(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6640087号
(P6640087)
(45)発行日　令和2年2月5日(2020.2.5)　(24)登録日　令和2年1月7日(2020.1.7)

(51)Int.Cl.　F I
G02B 21/02 (2006.01)　G02B 21/02 Z
G02B 7/02 (2006.01)　G02B 7/02 Z

請求項の数 4　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2016-535681(P2016-535681)
(86)(22)出願日　平成26年12月1日(2014.12.1)
(65)公表番号　特表2017-500608(P2017-500608A)
(43)公表日　平成29年1月5日(2017.1.5)
(86)国際出願番号　PCT/US2014/067958
(87)国際公開番号　WO2015/084737
(87)国際公開日　平成27年6月11日(2015.6.11)
審査請求日　平成29年10月2日(2017.10.2)
(31)優先権主張番号　61/912,748
(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
(74)代理人　100171701
弁理士　浅村　敬一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】保護要素を備えた半液浸系顕微鏡対物レンズ及び多光子結像方法におけるその使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
光入口及び光出口を備えた保護筒を有する顕微鏡対物レンズと、
前記顕微鏡対物レンズに直接塗布された透明保護コーティングと、を有し、前記透明保護コーティングは、前記光出口はシールするが前記光入口はシールせず、前記光出口と位置合わせされ、前記顕微鏡対物レンズを損傷することなく前記顕微鏡対物レンズから分離可能である、半液浸系顕微鏡対物レンズ。
【請求項２】
前記透明保護コーティングが、ポリビニルアルコール、又はペンダントカルボキシル基若しくはカルボキシレート基を有するポリマーのうちの少なくとも１つを含む、請求項１に記載の半液浸系顕微鏡対物レンズ。
【請求項３】
請求項１又は２に記載の半液浸系顕微鏡対物レンズを、多光子吸収剤及び重合性化合物を含む液状フォトレジストに浸漬することと、
前記多光子吸収剤による多光子吸収が生じ、前記重合性化合物の少なくとも部分的な重合化が生じて、露光されたフォトレジストがもたらされるような条件下で、イメージワイズに前記半液浸系顕微鏡対物レンズを通して液状フォトレジスト内へとレーザー光を方向付けることと、
前記露光されたフォトレジストを現像することと、
を含む、多光子結像方法。

【請求項４】
前記透明保護コーティングが化学的に架橋されている、請求項３に記載の多光子結像方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、広くは、顕微鏡対物レンズ、及び多光子結像方法におけるそれらの使用に関する。
【背景技術】
【０００２】
顕微鏡では、対物レンズ（objective）（当該技術分野においては、対物レンズ（objective lens）と呼ばれる場合がある）は、観察されている対象から光を集め、その光線を集束させて実像を生成する光学素子である。例えば、顕微鏡の対物レンズは、その底部においてサンプルの付近にあるものである。最も単純な形では、焦点距離が非常に短い高倍率の拡大鏡である。これは、検査されている標本に非常に近付けられるので、標本からの光が顕微鏡の鏡筒内部で集束する。顕微鏡対物レンズ自体は、典型的に、ほぼ円筒状又は管状であり、典型的にはガラスで作られた１つ以上のレンズが、保護筒の中に閉じ込められている。顕微鏡対物レンズは、概して、典型的にはその長手方向軸線の対向する端部に沿って心出しされた、光入口及び光出口を有する。光入口及び光出口は、それらの間で顕微鏡対物レンズを通って延在する光路によって接続される。
【０００３】
顕微鏡対物レンズは、典型的に、倍率及び開口数という２つのパラメータによって特性付けられる。前者は典型的に４ｘ～１００ｘの範囲であり、後者は約０．１～１．４の範囲であって、焦点距離はそれぞれ約３０ｍｍ及び約２００μｍである。同様に、約０．１～１．４の範囲の開口数を備えた顕微鏡対物レンズは、典型的に、それぞれ数ｍｍ～約２１０μｍの作動距離（即ち、顕微鏡対物レンズと結像が生じる焦点との間の距離）を有する。同様に、高倍率の用途の場合、一般に、油浸対物レンズ又は水浸対物レンズを使用しなければならない。対物レンズは、屈折率整合油又は水が前部要素と対象との間の空隙を充填して、開口数が１を超過し、それによって高倍率での解像度を高めることができるように、特別に設計されている。１．５又はそれ以上の開口数は、油浸を用いて達成することができる。高開口数（ＮＡ）及び高品質の顕微鏡対物レンズは、典型的には非常に高価である。
【０００４】
顕微鏡対物レンズはまた、多光子ステレオリソグラフィとして知られているプロセスにおいて、レーザー光を集束するのに使用される。そのプロセスでは、（典型的には赤外線）レーザー光は、典型的に基板上で支持された、「フォトレジスト」と通常称される重合性組成物中で集束される。フォトレジストは多光子吸収化合物を含み、レーザーは、２つの（又は、それほど典型的ではないが、２つを超える）光子が多光子吸収化合物によって本質的に同時に吸収されて、それに続いてフォトレジストの重合化が生じる、十分に高い出力を有する。
【０００５】
解像度を改善するために、１つの従来の方策は、対物レンズアセンブリを液状フォトレジストに部分的に浸漬させて、空気界面／対物レンズ界面を排除するというものであった。しかしながら、多光子ステレオリソグラフィにおける局在化されたレーザー出力は相当量である場合があり、光学表面から除去することが困難である顕微鏡対物レンズ上で、時間に伴って重合化フォトレジスト材料が集積する可能性がある。これが起こった場合、高価な顕微鏡対物レンズが使用不能になる可能性がある。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００６】

