



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101821302 A

(43) 申请公布日 2010.09.01

(21) 申请号 200880111196.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.09.09

C08F 20/34 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08F 2/50 (2006.01)

60/979,229 2007.10.11 US

C08F 20/36 (2006.01)

C09D 4/02 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.04.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/075715 2008.09.09

(87) PCT申请的公布数据

W02009/048705 EN 2009.04.16

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 罗伯特·J·德沃 毛国平

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 樊卫民

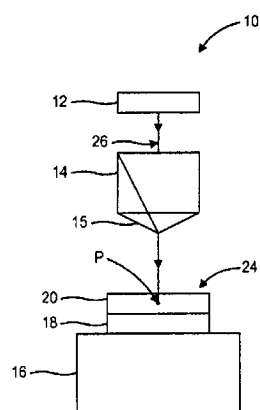
权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图 5 页

(54) 发明名称

高功能性多光子可固化反应性物质

(57) 摘要

本发明提供了一种多光子可固化光反应性组合物,其包括六丙烯酸乙内酰脲和光引发剂体系。在一些实施例中,所述多光子可固化光反应性组合物基本上由六丙烯酸乙内酰脲和光引发剂体系组成。另外,可以将包含六丙烯酸乙内酰脲和光引发剂体系的多光子可固化光反应性组合物施加到基底上,并且可以至少部分地固化多光子可固化光反应性组合物中的一部分,以形成至少部分固化的结构。



1. 一种多光子可固化光反应性组合物,其包括:
六丙烯酸乙内酰脲 ;和光引发剂体系。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述光引发剂体系包括至少一种多光子感光剂、至少一种光引发剂(或电子受体)和任选的至少一种电子供体。
3. 一种多光子可固化光反应性组合物,其基本上由以下物质组成:
六丙烯酸乙内酰脲 ;和
光引发剂体系。
4. 根据权利要求 3 所述的组合物,其中所述光引发剂体系包括至少一种多光子感光剂、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。
5. 一种方法,该方法包括:
将包含六丙烯酸乙内酰脲和光引发剂体系的多光子可固化光反应性组合物施加到基底上 ;和
利用多光子引发固化工艺至少部分地固化所述多光子可固化光反应性组合物中的一部分以形成至少部分固化的结构。
6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述光引发剂体系包含至少一种多光子感光剂、至少一种光引发剂(或电子受体)和任选的至少一种电子供体。
7. 根据权利要求 5 所述的方法,该方法还包括:
通过去除任何未固化的多光子可固化光反应性组合物中的至少一部分来显影所述至少部分固化的结构。

高性能多光子可固化反应性物质

技术领域

[0001] 本发明涉及可固化组合物。更具体地,本发明涉及拥有高感光性和理想的耐久性并且适用于多光子固化工艺的可固化组合物。

背景技术

[0002] 在多光子引发固化工艺(例如,在美国专利 No. 6,855,478 中描述的工艺,该专利以引用的方式并入本文)中,在基底上(例如硅晶片)施加包含多光子可固化光反应性组合物的层,并使用聚焦光源(例如激光束)进行固化。所施加层中的多光子可固化光反应性组合物包括至少一种能够经受酸或基引发的化学反应的反应性物质和一个多光子引发剂体系。通常多光子光反应性组合物包括选为通过固化提供期望特性的反应性组分的混合物。利用具有适当波长和足够强度的光对该层进行成像曝光,会在多光子引发剂体系中导致双光子(或三光子等)吸收,从而在层的曝光区域中诱导反应性物质中酸或基引发的化学反应。该化学反应会导致曝光区域中形成交联、聚合或溶解度特性发生变化(本文称之为固化),从而形成固化物。在固化步骤之后,可通过移除该层的非固化部分以获得固化物,或从该层上移除固化物本身可选地形成该层。

[0003] 多光子吸收具有的优点是其吸收概率不像单光子吸收那样与强度成线性比例。例如,在双光子吸收中,概率与强度的平方成比例,在三光子吸收中,概率与强度的三次方成比例。因此,利用多光子吸收和聚焦光源可以得到三维分辨率。

[0004] 在一些情况中,利用多光子固化创造母板,然后用母板制造用于复制初始固化结构的工具。这通常需要在开发之后进行额外的步骤,包括电镀至少部分固化的结构或多种结构以形成工具。然后通常还操纵工具以产生可用于产生初始固化结构的复制品的模具。

发明内容

[0005] 一般来说,本发明涉及在固化后拥有高感光性和预期特性(如高耐久性)的多光子可固化光反应性组合物。

[0006] 在一个方面,本发明涉及包括六丙烯酸乙内酰脲和光引发剂体系的多光子可固化光反应性组合物。

[0007] 在一些实施例中,光引发剂体系包括至少一种多光子感光剂、至少一种光引发剂(或电子受体)和任选的至少一种电子供体。

[0008] 在另一个方面,本发明涉及基本上由六丙烯酸乙内酰脲和光引发剂体系组成的多光子可固化光反应性组合物。

[0009] 在一些实施例中,光引发剂体系包括至少一种多光子感光剂、至少一种光引发剂(或电子受体)和可选的至少一种电子供体。

[0010] 在又一个方面,本发明涉及一种方法,该方法包括将包括六丙烯酸乙内酰脲和光引发剂体系的多光子可固化光反应性组合物应用到基底,和至少部分地固化一部分多光子可固化光反应性组合物以形成至少部分固化的结构。

[0011] 在一些实施例中,光引发剂体系包括至少一种多光子感光剂、至少一种光引发剂(或电子受体)和任选的至少一种电子供体。

[0012] 在某些实施例中,该方法还包括通过去除至少一部分未固化的多光子可固化光反应性组合物来产生至少部分固化的结构。

[0013] 本发明可提供优点。例如,固化的结构可以直接用作模具,部件可通过所述模具再生产。这可以避免在通过多光子吸收形成母板和通过复制生产期望物件之间产生不期望的中间步骤。

[0014] 作为另一个实例,在多光子可固化光反应性组合物中包括六个官能团或更多丙烯酸可以提高组合物的感光性。这可以允许使用较低功率光源或较高扫描速度,而这两者都可提高多光子固化体系的通过量。

[0015] 附图和下文的说明书详细描述了本发明的一个或多个实施例。在本发明说明书、附图以及权利要求书的基础上,本发明的这些特征、目标和优点将更显而易见。

附图说明

[0016] 图 1 是示出用于影响多光子吸收的设备的示意图。

[0017] 图 2A 和 2B 是用现有技术的多光子可固化光反应性组合物形成的结构的扫描电镜(SEM)图的俯视图和透视图。

[0018] 图 3A 和 3B 是用本发明的多光子可固化光反应性组合物形成的结构的扫描电镜(SEM)图的俯视图和透视图。

[0019] 图 4A 和 4B 是用现有技术的多光子可固化光反应性组合物形成的结构的扫描电镜(SEM)图的俯视图和透视图。

[0020] 图 5A 和 5B 是用本发明的多光子可固化光反应性组合物形成的结构的扫描电镜(SEM)图的俯视图和透视图。

具体实施方式

[0021] 一般来说,本发明针对在固化时拥有高感光性和预期特性(如高耐久性)的多光子可固化光反应性组合物。多光子可固化光反应性组合物通常包括反应性物质和光引发剂体系。下面将详细讨论各个组分。

[0022] 反应性物质

[0023] 适用于光反应性组合物中的反应性物质包括通过暴露于足够引起多光子吸收的光来固化。如在本公开中所用,“固化”是指影响聚合反应和/或影响组合物中的交联,或者在组合物的暴露区域改变溶解特性。

[0024] 适用于多光子可固化光反应性组合物中的反应性物质优选具有一个或多个预期特性。例如,适合的反应性物质可具有高感光性。感光性涉及在暴露于具有足够引发反应的强度的光中的化学反应的速率或者程度。例如,在相同的光强度下,与具有低感光性的反应性物质相比,具有相对高的感光性的反应性物质可以反应到更深程度。或者,当暴露于更低强度的光时,具有相对高感光性的反应性物质可以反应到与具有相对低的感光性的反应性物质相同的程度。通过任何一种定义,高感光性是理想的,其允许使用低强度光源、使用高扫描率或者同时使用二者,因此可有利于多光子制造体系实现更高的通过量。

[0025] 另一个理想的特性包括暴露于光束后折射率的最小改变。因为多光子固化工艺三维扫描聚焦光束以产生所需结构,由于光束在两种具有不同折射率的材料界面折射,因此反应性物质的基于固化的折射率的任何改变可降低光束聚焦的准确性。

[0026] 在溶剂显影过程中,另一个理想的特性包括最小溶胀和变形。溶胀可以是由于显影溶剂的吸收导致的,而变形可以是由于流体流引起的力或当从溶剂中去除结构时的毛细管力导致的。溶剂显影过程中的溶胀和变形二者都降低了固化的结构到所需形状的保真性。例如,溶胀可导致体积增加,从而导致相邻结构互相接触。作为另一个实例,溶胀可以掩盖或者破坏诸如通道、孔、缝等特征。溶胀可由于暴露于光束后的不完全固化引起。不完全固化的反应性物质用作显影溶剂的“溶剂”,并且比完全固化的反应性物质吸收更多的溶剂。溶胀也可由低交联密度(即与每个分子的官能团的个数成正比的单位体积交联个数低)而引起。

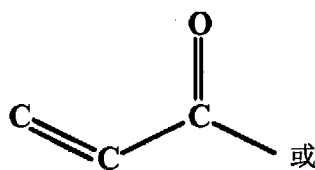
[0027] 在溶剂显影过程中的结构的变形可通过由于溶剂流的力而引发。变形可导致临近结构互相接触。更高的交联密度可以导致更高的弹性模量和更强的结构。因此,同时具有确保完全固化的高感光性以及使溶胀和变形最小化的高交联密度的反应性物质是尤其理想的。

[0028] 高交联密度还有助于显影之后得到理想的强度和耐久性。足够高的强度和耐久性可以允许得到的结构直接用作制造工具。例如,制造工具可以是用于注塑、压缩模制、模内聚合反应、挤压等的模制品骨架(mold insert)。制造的工具优选具有足够的强度和耐久性以承受例如注塑的重复的高温和压力。然后,高交联密度有助于固化的制造工具的强度和耐久性。

[0029] 另外,理想地,光反应性组合物包括单一反应性物质。单一反应性物质的使用可提供例如具有所需化学组成的更加可再生的组合物,进而提供具有更加可再生特性的固化反应产物。

[0030] 一个优选单一反应性物质包括丙烯酸官能团。丙烯酸官能团一般表示为:

[0031]



[0032] 其中 R 是任何已知侧基,例如,烷基、烯基、炔基、酯基、醚基、羧酸、环烷基、芳香族等。

[0033] 优选的反应性物质包括在每个分子上具有多个丙烯酸官能团的分子,更优选每个分子上有约 5 个或更多丙烯酸基团,更优选每个分子上有约 6 个丙烯酸基团。尤其优选的,具有丙烯酸基团的分子包括六丙烯酸乙内酰脲(HHA)。在一些实施例中,多光子可固化光反应性组合物中的反应性物质基本上由 HHA 组成。即,反应性物质包括 HHA 和任何与制造或使用 HHA 相关的杂质,但是不包括任何其他反应性物质。下列实例 1 中描述了 HHA 的合成和化学结构。

[0034] 多光子可固化光反应性组合物也可以可选的包括其他反应性物质,如例如可加成聚合的单体和低聚物以及可加成交联的聚合物(例如可自由基聚合或可交联的烯键式不饱和物质,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

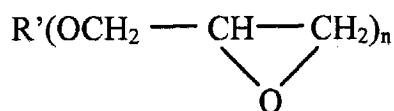
可阳离子聚合的单体和低聚物以及可阳离子交联的聚合物（该物质最常见的是酸引发的并且包括（例如）环氧化物、乙烯基醚、氰酸酯等）等等，以及它们的混合物。

