同类型反应性物质的混合物。例如,自由基反应性物质和阳离子反应性物质的混合物也是可用的。

[0040] 提供的组合物还包含分散在光致抗蚀剂中的光引发剂体系。所述光引发剂体系可以是多光子光引发剂体系,因为使用此类体系可使聚合反应能够被限制或限于聚焦光束的焦点区域。这种体系通常是二组分体系或三组分体系,该体系包含至少一种多光子光敏剂、至少一种光引发剂(或电子受体)和任选地至少一种电子供体。这种多组分体系可以提供增强的敏感性,使得光反应能在短的时间周期内实现并从而减少由于样本和/或曝光系统的一个或多个部件的移动而出问题的可能性。

[0041] 通常,多光子光引发剂体系包含光化学有效量的以下物质:(a)至少一种多光子光敏剂,所述多光子光敏剂能够同时吸收至少两个光子,且任选地但优选具有大于荧光素的双光子吸收横截面的双光子吸收横截面;(b)任选地,至少一种电子供体化合物,所述电子供体化合物不同于多光子光敏剂且能够贡献电子给光敏剂的电子激发态;并且(c)任选地,至少一种光引发剂,所述光引发剂能够通过从该光敏剂的电子激发态接受电子而被光敏化,从而导致形成至少一个自由基和/或酸。

[0042] 作为另外一种选择,多光子光引发剂体系可以是一组分体系,该体系包含至少一种光引发剂。可用作一组分多光子光引发剂体系的光引发剂包括酰基膦氧化物(例如,汽巴公司(Ciba)以商品名IRGACURE819销售的那些,以及巴斯夫公司(BASF Corporation)以商品名LUCIRIN TPO-L销售的2,4,6-三甲基苯甲酰乙氧苯基膦氧化物)和具有共价连接的铈盐部分的二苯乙烯衍生物(例如,W.Zhou等人在Science296,1106(2002)(《科学》,第296卷,第1106页,2002年)中描述的那些)。也可以使用诸如联苯酰缩酮之类的其他常规紫外线(UV)光引发剂,尽管它们的多光子光引发敏感性将通常相对较低。

[0043] 可用于二组分或三组分多光子光引发剂体系中的多光子光敏剂、电子供体和光引发剂(或电子受体)在下面进行描述。

[0044] 适用于光反应性组合物的多光子光引发剂体系中的多光子光敏剂是在曝露至足够的光时能够同时吸收至少两个光子的那些。优选地,所述光敏剂具有大于荧光素的双光子吸收横截面的双光子吸收横截面(即,大于3',6'-二羟基螺[异苯并呋喃-1(3H),9'-[9H]

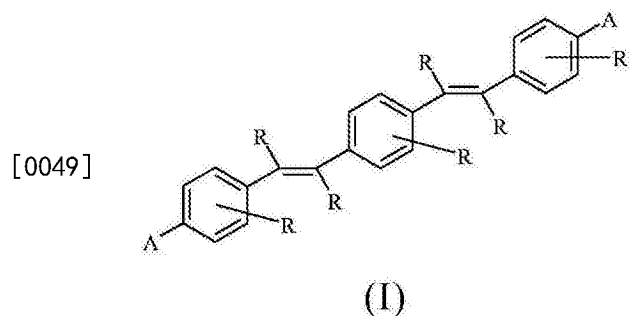
氧杂蒽]3-酮的双光子吸收横截面)。一般来讲,横截面可以为大于约 $50 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \text{秒/光子}$,如由C.Xu和W.W.Webb在J.Opt.Soc.Am.B,13,481(1996)(《美国光学学会会志B》,第13卷,第481页,1996年)(其由Marder和Perry等人在PCT专利公布No.W098/21521中引用)中所述的方法测得。

[0045] 通常,光敏剂的双光子吸收横截面为大于约荧光素的双光子吸收横截面的1.5倍(或者按上述方法测量,大于约 $75 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \text{秒/光子}$);甚至更优选地,为大于约荧光素的双光子吸收横截面的两倍(或者大于约 $100 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \text{秒/光子}$);最优选地,为大于约荧光素的双光子吸收横截面的三倍(或者,作为另一种选择,大于约 $150 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \text{秒/光子}$);并且最佳地,为大于约荧光素的双光子吸收横截面的四倍(或者,作为另一种选择,大于约 $200 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \text{秒/光子}$)。

[0046] 通常,光敏剂可溶解在或可高度分散在反应性物质(如果反应性物质是液体)中,或者与反应性物质及包含在组合物中的任何粘结剂(如下所述)相容。最优选地,利用美国专利No.3,729,313(Smith)中描述的测试工序,光敏剂还能够与光敏剂的单光子吸收光谱(单光子吸收状态)重叠的波长范围内的连续照射下,使2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪光敏化。还可在某种程度上根据对架藏稳定性的考量来选择光敏剂。因此,可以在某种程度上根据所利用的具体反应性物质(以及根据电子供体化合物和/或光引发剂的选择)选择具体的光敏剂。

[0047] 典型的多光子光敏剂包括显示大的多光子吸收横截面的那些,诸如RHODAMINE B(即,N-[9-(2-羧基苯基)-6-(二乙氨基)-3H-氧杂蒽-3-基亚基]-N-乙基乙铵氯化物或六氟锑酸盐)和例如由Marder和Perry等人在PCT专利公布No.W098/21521和No.W099/53242中所述的四类光敏剂。这四类可以如下所述:(a)其中两个供体连接到共轭 $\pi(\text{pi})$ -电子桥的分子;(b)其中两个供体连接到共轭 $\pi(\text{pi})$ -电子桥的分子,该电子桥由一个或多个受电子基团取代;(c)其中两个受体连接到共轭 $\pi(\text{pi})$ -电子桥的分子;以及(d)其中两个受体连接到共轭 $\pi(\text{pi})$ -电子桥的分子,该电子桥由一个或多个供电子基团取代(其中“桥”意指连接两个或更多个化学基团的分子片段,“供体”意指可键合至共轭 $\pi(\text{pi})$ -电子桥的具有低电离势的原子或原子团,而“受体”意指可键合至共轭 $\pi(\text{pi})$ -电子桥的具有高电子亲和力的原子或原子团)。上述四类光敏剂可通过将醛与叶立德在标准维蒂希(Wittig)条件下反应或通过利用麦克莫里(McMurray)反应来制备,如在国际专利公布No.W098/21521中详细所述。

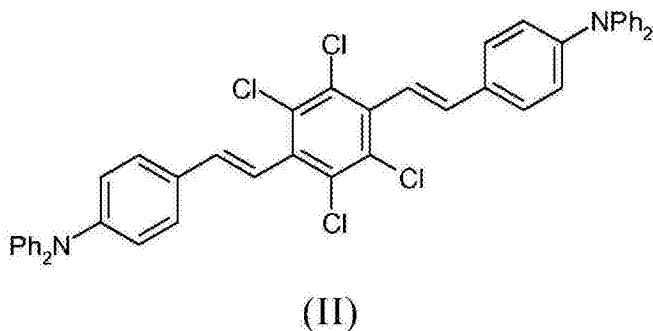
[0048] 多光子光引发剂可以包括至少一种二苯乙烯基苯染料。作为能够同时双光子吸收和高阶吸收的化合物,二苯乙烯基苯染料在(例如)美国专利No.6,267,913(Marder等人)中有所描述。二苯乙烯基苯染料可以具有以下通式结构(I)。

