



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 02 950 T2 2005.07.07**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 392 675 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 02 950.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/05667**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 732 733.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/098870**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.05.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **12.12.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.03.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **09.02.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07D 333/20**

**C07C 309/66, C07C 309/73, C07C 215/62,
G03F 7/004**

(30) Unionspriorität:

01810533 01.06.2001 EP

(73) Patentinhaber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**MATSUMOTO, Akira, Amagasaki-shi, Hyogo
661-0032, JP; YAMATO, Hitoshi, Takarazuka-shi,
Hyogo 665-0871, JP; ASAKURA, Toshikage,
Minoo-shi, Osaka 562-0001, JP; OHWA, Masaki,
Nada-ku, Kobe-shi, Hyogo 657-0025, JP; MURER,
Peter, CH-4123 Allschwil, CH**

(54) Bezeichnung: **SUBSTITUIERTE OXIM-DERIVATE UND IHRE VERWENDUNG ALS LATENTE SÄUREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

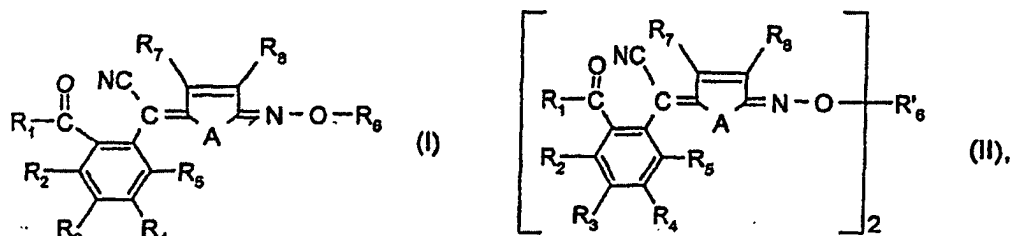
[0001] Die Erfindung betrifft neue Oximderivate, chemisch amplifizierte Photoresistzusammensetzungen, die diese Verbindungen umfassen sowie die Verwendung der Verbindungen als latente Säuren, welche durch Bestrahlung mit aktinischer elektromagnetischer Strahlung und Elektronenstrahlen aktiviert werden können.

[0002] In US-4 540 598 werden Oberflächenbeschichtungs-Zusammensetzungen beschrieben, die photoempfindliche Oximsulfonatverbindungen, z. B. 4-Chlor- α -trifluoracetophenonoximbenzolsulfonat und übliche Säure-härtbare Harze umfassen. In US-4 736 055 wird 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-(4-hydroxyphenylsulfonat) als Komponente zur Herstellung von Polymeren beschrieben, die als Harze in positiven Photoresisten verwendet werden können. In US-5 627 011 und US-6 759 740 wird die Verwendung von α -(4-Toluolsulfonyloxyimino)-4-methoxybenzylcyanid und α -(4-Toluolsulfonyloxyimino)-3-thienylmethylcyanid als latente saure Katalysatoren in chemisch amplifizierten positiven und negativen Photoresisten für Wellenlängen von 340 bis 390 nm, insbesondere solche im Strahlungsbereich der Quecksilber-i-Linie (365 nm) beschrieben. In GB-2 306 958 wird die Verwendung von Oximsulfonaten als latente saure Donoren in positiven und negativen Photoresisten für Wellenlängen zwischen 180 und 600 nm, insbesondere solchen im Wellenlängenbereich jenseits 390 nm beschrieben. In US-5 714 625 werden nicht-aromatische α -(Alkylsulfonyloxyimino)-1-cyclohexenylacetoneitrile und α -(Alkylsulfonyloxyimino)-1-cyclopentenylacetoneitrile offenbart. In EP-241 423 werden Oximsulfonatverbindungen in etwa 25%iger Konzentration als photolatente saure Generatoren in nicht-chemisch amplifizierten positiven Resisten verwendet. In US-6 004 724, WO 00/26219 und J. Photopolym. Sci. Technol. 13, 223 (2000) werden Oximderivate, z. B. (5-Methylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-2-methylphenylacetoneitril als photolatente saure Generatoren für die chemisch amplifizierten Resiste beschrieben. In WO 00/52530 werden Oximderivate, z. B. (5-Methylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-2-methylphenylacetoneitril als Photoinitiator für die radikalische Photopolymerisation beschrieben.