[0035] 例如，在Palazzotto等人的美国专利 No. 5, 545, 676 的第 1 栏 65 行到第二栏 26 行之间描述了合适的烯键式不饱和物质，包括单、双、和多个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、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸十八酯、丙烯酸烯丙酯、甘油二丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3- 丙二醇二丙烯酸酯、1,3- 丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4- 丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4- 环己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、双[1-(2- 丙烯酰氧基)]- 间- 乙氧基苯基二甲基甲烷、双[1-(3- 丙烯酰氧基-2- 羟基)]- 间- 丙氧基苯基二甲基甲烷、三甲基丙烯酸三羟基乙基异氰尿酸酯、分子量为约 200-500 的聚乙二醇的双丙烯酸酯和双甲基丙烯酸酯、诸如美国专利 No. 4, 652, 274 中的丙烯酸酯单体和美国专利 No. 4, 642, 126 中的丙烯酸酯低聚物的可共聚混合物）；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、二亚乙基三氨基三丙烯酰胺和 β - 甲基丙烯酰胺乙基甲基丙烯酸酯）；乙烯基化合物（例如，苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯，二乙烯基丁二酸酯和二乙烯基己二酸酯和二乙烯基邻苯二甲酸酯）等，和它们的混合物。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。这种聚合物的实例包括芳族酸（甲基）丙烯酸半酯树脂，例如可得自沙多玛公司（Sartomer）的 Sarbox™ 树脂（例如 Sarbox™ 400、401、402、404 和 405）。可通过自由基化学固化的其它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侧基的那些聚合物，例如美国专利 No. 5, 235, 015 (Ali 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侧基的聚合物。

[0036] 合适的阳离子反应性物质（例如）由 Oxman 等人在美国专利 No. 5, 998, 495 和 No. 6, 025, 406 中进行了描述并且包括环氧树脂。这种材料统称为环氧化物，包括单体型环氧化合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端环氧基的线型聚合物（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，聚丁二烯聚环氧化合物），以及具有环氧侧基的聚合物（例如，甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物或共聚物）。环氧化物可以是纯化化合物，或可以是每个分子含有一个、两个或更多环氧基团的化合物的混合物。这些含有环氧基的材料其主链和取代基的性质可以有很大的不同。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 至约 100,000 或更大。

[0037] 可用的其它含有环氧基的材料包括如下化学式的缩水甘油醚单体：

[0038]



[0039] 其中, R' 是烷基或芳基, n 是 1 至 8 的整数。实例是通过使多元酚与过量的氯代醇 (例如环氧氯丙烷) 反应而获得的多元酚的缩水甘油醚 (例如 2,2'-双-(2,3-环氧丙氧基酚)-丙烷的二缩水甘油醚)。此类环氧化物的另外实例在美国专利 No. 3,018,262 以及在 Handbook of Epoxy Resins, Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967) 中有所描述。

[0040] 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): 环氧十八烷; 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, 得自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) 的商品名称为“EPON 815C”、“EPON 813”、“EPON 828”、“EPON 1004F”和“EPON 1001F”) 的产品; 以及双酚 F 的二缩水甘油醚 (例如, 来自瑞士巴塞尔市的汽巴精化股份公司 (Ciba Specialty Chemicals Holding Company) 的商品名称为“ARALDITEGY281”的产品和来自翰森特种化学品有限公司的“EPON 862”产品)。其它芳族环氧树脂包括可得自马萨诸塞州牛顿市的微楷化学有限公司 (MicroChem Corp., Newton, MA) 的 SU-8 树脂。

[0041] 其它示例的环氧单体包括二氧化环己烯乙烯 (可得自宾西法尼亚州威斯特郡的 SPI 供应公司 (SPI Supplies, West Chester, PA)); 4-乙烯基-1-环己烯-二环氧化物 (可得自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, 一种可得自密歇根州米德兰市陶氏化学公司 (Dow Chemical Co., Midland, MI) 的商品名称为“CYRACUREUVR-6110”的产品); 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, 一种可得自密歇根州米德兰市陶氏化学公司的贸易名称为“CYRACURE UVR-6128”的产品); 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。

[0042] 又一示例性的环氧树脂包括环氧化的聚丁二烯 (例如, 可得自宾西法尼亚州埃克斯顿的沙多玛有限公司 (Sartomer Co., Inc., Exton, PA) 的商品名称为“POLY BD 605E”的产品); 环氧硅烷 (例如, 可商购自威斯康星州密尔沃基市的奥德里奇化学公司的 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, 可得自密歇根州米德兰市陶氏化学公司的商品名称为“DER-542”的产品, 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, 可得自汽巴精化公司的商品名称为“ARALDITE RD-2”的产品); 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的商品名称为“EPONEX 1510”的产品); 酚醛树脂的聚缩水甘油醚 (例如, 可得自陶氏化学公司的商品名称为“DEN-431”和“DEN-438”的产品); 和环氧化的植物油 (例如, 可得自宾西法尼亚州费城市 (Philadelphia, PA) 的奥特菲那化学品公司 (Atofina Chemicals) 的商品名称为“VIKOLUX”和“VIKOFLEX”的环氧化的亚麻子油和豆油)。

[0043] 其它合适的环氧树脂包括可商购自翰森特种化学品有限公司 (俄亥俄州哥伦布市) 的商品名称为“HELOXY”的烷基缩水甘油醚。示例性的单体包括“HELOXY

MODIFIER7”(aC8-C10 烷基缩水甘油醚),“HELOXY MODIFIER8”(aC12-C14 烷基缩水甘油醚),“HELOXYMODIFIER61”(丁基缩水甘油醚),“HELOXY MODIFIER62”(甲基苯基缩水甘油醚),“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),“HELOXY 68”(新戊二醇的二缩水甘油醚),“HELOXY MODIFIER 107”(环己烷二甲醇的二缩水甘油醚),“HELOXY MODIFIER 44”(三羟甲基乙烷三缩水甘油醚),“HELOXY MODIFIER 48”(三羟甲基丙烷三缩水甘油醚),“HELOXY MODIFIER 84”(脂族多元醇的聚缩水甘油醚),和“HELOXYMODIFIER 32”(二环氧聚乙二醇)。

[0044] 其它可用的环氧树脂包括缩水甘油的丙烯酸酯(例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 苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯和 1 : 1 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油酯。其它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(例如乙基缩水甘油酯)。

[0045] 可用的环氧官能团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)中所描述的那些,其可从通用电气公司(General Electric Company)商购获得。存在其中 1-20 摩尔%的硅原子已经为环氧烷基基团(优选环氧环己基乙基,如美国专利 No. 5, 753, 346(Leir 等人)所描述)所取代的聚二甲基硅氧烷。

[0046] 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含环氧基的化合物的重均分子量分布(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,可额外地掺入其它阳离子反应性聚合物(例如乙烯基醚等)。

[0047] 优选的环氧树脂包括芳族缩水甘油基环氧树脂(例如可得自翰森特种化学品有限公司的 EPON 树脂和可得自马萨诸塞州牛顿市的微楷化学有限公司的 SU-8 树脂,包括 XP KMPR 1050 可剥离 SU-8)等以及它们的混合物。更优选的是 SU-8 树脂及其混合物。

[0048] 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,可得自新泽西州韦恩镇的国际特品公司(International Specialty Products))、三羟甲基丙烷三乙烯基醚和来自北卡罗来纳州格林斯博罗莫弗莱公司(Morfex, Inc., Greensboro, NC)的 VECTOMER 二乙烯基醚树脂(例如 VECTOMER 1312、VECTOMER 4010、VECTOMER 4051 和 VECTOMER4060 及其可得自其它制造商的等同物))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/或乙烯基醚官能材料组合使用。

[0049] 不可固化的物质包括(例如)其溶解度可在酸诱导或基诱导的反应后增大的反应性聚合物。此类反应性聚合物包括,例如含有酯基团的非水溶性聚合物,酯基团可通过光生酸转换为水溶性的酸基团(例如聚(4-叔丁氧基羰氧基苯乙烯))。不可固化的物质还包括由 R. D. Allen, G. M. Wallraff, W. D. Hinsberg, 和 L. L. Simpson 在“用于化学放大的光致抗蚀剂应用的高性能丙烯酸聚合物(High Performance Acrylic Polymers for Chemically Amplified Photoresist Applications)”(J. Vac. Vac. Technol. B, 9, 3357(1991))中所述

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用于微芯片制造,特别对于低于 0.5 微米(或甚至低于 0.2 微米)的部件。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。在氢离子引发产生更多氢离子或其它酸性物质的反应时,发生这种级联化学反应,由此放大了反应速率。通常的酸催化的化学放大的光致抗蚀剂体系的实例包括去保护(例如,美国专利 No. 4,491,628 中描述的叔丁氧基羰基氧苯乙烯光致抗蚀剂、四氢吡喃(THP)甲基丙烯酸酯类材料、THP-酚材料(例如美国专利 No. 3,779,778 中描述的那些)、甲基丙烯酸叔丁酯类材料(例如 R. D Allen 等人在 Proc. SPIE2438,474(1995)中所述的材料)等)、解聚(例如基于聚苯二醛的材料)及与重排(例如根据频哪醇重排而得到的材料)。

[0050] 根据需要,可在光反应性组合物中使用不同类型的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有用的。

[0051] 光引发剂体系

[0052] 光引发剂体系是一种多光子光引发剂体系,因为使用这样一种体系使得聚合作用限定或局限在聚焦光束的焦点区。这种体系优选是二组分或三组分体系,该体系包含至少一种多光子感光剂、至少一种光引发剂(或电子受体)和任选至少一种电子供体。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。

[0053] 优选地,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双光子吸收截面的多光子感光剂;(b)任选地,至少一种不同于多光子感光剂且能够贡献电子给感光剂的电子激发态的电子供体化合物;和(c)至少一种能够通过从该感光剂的电子激发态接受电子而具有感光性,导致形成至少一个自由基和/或酸的光引发剂。

[0054] 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氧化膦(例如,汽巴公司以商品名称 Irgacure™ 819 销售的那些,以及巴斯夫公司(BASF Corporation)以商品名称 Lucirin™TPO-L)TPO-L 销售的 2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧苯基氧化膦)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)中描述的那些)。也可以使用诸如联苯酰缩酮之类的其它常规紫外线(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。

[0055] 可用于二组分或三组分多光子光引发剂体系中的多光子感光剂、电子供体和光引发剂(或电子受体)在下面进行描述。

[0056] (1) 多光子感光剂

[0057] 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感光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,感光剂的双光子吸收截面大于荧光素的双光子吸收截面(即,大于 3',6'-二羟基螺[异苯并呋喃-1(3H),9'-(9H)咕吨]3-酮的双光子吸收截面)。一般来说,优选的截面可大于约 $50 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒/光子}$,如 C. Xu 和 W. W. Webb 在 J. Opt. Soc. Am. B,13,481(1996)中描述的方法测量(参考 Marder 和 Perry 等人,国际公开 No. WO 98/21521,第 85 页,第 18-22 行)。

[0058] 更优选地,感光剂的双光子吸收截面大于荧光素双光子吸收截面的约 1.5 倍(或

者作为选择,按上述方法测量,大于约 $75 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \text{秒} / \text{光子}$);甚至更优选地,大于荧光素双光子吸收截面的约两倍(或者,作为选择,大于约 $100 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \text{秒} / \text{光子}$);最优选地,大于荧光素双光子吸收截面的约三倍(或者作为选择,大于约 $150 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \text{秒} / \text{光子}$);以及最佳的是,大于荧光素双光子吸收截面的约四倍(或者作为选择,大于约 $200 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \text{秒} / \text{光子}$)。

[0059] 优选地,感光剂可溶解于反应性物质(如果反应性物质是液体),或者与反应性物质及包含在组合物中的任何选择性的粘结剂(如下所述)相容。最优选地,利用美国专利申请 No. 3,729,313 中描述的测试工序,感光剂还能够在与感光剂的单光子吸收光谱(单光子吸收状态)重叠的波长范围内连续照射下,使 2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪具有感光性。

[0060] 优选地,也可以部分基于对架藏稳定性的考量来选择感光剂。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)选择具体的感光剂。