１つの態様では、本開示は、半液浸系顕微鏡対物レンズを提供し、該対物レンズは、
光入口及び光出口を備えた保護筒を有する顕微鏡対物レンズと、
顕微鏡対物レンズに固着されて、光出口をシールするが光入口はシールしない保護要素であって、保護要素の透明部分が光出口と位置合わせされ、保護要素が顕微鏡対物レンズを損傷することなく顕微鏡対物レンズから分離可能である、保護要素と、を備える。

【０００７】

別の態様では、本開示は、多光子結像方法を提供し、該方法は、
半液浸系顕微鏡対物レンズを、多光子吸収剤及び重合性化合物を含む液状フォトレジストに浸漬することであって、半液浸系顕微鏡対物レンズが：
光入口及び光出口を備えた保護筒を有する顕微鏡対物レンズと、
顕微鏡対物レンズに固着されて、光出口をシールするが光入口はシールしない保護要素であって、保護要素の透明部分が光出口と位置合わせされ、保護要素が顕微鏡対物レンズを損傷することなく顕微鏡対物レンズから分離可能である、保護要素と、を備える、ことと、
多光子吸収剤による多光子吸収が生じ、重合性化合物の少なくとも部分的な重合化が生じて、露光されたフォトレジストがもたらされるような条件下で、画像毎の方式で半液浸系顕微鏡対物レンズを通して液状フォトレジスト内へとレーザー光を方向付けることと、
露光されたフォトレジストを現像することと、を含む。

【０００８】

有利には、本開示による半液浸系対物レンズアセンブリは、多光子結像プロセス中に液状フォトレジストに部分的に浸漬させることができ、また更には、重合性化合物が重合化し、残留物が顕微鏡対物レンズ上に集積した場合に、比較的軽度の化学処理及び／又は単純な機械的係脱を使用して、露光（及び重合化）されたフォトレジストからそれを取り除くことができる。

【０００９】

本明細書で使用するとき：
「光」は、約３００～約１５００ｎｍの範囲の波長を有する電磁放射を意味し；
「液体」は、１気圧及び少なくとも２０～２５℃の範囲の少なくとも１つの温度において液状である化合物を指し；
「多光子吸収」は、２つ以上の光子が同時に吸収されることによって、同じエネルギーの単一の光子を吸収することではエネルギー的にアクセス不能である、光反応性の電子的励起状態に達することを意味し；
「多光子吸収剤」は、光の多光子吸収を起こすことができる種を意味し；
「開口数」は、媒体の屈折率に、対象の軸線方向の一点から最も遠い光線の傾斜角の正弦を乗算した積を意味し；
「光入口」は、光ビームが平行光線を有する顕微鏡対物レンズの端部を指し；
「光出口」は、光ビームが収束する顕微鏡対物レンズの端部を指し；
「光化学的に有効な量」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）、光反応種が少なくとも部分的な反応を起こすことを可能にするのに十分な量を意味し；
「同時」は、10^{-14}秒以下の時間内に起こる２つの事象を意味し；
「溶媒」は、組成物の少なくとも１つの固体成分を溶解するか、又は少なくとも１つの液体成分を希釈する組成物の非反応性液体成分を指し（水の場合、付随的な水の量（adventitious amounts of water）は用語「溶媒」に含まれない）；
「溶媒現像」は、不溶性物質を実質的に除去することなく、溶媒中の可溶性物質を実質的に除去（例えば、溶解）することを意味する。