[0003] Im Stand der Technik besteht ein Bedürfnis für reaktive nicht-ionische latente saure Donoren, die thermisch und chemisch stabil sind und die nach Aktivierung durch Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Elektronenstrahlen als Katalysatoren für eine Vielzahl von Säure-katalysierten Reaktionen wie Polykondensationsreaktionen, Säure-katalysierte Depolymerisationsreaktionen, Säure-katalysierte elektrophile Substitutionsreaktionen oder Säure-katalysierte Entfernung von Schutzgruppen verwendet werden können. Ein besonders Bedürfnis besteht für latente saure Katalysatoren mit hoher Stabilität und guter Löslichkeit im Bereich der chemisch amplifizierten Photoresiste.

[0004] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass spezielle Oximderivate, wie nachstehend beschrieben, speziell als Katalysatoren für die vorstehend genannten Säure-katalysierten Reaktionen geeignet sind. Die optischen Absorptionsspektren der speziellen erfindungsgemäßen Verbindungen sind über einen breiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums abstimmbare und besonders für Anwendungen im tiefen UV-Bereich geeignet. Weiterhin sind die chemisch amplifizierten Photoresistzusammensetzungen, die Oximderivate der vorliegenden Erfindung enthalten, selbst bei hohen Härtungstemperaturen während der Verarbeitung thermisch stabil und ergeben hohe Photogeschwindigkeit.

[0005] Demzufolge betrifft die Erfindung die Verbindungen der Formel I oder II



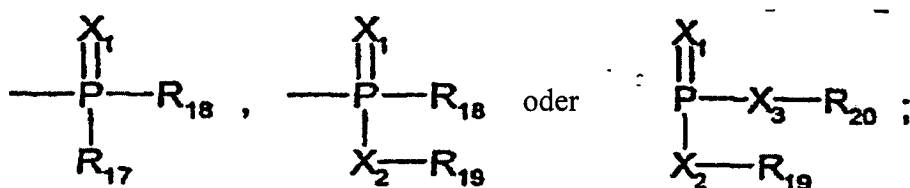
worin

R_1 , C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, Wasserstoff, OR_9 , NR_{10} , R_{11} , SR_{12} ist oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch OH, C_1 - C_{18} -Alkyl, Halogen und/oder C_1 - C_{12} -Alkoxy substituiert ist, bedeutet;

R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Haloalkyl, Halogen, Phenyl, OR_{13} , NR_{14} , R_{15} , SR_{16} , CN, NO_2 , C_2 - C_6 -Alkanoyl, Benzoyl, $-(CO)OR_9$, $-(CO)NR_{10}$, R_{11} oder $-(CO)SR_{12}$ bedeuten;

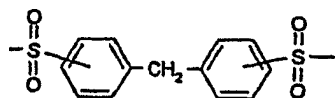
R_6 C_1 - C_{18} -Alkylsulfonyl, C_1 - C_{10} -Haloalkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, Phenyl- C_1 - C_3 -alkylsulfonyl, C_3 - C_{30} -Cycloalkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl ist, worin die Gruppen Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Anthracyl und Phenanthryl der Reste C_3 - C_{30} -Cycloalkylsulfonyl, Phenyl- C_1 - C_3 -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl und Phenanthrylsulfonyl unsubstituiert sind.

tiert sind oder substituiert sind durch einen oder mehrere von Halogen, C₁-C₄-Haloalkyl, CN, NO₂, C₁-C₁₆-Alkyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkylthio, OR₁₃, (CO)OR₉, C₁-C₄-Alkyl-(CO)O-, R₉OSO₂- und/oder NR₁₄R₁₅; oder R₆ C₂-C₆-Haloalkanoyl, Halobenzoyl ist; oder R₆ eine Gruppe



X₁, X₂ und X₃ unabhängig voneinander für O oder S stehen;

R'₆ Phenylendisulfonyl, Naphthylendisulfonyl,



Diphenylendisulfonyl oder Oxydiphenylendisulfonyl ist, worin diese Reste unsubstituiert sind oder substituiert sind durch C₁-C₁₂-Alkyl; oder R'₆ C₂-C₁₂-Alkylendisulfonyl ist;

