[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G02B 6/122 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480040648.6

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100468104C

[22] 申请日 2004.11.18
[21] 申请号 200480040648.6
[30] 优先权
[32] 2003.12.5 [33] US [31] 10/728,490
[86] 国际申请 PCT/US2004/038644 2004.11.18
[87] 国际公布 WO2005/062091 英 2005.7.7
[85] 进入国家阶段日期 2006.7.19
[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 马克·T·安德森
凯瑟琳·A·莱瑟达莱
斯克特·D·汤姆普森
[56] 参考文献
US5753346A 1998.5.19
CN1305118A 2001.7.25
WO01/96962A2 2001.12.20
WO01/66833A1 2001.9.13
US4279717 1981.7.21
US6358653B1 2002.3.19
WO01/22133A1 2001.3.29
审查员 魏会敏
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 郭国清 樊卫民

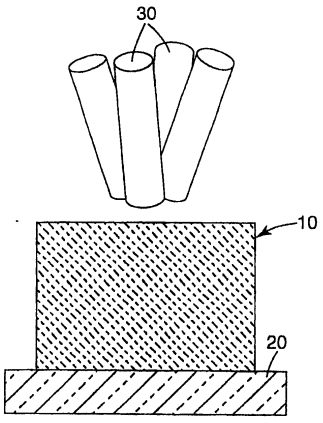
权利要求书 5 页 说明书 51 页 附图 2 页

[54] 发明名称

制造光子晶体的方法

[57] 摘要

一种制造光子晶体的方法，包括(a)提供基本上无机的光反应性组合物；(b)使用包括至少三个光束的多光束干涉技术，使至少部分光反应性组合物经受适当波长，空间分布和强度的射线辐射，以形成光反应性组合物的反应和未反应部分的二维或三维周期图案；和(c)除去光反应性组合物的未反应部分或反应部分，形成填隙空位空间。



1. 一种方法，包括

(a) 提供光反应性组合物，所述光反应性组合物包括至少一种反应性物种，该至少一种反应性物种是有机物或混杂的有机物/无机物，附加条件是当所述至少一种反应性物种是有机物时，所述光反应性组合物还包括所述混杂的有机物/无机物和/或多种无机颗粒，经光反应和热解后，所述光反应性组合物的起始重量损失小于 80%；

(b) 使用包括至少三个光束的多光束干涉技术，使至少部分所述光反应性组合物曝光于适当波长、空间分布和强度的射线的辐射，以形成所述光反应性组合物的反应和未反应部分的二维或三维周期图案；和

(c) 除去所述光反应性组合物的所述未反应部分或所述反应部分，形成周期性填隙空位空间。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述周期图案是三维的。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述周期图案具有亚微米级周期。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述光反应性组合物包括(a) 所述至少一种反应性物种；(b) 光引发剂体系。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其中所述光反应性组合物还包括(c) 所述多种无机颗粒。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的方法，其中在光反应和热解后，所述光反应性组合物的起始重量损失小于 60%。

7. 如权利要求 4 或 5 所述的方法，其中所述至少一种反应性物种

是可固化的物种。

8. 如权利要求 4 或 5 所述的方法，其中所述光反应性组合物包括选自光反应性硅烷的缩合物、反应性和非反应性硅烷混合物的缩合物、低聚硅氧烷材料、支化含硅低聚和聚合材料、和溶胶-凝胶材料的至少一种材料。

9. 如权利要求 4 或 5 所述的方法，其中所述光引发剂体系包括(a)至少一种多光子光敏剂；(b) 至少一种电子受体。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述光引发剂体系还包括至少一种电子给体。

11. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述至少一种多光子光敏剂的双光子吸收截面大于荧光素的双光子吸收截面。

12. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述至少一种多光子光敏剂的双光子吸收截面是荧光素的 1.5 倍。

13. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述至少一种多光子光敏剂选自若丹明 B，其中两个给体与共轭π-电子桥连接的分子，其中两个给体与被一种或多种电子受体基团取代的共轭π-电子桥连接的分子，其中两个受体与共轭π-电子桥连接的分子，或其中两个受体与被一种或多种电子给体基团取代的共轭π-电子桥连接的分子。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述至少一种多光子光敏剂是若丹明 B。

15. 如权利要求 9 所述的方法，其中所述至少一种电子受体选自碘鎓盐、氯甲基化的三嗪、重氮盐、锍盐、吖嗪鎓盐、三芳基咪唑基

二聚体、或其混合物。

16. 如权利要求 10 所述的方法，其中所述至少一种电子给体选自胺；酰胺；醚；脲；亚磺酸和其盐；亚铁氰化物的盐，抗坏血酸和其盐；二硫代氨基甲酸和其盐；黄原酸盐；乙二胺四乙酸盐，$(烷基)_n(芳基)_m$硼酸盐，其中 $n+m=4$；SnR_4 化合物，其中每个 R 独立地选自烷基，芳烷基，芳基，或烷芳基；二茂铁；或其混合物。

17. 如权利要求 5 所述的方法，其中所述多种无机颗粒选自金属氧化物粒子、金属碳酸盐粒子、金属氟化物粒子或其组合。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其中所述多种无机颗粒是金属氧化物粒子。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其中所述金属氧化物选自氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化钒、氧化锑、氧化锡或其混合物。

20. 如权利要求 5 所述的方法，其中所述多种无机颗粒是氧化硅颗粒。

21. 如权利要求 5 所述的方法，其中所述多种无机颗粒的平均直径小于 150 纳米。

22. 如权利要求 5 所述的方法，其中所述多种无机颗粒经表面处理过。

23. 如权利要求 1 所述的方法，其中使用包括至少四个光束的多光束干涉技术进行所述曝光。

24. 如权利要求 1 所述的方法，其中通过脉冲模式辐照进行所述

曝光。

25. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述射线是近红外射线。

26. 如权利要求 1 所述的方法，其中除去所述光反应性组合物的所述未反应部分，形成所述周期性填隙空位空间。

27. 如权利要求 26 所述的方法，其中通过用溶剂显影实现除去所述光反应性组合物的所述未反应部分。

28. 如权利要求 26 所述的方法，其中所述方法还包括用至少一种折射率不同于所述光反应性组合物的所述反应部分折射率的材料，至少部分地填充周期性填隙空位空间的步骤。

29. 如权利要求 28 所述的方法，其中所述填充包括通过化学气相沉积沉积所述材料。

30. 如权利要求 28 所述的方法，其中所述方法还包括除去所述光反应性组合物的所述反应部分的步骤。

31. 如权利要求 30 所述的方法，其中通过化学蚀刻进行所述除去步骤。

32. 如权利要求 28 所述的方法，其中所述材料的折射率大于 2。

33. 如权利要求 28 所述的方法，其中所述材料是无机半导体。

34. 如权利要求 33 所述的方法，其中所述无机半导体选自硅、锗、硒、砷化镓、磷化铟、磷化镓铟或砷化镓铟。

35. 如权利要求 34 所述的方法，其中所述无机半导体是硅。

36. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述方法还包括如下步骤：使所述光反应性组合物的至少部分所述未反应部分曝光于适当波长和强度的射线的辐射，致使多光子吸收和光反应，以形成另外的反应部分和保留的未反应部分。

37. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述方法还包括烧结、热解、和/或退火。

38. 一种方法，包括

(a) 提供光反应性组合物，所述光反应性组合物，经光反应和热解后，其初始重量损失小于 80%，并且该光反应性组合物包括

(1) 至少一种阳离子反应性物种，该至少一种阳离子反应性物种是有机物或混杂的有机物/无机物，和

多光子光引发剂体系，

附加条件是当所述至少一种阳离子反应性物种是有机物时，所述光反应性组合物还包括多种表面处理的氧化硅粒子和/或所述混杂的有机/无机物；

(b) 使用包括至少四个光束的多光束干涉技术，使至少部分所述光反应性组合物曝光于适当波长、空间分布和强度的射线的辐射，以生成所述光反应性组合物的反应和未反应部分的三维亚微米级周期图案；和

(c) 除去所述光反应性组合物的未反应部分，形成周期性填隙空位空间。

39. 如权利要求 38 所述的方法，其中所述光反应性组合物还包括：(3) 所述多种表面处理的氧化硅粒子。

制造光子晶体的方法

技术领域

本发明涉及制造周期性介电结构的方法。

背景技术

光子晶体，传统半导体的光子类似物，当前正成为集成光学深入研究的主题。这种晶体具有光子带隙(与半导体的电子带隙相似)，从而决定了通过晶体传播的光子波长。通过将特定的缺陷引进晶体的带隙结构中，可以控制晶体内部的光子流和制造各种微米级光学器件。

特别地，可以认为，具有适合线性缺陷的三维(3-D)光子晶体将用作低损耗波导装置，可使光弯曲 90 度，而没有明显的散射损耗。这种装置可有效地用于增大光学芯片上的各元件的密度和用于后芯片平面(chip-to-back plane)应用中。其他可能的装置应用包括用于光学连接器，光学开关，耦合器，隔离器，多路复用器，可调滤波器，和低阈值发射器中。

各种方法已被用于制造光子晶体。这些方法包括例如胶体晶体自组装方法，嵌段共聚物自组装，半导体基平版印刷(例如，光刻，掩膜，和蚀刻)，在基底材料中机械制造孔阵列(或，可选择地，机械除去基底材料，在基底材料上形成圆杆或相似形状的周期图案)，在基底材料中电化学制造孔阵列，使用多光束干涉(MBI)或全息平版印刷技术的光加工，掠角入射沉积，和多光子光加工。每种方法都有自身的优点。然而，通常，除了 MBI 外所有的方法都有一种或多种下面的缺点：相对较高的固有结构无序或缺陷浓度，相对较低的沉积速度，和多种必须的处理步骤。

相比而言，MBI 技术可以在相对较高速度下并仅使用几个处理步骤，制造具有各种不同 Bravais 晶格结构的光子晶体。得到的光子晶体通常表现出异常的有序和结构精确度。

通常，有机光刻胶已被用于 MBI 中，但最常见的有机光聚合物其折射率基本上小于 2，并缺少足够的热稳定性，在例如常用于沉积高折射率半导体的化学气相沉积(CVD)过程中(对于硅，通常温度高于 500°C)不能保持完整。这种缺点使其难于或不可能得到能够支持完全光子带隙的高折射率对比率。

发明内容

因此，需要一种制造光子晶体(和其中可控制的或设计的缺陷)的方法，该方法可以直接或间接地提供高折射率对比周期性介电结构。简言之，在一个方面中，本发明提供这样的方法，该方法包括

(a) 提供基本上无机的光反应性组合物；

(b) 使用包括至少三个光束的多光束干涉技术，使用适当波长，空间分布，和强度的射线使至少部分光反应性组合物曝光，以形成光反应性组合物的反应和未反应部分的二维或三维周期(优选地，亚微米级)图案；和

(c) 除去光反应性组合物的未反应部分或反应部分(优选地，未反应部分)，形成填隙空位空间。

该方法可用于直接制造高折射率对比周期性介电结构(通过适当地选择基本上无机的光反应性组合物)，或通过使用周期性介电结构作为模板可以间接得到这种结构。因此，该方法可选择地还包括用至少一种折射率不同于光反应性组合物反应部分的折射率的材料至少部分地填充填隙空位空间。

该方法也可用于制造含有一种或多种可控制的或设计的缺陷的周期性介电结构。在这种情况下，该方法还包括如下可选择的步骤：使

用适当波长和强度的射线使光反应性组合物的至少部分未反应部分曝光，引起多光子吸收和光反应，形成额外的反应部分。

与使用有机材料的常规 MBI 方法不同的是，本发明方法利用基本上无机的光反应性组合物制造热稳定的，坚固的，高度有序的周期性介电结构，其可耐受高达例如约 600~1300°C 的温度。由于这种结构的无机属性，其经常表现出高折射率对比。此外，这种结构也允许通过半导体 CVD，然后通过例如氢氟酸蚀刻除去结构形成空气间隙来增强对比。因此，本发明的方法符合能够直接或间接提供高折射率对比周期性介电结构的方法需求。

在本方法优选的实施方案中，多光子技术可用于在周期性介电结构中形成可控制的或设计的缺陷，以选择性地传送或控制结构中的光传播。生成的含缺陷结构可用于例如平面光波光路中。

附图说明

结合下面的说明书、所附的权利要求书和附图可以更好地理解本发明的这些和其他特征、方面和优点，其中：

图 1a-1d 是截面图，表明本发明方法的实施方案。

这些附图是理想化的，没有按比例绘制，仅用于说明但不用于限制。

详细说明

定义

在本专利申请中：

"周期性介电结构"指介电常数表现出周期性空间变化的结构；

"光子带隙"(PBG)指电磁波不能在周期性介电结构的一些("部分光子带隙")或全部("完全光子带隙")方向上传播的频率或波长范围；和

"基本上无机的光反应性组合物"指在光反应和热解后，起始重量

损失小于约 80%的光反应性组合物。

基本上无机的光反应性组合物

本发明方法中所用的光反应性组合物基本上是无机性质的，从而在制造光子晶体常用的条件下通常是热稳定的(例如，温度达到约600~1300°C)。在光反应和热解后，这种组合物的起始重量损失小于约80%(优选地，小于约 60%；更优选地，小于约 40%；最优选地，小于约 30%)。

适合的组合物包括含有(1) 至少一种反应性物种；(2) 光引发剂体系的组合物(优选地，多光子光引发剂体系)；和(3) 可选择地，多种无机粒子。组合物可选择地还包括非反应性物种(例如，非反应性聚合粘合剂)。当考虑表面粗糙度时，组合物优选不含有无机粒子。

优选地是，光反应后组合物体积收缩率小于约 20%。优选地，所用的至少部分反应性物种是多官能团的。

(1) 反应性物种

适合的反应性物种包括可固化的和不可固化的物种。可固化的物种通常是优选的，并包括例如性质是有机(例如，丙烯酸酯)或性质是混杂有机/无机(例如，有机硅烷)的那些。有用的可固化的物种包括可加成聚合的单体和低聚物，和可加成交联的聚合物(如自由基可聚合的或可交联的烯键式不饱和物种，包括例如，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，和某些乙烯基化合物，如苯乙烯)，以及可阳离子聚合的单体和低聚物和可阳离子交联的聚合物(包括例如，环氧树脂，乙烯基醚，和氰酸酯)等。

优选地，可固化的物种是阳离子可固化的，因为使用这种物种可以在曝光区形成光酸潜象，而基本上不会改变组合物的折射率。对于在固化和显影之前包括多次曝光的方法而言这是优选的。

