

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. September 2004 (30.09.2004)

PCT

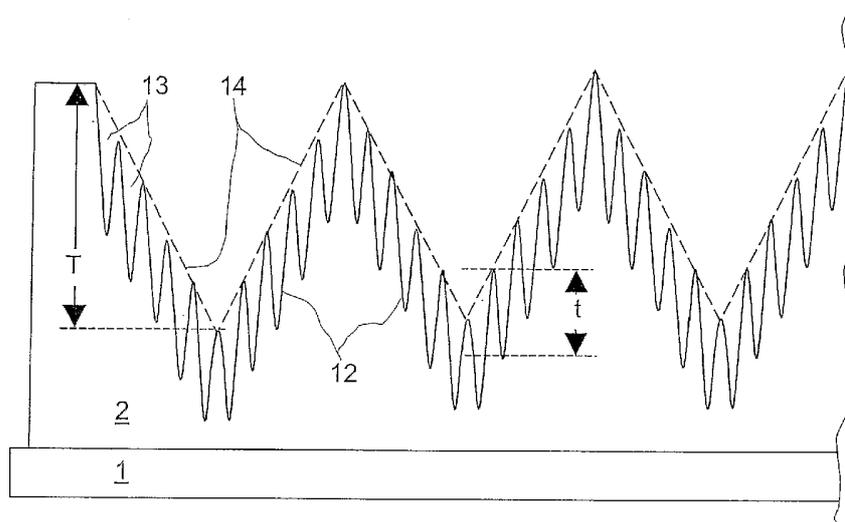
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/083911 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: G02B 5/18, B42D 15/10, G06K 19/16
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002822
- (22) Internationales Anmeldedatum:
18. März 2004 (18.03.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 12 564.7 21. März 2003 (21.03.2003) DE
103 18 105.9 22. April 2003 (22.04.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): OVD KINEGRAM AG [CH/CH]; Zählerweg 12, CH-6301 Zug (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHILLING, Andreas [DE/CH]; Flurstrasse 20, CH-6332 Hagendorn (CH). TOMPKIN, Wayne, Robert [US/CH]; Oesterliwaldweg 2, CH-5400 Baden (CH).
- (74) Anwalt: ZINSINGER, Norbert; Louis Pöhlau Lohrenz, Postfach 30 55, 90014 Nürnberg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MICROSTRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING MICROSTRUCTURES

(54) Bezeichnung: MIKROSTRUKTUR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MIKROSTRUKTUREN



(57) Abstract: The invention relates to light-diffracting microstructures that are produced by superimposing at least two relief structures of which the first relief structure is mechanically produced, and at least one second relief structure is a photomechanically generated diffraction structure. The invention also relates to a method for producing light-diffracting microstructures, which are additive superimpositions comprised of a relief structure and of at least one diffraction structure. This method is characterized by the following steps: a) production of a layer (2) made of a photoresist on a substrate (1) whose free surface comprises the relief structure; b) producing an interference pattern with coherent light via the relief structure (5); c) aligning the relief structure with the interference pattern; d) exposing the relief structure by means of the interference pattern; e) developing the photoresist during which the exposure causes the removal of altered material of the photoresist, and recesses, e.g. grooves, of the diffraction structure form on the relief structure, and; f) drying the photoresist.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/083911 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Es werden lichtbeugende Mikrostrukturen durch Überlagerung wenigstens zweier Reliefstrukturen hergestellt, wobei die erste Reliefstruktur mechanisch erzeugt ist, während wenigstens eine zweite Reliefstruktur eine photomechanisch generierte Beugungsstruktur ist. Ein Verfahren zum Herstellen von lichtbeugenden Mikrostrukturen, die additive Überlagerungen aus einer Reliefstruktur und wenigstens einer Beugungsstruktur sind, zeichnet sich durch die folgenden Schritte aus: a) Herstellung einer Schicht (2) aus Photoresist auf einem Substrat (1), deren freie Oberfläche die Reliefstruktur aufweist, b) Erzeugen eines Interferenzmusters mit kohärentem Licht über der Reliefstruktur (5), c) Ausrichten der Reliefstruktur auf das Interferenzmuster, d) Belichten der Reliefstruktur mittels des Interferenzmusters e) Entwickeln des Photoresist, wobei durch die Belichtung verändertes Material des Photoresist entfernt wird und Vertiefungen, z.B. Furchen, der Beugungsstruktur auf der Reliefstruktur entstehen und f) Trocknen des Photoresist.

Mikrostruktur und Verfahren zur Herstellung von Mikrostrukturen

5

Die Erfindung bezieht sich auf Mikrostrukturen und ein Verfahren zur Herstellung von Mikrostrukturen, welche durch Überlagerung einer Reliefstruktur mit mindestens einer zweiten Reliefstruktur gebildet sind.

Lichtbeugende Mikrostrukturen weisen eine Vielzahl von meist als parallele Furchen ausgestalteten Vertiefungen auf, die z.B. ein optisches Gitter mit einer mikroskopisch feinen Reliefstruktur bilden. Auf die Mikrostrukturen einfallendes Licht wird in einer durch die Mikrostruktur vorbestimmten Weise gebeugt oder gestreut. Mosaike aus den Mikrostrukturen werden beispielsweise in Kunststoff oder Metall abgeformt und dienen als Echtheitsmerkmale für wertvolle Gegenstände. Diese Echtheitsmerkmale weisen ein auffälliges optisches Verhalten auf und sind schwer nachzuahmen.

20

Für die Herstellung von derartigen Mikrostrukturen sind einige Verfahren bekannt. So erzeugen mechanische Vorrichtungen die Mikrostrukturen durch Ritzen von vielen parallelen Furchen in eine Substratoberfläche. Die Form des Ritzwerkzeugs bestimmt das Profil der Reliefstruktur. Das Ritzen der Reliefstruktur wird mit zunehmender Linienzahl pro mm immer schwieriger und demzufolge teurer. Kostengünstiger sind holographische Verfahren, bei denen zwei kohärente Lichtstrahlen aus einer Laserlichtquelle auf einer lichtempfindlichen Schicht aus Photoresist zur Interferenz gebracht werden. Das Interferenzbild mit seinen hellen und dunklen Streifen belichten den

Photoresist entsprechend der lokalen Lichtintensität. Nach dem Entwickeln weist die Oberfläche des Photoresist eine Reliefstruktur mit einem symmetrischen Profil auf. In einem weiteren Verfahren zeichnet ein Elektronenstrahl die Reliefstruktur Furche um Furche in die Photoresistschicht, wobei die Furchen auch gekrümmte Linien bilden können. Die nach diesen Verfahren hergestellten Mikrostrukturmasterformen lassen sich auf galvanischem Weg vervielfältigen und mit den Kopien metallische Prägestempel erzeugen, mit denen sich die Mikrostrukturen in Metall oder Kunststoff abformen lassen. Bei diesen Verfahren ist aber der apparative Aufwand für die Herstellung von Mikrostrukturen ausserordentlich hoch.