R₇ und R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Haloalkyl, CN, NO₂, C₂-C₆-Alkanoyl, Benzoyl, Phenyl, -S-Phenyl, OR₁₃, SR₁₆, NR₁₄R₁₅, C₂-C₆-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, S(O)_nC₁-C₆-Alkyl, S(O)_n-C₆-C₁₂-Aryl, C₁-C₁₂-Alkyl-substituiertes S(O)_nC₆-C₁₂-aryl, SO₂O-C₁-C₆-Alkyl, SO₂O-C₆-C₁₀-Aryl oder NHCONH₂ bedeuten;

n für 0, 1 oder 2 steht;

R₉ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenylthio, Phenylthio-carbonyl, NR₁₄R₁₅, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder durch C₂-C₆-Alkanoyl; oder R₉ C₂-C₁₈-Alkyl ist, das unterbrochen ist durch ein oder mehrere -O-, und das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenylthio, Phenylthio-carbonyl, NR₁₄R₁₅, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder durch C₂-C₆-Alkanoyl; oder R₉ Phenyl ist, welches unsubstituiert ist oder substituiert ist durch OH, C₁-C₁₈-Alkyl, Halogen und/oder C₁-C₁₂-Alkoxy;

R₁₀, R₁₁, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl sind, welches unsubstituiert ist oder substituiert ist durch OH, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenylthio, Phenylthio-carbonyl, Phenylamino, Phenylamino-carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder durch C₂-C₆-Alkanoyl; oder R₁₀, R₁₁, R₁₄ und R₁₅ C₂-C₁₈-Alkyl sind, welches unterbrochen ist durch ein oder mehrere -O-, und welches unsubstituiert ist oder substituiert ist durch OH, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenylthio, Phenylthio-carbonyl, Phenylamino, Phenylamino-carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder durch C₂-C₆-Alkanoyl; oder R₁₀, R₁₁, R₁₄ und R₁₅ Phenyl sind, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch OH, C₁-C₁₈-Alkyl, Halogen und/oder C₁-C₁₂-Alkoxy; oder R₁₀, R₁₁, R₁₄ und R₁₅ C₂-C₁₈-Alkanoyl sind, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenylthio, Phenylthio-carbonyl, Phenylamino, Phenylamino-carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder durch C₂-C₆-Alkanoyl; oder R₁₀, R₁₁, R₁₄ und R₁₅ C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl sind, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenylthio, Phenylthio-carbonyl, Phenylamino, Phenylamino-carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch C₂-C₆-Alkanoyl; oder R₁₀, R₁₁, R₁₄ und R₁₅ Phenylsulfonyl sind, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch ein oder mehrere Halogen, C₁-C₄-Haloalkyl, CN, NO₂, C₁-C₁₆-Alkyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₁₂-Alkoxy und/oder Phenoxy; oder R₁₀, R₁₁, R₁₄ und R₁₅ Benzoyl, C₁-C₁₀-Haloalkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-alkylsulfonyl, C₃-C₃₀-Cycloalkylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl sind; oder R₁₀ und R₁₁, oder R₁₄ und R₁₅ gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch -O- oder durch NR₁₃- unterbrochen ist;

R₁₂ Wasserstoff, Phenyl, C₁-C₁₈-Alkyl, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenylthio, Phenylthio-carbonyl, NR₁₄R₁₅, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch C₂-C₆-Alkanoyl, bedeutet; oder R₁₂ C₂-C₁₈-Alkyl ist, das unterbrochen ist durch ein oder mehrere -O- und das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenylthio, Phenylthio-carbonyl, NR₁₄R₁₅, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch C₂-C₆-Alkanoyl;

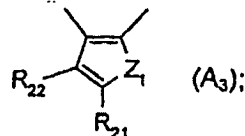
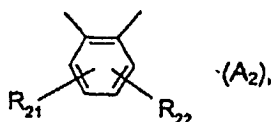
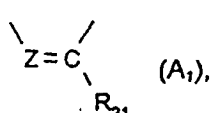
R₁₃ eine der für R₉ angegebenen Bedeutungen besitzt oder C₂-C₁₈-Alkanoyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-carbonyl, Phenylthio,

Phenylthiocarbonyl, $\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkanoyl; oder R_{13} $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkylsulfonyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, $\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkanoyl; oder R_{13} Phenylsulfonyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch ein oder mehrere Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Haloalkyl, CN, NO_2 , $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl, Phenyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylthio, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy und/oder Phenoxy; oder R_{13} Benzoyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Haloalkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -alkylsulfonyl, $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ -Cycloalkylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl ist;