有用的不可固化的物种包括例如在酸或自由基诱导的反应后溶解度增大的反应性聚合物。这种反应性聚合物包括例如，不溶于水并带有可经光生酸转化成溶于水的酸基团的酯基团的聚合物(例如，聚(4-叔丁氧基羰氧基苯乙烯)。不可固化的物种也包括化学-放大的光刻胶，公开在 R.D. Allen，G.M. Wallraff，W.D. Hinsberg，和 L.L. Simpsonin，"High Performance Acrylic Polymers for Chemically Amplified Photoresist Applications"，J. Vac. Sci. Technol. B，9，3357 (1991)中。化学-放大的光刻胶概念现在广泛用于微芯片制造中，尤其是具有低于 0.5 微米(或甚至低于 0.2 微米)的特征时。在这种光刻胶体系中，经辐照产生催化性物种(通常氢离子)，其可诱导级联化学反应。氢离子引发产生更多氢离子或其他酸性物种的反应时，发生级联反应，由此放大反应速率。常见酸催化的化学-放大的光刻胶体系的例子包括去保护(例如，美国专利 4,491,628 中所述的叔丁氧基羰氧基苯乙烯光刻胶，如美国专利 3,779,778 中所述的四氢吡喃(THP)甲基丙烯酸酯基材料，THP-酚醛材料，如由 R.D Allen 等人在 Proc. SPIE 2438，474 (1995)等中公开的甲基丙烯酸叔丁酯基材料，等)；解聚(例如，聚邻苯二甲醛基材料)；和重排(例如，基于频哪醇重排的材料)。

不同种类反应性物种的混合物可用于光反应性组合物中。例如，也可以使用自由基-反应性物种和阳离子-反应性物种的混合物，有机和混杂有机/无机反应性物种的混合物，可固化的物种和不可固化的物种的混合物等。

(i) 有机反应性物种

有机反应性物种可以与无机粒子和/或混杂有机/无机反应性物种一起用于光反应性组合物中。适合的有机反应性物种包括自由基-和阳离子-可固化的物种。有用的烯键式不饱和物种公开在例如美国专利 5,545,676 中，包括单-，三-，和聚-丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(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

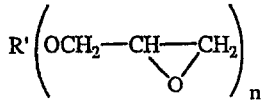
酸正己酯，三丙烯酸甘油酯，二丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸 1,3-丙二醇酯，三丙烯酸三羟甲基丙烷酯，三甲基丙烯酸 1,2,4-丁三醇酯，二丙烯酸 1,4-环己烷二醇酯，四丙烯酸季戊四醇酯，四甲基丙烯酸季戊四醇酯，三羟基乙基-异氰尿酸酯三甲基丙烯酸酯，丙烯酸酯的单体(如美国专利 4,652,274 中所述的那些)和丙烯酸酯化低聚物(如美国专利 4,642,126 中所述的那些)的可共聚的混合物；不饱和酰胺(例如，亚甲基双丙烯酰胺，1,6-六亚甲基双丙烯酰胺，二乙三胺三丙烯酰胺和甲基丙烯酸 β-甲基丙烯酰基氨基乙基酯)；乙烯基化合物(例如，苯乙烯，邻苯二甲酸二烯丙酯，琥珀酸二乙烯基酯，己二酸二乙烯基酯，和邻苯二甲酸二乙烯基酯)等；和其混合物。

需要时，可以使用两种或多种单体，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种包括丙烯酸酯，芳香酸(甲基)丙烯酸酯半酯树脂，和具有烃基骨架和肽侧基并具有与其连接的自由基可聚合的官能团的低聚物。

适合的阳离子-可固化的物种公开在例如美国专利 5,998,495 和 6,025,406 中，包括环氧树脂。这种材料统称作环氧化物，包括单体环氧化合物和低聚型环氧化物，可以是脂肪族的、脂环族的、芳香族的或杂环族的。这些材料通常每个分子平均具有至少 1 个可聚合的环氧基团(优选地，至少约 1.5，更优选地，至少约 2)。低聚环氧化物包括具有环氧端基的线性低聚物(例如，聚环氧烷乙二醇的二缩水甘油醚)，具有环氧单元骨架的低聚物(例如，聚丁二烯聚环氧化物)，和具有环氧侧基的低聚物(例如，甲基丙烯酸缩水甘油酯低聚物或共低聚物)。环氧化物可以是纯化合物，或可以是每个分子含有一个、二个或更多个环氧基团的化合物的混合物。这些含环氧材料的骨架和取代基性能可以有很大的变化。例如，骨架可以是任何类型，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。可允许取代基的例子包括卤素，酯基团，醚，磺酸酯基团，硅氧烷基团，硝基，磷酸酯基团等。含环氧材料的分子量可以为约 58~约 500 或更大。

有用的含环氧材料包括含有环氧己烷基团的那些，如环氧环己烷羧酸酯，代表性的是 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯，3,4-环氧-2-甲基环己基甲基-3,4-环氧-2-甲基环己烷羧酸酯，和二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯。有用的环氧化物的更详细例子公开在美国专利 3,117,099 中。

有用的其他含环氧材料包括下式的缩水甘油醚单体



其中 R'是烷基或芳基，n 是 1~6 的整数。例子是多羟基酚的缩水甘油醚，其通过多羟基酚与过量氯醇如表氯醇反应得到(例如，2,2-二(2,3-环氧丙氧基苯酚)-丙烷的二缩水甘油醚)。这种类型的环氧化物的其他例子公开在美国专利 3,018,262，和 Handbook of Epoxy Resins，Lee 和 Neville，McGraw-Hill Book Co.，New York (1967)中。

可以使用多种商业上可得到的环氧树脂。特别地，容易得到的环氧化物包括环氧十八烷，表氯醇，氧化苯乙烯，乙烯基环氧己烷，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，以商品名 EPON 828 和 EPON 825 从 Resolution Performance Products，以前的 Shell Chemical Co.得到的那些，以及以商品名 DER 从 Dow Chemical Co.得到的那些)，二氧化乙烯基环己烯(例如，以商品名 ERL 4206 从 Union Carbide Corp.得到的化合物)，3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烯羧酸酯(例如，以商品名 ERL 4221，Cyracure UVR 6110 或 UVR 6105 从 Union Carbide Corp.得到的化合物)，3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3,4-环氧-6-甲基-环己烯羧酸酯(例如，以商品名 ERL 4201 从 Union Carbide Corp.得到的化合物)，二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯(例如，以商品名 ERL 4289 从 Union Carbide Corp.得到的化合物)，二(2,3-环氧环戊基)醚(例如，以商品名 ERL 0400 从 Union Carbide Corp.得到的化合物)，从聚丙二醇改性的脂肪族环氧化物(例如，以商品名 ERL 4050

和 ERL 4052 从 Union Carbide Corp.得到的那些)，二氧化二戊烯(例如，以商品名 ERL 4269 从 Union Carbide Corp.得到的化合物)，环氧化的聚丁二烯(例如，以商品名 Oxiron 2001 从 FMC Corp.得到的化合物)，含有环氧官能团的聚硅氧烷，间苯二酚二缩水甘油醚(例如，以商品名 KOPOXITE 从 Koppers Company，Inc.得到的化合物)，二(3,4-环氧环己基)己二酸酯(例如，以商品名 ERL 4299 或 UVR 6128 从 Union Carbide Corp.得到的那些)，2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷-间-二噁烷(例如，以商品名 ERL-4234 从 Union Carbide Corp.得到的化合物)，一氧化乙烯基环己烯，1,2-环氧十六烷(例如，以商品名 UVR-6216 从 Union Carbide Corp.得到的化合物)，烷基缩水甘油醚，如烷基 C_8-C_{10} 缩水甘油醚(例如，以商品名 HELOXY MODIFIER 7 从 Resolution Performance Products 得到的那些)，丁基缩水甘油醚(例如，以商品名 HELOXY MODIFIER 61 从 Resolution Performance Products 得到的那些)，多官能的缩水甘油醚，如 1,4-丁二醇的二缩水甘油醚(例如，从 Resolution Performance Products 得到的 HELOXY MODIFIER 67)，环己烷二甲醇的二缩水甘油醚(例如，从 Resolution Performance Products 得到的 HELOXY MODIFIER 107)，三羟甲基乙烷三缩水甘油醚(例如，从 Resolution Performance Products 得到的 HELOXY MODIFIER 44)，脂肪族多元醇的聚缩水甘油醚(例如，从 Resolution Performance Products 得到的 HELOXY MODIFIER 84)，聚二醇二环氧化物(例如，从 Resolution Performance Products 得到的 HELOXY MODIFIER 32)，和双酚 F 环氧化物(例如，以商品名 EPON 1138 从 Resolution Performance Products 和以 GY-281 从 Ciba-Geigy Corp.得到的那些)。

其他有用的环氧树脂包括缩水甘油的丙烯酸酯 (如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯)与一种或多种可共聚的乙烯基化合物的共聚物。这种共聚物的例子是 1：1 的苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯和 1：1 的甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油酯。其他有用的环氧树脂是公知的，并含有环氧化物，如表氯醇，环氧烷(例如，环氧丙烷)，氧化苯乙烯，氧化烯(例如，氧化丁二烯)，和缩水甘油基酯(例如，缩水甘油

乙酯)。

有用的环氧官能的聚合物包括环氧官能的聚硅氧烷，如美国专利4,279,717 中公开的那些，并可从 General Electric Company 得到。这些是聚二甲基硅氧烷，其中 1-20 mole%的硅原子被环氧烷基(优选地，环氧环己基乙基所取代)，如美国专利 5,753,346 中公开的。

也可以使用含环氧材料的共混物。这种共混物可以包括含两种或多种重均分子量分布的环氧化合物(如低分子量(低于 200)，中间分子量(约 200~1000)，和较高分子量(高于约 1000))。可选择地或此外，环氧树脂可以含有具有不同化学性能(如脂肪族和芳香族)或官能团(如极性和非极性)的含环氧材料的共混物。此外，需要时可以加入其他阳离子-反应性聚合物(如乙烯基醚等)。

优选的环氧树脂包括芳香族缩水甘油基环氧树脂(如 EPON 树脂，从 Resolution Performance Products 得到)和环脂肪族环氧树脂(如 ERL 4221 和 ERL 4299，从 Union Carbide 得到)。

适合的阳离子-可固化的物种也包括乙烯基醚单体和低聚物(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(例如，以商品名 RAPI-CURE DVE-3 从 International Specialty Products，Wayne，NJ 得到的那些)，三羟甲基丙烷三乙烯基醚(例如，以商品名 TMPTVE 从 BASF Corp.，Mount Olive，NJ 得到的那些)，和以商品名 VECTOMER 二乙烯基醚树脂从 Allied Signal 得到的那些(例如，VECTOMER 2010，VECTOMER 2020，VECTOMER 4010，和 VECTOMER 4020 和从其他制造商得到的等价物)，和其混合物。也可以使用一种或多种乙烯基醚树脂和/或一种或多种环氧树脂的共混物(任何比例)。多羟基官能的材料(如公开在例如美国专利 5,856,373 (Kaisaki 等人))也可以与环氧-和/或乙烯基醚官能的材料一起使用。

(ii) 混杂有机/无机反应性物种

混杂有机/无机反应性物种可用于光反应性组合物中，同时加入或不加入无机粒子。有用的混杂有机/无机反应性物种包括具有至少一种可聚合的有机基团的硅烷化合物。这种硅烷的例子包括例如(甲基)丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷(如甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷，丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷，甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷等)，甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷，二(甲基丙烯酰氧基丙基)二甲氧基硅烷，1,3-二(3-甲基丙烯酰氧基丙基)四(三甲基甲硅烷氧基)二硅氧烷，四(2-甲基丙烯酰氧基乙氧基)硅烷，乙烯基硅烷化合物(如乙烯基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，二乙烯基二甲氧基硅烷，二乙烯基二乙氧基硅烷，乙烯基甲基二乙氧基硅烷，乙烯基甲基二甲氧基硅烷，三乙烯基乙氧基硅烷，三乙烯基甲氧基硅烷等)，1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷，环氧硅烷化合物(如缩水甘油氧基三甲氧基硅烷，二(缩水甘油氧基)二甲氧基硅烷，β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷，β-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷等)，环氧丙烷硅烷化合物(如 3-(3-甲基-3-环氧丙烷甲氧基)丙基三甲氧基硅烷，3-(3-甲基-3-环氧丙烷甲氧基)丙基三甲氧基硅烷等)，具有 6-元环醚结构的硅烷化合物(如氧杂环己基三甲氧基硅烷，氧杂环己基三甲氧基硅烷等)，和能够多光子活化光固化的其他反应性硅烷。也可以使用这些硅烷化合物的水解产物。

需要时，光反应性硅烷化合物的缩合物和/或反应性和非反应性硅烷混合物的缩合物(例如，聚八面体倍半硅氧烷和低聚和聚合倍半硅氧烷材料，从供应商如 Hybrid Plastics，Gelest，Techneglas 和 Aldrich Chemical Co.得到)，低聚硅氧烷材料(例如，聚二甲基硅氧烷)，和支化和超支化含硅低聚和聚合材料可以与上述硅烷化合物一起使用。如果需要，溶胶-凝胶材料(例如，硅醇盐)也可以与硅烷化合物一起使用，以提高组合物的无机含量。

(2) 光引发剂体系

光引发剂体系可以是单光子光引发剂体系或多光子光引发剂体系。有用的单光子光引发剂体系包括单组分，双组分，和三组分体系。单组分体系包括光化学有效量的至少一种光引发剂(即，其量足以使反应性物种在选定的曝光条件下发生至少部分反应，可通过例如密度，粘度，颜色，pH，折射率，或其他物理或化学性质变化来证实)。这种光引发剂的例子包括在用波长在电磁谱紫外或可见部分中的射线曝光时产生自由基源的化合物或产生酸(包括质子酸或Lewis酸)的阳离子光催化剂。

有用的自由基光引发剂包括苯乙酮，苯甲酮，芳基乙醛酸，酰基膦氧化物，安息香醚，苯偶酰缩酮，噻吨酮，芳香族磺酰氯，光活性肟，亚硝基化合物，酰卤，腙，氯烷基三嗪，双咪唑，三酰基咪唑，吡喃盐化合物，锍和碘鎓盐，巯基化合物，醌，偶氮化合物，有机过氧化物，和其混合物。这种光引发剂公开在例如美国专利 6,054,007 (Boyd 等人) (参见，例如，栏 16，行 58 至栏 17，行 7)；5,235,744 (Williams 等人) (参见，例如，栏 11，行 26 至栏 12，行 65)；和 4,735,632 (Oxman 等人) (参见，例如，栏 3，行 26 至 47)中。

有用的阳离子光催化剂包括具有鎓阳离子和金属或非金属的含卤素配合阴离子的茂金属盐。其他有用的阳离子光催化剂包括具有有机金属配合阴离子和金属或非金属的含卤素配合阴离子的茂金属盐。这种光催化剂进一步公开在例如美国专利 4,751,138 (Tumey 等人) (参见，例如，栏 6，行 65 至栏 9，行 45)；6,054,007 (参见，例如，栏 14，行 20 至栏 16，行 13)；和 5,238,744 (参见，例如，栏 10，行 12 至栏 11，行 3)。光催化剂的混合物也是有用的。

这种自由基光引发剂和阳离子光催化剂和其制备方法在本领域中是公知的。许多可以多商业上得到。

可选择地，有用的双组分和三组分单光子光引发剂体系包括光化学有效量的(1) 至少一种单光子光敏剂；和(2) 下述之一或二者：(i) 不同于光敏剂并向光敏剂的电子受激态供给电子的至少一种电子给体化合物(优选地，电子给体化合物其氧化电势大于 0 并小于或等于 p-二甲氧基苯的氧化电势)；和(ii) 通过从光敏剂的电子受激态接受电子而被光敏化，从而形成至少一种自由基和/或酸的至少一种电子受体(优选地，电子受体选自碘鎓盐，锍盐，重氮盐，吖嗪盐，氯甲基化的三嗪，和三芳基咪唑基二聚体)。