【００１０】

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、更に理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【００１１】
【図１】例示の半液浸系顕微鏡対物レンズ１００を示す概略分解斜視図である。
【図２Ａ】保護要素１３０の概略斜視図である。
【図２Ｂ】保護要素１３０の概略平面図である。
【図２Ｃ】保護要素１３０の概略斜視図である。
【図３】例示の半液浸系顕微鏡対物レンズ２００の概略側面図である。
【図４】実施例１で生成した走査電子顕微鏡写真である。
【００１２】
本明細書及び図面において参照符号が繰り返し使用される場合、本開示の同じ若しくは類似の特徴又は要素を表すものとする。本開示の原理の範囲及び趣旨に含まれる他の多くの修正及び実施形態は、当業者であれば考案し得ることが理解されるべきである。図面は縮尺通りに描かれていない場合がある。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
半液浸系顕微鏡対物レンズは、従来の顕微鏡対物レンズを修正することによって作ることができる。液状フォトレジストを使用する多光子結像プロセスで使用する場合、開口数（ＮＡ）は、好ましくは少なくとも１．０、より好ましくは少なくとも１．２、より好ましくは少なくとも１．４であるが、他の開口数が所望に応じて使用されてもよい。対物レンズの開口数は、油、グリセリン、又は水などの液浸媒質を用いて、使用される対物レンズを設計することによって劇的に増加させることができる。
【００１４】
顕微鏡対物レンズ（objectives）（顕微鏡対物レンズ（objective lenses）としても知られている）は、当該技術分野において周知であり、例えば、ニューヨーク州ソーンウッド（Thornwood, New York）所在のカールツァイスマイクロスコピー社（Carl Zeiss Microscopy, LLC）（例えば、ＯＢＪＥＣＴＩＶＥ　ＡＬＰＨＡ　ＰＬＡＮ－ＡＰＯＣＨＲＯＭＡＴ　１００ｘ／１．４６　ＯＩＬ　ＤＩＣ　Ｍ２７、ＯＢＪＥＣＴＩＶＥ　ＡＮＴＩＦＬＥＸ　ＥＣ　ＰＬＡＮ－ＮＥＯＦＬＵＡＲ　６３ｘ／１．２５　ＯＩＬ　ＰＨ３　Ｍ２７、ＯＢＪＥＣＴＩＶＥ　ＡＬＰＨＡ　ＰＬＡＮ－ＡＰＯＣＨＲＯＭＡＴ　１００ｘ／１．５７　ＯＩＬ－ＨＩ　ＤＩＣ　ＣＯＲＲ　Ｍ２７、ＺＥＩＳＳ　４０ｘ／１．０　ＯＩＬ　ＩＲＩＳ　ＭＩＣＲＯＳＣＯＰＥ　ＯＢＪＥＣＴＩＶＥ（ＮＡ＝１．０）、及びＯＢＪＥＣＴＩＶＥ　ＡＬＰＨＡ　ＰＬＡＮ－ＡＰＯＣＨＲＯＭＡＴ　１００ｘ／１．４６　ＯＩＬ　ＩＲＩＳ　Ｍ２７）；ニューヨーク州メルヴィル（Melville, New York）所在のニコンインストルメンツ（Nikon Instruments Inc.）（例えば、ＰＬＡＮ　１００ｘＷ（ＮＡ＝１．１）、ＣＦＩ　Ｓ　ＦＬＵＯＲ　１００ｘ　ＯＩＬ（ＮＡ＝０．５～１．３））；並びに日本、東京所在のオリンパス（Olympus Corp.）（例えば、Ｍ　ＰＬＡＮ　ＡＰＯＣＨＲＯＭＡＴ　ＭＰＬＡＰＯＮ１００ＸＯ（ＮＡ＝１．４））を含む多数の供給元から市販されている。
【００１５】
有利には、本開示は、例えば、油若しくは水に浸漬するように設計されたもの、及び／又は少なくとも０．３、少なくとも０．４、少なくとも０．５、少なくとも０．６、少なくとも０．７、少なくとも０．８、少なくとも０．９、少なくとも１．０、少なくとも１．１、少なくとも１．２、少なくとも１．３、若しくは更には少なくとも１．４の開口数（ＮＡ）を有するものなど、高価な顕微鏡対物レンズの場合に特に有用である。いくつかの実施形態では、顕微鏡対物レンズは０．６５～１．２５の範囲の開口数を有する。
【００１６】
次に図１を参照すると、一実施形態では、半液浸系顕微鏡対物レンズ１００は、顕微鏡対物レンズ１１０及び保護要素１３０を備える。顕微鏡対物レンズ１１０は、保護筒１２０と、光入口１２２と、多光子ステレオリソグラフィの間は顕微鏡対物レンズからのレーザー光がそこから出る、光出口１２４とを備える。光入口１２２及び光出口１２４は、中心に配設された長手方向軸線１２８と位置合わせされる。保護要素１３０は、光出口１２

４はシールするが光入口１２２はシールしないようにして、顕微鏡対物レンズ１１０に固着される。保護要素１３０は、光出口１２４と位置合わせされた透明部分１３２を含む。

【００１７】

図示される実施形態では、保護要素１３０は、中央開口部１３３を有するキャップ１３１と、キャップ１３１から延在するスリーブ部分１３５とを備える。スリーブ部分１３５は、顕微鏡対物レンズ１１０の保護筒１２０を機械的に係合するように適合される。透明部分１３２は、（例えば、接着剤によって若しくは機械的に）キャップ１３１に固定されたガラスカバースリップ１３９を備え、それが、光出口が使用中に液状フォトレジストと接触しないように保護するシールを形成する。ガラスカバースリップ１３９は、中央開口部１３３を覆い、キャップ１３１に接着される。キャップ及びスリーブ部分は、一体構造の保護要素の部分であるものとして、図１により詳細に示されているが、組み立てられて保護要素の部分又は全体を形成する、別々の個片を備えてもよい。保護要素１３０に関する更なる詳細が図２Ａ～２Ｃに示される。

【００１８】

保護要素は、例えば、プラスチック（例えば、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルイミド（ＰＥＩ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリオレフィン（例えば、低分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、超高分子量ポリエチレン（ＵＨＭＷＰＥ）、若しくはポリプロピレン）、又はポリアセタール（例えば、ポリオキシメチレン）；金属；ガラス；サファイア；水晶；あるいはそれらの組み合わせを含む、任意の好適な材料（１つ以上）で構築されてもよい。