Es ist auch aus der EP-A 0 105 099 bekannt, neue Mikrostrukturen in Form eines Mosaiks zu synthetisieren, wobei in jedem Flächenelement des Mosaiks eine aus einem Satz von verschiedenen Reliefstrukturen, vorbestimmt im Azimut ausgerichtet, mechanisch abgeformt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine mit hoher Genauigkeit relativ einfach herstellbare, komplizierte und infolgedessen schwer imitierbare Mikrostruktur, z.B. für einen Replizier-Master, und ein kostengünstiges Verfahren zum Herstellen einer Mikrostruktur vorzuschlagen, deren Reliefstruktur durch eine Überlagerung mindestens zweier Reliefstrukturen erzeugt ist.

Die genannte Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die in den Ansprüchen 1 und 9 angegebenen Merkmale gelöst und basiert auf der Idee, einen Präge- oder sonstigen mechanischen Abformprozess mit einer Photostrukturierung zu kombinieren, um kostengünstige, trotzdem aber komplizierte Mikrostrukturen zu erzeugen. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den weiteren Ansprüchen.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben.

Es zeigen:

- 5 Figur 1 ein Substrat mit einer Schicht aus Photoresist,
- Figur 2 die geprägte Oberfläche der Schicht aus Photoresist,
- Figur 3 eine Mattstruktur,
- Figur 4 das Belichten des Photoresist,
- Figur 5 ein Profil eines Mikroreliefs und
- 10 Figur 6 einen Prägestempel mit einer Reliefmatrize.

In der Figur 1 ist ein erster Schritt zur Herstellung von optisch diffraktiven Strukturen im Querschnitt gezeigt. Auf einem flachen Substrat 1 aus Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff ist eine Schicht 2 aus Photoresist aufgebracht.

15 Die Dicke d der Schicht 2 liegt im Bereich von $0,1 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ und richtet sich nach der Tiefe der zu erzeugenden diffraktiven Strukturen.

Lichtempfindliche Photoresistmaterialien sind bekannt, beispielsweise von Shipley das Produkt Microposit S1813. Das Photoresistmaterial wird auf das Substrat 1 in flüssiger Form aufgebracht und unter Wärmeeinwirkung verfestigt.

20 In die ebene freie Oberfläche der Schicht 2 wird in einer bevorzugten Variante eine auf einem Prägestempel 3 montierte Reliefmatrize 4 abgesenkt und in die freie Oberfläche der Schicht 2 so eingedrückt, dass die Reliefmatrize 4 in die freie Oberfläche der Schicht 2 abgeformt wird.

25 Gemäss der Figur 2 weist nach dem Abheben des Prägestempels 3 (Fig. 1) die Schicht 2 im Bereich des Prägestempels eine Reliefstruktur 5 auf, die ein Negativ der Reliefmatrize 4 (Fig. 1) ist. Während des Prägens darf sich das Substrat 1 nicht verformen bzw. durchbiegen, damit die Reliefmatrize 4 die Reliefstruktur 5 möglichst formgetreu auf die Schicht 2 überträgt.

Ohne die Bedeutung des Begriffs „Reliefstruktur“ 5 einzuschränken, ist in der Zeichnung der Figur 1 das Profil der abzuformenden Reliefmatrize 4 beispielhaft mit einem symmetrischen Sägezahnprofil eines periodischen
5 Gitters dargestellt. Für die Reliefstruktur 5 eignen sich insbesondere auch eines der anderen bekannten Profile, wie z.B. asymmetrische Sägezahnprofile, rechteckförmige Profile, sinusförmige und sinusähnliche Profile, eine regelmässige Anordnung von Pyramiden usw., die ein periodisches lineares Gitter bzw. Kreuzgitter bilden. Die Spatialfrequenz der Reliefstruktur 5 kann aus
10 dem weiten Bereich von 1 Linie/mm bis einigen 1.000 Linien/mm gewählt sein. Die Strukturtiefe T der Reliefstruktur 5 eines periodischen Gitters liegt üblicherweise im Bereich von 0.1 μm bis 100 μm , wobei aus technischen Gründen Reliefstrukturen 5 mit einer grossen Strukturtiefe T (Fig. 1) typischerweise einen niederen Wert der Spatialfrequenz aufweisen.

15

In einer anderen Verfahrensvariante wird in die Oberfläche der Schicht 2 eine isotrope oder anisotrope Mattstruktur abgeformt, die die Reliefstruktur 5 bildet. Die Mattstrukturen enthalten mikroskopisch feine Reliefstrukturelemente, die das Streuvermögen bestimmen und die nur mit statistischen Kenngrössen
20 beschrieben werden können, wie z.B. Mittenrauhwert R_a , Korrelationslänge l_c usw., wobei die Werte für den Mittenrauhwert R_a im Bereich 20 nm bis 2.500 nm liegen mit Vorzugswerten von 50 nm bis 500 nm. Die Korrelationslänge l_c weist wenigstens in einer Richtung Werte im Bereich von 200 nm bis 50.000 nm, vorzugsweise zwischen 1.000 nm bis 10.000 nm, auf.
25 Die mikroskopisch feinen Reliefstrukturelemente der isotropen Mattstruktur weisen keine azimutale Vorzugsrichtung auf, weshalb das gestreute Licht mit einer Intensität, die grösser als ein z.B. durch die visuelle Erkennbarkeit vorbestimmter Grenzwert ist, in einem durch das Streuvermögen der Mattstruktur vorbestimmten Raumwinkel in allen azimutalen Richtungen
30 gleichmässig verteilt ist. Stark streuende Mattstrukturen verteilen das gestreute Licht in einen grösseren Raumwinkel als eine schwach streuende Mattstruktur.

Weisen hingegen die mikroskopisch feinen Reliefstrukturelemente im Azimut eine bevorzugte Richtung auf, streut die Mattstruktur einfallendes Licht anisotrop. Der durch das Streuvermögen der Mattstruktur vorbestimmte Raumwinkel besitzt als Querschnitt eine Ellipsenform, deren grosse
5 Hauptachse senkrecht zur bevorzugten Richtung der Reliefstrukturelemente weist. Im Gegensatz zu den diffraktiven Strukturen streuen die Mattstrukturen das einfallende Licht praktisch unabhängig von dessen Wellenlänge, d.h. die Farbe des gestreuten Lichts entspricht im wesentlichen derjenigen des auf die Mattstrukturen einfallenden Lichts.