优选地，光引发剂体系是多光子光引发剂体系，因为使用这种体系能够增强 3-维周期性介电结构中写入的对比以及缺陷。这种体系优选是二或三组分体系，包括至少一种多光子光敏剂，至少一种电子受体，和可选择地至少一种电子给体。这种多组分体系可以提供增强的灵敏度，使光反应在较短时间内进行，由此减小因样品和/或曝光体系的一个或多个元件移动而产生问题的可能性。

可选择地，多光子光引发剂体系可以是包括至少一种光引发剂的单组分体系。用作单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，由 Ciba 以商品名 Irgacure™ 819 出售的那些，以及由 BASF Corporation 以商品名 Lucirin™ TPO-L 出售的 2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基膦氧化物)和带有共价连接的锍盐部分的二苯乙烯衍生物(例如，W. Zhou 等人在 Science 296，1106 (2002)中公开的那些)。也可以使用其他常规紫外(UV)光引发剂如苯偶酰缩酮，尽管它们的多光子光引发敏感度通常相对较低。

下面说明用于二和三组分光引发剂体系中的单光子光敏剂，多光子光敏剂，电子受体，和电子给体。

(i) 单光子光敏剂

适合的单光子光敏剂包括吸收波长约 150~约 800 纳米(优选地，约 200~约 600 纳米；更优选地，约 240~约 500 纳米)光的那些。优选地，光敏剂基本上不含基本上干扰反应性物种反应的官能团，可溶于反应性物种中(如果反应性物种是液体)或与反应性物种相容，并与组合物中包括的任何粘合剂(下面说明)相容。

最优选地，使用美国专利 3,729,313 中所述的测试过程，光敏剂也能够在与光敏剂的单光子吸收谱重叠的波长连续辐照下敏化 2-甲基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪。使用现有可得到的材料，如下测试：制备含有下列组成的标准测试溶液：5.0 份的甲醇中 5%(体积重量)，45,000-55,000 分子量，9.0-13.0%羟基含量的聚乙烯基丁缩醛的溶液(例如，以商品名 BUTVAR B76 从 Monsanto 得到的那些)；0.3 份三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯；和 0.03 份 2-甲基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪(参见 Bull. Chem. Soc. Japan，42，2924-2930 (1969))。向此溶液中加入 0.01 份待作为光敏剂测试的化合物。使用 0.05 mm 的刮刀孔将得到的溶液刮涂到 0.05 mm 透明聚酯薄膜上，将涂层空气干燥约 30 分钟。将 0.05 mm 透明聚酯盖膜仔细地放在干燥但是柔软和粘性的涂层上，使夹带的空气最少。然后将得到的夹心结构用可提供可见和紫外范围光的钨光源的 161,000 Lux 入射光曝光 3 分钟(如从 FCH 650 W 石英-碘灯产生的光，从 General Electric 得到)。曝光可通过型板进行，以在该结构中提供曝光和未曝光区。曝光后，除去盖膜，用细分散的着色粉末处理涂层，如静电复印中常规使用的着色粉末。如果测试的化合物是光敏剂，三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯单体将在光曝光区因从 2-甲基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪得到的光致自由基而聚合。因为聚合区基本上是无粘性的，所以着色粉末将选择性地仅与涂层的粘性非曝光区粘附，提供与型板中相应的可视图象。

优选地，可以部分地基于保存稳定性原因而选择光敏剂。因此，选择特定的光敏剂在某种程度上可以依赖于所用的特定反应性物种(以及依赖于电子给体化合物和/或电子受体的选择)。

适合的单光子光敏剂包括下列类别的化合物：酮，香豆素染料(例如，酮代香豆素)，氧杂蒽染料，吖啶染料，噻唑染料，噻嗪染料，噁嗪染料，吖嗪染料，氨基酮染料，卟啉，芳香族多环烃，p-取代的氨基苯乙烯基酮化合物，氨基三芳基甲烷，部花青，方酸盐染料，和吡啶盐染料。酮(例如，单酮或α-二酮)，酮代香豆素，氨基芳基酮，和 p-取代的氨基苯乙烯基酮化合物是优选的光敏剂。也可以使用光敏剂的混合物。对于需要高灵敏度的应用而言(例如，形象艺术)，通常优选使用含有久洛尼定基（julolidinyl）部分的光敏剂。

优选类别的酮光敏剂包括下面通式所代表的那些：

$ACO(X)_bB$

其中 X 是 CO 或 CR^1R^2，其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同并可以是氢，烷基，烷芳基，或芳烷基；b 是 0；A 和 B 可以相同或不同并可以是取代(具有一个或多个非干扰取代基)或未取代的芳基，烷基，烷芳基，或芳烷基，或 A 和 B 一起形成环状结构，可以是取代或未取代的脂环族，芳香族，杂芳香族，或稠合芳香环。

上式适合的酮包括单酮(b=0)，如 2,2-，4,4-，或 2,4-二羟基苯甲酮，二-2-吡啶基酮，二-2-呋喃基酮，二-2-硫代苯基酮，苯偶姻，芴酮，查耳酮，Michler 酮，2-氟-9-芴酮，2-氯噻吨酮，苯乙酮，苯甲酮，1-或2-萘乙酮，9-乙酰基蒽，2-，3-或 9-乙酰基菲，4-乙酰基联苯，苯丙酮，苯正丁酮，苯戊酮，2-，3-或 4-乙酰基吡啶，3-乙酰基香豆素等。适合的二酮包括芳烷基二酮如蒽醌，菲醌，o-，m-和 p-二乙酰基苯，1,3-，1,4-，1,5-，1,6-，1,7-和 1,8-二乙酰基萘，1,5-，1,8-和 9,10-二乙酰基蒽等。适合的α-二酮(b=1 和 X=CO)包括 2,3-丁烷二酮，2,3-戊烷二酮，2,3-己烷二酮，3,4-己烷二酮，2,3-庚烷二酮，3,4-庚烷二酮，2,3-辛烷二酮，4,5-辛烷二酮，苯偶酰，2,2'-，3,3'-和 4,4'-二羟基苯偶酰，糠偶酰，二-3,3'-吲哚基乙烷二酮，2,3-莰烷二酮(樟脑二烷酮)，联乙酰，1,2-环己烷二酮，1,2-萘醌，苊醌等。

优选的酮代香豆素和 p-取代的氨基苯乙烯基酮化合物包括 3-(p-二乙基氨基肉桂酰基)-7-二甲基-氨基香豆素，9-(4-二氰基乙基氨基肉桂酰基)-1,2,4,5-四-氢-3H,6H,10H[1]苯并吡喃并[6,7,8-i,j]-喹嗪-10-酮，2,3-二(9'-久洛尼定)环戊酮，9-乙氧基羰基-1,2,4,5-四氢-3H,6H,10H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-i,j]喹嗪-10-酮，2-(4'-二乙基氨基亚苄基)-1-茚酮，9-乙酰基-1,2,4,5-四氢-3H,6H,10H-[1]苯并吡喃并[6,7,8-i,j]喹嗪-10-酮，和 5,10-二乙氧基-12,16,17-三氯紫蕙等。

其他有用的光敏剂包括公开在 WO 01/96409 中的那些。

特别优选的光敏剂包括樟脑二烷酮，乙二醛，联乙酰，3,3,6,6-四甲基环己烷二酮，3,3,7,7-四甲基-1,2-环庚烷二酮，3,3,8，8-四甲基-1,2-环辛烷二酮，3,3,18,18-四甲基-1,2-环十八烷二酮，二叔戊酰，苯偶酰，糠偶酰，羟基苯偶酰，2,3-丁烷二酮，2,3-戊烷二酮，2,3-己烷二酮，3,4-己烷二酮，2,3-庚烷二酮，3,4-庚烷二酮，2,3-辛烷二酮，4,5-辛烷二酮，和 1,2-环己烷二酮。在这些中，樟脑二烷酮是最优选的。本领域所属技术人员可以清楚的是，曝光波长和光敏剂的选择可以依据所需的平版印刷分辨率和无机粒子散射不同波长光的量。

(ii) 多光子光敏剂

当用曝光体系中的适合光源曝光时，适用于光反应性组合物中的多光子光敏剂能够同时吸收至少双光子。在相同波长下测量时，优选的多光子光敏剂其双光子吸收截面大于荧光素的(即，大于 3',6'-二羟基螺[异苯并呋喃-1(3H),9'-[9H]氧杂蒽]3-酮)。

通常，按照 C. Xu 和 W. W. Webb 在 J. Opt. Soc. Am. B，13，481 (1996)中和 WO 98/21521 所述的方法，双光子吸收截面大于约 50×10^{-50} cm^4 秒/光子。这种方法包括(在相同泵激强度和光敏剂浓度条件下)将光敏剂的双光子荧光强度与参考化合物比较。参考化合物可以选择的尽

可能与光敏剂吸收和荧光所覆盖的光谱范围匹配。在一种可能的实验中，泵激光束分成两支，50%的泵激强度到达光敏剂，50%到达参考化合物。使用两个光电倍增管或其他校准的检测器测量光敏剂相对于参考化合物的相对荧光强度。最后，在单光子泵激下测量两种化合物的荧光量子效率。

测量荧光和磷光量子产率的方法是本领域所公知的。通常，将化合物的荧光(或磷光)光谱下的面积与具有公知荧光(或磷光)量子产率的标准发光化合物的荧光(或磷光)光谱下的面积相比较，并进行适当的修正(需要考虑的是，例如，泵激波长下的组合物光学密度，荧光检测装置的几何形状，发射波长的差别，和检测器对不同波长的反应)。标准方法公开在例如 I.B. Berlman，Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules，第二版，24-27 页，Academic Press，New York(1971)；J. N. Demas 和 G. A. Crosby，J. Phys. Chem. 75，991-1024 (1971)；和 J. V. Morris，M. A. Mahoney，和 J. R. Huber，J. Phys. Chem. 80，969-974 (1976)中。

假设在单和双光子泵激下发射状态相同(一种常用的假设)，光敏剂的双光子吸收截面(δ_{sam})等于δ_{ref} K(I_{sam}/I_{ref})(Φ_{sam}/Φ_{ref})，其中δ_{ref}是参考化合物的双光子吸收截面，I_{sam}是光敏剂的荧光强度，I_{ref}是参考化合物的荧光强度，Φ_{sam}是光敏剂的荧光量子效率，Φ_{ref}是参考化合物的荧光量子效率，和 K 是修正因子，源于光路和二个检测器应答中的微小差异。通过测量样品和参考分支中的相同光敏剂的反应，可以确定 K。为确保测量有效，可以证实泵激功率与双光子荧光强度二次相关，可以使用相对低浓度的光敏剂和参考化合物(以避免荧光再吸收和光敏剂凝集作用)。

当光敏剂不是荧光性的时，可以测量电子受激态的产率并与公知的标准相比。除了上述测定荧光产率的方法之外，各种测量受激态产率的方法是已知的(包括例如，瞬态吸光，磷光产率，光化产物形成或

光敏剂消失(从光反应中)等)。

优选地，光敏剂的双光子吸收截面比荧光素大约 1.5 倍(或，可选择地，按上述方法测量大于约 75×10^{-50} cm^4 秒/光子)；更优选地，比荧光素大约 2 倍(或，可选择地，大于约 100×10^{-50} cm^4 秒/光子)；最优选地，比荧光素大约 3 倍(或，可选择地，大于约 150×10^{-50} cm^4 秒/光子)；和最佳地，比荧光素大约 4 倍(或，可选择地，大于约 200×10^{-50} cm^4 秒/光子)。

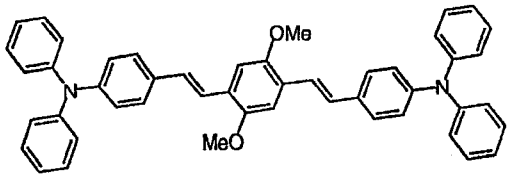
优选地，多光子光敏剂溶于反应性物种中(如果反应性物种是液体)或与反应性物种相容，并与多光子反应性组合物中包括的任何粘合剂(下面说明)相容。最优选地，使用美国专利 3,729,313 中所述并在上面说明的测试过程，光敏剂也能够在与光敏剂的单光子吸收谱重叠的波长连续辐照下，敏化 2-甲基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪。

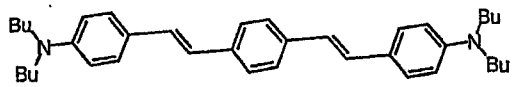
优选地，可以部分地基于保存稳定性原因而选择多光子光敏剂。因此，选择特定的光敏剂在某种程度上可以依赖于所用的特定反应性物种(以及依赖于电子给体化合物和/或电子受体的选择)。

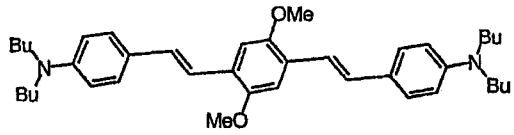
有用的多光子光敏剂包括具有至少一种通过吸收两个或多个光子实现的电子受激态的半导体纳米粒子量子点。特别优选的多光子光敏剂包括表现出较大多光子吸收截面的更常规的光敏剂，如若丹明（Rhodamine）B(即，N-[9-(2-羧基苯基)-6-(二乙基氨基)-3H-氧杂蒽-3-基烯]-N-乙基乙烷氯化铵和若丹明 B 的六氟锑酸盐)和，例如由 Marder 和 Perry 等人在 WO 98/21521 和 WO 99/53242 中所述的四类光敏剂。这四类如下所示：(a)其中两个给体与共轭π-电子桥连接的分子；(b)其中两个给体与被一种或多种电子受体基团取代的共轭π-电子桥连接的分子；(c)其中两个受体与共轭π-电子桥连接的分子；和(d)其中两个受体与被一种或多种电子给体基团取代的共轭π-电子桥连接的分子 (其中"桥"指连接两个或多个化学基团的分子片段，"给体"指能够与共轭π-

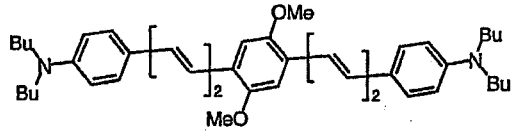
电子桥键合并具有低电离电势的原子或原子团，"受体"指能够与共轭π-电子桥键合并具有高电子亲合力的原子或原子团)。