【００１９】

透明部分１３２は、例えば、ガラス、水晶、サファイア、プラスチック、又はそれらの組み合わせを含む、任意の透明材料を含むか、あるいはそれらからなってもよい。中央開口部の上に隆起したカバーを形成するものとして描写されているが、キャップと同一平面で配設されるか、又は更にはキャップ内で窪んでいるか、若しくはその内部に配設されてもよい。

【００２０】

保護要素１３０は、顕微鏡対物レンズ１１０を機械的に係合し、スリーブ部分１３５を保護筒１２０上に圧締めする締付けねじ１３６（図２Ｃを参照）を使用して、顕微鏡対物レンズ１１０に可逆的に固着される。したがって、保護要素１３０は、顕微鏡対物レンズ１１０を損傷することなく、顕微鏡対物レンズ１１０から分離可能である。

【００２１】

屈折率整合流体１３７（例えば、油）が光出口１２４とガラスカバースリップ１３９との間に配設され、それによって、カバースリップ１３９の内表面における反射が排除される。

【００２２】

保護要素は、取外し可能な形で顕微鏡対物レンズに固着される。つまり、実質的に顕微鏡対物レンズを損傷することなく、顕微鏡対物レンズから分離することができる。保護要素を顕微鏡対物レンズに固着する好適な機械的手段としては、例えば、クランプ（例えば、図１に示されるようなもの）、プレス嵌め、再配置可能な接着剤、及び相互に噛み合う機械的締結具（例えば、フック・ループ式ファスナー若しくはキャップ付き茎ファスナー（capped stem fasteners））が挙げられる。

【００２３】

図３に示される別の実施形態では、半液浸系保護要素２００は、透明保護コーティング２３２がその一部分上に配設された顕微鏡対物レンズ１１０を備える。透明保護コーティングは、光出口１２４を覆い、液状フォトレジストと接触しないようにシールする。顕微鏡対物レンズを損傷することなく簡単に除去するのを容易にするため、透明保護コーティング２３２は、好ましくは２～１６、より好ましくは４～１０、更により好ましくは５～９の範囲のｐＨを有する、水系溶媒中で溶解可能である。

【００２４】
好ましくは、透明保護コーティングは水溶性ポリマーを含む。例示的な水溶性ポリマーとしては、冷水可溶性及び熱湯可溶性のポリビニルアルコール（好ましくは冷水可溶性のもの）、並びにペンダントカルボキシル基若しくはカルボキシレート基を有する水溶性ポリマー（例えば、特に、アクリル酸、メタクリル酸、及び／又は無水コハク酸を含むモノマーのコポリマー由来のもの）が挙げられる。いくつかの実施形態では、透明保護コーティングは、化学的及び／又は物理的に架橋されてもよい。例えば、透明保護コーティングは、市販のビニルタイル床仕上げ剤（例えば、亜鉛架橋アクリルポリマー系の床仕上げ剤）で使用されるタイプの金属イオン架橋アクリルポリマーを含んでもよい。このタイプの床仕上げ剤におけるアクリル酸又はメタクリル酸残留物との間の金属架橋は、水系剥離剤を使用して可逆的である。水系剥離剤は、多くの場合、アルカリ性ｐＨを有し、金属（例えば、亜鉛イオン）と錯体を形成する可溶性又は結合アミン（例えば、エタノールアミン）を含有する。金属を含まない床仕上げ剤も、水系剥離剤を使用して、任意に軽く擦ることによって同様に容易に除去することができるので、透明保護コーティングとして使用するのに適している。透明保護コーティングを形成するのに使用することができる水溶性材料としては、例えば、ペンシルベニア州ワーリントン（Warrington, Pennsylvania）所在のポリサイエンス社（Polysciences, Inc）からカタログ番号２２２５として入手可能な、６０００ｇ／モルの８０％加水分解ポリビニルアルコール、及び米国特許第３，０８７，９２０号（Ｓｕｚｕｍｕｒａら）及び同第８，２７６，７５６号（Ｄｅｎｏｍｅら）に記載されているポリビニルアルコール系材料などのポリビニルアルコール系材料；米国特許出願公開第２００４／０２１００２５号（Ｈｉｎｄｅら）に記載されているようなポリウレタン；並びに、米国特許出願公開第２０１２／０１６４４２４号に記載されているような、冷水可溶性ポリビニルアルコール／アルキルアクリレートのコポリマーが挙げられる。

【００２５】
水系剥離剤を使用して剥離可能な床仕上げ剤組成物も使用されてもよい。好適な床仕上げ剤組成物としては、乾燥の際に化学架橋（例えば、共有結合及び／又はイオン架橋）を発生させる多価金属イオンを含有するもの（例えば、亜鉛系床仕上げ剤）、並びに亜鉛を含まない床仕上げ剤組成物が挙げられる。好適な市販の亜鉛を含まない床仕上げ剤及びシーラーの例としては、ミネソタ州セントポール（Saint Paul, Minnesota）所在の３Ｍ社（3M Company）から、ＳＣＯＴＣＨＧＡＲＤ ＵＨＳ ２５ ＦＬＯＯＲ ＦＩＮＩＳＨ、ＳＣＯＴＣＨＧＡＲＤ ＬＯＷ ＭＡＩＮＴＥＮＡＮＣＥ ２５ ＦＬＯＯＲ ＦＩＮＩＳＨ、ＳＣＯＴＣＨＧＡＲＤ ＬＯＷ ＭＡＩＮＴＥＮＡＮＣＥ １８ ＦＬＯＯＲ ＦＩＮＩＳＨ、及び３Ｍ ＣＯＲＮＥＲＳＴＯＮＥ ＦＬＯＯＲ ＳＥＡＬＥＲ ＦＩＮＩＳＨとして入手可能なものが挙げられる。好適な剥離剤の例としては、３Ｍ社（3M Company）から、３Ｍ ＦＬＯＯＲ ＳＴＲＩＰＰＥＲ、及び３Ｍ ＴＲＯＵＢＬＥＳＨＯＯＴＥＲ ＬＩＱＵＩＤ ＦＩＮＩＳＨ ＲＥＭＯＶＥＲとして入手可能なものが挙げられる。