R_{16} eine der für R_{12} angegebenen Bedeutungen besitzt oder $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkanoyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, $\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkanoyl; oder R_{16} $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkylsulfonyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, $\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkanoyl; oder R_{16} Phenylsulfonyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch ein oder mehrere Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Haloalkyl, CN, NO_2 , $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl, Phenyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylthio, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy und/oder Phenoxy; oder R_{16} Benzoyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Haloalkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -alkylsulfonyl, $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ -Cycloalkylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl ist;

R_{17} , R_{18} , R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl sind, welches unsubstituiert ist oder durch Halogen substituiert ist; oder R_{17} , R_{18} , R_{19} und R_{20} Phenyl sind, welches unsubstituiert ist oder durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Halogen substituiert ist; oder R_{19} und R_{20} gemeinsam 1,2-Phenylene oder $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkylen, welches unsubstituiert ist oder substituiert ist durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Halogen, sind;

A für S, O, NR_{13} , oder eine Gruppe der Formel A1, A2 oder A3



steht,

R_{21} und R_{20} unabhängig voneinander die für R_7 angegebenen Bedeutungen besitzen, oder R_{21} und R_{22} gemeinsam für $-\text{CO}-\text{NR}_{13}-\text{CO}-$ stehen, oder R_{21} und R_{22} gemeinsam für $-\text{C}(\text{R}_{23})=\text{C}(\text{R}_{24})-\text{C}(\text{R}_{25})=\text{C}(\text{R}_{26})-$ stehen;

R_{23} , R_{24} , R_{25} und R_{26} unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, Halogen, Phenyl, OR_{13} , SR_{16} , $\text{NR}_{14}\text{R}_{15}$, -S-Phenyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkoxy-carbonyl, Phenoxycarbonyl, CN, NO_2 , $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Haloalkyl, $\text{S}(\text{O})_n\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, $\text{S}(\text{O})_n\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Aryl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl-substituiertes $\text{S}(\text{O})_n\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Aryl, $\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, $\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl oder NHCONH_2 sind;

Z für CR_{22} oder N steht; und

Z_1 für $-\text{CH}_2-$, S, O oder NR_{13} steht.

[0006] Die Verbindungen der Formel I und II sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Carbonylgruppe in der o-Position des Phenylring in Bezug auf die Benzyliden-Einheit enthalten.

[0007] $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl ist linear oder verzweigt und ist zum Beispiel $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -, $\text{C}_1\text{-C}_6$ - oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl und Octadecyl, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, wie Methyl, Isopropyl oder Butyl.

[0008] $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl und $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl sind ebenfalls linear oder verzweigt und sind zum Beispiel wie vorstehend bis zu der jeweiligen Anzahl der Kohlenstoffatome definiert. Von Interesse sind zum Beispiel $\text{C}_1\text{-C}_8$ -, insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_6$ -, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl wie Methyl oder Butyl.

[0009] $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkyl, das einfach oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist, ist zum Beispiel einfach bis fünf-fach, zum Beispiel einfach bis dreifach oder einfach oder zweifach durch nicht-aufeinanderfolgende -O- unterbrochen. Demzufolge sind Beispiele für die resultierenden Struktureinheiten: $-\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y\text{-CH}_3$, worin $y = 1-5$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$.

[0010] $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ -Cycloalkyl ist ein mono- oder polycyclischer aliphatischer Ring, zum Beispiel ein mono-, bi- oder tricyclischer aliphatischer Ring, z. B. $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -, $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ -, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -, $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Cycloalkyl. Beispiele für monocyclische Ringe sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, insbesondere Cyclopentyl und