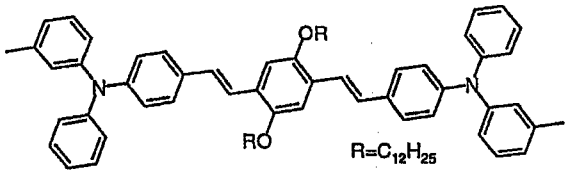
这种光敏剂的代表性例子包括下面的：

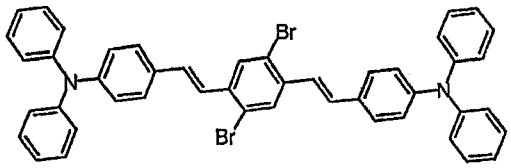


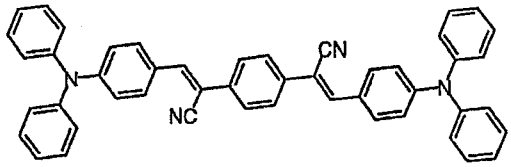


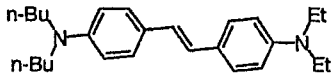


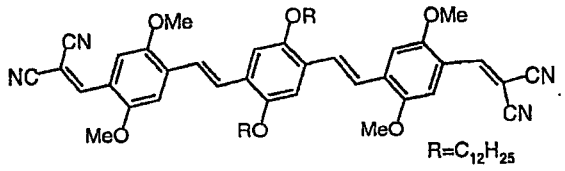


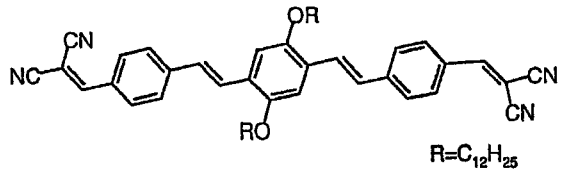


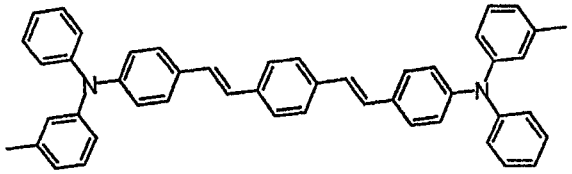


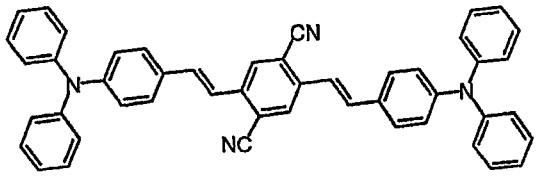


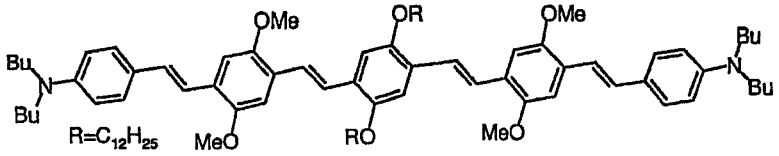


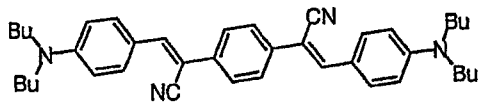

OMe
OR
OMe
CN
NC
CN
CN
MeO
RO
MeO
R=C12H25

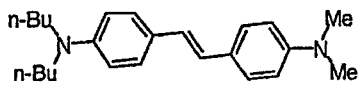

OR
CN
NC
CN
CN
RO
R=C12H25

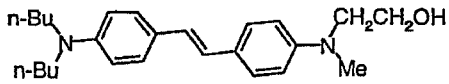

N
N

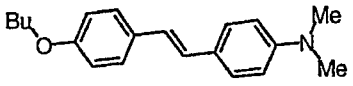

CN
N
N
NC

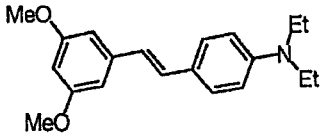

OMe
OR
OMe
Bu
N
Bu
Bu
N
Bu
R=C12H25
MeO
RO
MeO

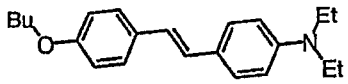

CN
Bu
N
Bu
Bu
N
Bu
NC

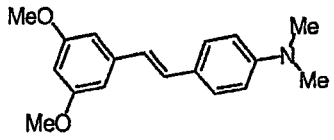

n-Bu
N
n-Bu
Me
N
Me

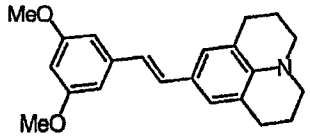

n-Bu
N
n-Bu
CH2CH2OH
N
Me

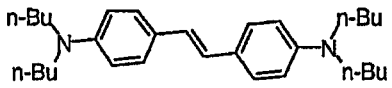

Bu
O
Me
N
Me

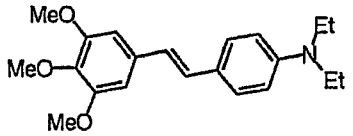

MeO
MeO
Et
N
Et

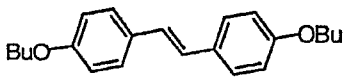

Bu
O
Et
N
Et

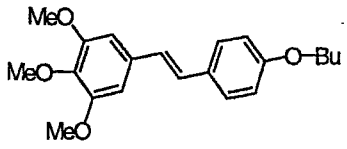

MeO
MeO
Me
N
Me

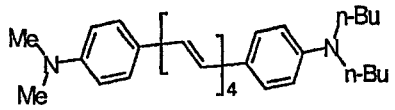

MeO
MeO
N

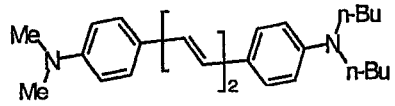

n-Bu
N
n-Bu
n-Bu
N
n-Bu

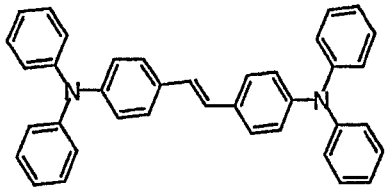

MeO
MeO
MeO
Et
N
Et

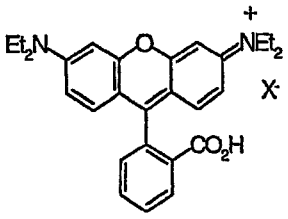

BuO
OBu









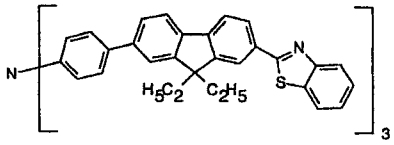


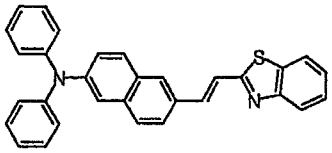
X⁻ 其中 X⁻ = Cl^-, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, BF_4^-, $CF_3SO_3^-$

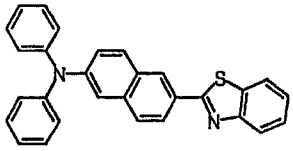
上述这四类光敏剂可通过在标准 Wittig 条件下使醛与叶立得(ylide)反应或使用 McMurray 反应来制备，详细说明见 WO 98/21521。

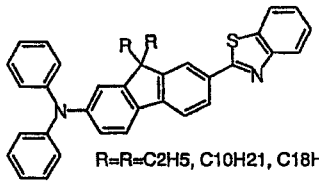
其他适合的化合物公开在美国专利 6,100,405，5,859,251 和 5,770,737 中，同样具有大的多光子吸收截面，尽管这些截面可以用上述之外的方法来确定。

这种化合物的代表性例子包括下面的：

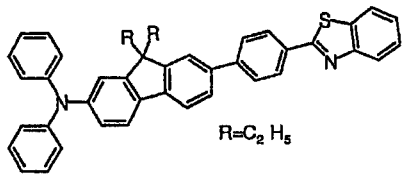




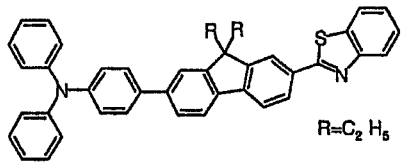




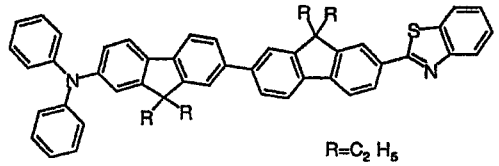
R=R=C2H5, C10H21, C18H37



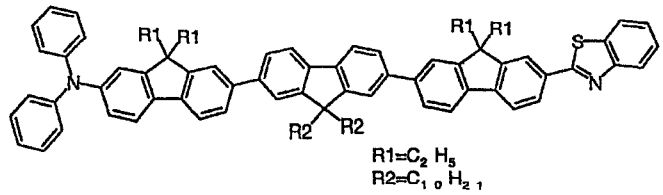
$R=C_2H_5$

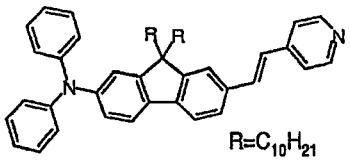


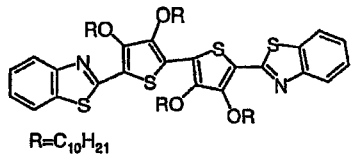
$R=C_2H_5$



$R=C_2H_5$







(iii) 电子受体化合物

用于光反应性组合物中的适合电子受体能够从光敏剂的电子受激态接受电子而被光敏化，从而形成至少一种自由基和/或酸。这种电子受体包括碘鎓盐(例如，二芳基碘鎓盐)，氯甲基化的三嗪(例如，2-甲基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪，2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪，和 2-芳基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪)，重氮盐(例如，可选择地被基团如烷基，烷氧基，卤素，或硝基所取代的苯基重氮盐)，锍盐(例如，可选择地被烷基或烷氧基所取代的三芳基锍盐，和可选择地具有与芳基部分桥连邻近的 2,2' 氧基团)，吖嗪鎓盐(例如，N-烷氧基吡啶鎓盐)，和三芳基咪唑基二聚体(优选地，2,4,5-三苯基咪唑基二聚体，如 2,2'，4,4'，5,5'-四苯基-1,1'-二咪唑，可选择地被基团如烷基，烷氧基，或卤素所取代)等，和其混合物。

电子受体优选溶于反应性物种中，并优选保存稳定(即，在光敏剂和电子给体化合物存在下，溶解时不会自发促进反应性物种的反应)。因此，特定电子受体的选择某种程度上依赖于选择的上述反应性物种，光敏剂，和电子给体化合物。

适合的碘鎓盐包括美国专利 5,545,676，3,729,313，3,741,769，3,808,006，4,250,053 和 4,394,403 中所述的那些。碘鎓盐可以是简单盐(例如，含有阴离子，如 Cl^-，Br^-，I^-或 $C_4H_5SO_3^-$)或金属配合盐(例如，含有 SbF_6^-，PF_6^-，BF_4^-，四(全氟苯基)硼酸盐，SbF_5OH^-或 AsF_6^-)。需要时可以使用碘鎓盐的混合物。

有用的配合芳香碘鎓盐电子受体的例子包括二苯基碘鎓四氟硼酸盐；二(4-甲基苯基)碘鎓四氟硼酸盐；苯基-4-甲基苯基碘鎓四氟硼酸盐；二(4-庚基苯基)碘鎓四氟硼酸盐；二(3-硝基苯基)碘鎓六氟磷酸盐；二(4-氯苯基)碘鎓六氟磷酸盐；二(萘基)碘鎓四氟硼酸盐；二(4-三氟甲基苯基)碘鎓四氟硼酸盐；二苯基碘鎓六氟磷酸盐；二(4-甲基苯基)碘鎓六氟磷酸盐；二苯基碘鎓六氟砷酸盐；二(4-苯氧基苯基)碘鎓四氟硼酸盐；苯基-2-噻吩基碘鎓六氟磷酸盐；3,5-二甲基吡唑基-4-苯基碘鎓六氟磷酸盐；二苯基碘鎓六氟锑酸盐；2,2'-二苯基碘鎓四氟硼酸盐；二(2,4-二氯苯基)碘鎓六氟磷酸盐；二(4-溴苯基)碘鎓六氟磷酸盐；二(4-甲氧基苯基)碘鎓六氟磷酸盐；二(3-羧基苯基)碘鎓六氟磷酸盐；二(3-甲氧基羰基苯基)碘鎓六氟磷酸盐；二(3-甲氧基磺酰基苯基)碘鎓六氟磷酸盐；二(4-乙酰氨基苯基)碘鎓六氟磷酸盐；二(2-苯并噻吩基)碘鎓六氟磷酸盐；和二苯基碘鎓六氟锑酸盐等；和其混合物。可以根据 Beringer 等人，J. Am. Chem. Soc. 81，342 (1959)的教导，通过置换相应的芳香族简单碘鎓盐(例如，二苯基碘鎓硫酸氢盐)来制备芳香族碘鎓配合盐。

优选的碘鎓盐包括二苯基碘鎓盐(如二苯基氯化碘鎓，二苯基碘鎓六氟磷酸盐，和二苯基碘鎓四氟硼酸盐)，二芳基碘鎓六氟锑酸盐(例如，以商品名 SARCAT SR 1012 从 Sartomer Company 得到的那些)，和其混合物。

锍盐(和任何其他类型的电子受体)中适合的阴离子，X^-，包括各种阴离子型，例如，酰亚胺，甲基化的，硼中心的，磷中心的，锑中心的，砷中心的，和铝中心的阴离子。

适合的酰亚胺和甲基化的阴离子的示例性但非限制性例子包括$(C_2F_5SO_2)_2N^-$，$(C_4F_9SO_2)_2N^-$，$(C_8F_{17}SO_2)_3C^-$，$(CF_3SO_2)_3C^-$，$(CF_3SO_2)_2N^-$，$(C_4F_9SO_2)_3C^-$，$(CF_3SO_2)_2(C_4F_9SO_2)C^-$，$(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)N^-$，$((CF_3)_2NC_2F_4SO_2)_2N^-$，$(CF_3)_2NC_2F_4SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$，(3,5-二$(CF_3)C_6H_3)SO_2N^-SO_2CF_3$，$C_6H_5SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$，$C_6H_5SO_2N^-SO_2CF_3$等。优选的此类阴离子包括式$(R_fSO_2)_3C^-$所示的那些，其中$R_f$是具有1~约4个碳原子的全氟烷基。

适合的硼中心的阴离子的示例性但非限制性例子包括F_4B^-，(3,5-二$(CF_3)C_6H_3)_4B^-$，$(C_6F_5)_4B^-$，$(p\text{-}CF_3C_6H_4)_4B^-$，$(m\text{-}CF_3C_6H_4)_4B^-$，$(p\text{-}FC_6H_4)_4B^-$，$(C_6F_5)_3(CH_3)B^-$，$(C_6F_5)_3(n\text{-}C_4H_9)B^-$，$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3(C_6F_5)B^-$，$(C_6F_5)_3FB^-$，$(C_6F_5)_3(C_6F_5)B^-$，$(CH_3)_2(p\text{-}CF_3C_6H_4)_2B^-$，$(C_6F_5)_3(n\text{-}C_{18}H_{37}O)B^-$等。优选的硼中心的阴离子通常含有与硼连接并被3个或多个卤素取代的芳香族烃基，其中氟是最优选的卤素。优选的阴离子示例性但非限制性例子包括(3,5-二$(CF_3)C_6H_3)_4B^-$，$(C_6F_5)_4B^-$，$(C_6F_5)_3(n\text{-}C_4H_9)B^-$，$(C_6F_5)_3FB^-$，和$(C_6F_5)_3(CH_3)B^-$。