【００２６】
透明保護コーティングは、ブラシコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、スピンコーティング、及びワイプコーティングを含む任意の好適な方法によって、顕微鏡対物レンズに塗布することができる。好ましくは、透明保護コーティングは、多光子結像（例えば、二光子ステレオリソグラフィ）における使用中に液状フォトレジストに部分的に浸漬したときに、液状フォトレジストが顕微鏡対物レンズに直接接触しないように、保護筒の十分な部分に塗布される。

【００２７】
半液浸系顕微鏡対物レンズは、当該技術分野で知られている多光子ステレオリソグラフィプロセスで使用される従来の顕微鏡対物レンズと置き換えることができる。

【００２８】
一般に、液状フォトレジストは、多光子吸収化合物（多光子吸収剤）を、少なくとも１

つの重合性化合物との組み合わせで含む。多光子ステレオリソグラフィプロセスでは、レーザー光は、多光子吸収剤による多光子吸収、及び重合性化合物の少なくとも部分的な重合化が生じて、露光されたフォトレジストが得られる条件下で、画像毎の方式で、顕微鏡対物レンズ（又は本開示の場合、半液浸系顕微鏡対物レンズ）を通して、液状フォトレジスト中へと方向付けられる。典型的には溶媒を用いた、露光されたフォトレジストの現像によって、作製された構造が現れる。

【００２９】

液状フォトレジストを使用する多光子ステレオリソグラフィに適した材料及び方法に関する詳細は、例えば、米国特許出願公開第２０１２／０２１８５３５号（Ｔｈｉｅｌら）に記載されている。典型的に、従来の一光子ステレオリソグラフィ（液状紫外線硬化性フォトポリマー樹脂のバット及び紫外線レーザーを用いて、層を重ね合わせて段階的に形成することによって構造を構築する、付加的な製造プロセス）に適した液状フォトレジストは、開始剤／増感剤成分（１つ以上）を多光子（例えば、二光子）結像に適したものと置き換えることによって、多光子結像用の液状フォトレジストとして使用するように適合させることができる。更なる詳細は、以下に含める実施例において見出すことができる。多光子ステレオリソグラフィを実施するための材料及び方法に関する一般的な情報は、例えば、米国特許第７，１１８，８４５号（ＤｅＶｏｅら）に見出すことができる。

【００３０】

有利には、本開示の半液浸系顕微鏡対物レンズは、かかるプロセスにおいて従来の顕微鏡対物レンズの代わりに使用することができ、それによって、結像中のフォトレジストに対する偶発的な接着に関してある程度の安全性が提供される。

【００３１】

本開示の特定の実施形態

第１の実施形態では、本開示は、半液浸系顕微鏡対物レンズを提供し、該半液浸系顕微鏡対物レンズは、

顕微鏡対物レンズであって、

光入口及び光出口を有する保護筒と、光入口と光出口との間を延在する光路に沿って保護筒内に配設された少なくとも１つの光学素子と、

顕微鏡対物レンズに固着されて、光出口はシールするが光入口はシールしない保護要素であって、保護要素の透明部分が光路と位置合わせされ、保護要素が顕微鏡対物レンズを損傷することなく顕微鏡対物レンズから分離可能である、保護要素とを備える、顕微鏡対物レンズを備える。