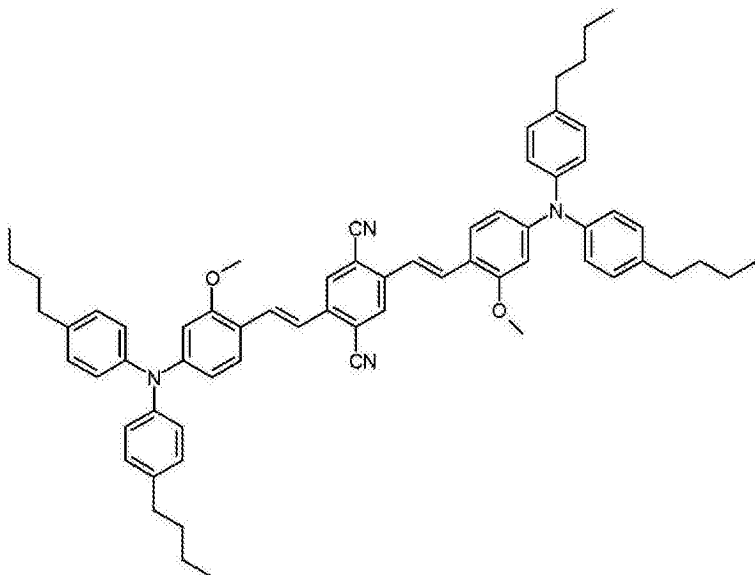


[0050] 每个R可以独立地为烷基、支链烷基、芳族基团和取代的芳族基团。在一些实施例

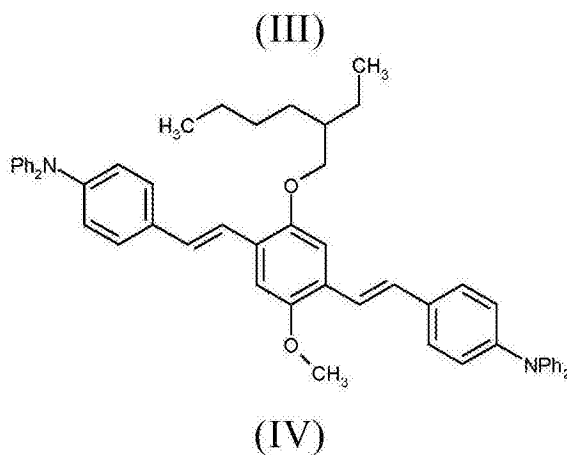
中,R基团可以包括烷基基团,例如甲基、乙基、丙基、丁基、吗啉代、苯二酰亚氨基和芳香族基团,如苯基。所述苯基基团可以在环上具有额外的取代,如(例如)在环位置中的一个或多个上的甲基基团、甲氧基基团、卤素,如氟、三氟甲烷或氰基基团。在一些实施例中,R可以包括H、氯、溴、氟、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基或氰基。A独立地为H、Cl、Br、NR₃R₄、OR₅、烷基、烯基、芳基和O(C=O)R₆,其中R₃至R₆独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟基丁基、吗啉代(morpholino)、苯二酰亚氨基或苯基,并且其中苯基(如果存在)在每个环位置上独立地被H、甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、氟、三氟甲烷或氰基取代。在一些实施例中,所述二苯乙烯基苯染料可以具有以下结构((II-IV))。使用二苯乙烯基苯染料作为光敏剂以用于提高图像分辨率的方法已在例如2011年4月22日提交的申请人共同待审的专利申请U.S.S.N.61/478,180中进行了公开。

[0051]

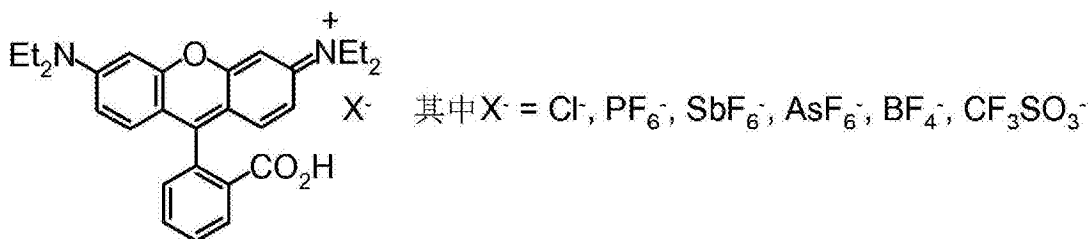




[0052]



[0053] 其他化合物用结构(V)描绘。



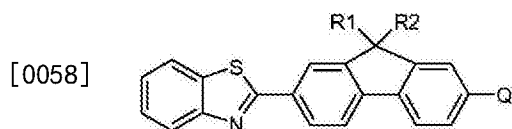
[0054]

(V)

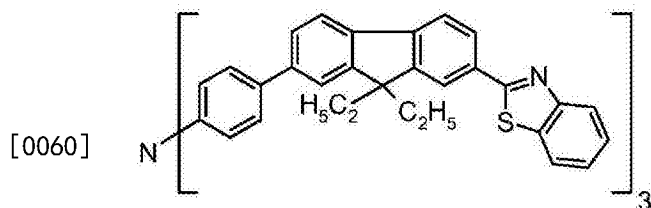
[0055] 其他可用的多光子光敏剂化合物在例如美国专利No.6,100,405、No.5,859,251、No.5,770,737和美国专利申请公布No.2008/0139683(均授予Reinhardt等人)中被描述为具有大的多光子吸收横截面,但这些横截面是通过本文所述方法以外的方法确定的。在一些实施例中,所述光敏剂包含至少一个发色团,所述发色团具有下式:

[0056] $(T-Q)_n-N-Ph_m$

[0057] Q可以是单键或1,4-亚苯基,n可以是1至3,并且m的值为(3-n)。(T-Q)具有下式



[0059] R_1 和 R_2 可以是具有1至20个碳原子的烷基,前提条件是当Q为单键时, n 的值为2或3。在一个实施例中,所提供的光敏剂可以具有以下结构(结构(VI))。



(VI)

[0061] 可用于光反应性组合物的多光子光引发剂体系中的电子供体化合物是能够给光敏剂的电子激发态贡献电子的那些化合物(除光敏剂本身之外)。这种化合物可任选地用于增加光引发剂体系的多光子光敏性,由此减少实现光反应性组合物的光化反应所需要的曝光。电子供体化合物优选地具有大于零且小于或等于对苯二酚二甲醚氧化电势的氧化电势。优选地,相对于标准饱和甘汞电极(“S.C.E.”),氧化电势为在约0.3至1伏之间。

[0062] 电子供体化合物还优选可溶于反应性物质,且在某种程度上根据对架藏稳定性的考量来选择(如上所述)。适用的供体通常能在曝露于所需波长的光时增加光反应性组合物的固化速度或图像密度。

[0063] 当用阳离子反应性物质进行操作时,本领域的技术人员将认识到电子供体化合物如果具有明显的碱性,则可能会不利地影响阳离子反应(参见例如美国专利No.6,025,406(Oxman等人)中的论述)。

[0064] 通常,可通过比较三种组分的氧化电势和还原电势(如例如美国专利No.4,859,572(Farid等人)中所述)来选择适用于具体光敏剂和光引发剂的电子供体化合物。这些电势可以通过实验测量(例如,通过R.J.Cox,Photographic Sensitivity,Chapter15,Academic Press(1973)(R.J.Cox,“照相感光度”,第15章,学术出版社,1973年)所述的方法)或可以得自参考文献,诸如N.L.Weinburg编辑的Technique of Electroorganic Synthesis Part II Techniques of Chemistry,Vol.V(1975)(“电有机合成技术第II部分:化学技术”,第V卷,1975年)和C.K.Mann和K.K.Barnes的Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems(1970)(“无水系统中的电化学反应”,1970年)。电势反映了相对的能量关系且可用于指导电子供体化合物的选择。

[0065] 如果光引发剂的还原电势比单光子光敏剂的还原电势的负性更小(或正性更大),则单光子光敏剂的更高能量轨道上的电子易于从单光子光敏剂转移至光引发剂的最低未占分子轨道(LUMO),这是因为它代表了放热过程。即使该过程相反地是轻微吸热的(即,即使单光子光敏剂的还原电势比光引发剂的还原电势的负性高多至0.1伏),环境热活化也可以容易地克服这种小障碍。

[0066] 以类似的方式,如果电子供体化合物的氧化电势比单光子光敏剂的氧化电势的正性更小(或负性更大),则从电子供体化合物的HOMO移动至单光子光敏剂的轨道空位的电子从较高电势移向较低电势,这同样代表了放热过程。即使该过程是轻微吸热的(即,即使单