含有其他金属或非金属中心的适合的阴离子包括例如(3,5-二$(CF_3)C_6H_3)_4Al^-$，$(C_6F_5)_4Al^-$，$(C_6F_5)_2F_4P^-$，$(C_6F_5)F_5P^-$，F_6P^-，$(C_6F_5)F_5Sb^-$，F_6Sb^-，$(HO)F_5Sb^-$，和F_6As^-。优选地，阴离子，X^-，选自四氟硼酸盐，六氟磷酸酯，六氟砷酸盐，六氟锑酸盐，和羟基五氟锑酸盐(例如，用于阳离子-可固化的物种如环氧树脂中)。

适合的锍盐电子受体的例子包括：

四氟硼酸三苯基锍盐

四氟硼酸甲基二苯基锍盐

六氟磷酸二甲基苯基锍盐

六氟磷酸三苯基锍盐

六氟锑酸三苯基锍盐

六氟砷酸二苯基萘基锍盐

六氟磷酸三甲苯基锍盐

六氟锑酸茴香基二苯基锍盐

四氟硼酸 4-丁氧基苯基二苯基锍盐

六氟磷酸 4-氯苯基二苯基锍盐

六氟磷酸三(4-苯氧基苯基)锍盐

六氟砷酸二(4-乙氧基苯基)甲基锍盐

四氟硼酸 4-乙酰苯基二苯基锍盐

六氟磷酸 4-硫代甲氧基苯基二苯基锍盐

六氟锑酸二(甲氧基磺酰基苯基)甲基锍盐

六氟锑酸二(硝基苯基)苯基锍盐

六氟磷酸二(羧甲氧基苯基)甲基锍盐

四氟硼酸 4-乙酰氨基苯基二苯基锍盐

六氟磷酸二甲基萘基锍盐

四氟硼酸三氟甲基二苯基锍盐

六氟锑酸 p-(苯基硫代苯基)二苯基锍盐

六氟磷酸 10-甲基吩噁吨鎓盐

六氟磷酸 5-甲基噻吨鎓盐

六氟磷酸 10-苯基-9,9-二甲基噻吨鎓盐

四氟硼酸 10-苯基-9-噁噻吨鎓盐

四氟硼酸 5-甲基-10-噁噻吨鎓盐

六氟磷酸 5-甲基-10,10-二噁噻吨鎓盐

优选的锍盐包括三芳基-取代的盐，如六氟锑酸三芳基锍盐(例如，以商品名 SARCAT SR1010 从 Sartomer Company 得到的那些)，六氟磷酸三芳基锍盐(例如，以商品名 SARCAT SR 1011 从 Sartomer Company 得到的那些)，和六氟磷酸三芳基锍盐(例如，以商品名 SARCAT KI85 从 Sartomer Company 得到的那些)。

有用的吖嗪鎓盐包括美国专利 4,859,572 中所述的那些，包括吖嗪

部分，如吡啶鎓盐，二吖嗪鎓，或三吖嗪鎓部分。吖嗪鎓部分可以包括与吖嗪鎓环稠合的一个或多个芳香环，通常是碳环芳香环(例如，喹啉鎓盐，异喹啉鎓盐，苯并二吖嗪鎓，和萘并二吖嗪鎓部分)。电子从光敏剂的电子受激态转移到吖嗪鎓电子受体之后，吖嗪鎓环中的氮原子的季铵化的取代基可以以自由基释放。在优选的形式中，季铵化的取代基是氧基取代基。季铵化吖嗪部分的环氮原子的氧基取代基，-O-T，可以选自各种合成方便用的氧基取代基。部分 T 例如可以是烷基，如甲基，乙基，丁基等。烷基可以是取代的。例如，可以使用芳烷基(例如，苄基和苯乙基)和磺基烷基(例如，磺基甲基)。在另一种形式中，T 可以是酰基，如-OC(O)-T^1 基团，其中 T^1 可以是上述的各种烷基和芳烷基。此外，T^1 可以是芳基，如苯基或萘基。芳基可以是取代的的。例如，T^1 可以是甲苯基或二甲苯基。T 通常含有 1~约 18 个碳原子，在每种情况下烷基部分优选是低级烷基部分，在每种情况下芳基部分优选含有约 6~约 10 个碳原子。当氧基取代基，-O-T，含有 1 或 2 个碳原子时，可以达到最高活性水平。吖嗪鎓的核心除了季铵化的取代基之外不包括其他取代基。然而，存在其他取代基对这些电子受体的活性也没有损害。

有用的三芳基咪唑基二聚体包括美国专利 4,963,471 中所述的那些。这些二聚体包括例如 2-(o-氯苯基)-4,5-二(m-甲氧基苯基)-1,1'-二咪唑；2,2'-二(o-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,1'-二咪唑；和 2,5-二(o-氯苯基)-4-[3,4-二甲氧基苯基]-1,1'-二咪唑。

优选的电子受体包括光致产酸剂，如碘鎓盐(更优选地，芳基碘鎓盐)，氯甲基化的三嗪，锍盐，和重氮盐。更优选的是芳基碘鎓盐和氯甲基化的三嗪。

(iv) 电子给体化合物

光反应性组合物中所用的电子给体化合物是能够向光敏剂的电子受激态供给电子的化合物(除了光敏剂本身)。电子给体化合物优选其氧

化电势大于 0 并小于或等于 p-二甲氧基苯的氧化电势。优选地，氧化电势标准饱和甘汞电极("S.C.E.")为约 0.3~1 V。

电子给体化合物也优选溶于反应性物种中，并部分地基于保存稳定性原因而进行选择(如上所述)。适合的给体通常在用所需波长的光曝光后，能够提高光反应性组合物的固化速度或图象密度。

当使用阳离子-反应性物种时，本领域所属技术人员可以认识到，如果电子给体化合物碱性明显，那么会对阳离子反应有不利影响。(参见，例如，美国专利 6,025,406 中的讨论)

通常，通过比较三种组分的氧化和还原电势(例如公开在美国专利 4,859,572 中)，可以选择适用于特定光敏剂和电子受体的电子给体化合物。这种电势可以通过实验测量(例如，使用 R.J. Cox，Photographic Sensitivity，第 15 章，Academic Press (1973))或可从参考文献得到，如 N.L. Weinburg，Ed.，Technique of Electroorganic Synthesis Part II：Techniques of Chemistry，Vol. V (1975)，和 C.K. Mann 和 K.K. Barnes，Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems (1970)。电势反应了相对能量关系，并可以按下述方式用以指导选择电子给体化合物。

当光敏剂是在电子受激态时，光敏剂最高占据分子轨道(HOMO)中的电子上升到高能级(即，光敏剂的最低未占据分子轨道(LUMO))，并在原始占据的分子轨道中留下空位。电子受体可以接受从高能轨道来的电子，电子给体化合物可以供给电子，填充原始占据轨道中的空位，条件是满足一定相对能量关系。

如果电子受体的还原电势比光敏剂更大(或更正)，那么光敏剂高能轨道中的电子易于从光敏剂转移到电子受体的最低未占据分子轨道(LUMO)，因为这样是放热过程。即使这种过程略微吸热(即，即使光敏剂的还原电势比电子受体低 0.1 伏)，环境热活化也能容易地克服这种

小能垒。

按相似的方式，如果电子给体化合物的氧化电势比光敏剂更小(或更负)，从电子给体化合物的 HOMO 移到光敏剂中的轨道空位的电子是从高电势移到低电势，这也是放热过程。即使这种过程略微吸热(即，即使光敏剂的氧化电势比电子给体化合物高 0.1 伏)，环境热活化也能容易地克服这种小能垒。

在每种情况下都发生略微吸热反应，其中光敏剂的还原电势比电子受体低多至 0.1 V 或光敏剂的氧化电势比电子给体化合物高多达 0.1 V，而不论电子受体或电子给体化合物是否首先与受激态的光敏剂反应。当电子受体或电子给体化合物与受激态的光敏剂反应时，优选的是反应放热或仅略微吸热。当电子受体或电子给体化合物与光敏剂离子基团反应时，放热反应仍是优选的，但是在许多情况下仍可预期到更多吸热反应发生。因此，光敏剂的还原电势可以是 0.2 V 或更大，比随后反应的电子受体更低，或光敏剂的氧化电势可以是 0.2 V 或更大，比随后反应的电子给体化合物更高。

适合的电子给体化合物包括例如在 D.F. Eaton，Advances in Photochemistry，B. Voman 等人编辑，Volume 13，pp.427-488，John Wiley and Sons，New York (1986)；和美国专利 6,025,406，和 5,545,676 中公开的那些。这种电子给体化合物包括胺(包括三乙醇胺，肼，1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷，三苯基胺(和其三苯基膦和三苯基胂类似物)，氨基醛，和氨基硅烷)，酰胺(包括磷酰胺)，醚(包括硫醚)，脲(包括硫脲)，亚磺酸和其盐，亚铁氰化物的盐，抗坏血酸和其盐，二硫代氨基甲酸和其盐，黄原酸盐，乙二胺四乙酸盐，(烷基)$_n$(芳基)$_m$硼酸盐(n + m = 4) (优选四烷基铵盐)，各种有机金属化合物，如 SnR_4 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，化合物 n-$C_3H_7Sn(CH_3)_3$，(烯丙基)$Sn(CH_3)_3$，和(苄基)Sn(n-$C_3H_7)_3$)，二茂铁等，和其混合物。电子给体化合物可以是未取代的或被一种或多种非

干扰取代基所取代。特别优选的电子给体化合物含有电子给体原子(如氮、氧、磷或硫原子)和与电子给体原子的α碳或硅原子连接的可脱去的氢原子。

优选的胺电子给体化合物包括烷基-，芳基-，烷芳基-和芳烷基-胺(例如，甲基胺，乙基胺，丙基胺，丁基胺，三乙醇胺，戊基胺，己基胺，2,4-二甲基苯胺，2,3-二甲基苯胺，o-，m-和 p-甲苯胺，苄基胺，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-丙烷二胺，N,N'-二乙基-2-丁烯-1,4-二胺，N,N'-二甲基-1,6-己烷二胺，哌嗪，4,4'-三亚甲基二哌啶，4,4'-亚乙基二哌啶，p-N,N-二甲基-氨基苯乙醇和 p-N-二甲基氨基苄腈)；氨基醛(例如，p-N,N-二甲基氨基苯甲醛，p-N,N-二乙基氨基苯甲醛，9-久洛尼定羧甲醛，和 4-吗啉基苯甲醛)；和氨基硅烷(例如，三甲基甲硅烷基吗啉，三甲基甲硅烷基哌啶，二(二甲基氨基)二苯基硅烷，三(二甲基氨基)甲基硅烷，N,N-二乙基氨基三甲基硅烷，三(二甲基氨基)苯基硅烷，三(甲基甲硅烷基)胺，三(二甲基甲硅烷基)胺，二(二甲基甲硅烷基)胺，N,N-二(二甲基甲硅烷基)苯胺，正苯基-N-二甲基甲硅烷基苯胺，和 N,N-二甲基-N-二甲基甲硅烷基胺)；和其混合物。已经发现叔芳香烷基胺，尤其是在芳香环上具有至少一个吸电子基团的那些，可提供特别好的保存稳定性。使用在室温下是固体的胺也得到了良好的保存稳定性。使用含有一个或多个久洛尼定基部分的胺得到良好的成象速度。

优选的酰胺电子给体化合物包括 N,N-二甲基乙酰胺，N,N-二乙基乙酰胺，N-甲基-N-苯基乙酰胺，六甲基磷酰胺，六乙基磷酰胺，六丙基磷酰胺，三吗啉基膦氧化物，三哌啶基膦氧化物，和其混合物。

优选的烷基芳基硼酸盐包括

$Ar_3B^-(n\text{-}C_4H_9)N^+(C_2H_5)_4$

$Ar_3B^-(n\text{-}C_4H_9)N^+(CH_3)_4$

$Ar_3B^-(n\text{-}C_4H_9)N^+(n\text{-}C_4H_9)_4$

$Ar_3B^-(n\text{-}C_4H_9)Li^+$

$Ar_3B^-(n\text{-}C_4H_9)N^+(C_6H_{13})_4$

$Ar_3B^-\text{-}(C_4H_9)N^+(CH_3)_3(CH_2)_2CO_2(CH_2)_2CH_3$

$Ar_3B^-\text{-}(C_4H_9)N^+(CH_3)_3(CH_2)_2OCO(CH_2)_2CH_3$

$Ar_3B^-\text{-}(sec\text{-}C_4H_9)N^+(CH_3)_3(CH_2)_2CO_2(CH_2)_2CH_3$

$Ar_3B^-\text{-}(sec\text{-}C_4H_9)N^+(C_6H_{13})_4$

$Ar_3B^-\text{-}(C_4H_9)N^+(C_8H_{17})_4$

$Ar_3B^-\text{-}(C_4H_9)N^+(CH_3)_4$

$(p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4)_3B^-(n\text{-}C_4H_9)N^+(n\text{-}C_4H_9)_4$

$Ar_3B^-\text{-}(C_4H_9)N^+(CH_3)_3(CH_2)_2OH$

$ArB^-(n\text{-}C_4H_9)_3N^+(CH_3)_4$

$ArB^-(C_2H_5)_3N^+(CH_3)_4$

$Ar_2B^-(n\text{-}C_4H_9)_2N^+(CH_3)_4$

$Ar_3B^-(C_4H_9)N^+(C_4H_9)_4$

$Ar_4B^-N^+(C_4H_9)_4$

$ArB^-(CH_3)_3N^+(CH_3)_4$

$(n\text{-}C_4H_9)_4B^-N^+(CH_3)_4$

$Ar_3B^-(C_4H_9)P^+(C_4H_9)_4$

其中 Ar 是苯基，萘基，取代的(优选地，氟-取代的)苯基，取代的萘基，和具有较大数量稠合芳香环的类似基团，以及正丁基三苯基硼酸四甲基铵和正己基三(3-氟苯基)硼酸四丁基铵(以商品名 CGI 437 和 CGI 7460 从 Ciba Specialty Chemicals Corporation 得到)，和其混合物。

适合的醚电子给体化合物包括 4,4'-二甲氧基联苯，1,2,4-三甲氧基苯，1,2,4,5-四甲氧基苯等，和其混合物。适合的脲电子给体化合物包括 N,N'-二甲基脲，N,N-二甲基脲，N,N'-二苯基脲，四甲基硫脲，四乙基硫脲，四-正丁基硫脲，N,N-二-正丁基硫脲，N,N'-二-正丁基硫脲，N,N-二苯基硫脲，N,N'-二苯基-N,N'-二乙基硫脲等，和其混合物。

自由基诱导反应用的优选的电子给体化合物包括含有一个或多个

久洛尼定基部分的胺，烷基芳基硼酸盐，和芳香族亚磺酸盐。然而，对于这种反应，在需要时(例如，为提高光反应性组合物的保存稳定性或改进分辨率、对比度和互易性)，也可以省略电子给体化合物。酸诱导反应用的优选的电子给体化合物包括 4-二甲基氨基苯甲酸，4-二甲基氨基苯甲酸乙酯，3-二甲基氨基苯甲酸，4-二甲基氨基苯偶姻，4-二甲基氨基苯甲醛，4-二甲基氨基苄腈，4-二甲基氨基苯乙基醇，和 1,2,4-三甲氧基苯。