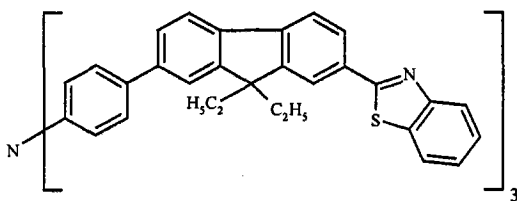
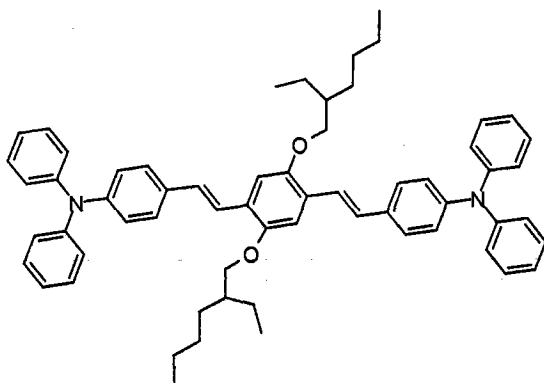
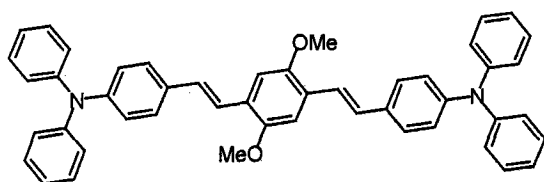
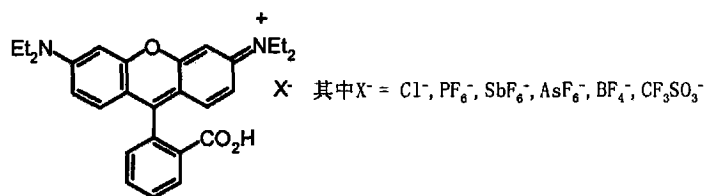
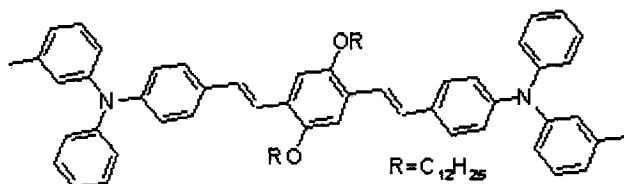
[0061] 具体地讲,优选的多光子感光剂包括显示出大的多光子吸收截面的那些多光子感光剂(例如若丹明 B(Rhodamine B)(即,N-[9-(2-羧基苯基)-6-(乙胺基)-3H-咕吨-3-亚基]-N-乙基乙铵(N-[9-(2-carboxyphenyl)-6-(diethylamino)-3H-xanthen-3-ylidene]-N-ethylethanaminium)氯化物或六氟锑酸盐)) 和(例如)Marder 和 Perry 等人在国际专利公开 No. W098/21521 和 No. W099/53242 中描述的四类感光剂。所述四类可描述如下:(a) 其中两个供体连接到共轭 π (派)电子桥的分子;(b) 其中两个供体连接到被一个或多个电子接受基团取代的共轭 π (派)电子桥的分子;(c) 其中两个受体连接到共轭 π (派)电子桥的分子;以及(d) 其中两个受体连接到被一个或多个电子贡献基团取代的共轭 π (派)电子桥的分子(其中,“桥”表示连接两个或更多个化学基团的分子片段,“供体”表示电离电位低并且可键合到共轭 π (派)电子桥的原子或原子组,“受体”表示电子亲合性高并且可键合到共轭 π (派)电子桥的原子或原子组)。

[0062] 上述四类感光剂可通过将醛与叶立德在标准维蒂希条件下反应或通过利用麦克莫里反应(McMurrayreaction)制备,如在国际专利公布 No. W098/21521 中所详细描述。

[0063] Reinhardt 等人(例如,在 U. S. 专利 No. 6,100,405,5,859,251,和 No. 5,770,737 中)描述了其它化合物具有大的多光子吸收截面,尽管这些截面是通过不同于上述方法的方法确定的。

[0064] 优选的感光剂包括如下化合物(以及它们的混合物):

[0065]



[0066] (2) 电子供体化合物

[0067] 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感光剂的电子激发态贡献电子的化合物（除感光剂本身之外）。这种化合物可以（任选地）用于增加光引发剂体系的多光子感光性，由此减少实现光反应性组合物的光化学反应所需要的曝光。电子供体化合物优选具有大于零且小于或等于对苯二酚二甲醚氧化电位的氧化电位。优选地，相对标准饱和甘汞电极（“S. C. E.”），氧化电位在约 0.3 至 1 伏之间。

[0068] 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象密度。

[0069] 当用阳离子反应性物质进行操作时，本领域技术人员将认识到电子供体

化合物如果具有明显的碱性,则会不利地影响阳离子反应(例如,参见美国专利 No. 6, 025, 406 (Oxman 等人) 第 7 列第 62 行至第 8 列第 49 行中的论述)。

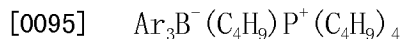
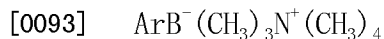
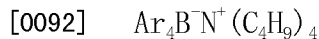
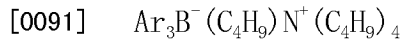
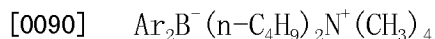
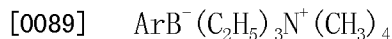
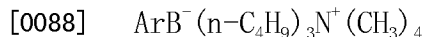
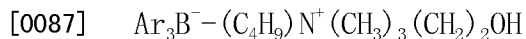
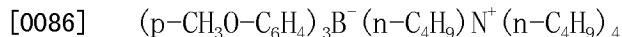
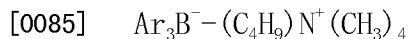
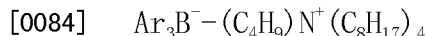
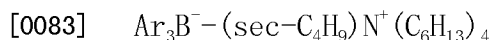
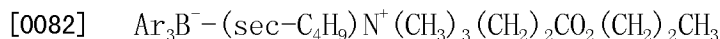
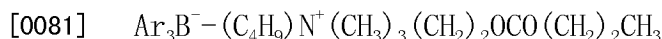
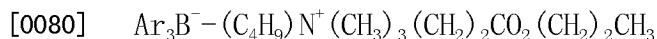
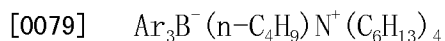
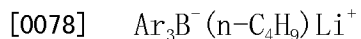
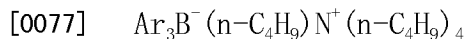
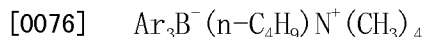
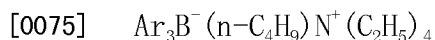
[0070] 一般来讲,可通过比较三种组分的氧化电势和还原电势(如美国专利 No. 4, 859, 572 (Farid 等人) 中所述)来选择适用于具体感光剂和光引发剂的电子供体化合物。可以用实验方法(例如,通过 R. J. Cox, 在“照相敏感性”(Photographic Sensitivity), 第 15 章,(学术出版社 (Academic Press) 1973 年版中描述的方法)测量这样的电势,或者可从诸如 1975 年版、N. L. Weinburg 编辑的“电有机合成技术”(Technique of Electroorganic Synthesis) 第二部分“化学技术”(Techniques of Chemistry) 第 5 卷,以及 1970 年版的 C. K. Mann 和 K. K. Barnes 的“非水体系中的由化学反应”Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems 等参考文献中获得这些电势。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。

[0071] 合适的电子供体化合物包括(例如)在纽约的约翰威立出版公司 (John Wiley and Sons) 于 1986 年出版、B. Voman 等人编辑的《光化学进展》(Advances in Photochemistry) 第 13 卷第 427-488 页中由 D. F. Eaton 描述的那些; Oxman 等人在美国专利 No. 6, 025, 406 第 7 列第 42-61 行中描述的那些; 以及 Palazzotto 等人在美国专利 No. 5, 545, 676 第 4 列第 14 行至第 5 列第 18 行中描述的那些。这样的电子供体化合物包括胺(包括三乙醇胺、肼、1,4-二氮杂二环 [2. 2. 2] 辛烷、三苯胺(及其三苯膦和三苯胂类似物)、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)、亚磺酸及其盐、亚铁氰化物的盐、抗坏血酸及其盐、二硫代氨基甲酸及其盐、黄原酸盐的盐、乙二胺四乙酸的盐、(烷基)_n(芳基)_m硼酸盐的盐 ($n+m=4$) (优选四烷基铵盐), 各种有机金属化合物(例如 SnR_4 化合物(其中每个 R 独立地选自烷基、芳烷基(具体地讲, 苄基)、芳基和烷芳基)(例如, 如 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, (烯丙基) $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, 和 (苄基) $\text{Sn}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ 的化合物)、二茂铁等等及它们的混合物。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。尤其优选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。

[0072] 优选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,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)二苯基硅烷、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, 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已发现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感光性。

[0073] 优选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- 苯基乙酰胺、六甲基磷酰胺、六乙基磷酰胺、六丙基磷酰胺、三吗啉氧化磷、三哌啶氧化磷以及它们的混合物。

[0074] 优选的烷基芳基硼酸盐包括：



[0096] (其中 Ar 为苯基、萘基、经取代的(优选氟取代的)苯基、经取代的萘基,以及具有较大数目的稠合芳环的类似基团),以及四甲铵正-丁基三苯基硼酸盐和四丁基铵正-己基-三(3-氟代苯基)硼酸盐以及它们的混合物。

[0097] 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。适用的脲电子供体化合物包括:N,N'-二甲基脲、N,N-二甲基脲、N,N'-二苯脲、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'-二乙基硫脲等等以及它们的混合物。

[0098] 用于自由基诱导的反应的优选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。

[0099] (3) 光引发剂

[0100] 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感光剂的电子激发态接收一个电子而具有感光性，导致形成至少一个自由基和/或酸的那些光引发剂。这种光引发剂包括碘鎗盐（例如，二芳基碘鎗盐）、铊盐（例如，任选由烷基或烷氧基取代，且任选具有 2,2' 氧基团桥接相邻芳基部分的三芳基铊盐）等等，以及它们的混合物。

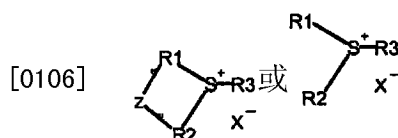
[0101] 光引发剂优选的是可溶于反应性物质且优选是架藏稳定的（即在存在感光剂和电子供体化合物的情况下，溶解于其中时，不自发促进反应性物质的反应）。因此，可在某种程度上根据选择的具体反应性物质、感光剂和电子供体化合物来选择具体光引发剂，如上所述。如果反应性物质能够历酸引发的化学反应，则光引发剂为鎗盐（例如，碘鎗盐或铊盐）。

[0102] 合适的碘鎗盐包括 Palazzotto 等人在美国专利 No. 5, 545, 676 第 2 列第 28-46 行中描述的那些。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 中也描述了合适的碘鎗盐。碘鎗盐可以是单盐（例如，包含诸如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 或 $\text{C}_4\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 的阴离子）或金属络合盐（例如，包含 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、四（全氟苯基）硼酸盐、 SbF_5OH^- 或 AsF_6^- ）。如果需要，可使用碘鎗盐的混合物。

[0103] 可用的芳族碘鎗络合物盐光引发剂的实例包括：二苯碘鎗四氟硼酸盐；二（4-甲基苯基）碘鎗四氟硼酸盐；苯基-4-甲基苯基碘鎗四氟硼酸盐；二（4-庚基苯基）碘鎗四氟硼酸盐；二（3-硝基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（4-氯苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（萘基）碘鎗四氟硼酸盐；二（4-三氟甲基苯基）碘鎗四氟硼酸盐；联苯碘鎗六氟磷酸盐；二（4-甲基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二苯基六氟砷酸碘鎗盐；二（4-苯氧基苯基）碘鎗四氟硼酸盐；苯基-2-噻吩基碘鎗六氟磷酸盐；3,5-二甲基吡唑-4-苯基碘鎗六氟磷酸盐；二苯基碘鎗六氟铊酸盐；2,2'-二苯基碘鎗四氟硼酸盐；二（2,4-二氯苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（4-溴苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（4-甲氧基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（3-羧基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（3-甲氧羰基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（3-甲氧磺酰基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（4-乙酰氨基苯基）碘鎗六氟磷酸盐；二（2-苯并噻吩基）碘鎗六氟磷酸盐；以及二苯基碘鎗六氟铊酸盐等；以及它们的混合物。可以根据 Beringer 等人在 *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 342 (1959) 中的教导通过对应的芳族碘鎗单盐（例如二苯基碘鎗硫酸氢盐）的复分解来制备芳族碘鎗络合盐。

