

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

G03F 7/027

G03F 7/004 G03C 9/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99811798.6

[43]公开日 2001年11月14日

[11]公开号 CN 1322309A

[22]申请日 1999.10.5 [21]申请号 99811798.6

[30]优先权

[32]1998.10.5 [33]US [31]60/103,067

[32]1999.5.18 [33]US [31]09/314,435

[86]国际申请 PCT/US99/23195 1999.10.5

[87]国际公布 WO00/20926 英 2000.4.13

[85]进入国家阶段日期 2001.4.5

[71]申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72]发明人 Y·王

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 谭明胜

权利要求书 17 页 说明书 41 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 可电离辐射成象的感光聚合物组合物

[57]摘要

本发明公开了在曝光于电离辐射,如 X 射线、电子束、离子束和 γ 射线时可成象聚合/交联的组合物。本发明还公开了使用这些组合物进行陶瓷显微制造、立体平版印刷及可用于光刻胶的 X 射线、电子束和离子束平版印刷的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及氨基取代的脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(B) 10-90 wt% 多官能团交联剂，所述交联剂由带有至少 2 个官能团的骨架构成，所述骨架选自：

(1) 线型或支化脂族链 $-(CRH)_n-$ ， $n = 1-1000$ ，其中 R 代表脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(2) 乙二醇链 $-(CH_2CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

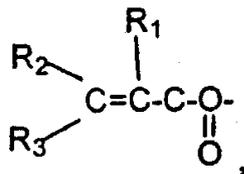
(3) 丙二醇链 $-(CH(CH_3)CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

10 (4) 环己基；和

(5) 异氰脲酸酯 $C_3N_3O_3$ ；并且

其中官能团选自：

(a) 丙烯酸酯

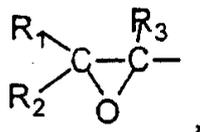


15

其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢及脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(b) 羧酸 $-COOH$ ；

(c) 环氧化物

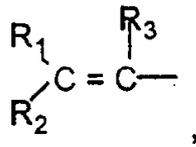


20

其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

和

(d) 乙烯基

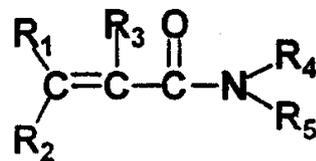


其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；
和

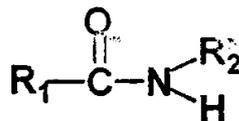
- 5 (C) 0.1-80 wt% 粒度为 1-1000 纳米的无机射线增感剂，所述射线增感剂选自 VB-VIB 半导体、VB-VIIB 半导体、IIB-VIB 半导体、IIB-VB 半导体、IIIB-VB 半导体、IIIB-VIB 半导体、IB-VIB 半导体和 IVB-VIIB 半导体。

2. 一种可通过电离辐射被成象聚合/交联的组合物，基本由下列物质组成：
10

(A) 10-90 wt% 带有至少一个酰胺官能团的反应性单体，所述单体选自：

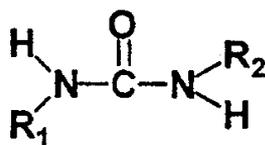


- 15 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；带有酰胺或丙烯酰胺取代基的脂族基团、和带有 $R'O$ -取代基的脂族基团，其中 R' 代表脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；



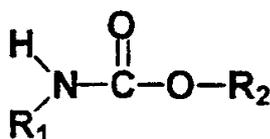
20

其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及乙酰胺；



其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

5



其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及氨基取代的脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

10 (B) 10-90 wt% 多官能团交联剂，所述交联剂由带有至少 2 个官能团的骨架组成，所述骨架选自：

(1) 线型或支化脂族链 $-(CRH)_n-$ ， $n = 1-1000$ ，其中 R 代表脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(2) 乙二醇链 $-(CH_2CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

15 (3) 丙二醇链 $-(CH(CH_3)CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

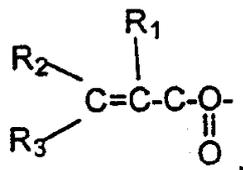
(4) 环己基；和

(5) 异氰脲酸酯 $C_3N_3O_3$ ；并且

其中官能团选自：

(a) 丙烯酸酯

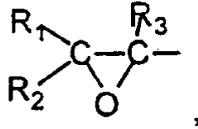
20



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢及脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(b) 羧酸 $-\text{COOH}$ ；

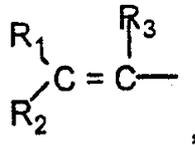
(c) 环氧化物



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

5 和

(d) 乙烯基



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

10

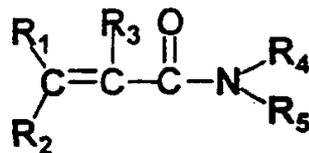
(C) 0.1-80 wt% 粒度为 1-1000 纳米的无机射线增感剂，所述射线增感剂选自 VB-VIB 半导体、VB-VIIB 半导体、IIB-VIB 半导体、IIB-VB 半导体、IIIB-VB 半导体、IIIB-VIB 半导体、IB-VIB 半导体和 IVB-VIIB 半导体；和

(D) 5-90 wt% 聚合物粘合剂。

15

3. 一种可通过电离辐射被成象聚合/交联的组合物，基本由下列物质组成：

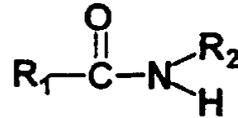
(A) 10-90 wt% 带有至少一个酰胺官能团的反应性单体，所述单体选自：



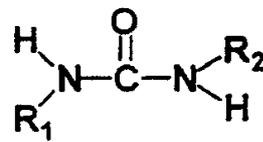
20

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；带有酰胺或丙烯酸酰胺取代基的脂族基团、和带有 $R'O$ -取代基的脂族基团，其中 R' 代表脂族

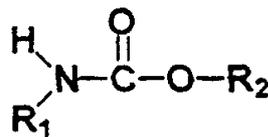
基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;



其中 R_1 和 R_2 选自氢; 脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ; 不
5 饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ; 及乙酰胺;



其中 R_1 和 R_2 选自氢; 脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ; 及
10 不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;



其中 R_1 和 R_2 选自氢; 脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ; 不
15 饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ; 及氨基取代的脂族基团 C_nH_{2n+1} 和
 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;

(B) 10-90 wt% 多官能团交联剂, 所述交联剂由带有至少 2 个
官能团的骨架组成, 所述骨架选自:

(1) 线型或支化脂族链 $-(CRH)_n-$, $n = 1-1000$, 其中 R 代表脂
族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;

(2) 乙二醇链 $-(CH_2CH_2O)_n-$, 其中 $n = 1-1000$;

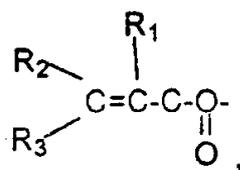
20 (3) 丙二醇链 $-(CH(CH_3)CH_2O)_n-$, 其中 $n = 1-1000$;

(4) 环己基; 和

(5) 异氰脲酸酯 $C_3N_3O_3$; 并且

其中官能团选自:

(a) 丙烯酸酯

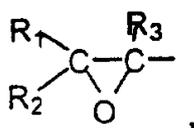


其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢及脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;

(b) 羧酸 $-COOH$;

5

(c) 环氧化物

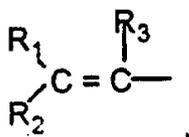


其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;

和

10

(d) 乙烯基



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;

15 (C) 0.1-80 wt% 粒度为 1-1000 纳米的无机射线增感剂, 所述射线增感剂选自 VB-VIB 半导体、VB-VIIB 半导体、IIB-VIB 半导体、IIB-VB 半导体、IIIB-VB 半导体、IIIB-VIB 半导体、IB-VIB 半导体和 IVB-VIIB 半导体;

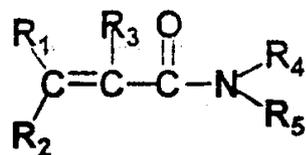
(D) 5-90 wt% 聚合物粘合剂; 和

20 (E) 5-90 wt% 金属粒子或陶瓷氧化物填料, 所述金属填料选自 Al、Ti、V、Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In 和 Sb; 所述氧化物填料选自 Al、Ti、V、Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sb、Ta、W 和 Si.

4. 一种可通过电离辐射被成象聚合/交联的组合物, 基本由下

列物质组成:

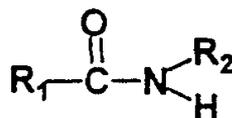
(A) 10-90 wt% 带有至少一个酰胺官能团的反应性单体, 所述单体选自:



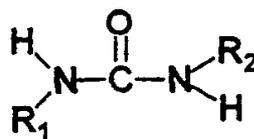
5

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自氢; 脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$); 不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$); 带有酰胺或丙烯酰胺取代基的脂族基团、和带有 $R'O$ -取代基的脂族基团, 其中 R' 代表脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$);

10

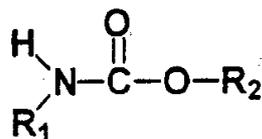


其中 R_1 和 R_2 选自氢; 脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$); 不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$); 及乙酰胺;



15

其中 R_1 和 R_2 选自氢; 脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$); 及不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$);



20

其中 R_1 和 R_2 选自氢; 脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$); 不

饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及氨基取代的脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(B) 10-90 wt% 多官能团交联剂，所述交联剂由带有至少 2 个官能团的骨架构成，所述骨架选自：

5 (1) 线型或支化脂族链 $-(CRH)_n-$ ， $n = 1-1000$ ，其中 R 代表脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(2) 乙二醇链 $-(CH_2CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

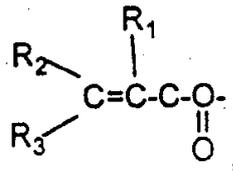
(3) 丙二醇链 $-(CH(CH_3)CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

(4) 环己基；和

10 (5) 异氰脲酸酯 $C_3N_3O_3$ ；并且

其中官能团选自：

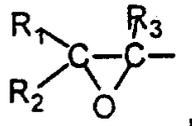
(a) 丙烯酸酯



15 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢及脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(b) 羧酸 $-COOH$ ；

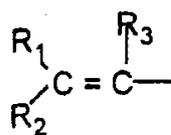
(c) 环氧化物



20 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

和

(d) 乙烯基



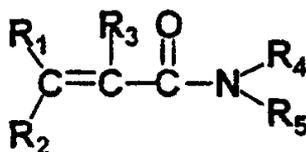
其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；
和

5 (C) 5-90 wt% 聚合物粘合剂。

5. 一种可通过电离辐射被成象聚合/交联的组合物，基本由下列物质组成：

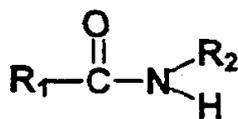
(A) 10-90 wt% 带有至少一个酰胺官能团的反应性单体，所述单体选自：

10



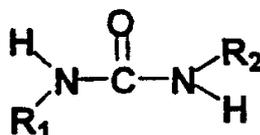
15

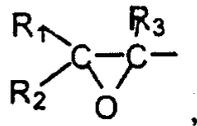
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；带有酰胺或丙烯酰胺取代基的脂族基团、和带有 $R'O$ -取代基的脂族基团，其中 R' 代表脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；



其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及乙酰胺；

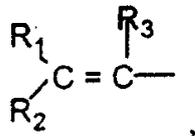
20





其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;
和

5 (d) 乙烯基



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;

(C) 5-90 wt% 聚合物粘合剂; 和

10 (D) 5-90 wt% 金属或氧化物填料, 所述金属填料选自 Al、Ti、V、Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In 和 Sb; 所述氧化物填料选自 Al、Ti、V、Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sb、Ta、W 和 Si.