需要时，电子给体，电子受体，或二者可被系链(例如，共价地)到光敏剂上。

(3) 无机粒子

适用于本发明方法的粒子包括在化学组合物中是无机的那些。需要时，粒子可以被表面处理(例如，从而带有表面连接的有机基团)。通常，粒子尺寸是亚微米级的，并且如果在组合物中使用浓度大于约 10wt.%，那么对于光反应性组合物进行光反应的光波长而言是透明的。优选地，粒子的折射率基本上与反应性物种相同(例如，在约 10%内)。

适合的粒子公开在例如美国专利 5,648,407 中。适合的粒子包括但不限于金属氧化物粒子(如 Al_2O_3，ZrO_2，TiO_2，ZnO，SiO_2，稀土氧化物，和硅酸盐玻璃)和金属碳酸盐粒子，以及其他足够透明的非氧化物陶瓷材料(例如，金属氟化物)。在选择粒子时还需考虑的是包括粒子的材料可被烧结成致密无机结构的温度。优选地，粒子是可酸蚀刻的(例如，用 HF 或 HCl 水溶液蚀刻)。

胶体氧化硅是本发明方法中优选的粒子，但是也可以使用其他胶体金属氧化物(例如，氧化钛，氧化铝，氧化锆，氧化钒，氧化锑，氧化锡等，和其混合物)。胶体粒子可以包括具有足够透明度的单一氧化物，如氧化硅，或可以包括一种类型的氧化物芯(或除金属氧化物之外的材料芯)，在其上沉积另一种类型的氧化物，优选氧化硅。可选择地，

胶体粒子可以由(相似或不同组成的)较小粒子簇构成，可以是空心的，或可以是多孔的。

通常，粒子或簇小于使光反应性组合物形成图案所用的光波长，尺寸(平均粒子直径，其中"直径"不仅指基本上球形粒子的直径，而且指非球形粒子的最长尺寸)可以为约 1 纳米~约 150 纳米，优选约 5 纳米~约 75 纳米，更优选约 5 纳米~约 30 纳米，最优选约 5 纳米~约 20 纳米。加特定尺寸范围的胶体粒子加到光反应性组合物中通常得到基本上透明的均匀组合物。这种组合物可以使成图案过程中的光散射最小。最优选地，粒子不仅是这种尺寸，而且其折射率基本上与选择的反应性物种相同。

本领域所属技术人员可以清楚的是，某些类型的无机粒子可以与光引发剂体系的组分相互作用(例如用作电子受体)，并干扰光引发的光反应。优选地选择无机粒子和光引发剂的组合，以避免这种干扰。

还优选的是，粒子尺寸相对均匀并基本上保持不凝集，因为粒子凝集可能引起沉淀、胶凝或溶胶粘度急剧增加。包括具有基本上单分散或基本上双峰尺寸分布的粒子的光反应性组合物是优选的。

因此，本发明方法中特别需要的粒子类别包括无机粒子溶胶(例如，无机粒子在液体介质中的胶体分散体)，无定形氧化硅的特定溶胶。这种溶胶可根据各种技术制备，并可以是各种形式，包括水溶胶(其中水用作液体介质)，有机溶胶(其中使用有机液体)，和混合溶胶(其中液体介质包括水和有机液体)。参见，例如，美国专利 2,801,185(Iler)和 4,522,958 (Das 等人)中对技术和形式的说明，以及 R.K. Iler，The Chemistry of Silica，John Wiley & Sons，New York (1979)。

由于氧化硅水溶胶的表面化学和商业上可得到性，它优选用于本发明方法中。这种水溶胶可以各种粒子尺寸和浓度从例如 Nyacol

Products，Inc.，Ashland，Md.；Nalco Chemical Company，Oakbrook，Ill.；和 E.I. Dupont de Nemours and Company in Wilmington，Del 得到。通常使用在水中浓度约 10~约 50wt.%的氧化硅，浓度约 30~约 50wt.%是优选的(因为除去的水较少)。需要时，氧化硅水溶胶可通过例如用酸将碱金属硅酸盐水溶液部分地中和至 pH 约 8 或 9(使得按氧化钠计，溶液中的钠含量小于约 1wt.%)来制备。制备氧化硅水溶胶的其他方法，例如电渗析，硅酸钠离子交换，硅化合物水解，和单质硅溶解等，由 Iler 公开，同上。

制备反应性树脂溶胶优选包括改性无机粒子的至少部分表面，以有助于粒子在反应性物种中的分散。表面改性可以用本领域中公知的各种不同方法进行。(参见，例如，美国专利 2,801,185(Iler)和 4,522,958(Das 等人)中所述的表面改性技术。这种方法包括例如，硅烷化，等离子体处理，电晕处理，有机酸处理，水解，钛酸化等。

例如，在使得粒子表面上的硅烷醇基团与羟基化学结合形成表面结合的酯基团的条件下，可以用单羟基醇，多元醇，或其混合物(优选地，饱和伯醇)处理氧化硅粒子。氧化硅(或其他金属氧化物)粒子的表面也可以用有机硅烷例如，烷基氯硅烷，三烷氧基芳基硅烷，或三烷氧基烷基硅烷处理，用其他化学化合物例如有机钛酸盐处理，从而能够通过化学键(共价或离子的)或通过强物理结合与粒子表面连接，并选择的树脂化学相容。用有机硅烷处理通常是优选的。当使用含有芳香环的环氧树脂时，也含有至少一种芳香环的表面处理剂通常与树脂相容，因而是优选的。相似地，其他金属氧化物也可以用有机酸(例如，油酸)处理，或者将有机酸加到光反应性组合物中作为分散剂。

在制备反应性树脂溶胶中，水溶胶(例如，氧化硅水溶胶)通常可以与水可混溶的有机液体(例如，醇，醚，酰胺，酮，或腈)和可选择地(如果将醇用作有机液体)与表面处理剂如有机硅烷或有机钛酸盐混合。醇和/或表面处理剂通常用量使得至少部分粒子表面被改性，足以形成稳

定的反应性树脂溶胶(在与反应性物种混合物)。优选地，选择的醇和/或处理剂量可提供至少约 50wt.%金属氧化物(例如，氧化硅)，更优选至少约 75wt.%金属氧化物的粒子。(加入足量醇，使醇可用作稀释剂和处理剂。)可以加热生成的混合物通过蒸馏或共沸蒸馏除去水，然后保持在例如约 100°C 达例如约 24 小时，以使醇和/或其他表面处理剂与粒子表面上的化学基团发生反应(或其他相互作用)。这样提供包括粒子的有机溶胶，该粒子具有与连接表面或与表面结合的有机基团。

生成的有机溶胶可以与反应性物种混合，并且例如使用旋转蒸发仪除去有机液体。优选地，通过真空下加热至足以除去紧密束缚的挥发性组分的温度来除去有机液体。抽提时间和温度通常能最大限度地除去挥发物，同时对反应性物种的影响最小。可选择地，本领域中公知的方法如球磨，3-辊碾压，Brabender 混炼，挤压或任何其他高剪切混合过程可用于使无机粒子与反应性物种混合。

制备光反应性组合物

可以通过上述方法或本领域中已知的其他方法制备光反应性组合物的组分，并且许多可从商业上得到。可以使用任何顺序和方式组合(可选择地，搅拌或摇动)在"安全灯"条件混合这些组分，尽管有时优选(从保存期和热稳定性角度)在最后(并在可选择地用于促进其他组分溶解的任何加热步骤之后)加入电子受体。如果需要可以使用溶剂，只要溶剂不与组合物组分明显反应。适合的溶剂包括例如丙酮，二氯乙烷，和乙腈。反应性物种本身有时也用作其他组分的溶剂。

光引发剂体系组分以光化学有效量存在(即，其量足以使反应性物种在选定的曝光条件下发生至少部分反应，可通过例如密度，粘度，颜色，pH，折射率，或其他物理或化学性质变化来证实)。通常，按组合物中固体总重计(即，除溶剂外的组分总重),光反应性组合物含有约 5%~约 99.79wt.%的一种或多种反应性物种(或反应性和非反应性物种的组合)；约 0.01%~约 10wt.%的一种或多种光敏剂(优选地，约 0.1%~

约 5%；更优选地，约 0.2%~约 2%)；达到约 10wt.%的一种或多种电子给体化合物(优选地，约 0.1%~约 10%；更优选地，约 0.1%~约 5%)；和约 0.1%~约 10wt.%的一种或多种电子受体(优选地，约 0.1%~约 5%)。按组合物总体积计，光反应性组合物通常可含有约 0.01%~约 75 体积%的无机粒子。

根据所需要的性能，光反应性组合物中可以包括各种添加剂。适合的添加剂包括溶剂，稀释剂，树脂，粘合剂，增塑剂，颜料，染料，触变剂，指示剂，抑制剂，稳定剂，紫外线吸收剂等。添加剂的量和类型以及加到组合物中的方式是本领域所属技术人员所熟悉的。

如上所述，本发明范围内包括光反应性组合物中的非反应性聚合粘合剂，例如，用以控制粘度或增加感光度。这种聚合粘合剂通常与反应性物种相容。

可以用各种涂覆方法将光反应性组合物涂覆到基底上。组合物可以通过如刮涂或杆涂的涂覆方法，或通过提拉涂覆、浸涂、喷涂、刷涂、旋涂、帘涂等涂覆方法涂覆。可选择地，组合物可以被滴加涂覆。根据特定的应用，基底可以是任何尺寸稳定的材料(例如，软化或分解温度高于加工步骤温度的材料，如玻璃，熔融氧化硅，硅，或氟化钙)，并可以选自各种薄膜，薄片，晶片，和其他表面。优选地，基底相对平坦，并且优选地，其折射率比由此方法得到的周期性介电结构低。优选地，基底带有与曝光波长相匹配的抗反射膜。基底可选择地用底漆(例如，硅烷偶联剂)预处理，以增强光反应性组合物与基底的粘合。

光反应性组合物可以是触变性的，或表现出流变行为，并对无机粒子的特定表面处理和与其他组分的相容性敏感。因此，可以针对每种特定的组合物和涂覆方法最优化适合的溶剂含量和剪切条件，以得到所需厚度的均匀薄膜。涂覆后，光反应性组合物可选择地进行温和烘焙(例如在热板上或在炉中)，以除去一部分或所有的残留溶剂。优选

地，得到的涂覆组合物的流变性能使得它不随曝光时间变化和在显影步骤中漂流或明显流动。

光反应性组合物的曝光

使用包括至少三个光束(优选地，至少四个光束)的多光束干涉(MBI)技术，使用适当波长，空间分布，和强度的射线使至少部分基本上无机的光反应性组合物曝光，在光反应性组合物的反应和未反应部分上形成二维或三维(优选地，三维)周期图案。优选地，周期图案是亚微米级的。然后除去(例如，通过溶剂显影)组合物的未反应部分(或，可选择地，反应部分)，形成填隙空位空间(可以用具有不同折射率的其他材料填充，例如，空气或溶剂)。

这种 MBI 技术通常包括用电磁射线辐照组合物样品(至少一部分)，使得样品内不同方向上传播的射线间的干扰引起样品内辐照强度的二维或三维周期性变化，这样在光反应性组合物的反应和未反应部分上产生周期图案。

因此，光反应性组合物样品可以同时用源自多个来源的电磁射线曝光，从而在样品内形成干涉图案，其中样品内的辐照强度或辐照量周期性变化(由干扰图案确定)。辐照样品可能诱导光反应，并且在某些情况下，伴随折射率变化，从而随折射率变化产生相应的图案。如果使用曝光(例如，写入缺陷)，那么优选的是选择这种变化相对最小的反应性物种。

光反应性组合物样品可以用至少三个相干或部分相干源的电磁射线辐照。优选地，通过将至少四个相干或部分相干源的电磁射线导向样品以在样品内交叉并干涉来形成样品内的周期图案。样品可以进行多次曝光，每一次曝光在样品内产生各自的干涉图案。

样品内周期大小取决于干涉图案的周期大小，后者取决于入射辐

射的频率，组合物的折射率，和干涉电磁波阵面在样品内传播的形状和方向。所用的每种辐照光束的各个波失量间的差决定了互易晶格失量，和因而决定了得到的周期性介电结构的对称性。通过独立地改变每种光束的功率和/或偏振态可以进一步调节具体晶格的对称性。可以在样品中产生亚微米级三维周期，而不需要昂贵的掩膜。这样使得到的周期性介电结构可在电磁谱的红外，可见，或短波区用于光学和光电学应用。

例如，三维周期性介电结构可按下述方式制备。用来自于三倍频Nd:YAG激光器的波长355 nm的四个激光束同时辐照在用波长355 nm的光曝光后在适合溶剂中溶解度下降的负性光刻胶，使得光束在光刻胶层内交叉。四个光束的干涉可在具有 fcc 结构对称的光刻胶内产生三维周期性强度调制，其中立方单元微室尺寸约 0.6μm。光刻胶可被显影，以除去光刻胶的较少辐照区，从而制得包括由辐照的光刻胶和空气或溶剂填充的空穴组成的互穿网络的三维周期性结构。

尽管任何干涉图案中的辐照强度通常在波长长度上有缓慢的变化，但是生成的周期性介电结构可能具有相对尖锐的表面。这可以是由于光反应和随后显影是非线性的原因，这样在辐照的样品上产生分隔溶解和不溶部分的阈值。这种阈值大致上相应于恒定辐照剂量的边界。通过适当地选择阈值强度，可以控制通过显影除去的样品部分。(例如，过度曝光可以降低得到的显影结构中的填隙空位空间。) 非线性光反应可通过多光子曝光进一步增强。

优选地，曝光期间产生的干涉图案使得待在显影中除去的样品部分形成连接的网络。这样可确保除去该部分，以形成空隙。此外，空隙的相互连接能将折射率(或其他所需性能)不同于光反应性组合物的材料引入空隙中。重要的是，除去过程不会破坏剩余部分的周期性结构。这可例如通过确保干涉图案使得显影过程中每一待除去的部分和待保留的部分都形成连续的互穿网络来实现。

可以使用利用同时交叉的激光束进行单次曝光。可选择地，可以使用多次曝光技术。

例如，在二次曝光技术中，组合物可以被曝光两次，每次曝光可以使得因每次曝光不同而周期变化辐照剂量。形成一次曝光部分的射线可以与形成另一次曝光部分的射线同时存在。二次曝光的特性以及用于将辐射能分配给一次曝光或另一次曝光的标准是，相对于属于同一曝光不同来源的射线的干涉作用而言，在测定总辐照剂量的空间变化中的不同曝光射线间的干涉作用被降低或被取消。这可以通过确保两次曝光射线的相干程度小于属于同一曝光的不同来源的射线的相干程度，或通过在时间上降低两次曝光间的迭加来实现。因此，两次曝光中的射线可以来自于相互不相干的来源，例如可以是不同时间单个激光器的输出，不同激光器的输出，或不同频率的来源。