10

Die Figur 3 zeigt einen beispielhaften Querschnitt durch eine der Mattstrukturen, die als Reliefstruktur 5 in die Schicht 2 abgeformt ist. Anstelle der Strukturtiefe T (Fig. 1) der Gitter weist das Profil der Mattstruktur den Mittenrauhwert R_a auf. Die feinen Reliefstrukturelemente der Mattstruktur
15 weisen grösste Höhenunterschiede H bis zu etwa dem 10-fachen des Mittenrauhwerts R_a auf. Die grössten Höhenunterschiede H der Mattstruktur entsprechen somit der Strukturtiefe T für die periodischen Gitter. Die Werte der Höhenunterschiede H der Mattstrukturen liegen im oben genannten Bereich der Strukturtiefe T . Die nachstehend gemachten Angaben für den Bereich der
20 Strukturtiefe T gelten somit sowohl für Reliefstrukturen 5 mit periodischen Gittern als auch für Reliefstrukturen 5 mit Mattstrukturen.

Anhand der Figur 4 wird ein holographisches Verfahren beschrieben, das mittels Photostrukturierung der Reliefstruktur 5 additiv ein in der Zeichnung der
25 Figur 4 nicht gezeigtes Beugungsgitter überlagert. Ein kohärenter Lichtstrahl 6 mit einer Wellenlänge von beispielsweise 400 nm wird in einer Laserlichtquelle 7 erzeugt. Der Lichtstrahl 6 trifft auf einen Strahlteiler 8. Der Strahlteiler 8 lenkt einen Teil des Lichtstrahls 6 als Teilstrahl 9 in Richtung der Reliefstruktur 5. Das übrige, den Strahlteiler 8 unabgelenkt durchdringende Licht bildet einen
30 Referenzstrahl 10. Ein Umlenkspiegel 11 richtet den Referenzstrahl 10 ebenfalls auf die Reliefstruktur 5. Der Teilstrahl 9 und der Referenzstrahl 10

sind so aufgefächert, dass jeder der Strahlen 9, 10 einzeln die ganze Reliefstruktur 5 mit parallelen Lichtstrahlen beleuchten würde. Die Richtung des Teilstrahls 9 unterscheidet sich von der Richtung des Referenzstrahls 10, so dass sich der Teilstrahl 9 und der Referenzstrahl 10 im Bereich der

5 strukturierten Oberfläche unter einem vorbestimmten Schnittwinkel schneiden. Wegen der Kohärenz der Lichtwellen und der Weglängendifferenz der beiden Strahlen 9, 10 interferieren der Teilstrahl 9 und der Referenzstrahl 10 derart miteinander, dass sich auf der Reliefstruktur 5 ein Interferenzmuster ausbildet. Das Interferenzmuster umfasst parallele Streifen von grosser Lichtintensität die

10 durch Streifen von geringer Lichtintensität getrennt sind, wobei die Streifen des Interferenzmusters die Spur einer vom Teilstrahl 9 und vom Referenzstrahl 10 aufgespannten Ebene auf der Reliefstruktur 5 senkrecht schneiden. Die Anzahl Streifen pro Millimeter ist bestimmt durch die Wellenlänge des die Strahlen 6, 9, 10 bildenden Lichts und durch den Schnittwinkel, unter dem sich der Teilstrahl

15 9 und der Referenzstrahl 10 schneiden.

Durch Drehen des Substrats 1 um eine Normale 15 auf die Ebene des Substrats 1 wird das Substrat 1 und damit die Reliefstruktur 5 vor der Belichtung auf das Interferenzmuster im Azimut ausgerichtet und ein

20 vorbestimmter Azimutwert eingestellt.

Das Material des oben genannten Photoresist wird durch die Belichtung mit dem Interferenzmuster nur in den Streifen mit der grossen Lichtintensität derart verändert, dass sich nach der Exposition das Material des Photoresist unter der

25 Einwirkung des , z.B. Shipley Mikroposit 351, Entwicklers auflöst. In der Oberfläche des Photoresist entstehen dabei Vertiefungen in Form von parallelen Furchen eines Beugungsgitters, dessen Gitterperiode gleich dem Abstand der Streifen im Interferenzmuster ist. Die Gitterperiode ist einstellbar, indem der Schnittwinkel, unter dem sich der Teilstrahl 9 und der Referenzstrahl

30 10 schneiden, verändert wird. Die Wellenlänge des Lichtstrahls 6 ist durch die

Laserlichtquelle vorbestimmt und muss sich für die Belichtung des Photoresist der Schicht 2 eignen.

Das Profil der Furchen und deren geometrische Profiltiefe t werden durch die Belichtungszeit, die Entwicklungszeit und die Lichtintensität bestimmt. Die Tiefe der Furchen erreicht einen vorbestimmten Wert von normalerweise 250 nm. Das Profil ist symmetrisch und reicht vom einfachen Sinusprofil bis zum Rechteckprofil. Die Lage der Furchen ist durch die Streifen des Interferenzmusters bestimmt. Daher unterscheiden sich die Gitterlinien der Reliefstruktur 5 und die Furchen der Beugungsstruktur im Azimut um den eingestellten vorbestimmten Azimutwert.

In der Figur 5 ist die Oberfläche der Schicht 2 nach der Photostrukturierung der Reliefstruktur 5 (Fig. 4) dargestellt. Eine Mikrostruktur 12 hat sich in der Oberfläche der Schicht 2 ausgebildet, welche durch die additive Überlagerung der Reliefstruktur 5 mit der holographisch erzeugten Beugungsstruktur entstanden ist, wobei in dem Beispiel die Gitterlinien der Reliefstruktur 5 und die Furchen 13 der Beugungsstruktur eine gleiche azimutale Ausrichtung aufweisen. In der Zeichnung der Figur 5 ist die ursprüngliche Reliefstruktur 5 mittels einer gestrichelten Linie 14 angedeutet. Der ursprünglich zwischen der gestrichelten Linie 14 und der Mikrostruktur 12 vorhanden gewesene Photoresist ist beim Entwickeln entfernt worden.

Nach dem Trocknen des Photoresist wird die Mikrostruktur 12 in bekannter Weise galvanisch in Nickel abgeformt und so einen Master der Mikrostruktur 12 erzeugt. Der reflektierende Master wird einer Prüfung unterzogen, ob die optischen Eigenschaften des Masters den erwarteten entsprechen. Von diesem Master werden dann Kopien angefertigt, mit denen in Kunststoff oder Metall Ausschnitte aus dem Master mit anderen Beugungsstrukturen, spiegelnden Flächen etc. zu einem mosaikartigen Muster für ein optisches Sicherheitselement kombiniert werden.