[0104] 优选的碘鎗盐包括：联苯碘鎗盐（例如二苯基氯化碘、联苯碘鎗六氟磷酸盐以及联苯碘鎗四氟硼酸盐）、二芳基碘鎗六氟铊酸盐（例如，可得自沙多玛公司的 SarCat™ SR1012）以及它们的混合物。

[0105] 可用的铊盐包括美国专利 No. 4, 250, 053 (Smith) 的第 1 列第 66 行至第 4 列第 2 行中所描述的那些，其可用以下化学式表示：



[0107] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 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

巯基、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。如此处所用的,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)。R₁、R₂ 和 R₃ 中的至少一种为芳族的,且优选的是,每个均独立地为芳族的。Z 选自共价键、氧、硫、-S(=O)-、-C(=O)-、-(O=)S(=O)-和 -N(R)-,其中 R 是芳基(约 6 至约 20 个碳原子,例如苯基)、酰基(约 2 至约 20 个碳原子,例如乙酰基、苯甲酰基等)、碳-碳键或 -(R₄-)C(-R₅)-,其中 R₄ 和 R₅ 独立地选自自由氢、具有 1 至约 4 个碳原子的烷基以及具有约 2 至约 4 个碳原子的烯基组成的组。X⁻ 为阴离子,如下所述。

[0108] 对于铊盐(以及对于任何其它类型的光引发剂),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、锑为中心、砷为中心以及铝为中心的阴离子。

[0109] 适用的酰亚胺和甲基化阴离子的示例性的、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。该类型的优选阴离子包括由化学式 (R_fSO₂)₃C⁻ 表示的阴离子,其中 R_f 为具有 1 至约 4 个碳原子的全氟烷基。

[0110] 适用的以硼为中心的阴离子的示例性但非限制性例子包括 :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-C₁₈H₃₇O)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例子包括 : (3,5-双(CF₃)C₆H₃)₄B⁻、(C₆F₅)₄B⁻、(C₆F₅)₃(n-C₄H₉)B⁻、(C₆F₅)₃FB⁻ 以及 (C₆F₅)₃(CH₃)B⁻。

[0111] 含有其它金属或准金属中心的适用阴离子包括(例如):(3,5-双(CF₃)C₆H₃)₄Al⁻、(C₆F₅)₄Al⁻、(C₆F₅)₂F₄P⁻、(C₆F₅)F₅P⁻、F₆P⁻、(C₆F₅)F₅Sb⁻、F₆Sb⁻、(HO)F₆Sb⁻ 和 F₆As⁻。上述列表并非旨在详尽列出,因为(上述通式)对本领域内的技术人员而言,其它可用的以硼为中心的非亲核盐以及其它包含其它金属或准金属的可用阴离子将是显而易见的。

[0112] 优选的是,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)。

[0113] 适用的铊盐光引发剂的实例包括: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、间-(苯硫苯)二苯基铊六氟锑酸盐、10-甲基吩噻噻硫鎓六氟磷酸盐(10-methylphenoxathiiniumhexafluorophosphate)、5-甲基噻噻噻硫鎓六氟磷酸盐(10-methylphenoxathiiniumhexafluorophosphate)、10-苯基-9,9-二甲基噻噻噻硫鎓六氟磷酸盐(10-phenyl-9,9-dimethylthioxanthaniumhexafluorophosphate)、10-苯基-9-氧代噻噻噻硫鎓四氟硼酸盐

(10-phenyl-9-oxothioxanthenium tetrafluoroborate)、5-甲基-10-氧代噻蒽鎓四氟硼酸盐 (5-methyl-10-oxothianthrenium tetrafluoroborate) 和 5-甲基-10,10-二氧代噻蒽鎓六氟磷酸盐 (5-methyl-10,10-dioxothianthreniumhexafluorophosphate)。

[0114] 优选的铊盐包括：三芳基取代的盐，例如三芳基铊六氟锑酸盐（例如，可得自沙多玛公司的 Sarcat™ SR1010）、三芳基铊六氟磷酸盐（例如，可得自沙多玛公司的 Sarcat™ SR1011）以及三芳基铊六氟磷酸盐（例如，可得自沙多玛公司的 Sarcat™ KI85）。

[0115] 优选的光引发剂包括：碘鎓盐（更优选为芳基碘鎓盐）、铊盐以及它们的混合物。更优选的是芳基碘鎓盐以及它们的混合物。

[0116] 光反应性组合物的制备

[0117] 可通过上述方法或通过在本领域中已知的其它方法制备反应性物质、多光子感光剂以及（选择性地）电子供体化合物，且许多是可商业获得的。在某些实施例中，光反应性组合物可基本上由 HHA 和光引发剂体系组成。即，光反应性组合物可包括 HHA、光引发剂体系与使用或制造 HHA 相关的杂质，但是不包括任何其他反应性物质或其他添加剂。

[0118] 可利用任何组合顺序和方式的合并（任选地，伴随搅拌或搅动）在“安全光”条件下将这四种组分合并，虽然（从储存寿命和热稳定性观点来看）有时优选在最后添加光引发剂（且在任选用以促进其它组分的溶解的任何加热步骤后）。如果需要，可以使用溶剂，只要所选择的溶剂不与组合物的组分发生明显反应即可。合适的溶剂包括（例如）丙酮、二氯甲烷和乙腈。反应性物质本身有时也可用作其它组分的溶剂。

[0119] 光引发剂体系的三种组分以光化学有效量来表示（如上述的定义）。一般来讲，基于固体总重量（即非溶剂组分的总重量）而言，组合物可至少含有约 5 重量%（优选至少约 10 重量%；更优选至少约 20 重量%）至最多约 99.79 重量%（优选最多约 95 重量%；更优选最多约 80 重量%）的一种或多种反应性物质；至少约 0.01 重量%（优选至少约 0.1 重量%；更优选至少约 0.2 重量%）至最多约 10 重量%（优选最多约 5 重量%；更优选最多约 2 重量%）的一种或多种感光剂；任选地，最多约 10 重量%（优选最多约 5 重量%）的一种或多种电子供体化合物（优选至少约 0.1 重量%；更优选从约 0.1 重量%至约 5 重量%）；以及约 0.1 重量%至约 10 重量%的一种或多种电子受体化合物（优选约 0.1 重量%至约重量 5%）。

[0120] 根据所需的最终用途，可以在光反应性组合物中包含多种辅助剂。适用的辅助剂包括：溶剂、稀释剂、树脂、粘合剂、增塑剂、颜料、染料、无机或有机增强剂或延伸填充剂（基于组合物总重量而言，优选以约 10 重量%至 90 重量%）、触变剂、指示剂、抑制剂、稳定剂、紫外线吸收剂等。这类辅助剂的量和类型及其加入到组合物的方式将是本领域技术人员所熟悉的。

[0121] 虽然不是优选的，但是在本发明的范围内，可在组合物中包含可选的非反应聚合物粘合剂，以控制粘度并提供成膜特性。通常可以对聚合物粘合剂进行选择以与反应性物质相容。例如，可利用这样的聚合物粘合剂：溶于用于反应性物质的相同溶剂，以及无可不利地影响反应性物质反应过程的官能团。粘合剂的分子量可以为适于获得所需的成膜特性和溶液流变特性的分子量（例如，约 5,000 至 1,000,000 道尔顿之间的分子量；优选在约 10,000 至 500,000 道尔顿之间；更优选在约 15,000 和 250,000 道尔顿之间）。适合的聚合物粘合剂包括（例如）聚苯乙烯、聚（甲基丙烯酸甲酯）、聚（苯乙烯）-共-（丙烯腈）、乙

酸纤维素丁酸酯等。

[0122] 如果需要,在曝光之前,可利用本领域内的技术人员所熟知的多种涂覆方法中的任何一种(包括(例如)刮涂和旋涂),将所得的光反应性组合物施加到基底上。根据具体应用和所采用的曝光方法,可从各种薄膜、薄片和其它表面(包括硅晶片和玻璃板)选择基底。在用多光子可固化光反应性组合物施加基底之前,基底可用合适的化合物涂底,例如包括硅烷基团和类似于光反应性组合物的官能团的化合物。合适的底漆包括例如三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯(可得自密苏里州,圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO))等。优选的基底一般足够平坦以使得能制备具有均匀厚度的光反应性组合物层。对于涂层不够理想的应用,作为另外一种选择,可将光反应性组合物以整体的形式曝光。

[0123] 曝光系统及其使用

[0124] 上述多光子可固化光反应性组合物可根据条件暴露于光中,使得发生多光子吸收,从而引起组合物的区域固化。可通过能够获得足够光强度的任何已知方式完成这样的曝光。

[0125] 图1中示出了可以使用的一种示例性类型的系统。参照图1,制造系统10包括光源12,光学系统14包括最终的光学元件15(可任选地包括电流计镜和望远镜,以控制束发散),和可移动的平台16。平台16可在一个纬度、两个纬度或更通常是在三个维度中移动。安装在平台16上的基底18具有层20,多光子可固化光反应性组合物24在层20上。来自光源12的光束26通过光学系统14并通过最终的光学元件15离开,该光学元件15将光束聚焦在层20内的点P上,由此控制组合体内光强度的三维空间分布并引起临近点P的光反应性组合物24的至少一部分固化。

[0126] 通过移动平台16,或通过结合移动光学系统14的一个或多个元件来导向光束26(例如,利用电流计镜和望远镜移动激光束),可以以对应所需形状的三维图案扫描或平移(translate)焦点P。所得的光反应性组合物24的固化或部分固化随后产生所需形状的三维结构。例如,在一个单程中,可对一个或多个光提取结构的表面轮廓(对应于约一个体积像素或体素的厚度)进行曝光或成像,从而在显影时能形成这些结构的表面。

[0127] 可通过至少扫描所需三维结构平面薄片周边并然后扫描多个优选平行的、平面薄片来完成结构,以进行表面轮廓的曝光或成像。可以控制薄片厚度以获得足够低水平的表面粗糙度,来提供质量结构。例如,较小的薄片厚度可在较大的结构锥形区是有利的,以帮助实现高结构保真性;但可在较小的结构锥形区利用较大的薄片厚度,以帮助保持可用的制造时间。以该方式,在不牺牲制造速度(生产量或每单位时间制造的结构数量)的情况下,可获得小于薄片厚度(优选地,小于约薄片厚度的二分之一;更优选地,小于约薄片厚度的四分之一)的表面粗糙度。

[0128] 当光反应性组合物24被涂覆在表现出与体素高度相同或较大尺寸大小的非平面性程度的基底上时,补偿该非平面性以避免光学或物理上的缺陷结构可以是理想的。这可通过这样的步骤来实现:(例如,使用共焦界面定位器系统、干涉测量法或荧光界面定位器系统)对基底与光反应性组合物的将被曝光的部分之间的界面的位置进行定位,然后适当调整光学系统14的位置以使光束26聚焦在该界面处。(该过程在代理人案卷号为No. 61438US002的共同待审的专利申请中有详细的描述,该专利申请的说明书以引用方式