在使用二次曝光技术的可选择方法中，可以使用两个脉冲的电磁射线，其中通过确保第二个脉冲比第一个脉冲晚到达降低或取消两个脉冲间的干涉。例如，一个激光脉冲可以分裂成两个脉冲，其中第二个脉冲在时间上晚于第一个脉冲。第一个脉冲可分裂成四个光束，用于在光反应性组合物中产生原始三维干涉图案。在第一个脉冲衰减后，此期间第二个脉冲沿延迟线行进，第二个脉冲相似地分裂成四个光束，沿与第一次曝光中的四个光束不同的光路行进，并在光反应性组合物中迭加形成不同的三维干涉图案。

可选择地，第二个脉冲的光束可以沿基本上与头四个光束相同的光路行进，但是相对于第一个脉冲光束的相对相位延迟而言，有不同的相对相位延迟，从而形成与原始干涉图案相似或相同但是空间位置相对于原始图案迁移的干涉图案。为产生所需的相对相位延迟，可以在四个光束线中的至少一个上提供电光相调制器，并在第一和第二脉冲间的时间间隔内调节。如果使用来自于 Nd：YAG 激光器的脉宽约为

5 ns 的脉冲，那么几米长的延迟线可以提供足以避免两次曝光间时间迭加的延迟，并允许相调制器改变脉冲间的状态。

二次曝光技术允许精确控制光反应性组合物内恒定剂量的边界的形状，这样可以提高设计的容易性，并制得敞开但仍连续连接的结构。然而，如前所述，可以用多于两次曝光辐照光反应性组合物。只要在辐照进行的总时间内没有发生实质的光化学变化，就可以确保所有的曝光都产生具有相同周期或可比较周期的周期性强度图案。在其中连续曝光相应于用沿同一光路行进的激光束辐照的情况下，可以将光束间的相对相位延迟改变到来自源的每一次脉冲之间。这样能够对组合物进行三次或多次曝光，每一次曝光制得相对于其他干涉图案空间迁移的干涉图案。

对于一些光反应性组合物而言，必需将电磁射线曝光组合物的时间调节的足够短，使得强度干涉图案不会明显受到组合物折射率的光致变化而受到干扰。短脉冲曝光降低对光学组分机械稳定性的限制。为确保组合物中形成的强度干涉图案不会因辐照引起的折射率变化而有明显影响，最优选地，对组合物辐照不超过例如约 100 ms。使用其他光反应性组合物时，在曝光期间折射率不发生主要的光致变化，但是在随后的过程中(例如，在加热组合物过程中)会发生这种变化。

有用的MBI技术还包括例如在Kondo等人，Applied Physics Letters 79，725 (2001)；A. J. Turberfield，MRS Bulletin，p. 632，August 2001；S. Yang 等人，Chemistry of Materials 14，2831 (2002)；Kondo 等人，Applied Physics Letters 82，2759 (2003)；I. Divliansky 等人，Applied Physics Letters 82，1667 (2003)；和 Yu.V. Miklyaev 等人，Applied Physics Letters 82，1284 (2003)中所述的那些。这些参考文献公开了例如使用衍射掩膜，使用可调节抑制剂浓度以增强对比度，使用可见光以更好地穿透光刻胶的厚度，使用多光子吸收以增强写入周期性结构时的对比度，和在光刻胶上使用"棱镜"以有助于在光刻胶中得到所需的光波失

量。通过使用美国专利 5,142,385 (Anderson 等人)中所述的相位锁定技术可以进一步提高干涉图案的稳定性。

如果需要含缺陷周期性介电结构，那么至少部分光反应性组合物的未反应部分可以用适当波长和强度曝光，以进行多光子吸收和光反应，形成额外的反应部分。可选择地，需要时(因为加工的步骤顺序可以改变)，可以在 MBI 之前进行缺陷写入。多光子过程特别适于写入结构缺陷，因这种过程的分辨率小于 150 纳米，并且穿透深度可以在结构内部产生缺陷。

曝光体系和其用途

多光束干涉用的适合光源包括脉冲和连续波源。适合的连续波源包括氩离子激光器(例如，Innova 90，从 Coherent，Santa Clara，California 得到)和氦镉激光器(例如，从 Melles Griot，California 得到的那些)。优选的是光源具有相对较长的相干长度，相对较好的光束质量，和相对较高的功率，从而最小化所需的曝光时间。适合的脉冲源包括二倍频或三倍频输出的纳秒 Nd：YAG 激光器(例如，Pro-Series 250，从 Spectra-Physics，California 得到)和二倍频输出的飞秒钛兰宝石激光器(例如，Spectra-Physics Mai Tai)。脉冲源优选保持曝光时间短，并使因光学组分的变化而带来的图案形成中的变化降低。

适于多光子缺陷写入的曝光体系包括至少一种光源和至少一种光学元件。可以使用能够在适于选择的光引发剂体系的波长下提供足够强度(以引发多光子吸收)的光源。这种波长通常为约 500~约 1700 nm；优选地，约 600~约 1100 nm；更优选地，约 750~约 1000 nm。辐照可以连续进行，或脉冲进行，或其组合。

适于多光子缺陷写入的光源包括例如用氩离子激光器(例如，Coherent Innova)泵激的飞秒近红外钛兰宝石振荡器(例如，Coherent Mira Optima 900-F)。这种激光器在 76 MHz 工作，其脉宽小于 200 飞

秒，可以在 700 至 980 nm 间调节，平均功率达到 1.4 瓦。还可以使用 Q-开关 Nd：YAG 激光器(例如，Spectra-Physics Quanta-Ray PRO)，可见波长染料激光器(例如，Spectra-Physics Quanta-Ray PRO 泵激的 Spectra-Physics Sirah)，和激光器泵激的 Q-开关二极管(例如，Spectra-Physics FCbar™)。峰强度通常至少约 10^6 W/cm^2。脉冲量的上限通常由光反应性组合物的烧蚀阈值确定。

适于多光子缺陷写入的优选光源包括脉冲长度小于约 10^{-8} 秒(更优选地，小于约 10^{-9} 秒；最优选地，小于约 10^{-11} 秒)的近红外脉冲激光器。可以使用其他脉冲长度，只要能够满足上述峰强度和脉冲量。

用于实施本发明方法的光学元件包括折射光学元件(例如，透镜和棱镜)，反射光学元件(例如，回射器或聚焦镜)，衍射光学元件(例如，光栅，相掩膜，和全息图)，偏振光学元件(例如，线性偏振器和波片)，扩散器，Pockels 单元，波导，波片，和双折射液晶等。这种光学元件用于聚焦，传输光束，光束/模式修整，脉冲修整，和脉冲定时。通常，可以使用光学元件的组合，本领域所属技术人员可以认识到其他适合组合。通常优选使用具有较大光圈数的光学器件，以提供高度聚焦的光。然而，可以使用能够提供所需强度分布(和空间位置)的光学元件的任何组合。例如，曝光体系可以包括安装有 0.75 NA 物镜(Zeiss 20X Fluar)的扫描共焦显微镜(BioRad MRC600)。

通常，可以使用光源(如上所述)以及作为控制组合物内光强度三维空间分布用的装置的光学体系使光反应性组合物曝光。例如，连续波或脉冲激光器的光可以通过聚焦透镜，使得共焦点在组合物内。共焦点可以被扫描或转换成相应于所需形状的三维图案，从而形成所需形状的三维图像。通过移动组合物本身或移动光源(例如，使用电流镜移动激光束)，可以扫描组合物的曝光或辐照的体积。需要时，对得到的曝光组合物进行曝光后热处理。

曝光时间通常取决于所用的曝光体系(及其变量，如光圈数，光强度空间分布几何形状，在例如激光脉冲中的峰值光强度(较高强度和较短脉宽大致相应于峰值光强度))，以及取决于曝光的组合物性质(和其光敏剂，光引发剂，和电子给体化合物浓度)。通常，聚焦区中的较高峰值光强度允许较短的曝光时间，而其他各处相同。使用连续波激光器或使用激光脉宽约 10^{-8}~10^{-15} 秒(优选地，约 10^{-11}~10^{-14} 秒)和约 10^{2}~10^{9} 个脉冲/秒(优选地，约 10^{3}~10^{8} 个脉冲/秒)的脉冲激光，线性成象或"写入"速率通常约 5~100,000 微米/秒。

可以使用标准光刻技术，如接触或投影平版印刷(参见，例如，W.Moreau，Semiconductor Lithography：Principles, Practices, and materials，Third Edition，Plenum Press，New York (1991))，使包括单光子光引发剂体系的光反应性组合物形成光致图案。还可以使用利用激光或灯的聚焦光束的点写入技术。

当使用包括加成可固化的反应性物种的光反应性组合物时，曝光提供组合物的固化(或至少部分固化的)和未固化的部分(分别相应于组合物的曝光和未曝光区)。当使用包括阳离子-可固化的反应性物种的光反应性组合物时，在组合物曝光部分中产生酸，和可选择的曝光后烘焙(例如，在热板上或炉中)可用于完成固化。优选地，在低固化程度下可以到达组合物曝光部分的胶凝点，从而在组合物的曝光和未曝光部分间快速产生较大差异的溶解度。

置换

在选择性曝光光反应性组合物后，可以除去光反应性组合物的反应部分(例如，当使用不可固化的反应性物种)或未反应部分(优选地，未反应部分)，以产生空隙，并可选择地可以被折射率不同于光反应性组合物剩余部分的一种或多种材料至少部分地填充。当曝光光反应性组合物的一部分使溶解度变化时(例如，将低分子量反应性物种固化成高分子量物种后)，可以通过用适合溶剂(例如，丙二醇甲基醚乙酸酯

(PGMEA)，甲基异丁基酮，或环己酮等)显影除去组合物的未曝光未反应部分。优选地，显影溶剂可以有效地溶剂化未反应的反应性物种和无机粒子，从而从周期性介电结构中基本上彻底地除去它们。

对于标准光刻胶体系如化学放大的光刻胶而言，不同溶解度(光反应性组合物的曝光和未曝光部分之间)经常是基于聚合物骨架上亲水性基团的去保护。这种光刻胶通常可以用碱性溶液显影以除去曝光部分(去保护部分)。(参见，例如，Introduction to Microlithography，第二版，Larry F. Thompson，C. Grant Wilson，和 Murrae J. Bowden，American Chemical Society，Washington，D.C. (1994))显影优选以最小化或防止光致图案损坏(可能因干燥过程中溶剂表面张力引起的应力产生)的方式进行。为最小化干燥应力，可选择地可以通过 CO_2 超临界提取除去用于显影结构的溶剂(参见，例如，C.J. Brinker 和 G.W. Scherer，Sol-Gel Science，Academic Press，New York，pp.501-505 (1990))。在此方法中，可以将具有溶剂的结构置于提取室中，用临界点温度以下的液体 CO_2 完全覆盖结构。通常，如果与溶剂相比存在大大过量的液体 CO_2，那么 CO_2 几乎定量地与结构内的溶剂交换。然后将结构加热至高于 CO_2 临界点(31.1°C 和 P =7.36 MPa)，快速排出 CO_2，留下基本上不含溶剂的周期性介电结构。显影后，进行可选择的热解步骤除去剩余的有机材料。还可以进行额外的热退火或烧结以进一步稳定无机结构。例如，结构可以按约 1 度/分钟的速度加热至约 600°C，在此温度下保持约 1 小时，然后缓慢冷却。

在除去光反应性组合物的反应或未反应部分后，需要时，用一种或多种材料部分或完全地填充周期性介电结构的填隙空位空间。有用的材料包括在所需光子带隙波长范围内通常基本上不吸收的那些材料。适合的材料包括例如半导体(有机或无机)，金属(例如，钨和贵金属，如银)，或具有所需性能的其他材料。优选地，材料是高折射率材料(例如，折射率大于约 2)，如无机半导体。有用的无机半导体例子包括硅，锗，硒，砷化镓，磷化铟，三元化合物，如磷化镓铟和砷化镓

铟等。也可使用掺杂的半导体(例如，硅可以用硼掺杂，产生 n-型半导体)。

可以使用常用的沉积方法实现填充，包括例如化学气相沉积(CVD)，熔融渗透，半导体纳米粒子的沉积和烧结，化学电沉积，氧化物形成和还原等。(参见，例如，EP 1 052 312 (Lucent Technologies Inc.)和 D.J. Norris 和 Y.A. Vlasov，Adv. Mater. 13 (6)，371 (2001)中所述的方法。) CVD 经常是优选的。优选调节选择的沉积装置的条件(例如，气流，压力，和温度)，以最优化将材料渗入周期性介电结构中。通过改变这些条件，可以控制在结构内部沉积的材料量。在高折射率材料情况下，周期性介电结构内部的材料量是得到完整光子带隙的重要参数。(参见，例如，Busch 等人，"Photonic Band Gap Formation in Certain Self-Organizing Systems"，Physical Review E 58，3896 (1998)。)

沉积后，可选择地通过热退火进一步处理材料，这在本领域中是公知的。例如，首先利用低压化学气相沉积(LPCVD)用无定形硅部分或完全填充周期性介电结构。然后热退火无定形硅，形成多晶硅(poly-Si)。后一步骤的关键优点在于，沉积的无定形硅表面粗糙度极小，从而有助于均匀填充。需要时，无定形硅可以转化成 poly-Si，从而具有它的多种所需性能，如坚固的机械性能和增加的折射率。

需要时(例如，当材料与光反应性组合物剩余部分的折射率比小于约 2 时)，可以除去光反应性组合物的剩余部分，得到反转的周期性介电结构。可以通过使用例如氢氟酸(HF)的水溶液或醇溶液，缓冲氧化物蚀刻剂，或其他适合的蚀刻剂进行化学蚀刻实现这种去除。

在去除和可选择的填充步骤后，得到的结构是周期性介电结构，并可选择地包括可控制的或设计的缺陷。结构在至少二维(优选地，三维)空间中具有足够的周期折射率，使其表现出至少一部分光子带隙(优选地，完全的光子带隙)。优选地，周期是微米级周期(更优选地，亚微

米级)，从而在紫外(UV)到红外(IR)的波长范围内(更优选地，可见光到近 IR 波长)表现出部分光子带隙。

表现出完全光子带隙的周期性介电结构包括基于介电材料和空气的互穿金刚石型晶格的那些。特定的晶格结构取决于得到部分或完全光子带隙所必需的(介电材料和空气)折射率比。这种结构公开在例如 Ho 等人，Phys. Rev. Lett. 65(25)，3152 (1990)；Yablonovitch 等人，Physica B，175(1-3)，81 (1991)；美国专利申请公开 2002/0059897 A1 (John 等人)；美国专利 5,739,796 (Jasper 等人)；美国专利 5,406,573 (Ozbay 等人)；美国专利 5,335,240 (Ho 等人)；美国专利 5,600,483 (Fan 等人)；美国专利 5,440,421 (Fan 等人)；和 S.G. Johnson 等人，Appl. Phys. Lett. 77，3490 (2000)中。