光子光敏剂的氧化电势比电子供体化合物的氧化电势的正性高多至0.1伏),环境热活化也可以容易地克服这种小障碍。

[0067] 其中单光子光敏剂的还原电势比光引发剂的还原电势的负性高多至0.1伏、或单光子光敏剂的氧化电势比电子供体化合物的氧化电势的正性高多至0.1伏的轻微吸热反应在各种情况下发生,而不考虑光引发剂或电子供体化合物是否首先与处于其激发态的单光子光敏剂反应。当光引发剂或电子供体化合物与处于其激发态的单光子光敏剂反应时,优选地所述反应是放热的或仅轻微吸热的。当光引发剂或电子供体化合物与单光子光敏剂离子基反应时,放热反应仍是优选的,但仍可以预期更吸热的反应在多种情况下发生。因此,单光子光敏剂的还原电势可以比第二反应(second-to-react)光引发剂的还原电势的负性高多至0.2伏(或以上),或者单光子光敏剂的氧化电势比第二反应电子供体化合物的氧化电势的正性高多至0.2伏(或以上)。

[0068] 合适的电子供体化合物包括例如D.F.Eaton在由B.Voman等人编辑的Advances in Photochemistry,13,pp.427-488,John Wiley and Sons,New York(1986)(《光化学进展》,第13卷,第427-488页,纽约约翰·威利父子出版社,1986年)中所述的那些,以及美国专利No.6,025,406(Oxman等人)和美国专利No.5,545,676(Palazzotto等人)中所述的那些。上述电子供体化合物包括胺(包括三乙醇胺、胍、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、三苯胺(和其三苯基膦和三苯基胍类似物)、氨基醛和氨基硅烷)、酰胺(包括磷酰胺)、醚(包括硫醚)、尿素(包括硫脲)、亚磺酸和它们的盐、亚铁氰化物盐、抗坏血酸及其盐、二硫代氨基甲酸及其盐、黄原酸盐、乙二胺四乙酸盐、(烷基)_p(芳基)_q硼酸盐(p+q=4)(优选四烷基铵盐)、各种有机金属化合物诸如SnR₄化合物(其中每个R独立地选自烷基、芳烷基(特别是苄基)、芳基和烷芳基)(例如,诸如n-C₃H₇Sn(CH₃)₃、(烯丙基)Sn(CH₃)₃和(苄基)Sn(n-C₃H₇)₃的化合物)、二茂铁等等,以及它们的混合物。电子供体化合物可以是未取代的或可以用一种或多种非干扰取代基取代。典型的电子供体化合物含有电子供体原子(例如氮、氧、磷或硫原子)和键合到该电子供体原子α位上的碳原子或硅原子上的可夺取的氢原子。

[0069] 典型的胺电子供体化合物包括:烷基-、芳基-、烷芳基-和芳烷基胺(例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、三乙醇胺、戊胺、己胺、2,4-二甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、邻间和对甲苯胺、苄胺、氨基吡啶、N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、N,N'-二苄基乙二胺、N,N'-二乙基-1,3-丙二胺、N,N'-二乙基-2-丁烯-1,4-二胺、N,N'-二甲基-1,6-己二胺、哌嗪、4,4'-三亚甲基二哌啶、4,4'-亚乙基二哌啶、对-N,N-二甲基-氨基苯乙醇和对-N-二甲氨基苄腈);氨基醛(例如,对-N,N-二甲氨基苯甲醛、对-N,N-二乙氨基苯甲醛、9-久洛尼定甲醛和4-吗啉苯甲醛);以及氨基硅烷(例如,三甲基甲硅烷基吗啉、三甲基甲硅烷基哌啶、双(二甲氨基)二苄基硅烷、三(二甲氨基)甲基硅烷、N,N-二乙氨基三甲基硅烷、三(二甲氨基)苯基硅烷、三(甲基甲硅烷基)胺、三(二甲基甲硅烷基)胺、双(二甲基甲硅烷基)胺、N,N-双(二甲基甲硅烷基)苯胺、N-苄基-N-二甲基甲硅烷基苯胺和N,N-二甲基-N-二甲基甲硅烷胺);以及它们的混合物。叔芳族烷基胺,已发现尤其是那些在芳环上具有至少一个吸电子的基团的烷基胺可提供特别良好的架藏稳定性。利用室温时为固体的胺也已获得了良好的架藏稳定性。利用含有一个或多个久洛尼定部分的胺已获得了良好的光敏性。

[0070] 典型的酰胺电子供体化合物包括:N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N-甲基-N-苄基乙酰胺、六甲基磷酰胺、六乙基磷酰胺、六丙基磷酰胺、三吗啉氧化膦、三哌啶氧

化磷以及它们的混合物。

[0071] 典型的烷基芳基硼酸盐包括：

[0072] $\text{Ar}_3\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)^-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)^-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)^-\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)^-\text{Li}^+$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)^-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4^+$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)^-\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3^+$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)^-\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3^+$ 、

[0073] $\text{Ar}_3\text{B}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3^+$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)^-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4^+$ 、

[0074] $\text{Ar}_3\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)^-\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4^+$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)^-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $(\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)^-$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)^-\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)^-\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}^+$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3^-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $\text{Ar}_2\text{B}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2^-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)^-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $\text{Ar}_4\text{B}^-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $\text{ArB}(\text{CH}_3)_3^-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{B}^-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 和 $\text{Ar}_3\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)^-\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ (其中Ar为苯基、萘基、取代的(优选氟取代的)苯基、取代的萘基以及具有更大数量的稠合芳环的类似基团),以及四甲基铵正丁基三苯基硼酸盐和四丁基铵正己基-三(3-氟代苯基)硼酸盐(以商品名CGI437和CGI746得自位于纽约州塔里敦的汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corporation, Tarrytown, NY)),以及它们的混合物。

[0075] 适用的醚电子供体化合物包括4,4'-二甲氧基联苯、1,2,4-三甲氧基苯、1,2,4,5-四甲氧基苯等等,以及它们的混合物。适用的脒电子供体化合物包括:N,N'-二甲基脒、N,N'-二乙基脒、N,N'-二苯脒、四甲基硫脒、四乙基硫脒、四-正丁基硫脒、N,N-二正丁基硫脒、N,N'-二正丁基硫脒、N,N-二苯基硫脒、N,N'-二苯基-N,N'-二乙基硫脒,以及它们的混合物。

[0076] 用于自由基诱导的反应的典型电子供体化合物包括:含有一个或多个久洛尼定部分的胺、烷基芳基硼酸盐和芳族亚磺酸的盐。然而,如果需要,对于这样的反应,也可以省略电子供体化合物(例如,用以改善光反应性组合物的架藏稳定性或调节分辨率、对比度和互易性)。用于酸诱导的反应的优选电子供体化合物包括:4-二甲氨基苯甲酸、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、3-二甲氨基苯甲酸、4-二甲氨基安息香、4-二甲氨基苯甲醛、4-二甲氨基苯甲腈、4-二甲氨基苯乙醇和1,2,4-三甲氧基苯。

[0077] 适用于光反应性组合物的反应性物质的光引发剂(即,电子受体化合物)是能够通过从多光子光敏剂的电子激发态接收一个电子而被光敏化,导致形成至少一个自由基和/或酸的那些。此类光引发剂包括碘鎓盐(例如二芳基碘鎓盐)、铈盐(例如三芳基铈盐,其可选地被烷基或烷氧基取代,并且可选地含有桥接相邻芳基部分的2,2'-氧基团)等等,以及它们的混合物。

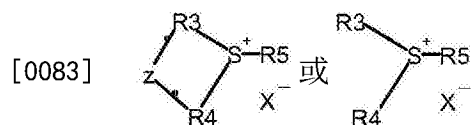
[0078] 光引发剂通常可溶解于反应性物质,并且还通常具有架藏稳定性(即,当在存在光敏剂和电子供体化合物的情况下溶解于反应性物质中时,不会自发促进反应性物质反应)。因此,可在某种程度上根据选择的具体反应性物质、光敏剂和电子供体化合物来选择具体光引发剂,如上所述。如果反应性物质能够经历酸引发的化学反应,则光引发剂为鎓盐(例如,碘鎓盐或铈盐)。