并入本文中。)优选的是,在一个阵列中每二十个结构有至少一个结构(更优选地,每十个中至少一个;最优选地,对于阵列中的每个结构)遵照该工序。

[0129] 光源 12 可以是产生足够光强度以实现多光子吸收的任何光源。合适的光源包括例如超快激光,如皮秒和飞秒激光。例如,合适的飞秒激光包括由氩离子激光器(例如,可以商品名“INNOVA”得自 Coherent 公司的那些)泵浦的近红外钛宝石振荡器(例如,可以商品名“MIRA OPTIMA 900-F”得自加利福尼亚州圣克拉拉市的 Coherent 公司的那些)。该激光器在 76MHz 时工作,具有一个小于 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。另一种可用的激光器可以商品名“MAITAI”得自加州山景城的光谱物理公司(Spectra-Physics, Mountain View, California),波长在 750 至 850 纳米范围内可调,且具有 80MHz 的重复频率,约 100 飞秒(1×10^{-13} 秒)的脉冲宽度,平均功率电平最多为 1 瓦特。

[0130] 然而,可以利用任何这样的光源:在适于光反应性组合物中所使用的多光子吸收剂的波长下会提供足够强度以实现多光子吸收(例如,激光)。这种波长的范围一般可以从约 300 至约 1500nm;优选的是,从约 400 至约 1100nm;更优选的是,从约 600 至约 900nm;最优选的是,从约 750 至约 850nm,包括端值。通常,光辐射能(例如脉冲激光的峰强度)大于约 10^6W/cm^2 光辐射能的上限通常规定为光反应性组合物的烧蚀阈值。例如,也可以使用 Q-开关 Nd:YAG 激光器(例如以商标名为“QUANTA-RAY PRO”的得自光谱物理公司的那些),可见光染料激光器(例如以商标名为“SIRAH”的得自光谱物理公司的那些激光器,所述激光器由商标名为“QUANTA-RAY PRO”的得自光谱物理公司的 Q-开关 Nd:YAG 激光器泵浦),和 Q-开关二极管泵浦激光器(例如以商品名为“FCBAR”的得自光谱物理公司的那些)。

[0131] 优选的光源为脉冲长度小于约 10^{-8} 秒(更优选小于约 10^{-9} 秒;最优选小于约 10^{-11} 秒)的近红外脉冲激光。只要满足上述峰强度和烧蚀阈值标准,也可以使用其它脉冲长度。脉冲辐射可以(例如)具有从约 1 千赫上至约 50 兆赫的脉冲频率,或甚至更大。也可以使用连续波激光器。

[0132] 光学系统 14 可以包括(例如)折射光学元件(例如,透镜或微透镜阵列)、反射光学元件(例如,反光镜或聚焦反射镜)、衍射光学元件(例如,光栅、相位掩模和全息图)、偏振光学元件(例如,线性偏振片和波片)、色散光学元件(例如,棱镜和光栅)、漫射、普克尔斯盒、波导等。这类光学元件可用于聚焦、光束递送、光束/模式成形、脉冲成形以及脉冲定时等。一般来讲,可以利用光学元件的组合,而其它适当的组合也将是本领域内的技术人员所认可的。最终的光学元件 15 可以包括(例如)一个或多个折射、反射和/或衍射光学元件。在一个实施例中,物镜(例如)显微镜法中使用的那些,可从商业来源例如纽约索恩伍德(Thornwood, New York)的 Carl Zeiss, North America 方便地获得,并且用作最终的光学元件 15。例如,制造系统 10 可包括一个扫描共聚焦显微镜(例如,可以商品名“MRC600”得自加利福尼亚州赫尔克里的 Bio-Rad Laboratories 公司),该显微镜配备有 0.75 数值孔径(NA)的物镜(例如,可以商品名“20X FLUAR”得自 Carl Zeiss, North America 的那些)。

[0133] 利用具有相当较大数值孔径的光学元件以提供高度聚焦的光通常可以是有利的。然而,可利用提供所需光强度分布(及其空间分布)的任何光学元件组合。

[0134] 曝光时间通常取决于用于引起光反应性组合物中反应性物质反应的曝光系统类型(及其伴随变量,例如数值孔径、光强度空间分布几何形状、激光脉冲期间的峰值光强度

(较高的光强度和较短的脉冲持续时间大体上对应于峰值光强度)),以及取决于光反应性组合物的性质。一般来讲,焦点区内较高的峰值光强度允许较短的曝光时间,其它一切则相当。利用约 10^{-8} 至 10^{-15} 秒(例如,约 10^{-11} 至 10^{-14} 秒)以及约每秒 10^2 至 10^9 个脉冲(例如,约每秒 10^3 至 10^8 个脉冲)的激光脉冲持续时间,线性成像或“写入”速度通常可以是约 5 至 100,000 微米/秒。

[0135] 为了有利于已曝光的光反应性组合物的溶剂显影并获得经过加工的结构,可利用阈值光剂量(即阈值剂量)。该阈剂量通常是方法特异性的,并可取决于诸如波长、脉冲频率、光强度、具体的光反应性组合物、所加工的具体结构或溶剂显影所采用的方法之类的变量。因此,每组方法参数通常可以通过阈剂量表征。可以使用比阈值高的光剂量,并且可以是有利的,但较高的剂量(一旦高于阈剂量)可能一般需要较低的写入速度和/或较高的光强度。

[0136] 增加光剂量趋向于增加由该方法产生的体素的体积和纵横比。因此,为了获得低纵横比的体素,通常优选使用小于阈值剂量约 10 倍的光剂量,优选小于阈值剂量约 4 倍,更优选小于阈值剂量约 3 倍。为了获得低纵横比的体素,光束 26 的径向强度分布优选为高斯分布。

[0137] 通过多光子吸收,光束 26 引发光反应性组合物中的反应,产生体积区域的固化材料。然后,得到的固化和未固化材料的图案可以通过常规显影工艺(例如通过去除未固化区域)来实现。

[0138] 例如,通过将至少部分固化的光反应性组合物置于溶剂中以溶解未固化材料的区域、通过冲洗溶剂,通过蒸发、通过氧等离子体蚀刻、通过其它已知的方法以及通过它们的组合等,可使至少部分固化的光反应性组合物显影。可用于使至少部分固化的光反应性组合物显影的溶剂包括例如丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)。

[0139] 任选地,仅曝光所需结构表面外形后,优选地在溶剂显影后,可利用光化学辐射执行非成像曝光,以影响剩余的未反应光反应性组合物的反应。可利用单光子方法优选地执行这样的非成像曝光。

[0140] 以这种方式,可制备复杂的三维结构和结构阵列。

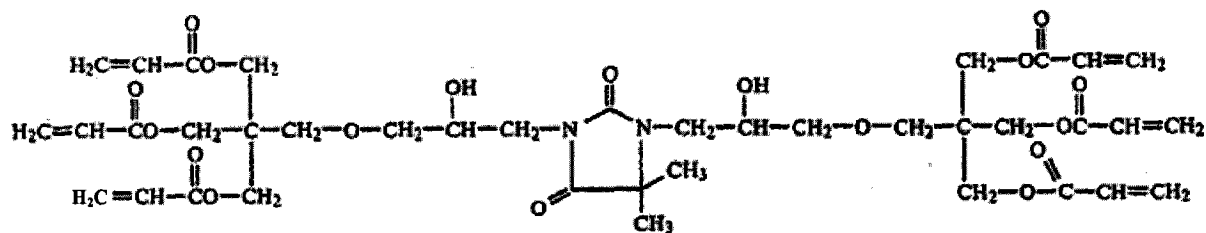
[0141] 实例

[0142] 现在将参考下列实例描述多个实施例。这些实例是由于说明的目的,并不旨在以任何方式作为限制。

[0143] 实例 1- 制备 1,3-二(3-[2,2,2-(三丙烯酰氧基甲基)乙氧基-2-羟丙基]-5,5-二甲基-2,4-咪唑啉二酮(六丙烯酸乙内酰胺)

[0144] 季戊四醇三丙烯酸酯(44.3g,0.1m,羟基当量为 443),0.025g 4-甲氧基苯酚和 0.4g 三氟化硼乙醚络合物加入到配有机械搅拌器、压力平衡滴液漏斗、回流冷凝管和 CaSO_4 干燥管的 250ml 三口圆底烧瓶中。反应烧瓶加热到 60°C 然后经过 45 分钟逐滴加入在 5ml 氯仿中的 13.8g 1,3-二(2,3-环氧丙烷基)-5,5-二甲基-2,4-咪唑啉二酮(0.1m 环氧化合物当量)。添加后,反应烧瓶温度升至 85°C 并搅拌 11.5 个小时。之后,滴定未反应环氧化合物的样品显示反应完成度超过 99%。通过真空蒸馏去除氯仿,留下的残余物为包含化合物 A 的结构的主要化合物的粘性液体。季戊四醇三丙烯酸酯引入的可光固化杂质可以通过用乙醚研磨来除去。

[0145]



[0146] 化合物 A

[0147] HHA 的更多细节以及制备可以参见共同转让给温德林 (Wendling) 的美国专利 No. 4, 249, 011, 其通过引用全文并入本文。

[0148] 实例 2

[0149] 本发明的多光子可固化光反应性组合物的准备如下: 20g 六丙烯酸乙内酰脲 (HHA)、0.98g 三 [4-(7-苯并噻吩-2-基-9,9-二乙基芴-2-基) 苯基] 胺 (AF-350)、0.196g 二芳基碘鎓六氟锑酸盐 (以商标名为 SarCat™CD-1012 得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer Co., Inc., Exton, PA)) 溶解于 6.49g 环戊酮中。然后溶液通过 0.75 μm 玻璃过滤器过滤, 产生具有约 74 重量% 固体含量的溶液。

[0150] 为比较起见, 制备典型的丙烯酸酯多光子可固化光反应性组合物。首先, 0.05g AF-350 和 0.11g SR-1012 溶于 0.56g 环戊酮。然后溶液通过 0.75 μm 玻璃过滤器过滤并加入到 20g 备用液中。备用液包括约 30 重量% 的 PMMA (M_n 120,000g/mol, 圣路易斯密苏里州的西格玛-奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)), 约 35 重量% 的烷氧基化三官能化丙烯酸酯 (以商标名 SR-9008 得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司 (Sartomer Co., Inc., Exton, PA)) 和约 35 重量% 的三-(2-羟基乙基) 异氰尿酸酯三丙烯酸酯 (以商标名 SR-368 得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司)。

[0151] 每一种配方旋涂在双面抛光的 Si 晶片上, 所述 Si 晶片底漆涂覆三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯 (可得自圣路易斯密苏里州的西格玛-奥德里奇公司) 的薄膜 (约一个单层)。旋涂在 1500rpm 实施 60 秒。然后, 涂覆的 Si 晶片在 80°C 烘烤约 5 分钟。得到的 HHA 样品的涂层厚度为约 14.6 μm, 和丙烯酸酯样品为约 17.3 μm。

[0152] 双光子光聚合通过 IMRA Femtolite F100 光纤激光器 (807.5nm 波长, 114 飞秒脉冲宽度, 77.1MHz 重复率, 得自密歇根州安阿伯的美国 IMRA (IMRA America, Ann Arbor, MI)) 引发, 通过 Zeiss 63X, 1.40 数值孔径油浸物镜 (北美卡尔蔡司 (Carl Zeiss, North America)) 聚焦。Zeiss Immersol 518F 浸渍油 ($n = 1.518$, 北美洲卡尔蔡司) 直接滴到浸入油中的被覆硅晶片的顶部和物镜。样品放在 TRITOR 400CAP (马萨诸塞州霍普代尔的 piezosystem jena 公司 (piezosystem jena, Hopedale, MA)) 三轴工作台上, 并且计算机控制工作台移动和激光束快门。通过旋转相对于偏振光束分光体放置于光束通路上的 1/2 光学玻片来控制传递到物镜的功率。报道的平均功率是通过利用波长校准的 Thorlabs S121B 功率计光学头 (新泽西州牛顿的 Thorlabs 公司 (Thorlabs, Newton, NJ)) 在显微镜物镜的输出处测量得到的。通过用 Ocean Optics USB2000 光谱仪 (佛罗里达州达尼丁的海洋光学公司 (Ocean Optics, Dunedin, FL)) 作为 z 轴的高度的函数来观察 807.5nm 反射最大值来确定感光聚合物-基底界面的位置。