Dieses Herstellverfahren hat den Vorteil, dass weitgehend (und besser als bei anderen Verfahren) sichergestellt ist, dass für die Mikrostruktur 12 eine echte Addition der zu kombinierenden Strukturen, der Reliefstruktur 5 und der Beugungsstruktur, erreicht wird, wobei die Geometrien der Reliefstruktur 5 und der Beugungsstruktur weitgehend erhalten bleiben.

Hierbei können auch Strukturen kombiniert werden, welche sich hinsichtlich ihrer Dimension stark unterscheiden. Beispielsweise kann die Reliefstruktur 5 eine Strukturtiefe T von mehr als $2\ \mu\text{m}$ aufweisen und eine der Mattstrukturen oder eines der Gitter oder gar Mikroprismen eines Retroreflektors sein. Die Reliefstruktur 5 wird mit der Beugungsstruktur mit einem kleinen Wert der Gitterperiode überlagert.

Bei einem ersten Verfahren zur Erzeugung der Mikrostruktur 12 wird eines der oben beschriebenen periodischen Gitter als Reliefstruktur 5 in die Schicht 2 abgeformt, das mit der Beugungsstruktur photostrukturiert wird. Die Spatialfrequenz der Beugungsstruktur ist in einer speziellen Ausführung wenigstens fünfmal höher ist als die Spatialfrequenz der Reliefstruktur 5.

Bei einem zweiten Verfahren zur Erzeugung der Mikrostruktur 12 wird eine der oben beschriebenen Mattstrukturen in die Schicht 2 abgeformt, die mit der Beugungsstruktur photostrukturiert wird. Die Gitterperiode der Beugungsstruktur beträgt höchstens $500\ \text{nm}$, damit Licht nur in die nullte Beugungsordnung reflektiert wird. Der Vorteil dieser Mikrostruktur 12 ist, dass sie das Streuvermögen der Mattstruktur mit den Eigenschaften des Beugungsgitters, wie z.B. wellenlängen-selektives Reflexionsvermögen, Polarisationsvermögen usw. vereint.

Die Verfahren zur Erzeugung der Mikrostruktur 12 können auf eine erste Art erweitert werden, indem nach der erfolgten, vorherigen Photostrukturierung der

Schnittwinkel verändert wird, unter dem sich der Teilstrahl 9 (Fig. 4) und der Referenzstrahl 10 (Fig. 4) schneiden, und eine weitere Photostrukturierung mit einem Interferenzmuster erfolgt, dessen Streifenmuster in der Anzahl der Streifen pro Millimeter gegenüber der vorherigen Photostrukturierung verändert ist. Diese Erweiterung des Verfahrens mit einer anderen Einstellung der Spatialfrequenz des Streifenmusters wird einmal durchgeführt oder mehrmals mit verschiedenen Werten der Spatialfrequenz wiederholt, bis die vorbestimmte Mikrostruktur 12 erreicht ist.

Die Verfahren zur Erzeugung der Mikrostruktur 12 lassen sich auf eine zweite Art erweitern, indem nach der erfolgten, vorherigen Photostrukturierung eine weitere Photostrukturierung mit einer anderen azimuthalen Ausrichtung des Substrats 1 auf das vom Teilstrahl 9 (Fig. 4) und vom Referenzstrahl 10 (Fig. 4) gebildete Interferenzmuster erfolgt. Diese Erweiterung der oben beschriebenen Photostrukturierung mit einer anderen Einstellung der azimuthalen Ausrichtung wird einmal durchgeführt oder mehrmals mit anderen azimuthalen Ausrichtungen wiederholt, bis die vorbestimmte Mikrostruktur 12 erreicht ist.

Die Verfahren zur Erzeugung der Mikrostruktur 12 können auf eine dritte Art variiert werden, indem nach der erfolgten, vorherigen Photostrukturierung sowohl die Spatialfrequenz des Streifenmusters als auch die azimuthale Ausrichtung verändert werden und anschliessend eine weitere Photostrukturierung erfolgt. Diese Erweiterung der oben beschriebenen Photostrukturierung mit einer anderen Einstellung der Spatialfrequenz des Streifenmusters und der azimuthalen Ausrichtung wird einmal durchgeführt oder mehrmals mit anderen Einstellwerten wiederholt, bis die vorbestimmte Mikrostruktur 12 erreicht ist.

In dem als bevorzugt beschriebenen Verfahren wird im Schritt a) ein Prägeverfahren zum Abformen der Reliefstruktur 5 verwendet.

Es kann aber auch das Verfahren im Schritt a) dahingehend abgeändert werden, dass die Reliefstruktur 5 bereits beim Giessen der Schicht 2 abgeformt wird. Der flüssige Photoresist wird dabei in eine Gussform bestehend aus dem Substrat 1 und der dem Substrat 1 gegenüberliegenden Reliefmatrize 4 (Fig. 1) gegossen. Nach dem Verfestigen des Photoresist unter Wärmeeinwirkung wird die Reliefmatrize 4 entfernt. Die freie Oberfläche der Schicht 2 weist die Reliefstruktur 5 als das Negativ der Reliefmatrize 4 auf.

In einer weiteren Variante des Verfahrens kann im Schritt a) anstelle des Prägens oder Giessens die Reliefstruktur 5 direkt mit einem Stichel mechanisch in die Schicht 2 eingeschnitten werden.

Eine Variante des Verfahrens nach Figur 6 verwendet als Reliefmatrize 4 eine Struktur, die wenigstens eine Paraboloid - Fläche 16 und/oder eine Kegelspitze 17 enthält. Die Paraboloid - Flächen 16 und/oder die Kegelspitzen 17 werden auch mit dem oben beschriebenen periodischen Gitter kombiniert. Die Reliefmatrize 4 wird in die Schicht 2 auf dem Substrat 1 abgeformt. Anschliessend erfolgt die Photostrukturierung.

Eine weitere Variante des Verfahrens zur Erzeugung der Mikrostruktur 12 verwendet anstelle des Gitters oder der Mattstruktur als Reliefmatrize 4 eine bereits vorhandene Kombinationsstruktur mit überlagerten Strukturen, die in den oben beschriebenen Verfahrensschritten zunächst zum Erzeugen der Reliefstruktur 5 in die Oberfläche der Schicht 2 aus Photoresist abgeformt und anschliessend weiter photostrukturiert wird.