【００３２】

第２の実施形態では、本開示は、保護要素が顕微鏡対物レンズを機械的に係合する、第１の実施形態による半液浸系顕微鏡対物レンズを提供する。

【００３３】

第３の実施形態では、本開示は、光出口と保護要素の透明部分との間に配設された屈折率整合流体を更に備える、第２の実施形態による半液浸系顕微鏡対物レンズを提供する。

【００３４】

第４の実施形態では、本開示は、保護要素が透明保護コーティングを含む、第１の実施形態による半液浸系顕微鏡対物レンズを提供する。

【００３５】

第５の実施形態では、本開示は、透明保護コーティングが水系溶媒中で溶解可能である、第４の実施形態による半液浸系顕微鏡対物レンズを提供する。

【００３６】

第６の実施形態では、本開示は、透明保護コーティングが化学的に架橋されている、第４の実施形態による半液浸系顕微鏡対物レンズを提供する。

【００３７】

第７の実施形態では、本開示は、透明保護コーティングが、ポリビニルアルコール、又はペンダントカルボキシル基若しくはカルボキシレート基を有するポリマーのうちの少な

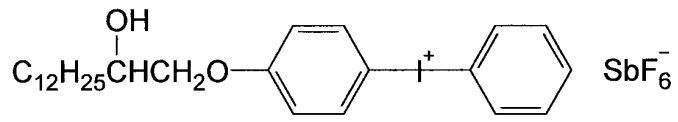
くとも１つを含む、第４の実施形態による半液浸系顕微鏡対物レンズを提供する。
【００３８】
第８の実施形態では、本開示は、顕微鏡対物レンズが少なくとも１．０の開口数を有する、第４の実施形態による半液浸系顕微鏡対物レンズを提供する。
【００３９】
第９の実施形態では、本開示は、多光子結像方法を提供し、該方法は、
半液浸系顕微鏡対物レンズを、多光子吸収剤及び重合性化合物を含む液状フォトレジストに浸漬することであって、半液浸系顕微鏡対物レンズが：
顕微鏡対物レンズであって：
光入口及び光出口を有する保護筒と、光入口と光出口との間を延在する光路に沿って保護筒内に配設された少なくとも１つの光学素子と、
顕微鏡対物レンズに固着されて、光出口はシールするが光入口はシールしない保護要素であって、保護要素の透明部分が光路と位置合わせされ、保護要素が顕微鏡対物レンズを損傷することなく顕微鏡対物レンズから分離可能である、保護要素とを備える、顕微鏡対物レンズを備える、ことと、
多光子吸収剤による多光子吸収が生じ、重合性化合物の少なくとも部分的な重合化が生じて、露光されたフォトレジストがもたらされるような条件下で、画像毎の方式で半液浸系顕微鏡対物レンズを通して液状フォトレジスト内へとレーザー光を方向付けることと、
露光されたフォトレジストを現像することとを含む。
【００４０】
第１０の実施形態では、本開示は、保護要素が顕微鏡対物レンズを機械的に係合する、第９の実施形態による多光子結像方法を提供する。
【００４１】
第１１の実施形態では、本開示は、光出口と保護要素の透明部分との間に配設された屈折率整合流体を更に備える、第１０の実施形態による多光子結像方法を提供する。
【００４２】
第１２の実施形態では、本開示は、保護要素が透明保護コーティングを含む、第９の実施形態による多光子結像方法を提供する。
【００４３】
第１３の実施形態では、本開示は、透明保護コーティングが水系溶媒中で溶解可能である、第１２の実施形態による多光子結像方法を提供する。
【００４４】
第１４の実施形態では、本開示は、透明保護コーティングが化学的に架橋されている、第１２の実施形態による多光子結像方法を提供する。
【００４５】
第１５の実施形態では、本開示は、透明保護コーティングが、ポリビニルアルコール、又はペンダントカルボキシル基若しくはカルボキシレート基を有するポリマーのうちの少なくとも１つを含む、第１２の実施形態による多光子結像方法を提供する。
【００４６】
第１６の実施形態では、本開示は、顕微鏡対物レンズが少なくとも１．０の開口数を有する、第１２の実施形態による多光子結像方法を提供する。
【００４７】
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記載するが、これらの実施例に列挙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】
【００４８】
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分、割合、比率などは重量による。
【００４９】

（実施例１）
この実施例では、ガラスの顕微鏡カバースリップ（約１７０～１９０μｍ）を、多光子結像に使用したときに光出口に対応するレンズが中心に配設された先細端部を有する、Ｚｅｉｓｓ　４０ｘ／１．０、油浸、開口絞り付き顕微鏡対物レンズ（ニューヨーク州ソーンウッド（Thornwood, New York）所在のカールツァイスマイクロスコピー社（Carl Zeiss Microscopy, LLC）から入手可能）の保護筒に直接圧締めした、全体が図１に示される、デルリンポリオキシメチレン製の保護要素に接着した。保護要素は図２Ａ～２Ｃに示される。次に、保護要素を、カバースリップが光出口でレンズと接触するようにして位置決めし、Ｚｅｉｓｓ　ＩＭＭＥＲＳＯＬ　５１８Ｆ液浸油を一滴、レンズ表面とカバースリップとの間に追加して空気を排除した。

【００５０】
様々な組成の液状レジストを使用する、結果として得られた半液浸系顕微鏡対物レンズを使用して、いくつかの構造を作製した。図４は、レンズを液状レジスト中で使用して、半液浸系顕微鏡対物レンズの作動距離よりも高い構造を描画することができることを実証する（結果として、作製された構造の中程に目に見える継ぎ目が生じる）、ｚ軸で積み重ねたいくつかの単純な幾何学的構造の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【００５１】
図４の構造の基部が描画され、次に上半分を露光した。このサンプルは、焦点位置で、Ｍａｉ　Ｔａｉ超高速レーザー（波長８００ｎｍ、パルス長１００フェムト秒未満、繰り返し数８０ＭＨｚ、カリフォルニア州サンタクララ（Santa Clara, California）所在のスペクトラフィジックス（Spectra－Physics）から入手可能）による、３．５ｍＷのレーザー出力を使用した。フォトレジスト組成物（液状であった）は、ペンシルベニア州ワーリントン（Warrington, Pennsylvania）所在のポリサイエンス社（Polysciences, Inc.）による、ＥＲＬ４２２１　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６５重量部と、ペンシルベニア州エクストン（Exton, Pennsylvania）所在のサートマー社（Sartomer Co.）による、ＳＲ３５１トリメチロールプロパントリアクリレートを３５重量部と、２，５－ｂｉｓ［４－ジフェニルアミノ）ストリル］－１－（２－エチルヘキシルオキシ）－４－メトキシベンゼン（ＫＬ６８）光増感剤（米国特許第７，２６５，１６１号（Ｌｅａｔｈｅｒｄａｌｅら）に記載されているように合成したもの）を０．５重量部と、ニューヨーク州メカニックヴィル（Mechanicville, New York）所在のポリセット社（Polyset Co.）による、次の構造を有する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を０．１重量部とであった。