[0153] 由位于固体聚合物支撑结构之间并悬在基底之上约 12 μm 的聚合物桥组成测

试结构。以从 $36.5 \mu\text{m/s}$ 到 $141.4 \mu\text{m/s}$ 的扫描速度和恒定的功率写悬浮线 (suspended lines), 并且针对每条线将扫描速度增加 2 的平方根倍。在两光子曝光之后, 样品在丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA) 中显影约 3 分钟以去除未固化聚合物然后空气干燥。扫描电镜 (SEM) 图像用于测量线宽和高度, 用这些测量尺寸计算横截面面积和纵横比。

[0154] 表 1 示出用 0.5mW 的平均激光功率扫描的结果。图 2A 和 2B 示出了由典型丙烯酸酯组合物形成的结构。图 2A 是结构的俯视图, 图 2B 是同一结构的透视图。桥 40 在扫描速度为 $36.5 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 42 在扫描速度为 $50.0 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 44 在扫描速度为 $70.7 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 48 在扫描速度为 $141.1 \mu\text{m/s}$ 时形成。

[0155] 类似的, 图 3A 和 3B 示出了由 HHA 组合物形成的结构。图 3A 是结构的俯视图, 图 3B 是同一结构的透视图。桥 50 在扫描速度为 $36.5 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 52 在扫描速度为 $50.0 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 54 在扫描速度为 $70.7 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 56 在扫描速度为 $100.0 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 58 在扫描速度为 $141.1 \mu\text{m/s}$ 时形成。

[0156] 表 1

[0157]

样品名称	标号	扫描速度 ($\mu\text{m/s}$)	顶宽 (μm)	侧宽 (μm)	横截面面积 (μm^2)	纵横比
丙烯酸酯	40	36.5	0.58	0.83	0.48	1.4
HHA	50	36.5	0.64	1.7	1.1	2.7
丙烯酸酯	42	50.0	—	—	—	—
HHA	52	50.0	0.58	0.91	0.53	1.6
丙烯酸酯	44	70.7	—	—	—	—
HHA	54	70.7	~ 0.5	~ 0.8	~ 0.4	~ 1.6
丙烯酸酯	46	100.0	—	—	—	—
HHA	56	100.0	—	—	—	—
丙烯酸酯	48	141.1	—	—	—	—
HHA	58	141.1	—	—	—	—

[0158] 表 2 示出用 0.7mW 的平均激光功率扫描的结果。图 4A 和 4B 示出了在平均激光功率为 0.7mW 时由典型丙烯酸酯组合物形成的结构。图 4A 是结构的俯视图, 图 4B 是同一结构的透视图。桥 60 在扫描速度为 $36.5 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 62 在扫描速度为 $50.0 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 64 在扫描速度为 $70.7 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 66 在扫描速度为 $100.0 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 48 在扫描速度为 $141.1 \mu\text{m/s}$ 时形成。

[0159] 类似的, 图 5A 和 5B 示出了在平均激光功率为 0.7mW 时由 HHA 组合物形成的结构。图 5A 是结构的俯视图, 图 5B 是同一结构的透视图。桥 70 在扫描速度为 $36.5 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 72 在扫描速度为 $50.0 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 74 在扫描速度为 $70.7 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 76 在扫描速度为 $100.0 \mu\text{m/s}$ 时形成, 桥 78 在扫描速度为 $141.1 \mu\text{m/s}$ 时形成。

[0160] 表 2

[0161]

样品名称	标号	扫描速度 ($\mu\text{m/s}$)	顶宽 (μm)	侧宽 (μm)	横截面面积 (μm^2)	纵横比
丙烯酸酯	60	36.5	0.66	1.7	1.1	2.6
HHA	70	36.5	0.68	3.4	2.3	5.0
丙烯酸酯	62	50.0	~ 0.5	—	—	—
HHA	72	50.0	0.63	~ 1.7	~ 1.1	~ 2.7
丙烯酸酯	64	70.7	~ 0.5	—	—	—
HHA	74	70.7	0.53	1.5	0.8	2.8
丙烯酸酯	66	100.0	~ 0.5	—	—	—
HHA	76	100.0	0.53	4.2	0.64	2.3
丙烯酸酯	68	141.1	~ 0.3	—	—	—
HHA	78	141.1	0.39	0.91	0.36	2.3

[0162] 表中的虚线表示没有对其宽度和 / 或高度进行测量的桥。由于不想被任何理论约束,因此,至少有一个未能对给定的桥进行测量的理由。首先,如可由例如桥 42 和 44 看出,在溶剂显影过程中,桥溶胀并与相邻桥接触,然后变为焊接到相邻的桥。例如,在当反应性物质在曝光于光源下而并不完全固化时,或者当固化的反应性物质作为显影溶剂的“溶剂”时,上述情况可以发生。这种与相邻桥的焊接也要求足够低的拉伸强度,或者足够高的弹性,从而使得桥在溶剂显影过程中可以变形并接触相邻桥。这也可以发生在桥 56 和 58、62 和 64 以及 66 和 68。

[0163] 在溶剂显影过程中,桥也会明显断裂。例如,对应桥的区域在以数字 46 标记的位置曝光于光束。但是基于溶剂显影,桥由于固化后的强度或耐久性不足而明显消失。在显影过程中溶剂流等产生的力对于桥 46 来说显然过大,桥因此断裂。

[0164] 溶剂溶胀也是没有进行测量的另一个原因。在这种情况下,在显影过程中桥 48 由于溶剂的吸收而溶胀。桥 48 既不断掉也不与另一桥接触,但是在图 2A 中明显的是,沿着桥 48 长度的横截面面积并不恒定。这对于形成所需尺寸的高准确性结构来说是不可接受的;因此,不进行测量。

[0165] 图 3A 和 3B 示出在对应于图 2A 和 2B 中的丙烯酸酯混合物的扫描速度下,由 HHA 组合物形成的桥。明显的是,当对以相等扫描速度形成的桥进行对比时,与丙烯酸酯混合物相比,HHA 具有更高感光性,和 / 或基于固化具有较大强度和稳健性。例如,桥 52 对应于 $71.7 \mu\text{m/s}$ 的扫描速度。桥 52 以高准确性形成预期结构,同时对应于 $71.7 \mu\text{m/s}$ 的扫描速度的丙烯酸酯混合物的桥 42 在显影过程中变形并焊接到桥 44。相同情况也发生在扫描速度为 $100.0 \mu\text{m/s}$ 时,其中桥 54 以高准确性形成所需结构,同时桥 44 在溶剂显影过程中变形并焊接到桥 42。

[0166] 在溶剂显影过程中,桥 56 和 58 明显溶胀、变形并焊接到彼此。这可以说明光强度接近或者稍低于阈值强度,这导致在溶剂显影过程中吸收溶剂并变形的结构部分固化。

[0167] 图 4A、4B、5A 和 5B 示出基本类似于图 2A、2B、3A 和 3B 的结果。例如,均由丙烯酸酯混合物形成的桥 62 和 64 以及桥 66 和 68 在溶剂显影过程中溶胀、变形和焊接在一起。但是,由 HHA 组合物形成的桥 72、74 和 76 保持以高准确性形成预期结构,而桥 78 在溶剂显影过程中溶胀但是不变形。

[0168] 桥的横截面面积和纵横比提供对 HHA 和丙烯酸酯混合物的相对感光性的指示。例如,在给定的扫描速度和激光功率下,更大的横截面面积表示更高的感光性。类似地,在给

定的激光功率和扫描速度下,更高的纵横比,即,桥高(沿 z 轴,垂直于基底)与桥宽(沿 x 轴,平行于基底)的更高的比例,意味着更高的感光性。通过比较桥 40 和 50 及桥 60 和 70 的纵横比可以看出,HHA 具有大于丙烯酸酯混合物的横截面面积的两倍的横截面面积,和接近丙烯酸酯混合物的纵横比的两倍的纵横比。因此,HHA 比一般丙烯酸酯混合物具有更好的感光性。

[0169] 另外,在相同激光功率和扫描速度下,HHA 形成的桥比丙烯酸酯混合物形成的桥变形更小的事实(例如参见桥 62 和 72)说明固化的 HHA 比固化的丙烯酸酯混合物提供更大的强度和耐久性。

[0170] 实例 3

[0171] 通过将其浸泡到浓缩硫酸和 30 重量%的含水过氧化氢的 3 : 1 体积 / 体积(v/v)混合物中大约十分钟,来清洁圆形硅晶片(直径 10.2cm(4 英寸);得自佛罗里达州西棕榈滩的晶片世界有限公司(Wafer World, Inc., West Palm Beach, Florida))。然后,用去离子水冲洗该晶片,并再用异丙醇冲洗,之后将其在气流下干燥。基底表面用甲硅烷基化剂处理,所述甲硅烷基化剂的制备是通过混合 50mL 的 95%乙醇、3 滴冰醋酸和 1mL 3-(三甲氧基甲硅烷基丙基甲基丙烯酸酯)。该溶液倒在基底上并静置 1 分钟。然后用 100%乙醇冲洗基底并在 105°C 干燥 4 分钟。然后,将晶片置于 200°C 的热板上干燥 1 分钟。

[0172] 制备 4,4-二甲基-2-乙烯基-2-唑烷-5-酮(VDM)和(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-1-十六烷基二甲基铵溴化物(3 : 1)的共聚物,并用 70%的甲基丙烯酸羟乙酯(与 VDM 当量)、20%的托品酸和 10%的水(水解 VDM)官能化,如美国专利 No. 5,235,015 所述。通过混合 1g 官能化共聚物和 2g 甲基乙基酮(MEK)制备共聚物备用溶液。所得的低聚物具有宽范围的分子量,只要分子量大于约 2,000g/mol,官能度预期为 6 或更高。低聚物的分子量可以高至 10,000g/mol 甚或 100,000g/mol,对应于期待的官能度分别为至少约 30 和至少约 300。

[0173] 制备感光剂染料 N,N,N'-三(7-(2-苯并噻唑基)-9,9-二乙基-2-苄基)胺(美国专利 No. 6,300,502(Kannan 等人)在实例 20 中将其与其合成一起进行了描述)和 SR1012 在环戊酮(可得自美国新罕布什尔州温德姆兰开斯特综合公司(Lancaster Synthesis, Windham, NH))的浓溶液。溶液经过 0.2 微米(μm)聚四氟乙烯(PTFE)滤芯注射,加入 MEK 中的官能化共聚物溶液中,形成 0.5%感光染料和 1.0% SR-1012(基于固体总重量)的溶液。然后将所得的溶液过滤通过 1.0 μm 玻璃纤维过滤器,并然后通过 0.7 μm 玻璃纤维过滤器过滤。

[0174] 将该滤过溶液倾注入涂有底漆的硅晶片上用绿色带状垫圈遮掩的 5cm×5cm(内部尺寸)的区域。让该晶片在室温下干燥大约 60 小时,并然后将其在 65°C 的强制通风烘箱中 30 分钟,随后在 95°C 下 90 分钟,然后在 65°C 下 30 分钟,以提供带涂层的硅晶片,该硅晶片具有基本无溶剂的(下文称为“干燥的”)大约 300 μm 厚的涂层。

[0175] 用异丙醇清洁该晶片的背面以除去任何碎片。然后,晶片被安装在多孔碳真空吸头(平直度 < 1 μm)上。

[0176] 然后激发双光子制造系统以产生在垂直位置静止的光学信号(即,不激发该制造系统的 z 向控制来在垂直方向移动信号)。将该信号用作检测机构与共聚焦显微镜系统结合来产生晶体表面的反射,以使得当该光学信号聚焦在晶片表面时将仅出现产生共焦响应