[0079] 合适的碘鎓盐包括在美国专利No.5,545,676(Palazzotto等人)中所述的那些。合适的碘鎓盐还在美国专利No.3,729,313、No.3,741,769、No.3,808,006、No.4,250,053和No.4,394,403(均授予Smith)中有所描述。碘鎓盐可以是简单的盐(例如,含有一个阴离子,例如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 或 $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$),或金属络合物盐(例如,含有 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、四(全氟苯基)硼酸盐、 SbF_5OH^- 或 AsF_6^-)。如果需要,可使用碘鎓盐的混合物。

[0080] 可用的芳族碘鎔络合盐光引发剂的例子包括:二苯基碘鎔四氟硼酸盐、二(4-甲基苯基)碘鎔四氟硼酸盐、苯基-4-甲基苯基碘鎔四氟硼酸盐、二(4-庚基苯基)碘鎔四氟硼酸盐、二(3-硝基苯基)碘鎔六氟磷酸盐、二(4-氯苯基)碘鎔六氟磷酸盐、二(萘基)碘鎔四氟硼酸盐、二(4-三氟甲基苯基)碘鎔四氟硼酸盐、二苯基碘鎔六氟磷酸盐、二(4-甲基苯基)碘鎔六氟磷酸盐、二苯基碘鎔六氟砷酸盐、二(4-苯氧基苯基)碘鎔四氟硼酸盐、苯基-2-噻吩基碘鎔六氟磷酸盐、3,5-二甲基吡唑基-4-苯基碘鎔六氟磷酸盐、二苯基碘鎔六氟铋酸盐、2,2'-二苯基碘鎔四氟硼酸盐、二(2,4-二氯苯基)碘鎔六氟磷酸盐、二(4-溴苯基)碘鎔六氟磷酸盐、二(4-甲氧基苯基)碘鎔六氟磷酸盐、二(3-羧基苯基)碘鎔六氟磷酸盐、二(3-甲氧羰基苯基)碘鎔六氟磷酸盐、二(3-甲氧基磺酰基苯基)碘鎔六氟磷酸盐、二(4-乙酰胺基苯基)碘鎔六氟磷酸盐、二(2-苯并噻吩基)碘鎔六氟磷酸盐以及二苯基碘鎔六氟铋酸盐,以及它们的混合物。芳族碘鎔络合物盐可通过相应的芳族碘鎔简单盐(诸如,例如二苯基碘鎔硫酸氢盐)的复分解,根据Beringer等人在J. Am. Chem. Soc. 81, 342 (1959) (《美国化学学会志》,第81卷,第342页,1959年)中的教导内容进行制备。

[0081] 合适的碘鎔盐包括二苯基碘鎔盐(诸如二苯基碘鎔氯化物、二苯基碘鎔六氟磷酸盐和二苯基碘鎔四氟硼酸盐)、二芳基碘鎔六氟铋酸盐(例如,得自沙多玛公司(Sartomer)的SARCAT SR1012)以及它们的混合物。

[0082] 可用的铈盐包括美国专利No. 4,250,053 (Smith)中所描述的那些,其可用下式表示:



[0084] 其中R₃、R₄和R₅为各自独立地选自具有约4至约20个碳原子的芳族基团(例如,经取代或未经取代的苯基、萘基、噻吩基和呋喃基,其中取代可以用诸如烷氧基、烷硫基、芳硫基、卤素等之类的基团进行)以及具有1至约20个碳原子的烷基。如此处所用,术语“烷基”包括经取代的烷基(例如,用诸如卤素、羟基、烷氧基或芳基之类的基团取代)。R₃、R₄和R₅中的至少一个为芳族的,且优选的是,每个均独立地为芳族的。Z为选自共价键、氧、硫、-S(=O)-、-C(=O)-、-(O=S(=O))-和-N(R'')-。其中R''为芳基(约6至约20个碳,例如苯基)、酰基(约2至约20个碳,例如乙酰基、苯甲酰基)、碳-碳键或-(R₆)-C(-R₇)-,其中R₆和R₇为独立地选自氢、具有1至约4个碳原子的烷基以及具有约2至约4个碳原子的烯基。

[0085] 对于铈盐(以及对于任何其他类型的光引发剂),适用的阴离子X⁻包括多种阴离子类型,例如酰亚胺、甲基化物、硼为中心、磷为中心、铋为中心、砷为中心以及铝为中心的阴离子。适用的酰亚胺和甲基化物阴离子的示例性但并非限制性的例子包括:(C₂F₅SO₂)₂N⁻、(C₄F₉SO₂)₂N⁻、(C₈F₁₇SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(C₄F₉SO₂)₃C⁻、(CF₃SO₂)₂(C₄F₉SO₂)C⁻、(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)N⁻、((CF₃)₂NC₂F₄SO₂)₂N⁻、(CF₃)₂NC₂F₄SO₂C⁻(SO₂CF₃)₂、(3,5-双(CF₃)C₆H₃)SO₂N-SO₂CF₃、C₆H₅SO₂C⁻(SO₂CF₃)₂、C₆H₅SO₂N-SO₂CF₃等等。该类型的典型阴离子包括由式(R_fSO₂)₃C⁻表示的那些,其中R_f为具有1至约4个碳原子的全氟烷基。

[0086] 适用的以硼为中心的阴离子的示例性但非限制性的例子包括:F₄B⁻、(3,5-双(CF₃)C₆H₃)₄B⁻、(C₆F₅)₄B⁻、(p-CF₃C₆H₄)₄B⁻、(m-CF₃C₆H₄)₄B⁻、(p-FC₆H₄)₄B⁻、(C₆F₅)₃(CH₃)B⁻、(C₆F₅)₃(n-C₄H₉)B⁻、(p-CH₃C₆H₄)₃(C₆F₅)B⁻、(C₆F₅)₃FB⁻、(C₆H₅)₃(C₆F₅)B⁻、(CH₃)₂(p-CF₃C₆H₄)₂B⁻、(C₆F₅)₃(n-

$C_{18}H_{37}O)B^-$ 等等。优选的以硼为中心的阴离子一般含有3个或更多个连接到硼的卤素取代的芳烃基,其中氟为最优选的卤素。优选的阴离子的示例性但非限制性的例子包括:(3,5-双 $(CF_3)C_6H_3)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_3(n-C_4H_9)B^-$ 、 $(C_6F_5)_3FB^-$ 以及 $(C_6F_5)_3(CH_3)B^-$ 。

[0087] 含有其他金属或准金属中心的适用阴离子包括(例如):(3,5-双 $(CF_3)C_6H_3)_4Al^-$ 、 $(C_6F_5)_4Al^-$ 、 $(C_6F_5)_2F_4P^-$ 、 $(C_6F_5)_2F_5P^-$ 、 F_6P^- 、 $(C_6F_5)_2F_5Sb^-$ 、 F_6Sb^- 、 $(HO)F_5Sb^-$ 和 F_6As^- 。上述列表并非意图进行穷举,因为其他可用的以硼为中心的非亲核盐、以及含有其他金属或准金属的其他可用的阴离子(根据上述通式)对本领域内的技术人员来说将是显而易见的。通常,阴离子 X^- 选自:四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、六氟砷酸盐、六氟锑酸盐和羟基五氟锑酸盐(例如,与阳离子-反应性物质例如环氧树脂一起使用)。