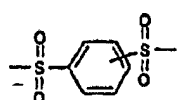
Cyclohexyl. Beispiele für polycyclische Ringe sind Perhydroanthracyl, Perhydrophenylathryl, Perhydronaphthyl, Perhydrofluorenyl, Perhydrochrysenyl, Perhydropicenyl, Adamantyl, Bicyclo-[1.1.1]-pentyl, Bicyclo-[4.2.2]-decyl, Bicyclo-[2.2.2]-octyl, Bicyclo-[3.3.2]-decyl, Bicyclo-[4.3.2]-undecyl, Bicyclo-[4.3.3]-dodecyl, Bicyclo-[3.3.3]-undecyl, Bicyclo-[4.3.1]-decyl, Bicyclo-[4.2.1]-nonyl, Bicyclo-[3.3.1]-nonyl, Bicyclo-[3.2.1]-octyl und ähnliche. Auch "spiro"-Cycloalkylverbindungen werden von der Definition C_3 - C_{30} -Cycloalkyl im vorliegenden Zusammenhang umfasst, z. B. spiro-[5.2]-Octyl, spiro-[5.4]-Decyl, spiro-[5.5]-Undecyl. Weitere Beispiele für polycyclische Cycloalkylgruppen, die der Definition in den Verbindungen der vorliegenden Erfindung zugehören, sind in EP-878 738, Seiten 11 und 12, aufgelistet, worin zur Erzielung des "yl" den Formeln (1)–(46) eine Bindung zuzufügen ist. Der Fachmann ist hiermit vertraut.

[0011] Im Allgemeinen können die cycloaliphatischen Ringe wiederkehrende Struktureinheiten bilden.

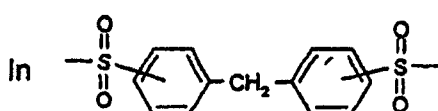
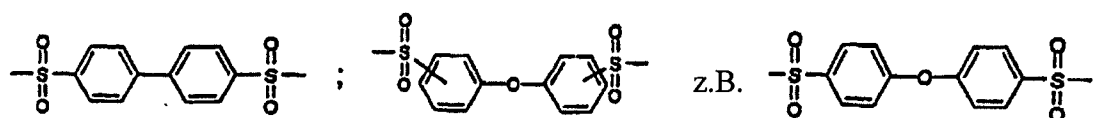
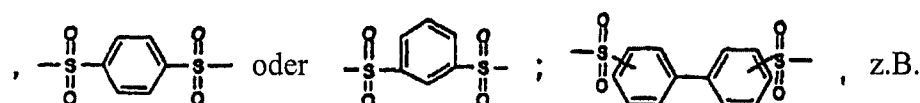
[0012] C_2 - C_{12} -Alkylen ist linear oder verzweigt und ist zum Beispiel C_2 - C_8 -, C_2 - C_6 - oder C_2 - C_4 -Alkylen. Beispiele sind Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen und Dodecylen. Bevorzugt ist C_2 - C_8 -Alkylen, insbesondere C_2 - C_6 -Alkylen, vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkylen wie Ethylen oder Butylen.

[0013] C_2 - C_{12} -Alkylendisulfonyl ist dementsprechend ein Alkylenrest wie vorstehend angegeben, der an beiden "yl"-Teilen eine Sulfonylgruppe trägt. Beispiele sind $-SO_2-(CH_2CH_2)_z-SO_2-$ mit $z = 1-6$, z. B. $-SO_2-CH_2CH_2-SO_2-$ oder $-SO_2CH(CH_3)CH_2-SO_2-$.

[0014] Phenylendisulfonyl, Diphenylendisulfonyl und Oxydiphenylendisulfonyl tragen ebenfalls die Sulfonylgruppen am "yl"-Teil. Demzufolge sind resultierende Strukturen



zum Beispiel



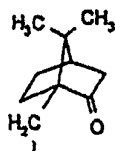
befinden sich die Sulfonylgruppen vorzugsweise in para-Stellung zu der Methylen-Einheit.

[0015] Substituiertes Phenyl trägt einen bis fünf, zum Beispiel einen, zwei oder drei, vorzugsweise einen oder zwei Substituenten an dem Phenylring. Die Substitution befindet sich vorzugsweise in der 4-, 3,4-, 3,5- oder 3,4,5-Stellung des Phenylrings.

[0016] Die Reste C_1 - C_{18} -Alkyl in der Gruppe C_1 - C_{18} -Alkylsulfonyl sind dahingehend zu verstehen, dass sie linear oder verzweigt sind und besitzen die vorstehend beschriebenen Bedeutungen.

[0017] Die Reste C_3 - C_{30} -Cycloalkyl in der Gruppe C_3 - C_{30} -Cycloalkylsulfonyl besitzen die vorstehend beschriebenen Bedeutungen.