6. 权利要求 1、2、3、4 或 5 的组合物, 其中反应性单体选自
15 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(叔丁基)丙烯酰胺、乙酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺、脲、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N-烯丙基丙烯酰胺、N-(异丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺和丙二酰胺。

7. 权利要求 1、2、3、4 或 5 的组合物, 其中多官能团交联剂
20 选自: 衣康酸、丙二酸、聚丙烯酸、1,4-环己二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二环氧甘油醚、3-丁烯-1,2,3-三羧酸、1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、甲基-2-异氰酸根合-3-甲基丁酸酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三(2-丙烯酰氧基乙基)酯、三甘醇二丙烯酸
25 酯和异氰脲酸三(2,3-环氧丙基)酯。

8. 权利要求 1、2 或 3 的组合物, 其中射线增感剂选自: Bi_2S_3 、



Bi_2Se_3 、 BiI_3 、 BiBr_3 、 HgS 、 PbI_2 、 $[\text{PbI}_4]^{-2}$ 、 $[\text{Pb}_2\text{I}_7]^{-3}$ 。

9. 权利要求 1、2、3、4 或 5 的组合物，其中反应性单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(叔丁基)丙烯酰胺、乙酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺、脲、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N-烯丙基丙烯酰胺、N-(异丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺和丙二酰胺；并且其中多官能团交联剂选自：衣康酸、丙二酸、聚丙烯酸、1,4-环己二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二环氧甘油醚、3-丁烯-1,2,3-三羧酸、1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、甲基-2-异氰酸根合-3-甲基丁酸酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三(2-丙烯酰氧基乙基)酯、三甘醇二丙烯酸酯和异氰脲酸三(2,3-环氧丙基)酯。

10. 权利要求 1、2 或 3 的组合物，其中反应性单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(叔丁基)丙烯酰胺、乙酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺、脲、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N-烯丙基丙烯酰胺、N-(异丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺和丙二酰胺；其中多官能团交联剂选自衣康酸、丙二酸、聚丙烯酸、1,4-环己二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二环氧甘油醚、3-丁烯-1,2,3-三羧酸、1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、甲基-2-异氰酸根合-3-甲基丁酸酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三(2-丙烯酰氧基乙基)酯、三甘醇二丙烯酸酯和异氰脲酸三(2,3-环氧丙基)酯；并且其中射线增感剂选自： Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 BiI_3 、 BiBr_3 、 HgS 、 PbI_2 、 $[\text{PbI}_4]^{-2}$ 、 $[\text{Pb}_2\text{I}_7]^{-3}$ 。

11. 权利要求 2 或 3 的组合物，其中反应性单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(叔丁基)丙烯酰胺、乙酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺、脲、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N-烯丙基丙烯酰胺、N-(异丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺和丙二酰胺；其中多官能团交联剂选自衣康酸、丙二酸、聚丙烯酸、1,4-环己二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二环氧甘油醚、3-丁烯-1,2,3-三羧酸、1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、



甲基-2-异氰酸根合-3-甲基丁酸酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三
(2-丙烯酰氧基乙基)酯、三甘醇二丙烯酸酯和异氰脲酸三(2,3-环
氧丙基)酯; 其中聚合物粘合剂选自丙烯酸酯聚合物、丙烯酸酯-丙
烯酸共聚物、环氧聚合物、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙二
醇、聚丙二醇、聚乙烯和聚乙酸乙烯酯; 并且其中增感剂选自: Bi_2S_3 、
5 Bi_2Se_3 、 BiI_3 、 BiBr_3 、 HgS 、 PbI_2 、 $[\text{PbI}_4]^{-2}$ 和 $[\text{Pb}_2\text{I}_7]^{-3}$ 。

12. 权利要求 2, 3, 4 或 5 的组合物, 其中反应性单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(叔丁基)丙烯酰胺、乙酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺、脲、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N-烯丙基丙烯酰胺、N-(异丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺和丙二酰胺; 其中多官能团交联剂选自衣康酸、丙二酸、聚丙烯酸、1,4-环己二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二环氧甘油醚、3-丁烯-1,2,3-三羧酸、1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基
10 丙烯酸酯、甲基-2-异氰酸根合-3-甲基丁酸酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三(2-丙烯酰氧基乙基)酯、三甘醇二丙烯酸酯和异氰脲酸三(2,3-环氧丙基)酯; 并且其中聚合物粘合剂选自丙烯酸酯聚合物、丙烯酸酯-丙烯酸共聚物、环氧聚合物、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯和聚乙酸乙烯酯。
15

13. 权利要求 2, 3, 4 或 5 的组合物, 其中聚合物粘合剂选自丙烯酸酯聚合物、丙烯酸酯-丙烯酸共聚物、环氧聚合物、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯和聚乙酸乙烯酯。
20

14. 权利要求 3 的组合物, 其中反应性单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(叔丁基)丙烯酰胺、乙酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺、脲、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N-烯丙基丙烯酰胺、N-(异丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺和丙二酰胺; 其中多官能团交联剂选自衣康酸、丙二酸、聚丙烯酸、1,4-环己二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二环氧甘油醚、3-丁烯-1,2,3-三羧酸、1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基
25 丙烯酸酯、甲基-2-异氰酸根合-3-甲基丁酸酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三(2-丙烯酰氧基乙基)酯、三甘醇二丙烯酸酯和异氰脲酸三(2,3-环
30

氧丙基)酯;其中聚合物粘合剂选自丙烯酸酯聚合物、丙烯酸酯-丙烯酸共聚物、环氧聚合物、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯和聚乙酸乙烯酯;其中填料选自铝、氧化铝和氧化硅;并且其中增感剂选自: Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 BiI_3 、 BiBr_3 、 HgS 、
5 PbI_2 、 $[\text{PbI}_4]^{-2}$ 和 $[\text{Pb}_2\text{I}_7]^{-3}$ 。

15. 权利要求 3 或 5 的组合物,其中反应性单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(叔丁基)丙烯酰胺、乙酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺、脲、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N-烯丙基丙烯酰胺、N-(异丁氧基甲基)
10 甲基丙烯酰胺和丙二酰胺;其中多官能团交联剂选自衣康酸、丙二酸、聚丙烯酸、1,4-环己二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二环氧甘油醚、3-丁烯-1,2,3-三羧酸、1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、
15 甲基-2-异氰酸根合-3-甲基丁酸酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三(2-丙烯酰氧基乙基)酯、三甘醇二丙烯酸酯和异氰脲酸三(2,3-环氧丙基)酯;并且其中填料选自铝、氧化铝和氧化硅。

16. 权利要求 3 或 5 的组合物,其中反应性单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-(叔丁基)丙烯酰胺、乙酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺、脲、氨基甲酸乙酯、氨基甲酸丁酯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N-烯丙基丙烯酰胺、N-(异丁氧基甲基)
20 甲基丙烯酰胺和丙二酰胺;其中多官能团交联剂选自衣康酸、丙二酸、聚丙烯酸、1,4-环己二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二环氧甘油醚、3-丁烯-1,2,3-三羧酸、1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、
25 甲基-2-异氰酸根合-3-甲基丁酸酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三(2-丙烯酰氧基乙基)酯、三甘醇二丙烯酸酯和异氰脲酸三(2,3-环氧丙基)酯;其中聚合物粘合剂选自丙烯酸酯聚合物、丙烯酸酯-丙烯酸共聚物、环氧聚合物、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯和聚乙酸乙烯酯;并且其中填料选自铝、氧化铝和氧化硅。
30 铝和氧化硅。

17. 权利要求 3 或 5 的组合物,其中填料选自铝、氧化铝和氧化硅。

18. 权利要求 3 或 5 的组合物, 其中聚合物粘合剂选自丙烯酸酯聚合物、丙烯酸酯-丙烯酸共聚物、环氧聚合物、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯和聚乙酸乙烯酯; 并且其中填料选自铝、氧化铝和氧化硅。

5 19. 一种使用电离辐射在固体基材上显微制造陶瓷或金属图案的方法, 包括下列步骤:

将基本由反应性单体、多官能团交联剂和填料组成的组合物混合在一起; 所述混合过程任选通过加热组合物直至熔融或通过溶解在共同溶剂中进行;

10 任选在粘合剂存在下; 并

任选在射线增感剂存在下进行;

将组合物流铸在固体基材上形成所需厚度的薄膜;

使用电离辐射通过面罩辐照薄膜以形成聚合/交联图象;

15 通过在溶剂中漂洗被辐照的薄膜以除去未被辐照组合物而使聚合/交联图象显影; 并且

烧结聚合/交联图象成显微制造的陶瓷或金属图案。

20. 权利要求 19 的方法, 其中组合物选自权利要求 3 或权利要求 5 的组合物。

20 21. 权利要求 19 的方法, 其中电离辐射源选自 X 射线、电子束和 γ 射线。

22. 权利要求 19 的方法, 其中固体基材为玻璃。

23. 一种使用电离辐射在半导体表面上进行平版印刷的方法, 包括下列步骤:

25 将基本由反应性单体和多官能团交联剂组成的组合物混合在一起, 任选通过加热组合物直至熔融或通过溶解在共同溶剂中进行;

任选在粘合剂存在下; 并

任选在射线增感剂存在下进行;

将组合物流铸在固体基材上形成所需厚度的薄膜;

使用电离辐射通过面罩辐照薄膜以形成聚合/交联图象;

30 通过在溶剂中漂洗被辐照的薄膜以除去未被辐照组合物而使聚合/交联图象显影。

24. 权利要求 23 的方法, 其中被曝光的半导体表面经历蚀刻和

掺杂而薄膜的聚合/交联区域是被保护不被蚀刻和掺杂的。

25. 权利要求 23 的方法，其中组合物选自权利要求 1, 2 或 4 的组合物。

26. 权利要求 23 的方法，其中电离辐射选自 X 射线、电子束、 γ 射线和离子束。

27. 权利要求 23 的方法，其中固体基材为玻璃。

28. 一种使用电离辐射形成聚合物、陶瓷或金属三维立体物品的方法，包括下列步骤：

将基本由反应性单体、多官能团交联剂和聚合物粘合剂组成的组合物混合在一起，所述混合过程任选通过溶解在共同溶剂中或通过将组合物倒入目标基材浸渍在其中的容器中进行；

任选在射线增感剂存在下；并

任选在金属或氧化物填料存在下进行；

使用电离辐射通过面罩或一个电离辐射聚焦源辐照组合物以在目标基材上沉积材料层；

使基材跳返并辐照基材；

重复基材跳返并辐照基材步骤直至形成所需的三维立体物品；并且

任选后辐射处理该立体物品。

29. 权利要求 28 的方法，其中后辐射处理为烧结。

30. 权利要求 28 的方法，其中组合物选自权利要求 1、2、3、4 或 5 的组合物。

31. 权利要求 30 的方法，其中电离辐射源选自 X 射线和电子束。



说明书

可电离辐射成象的感光聚合物组合物

发明领域

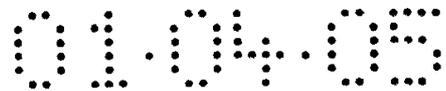
5 本发明公开了基本由下列化合物组成的组合物：(1) 反应性单体，(2) 多官能团交联剂，及至少(3) 射线增感剂，(4) 聚合物粘合剂，或(5) 填料(含有粘合剂)，其在曝光于电离辐射，如 X 射线、电子束、离子束和 γ 射线时可被成象聚合/交联。本发明还公开了使用这些组合物进行陶瓷显微制造、立体平版印刷
10 (stereolithography) 及作为 X 射线、电子束和离子束平版印刷术中光刻胶的方法。

发明背景

UV-VIS-IR-敏感感光聚合物组合物广泛用于平版印刷、形象艺术、立体平版印刷和印刷及出版领域的许多应用中。所有这些应用均
15 要求可被聚合成象的材料；即聚合反应在空间上被限制在被光子辐照的区域以使输入图象保持良好的保真度和空间分辨力。由于光量子的短穿透深度(在吸收介质中)和散射问题，这些应用中通常要求使用较薄的透明感光聚合物薄膜。对于这项技术不透明的介质是很成问题的。例如，常规的感光聚合物技术不适于陶瓷材料的形成图案。

20 这些问题可通过研制有用的 X 射线敏感感光聚合物而解决。X 射线具有较深的穿透深度并且在平版印刷的情况下能够获得比基于光学技术更好的空间分辨力。不幸的是，就本发明人所知，尚未研制出在相当短的持续时间内通过较低强度 X 射线束可聚合成象的材料。有机物具有非常低的 X 射线吸收系数而且聚合反应即使可被 X 射线引发
25 也倾向于是低效率的并且要求使用非常长的暴露时间或高功率 X 射线源，如同步辐射。此外，对于要求空间分辨力的应用，聚合反应在空间上必须限制在辐照区域。

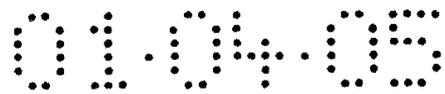
如果这些材料存在则 X 射线敏感感光聚合物存在许多潜在的应用。陶瓷和金属的显微制造(例如等离子体平板显示器的阻挡凸缘
30 加工；S. W. Depp 和 W. E. Howard, Sci. Amer. 260, 40, 1993 年 3 月)、立体平版印刷(3D-立体目标建模)(D. C. Neckers, Chemtech, 10 月号, 615 页, 1990) 及用于 X 射线或电子束或离子束平版印刷



术的光刻胶 (C. Grant Wilson 的《微刻绪论》, L. F. Thompson, C. G. Wilson 和 M. J. Bowden 编, 1994, American Chemical Society, 第 3 章, 139 页) 只是一些实例。其它的应用包括 X 射线接触显微镜 (Applied Physics Letters, 72, 258 (1998),
5 A. C. Cefalas, P. Argitis, Z. Kollia, E. Sarantopoulou, T. W. Ford, A. D. Stead, A. Marranca, C. N. Danson, J. Knott 和 D. Neely) 和制造具有光子带隙性能的光子晶体 (Science, 281, 802 (1998), J. E. G. J. Wijnhoven 和 W. L. Vos)。