[0088] 适用的铊盐光引发剂的例子包括:三苯基铊四氟硼酸盐、甲基二苯基铊四氟硼酸盐、二甲基二苯基铊四氟硼酸盐、三苯基铊六氟磷酸盐、三苯基铊六氟锑酸盐、二苯基萘基铊六氟砷酸盐、三甲苯基铊六氟磷酸盐、甲氧基二苯基铊六氟锑酸盐、4-丁氧基苯基二苯基铊四氟硼酸盐、4-氯苯基二苯基铊六氟磷酸盐、三(4-苯氧基苯基)铊六氟磷酸盐、二(4-乙氧基苯基)甲基铊六氟砷酸盐、4-丙酮基苯基二苯基铊四氟硼酸盐、4-硫甲氧基苯基二苯基铊六氟磷酸盐、二(甲氧基磺酰基苯基)甲基铊六氟锑酸盐、二(硝基苯基)苯基铊六氟锑酸盐、二(甲酯基苯基)甲基铊六氟磷酸盐、4-乙酰氨基苯基二苯基铊四氟硼酸盐、二甲基萘基铊六氟磷酸盐、三氟甲基二苯基铊四氟硼酸盐、对-(苯基硫代苯基)二苯基铊六氟锑酸盐、对-(苯基硫代苯基)二苯基铊六氟磷酸盐、二-[对-(苯基硫代苯基)]苯基铊六氟锑酸盐、二-[对-(苯基硫代苯基)]苯基铊六氟磷酸盐、4,4'-双(二苯基铊)二苯基硫醚双(六氟锑酸盐)、4,4'-双(二苯基铊)二苯基硫醚双(六氟磷酸盐)、10-甲基吩噻噻硫鎓六氟磷酸盐(10-methylphenoxathiinium hexafluorophosphate)、5-甲基噻噻硫鎓六氟磷酸盐(5-methylthianthrenium hexafluorophosphate)、10-苯基-9,9-二甲基噻噻硫鎓六氟磷酸盐(10-phenyl-9,9-dimethylthioxanthanium hexafluorophosphate)、10-苯基-9-氧代噻噻硫鎓四氟硼酸盐(10-phenyl-9-oxothioxanthanium tetrafluoroborate)、5-甲基-10-氧代噻噻硫鎓四氟硼酸盐(5-methyl-10-oxothianthrenium tetrafluoroborate)、5-甲基-10,10-二氧化噻噻硫鎓六氟磷酸盐(5-methyl-10,10-dioxothianthrenium hexafluorophosphate),以及它们的混合物。

[0089] 可用的铊盐包括三芳基取代盐,例如三芳基铊六氟锑酸盐(例如,可得自沙多玛公司(Sartomer)的SARCAT SR1010)、三芳基铊六氟磷酸盐(例如,可得自沙多玛公司(Sartomer)的SARCAT SR1011)以及三芳基铊六氟磷酸盐(例如,可得自沙多玛公司(Sartomer)的SARCAT KI85)。

[0090] 所提供的预聚物还可以包括增粘剂。所述增粘剂可以用于提高聚合后丙烯酸预聚物与表面(例如玻璃表面)的粘合力。通常,烷氧基化的多官能单体,如烷氧基化的三官能丙烯酸酯,如SR9008(得自位于宾西法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA))可以在所提供的丙烯酸光聚合物体系中用作增粘剂。

[0091] 提供的组合物还包含分散在光致抗蚀剂中的至少一种聚合物系留的纳米颗粒。典型的聚合物系留的纳米颗粒包括聚合物和纳米颗粒,所述聚合物包含官能团,并且所述纳米颗粒已进行了表面改性以便能够粘合至官能团。聚合物可以包括丙烯酸酯,例如聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA),并可以具有约9,000至约120,000或约9,000至约50,000的分子量

(M_n)。可以通过在聚合过程中使聚合物与例如硅烷反应而向其提供官能团。在一些实施例中,可以在链转移剂(例如,巯丙基三甲氧基硅烷)存在的情况下使甲基丙烯酸甲酯聚合,从而得到用三甲氧基硅烷基团封端的PMMA聚合物。然后,可以使用例如异辛基三甲氧基硅烷将这些官能化的聚合物系留到表面改性的纳米颗粒上。可以设想,先制备在聚合物系留的纳米颗粒中的聚合物,再将其它们系留到该纳米颗粒上。因此,所述聚合物已限定了分子量和结构,并且不会就地形成。

[0092] 本公开设想的聚合物系留的纳米颗粒包括上述粘合到表面改性的纳米颗粒上的丙烯酸类聚合物。纳米颗粒可以是无机的。合适的无机纳米颗粒的例子包括二氧化硅和金属氧化物纳米颗粒,包括氧化锆、二氧化钛、磷酸钙,如羟基磷灰石、二氧化铈、氧化铝、氧化铁、氧化钒、氧化铈、氧化锡、氧化铝/二氧化硅、以及它们的组合,并且包括混合材料,诸如材料的混合物或包围中央无机芯的材料层。纳米颗粒的平均粒径可以为小于约100nm,在其他实施例中不大于约50nm,为约3nm至约50nm、约3nm至约20nm、以及约5nm至约10nm。所述范围可以包括介于3nm与小于100nm之间的任何尺寸或范围。如果所述纳米颗粒是聚集体,则聚集体颗粒的最大横截面尺寸为在这些优选范围的任一范围内。

[0093] 可用的表面改性的氧化锆纳米颗粒包括吸附至颗粒表面上的油酸和丙烯酸的结合。可用的表面改性的二氧化硅纳米颗粒包括用硅烷表面改性剂(包括例如丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷以及它们的组合)表面改性的二氧化硅纳米颗粒。可用多种表面改性剂来处理二氧化硅纳米颗粒,所述表面改性剂包括例如醇、有机硅烷(包括例如烷基三氯硅烷、三烷氧基芳基硅烷、三烷氧基(烷基)硅烷、以及它们的组合)和有机钛酸盐,以及它们的混合物。

[0094] 纳米颗粒可以是胶态分散体的形式。可用的市售未改性的二氧化硅起始材料的例子包括可以产品名称NALC01040、1050、1060、2326、2327和2329胶态二氧化硅从位于伊利诺斯州内珀维尔市的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co., Naperville, IL)得到的纳米尺寸的胶态二氧化硅。可用的金属氧化物胶态分散体包括胶态氧化锆(其合适的例子描述于美国专利No. 5,037,579(Matchett)中)和胶态氧化钛(其合适的例子描述于PCT专利公布No. W000/06495(Arney等人)中)。

[0095] 表面改性基团可衍生自表面改性剂。示意性地,可以用式A-B来表示表面改性剂,其中A基团能够附接到颗粒的表面,B基团是可以与连续相的组分反应或不反应的增容基团。可选择增容基团,以使得颗粒相对极性增强、相对极性减弱、或相对非极性。

[0096] 表面改性剂的合适类别包括(如)硅烷、有机酸、有机碱和醇、以及它们的组合。特别可用的表面改性剂包括硅烷。可用的硅烷的例子包括有机硅烷,所述有机硅烷包括(如): 烷基氯硅烷;烷氧基硅烷(例如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、聚三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三(叔丁氧基)硅烷、乙烯基三(异丁

氧基)硅烷、乙烯基三(异丙烯氧基)硅烷和乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷);三烷氧基芳基硅烷;异辛基三甲氧基硅烷;氨基甲酸N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙酯;氨基甲酸N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙酯;硅烷官能化的(甲基)丙烯酸酯(包括如3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)甲基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)甲基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙烯基三甲氧基硅烷和3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷);聚二烷基硅氧烷(包括如聚二甲基硅氧烷);芳基硅烷(包括如取代的和未取代的芳基硅烷);烷基硅烷(包括如取代的和未取代的烷基硅烷(包括如甲氧基和羟基取代的烷基硅烷))、以及它们的组合。

[0097] 可用的有机酸表面改性剂包括例如碳的含氧酸(如,羧酸)、硫和磷、以及它们的组合。具有羧酸官能团的极性表面改性剂的代表性例子包括 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (在下文中称为MEEAA)和具有化学结构 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$ 的2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸(在下文中称为MEAA)以及酸或盐形式的单(聚乙二醇)琥珀酸酯。具有羧酸官能团的非极性表面改性剂的代表性例子包括辛酸、十二烷酸和油酸。