[0018] Sind die Reste Naphthyl, Phenanthryl und Anthracyl durch einen oder mehrere Reste substituiert, sind sie zum Beispiel mono- bis pentasubstituiert, zum Beispiel mono-, di- oder trisubstituiert, insbesondere mono- oder disubstituiert-Camphoryl, 10-Camphoryl sind Camphor-10-yl, nämlich



[0019] C_2 - C_{18} -Alkanoyl ist zum Beispiel C_2 - C_{10} -, C_2 - C_8 -, C_2 - C_6 - oder C_2 - C_4 -Alkanoyl, worin der Alkylteil linear oder verzweigt ist. Beispiele sind Acetyl, Propionyl, Butanoyl oder Hexanoyl, insbesondere Acetyl.

[0020] C_1 - C_{12} -Alkoxy ist zum Beispiel C_2 - C_{10} -, C_2 - C_8 -, C_2 - C_6 - oder C_2 - C_4 -Alkoxy und ist linear oder verzweigt. Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, n-Butoxy, t-Butoxy, Octyloxy und Dodecyloxy.

[0021] In C_1 - C_4 -Alkylthio ist der Alkylteil vorzugsweise linear oder verzweigt. Beispiele sind Methylthio, Ethylthio, Propylthio oder Butylthio.

[0022] C_2 - C_{12} -Alkoxy-carbonyl ist $(C_1$ - C_{11} -Alkyl)-O-C(O)-, worin C_1 - C_{11} -Alkyl linear oder verzweigt ist und wie vorstehend bis zur geeigneten Anzahl der Kohlenstoffatome definiert ist. Beispiele sind C_2 - C_{10} -, C_2 - C_8 -, C_2 - C_6 - oder C_2 - C_4 -Alkoxy-carbonyl, wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl oder Pentoxycarbonyl.

[0023] C_1 - C_{10} -Haloalkyl und C_1 - C_4 -Haloalkyl sind zum Beispiel C_1 - C_{10} -, C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 - oder C_1 - C_4 -Alkyl, mono- oder polysubstituiert durch Halogen, wobei die Alkylteile zum Beispiel wie vorstehend definiert sind. Es gibt zum Beispiel einen bis drei oder einen bis zwei Halogensubstituenten am Alkylrest. Beispiele sind Chlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl oder 2-Brompropyl, insbesondere Trifluormethyl oder Trichlormethyl. Bevorzugt ist C_1 - C_{10} -Fluoralkyl.

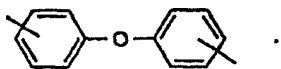
[0024] C_2 - C_6 -Haloalkanoyl ist $(C_1$ - C_5 -Haloalkyl)-C(O)-, worin C_1 - C_5 -Haloalkyl wie vorstehend bis zur geeigneten Anzahl der Kohlenstoffatome definiert ist. Beispiele sind Chloracetyl, Trichloracetyl, Trifluoracetyl, Pentafluorpropionyl, Perfluorooctanoyl oder 2-Brompropionyl, insbesondere Trifluoracetyl oder Trichloracetyl.

[0025] Halobenzoyl ist Benzoyl, welches mono- oder polysubstituiert ist durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Haloalkyl, wobei C_1 - C_4 -Haloalkyl wie vorstehend definiert ist. Beispiele sind Pentafluorbenzoyl, Trichlorbenzoyl, Trifluormethylbenzoyl, insbesondere Pentafluorbenzoyl.

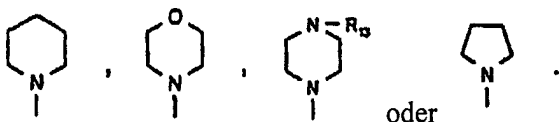
[0026] Halogen ist Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Chlor oder Fluor, vorzugsweise Fluor.

[0027] Phenyl- C_1 - C_3 -Alkyl ist zum Beispiel Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylethyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl.