用电离辐射引发化学反应的基本原则可见 A. J. Swallow 的“辐射
10 化学”, Wiley, 1973; 及 M. S. Matheson 和 L. M. Dorfman 的“脉冲辐解”, MIT Press, 1969。此处限定电离辐射包括 X 射线、 γ 射线、中子、带电粒子 (粒子束) 和电子束。用电离辐射辐照物体可产生激发态、自由基、阳离子和阴离子。在适当条件下, 这些反应性物种可引发化学反应如聚合、交联和键断裂。

15 一些专利公开了 γ 射线辐射在工业方面的应用。U. S. 3, 950, 238 (1976 年 4 月 13 日, R. J. Eldred) 公开了一种可以通过电子束固化的丙烯腈-丁二烯弹性体组合物。U. S. 4, 004, 997 (1977 年 1 月 25 日, Tsukamoto, Matsumura, Sano) 公开了一种使用放射线固化被粉状铁磁性物质填充树脂的方法。U. S. 4, 303, 696 (1981 年 12 月 1 日,
20 Brack) 描述了一种固化液态预聚物组合物在固体表面形成蜡状防粘涂料的方法。U. S. 4, 319, 942 (1982 年 3 月 16 日, W. Brenner) 公开了电子束固化用于构造絮状复合结构的含有弹性体的粘合剂组合物的方法。U. S. 4, 353, 961 (1982 年 10 月 12 日, Gotcher, Germeraad) 公开了辐射交联碳氟聚合物以改进机械强度的方法。U. S. 4, 547, 204
25 (1985 年 10 月 15 日, Caul) 公开了可通过电子束固化用于涂布研磨应用的树脂组合物, 如丙烯酸酯化环氧和酚醛树脂。U. S. 5, 098, 982 (1992 年 3 月 24 日, Long) 公开热塑性聚氨酯的硬度可由电子束辐射改进。U. S. 5, 037, 667 (1991 年 8 月 6 日, Dubrow, Dittmer) 公开某些有机聚硅烷可通过电子束辐照接枝到聚合物载体上。
30 U. S. 5, 332, 769 (1994 年 7 月 26 日, Kakimoto, Eguchi, Kobayashi, Nishimoto, Iseki, Maruyama) 公开了电子束固化用于粘结聚酯薄膜和金属平板的粘合剂的方法。B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine 和



P. Colombo 在 J. Polym. Sci., XLIV, 117-127 (1960) 中公开了由 γ 射线辐照引发丙烯酸酰胺固态聚合生产聚丙烯酰胺的方法。起始原料和产物之间溶解度的差别不足以在空间上限定成象。U. S. 4, 115, 339 (1978 年 9 月 19 日, A. J. Restaino) 公开了 γ 射线引发含氮乙烯基单体聚合形成水溶性聚合物水凝胶的方法。起始原料和产物均为水溶性的, 所以不能得到空间上限定的成象。

所有上述专利和论文公开的方法或组合物均是在 γ 射线辐射下最常用于涂料和粘合剂应用的。效率一般很低并且图象应用所要求的空间分辨力未得到证明。

10 最近, 已经使用同步辐射来交联聚甲基丙烯酸甲酯以精确制造立体元件 (Johnson, Milne, Siddons, Guckel, Klein, Synchrotron Radiation News, 9, 10 (1996))。同步辐射的强度比普通实验室的 X 射线仪器如本工作所用者高出约 1 百万倍。同步辐射极高的强度意谓着聚合/交联反应可从几乎任何组合物引发 (即没有区别)。高
15 强度还出现了图象应用必用面罩的损坏和加热问题。由于同步机器的费用和有限的供应量, 使用同步辐射是不实际的。本发明所公开的组合物允许使用通常提供的低强度 X 射线机器 (或电子束和 γ 射线) 以获得空间上限定的聚合/交联反应。

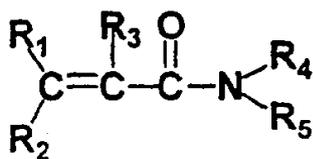
20 U. S. 5, 556, 716 (Herron 和 Wang) 公开了用于数字放射线照相术应用的 X 射线光敏光电导组合物。该组合物包括混合的有机聚合物和无机微粒。与本发明公开的材料不同, X 射线在这些光电导体上产生的电子和空穴不引发任何化学反应; 它们在高场下被从薄膜中分离并运出。

发明概述

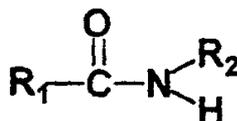
25 本发明公开了当曝光于电离辐射如 X 射线、电子束、离子束和 γ 射线时可成象聚合/交联的组合物。

本发明的一个公开内容为一种可通过电离辐射被成象聚合/交联的组合物, 基本由下列物质组成:

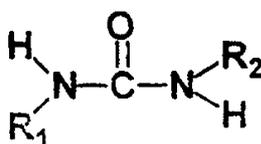
30 (A) 10-90 wt% 带有至少一个酰胺官能团的反应性单体, 所述单体选自:



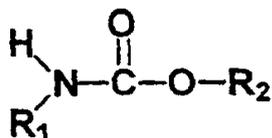
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；
 5 不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；带有酰胺或丙烯酰胺取代基的
 脂族基团、和带有 $R'O$ -取代基的脂族基团，其中 R' 代表脂族基团，
 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；



其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不
 10 饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及乙酰胺；



其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及
 15 不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；



其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不
 饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及氨基取代的脂族基团 C_nH_{2n+1} 和
 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

20 (B) 10-90 wt% 多官能团交联剂，所述交联剂由带有至少 2 个

官能团的骨架构成，所述骨架选自：

(1) 线型或支化脂族链 $-(CRH)_n-$ ， $n = 1-1000$ ，其中 R 代表脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(2) 乙二醇链 $-(CH_2CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

5 (3) 丙二醇链 $-(CH(CH_3)CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

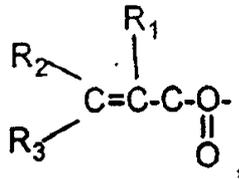
(4) 环己基；和

(5) 异氰脲酸酯 $C_3N_3O_3$ ；并且

其中官能团选自：

(a) 丙烯酸酯

10

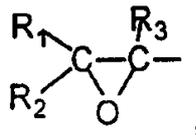


其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢及脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(b) 羧酸 $-COOH$ ；

(c) 环氧化物

15

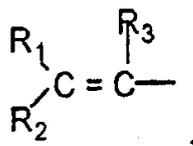


其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

和

(d) 乙烯基

20



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

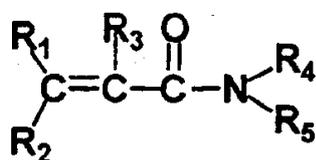
和

(C) 0.1-80 wt% 粒度为 1-1000 纳米的无机射线增感剂, 所述射线增感剂选自 VB-VIB 半导体、VB-VIIB 半导体、IIB-VIB 半导体、IIB-VB 半导体、IIIB-VB 半导体、IIIB-VIB 半导体、IB-VIB 半导体和 IVB-VIIB 半导体。

本发明还公开了一种可通过电离辐射被成象聚合/交联的组合物, 基本由下列物质组成:

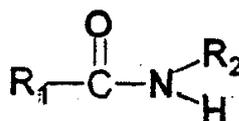
(A) 10-90 wt% 带有至少一个酰胺官能团的反应性单体, 所述单体选自:

10



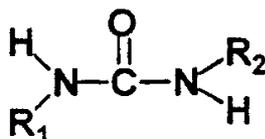
15

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自氢; 脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$); 不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$); 带有酰胺或丙烯酰胺取代基的脂族基团、和带有 $R'O$ -取代基的脂族基团, 其中 R' 代表脂族基团, C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$);

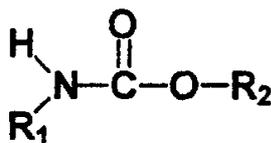


20

其中 R_1 和 R_2 选自氢; 脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$); 不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$); 及乙酰胺;



其中 R_1 和 R_2 选自氢; 脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$); 及不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$);



其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不
饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及氨基取代的脂族基团 C_nH_{2n+1} 和
5 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(B) 10-90 wt% 多官能团交联剂，所述交联剂由带有至少 2 个
官能团的骨架构成，所述骨架选自：

(1) 线型或支化脂族链 $-(CRH)_n-$ ， $n = 1-1000$ ，其中 R 代表脂族
基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

10 (2) 乙二醇链 $-(CH_2CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

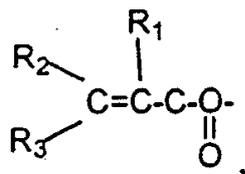
(3) 丙二醇链 $-(CH(CH_3)CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

(4) 环己基；和

(5) 异氰脲酸酯 $C_3N_3O_3$ ；并且

其中官能团选自：

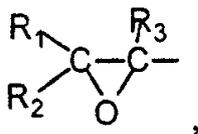
15 (a) 丙烯酸酯



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢及脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

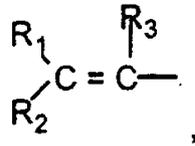
(b) 羧酸 $-COOH$ ；

20 (c) 环氧化物



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；
和

(d) 乙烯基



5

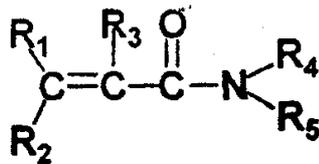
其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(C) 0.1-80 wt% 粒度为 1-1000 纳米的无机射线增感剂，所述
射线增感剂选自 VB-VIB 半导体、VB-VIIB 半导体、IIB-VIB 半导体、
IIB-VB 半导体、IIIB-VB 半导体、IIIB-VIB 半导体、IB-VIB 半导体
10 和 IVB-VIIB 半导体；和

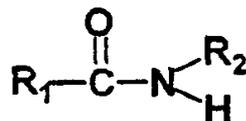
(D) 5-90 wt% 聚合物。

此外，本发明公开了一种可通过电离辐射被成象聚合/交联的组
合物，基本由下列物质组成：

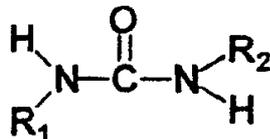
(A) 10-90 wt% 带有至少一个酰胺官能团的反应性单体，所述
15 单体选自：



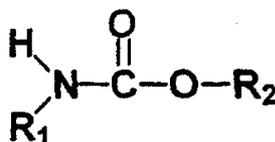
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n =$
1-20)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；带有酰胺或丙烯酰胺
20 取代基的脂族基团、和带有 $R'O$ -取代基的脂族基团，其中 R' 代表脂族
基团， C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；



其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及乙酰胺；



5 其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；



10 其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及氨基取代的脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(B) 10-90 wt% 多官能团交联剂，所述交联剂由带有至少 2 个官能团的骨架构成，所述骨架选自：

15 (1) 线型或支化脂族链 $-(CRH)_n-$ ， $n = 1-1000$ ，其中 R 代表脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(2) 乙二醇链 $-(CH_2CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

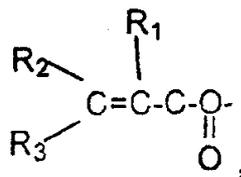
(3) 丙二醇链 $-(CH(CH_3)CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

(4) 环己基；和

(5) 异氰脲酸酯 $C_3N_3O_3$ ；并且

20 其中官能团选自：

(a) 丙烯酸酯

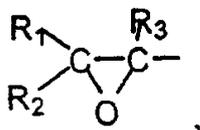


其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢及脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;

(b) 羧酸-COOH;

5

(c) 环氧化物

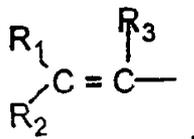


其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;

和

10

(d) 乙烯基



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;

15 (C) 0.1-80 wt% 粒度为 1-1000 纳米的无机射线增感剂, 所述射线增感剂选自 VB-VIB 半导体、VB-VIIB 半导体、IIB-VIB 半导体、IIB-VB 半导体、IIIB-VB 半导体、IIIB-VIB 半导体、IB-VIB 半导体和 IVB-VIIB 半导体;

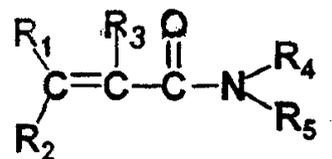
(D) 5-90 wt% 聚合物粘合剂; 和

20 (E) 5-90 wt% 金属粒子或陶瓷氧化物填料, 所述金属填料选自 Al、Ti、V、Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In 和 Sb; 所述氧化物填料选自 Al、Ti、V、Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sb、Ta、W 和 Si.