[0098] 合适的含磷酸的例子包括膦酸,其包括如辛基膦酸、月桂基膦酸、癸基膦酸、十二烷基膦酸、十八烷基膦酸以及酸或盐形式的一聚乙二醇膦酸盐。可用的有机碱表面改性剂还包括如烷基胺,其包括如辛基胺、癸基胺、十二烷基胺、十八烷基胺和一聚乙二醇胺。

[0099] 其他可用的非硅烷表面改性剂的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧乙酯、琥珀酸单-2-(甲基丙烯酰氧基乙基)酯、以及它们的组合。对纳米颗粒赋予极性特性和反应性的可用的表面改性剂是单(甲基丙烯酰氧基聚乙二醇)琥珀酸酯。合适的表面改性醇的例子包括如脂族醇(包括例如十八烷醇、十二烷醇、月桂醇和糠醇)、脂环醇(包括例如环己醇)和芳族醇(包括例如苯酚和苄醇)、以及它们的组合。

[0100] 多种方法可用于对纳米颗粒表面进行改性,包括(例如)向纳米颗粒中添加表面改性剂(如以粉末或胶态分散体的形式),然后使该表面改性剂与纳米颗粒反应。本领域的技术人员将认识到,将纳米颗粒与增容基团连在一起的多种合成顺序都是可行的,并且预期其存在于本发明的范围内,如,反应性基团/连接基可与纳米颗粒反应,随后与增容基团反应。作为另外一种选择,反应性基团/连接基可与增容基团反应,随后与纳米颗粒反应。

[0101] 按组合物的总固体重量计,提供的组合物可以包含其量为约10重量%至约80重量%、约20重量%至约60重量%、约20重量%至约50重量%或甚至约20重量%至约40重量%的聚合物系留的纳米颗粒。

[0102] 所提供的方法包括在有效地使具有一定体积的三维微米结构的至少一个固体(或交联)体素可光确定地形成的条件下将上述可光致固化组合物的至少一个或多个体素成像暴露于一定剂量的电磁能。所述固体体素的体积随所述电磁能的剂量成反比变化。即,在电磁辐射的阈值剂量高于电磁辐射的剂量后,固体体素的尺寸随电磁能的剂量的升高而减小。

[0103] 所述可光致固化组合物包括光引发剂体系,所述光引发剂体系能够同时吸收至少两个光子并将多光子吸收组合物(一个体素一个体素地)成像暴露于足以导致光引发剂体

系吸收至少两个光子的光,其中所述暴露以三维图案通过分步暴露发生。将所述组合物的一个或多个部分在有效地使三维微米结构或纳米结构的至少一部分可光确定地形成的条件下成像暴露于电磁能。有效地使三维微米结构的至少一部分可光确定地形成的可光致固化组合物和可光确定性在美国专利No.6,855,478(DeVoe等人)中进一步描述。

[0104] 图1示意性地示出了用于制备三维微米结构和纳米结构的一种方法。参见图1,系统100包括指导激光束103通过光学透镜系统104的激光光源102。光学透镜系统104在包括含有可聚合混合物的组合物的主体108内的聚焦区(体素)110内聚焦激光103。106所表示的合适的平移机制在主体108、光学透镜系统104和/或聚焦区110之间在三个维度上提供相对移动,以允许所述聚焦区布置在主体108内的任何所需位置处。这种相对移动可以通过光源102、光学透镜系统104和/或主体108的物理移动发生,并且可以在主体108内形成一种或多种三维结构。一种适合的平移系统可以包括具有移动(平移)镜台的安装了镜子的振镜。

[0105] 可用的曝光体系包括至少一个光源(通常是脉冲激光)和至少一个光学元件。通常,光源包括(例如)由氩离子激光器(例如,Coherent Innova)泵浦的飞秒近红外钛蓝宝石振荡器(例如,Coherent Mira Optima900-F)。这种以76MHz的频率操作的激光器具有小于200飞秒的脉冲宽度,在700和980nm之间可调,且平均功率最多为1.4瓦特。

[0106] 另一个例子是Spectra Physics“MAI TAI”钛蓝宝石激光系统,该系统以80MHz的频率操作,平均功率为约0.85瓦特,在750至850nm之间可调,并且脉冲宽度为约100飞秒。然而,在实施过程中,可以使用在适合于(在光反应性组合物中使用的)光敏剂的波长下提供足够强度(以实现多光子吸收)的任何光源。此类波长通常可以为在约300至约1500nm、优选约600至约1100nm、更优选约750至约850nm的范围内。

[0107] 还可以使用Q-开关Nd:YAG激光器(例如,Spectra-Physics Quanta-Ray PRO)、可见光波长染料激光器(例如,Spectra-Physics Quanta-Ray PRO泵浦的Spectra-Physics Sirah)和Q-开关二极管泵浦激光器(例如,Spectra-Physics FCbar)。

[0108] 本领域的技术人员可以选择适合于使用这些激光系统实施多光子聚合的设置。例如,可以在宽泛的范围内改变脉冲能/平面积单位(E_p),并且根据通过实验确定的具体光致抗蚀剂的对比曲线的常规实践和知识,可以调节诸如脉冲持续时间、强度和焦点的因素,以实现所需的固化结果。如果 E_p 过高,则正在固化的材料可能溶化或以其他形式降解。如果 E_p 过低,则固化可能不会发生或可能过缓地发生。

[0109] 就使用近红外脉冲激光器时的脉冲持续时间而言,优选的脉冲长度一般为小于约 10^{-8} 秒,更优选地小于约 10^{-9} 秒,并且最优选地小于约 10^{-11} 秒。飞秒条件下的激光脉冲是最优选的,因为这些为设置适合于实施多光子固化的 E_p 能级提供了相对大的窗口。使用皮秒脉冲,可操作窗口不是一样大。使用纳秒脉冲,可以比在一些情况下可能所需的速度更慢地进行或完全不进行固化。使用这些相对长的脉冲,可能需要在低能级下建立 E_p 能级,以避免在脉冲相对过长时损坏材料。

[0110] 所提供的方法还可以包括除去未暴露于光的材料。多光子吸收组合物可以包括可固化物质。即,所述可光确定的物质可以是可固化材料。或者,它可以是通过例如光子吸收解聚的材料。通常,所述材料是可固化材料,并且除去未暴露于光的材料的步骤包括除去未固化的材料。可以使用多种技术进行该除去步骤(显影),其中一种技术包括将未固化的材料溶解在合适的溶剂中。所提供的方法包括使三维微米结构的可光确定地形成的部分至少

部分地显影。

[0111] 可以使用提供的方法和组合物例如以制造高保真性微结构,例如微针。如上所述,微结构是通过使光致抗蚀剂组合物经受双光子曝光然后进行显影而形成的。显影涉及使用溶剂将未聚合的材料从已聚合的微结构(曝光的组合物)移除,然后干燥聚合的微结构。如在以下实例部分中所阐述,在一个实施例中,制品例如微针是用提供的组合物制造的,所述组合物在显影过程中干燥以除去溶剂时,其高度收缩小于约10%、小于约5%、或甚至小于约3%。提供的方法还可以用于制造在显影过程中体积溶胀小于约10%、小于约5%、或甚至小于约3%的制品。

[0112] 通过以下实例进一步说明了本发明的目的和优点,但是这些实例中叙述的特定材料及其用量、以及其他条件和细节不应理解为对本发明进行不当限制。

[0113] 实例

[0114] 实例1-PMMA系留的纳米颗粒的制备。

[0115] 将150g甲基丙烯酸甲酯(位于威斯康星州密尔沃基市的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Co.,Milwaukee,WI))置于装有0.0385g热引发剂VAZ067(位于特拉华州威尔明顿市的杜邦公司(DuPont,Wilmington,DE))、1.667g链转移剂疏丙基三甲氧基硅烷(位于宾西法尼亚州莫里斯维尔市的盖勒斯特有限公司(Gelest Inc.,Morrisville,PA))和500ml四氢呋喃(THF)的玻璃瓶中进行聚合。使用相同量的成分同时进行四份独立的聚合反应。将瓶置于70℃水浴中,保持24小时。GPC结果显示,所有聚合物的分子量均为在27000+250g/mol的范围内。在旋转蒸发器中减压除去该溶剂中的一些,并且在下一个步骤中将硅烷官能化聚合物以32.30%固体的溶液使用。