可以通过本领域公知的另外的方法(机械，化学，电学，或光学)，使得到的周期性介电结构进一步改进，构造，变化，处理，或形成图案，以生产光学器件(例如，光学波导)。这种器件包括能够引导、衰减、过滤和/或调制电磁射线的那些。另外的方法可用于例如将新材料层加到基底上(如果使用) (或从其上除去材料)，将新材料加到周期性介电结构上(或从其中除去材料)，或在基底上形成图案。当需要将新材料加到周期性介电结构上时，结构可以用另一种材料部分或完全地再填充。

含可控制的缺陷，三维(3-D)周期性介电结构表现出完全的光子带隙，并可用作集成光路的基础。在一种可能的装置中，光学波导基本上完全地限制了光，并且有效地在锐角周围引导光，而没有辐射损耗。例如，在 3-D 堆叠的 logs 型周期性介电结构中(参见，例如，美国专利 5,335,240 (Ho 等人))，在一层中用空气缺陷取代一个 log 允许此结构用作直线单模式波导。频率在结构光子带隙内的光可以被引进这种波导(例如，通过将光纤与结构边缘套筒连接，并使光纤纤芯与空气缺陷平行对准)。高度限制的结果是，进入波导中的光传播损耗最小。光学波导也可被制成二维的，只要二维周期性介电结构的平均折射率足够高，

而能够通过全内反射限制光。

如 A. Chutinan 和 S. Noda 在 Appl. Phys. Lett. 75 (24)，3739 (2002) 中所述，光可以以 90 度弯曲传播。例如，在堆叠的 logs 型周期性介电结构中，通过除去相互垂直的两个 log 得到 90 度弯曲的波导。当第二 log 在第一 log 正上方的层中时，在弯折处周围可以得到最优的传输效率。分路器和耦合器是其他有用的光学器件，并可使用相同的原理制造。将光最大程度地限制在缺陷内的可控制的缺陷的最优尺寸和形状取决于所用的特定的周期性介电结构。90 度翻转是最重要的一种缺陷，可以最小化光路。

周期性介电结构中的单点缺陷可用作高质量因子微腔。例如，单晶格点可略微扩大，尺寸减小，或一起除去，以调节将限制在缺陷中的光波长。由于微腔具有极高的有效反射率，可以改进自发发射的速率。如果将发射器装到点缺陷中，可以实现超低阈值发射激光。

单点缺陷和线性缺陷的组合可用于更复杂的装置中，如滤波器，波分多路复用器和多路分解器，信号调制器等。当多个元件组合在一个周期性介电结构中时，这种集成光路(或体系)具有最大的实用性。使用本发明方法可以实现这一点。

当没有去除光反应性组合物的剩余部分时，可以制造的装置是例如放大器和高效低阈值激光器。剩余光反应性组合物的无机部分可被激发(用填加的材料是透明的波长下的射线激发)，发射波长在周期性介电结构带隙中的射线。例如，含有铒离子的组合物可以用 980 nm 射线激发，发射 1550 nm 射线，象超低阈值激光器一样。可选择地，半导体纳米粒子量子点可被装到光反应性组合物中作为发射器。

方法的优选实施方案

参照图 1a-1d，在本发明方法的优选实施方案中，提供基本上无机

的光反应性组合物 10(可选择地涂覆到基底 20 上) (图 1a)，使用多光束干涉装置 30 使至少部分组合物 10 曝光(图 1b)，分别形成组合物 10 的曝光 32 和未曝光部分 36 的二维或三维周期图案(图 1c) (并在曝光部分发生光反应)。可以通过改变每个激光束的波长，干涉角，功率，和/或偏振，来调节周期图案的性质和大小。

可选择地(例如，如果需要缺陷)，可使用透镜将激光束聚焦到生成的带图案结构内的精确点。可以在所需图案中移动精确点的位置形成额外的曝光部分。使用例如 3-轴台，通过移动激光束，透镜，或带图案的结构(相对于聚焦的激光束)，可以调节精确点的位置。

例如可以通过用适合溶剂显影除去光反应性组合物 10 的未曝光部分 36。这种去除在生成的周期性介电结构 50 中产生空隙 40(图 1d)，可选择地，使用任一种技术(例如，化学气相沉积)用相对较高折射率材料(例如，半导体)填充。由于基本上无机属性，至少部分带图案的光反应性组合物在高温下进行的任何处理步骤中保持完整。生成的填充结构可选择地接触蚀刻剂(例如，HF)，能够选择性地除去剩余光反应性组合物(例如，曝光部分)，并留下基本上完整的高折射率材料。

具体实施方式

下面的实施例进一步阐明了本发明的目的和优点，但是在这些实施例中所述的特定材料和其量以及其他条件和细节不应该被解释成不适当地限制本发明。

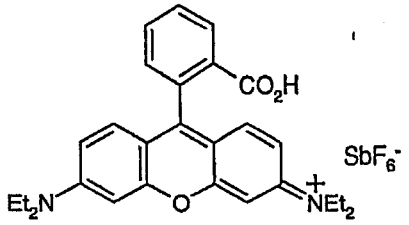
除非另有所指，实施例中所用的化学药品从 Aldrich Chemical Co.，Milwaukee，WI 得到。

实施例 1(a)

提供基本上无机的光反应性组合物

制备若丹明 B 六氟锑酸盐

用硅藻土过滤 4.2 g 若丹明 B 染料的(Aldrich Chemical Co.，Milwaukee，WI)氯化物盐在 220 mL 去离子水中的溶液。取出滤液，搅拌下加入 10.0 g $NaSbF_6$ (Advanced Research Chemicals，Inc.，Catoosa，OK)。混合 5 分钟后，过滤生成的混合物，用去离子水洗涤得到的固体，在 50-80°C 炉中干燥过夜。得到深红色固体(4.22 g)，用红外(IR)光谱，核磁共振(NMR)谱，和元素分析分析氯化物。分析结果与若丹明 B 的六氟锑酸盐一致(结构如下)。



制备表面处理的无机粒子

将 900 g NALCO 2327 (约 20 nm 平均直径的氧化硅粒子在水中的分散体，从 ONDEO Nalco，Bedford Park，IL 得到)置于 2 升烧杯中，在中度搅拌下，缓慢加入预洗涤的 AMBERLITE IR-120+离子交换树脂(从 Aldrich Chemical Co.，Milwaukee，Wisconsin 得到)，直到测量的 pH 为 2-3 (使用 COLORPHAST pH 试纸，pH 范围 1-14，从 EM Science，Gibbstown，NJ 得到)。在室温下搅拌 30 分钟后，用 10 微米尼龙网布过滤生成的混合物除去离子交换树脂，测得固体是 41.6%。将 800 g 离子交换的 NALCO 2327 分散体置于圆底烧瓶中，在中度搅拌下，加入 230 g 去离子水(防止因 pH 升高而凝集)，然后滴加氢氧化铵水溶液，使 pH 为 8-9。5~10 分钟内向混合物中加入 1600 g 1-甲氧基-2-丙醇和 40.92 g 三甲氧基苯基硅烷(0.62 mmol 硅烷/g 氧化硅)的预混合溶液。将得到的非凝集的氧化硅分散体在 90-95°C 下加热约 22 小时。重量分析测得分散体中氧化硅固体为 15.4%。

加入反应性物种

将 390 g 非凝集的氧化硅分散体加到 36.0 g ERL™ 4221E(环脂肪族环氧树脂，从 Dow Chemical，Midland，MI 得到)中，充分混合，真

空抽提，同时使用带有吸气器和油浴的旋转蒸发仪缓慢加热。最后抽提温度(使用真空泵)在 130°C 达 45 分钟。将 96 g 混合物和 4.0 g 1,5-戊二醇(Aldrich Chemical Co.)置于 100-g 刻度的加速混合杯中(从 FlackTek Inc.，Landrum，SC 得到)，使用 FlackTek Inc. DAC 150 FVZ 加速搅拌器(FlackTek Inc.)在 3000 rpm 下使生成的混合物混合 10 分钟。得到的氧化硅-环氧溶胶含有 60wt.%表面处理的氧化硅粒子。

加入光引发剂体系

在安全灯条件下处理，防止反应性物种过早固化，将上述制备的 2.06 g 氧化硅-环氧溶胶与 0.020 g 二芳基六氟锑酸碘鎓盐(从 Sartomer，West Chester，PA 得到)，0.010 g 若丹明 B 的六氟锑酸盐(即，N-[9-(2-羧基苯基)-6-(二乙基氨基)-3H-氧杂蒽-3-基烯]-N-乙基乙烷铵六氟锑酸盐，基本上按上述制备)，0.2 g 四氢呋喃，和 0.65 g 1,2-二氯乙烷所成的溶液混合。使用磁力搅拌器使生成的混合物搅拌 15 分钟，提供均匀分散体。

实施例 1(b)

曝光光反应性组合物

将碱如三乙基胺加到实施例 1(a)的生成的基本上无机组合物中，通过涂覆(例如，浸涂，旋涂，凹版涂覆，或 Meyer 杆涂)将生成的组合物涂覆到适合的基底上(例如，硅或玻璃)，仔细控制组合物的粘度。(碱通过部分中和曝光中产生的局部光酸有助于降低组合物"未曝光"部分中的非 0 光强度，从而消除均匀交联的背景。) 在曝光前，使用加热步骤从组合物中除去残留的溶剂。

得到的涂覆的基底被置于其中允许连续波(cw)激光器的光束干涉的区域中。将涂覆的基底或样品安装在真空卡盘上，以将样品牢固地固定在适当位置。使用在 488 nm 下，1 秒等级的氩离子激光器(例如，从 Coherent，Santa Clara，California 得到)的三个或四个非共平面光束产生的干涉图案曝光样品。使用光闸(机械或声光的)精确地控制曝光时

间。激光器的光束直径为几毫米的数量级。仔细选择每个激光束的干涉角，功率，和偏振，从而产生具有最大对比度的所需二维或三维图案。

实施例 1(c)

除去光反应性组合物的未反应部分

曝光后，加热样品，以加速组合物曝光区的固化。然后用适合溶剂(例如，丙二醇甲基醚乙酸酯)除去未曝光部分。用超临界干燥除去溶剂，以最小化干燥应力。热解生成的曝光显影后的样品(例如，在 Vulcan 炉(型号#3-350，Degussa-Ney，Bloomfield，CT)中以 5°C/min 的速度加热至 600°C 并保持 1 小时)，除去有机物，然后进一步热处理，以最小化剩余氧化硅中的孔隙度。生成的周期性介电结构表现出至少部分光子带隙，并可用作"制备好的结构"或可以通过化学气相沉积或其他适合的技术用高折射率材料(例如，硅)渗透。然后除去剩下的氧化硅(例如，用稀 HF 溶液进行化学蚀刻)，以提供硅/空气周期性介电结构。

本领域所属技术人员在不脱离本发明的精神和范围内可以对本发明做出各种不可预见的修改和变化。应该理解，本发明不应被解释为被本文所述的这些示例性实施方案和实施例不适当地限制，这些实施例和实施方案仅代表本发明范围内的实施例，本发明仅由下面的权利要求书来限定。

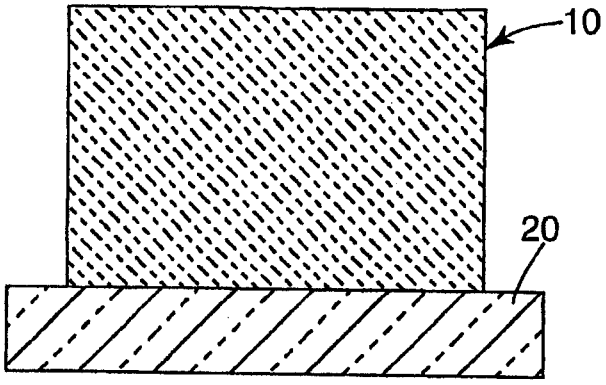


图1a

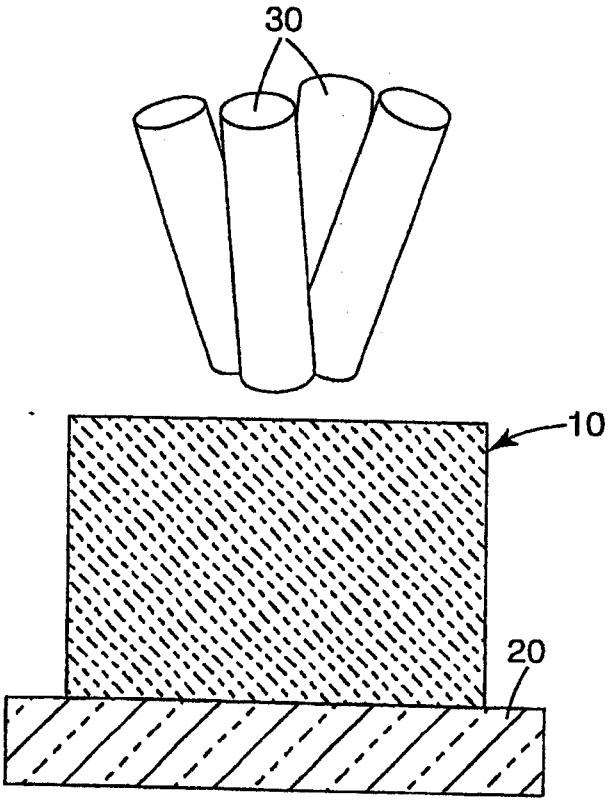


图1b

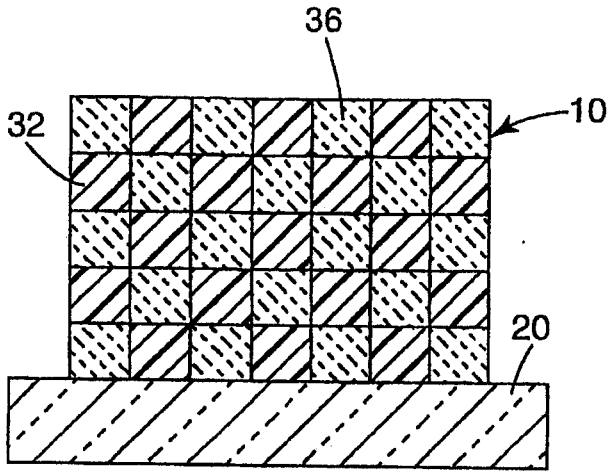


图1c

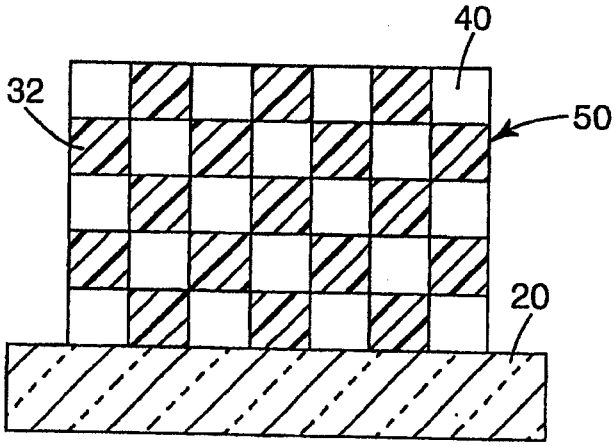


图1d