本发明的另一个公开内容为一种可通过电离辐射被成象聚合/交联的组合物，基本由下列物质组成：

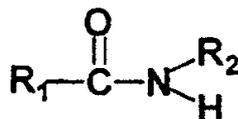
(A) 10-90 wt% 带有至少一个酰胺官能团的反应性单体，所述单体选自：

5



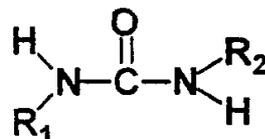
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；带有酰胺或丙烯酰胺取代基的脂族基团、和带有 $R'O$ -取代基的脂族基团，其中 R' 代表脂族基团， C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

10



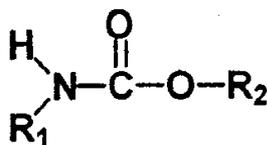
其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及乙酰胺；

15



其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

20



其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及氨基取代的脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(B) 10-90 wt% 多官能团交联剂，所述交联剂由带有至少 2 个官能团的骨架构成，所述骨架选自：

(1) 线型或支化脂族链 $-(CRH)_n-$ ， $n = 1-1000$ ，其中 R 代表脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(2) 乙二醇链 $-(CH_2CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

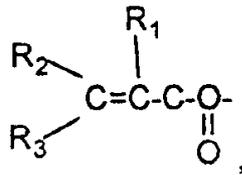
(3) 丙二醇链 $-(CH(CH_3)CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

(4) 环己基；和

(5) 异氰脲酸酯 $C_3N_3O_3$ ；并且

其中官能团选自：

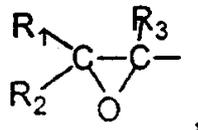
(a) 丙烯酸酯



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢及脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(b) 羧酸 $-COOH$ ；

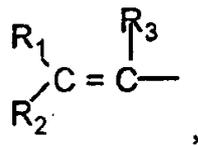
(c) 环氧化物



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

和

(d) 乙烯基



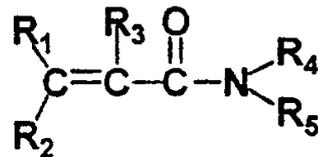
其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；
和

5 (C) 5-90 wt% 聚合物粘合剂。

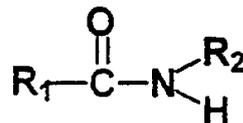
本发明的另一个公开内容为一种组合物，该组合物可通过电离辐射被成象聚合/交联，基本由下列物质组成：

(A) 10-90 wt% 带有至少一个酰胺官能团的反应性单体，所述单体选自：

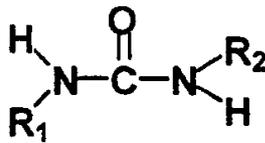
10



15 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；带有酰胺或丙烯酰胺取代基的脂族基团、和带有 $R'O$ -取代基的脂族基团，其中 R' 代表脂族基团， C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

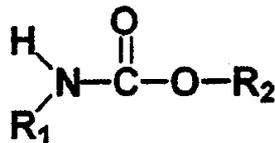


其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及乙酰胺；



其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

5



其中 R_1 和 R_2 选自氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；及氨基取代的脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

10 (B) 10-90 wt% 多官能团交联剂，所述交联剂由带有至少 2 个官能团的骨架构成，所述骨架选自：

(1) 线型或支化脂族链 $-(CRH)_n-$ ， $n = 1-1000$ ，其中 R 代表脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(2) 乙二醇链 $-(CH_2CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

15 (3) 丙二醇链 $-(CH(CH_3)CH_2O)_n-$ ，其中 $n = 1-1000$ ；

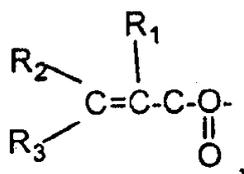
(4) 环己基；和

(5) 异氰脲酸酯 $C_3N_3O_3$ ；并且

其中官能团选自：

(a) 丙烯酸酯

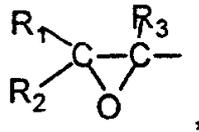
20



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢及脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；

(b) 羧酸 $-\text{COOH}$ ；

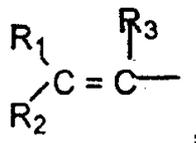
(c) 环氧化物



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;

5 和

(d) 乙烯基



其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$) ;

10 和

(C) 5-90 wt% 聚合物粘合剂; 和

(D) 5-90 wt% 金属或氧化物填料, 所述金属填料选自 Al、Ti、V、Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In 和 Sb; 所述氧化物填料选自 Al、Ti、V、Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sb、Ta、W 和 Si.

15

本发明还公开了使用这些组合物进行陶瓷显微制造、立体平版印刷及作为 X 射线、电子束和离子束平版印刷术中的光刻胶的方法。本发明中公开的是一种使用电离辐射在固体基材上显微制造陶瓷或金属图案的方法, 包括下列步骤:

20

(i) 将基本由反应性单体、多官能团交联剂和填料组成的组合物混合在一起; 所述混合过程任选通过加热组合物直至熔融或通过组分溶解在共同溶剂 (common solvent) 中进行;

任选在粘合剂存在下; 并

任选在射线增感剂存在下进行;

25

(ii) 将组合物流铸在固体基材上形成所需厚度的薄膜;

(iii) 使用电离辐射通过一个面罩辐照薄膜以形成聚合/交联图

象；

(iv) 通过在溶剂中漂洗被辐照的薄膜除去未被辐照组合物而使聚合/交联图象显影；并且

(v) 烧结聚合/交联图象成显微制造的陶瓷或金属图案。

5 本发明还公开了一种使用电离辐射在半导体表面上进行平版印刷的方法，包括下列步骤：

(i) 将基本由反应性单体和多官能团交联剂组成的组合物混合在一起，任选通过

(a) 加热组合物直至熔融；或

10 (b) 通过溶解在共同溶剂中；

任选在聚合物粘合剂存在下；并

任选在射线增感剂存在下进行；

(ii) 将组合物流铸在固体基材上以形成所需厚度的薄膜；

(iii) 使用电离辐射通过面罩辐照薄膜以形成聚合/交联图象；并

15 且

(iv) 通过在溶剂中漂洗被辐照薄膜除去未被辐照组合物而使聚合/交联图象显影。

本发明公开的另一种方法为使用电离辐射形成聚合物、陶瓷或金属的三维立体物品的方法，包括下列步骤：

20 (i) 将基本由反应性单体、多官能团交联剂和聚合物粘合剂组成的组合物混合在一起，所述混合过程任选通过溶解在共同溶剂中或通过

将组合物倒入目标基材浸渍在其中的容器中而进行；

任选在射线增感剂存在下；和

任选在金属或氧化物填料存在下进行；

25 (ii) 使用电离辐射通过面罩或电离辐射聚焦源辐照组合物以在目标基材上沉积材料层；

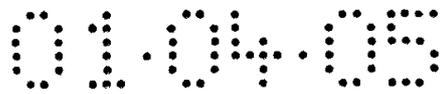
(iii) 使基材跳返并辐照基材；

(iv) 重复使基材跳返并辐照基材步骤直至形成所需的三维立体物品；并且

30 任选后辐射处理该立体物品。

附图简述

图 1 为使用电离辐射可成象感光聚合物组合物显微制造陶瓷的方



法的示意图。

图 2 为使用 X 射线可成象感光聚合物组合物制造三维陶瓷或金属物品的立体平版印刷方法的示意图。

5 图 3 为使用 X 射线可成象感光聚合物组合物进行 X 射线平版印刷方法的示意图。

图 4 为根据本申请实施例 61 显影的图象的光学显微照片。暗区代表聚合/交联区域，其宽度为约 140 微米。

附图详述

10 图 1 为使用本发明公开的电离辐射可成象感光聚合物组合物显微制造陶瓷的方法的示意图。此处提供的参考数字对应于图 1 的参考数字。图 1A 显示了电离辐射可成象感光聚合物组合物 1；和基材 2。箭头 3 代表组合物按图象曝光于电离辐射。图 1B 显示了面罩 5；可成象感光聚合物组合物的未曝光区域(或未辐照组合物)1；和可成象感光聚合物组合物经电离辐射曝光产生的交联聚合物/陶瓷 7。图 1C 显示了
15 了除去溶剂以完成基材未曝光于电离辐射的区域的冲洗 6 和交联聚合物/陶瓷 7。箭头 8 代表烧掉聚合物粘合剂的烧结步骤。图 1D 显示了显微制造的陶瓷 9 和基材 2。

20 图 2 为使用 X 射线可成象感光聚合物组合物制造三维陶瓷或金属物品的立体平版印刷方法的示意图。此处的参考数字对应于图 2 的参考数字。图 2A 显示了基材的代表部分 10，本发明公开的 X 射线可成象聚合物/陶瓷或聚合物/金属组合物 11 和容器 12。箭头 13 代表组合物第一次按图象曝光于电离辐射。图 2B 显示了交联聚合物/陶瓷或聚合物/金属在第一次曝光于电离辐射扫描束 15 如 X 射线或电子束后的代表部分 14。箭头 16 代表基材跳返以使组合物第二次按图象曝光于
25 电离辐射。图 2C 代表在第二次曝光于电离辐射扫描束 15 如 X 射线或电子束后交联聚合物/陶瓷或聚合物/金属 17。箭头 18 代表基材 10 跳返以使组合物第三次按图象曝光于电离辐射。图 2D 为交联聚合物/陶瓷或聚合物/金属在组合物第三次按图象曝光于电离辐射后的代表部分 19。箭头 20 代表跳返和曝光步骤重复进行直至达到所需的形状/
30 厚度。图 21E 为通过本发明方法形成的包括交联聚合物/陶瓷或聚合物/金属的物品的代表部分。箭头 22 代表烧掉聚合物粘合剂的任选烧结步骤。图 23F 为由根据本发明方法陶瓷或金属制成的物品的代表。

图 3 为使用 X 射线可成象感光聚合物组合物进行 X 射线平版印刷方法的示意图。可以使用电子束代替 X 射线。此处提供的数字对应并指图 3 所示的参考数字。图 3A 显示了本发明公开的 X 射线可成象感光聚合物组合物 100 和基材 101，如硅晶片。箭头 102 代表基材按图
5 象曝光于 X 射线。图 3B 显示了 X 射线束 103 和 X 射线面罩 104、X 射线可成象感光聚合物组合物 100 的未曝光区及交联聚合物 106。箭头 105 代表通过用溶剂冲洗除去组合物未曝光区域的步骤。图 3C 代表交联聚合物 106 和常规晶片加工过程 107，如蚀刻或掺杂。

图 4 为根据本发明实施例 61 显影的图象的光学显微照片。暗区
10 为聚合/交联区域，其宽度为约 140 微米。

发明详述

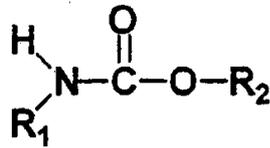
本发明组合物包括五部分：（1）反应性单体，（2）多官能团交联剂，（3）射线增感剂，（4）聚合物粘合剂，和（5）填料。必须组分为反应性单体和多官能团交联剂。这两种组分必须协同联用以形
15 成有效的组合物。缺少任何一种都是不能被接受的。射线增感剂、聚合物粘合剂和填料在某些情况下及对某些应用是需要的。有效的组合物在经过电离辐射如 X 射线、高能电子束或 γ 射线辐照后必须显示在所选溶剂中足够的溶解度变化。这种溶解度变化只能限定在接受电离辐射的区域（即具有良好的空间分辨力）。出于实用的目的，足够的溶
20 解度变化必须由较低强度的辐射如实验室 X 射线仪器产生者获得，而不是由较昂贵的同步辐射产生。应该在相当短的持续时间内获得，优选在约 1hr 或更短的时间内。

为了获得可 X 射线成象的感光聚合物组合物，需要许多性能。组合物必须能够在较低强度 X 射线束如通常用于 X 射线衍射、医学诊断
25 和检测者下聚合/交联。一些单体/聚合物（例如 PMMA）可由高强度同步辐射聚合/交联而不能在较低强度的实验室 X 射线仪器辐照下完成。聚合/交联所需的曝射时间应该尽可能短，优选在 1 小时以内或更短。聚合/交联区域应该在某些溶剂中显示出大的溶解度差别以便只通过简单地溶去未曝光区域就可使图象显影。为了保持所需的空间分辨
30 力，曝光和未曝光区域间溶解度的差别必须显著。此外，聚合/交联反应必须限定在成象区以保持良好的空间分辨力。

组合物应该具有热稳定性和长使用寿命并且优选应该是对光稳

其中 R_1 和 R_2 选自：氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；或不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)。

另外的有效单体具有通式结构：



5

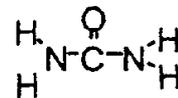
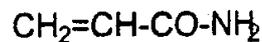
其中 R_1 和 R_2 选自：氢；脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；不饱和脂族基团 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)；或氨基取代的脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$)。

最优选的单体为：

10

丙烯酰胺

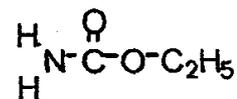
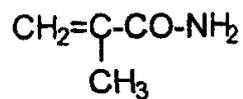
脲