[0116] 用不同百分比的硅烷官能化聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)将5nm二氧化硅纳米颗粒(Nalco2326,位于伊利诺伊州内珀维尔市的纳尔科公司(Nalco Company,Naperville,IL))改性。一般工序如下所述,且确切组成在下表中给出。将THF中的硅烷官能化聚(甲基丙烯酸甲酯)溶液与异辛基三甲氧基硅烷(位于宾西法尼亚州莫里斯维尔市的盖勒斯特有限公司(Gelest Inc.,Morrisville,PA))溶解在1-甲氧基-2-丙醇中,随后添加至搅拌着的二氧化硅纳米颗粒的水溶液中。将混合物在80℃下加热24小时。反应之后,将溶液置于铝盘中,在间歇式烘箱中于120℃下完全干燥。使用前,将最终的样品以30-45%的固体含量溶解在环戊酮中。

[0117] 表1

[0118] 实例1使用的材料

[0119]	Nalco 2326 (5nm) (16.15%水溶液), (g)	25.00
	~27K/mol PMMA-硅烷(g)	53.18
	27k/mol PMMA-硅烷溶液(在THF中的固体含量为32.20%)的量(g)	164.64
	异辛基三甲氧基硅烷(g)	1.83
	1-甲氧基-2-丙醇(g)	150.00

[0120] 实例2-包含纳米颗粒的抗蚀剂(溶液A)的制备。

[0121] 染料1是指根据以下工序制备的多光子敏化染料双-[4-(二苯基氨基)苯乙烯基]-1-(2-乙基己氧基)-4-(甲氧基)苯:将根据美国专利No.5,189,136(Wudl等人)的工序制备的2,5-双(氯甲基)-1-甲氧基-4-(2-乙基己氧基)苯(28.60g)与三乙基亚磷酸盐(37.4g)的混合物加热至回流,持续4小时。冷却之后,将产物在高真空下加热,以除去残余的三乙基亚磷酸盐。获得的稠油在若干天后缓慢结晶,并且在下面的步骤中无需进一步纯化进行使用。向稠油(34.35g)、4-二苯基氨基苯甲醛(36.54g)和无水四氢呋喃(1052.97g)的混合物中逐滴加入叔丁醇钾(四氢呋喃中的1.0M溶液,117.52g)。将混合物在室温下搅拌3小时,然后在真空下除去溶剂。将水(296mL)和二氯甲烷(795g)加入残余物中,加入盐酸(2g),以制备用于相分离的酸性混合物。使用二氯甲烷将混合物再提取两次。用盐水洗涤合并的有机层,在无水硫酸镁上干燥,然后在真空下除去溶剂。通过在硅胶上使用30/70二氯甲烷/己烷进行柱层析而将粗产物纯化,得到36g亮绿色固体双-[4-(二苯基氨基)苯乙烯基]-1-(2-乙基己氧基)-4-(甲氧基)苯。

[0122] 在红光下完成以下制备,以防止暴露在短于大约575nm的波长下。将1.815g900k MW的聚(甲基丙烯酸甲酯)(位于威斯康辛州密尔沃基市的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Co.,Milwaukee,WI))、5.49g三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(商品名SR368,可购自位于宾西法尼亚州埃克斯顿市的美国沙多玛有限责任公司(Sartomer USA, LLC,Exton,PA))和3g得自实例1的PMMA系留的纳米颗粒溶液(在环戊酮中的固体含量为45.17重量%)添加到6.216g环戊酮中并混合4小时。然后添加引发剂包并混合2小时。引发剂包由2.36g下列制剂组成:10g环戊酮、0.205g染料1、0.410gSR1012(二芳基碘鎓六氟锑酸盐,可购自位于宾西法尼亚州埃克斯顿市的美国沙多玛有限责任公司(Sartomer USA, LLC,Exton,PA))和0.1g吩噻嗪(位于威斯康辛州密尔沃基市的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Co.,Milwaukee,WI)),已使用搅拌棒将它们混合了20分钟。在该实例中,纳米颗粒占总固体的大约15.4重量%。

[0123] 比较例1-不含纳米颗粒的抗蚀剂(溶液B)。

[0124] 在实例2中的红光条件(>575nm)下进行制备。

[0125] 要制备这种物质,将28.89g900k MW PMMA和32.94g SR368添加到37.29g环戊酮中

并混合3小时。然后添加14.16g下列制剂并在琥珀色瓶中混合20分钟:20g环戊酮、0.2g吩噻嗪、0.82g SR1012和0.41g染料1。

[0126] 实例2-写出操作和收缩率的测量。

[0127] 使用Plasmatherm Batch Reactor(Plasmatherm间歇式反应器)系统在大约2mT的压力下用150sccm的四甲基硅烷气体和1000W的射频(RF)功率在直径大约2英寸(5cm)的铜基底上涂覆大约100nm厚的钻石样玻璃膜(包含碳、氢、硅和氧的无定形无规共价网络)。Plasma-Therm间歇式反应器为市售的间歇式等离子系统(Model3032,位于佛罗里达州圣彼得堡的Plasma-Therm公司(Plasma-Therm, St. Petersburg, FL)),其被构造用于使用26英寸低功率电极和中央气体泵吸进行反应离子蚀刻(RIE)。腔室用罗茨鼓风机(Edwards Model EH1200)来泵吸,该鼓风机用于机械泵(Edwards Model iQDP80)来支持。RF功率通过阻抗匹配网络由5kW、13.56Mhz固态发电机(RFPP Model RF50S0)来传递。气体的流量由MKS流控制器来控制。将用于沉积的基材设置在低功率电极上。将基材样品设置在间歇式等离子设备的通电电极上。通过以规定的流量送入合适类型的气体来进行等离子处理。一旦流量稳定,就向电极施加射频(RF)功率,以生成等离子。将等离子留置大约30秒。等离子处理完成之后,关闭气体,将腔室与大气环境相通,并从腔室中取出基材。

[0128] 然后将由已用乙酸使其呈酸性(pH为介于4与5之间)的190-酒精纯度(proof)的乙醇中的2重量%的3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基甲基丙烯酸酯组成的溶液滴铸到基材上并留置1-2分钟。使用200酒精纯度(proof)的乙醇冲洗掉过量的溶液。然后将基材置于105℃的扁平烤盘上焙烤4分钟。

[0129] 将具有大约120,000数均分子量的聚(甲基丙烯酸甲酯)、SR9008(位于宾西法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛有限责任公司(Sartomer USA, LLC, Exton, PA))和SR368以30:35:35的重量比混合,从而得到单体混合物,然后将该混合物溶解在足够的环戊酮中,从而得到所述单体混合物的54重量%溶液。向该混合物中添加足够的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(以商品名CGI-819得自位于纽约州塔里敦的汽巴添加剂公司(Ciba Additives, Tarrytown, NY)),使得CGI-819占总固体含量的2.91重量%;含氟表面活性剂FC-4330(得自位于明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company, St. Paul, MN)),使得FC-4330占总固体含量的0.096重量%;以及足够的环戊酮,以使总固体达到50.7重量%。将6g该混合物过滤通过0.7微米过滤器,然后使用旋涂机将其涂覆到基材上,使厚度达到大约10微米。在80℃的扁平烤盘上干燥5分钟之后,用D型灯泡发出的紫外光将单体固化。

[0130] 将溶液A过滤通过5微米玻璃过滤器(Pall Acrodisc32mm注射过滤器,位于纽约州华盛顿港的颇尔公司(Pall Corporation, Port Washington, NY)),再进行沉积。将溶液B过滤通过0.7微米注射过滤器(Whatman25mm GF/F,位于康涅狄格州费尔菲尔德的GE公司(GE, Fairfield, CT))。通过将5.3g经过滤的溶液A倾注到上述先前制备的铜基材上而形成样品A。通过将6g经过滤的溶液B倾注到类似制备的铜基底上而形成第二样品B。沉积之后,将铜基材置于60℃的烘箱中保持最少2天,以除去溶剂。