【００５２】
【化１】



【００５３】
保護要素を除去し、また残りの屈折率整合油を除去した後、顕微鏡対物レンズに対する明らかな損傷はなかった。

【００５４】
（実施例２）
油浸顕微鏡対物レンズ（拡大率４０Ｘ、ＮＡ＝１．０、カールツァイスマイクロスコピー社（Carl Zeiss Microscopy, LLC）から入手可能）を、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）の薄層でコーティングした。ＰＶＡの１０重量％水溶液（６，０００ｇ／モル、８０％加水分解、ペンシルベニア州ワーリントン（Warrington, Pennsylvania）所在のポリサイエンス社（Polysciences, Inc.）によるカタログ番号２２２２５）を数滴、顕微鏡対物レ

ンズの液浸端部における露出したレンズ及び周囲の金属に添加した。顕微鏡対物レンズを操作して、余分な溶液が最終レンズ表面から流れ落ちて、適切に薄い透明保護コーティングをもたらすようにした。コーティングされた顕微鏡対物レンズを、乾燥を容易にするため、５０℃のオーブンに２分間入れた。

【００５５】

結果として得られた半液浸系顕微鏡対物レンズのコーティングされた端部を、シリコン基板上にコーティングされている液状フォトレジストに浸漬した。このレジスト調製物は、テキサス州ヒューストン（Houston, Texas）所在のモメンティブ（Momentive）による、ＥＰＯＮ　８２８ビスフェノールＡジグリシジルエーテルを３５重量部と、ポリサイエンス社（Polysciences, Inc）による、ＥＲＬ４２２１　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３０重量部と、サートマー社（Sartomer Co.）のＳＲ３５１トリメチロールプロパントリアクリレートを３５重量部と、実施例１で使用したＫＬ６８光増感剤を０．５部と、ポリセット社（Polyset Co.）による、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を１重量％とからなった。

【００５６】

ＭａｉＴａｉ超高速レーザー（波長８００ｎｍ、パルス長１００フェムト秒未満、繰り返し数８０ＭＨｚ、カリフォルニア州サンタクララ（Santa Clara, California）所在のスペクトラフィジックス（Spectra－Physics）から入手可能）を、対物レンズの焦点において出力１０ｍＷで走査して、フォトレジスト中で構造を作製した。

【００５７】

レーザー走査後、シリコン上の液状フォトレジストのサンプルを、現像のためにシステムから除去した。対物レンズ上に残っている液状フォトレジストを、イソプロピルアルコールで濡らしたレンズペーパーで拭き取った。光学顕微鏡下でレンズコーティングを検査し、エチルアルコール及びレンズペーパーを用いて更にきれいにした。最後に、ＰＶＡ透明保護コーティングを、脱イオン水に２分間浸漬することによって除去した。顕微鏡対物レンズに対する明らかな損傷はなかった。

【００５８】

（実施例３）

ミネソタ州メープルウッド（Maplewood, Minnesota）所在の３Ｍ社（3M Company）による、ＳＣＯＴＣＨＧＡＲＤ　ＲＥＳＩＬＩＥＮＴ　ＦＬＯＯＲ　ＰＲＯＴＥＣＴＯＲ（２２重量％の固体含量を有し、ｐＨ７．４～８．４、粘度８ｃＰ未満の、水系のコーティング可能な保護製品）を、ポリビニルアルコール溶液の代わりに使用した点を除いて、実施例２を繰り返した。レーザー走査後、対物レンズ上のレジストを、イソプロピルアルコールで濡らしたレンズペーパーで拭き取り、レンズペーパー上にエチルアルコールを用いて更にきれいにした。最後に、透明保護コーティングを、適切な体積希釈比１：１６で使用するために水で希釈したＳｐｅｅｄ　Ｓｔｒｉｐｐｅｒ　Ｃｏｎｃｅｎｔｒａｔｅ　６Ｈ（３Ｍ社（3M Company）による）に２分間浸漬し、脱イオン水ですすぎ、続いてエチルアルコールで仕上げすすぎをすることによって、除去した。顕微鏡対物レンズに対する明らかな損傷はなかった。