Es ist bekannt, dass neben dem oben beschriebenen, positiv arbeitenden Photoresist auch ein negativ arbeitender Photoresist (Futurrex NR7 – 1000PY) angeboten wird, der sich für dieses Verfahren gut eignet.

Patentansprüche -:

- 5 1. Mikrostruktur, welche durch Überlagerung einer ersten mit wenigstens
einer zweiten Reliefstruktur gebildet ist, wobei die erste Reliefstruktur (5)
eine mechanisch in einer Schicht (2) erzeugte Struktur und die wenigstens
eine zweite Reliefstruktur eine photochemisch auf der Oberfläche der
ersten Reliefstruktur (5) erzeugte, Vertiefungen, z.B. Furchen, (13)
10 aufweisende Beugungsstruktur (12) ist.
2. Mikrostruktur nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Beugungsstruktur (12) ein Beugungsgitter ist.
15
3. Mikrostruktur nach Anspruch 1 und 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Vertiefungen (13) der Beugungsstruktur (12) eine Tiefe (t) von
höchstens 500 nm, vorzugsweise von höchstens 250 nm aufweisen.
20
4. Mikrostruktur nach Anspruch 2 oder 3
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Gitterperiode des Beugungsgitters (12) höchstens 400 nm
beträgt.
25
5. Mikrostruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die erste Reliefstruktur (5) eine periodische Gitterstruktur ist.

6. Mikrostruktur nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Beugungsgitter (12) eine Spatialfrequenz aufweist, die
wenigstens dem Fünffachen der Spatialfrequenz der periodischen
5 Gitterstruktur der ersten Reliefstruktur (5) entspricht.
7. Mikrostruktur nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Beugungsgitter (12) und die Gitterstruktur der ersten
10 Reliefstruktur (5) unter einem vorbestimmten Azimutwinkel gegeneinander
verdreht sind.
8. Mikrostruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass die erste Reliefstruktur (5) eine Mattstruktur ist.
9. Verfahren zum Herstellen von lichtbeugenden Mikrostrukturen (13) in
einer Schicht (2) aus Photoresist auf einem Substrat (1), welche durch
Überlagerungen einer ersten Reliefstruktur (5) mit wenigstens einer
20 zweiten, als Beugungsstruktur (12) dienenden Reliefstruktur entstehen,
gekennzeichnet durch die Schritte
- a) Herstellen einer Schicht (2) aus Photoresist auf einem ebenen
Substrat (1), welche in der freien Oberfläche der Schicht (2) die erste
Reliefstruktur (5) aufweist,
- 25 b) Erzeugen eines Interferenzmusters, wobei kohärentes Licht in
einen Teilstrahl (9) und in einen Referenzstrahl (10) aufgespaltet und
wobei der Teilstrahl (9) und der Referenzstrahl (10) einen vorbestimmten
Schnittwinkel einschliessend auf der Reliefstruktur (5) zur Interferenz
gebracht werden,
- 30 c) Ausrichten der ersten Reliefstruktur (5) auf das Interferenzmuster,
das Streifen von grosser Lichtintensität getrennt durch Streifen von

geringer Lichtintensität umfasst und das die erste Reliefstruktur (5) beleuchtet,

d) Belichten der Photoresist-Schicht (2) mit der ersten Reliefstruktur (5) mittels des Interferenzmusters während einer vorbestimmten Zeit, wobei in den Streifen von grosser Lichtintensität das Material des Photoresist verändert wird,

e) Entwickeln des Photoresist während einer vorbestimmten Zeit, wobei das durch die Belichtung veränderte Material des Photoresist teilweise entfernt wird und Vertiefungen, z.B. Furchen, (13) der

Beugungsstruktur entstehen,

f) Trocknen des Photoresist.

10. Verfahren nach Anspruch 9,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass im Schritt e) die Zeit zum Entwickeln des Photoresist so bemessen wird, dass die Furchen (13) der Beugungsstruktur eine Tiefe von höchstens 500 nm, vorzugsweise von höchstens 250 nm erreichen.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass im Schritt a) eine auf einem Prägestempel (3) angebrachte Reliefmatrize (4) in die Oberfläche der Schicht (2) aus Photoresist abgesenkt wird und die erste Reliefstruktur (5) als ein Negativ der Reliefmatrize (4) abgeformt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass im Schritt a) die Schicht (2) durch Giessen hergestellt wird, wobei der flüssige Photoresist zwischen das Substrat (1) und eine Reliefmatrize (4) gegossen wird, und dass nach dem Verfestigen des Photoresist unter Wärmeeinwirkung und dem Ausformen die freie Oberfläche der Schicht (2)

die erste Reliefstruktur (5) als ein Negativ des Reliefmatrize (4) aufweist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12,
dadurch gekennzeichnet ,
5 dass im Schritt a) als erste Reliefstruktur (5) ein periodisches Gitter in die Schicht (2) abgeformt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet ,
10 dass im Schritt b) der Schnittwinkel zwischen dem Teilstrahl (9) und dem Referenzstrahl (10) so eingestellt wird, dass ein Beugungsgitter mit einer Spatialfrequenz erzeugt wird, die wenigstens dem Fünffachen der Spatialfrequenz der Reliefstruktur (5) entspricht.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,
dadurch gekennzeichnet ,
dass im Schritt c) die erste Reliefstruktur (5) durch Drehen des Substrats
(1) um eine Normale (15) zur Ebene des Substrats (1) im Azimut auf einen
auf das Interferenzmuster bezogenen, vorbestimmten Azimutwert
20 ausgerichtet wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12,
dadurch gekennzeichnet ,
dass im Schritt a) als erste Reliefstruktur (5) eine Mattstruktur in die
25 Schicht (2) abgeformt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16,
dadurch gekennzeichnet ,
dass die Schritte b) bis e) zur Photostrukturierung wenigstens einer

weiteren Beugungsstruktur wiederholt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet ,
5 dass für den Schritt b) der Schnittwinkel zwischen dem Teilstrahl (9) und dem Referenzstrahl (10) verändert wird.
19. Verfahren nach Anspruche 17 oder 18,
dadurch gekennzeichnet ,
10 dass der Azimutwert der ersten Reliefstruktur (5) bezogen auf eine erste Beugungsstruktur durch Drehen des Substrats (1) um eine Normale zur Ebene des Substrats (1) verändert wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 19,
15 dadurch gekennzeichnet ,
dass im Schritt b) der Schnittwinkel zwischen dem Teilstrahl (9) und dem Referenzstrahl (10) so eingestellt wird, dass als Beugungsstruktur ein Beugungsgitter mit einer Gitterperiode von höchstens 400 nm erzeugt wird.