的条件。该系统沿垂直方向与感光材料涂层与晶片之间的界面对准。

[0177] 使用二极管泵送钛:蓝宝石激光器 (Spectra-Physics (Mountain View, CA)), 在波长为 800nm、标称脉冲宽度为 80fs、脉冲重复频率为 80MHz、平均功率为约 1W 的操作条件下, 用以下方式进行干燥涂层的双光子聚合。将带涂层的晶片置于可计算机控制的三轴工作台上 (得自宾夕法尼亚州匹兹堡的航空技术有限公司 (Aerotech, Inc., Pittsburgh, PA))。通过中性密度滤光器减弱激光束, 并利用用以 x、y 和 z 轴控制的带有望远镜的电流计扫描仪 (可得自美国新罕布什尔州温德姆的纳特菲德有限公司 (Nutfield Technology, Inc.)) 和透镜 (Nikon CFI Plan Achromat50X 油浸物镜 N. A. 0.90, 工作距离为 0.400mm, 4.0mm 的聚焦长度) 将该激光光束聚焦在干燥的涂层内, 该光束直接施加在干燥的涂层的表面上。利用波长校准光电二极管 (可得自马萨诸塞州威尔明顿的俄菲光电子有限公司 (Ophir Optonics, Ltd., Wilmington, MA)) 在物镜镜头的输出处测量平均功率, 并确定平均功率大约为 9mW。

[0178] 然后, 将利用 CAD 程序 (AUTODESK INVENTOR, 可得自美国加利福尼亚州圣拉斐尔的 Autodesk 公司 (Autodesk, San Raphael, CA)) 产生的且描述截平的圆锥体结构的软件文件加载到双光子制造系统的激光扫描软件。扫描软件将指定的结构切成平面, 平面薄片的垂直间距足够小以形成最终的具有低表面粗糙度的结构聚合阵列。软件中薄片厚度选择为 500nm, 并且每个平面薄片以 2 微米的影线间距画出交叉影线, 以提供一个基本上完全固化的结构。然后, 激发该体系扫描激光束以使感光材料涂层聚合, 从而限定截平的圆锥体结构。所述体系以自动方式操作以将结构 (以截平的圆锥体形式) 放置在指定位置。所得的固化阵列随后用搅拌的 0.1N 碳酸氢钠水溶液 (pH8.4) 显影大约 90 分钟。显影胶片的显微观察显示, 在硅晶片上存在感光材料形成的截平的圆锥体。

[0179] 将本文所引用的专利、专利文献、专利公开中包含的参考描述以引用方式全文并入本文, 就如同将它们每个单独并入本文一样。在不脱离本发明的范围和精神的前提下, 对本发明的多种不可预见的修改和更改将对本领域技术人员来说是显而易见的。应该理解, 本发明并非意图受本文列出的示例性实施例和实例的不当限制, 并且这些实例和实施例仅以举例的方式呈现。这些和其他实施例均在所附权利要求的范围内。