甲基丙烯酰胺

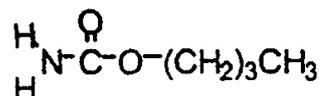
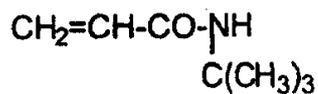
氨基甲酸乙酯

15



N-(叔丁基)丙烯酰胺

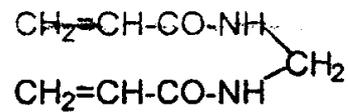
氨基甲酸丁酯



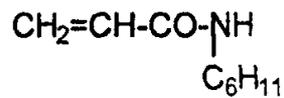
乙酰胺



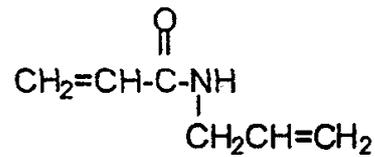
N, N'-亚甲基双丙烯酰胺



N-环己基丙烯酰胺

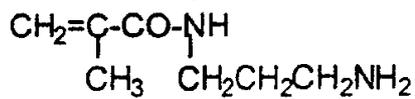


N-烯丙基丙烯酰胺

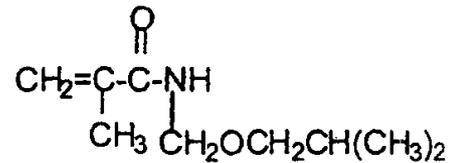


5

N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺

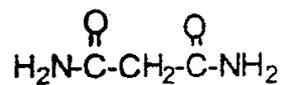


N-(异丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺



10

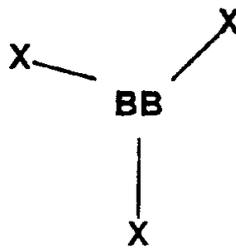
丙二酰胺



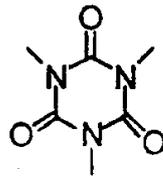
(B) 多官能团交联剂

15

有效的交联剂由与至少 2 个、优选 2-4 个、最优选 2-3 个官能团相连的骨架(BB)组成。其图示如下:



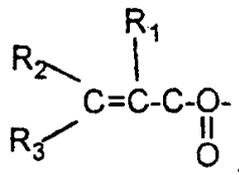
- 骨架的选择影响组合物的机械性能、溶解性能、及涂膜性能。优选的骨架为 (1) 线型或支化脂族链 $-(CRH)_n-$, $n = 1-1000$, 其中 R 代表脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$); (2) 乙二醇链 $-(CH_2CH_2O)_n-$, 其中 $n = 1-1000$; (3) 丙二醇链 $-(CH(CH_3)CH_2O)_n-$, 其中 $n = 1-1000$; (4) 饱和环烃如环己基; 和 (5) 下式的异氰脲酸酯 $C_3N_3O_3$:



- 10 官能团 X 的选择决定着组合物的反应性和辐射产物中聚合/交联的程度。反应性不能太高以便热聚合在不存在 X 射线时进行。一般进行有效的交联和快速聚合需要一个以上的官能团。交联剂可包含相同的官能团或有效官能团的不同组合。优选的官能团为:

(1) 丙烯酸酯

15

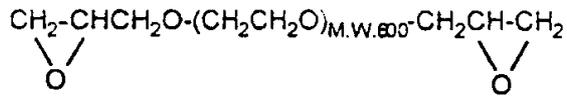


其中 R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢或脂族基团 C_nH_{2n+1} 和 C_nH_{2n-1} ($n = 1-20$);

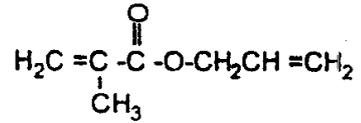
(2) 羧酸 $-COOH$;

(3) 环氧化物

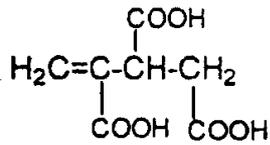
PEG(600) 二环氧甘油醚



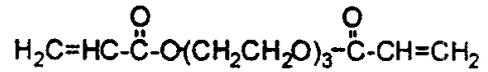
甲基丙烯酸烯丙酯



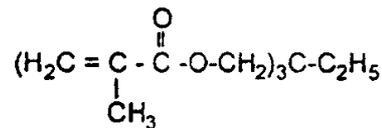
3-丁烯-1, 2, 3-三羧酸



三甘醇二丙烯酸酯

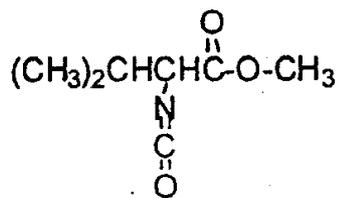


1, 1, 1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯

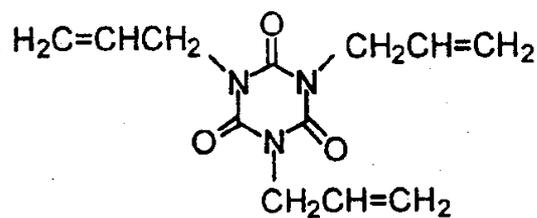


10

甲基-2-异氰酸根合-3-甲基丁酸酯

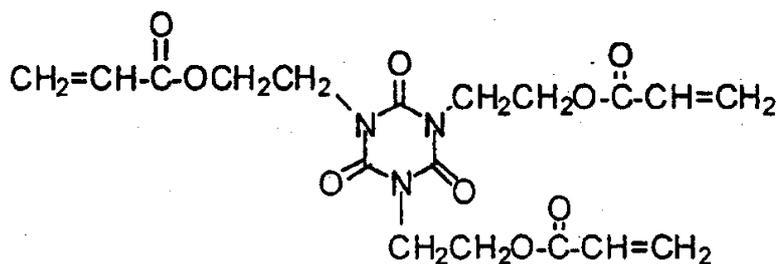


异氰脲酸三烯丙酯



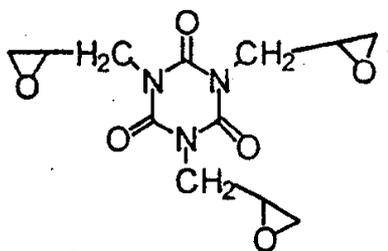
15

异氰脲酸三(2-丙烯酰氧基乙基)酯



异氰脲酸三(2,3-环氧丙基)酯(异氰脲酸三缩水甘油酯)。

5



(C) 射线增感剂

由于 X 射线、电子束和 γ 射线在有机介质中的低吸收横截面，用于引发聚合反应产生的每单位体积的反应性物种的数目少。组合物对 X 射线的吸收效率可通过加入无机物得到改进。如果无机物的粒度太大，例如在微米尺寸状态，则开始时产生的电子和空穴将在无机颗粒内再结合并消失。因此，无机颗粒必须足够小，以使电子和空穴可以逃逸到周围的介质中并引发化学反应。制备纳米尺寸无机颗粒的方法已由在此引入作为参考的 U. S. 5, 556, 716 (1996 年 9 月 17 日, Herron 和 Wang); U. S. 5, 132, 051 (1992 年 7 月 21 日, Herron 和 Wang); U. S. 5, 238, 607 (1993 年 8 月 24 日, Herron 和 Wang); Res. Chem. Interm., 15, 17-29 (1991), Y. Wang 和 N. Herron; J. Phys. Chem., 95, 525 (1991), Y. Wang 和 N. Herron 公开。

加入无机射线增感剂增强了组合物对 X 射线的吸收效率。它还可以影响聚合/交联动力学、全部反应速率、和被辐照区的交联密度。优选无机物应该包含强辐射吸收的重原子如 Bi、Pb、Hg、Au、Pt 和 I 并且应该能够很容易地分散到组合物中，优选在 0.1-80 wt. % 范围。

优选其尺寸应该为 1-1000 nm。最优选尺寸范围为 1-100 nm。

无机微粒选自 VB-VIB 半导体、VB-VIIB 半导体、IIB-VIB 半导体、IIB-VB 半导体、IIIB-VB 半导体、IIIB-VIB 半导体、IB-VIB 半导体和 IVB-VIIB 半导体。优选的无机微粒选自 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 BiI_3 、 BiBr_3 、
5 HgS 、 PbI_2 、 PbI_4^{-2} 和 $\text{Pb}_2\text{I}_7^{-3}$ 。最优选的无机微粒为 BiI_3 。

(D) 粘合剂

此处规定粘合剂为高分子量 (>1000) 聚合物。在配方中使用粘合剂出于多种目的。某些单体如丙烯酰胺具有结晶的倾向，这不仅降低了组合物对 X 射线的感光度而且影响了 X 射线成象区的空间分辨力。
10 加入粘合剂可防止这种单体结晶问题。某些单体和交联剂的组合物如丙烯酰胺和丙二酸，尽管可被 X 射线辐射聚合，但聚合不可控制并且不能保留 X 射线图象。加入适当的粘合剂可将聚合限制在辐照区，由此形成有用的 X 射线图象。加入粘合剂还可增加薄膜的流延和加工性能，这使得薄膜制备更容易。粘合剂还能控制聚合/交联产品的机械
15 和化学性能。

粘合剂的选择依赖于所用单体和交联剂的组合物及应用目的。粘合剂应该是与单体、交联剂、以及如果使用的射线增感剂混溶的。对于涉及陶瓷的显微制造如等离子体显示器的阻挡凸缘制造的应用，所用粘合剂应该在烧结步骤中很容易地被烧掉。丙烯酸酯基聚合物和聚
20 乙烯粘合剂可用于此目的。当应用为立体平版印刷时，聚合材料的机械强度和尺寸稳定性是重要的。丙烯酸酯和环氧基聚合物以及聚酰胺是这种应用的有效粘合剂。当应用为平版印刷时，所选粘合剂在制造半导体的蚀刻步骤期间于等离子体环境下必须是稳定的。环氧基聚合物以及聚酰胺对这种应用是有效的。当使用水基组合物时，例如当环
25 境因素很重要时，水溶性聚合物如聚酰胺、聚乙烯醇和聚乙二醇是适宜的。

优选的粘合剂为丙烯酸酯聚合物、丙烯酸酯-丙烯酸聚合物如由 BF Goodrich Specialty Chemicals, Cleveland, Ohio 市售的 CARBOSET xpd2470 及相关聚合物、环氧聚合物、聚酰胺、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯和聚乙酸乙烯酯。
30

(E) 填料

以上公开的组合物可与陶瓷颗粒或金属颗粒混合以形成辐射感

光组合物。使用辐射(X射线、电子束或 γ 射线)成象技术,可随后将这些组合物在烧去有机物后制成陶瓷或金属物品。所用填料应该不强烈吸收辐射,否则它们将降低感光性。填料的表面与组合物中所用单体和交联剂应该是不反应的以避免热聚合。适宜的金属颗粒填料由 Al、Ti、V、Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In 和 Sb 组成。优选的金属颗粒填料为 Al、Cu、Fe、Co、Ni 和 Cu。最优选的填料为 Al。适宜的陶瓷颗粒填料由 Al、Ti、V、Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sb、Ta、W 和 Si 的氧化物组成。优选的陶瓷颗粒填料为 Al、Ti、Fe、Ni、Zn、Ta、W 和 Si 的氧化物。最优选的为氧化铝和氧化硅。

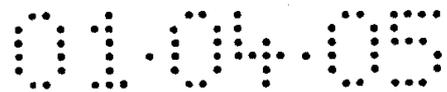
(F) 可辐射成象感光聚合物组合物的制备:

可 X 射线成象组合物可由熔融路线或溶解路线制备。某些单体、交联剂和射线增感剂如丙烯酰胺、聚(乙二醇)_n二甲基丙烯酸酯和 BiI₃ 可以共同熔融。随后可通过铸塑或挤塑由熔体形成固体薄膜。更灵活的方法是使用共同溶剂将全部组分溶解在一起。例如,二甲基甲酰胺可有效地将丙烯酰胺、聚(乙二醇)_n二甲基丙烯酸酯、BiI₃ 和 CARBOSET xpd2470 粘合剂溶解在一起。该溶液可直接用于诸如立体平版印刷等应用;或者固体薄膜可通过旋涂或网印技术由溶液制备。

(G) 辐射源

本发明中所用辐射源限定为电离辐射,一般由 γ 射线、X射线、电子束和离子束组成。 γ 射线可由放射性同位素如 ⁶⁰Co 便利地产生。X射线束可通过电子轰击金属靶或由同步仪器产生。常用的靶为 W、Mo 和 Cu。电子束可由电子加速器产生。因为本发明中公开的应用要求要进行的辐射引发的聚合反应具有高空间分辨力,所以通常需要一个面罩。当选择辐射源时,面罩材料的选择是一个重要的考虑因素。面罩材料的厚度必须增加以补偿较高能量电离辐射如 γ 射线的较低吸收效率。优选的辐射源为 X 射线和电子束。最优选的源为 X 射线。