【００５９】

（実施例４）

ミネソタ州セントポール（Saint Paul）所在の３Ｍ社（3M Company）による、ＳＣＯＴＣＨＧＡＲＤ　ＬＯＷ　ＭＡＩＮＴＥＮＡＮＣＥ　ＦＬＯＯＲ　ＦＩＮＩＳＨ（２５重量％の固体含量を有し、ｐＨ８．１～８．９、粘度１０ｃＰ未満の、水系製品）を、ポリビニルアルコール溶液の代わりに使用した点を除いて、実施例２を繰り返した。レーザー走査後、対物レンズ上のレジストを、イソプロピルアルコールで濡らしたレンズペーパーで拭き取り、レンズペーパー上にエチルアルコールを用いて更にきれいにした。最後に、透明保護コーティングを、適切な体積希釈比１：１６で使用するために水で希釈したＳｐｅｅｄ　Ｓｔｒｉｐｐｅｒ　Ｃｏｎｃｅｎｔｒａｔｅ　６Ｈ（３Ｍ社（3M Company）による

）に２分間浸漬し、脱イオン水ですすぎ、続いてエチルアルコールで仕上げすすぎをすることによって、除去した。顕微鏡対物レンズに対する明らかな損傷はなかった。

【００６０】

特許証のための上記の出願において引用された引用文献、特許、又は特許出願はいずれも、一貫性を有するようにそれらの全容を参照により本明細書に援用する。援用された参照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、上記の説明文の情報が優先されるものとする。上記の説明は、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全ての均等物によって定義される。

【図１】

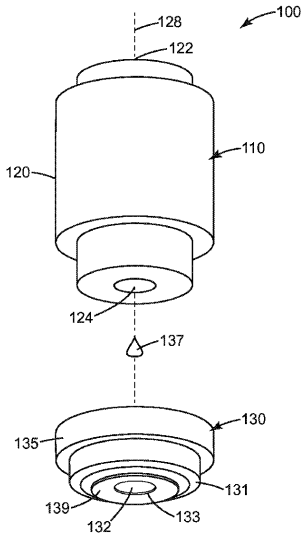


FIG. 1

【図２Ａ】

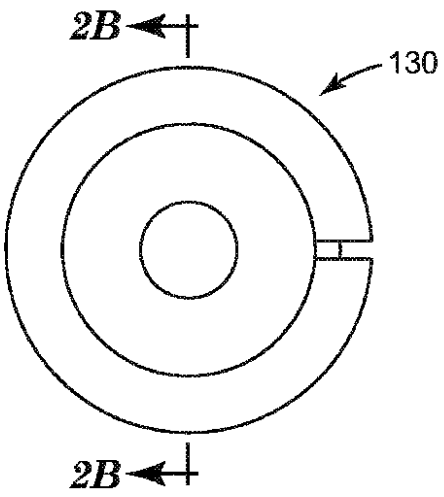


FIG. 2A

【図２Ｂ】

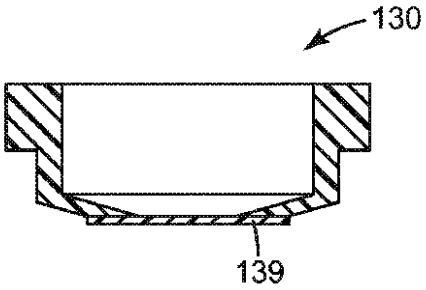


FIG. 2B

【図２Ｃ】

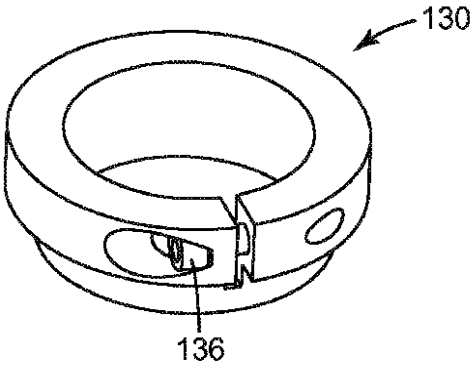


FIG. 2C

【図３】

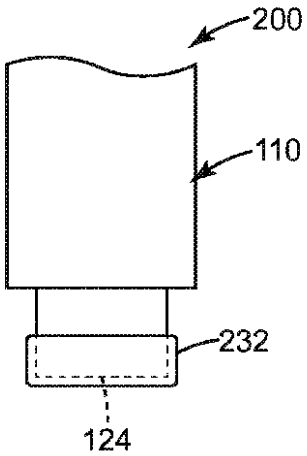


FIG. 3

【図４】

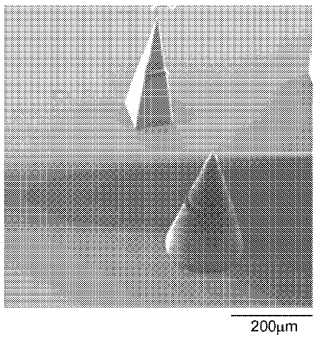


FIG. 4

フロントページの続き

(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
(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　ズーーチェン　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　ブラッドフォード　ビー．ライト
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７，スリーエム　センター

審査官　岡田　弘

(56)参考文献　特開２００６－２３５２０８（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１８６７７６（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５３９９１１（ＪＰ，Ａ）
特表２０１１－５０１７７２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－００６２３４（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２８０９５２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０２Ｂ　　１９／００－２１／００
Ｇ０２Ｂ　　２１／０６－２１／３６
Ｇ０２Ｂ　　７／０２－７／１６