Fig. 1

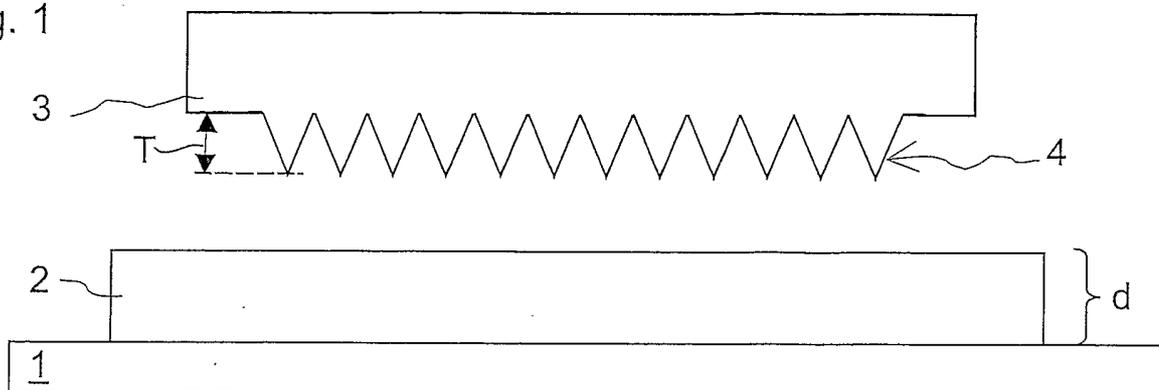


Fig. 2

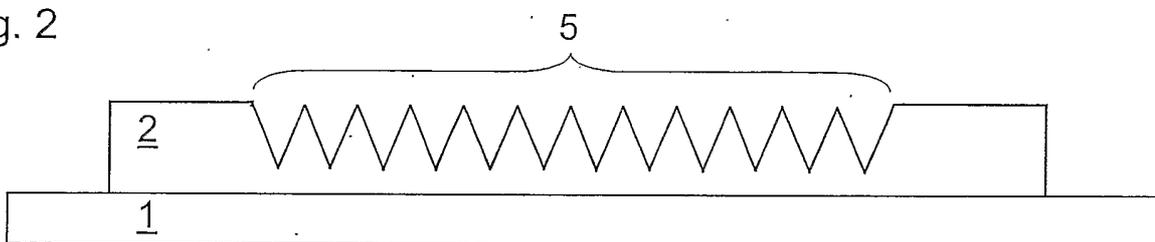


Fig. 3

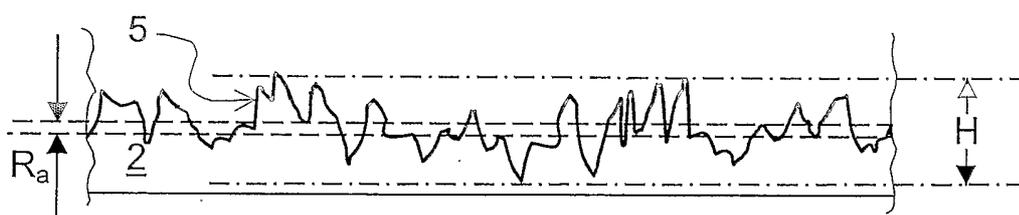


Fig. 4

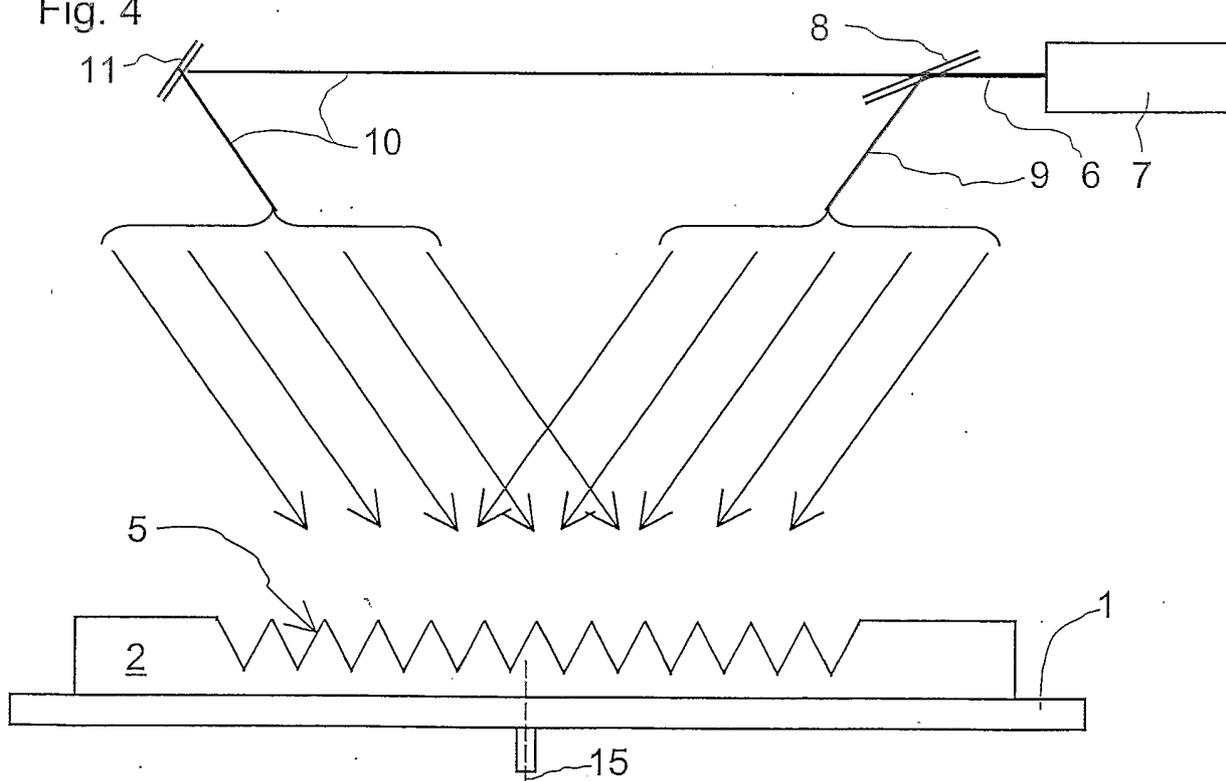


Fig. 5

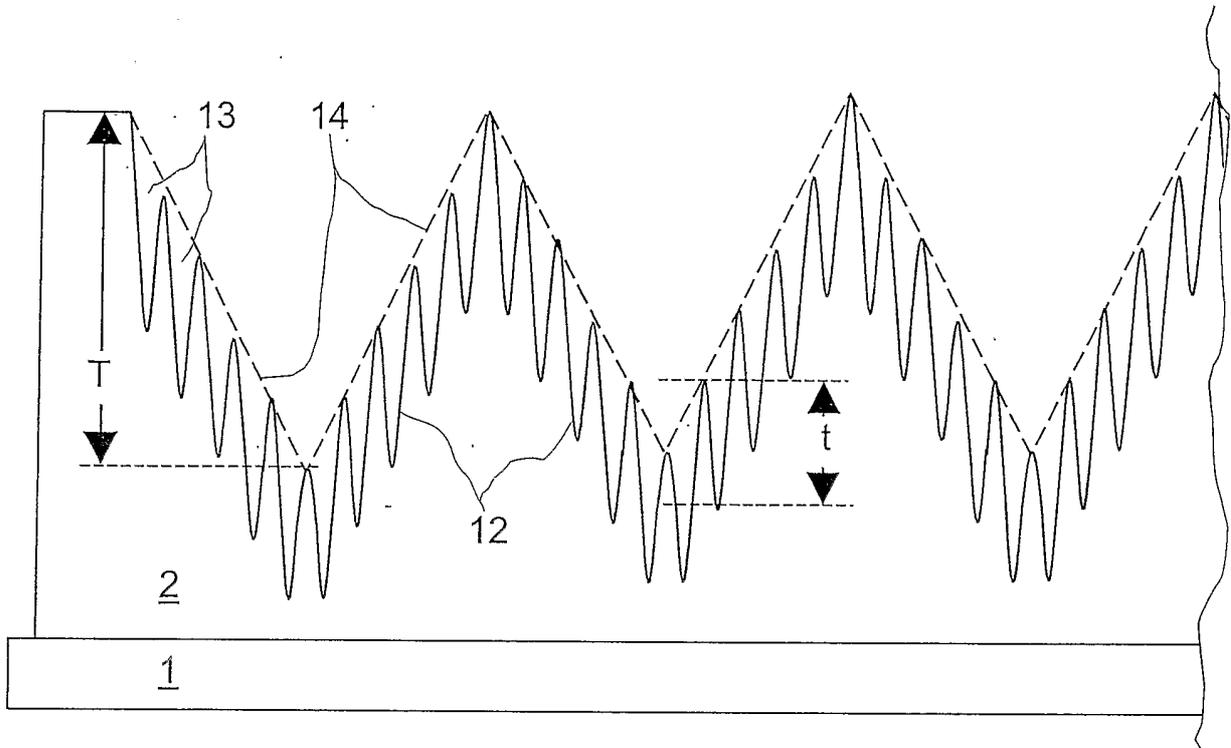
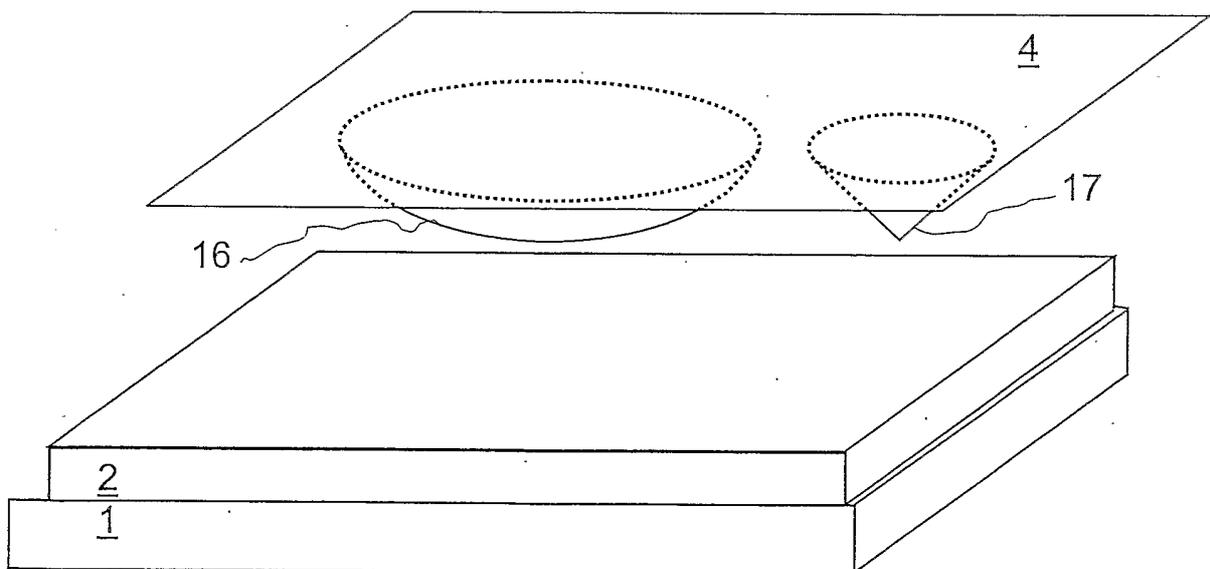


Fig. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G02B5/18 B42D15/10 G06K19/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G02B B42D G06K G07D G03H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|---------------------------|
| X | US 5 138 604 A (UMEDA KAZUO ET AL) 11 August 1992 (1992-08-11) | 1-7,9, 10, 13-15,20 |
| Y | column 5, line 23 -column 6, line 15 column 7, line 1 - line 11 column 9, line 14 - line 38 figures 7-9 | 11,12,16 |
| X | WO 00/61386 A (OVD KINEGRAM AG ;STAUB RENE (CH); TOMPKIN WAYNE ROBERT (CH)) 19 October 2000 (2000-10-19) | 1-4,8 |
| Y | page 15, line 16 - line 30 figures 1,8 | 11,12,16 |
| | -/-- | |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 May 2004

Date of mailing of the international search report

01/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hornung, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002822