(1) 陶瓷的显微制造:陶瓷的显微制造是诸如压电体和等离子体显示器等应用所要求的。由于陶瓷膏体的不透明性能,传统的显微制造技术如照相平版印刷术是不适用的。使用 X 射线敏感聚合物/陶瓷组合物可以解决这一问题。这在下面制造等离子体平板显示器的阻挡凸缘中加以详述。



在典型的等离子体显示器设备中，将含有 Xe 或 Ar 的特殊气体混合物密封在一个单元中，代表显示器设备中的一个象素 (pixel)，壁是由陶瓷如氧化硅和氧化铝制成的。单元壁用显示性磷光剂涂布，在两端装有电极。施加足够大的电压通过电极击穿气体，放射 UV 光，并激发磷光剂产生需要的蓝、绿或红光。制造典型尺寸为宽 50-75 微米、高 150-200 微米的陶瓷元件壁（或阻挡凸缘）是具有挑战性的。目前优选的方法包括使用照相平版印刷术将非常薄的感光聚合物/陶瓷混合物薄膜反复曝光一层一层地构造厚度。该反复是大量生产不能接受的，因为它太慢且昂贵。使用本发明公开的 X 射线敏感感光聚合物/陶瓷组合物使用一次 X 射线曝光可形成更厚的层。基本原理在下面的图 1 中进行了示意性说明。本发明可以许多不同的方式实践并且不限于此处所述的构造。

本申请的可行性在实施例中通过使用混有氧化铝和氧化硅的 X 射线感光组合物进行了示例性说明。混合物可通过 X 射线成象聚合/交联。未曝光区域易于用溶剂洗去以露出由聚合物/陶瓷复合物组成的交联立体图象。这一技术，如图 1 所示，可用于制造等离子体平板显示器的阻挡凸缘。

(2) 立体平版印刷：由计算机辅助设计程序快速得到三维 (3D) 物体原型的需要日益增长。这种立体物体是目视、设计修改、功能检查等所需要的。目前的技术包括使用扫描激光器使感光聚合物曝光形成交联固体层并随后通过图 2 所示的跳返基材一层一层地构造立体物体层。感光聚合物薄膜必须相当薄，一般厚度为 100-150 微米且最终物体尺寸可最高达 1/2 米。市场上需要制造基于光学感光聚合物技术难以提供的陶瓷和金属物品。本发明公开的可电离辐射成象的感光聚合物/陶瓷和感光聚合物/金属组合物可以解决该问题。基本原理在下面的图 2 中进行了示意性说明。本发明可以许多不同的方式实践并且不限于此处所述的构造。

本申请的可行性在本发明给出的实施例中通过使用混有氧化铝、氧化硅或铝金属粉末的 X 射线感光组合物得到了证明。混合物可通过 X 射线成象聚合/交联。未曝光区域易于用溶剂洗去以露出由聚合物/陶瓷复合物或聚合物/金属复合物组成的交联立体图象。

(3) X 射线平版印刷术：X 射线平版印刷术是为制造形体尺寸小至 30



nm (0.03 微米) 的后代半导体器件而开发的。目前, 尚无适合 X 射线平版印刷术的理想光刻胶。例如, PMMA 薄膜可用于此目的但书写图象必须使用高强度同步辐射 (通过薄膜消融)。这适用于研究目的, 但不实用。本发明公开的 X 射线感光组合物可用于此目的。图 3 示意性说明了负片光刻胶的工作原理。本发明可以许多不同的方式实践并且不限于此处所述的构造。

实验仪器

X 射线曝光实验是使用配有广焦 Mo 管在 40 KV 和 40 mA 下运行的 Siemens X 射线发生器进行的。测定的入射 X 射线剂量率为 6.1×10^4 伦琴/分钟。定义空气曝光 1 伦琴 (R) 释放的总电荷为每千克空气 2.58×10^{-4} 库仑。当 1 cm^3 空气接受 1 伦琴 X 射线时, 吸收剂量为 0.87 rad (“辐射化学”, A. J. Swallow, Wiley, New York, 1973)。

对比例 A

将 3.496 g 丙烯酰胺在 $\sim 85^\circ\text{C}$ 熔融。用该熔体在玻璃基底上流延薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 10 和 30 分钟。然后水洗使薄膜显影。被辐射区显示溶解度下降但不能显影出不溶的图象。这一实例证明只含有反应性单体如丙烯酰胺的组合物是无效的。

对比例 B

在 40 分钟内将总共 4.543 g 丙烯酰胺缓慢加入到 2.0 g 蒸馏水中并在室温搅拌过夜。然后用 3.603 g 蒸馏水稀释透明的均相溶液使丙烯酰胺的浓度为 39.6%。在玻璃小瓶 (直径 1.5 cm) 中装入一些溶液。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 30 分钟。可观察到形成不规则形状的凝胶但不能得到明确的不溶图象。这一实例证明虽然与固态相比丙烯酰胺在水溶液中的聚合增强了, 但还是不能在空间上控制聚合反应并且聚合产物不是完全不溶的, 因此不适用于本发明所考虑的应用。

对比例 C

用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶中的 3.881 g 聚丙烯酰胺/水溶液 (50/50) 30 分钟。辐照后溶液中未发生变化。这一实例证明聚丙烯酰胺单独时是无效的。

实施例 1

将 2.503 g 丙烯酰胺和 0.498 g 聚(乙二醇)_n 二甲基丙烯酸酯



(PEGDMA, 分子量 $n=1000$)混合在一起并在 -85°C 熔融。搅拌下向熔体中加入 1.148 g BiI_3 。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。薄膜是橙红色的, 而不呈本体 BiI_3 的黑色特征。这表明存在毫微(纳米级) BiI_3 。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 1 小时。然后水洗使薄膜显影。

5 X 射线束辐照之处形成一个不溶的斑点。

实施例 2

将 1.449 g 丙烯酰胺和 1.001 g PEGDMA 混合在一起并在 -85°C 熔融。搅拌下向熔体中加入 1.001 g BiI_3 。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 1 小时。然后水洗使

10 薄膜显影。X 射线束辐照之处形成一个不溶的斑点。

实施例 3

将 1.498 g 丙烯酰胺和 0.996 g PEGDMA 混合在一起并在 -85°C 熔融。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 1 小时。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成一个

15 不溶的斑点。开始时斑点空间分明, 但当水在其上停留几小时后斑点溶胀了。这一溶胀现象对于含有毫微(纳米级) BiI_3 的组合物是不存在的。该结果表明含有毫微 BiI_3 的组合物在 X 射线束辐照后交联密度更高了。

实施例 4

将 2.254 g 丙烯酰胺和 1.54 g PEGDMA 混合在一起并在 -85°C 熔融。搅拌下向熔体中加入 0.417 g BiI_3 。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 15 分钟。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成一个不溶的斑点。

20 薄膜显影。X 射线束辐照之处形成一个不溶的斑点。

实施例 5

将 3.009 g 丙烯酰胺和 2.005 g PEGDMA 混合在一起并在 -85°C 熔融。搅拌下向熔体中加入 2.003 g BiI_3 。向混合物中加入 10.503 g 氧化铝。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 1 小时。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成一个不溶的斑点。

25 氧化铝。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 1 小时。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成一个不溶的斑点。

实施例 6

将 0.761 g 丙烯酰胺和 0.507 g 聚(乙二醇)_{n.w. - 4000} 二丙烯酸酯混合在一起并在 -85°C 熔融。将该熔体流延在两块分离的玻璃基底上形

30 聚(乙二醇)_{n.w. - 4000} 二丙烯酸酯混合在一起并在 -85°C 熔融。将该熔体流延在两块分离的玻璃基底上形

成薄膜。这些薄膜分别用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 15 和 30 分钟。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。

实施例 7

5 将 1.54 g 丙烯酰胺和 1.011 g 聚(乙二醇)_{n.w. - 600} 二环氧甘油醚混合在一起并在 -85°C 熔融。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 10 分钟。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。

实施例 8

10 将 2.998 g 丙烯酰胺和 2.01 g PEGDMA 混合在一起并在 -85°C 熔融。搅拌下向熔体中加入 0.59 g 聚丙烯酰胺(分子量为 5-6 百万)。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 30 分钟。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。

实施例 9

15 将 2.515 g 丙烯酰胺和 2.018 g PEGDMA 混合在一起并在 -85°C 熔融。搅拌下向熔体中加入 0.505 g N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 10 分钟。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。

20 实施例 10

将 3.006 g 丙烯酰胺和 2.009 g PEGDMA 混合在一起并在 -85°C 熔融。搅拌下向熔体中加入 3.013 g 氧化铝颗粒。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 1 小时。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。

25 实施例 11

将 3.011 g N-(异丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺和 1.996 g PEGDMA 混合在一起并在 -85°C 熔融。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 1 小时。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。

30 实施例 12

将 2.996 g 丙烯酰胺和 2.011 g PEGDMA 混合在一起并在 -85°C 熔融。搅拌下向熔体中加入 2.043 g BiI_3 。然后向混合物中加入 4.684

g 铝金属颗粒(20 微米)。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 30 分钟。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。

实施例 13

- 5 将 3.001 g 丙烯酰胺和 1.997 g PEGDMA 混合在一起并在 $\sim 85^{\circ}\text{C}$ 熔融。然后向混合物中加入 3.336 g 铝金属颗粒(20 微米)。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 10 分钟。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。

实施例 14

- 10 将 3.0 g 甲基丙烯酰胺和 1.997 g PEGDMA 混合在一起并在 $\sim 110^{\circ}\text{C}$ 熔融。将该熔体倒入 1.5 cm 的小瓶中。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 10 分钟。然后水洗使小瓶中的物料显影。只在 X 射线束辐照之处形成不溶的塞。

实施例 15

- 15 将 3.505 g 乙酰胺和 2.328 g PEGDMA 混合在一起并在 $\sim 85^{\circ}\text{C}$ 熔融。将该熔体倒入 1.5 cm 的小瓶中。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 30 分钟。然后水洗使小瓶中的物料显影。只在 X 射线束辐照之处形成不溶的塞。

实施例 16

- 20 将 3.507 g 正环己基丙烯酰胺和 2.336 g PEGDMA 混合在一起并在 $\sim 120^{\circ}\text{C}$ 熔融。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 10 分钟。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。

实施例 17

- 25 将 3.008 g 丙烯酰胺和 2.0 g 3-丁烯-1, 2, 3-三羧酸混合在一起并在 $\sim 135^{\circ}\text{C}$ 熔融。将该熔体倒入 1.5 cm 的小瓶中。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 10 分钟。然后水洗使小瓶中的物料显影。只在 X 射线束辐照之处形成不溶的塞。

实施例 18

- 30 将 3.003 g 丙烯酰胺和 2.009 g PEGDMA 混合在一起并在 $\sim 85^{\circ}\text{C}$ 熔融。然后向混合物中加入 0.063 g 聚乙烯。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 10 分钟。然后水洗

使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。

实施例 19

将 3.01 g 丙烯酰胺和 2.014 g PEGDMA 混合在一起并在 -85°C 熔融。然后向混合物中加入 0.267 g 丙二酸。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 2.5 分钟。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。

实施例 20

将 3.004 g 丙烯酰胺和 2.006 g PEGDMA 混合在一起并在 -85°C 熔融。然后向混合物中加入 0.477 g 环碳酸酯封端的聚环氧丙烷。将该熔体流延在玻璃基底上形成薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 10 分钟。然后水洗使薄膜显影。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。

实施例 21

将 3.003 g 正环己基丙烯酰胺和 2.002 g PEGDMA 混合在一起并在 -118°C 熔融。将该熔体流延在两块分离的玻璃基底上形成薄膜。这些薄膜用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 和 30 分钟。然后水洗使基材显影。在两种情况下 X 射线束辐照之处均形成不溶的斑点。

实施例 22

制备由 3.008 g 丙烯酰胺、1.998 g PEGDMA 和 5 ml DMF 组成的混合物。向 6.711 g 上述制备的混合物中加入 2.998 g Carboset XPD2470 聚合物粘合剂并在室温搅拌 ~ 70 小时(无需加热)。将薄膜流延在两块分离的玻璃基底上, 并制备一个玻璃小瓶(直径 1.5 cm)样品。这些薄膜分别用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 和 30 分钟, 两者均给出正像结果。X 射线束辐照之处形成不溶的斑点。辐照小瓶样品 30 分钟形成固体白色塞——一种 X 射线束的复制品。

实施例 23

向 0.509 g Carboset XPD2470 和 5 ml DMF 的混合物中加入 3.000 g 丙烯酰胺和 2.009 g PEGDMA。将混合物在室温搅拌 1 小时。在两个玻璃小瓶中装入该溶液, 并且把它们用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 30 和 60 分钟, 两种情况下均形成固体白色塞——一种 X 射线束的复制品。