[0131] 利用二极管泵浦钛蓝宝石激光器(位于加利福尼亚州山景城的光谱物理公司(Spectra-Physics, Mountain View, CA))以如下方式进行干涂层的双光子聚合反应,所述激光器在800nm波长下工作,标称脉冲宽度为80fs,脉冲重复率为80MHz并且平均功率为大约1W。将带涂层的基材置于计算机可控制的三轴台(得自位于宾西法尼亚州匹兹堡的阿尔

泰克有限公司(Aerotech, Inc., Pittsburgh, PA))上。使用普克尔盒连同偏振分束器将激光束衰减并遮闭,并使用具有进行x轴、y轴和z轴控制的望远镜的振镜扫描仪(得自位于新罕布什尔州温德姆的纳特菲尔德技术有限公司(Nutfield Technology, Inc., Windham, NH))和浸入FC-70(位于明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN))折射率匹配液中的透镜(Nikon Fluor20X, 水浸物镜, 工作距离2.0mm, 0.5N.A.)将激光束聚焦到涂层中。利用波长已校准的光电二极管(可购自位于新泽西州牛顿市的ThorLabs公司(ThorLabs, Newton, NJ))在物镜镜头的输出处测得的平均功率为15.5mW。曝光过程完成之后,使用SU-8显影剂(位于马萨诸塞州牛顿市的微楷化学公司(MicroChem Co., Newton, MA))将特征进行24小时的显影,留下所述结构。所述结构为大约1000微米高的截顶锥体。

[0132] 在将每个样品从显影剂中取出之后,立即使用共焦显微镜(Keyence VHX-600, 位于日本大阪的基恩士株式会社(Keyence Co., Osaka, Japan))测量每个写出的结构的高度。让样品彻底干燥,然后第二次测量高度。列出高度差值,并将其比作初始高度的百分比。本文中干燥之前和之后的高度差值定义为收缩率。较低的收缩率是优选的。

[0133] 表2

[0134] 加载纳米颗粒的光致抗蚀剂的收缩率

[0135]

样品	平均收缩率(%)
样品A	2.18
样品B	7.37

[0136] 收缩率减到不足1/3证明了向必须经受长时间显影或易于吸收显影剂的光致抗蚀剂中添加PMMA系留的纳米颗粒的优点。

[0137] 下面是根据本发明各方面的包含聚合物系留的纳米颗粒的光致抗蚀剂的示例性实施例。

[0138] 实施例1为组合物,所述组合物包含:光致抗蚀剂、分散在所述光致抗蚀剂中的光引发剂体系和分散在所述光致抗蚀剂中的聚合物系留的纳米颗粒。

[0139] 实施例2为根据实施例1所述的组合物,其中所述光致抗蚀剂包括负性光致抗蚀剂。

[0140] 实施例3为根据实施例1所述的组合物,其中所述光引发剂体系包括双光子光引发剂体系。

[0141] 实施例4为根据实施例1所述的组合物,其中所述聚合物系留的纳米颗粒包含丙烯酸类聚合物。

[0142] 实施例5为根据实施例4所述的组合物,其中所述丙烯酸类聚合物包括聚(甲基丙烯酸甲酯)。

[0143] 实施例6为根据实施例5所述的组合物,其中所述聚(甲基丙烯酸甲酯)具有约9,000至约120,000的重均分子量。

[0144] 实施例7为根据实施例1所述的组合物,其中所述聚合物系留的纳米颗粒以占所述组合物的总固体重量的约20重量%至约40重量%的量而存在。

[0145] 实施例8为根据实施例1所述的组合物,其中所述纳米颗粒包含二氧化硅。

[0146] 实施例9为制备制品的方法,所述方法包括:提供未曝光组合物,所述未曝光组合

物包含光致抗蚀剂、分散在所述光致抗蚀剂中的光引发剂体系以及分散在所述光致抗蚀剂中的聚合物系留的纳米颗粒；使用扫描激光束使所述未曝光的组合物曝光，以形成所述制品形状的曝光组合物；以及使所述组合物显影。

[0147] 实施例10为根据实施例9所述的制备制品的方法，其中所述光致抗蚀剂包括负性光致抗蚀剂，并且所述光引发剂体系包括双光子光引发剂体系。

[0148] 实施例11为根据实施例10所述的制备制品的方法，其中所述聚合物系留的纳米颗粒包含丙烯酸类聚合物。

[0149] 实施例12为根据实施例11所述的制备制品的方法，其中所述丙烯酸类聚合物包括聚(甲基丙烯酸甲酯)。

[0150] 实施例13为根据实施例9所述的制备制品的方法，其中使所述组合物显影包括将所述未曝光的组合物溶解在不会使所述曝光的组合物显著溶胀的溶剂中。

[0151] 实施例14为根据实施例13所述的制备制品的方法，其中所述曝光的组合物在显影过程中溶胀小于约5体积%。

[0152] 实施例15为根据实施例9所述的制备制品的方法，其中所述制品包括中空微针或微针阵列。

[0153] 实施例16为制品，所述制品包含：衍生自前体组合物的光聚合组合物，所述光聚合组合物包含光致抗蚀剂、分散在所述光致抗蚀剂中的光引发剂体系和分散在所述光致抗蚀剂中的聚合物系留的纳米颗粒。

[0154] 实施例17为根据实施例16所述的制品，其中所述制品包括中空微针。

[0155] 实施例18为根据实施例17所述的制品，其中当所述微针饱浸环戊酮、然后经干燥除去环戊酮时，所述微针的高度收缩小于3%。

[0156] 实施例19为根据实施例17所述的制品，其中所述微针用于皮下药物流送。

[0157] 在不偏离本发明的范围和精神的前提下，对本发明的各种改进和改变对于本领域技术人员将是显而易见的。应当理解，本发明并非意图用本文所述的示例性实施例和实例进行不当地限制，并且上述实施例和实例仅以举例的方式提出，本发明的范畴旨在仅由本文如下所述的权利要求限定。在本公开中引用的所有参考文献都以引用的方式全文并入本文。

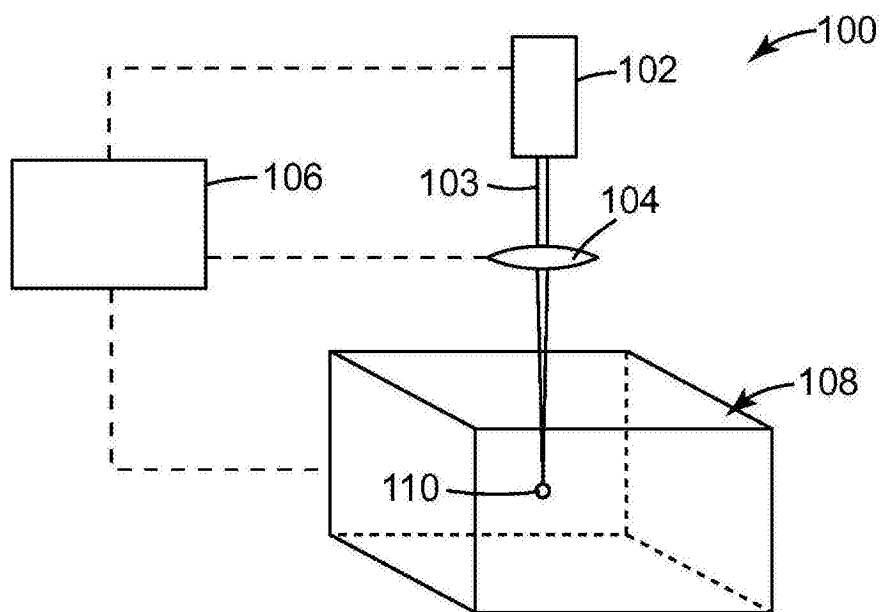


图1