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3 January 2001 (2001-01-03) & JP 2000 264000 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 26 September 2000 (2000-09-26) paragraphs '0020!-'0023! abstract ---- | 1 |
| X | US 4 537 504 A (BALTES HEINRICH P ET AL) 27 August 1985 (1985-08-27) column 4, line 46 -column 5, line 5 column 5, line 26 - line 30 column 13, line 68 -column 14, line 24 figures 1,2,32,33 ---- | 1 |
| X | US 6 043 936 A (LARGE TIMOTHY ANDREW) 28 March 2000 (2000-03-28) column 2, line 54 -column 3, line 43 figures 1,4 ---- | 1 |
| X,P | WO 03/084764 A (SCHILLING ANDREAS ;OVD KINEGRAM AG (CH); STAUB RENE (CH); TOMPKIN) 16 October 2003 (2003-10-16) page 7, line 3 -page 8, line 16 page 11, line 25 - line 32 page 12, line 27 -page 14, line 12 ----- | 1-8 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/002822

| Patent document cited in search report | A | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|---|--|
| US 5138604 | A | 11-08-1992 | DE 68928586 D1 DE 68928586 T2 EP 0374256 A1 WO 8909989 A1 JP 2812758 B2 | 02-04-1998 29-10-1998 27-06-1990 19-10-1989 22-10-1998 |
| WO 0061386 | A | 19-10-2000 | DE 19915943 A1 AT 235384 T AU 4293500 A CA 2367237 A1 CN 1345274 T CZ 20013603 A3 DE 50001554 D1 WO 0061386 A1 EP 1171319 A1 JP 2002541001 T TW 419426 B US 6602578 B1 | 12-10-2000 15-04-2003 14-11-2000 19-10-2000 17-04-2002 14-08-2002 30-04-2003 19-10-2000 16-01-2002 03-12-2002 21-01-2001 05-08-2003 |
| JP 2000264000 | A | 26-09-2000 | NONE | |
| US 4537504 | A | 27-08-1985 | AT 9851 T DE 3166630 D1 EP 0057271 A2 JP 1369990 C JP 57139872 A JP 61034192 B | 15-10-1984 15-11-1984 11-08-1982 25-03-1987 30-08-1982 06-08-1986 |
| US 6043936 | A | 28-03-2000 | AU 704669 B2 AU 1038897 A DE 69619691 D1 DE 69619691 T2 EP 0865616 A1 WO 9721121 A1 PL 327130 A1 RU 2162240 C2 | 29-04-1999 27-06-1997 11-04-2002 22-08-2002 23-09-1998 12-06-1997 23-11-1998 20-01-2001 |
| WO 03084764 | A | 16-10-2003 | DE 10216562 C1 WO 03084764 A2 | 11-12-2003 16-10-2003 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002822

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G02B5/18 B42D15/10 G06K19/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G02B B42D G06K G07D G03H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|-----------------------------|
| X | US 5 138 604 A (UMEDA KAZUO ET AL) 11. August 1992 (1992-08-11) | 1-7, 9, 10, 13-15, 20 |
| Y | Spalte 5, Zeile 23 - Spalte 6, Zeile 15 Spalte 7, Zeile 1 - Zeile 11 Spalte 9, Zeile 14 - Zeile 38 Abbildungen 7-9 | 11, 12, 16 |
| X | WO 00/61386 A (OVD KINEGRAM AG ; STAUB RENE (CH); TOMPKIN WAYNE ROBERT (CH)) 19. Oktober 2000 (2000-10-19) | 1-4, 8 |
| Y | Seite 15, Zeile 16 - Zeile 30 Abbildungen 1, 8 | 11, 12, 16 |
| | --- | |
| | -/-- | |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

5. Mai 2004

01/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hornung, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002822

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|--------------------|
| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3. Januar 2001 (2001-01-03) & JP 2000 264000 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 26. September 2000 (2000-09-26) Absätze '0020!-'0023! Zusammenfassung ---- | 1 |
| X | US 4 537 504 A (BALTES HEINRICH P ET AL) 27. August 1985 (1985-08-27) Spalte 4, Zeile 46 -Spalte 5, Zeile 5 Spalte 5, Zeile 26 - Zeile 30 Spalte 13, Zeile 68 -Spalte 14, Zeile 24 Abbildungen 1,2,32,33 ---- | 1 |
| X | US 6 043 936 A (LARGE TIMOTHY ANDREW) 28. März 2000 (2000-03-28) Spalte 2, Zeile 54 -Spalte 3, Zeile 43 Abbildungen 1,4 ---- | 1 |
| X,P | WO 03/084764 A (SCHILLING ANDREAS ;OVD KINEGRAM AG (CH); STAUB RENE (CH); TOMPKIN) 16. Oktober 2003 (2003-10-16) Seite 7, Zeile 3 -Seite 8, Zeile 16 Seite 11, Zeile 25 - Zeile 32 Seite 12, Zeile 27 -Seite 14, Zeile 12 ----- | 1-8 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002822

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5138604 | A | 11-08-1992 | DE 68928586 D1 | 02-04-1998 |
| | | | DE 68928586 T2 | 29-10-1998 |
| | | | EP 0374256 A1 | 27-06-1990 |
| | | | WO 8909989 A1 | 19-10-1989 |
| | | | JP 2812758 B2 | 22-10-1998 |
| WO 0061386 | A | 19-10-2000 | DE 19915943 A1 | 12-10-2000 |
| | | | AT 235384 T | 15-04-2003 |
| | | | AU 4293500 A | 14-11-2000 |
| | | | CA 2367237 A1 | 19-10-2000 |
| | | | CN 1345274 T | 17-04-2002 |
| | | | CZ 20013603 A3 | 14-08-2002 |
| | | | DE 50001554 D1 | 30-04-2003 |
| | | | WO 0061386 A1 | 19-10-2000 |
| | | | EP 1171319 A1 | 16-01-2002 |
| | | | JP 2002541001 T | 03-12-2002 |
| | | | TW 419426 B | 21-01-2001 |
| | | | US 6602578 B1 | 05-08-2003 |
| | | | JP 2000264000 | A |
| US 4537504 | A | 27-08-1985 | AT 9851 T | 15-10-1984 |
| | | | DE 3166630 D1 | 15-11-1984 |
| | | | EP 0057271 A2 | 11-08-1982 |
| | | | JP 1369990 C | 25-03-1987 |
| | | | JP 57139872 A | 30-08-1982 |
| JP 61034192 B | | 06-08-1986 | | |
| US 6043936 | A | 28-03-2000 | AU 704669 B2 | 29-04-1999 |
| | | | AU 1038897 A | 27-06-1997 |
| | | | DE 69619691 D1 | 11-04-2002 |
| | | | DE 69619691 T2 | 22-08-2002 |
| | | | EP 0865616 A1 | 23-09-1998 |
| | | | WO 9721121 A1 | 12-06-1997 |
| | | | PL 327130 A1 | 23-11-1998 |
| RU 2162240 C2 | | 20-01-2001 | | |
| WO 03084764 | A | 16-10-2003 | DE 10216562 C1 | 11-12-2003 |
| | | | WO 03084764 A2 | 16-10-2003 |