实施例 24

将 0.998 g Carboset XPD2470 和 5 ml DMF 混合在一起并在室温搅拌 1 小时。然后加入 3.008 g 丙烯酰胺和 2.000 g PEGDMA 并将该混合物在室温搅拌 3 小时。在一个直径 1.5 cm 的玻璃小瓶中装入一些这种溶液并在玻璃基底上流延薄膜。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照两者 30 分钟。在小瓶样品中形成固体白色塞——一种 X 射线束的复制品，而薄膜样品在经丙酮显影后在 X 射线束辐照处给出不溶的斑点。

实施例 25

如上述重复实施例 27 但使用下列量：5 ml DMF、2.005 g XPD2470、3.008 g 丙烯酰胺和 2.008 g PEGDMA。小瓶和薄膜样品均给出如实施例 27 所述的正像结果。

实施例 26

制备 2.500 g Carboset XPD2470、10 ml DMF、5.997 g 丙烯酰胺和 3.992 g PEGDMA 的混合物并在室温搅拌 ~ 1.5 小时。将 0.330 g BiI₃ 和 2.998 g 上述混合物混合在一起并在室温搅拌 20 分钟。在玻璃基底上流延薄膜，并且这些薄膜用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

实施例 27

制备 2.500 g Carboset XPD2470、10 ml DMF、5.997 g 丙烯酰胺和 3.992 g PEGDMA 的混合物并在室温搅拌 ~ 1.5 小时。将 1.930 g 石英玻璃颗粒 (70.9% SiO₂, 11.6% CaO, 8.7% Na₂O, 7.7% K₂O, 1.1% Sb₂O₃) 和 3.011 g 上述混合物混合在一起并在室温搅拌 20 分钟。在玻璃基底上流延薄膜，并且这些薄膜用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

实施例 28

制备 2.500 g Carboset XPD2470、10 ml DMF、5.997 g 丙烯酰胺和 3.992 g PEGDMA 的混合物并在室温搅拌 ~ 1.5 小时。将 1.938 g 石英玻璃颗粒 (71% SiO₂, 26% B₂O₃, 0.5% Na₂O, 1% K₂O, 1% Al₂O₃, 0.5% LiO) 和 3.011 g 上述混合物和 3.006 g 上述混合物混合在一起并在室温搅拌 20 分钟。在玻璃基底上流延薄膜，并且这些薄膜用来

自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

实施例 29

5 制备 2.500 g Carboset XPD2470、10 ml DMF、5.997 g 丙烯酰胺和 3.992 g PEGDMA 的混合物并在室温搅拌 ~ 1.5 小时。将 0.321 g 聚乙烯醇和 3.008 g 上述混合物混合在一起并在室温搅拌 3 小时。在玻璃基底上流延薄膜。并且这些薄膜用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后薄膜样品均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

10 对比例 D

将 5.812 g 丙烯酰胺和 5.811 g 丙二酸混合在一起并加热到 85 °C 形成粘稠液体。在玻璃小瓶(直径 1.5 cm)中装入一些熔体。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 15 分钟。小瓶中的全部物料均聚合形成不具有明确 X 射线束空间图案的不透明凝胶状聚合物。

15 实施例 30

将 3.01 g 丙烯酰胺和 2.0 g 丙二酸与 1.252 g Carboset XPD2470 和 5 ml DMF 的溶液混合在一起并加热到 ~ 95 °C。在两个分离的玻璃基底上流延薄膜，并在一个玻璃小瓶中装入一些这种溶液。这些薄膜分别用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。辐照小瓶 30 分钟。薄膜样品在经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。在小瓶样品中形成固体白色塞——一种 X 射线束的复制品。

实施例 31

25 将 3.004 g 丙烯酰胺和 2.009 g PEGDMA 与 5 ml DMF 混合在一起并加热到 ~ 60 °C。在 ~ 30 分钟内加入总共 1.251 g 聚乙二醇。在玻璃基底上由该粘稠熔体流延薄膜。这些薄膜用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

30 制备 62.501 g Carboset XPD2470 和 250 ml DMF 的备用溶液并在制备实施例 36-48 时使用。

实施例 32

将 5.971 g 备用 Carboset XPD2470/DMF 溶液、2.500 g 丙烯酰胺

胺和 2.518 g 三羟甲基丙烷三乙氧基三丙烯酸酯 (TMPEOTA) 混合在一起并加热到 $\sim 85^{\circ}\text{C}$ 。在玻璃基底上流延薄膜。这些薄膜用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

5 实施例 33

将 5.980 g 备用 Carboset XPD2470/DMF 溶液、2.498 g 丙烯酰胺和 2.498 g 衣康酸混合在一起并加热到 $\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。在两个玻璃基底上流延薄膜。这些薄膜分别用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

10 实施例 34

将 5.977 g Carboset XPD2470/DMF 溶液、3.031 g 聚丙烯酸 (90,000 MW) 和 2.506 g 丙烯酰胺混合在一起并加热到 $\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。在两个玻璃基底上流延薄膜。这些薄膜分别用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

15 实施例 35

将 5.990 g Carboset XPD2470/DMF 溶液、2.497 g 丙烯酰胺和 2.503 g 1,6-环己二醇二甲基丙烯酸酯混合在一起并加热到 $\sim 75^{\circ}\text{C}$ 。在玻璃基底上流延薄膜。这些薄膜用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

20 实施例 36

将 5.985 g Carboset XPD2470/DMF 溶液、2.501 g 丙烯酰胺和 2.510 g 甲基丙烯酸烯丙酯混合在一起并加热到 $\sim 85^{\circ}\text{C}$ 。在两个分离的玻璃基底上流延薄膜。这些薄膜分别用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

25 实施例 37

30 将 5.988 g Carboset XPD2470/DMF 溶液、2.503 g 丙烯酰胺和 2.505 g 甲基-2-异氰酸根合-3-甲基丁酸酯混合在一起并加热到 $\sim 98^{\circ}\text{C}$ 。在两个分离的玻璃基底上流延薄膜。这些薄膜分别用来自 Mo 靶

的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

实施例 38

5 将 5.980 g Carboset XPD2470/DMF 溶液、2.500 g 丙烯酰胺和 2.518 g 异氰脲酸三烯丙基酯混合在一起并加热到 $\sim 95^{\circ}\text{C}$ 。在玻璃基底上流延薄膜。这些薄膜用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

实施例 39

10 将 5.974 g Carboset XPD2470/DMF 溶液、2.498 g 丙烯酰胺和 2.503 g 异氰脲酸三缩水甘油基酯混合在一起并加热到 $\sim 140^{\circ}\text{C}$ 。在两个分离的玻璃基底上流延薄膜。这些薄膜用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

15 实施例 40

将 5.984 g Carboset XPD2470/DMF 溶液、2.510 g 丙烯酰胺和 2.509 g 异氰脲酸三(2-丙烯酰氧基乙基)酯混合在一起并加热到 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。在两个玻璃基底上流延薄膜。这些薄膜分别用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

实施例 41

25 将 2.394 g Carboset XPD2470/DMF 溶液、0.998 g PEGDMA 和 0.998 g 脲混合在一起并加热到 $\sim 131^{\circ}\text{C}$ 。在两个分离的玻璃基底上流延薄膜。这些薄膜分别用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

实施例 42

30 将 2.394 g Carboset XPD2470/DMF 溶液、0.996 g PEGDMA 和 1.004 g 氨基甲酸乙酯混合在一起并加热到 $\sim 85^{\circ}\text{C}$ 。在两个分离的玻璃基底上流延薄膜。这些薄膜分别用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

实施例 43

将 2.386 g CarboSet XPD2470/DMF 溶液、1.000 g PEGDMA 和 0.997 g 氨基甲酸丁酯混合在一起并加热到 -85°C 。在玻璃基底上流延薄膜。这些薄膜用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 10 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

实施例 44

将 5.298 g CarboSet XPD2470/DMF 溶液、2.646 g 丙烯酰胺和 1.775 g PEGDMA 混合在一起并在室温搅拌 2 小时，然后加入 6.203 g 石英玻璃颗粒 (71% SiO_2 , 26% B_2O_3 , 0.5% Na_2O , 1% K_2O , 1% Al_2O_3 , 0.5% LiO) 并将该混合物搅拌 ~ 30 分钟。在分离的玻璃基底上使用 30 密耳手术刀由该混物流延三个薄膜。将第一个薄膜在空气中干燥 1.5 小时后，流延第二和第三层并在空气中干燥过夜。这些薄膜用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟、20 分钟和 30 分钟。经丙酮显影后均给出正像结果。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

实施例 45

在 -85°C 熔融 2.995 g 丙烯酰胺。然后向该透明熔体中加入 0.745 g BiI_3 并将所得橙棕色混合物搅拌 5 分钟。在两个玻璃基底上流延该熔体形成薄膜。这些薄膜分别用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照薄膜 10 分钟和 30 分钟。这些薄膜随后经丙酮洗涤显影。在 X 射线束辐照处形成不溶的斑点。

对比例 E

将 1.436 g 聚丙烯酸装入 1.5 cm 的玻璃小瓶中。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照样品 1 小时。未形成不溶的产物且未显影出图象。该实例证明聚丙烯酸单独是无效的。

实施例 46

将 2.395 g 丙烯酰胺、1.618 g 丙烯酸和 5.010 g CarboSet XPD2470/DMF 溶液 (固含量 20%) 混合在一起并加热到 -85°C 。在直径 1.5 cm 的小瓶中装入该混合物。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 60 分钟。用丙酮洗涤显影小瓶中的物料。在小瓶样品中形成固体白色塞——一种 X 射线束的复制品。

实施例 47



将 3.002 g 丙烯酰胺和 2.999 g 聚丙烯酸混合在一起并在 -85°C 熔融。在小瓶(直径 1.5 cm)中装入该熔体。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 60 分钟。用丙酮洗涤显影小瓶中的物料。在小瓶样品中形成固体白色塞——一种 X 射线束的复制品。

5 实施例 48

将 2.509 g CarboSet XPD2470/DMF 溶液(固含量 20 wt.%)、1.208 g N-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺和 0.807 g PEGDMA 混合在一起并加热到 -100°C 。在玻璃小瓶中装入该混合物。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 30 分钟。用丙酮洗涤被辐照的小瓶。在小瓶样品中形成固体白色塞——一种 X 射线束的复制品。

10 实施例 49

将 2.501 g CarboSet XPD2470/DMF 溶液(固含量 20 wt.%)、1.201 g 丙烯酰胺和 0.803 g 1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯混合在一起并加热到 -80°C 。在玻璃小瓶中装入该混合物。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 30 分钟。用丙酮洗涤被辐照的小瓶。在小瓶样品中形成固体白色塞——一种 X 射线束的复制品。

15 实施例 50

将 2.512 g CarboSet XPD2470/DMF 溶液(固含量 20 wt.%)、1.201 g 丙烯酰胺和 0.803 g 聚(丙二醇)_{M.W. - 300} 单乙基丙烯酸酯混合在一起并加热到 -80°C 。在玻璃小瓶中装入该混合物。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 30 分钟。用丙酮洗涤被辐照的小瓶。在小瓶样品中形成透明软塞——一种 X 射线束的复制品。

20 实施例 51

将 2.506 g CarboSet XPD2470/DMF 溶液(固含量 20 wt.%)、1.202 g 丙烯酰胺和 0.820 g 环碳酸酯封端的聚环氧丙烷混合在一起并加热到 -80°C 。在玻璃小瓶中装入该混合物。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 30 分钟。用丙酮洗涤被辐照的小瓶。在小瓶样品中形成固体白色塞——一种 X 射线束的复制品。

25 实施例 52

30 将 2.504 g CarboSet XPD2470/DMF 溶液(固含量 20 wt.%)、1.199 g 丙烯酰胺和 0.820 g 聚环氧丙烷环氧树脂混合在一起并在 -120°C 加热。在玻璃小瓶中装入该混合物。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐

照小瓶 30 分钟。用丙酮洗涤被辐照的小瓶。在小瓶样品中形成固体白色塞——一种 X 射线束的复制品。

实施例 53

5 将 2.508 g Carboset XPD2470/DMF 溶液（固含量 20 wt.%）、1.202 g 丙烯酰胺和 0.813 g 三甘醇二丙烯酸酯混合在一起并加热到 $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。在玻璃小瓶中装入该混合物。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 30 分钟。用丙酮洗涤被辐照的小瓶。在小瓶样品中形成固体白色塞——一种 X 射线束的复制品。

实施例 54

10 将 2.520 g Carboset XPD2470/DMF 溶液（固含量 20 wt.%）、1.197 g 丙烯酰胺和 0.811 g 异氰脲酸三缩水甘油酯混合在一起并加热到 $\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。在玻璃小瓶中装入该混合物。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 30 分钟。用丙酮洗涤被辐照的小瓶。在小瓶样品中形成固体白色塞——一种 X 射线束的复制品。