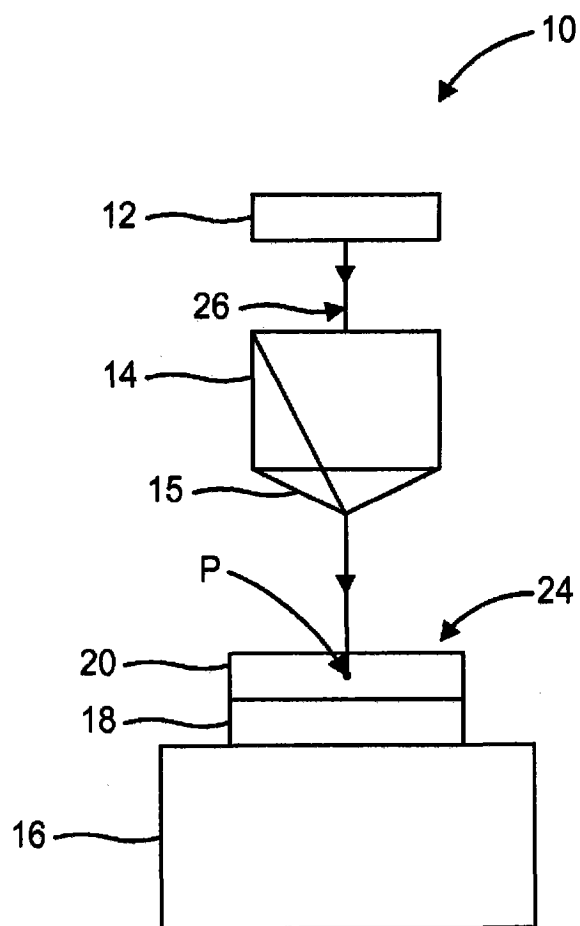


图 1

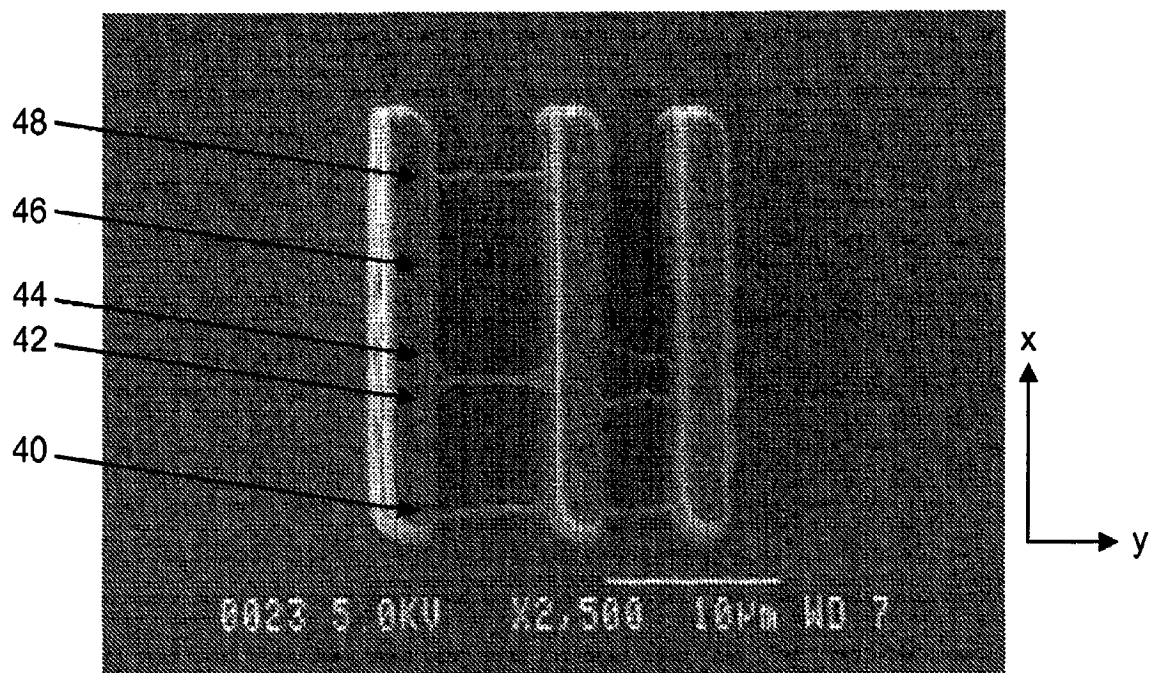


图 2A

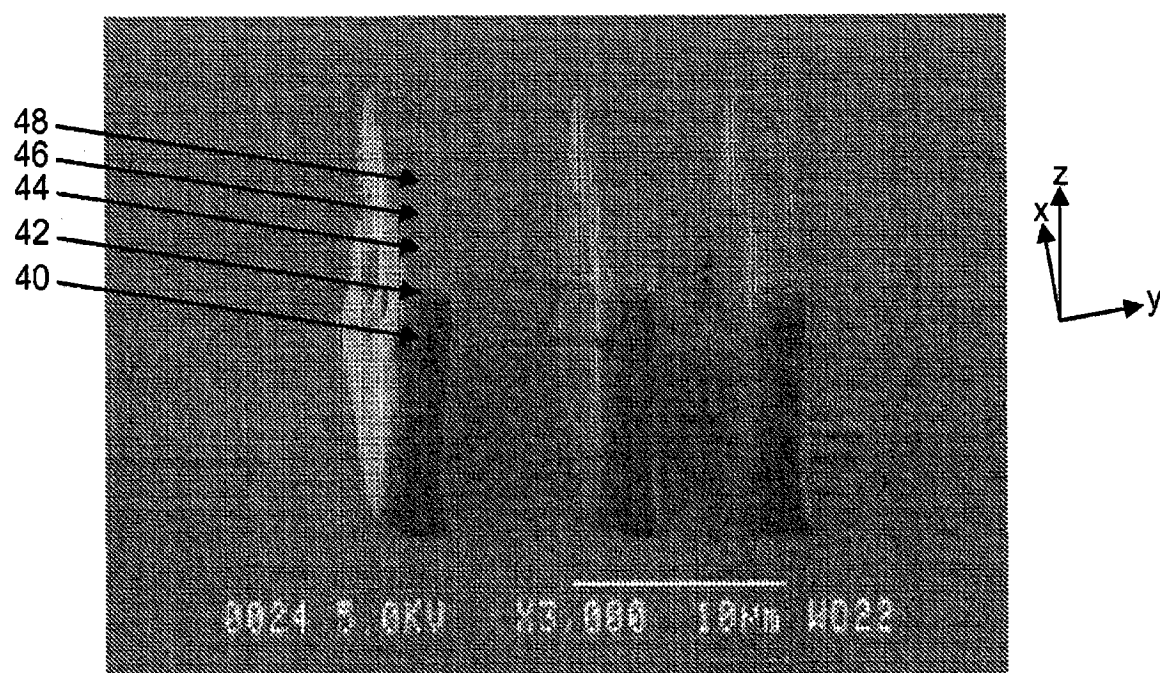


图 2B

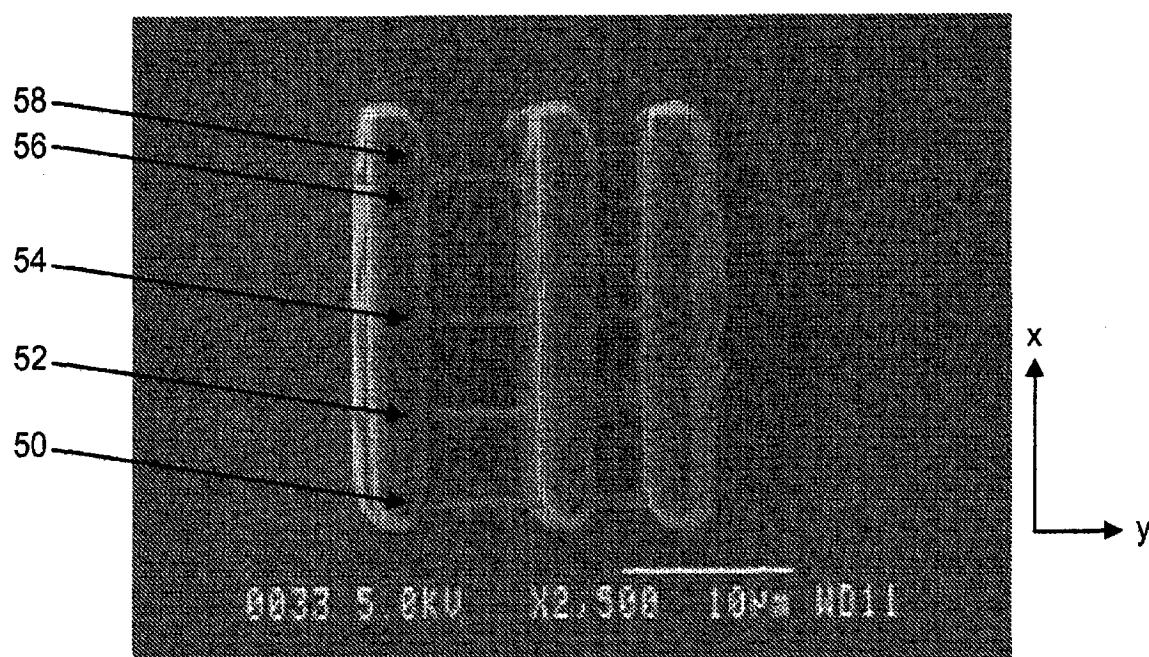


图 3A

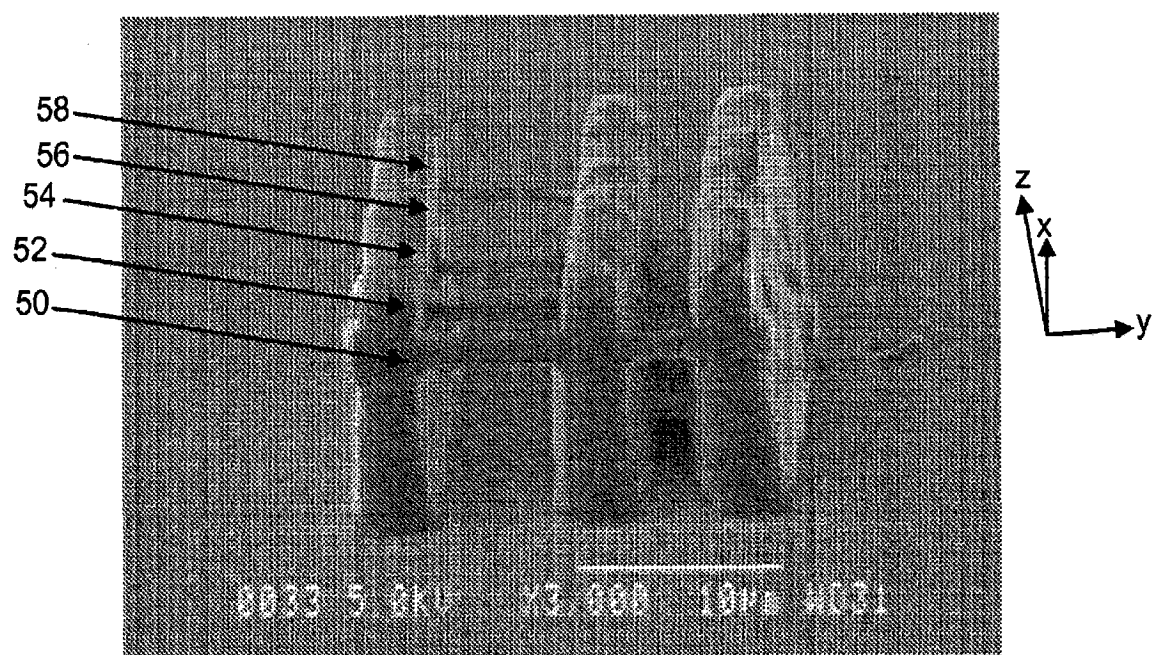


图 3B

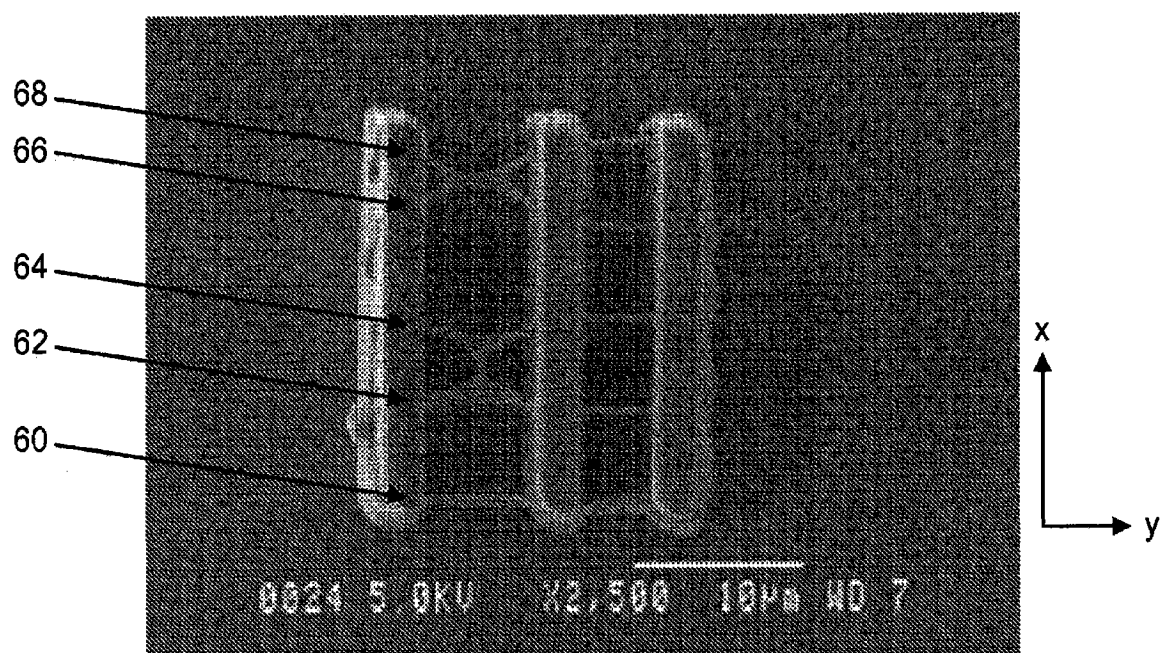


图 4A

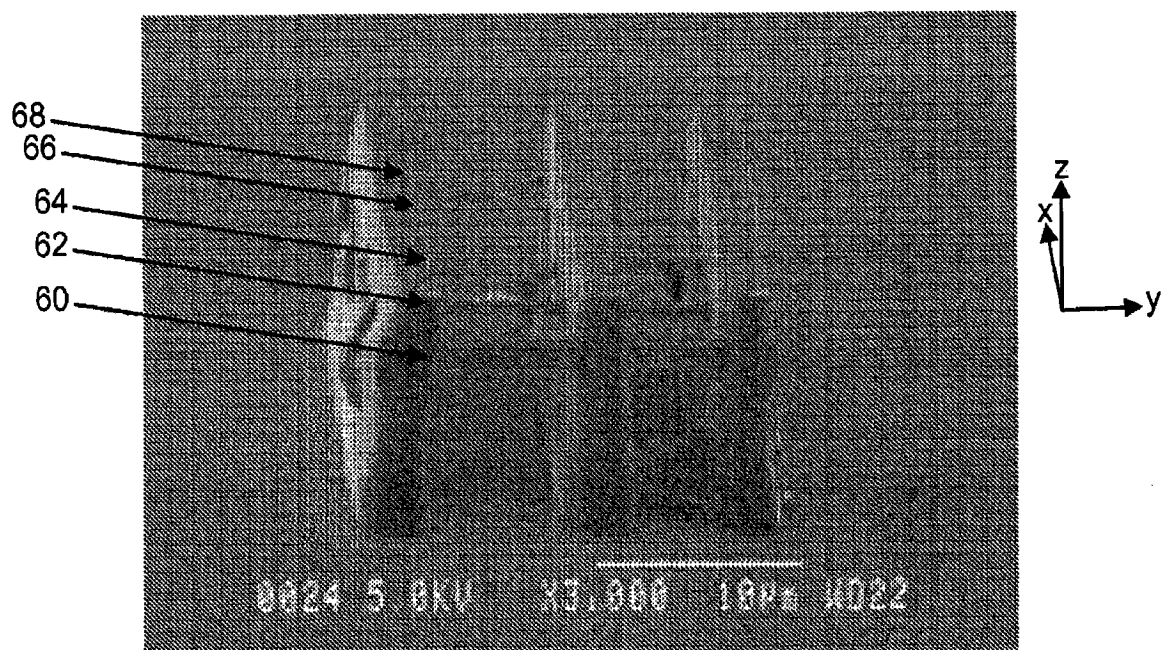


图 4B

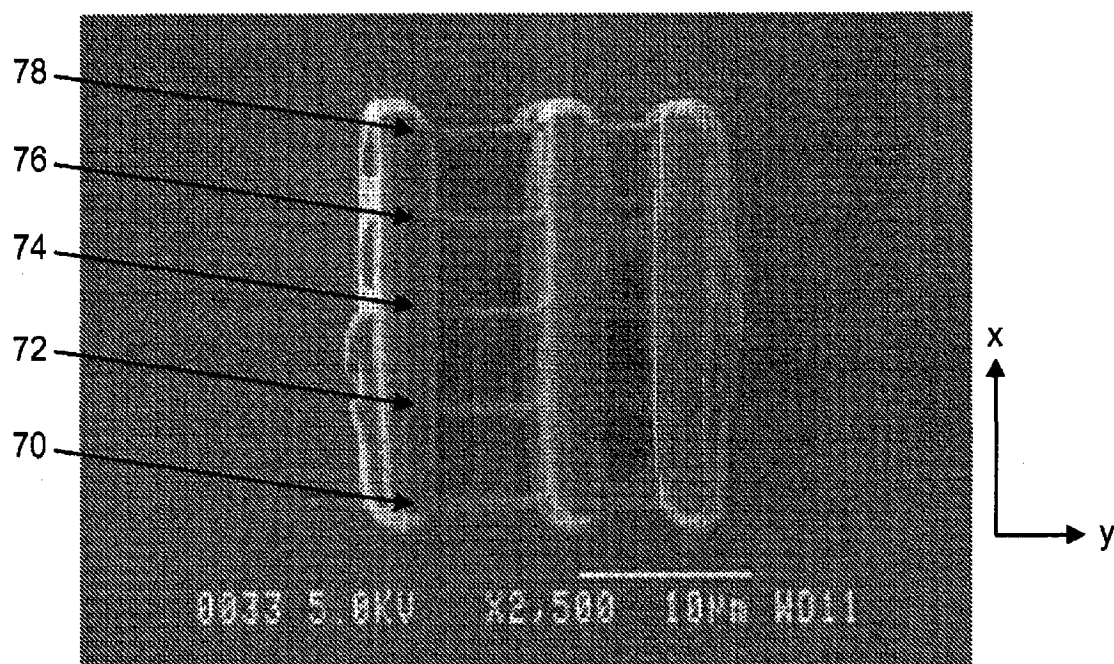


图 5A

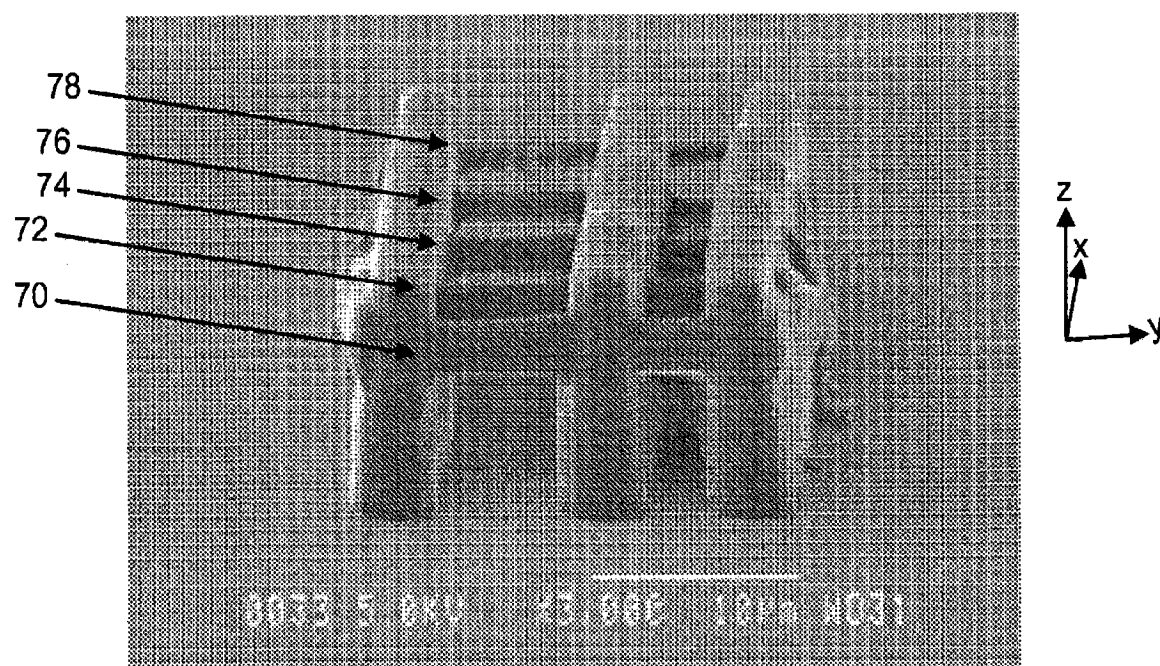


图 5B