15 实施例 55

将 5.977 g Carboset XPD2470/DMF 溶液（固含量 20 wt.%）、2.502 g 丙烯酰胺和 2.513 g 三甘醇二丙烯酸酯混合在一起并加热到 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，此时形成透明的均相溶液。在玻璃小瓶中装入一些该溶液。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 30 分钟。形成白色固体材料。
20 用丙酮漂洗显影。

实施例 56

将 5.974 g Carboset XPD2470/DMF 溶液（固含量 20 wt.%）、2.509 g 丙烯酰胺和 2.511 g 异氰脲酸三缩水甘油酯混合在一起并加热到 $\sim 155^{\circ}\text{C}$ ，此时形成浓稠的混浊溶液。在玻璃小瓶中装入一些该
25 溶液。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 30 分钟。观察到白色固体塞。用丙酮漂洗显影。

实施例 57

将 2.499 g Carboset XPD2470/DMF 溶液（固含量 20 wt.%）、1.199 g 正烯丙基丙烯酰胺和 0.799 g PEGDMA 混合在一起并加热到
30 105°C ，此时混合物为混浊茶色的且充满了小气泡。在玻璃小瓶中装入一些该溶液。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 60 分钟。用丙酮漂洗显影小瓶中的物料。在瓶壁上形成了茶色小块。

实施例 58

将 2.502 g Carboset XPD2470/DMF 溶液 (固含量 20 wt. %)、
1.202 g 正(异丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺和 0.807 g PEGDMA 混合在
一起并加热到 $\sim 95^{\circ}\text{C}$ ，此时混合物为透明均相的。在玻璃小瓶中装入
5 一些该溶液。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 60 分钟并用丙酮显影。
垮越小瓶直径的一半形成了透明的凝胶。

实施例 59

将 2.497 g Carboset XPD2470/DMF 溶液 (固含量 20 wt. %)、
1.204 g 丙二酰胺和 0.806 g PEGDMA 混合在一起并加热到 $\sim 175^{\circ}\text{C}$ ，
10 此时混合物为混浊白色的，无不溶物痕迹。在玻璃小瓶中装入一些该
溶液。用来自 Mo 靶的 X 射线束辐照小瓶 60 分钟并用丙酮显影。垮越
小瓶直径的一半形成了白色塞。

实施例 60

向 5.018 g 聚乙酸乙烯酯/DMF 溶液 (固含量 20 wt. %) 中加入
15 2.408 g 丙烯酰胺和 1.604 g PEGDMA。将该混合物在室温搅拌 ~ 1.5
小时，此时混合物为透明均相的且非常粘稠。将该溶液涂在两个显微
镜载片上。在两个玻璃小瓶中也装入一些该溶液。这些小瓶分别用来
自 Mo 靶的 X 射线束辐照 10 分钟和 30 分钟并随后用丙酮显影。辐照
10 分钟的小瓶壁上形成白色小块而辐照 30 分钟的小瓶垮越直径形成
20 了白色的塞。将载片在室温下于空气中干燥过夜，然后在与小瓶相同
的条件下辐照 10 和 30 分钟。用丙酮显影并观察到在两种情况下均形
成不溶斑点正像结果。

实施例 61

向 2.518 g XPD2470/DMF 溶液 (固含量 20 wt. %) 中加入 1.015
25 g 丙烯酰胺和 1.001 g PEGDMA。将该混合物加热到 $\sim 85^{\circ}\text{C}$ ，此时混合
物变得透明且均匀。将该溶液涂在几个显微镜载片上并在室温于空气
中干燥过夜。使用 2 和 4 LP/mm 面积的 Pb 面罩用来自 Mo 靶的 X 射线
束辐照载片 8 分钟，并用丙酮显影。显影后在载片上形成不溶的线图
案，对应于 Pb 面罩的图象。出自 4 LP/mm 面罩的显微照片示于图 4，
30 其中线宽为约 140 微米。

说明书附图

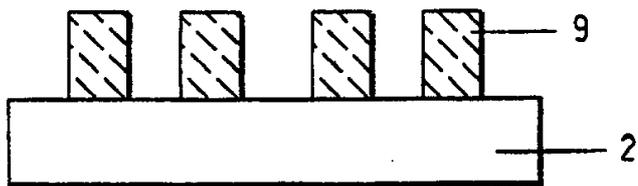
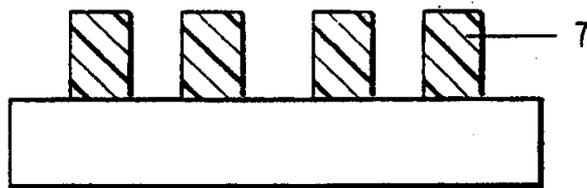
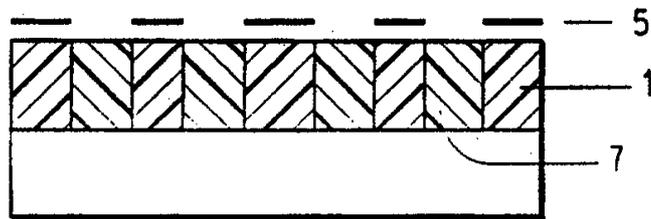
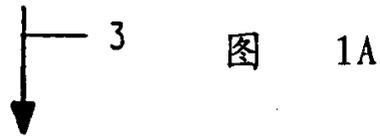
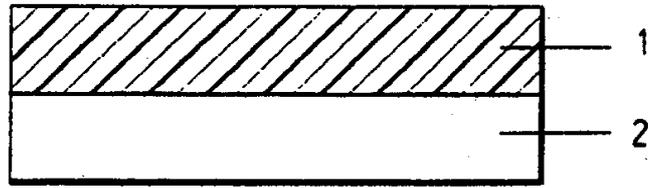


图 1D

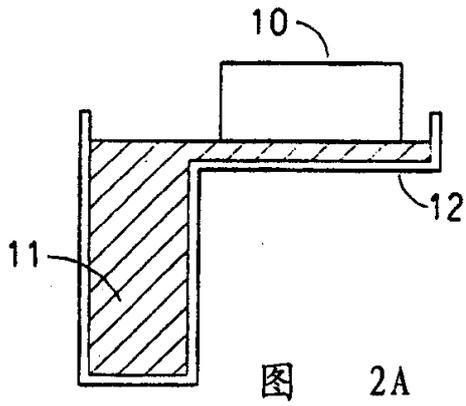


图 2A

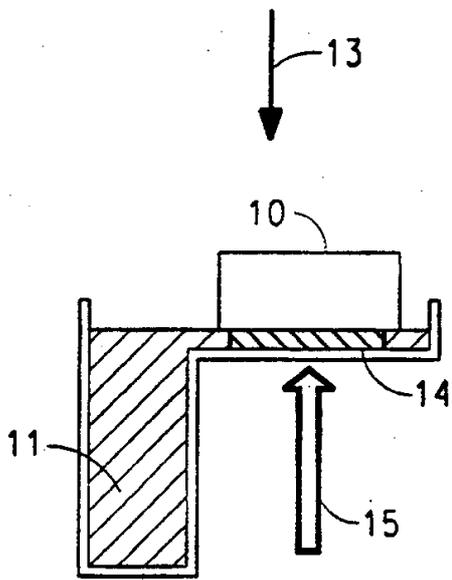


图 2B

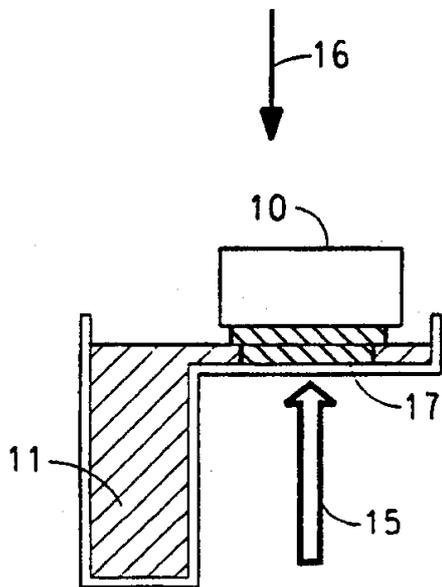


图 2C

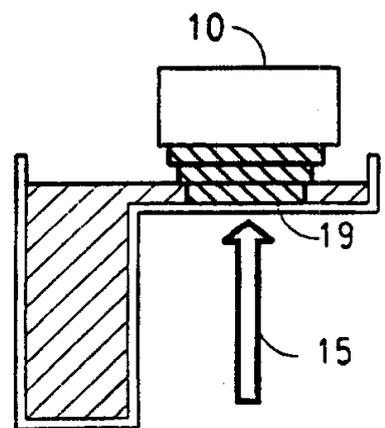
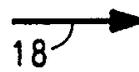


图 2D

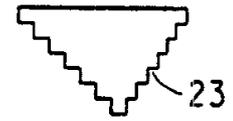
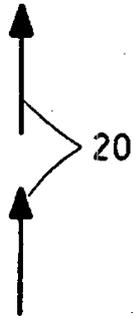


图 2F



图 2E



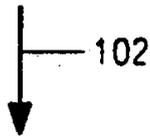
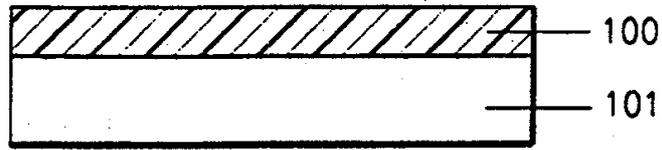


图 3A

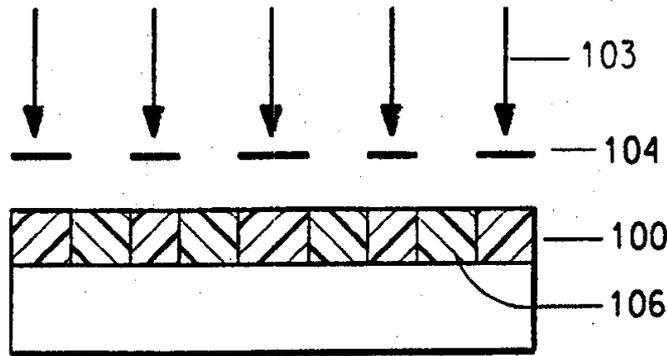


图 3B

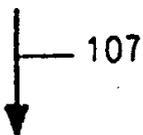
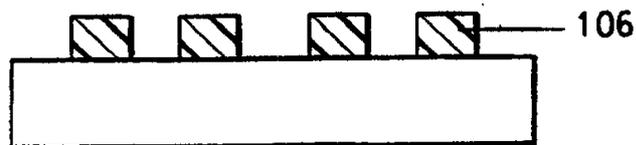
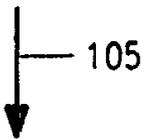


图 3C

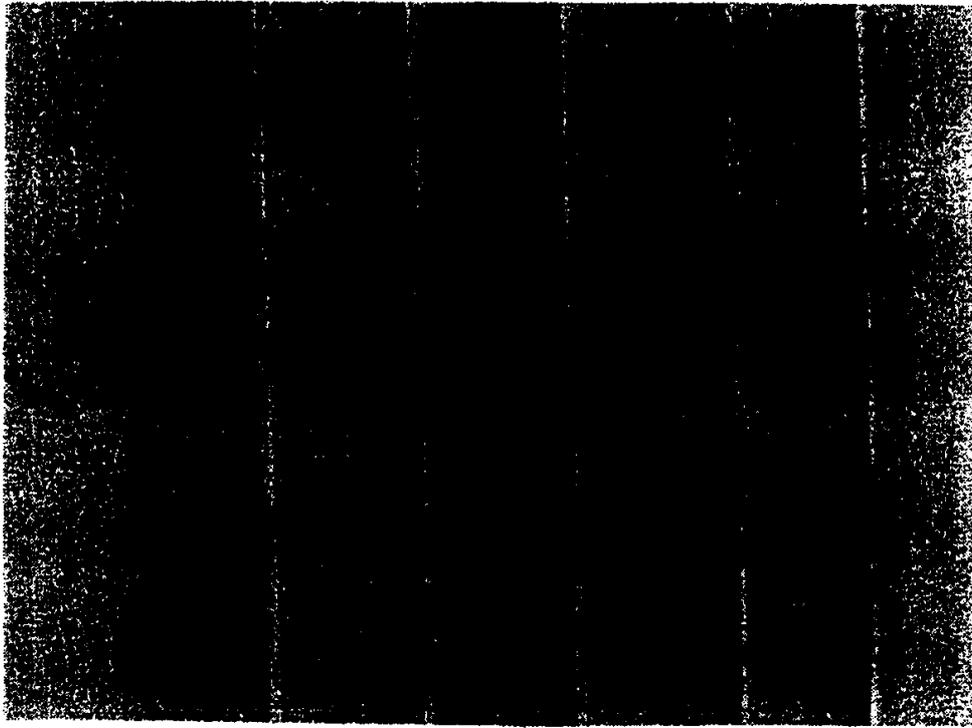


图 4