[0028] Oxydiphenylen ist



[0029] Bilden R_{10} und R_{11} oder R_{14} und R_{15} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls unterbrochen ist durch -O- oder durch -NR₁₃-, werden zum Beispiel die folgenden Strukturen erhalten



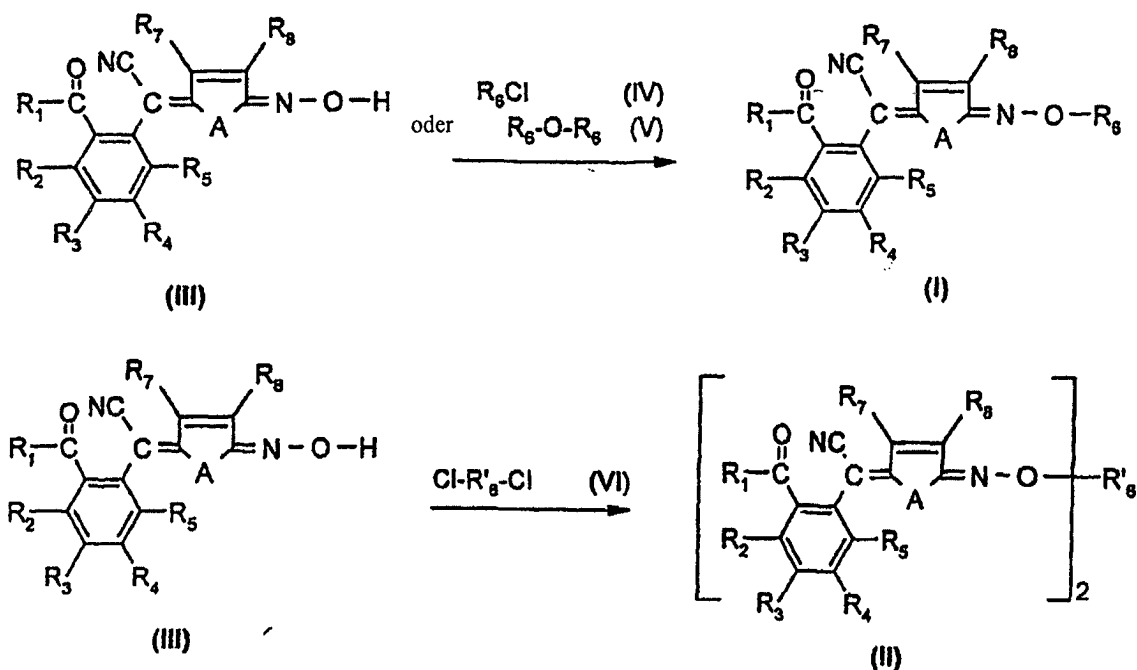
[0030] Die Definitionen C_1 - C_{18} -Alkylsulfonyl, Phenyl- C_1 - C_3 -Alkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, C_1 - C_{10} -Haloalkylsulfonyl beziehen sich auf die entsprechenden Reste C_1 - C_{18} -Alkyl, Phenyl- C_1 - C_3 -Alkyl, Camphoryl und C_1 - C_{10} -Haloalkyl, wie im einzelnen vorstehend beschrieben, die an eine Sulfonylgruppe (-SO₂-) gebunden sind. Entsprechend beziehen sich Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl und Phenanthrylsulfonyl auf die an eine Sulfonylgruppe gebundenen entsprechenden Reste. R_6 ist zum Beispiel C_2 - C_{18} -, C_4 - C_{12} -, C_6 - C_{18} - oder C_4 - C_{10} -Alkylsulfonyl.

[0031] C_6 - C_{12} -Aryl ist zum Beispiel Phenyl, Diphenyl oder Naphthyl und C_6 - C_{10} -Aryl ist Phenyl oder Naphthyl.

[0032] Die Bezeichnungen "und/oder" oder "oder/und" in den Ansprüchen und durchgängig in der Beschreibung sollen zum Ausdruck bringen, dass nicht nur eine der definierten Alternativen (Substituenten) vorliegen können, sondern auch mehrere der definierten Alternativen (Substituenten) gemeinsam, nämlich Mischungen von verschiedenen Alternativen (Substituenten).

[0033] Der Ausdruck "zumindest" soll eins oder mehr als eins, zum Beispiel eins oder zwei oder drei, vorzugsweise eins oder zwei, definieren.

[0034] Oximderivate (der Formeln I und II) können allgemein nach in der Literatur beschriebenen Methoden hergestellt werden, zum Beispiel durch Umsetzung der geeigneten freien Oxime der Formel III mit den gewünschten (zum Beispiel Sulfon-) Säurehalogeniden oder Säureanhydriden der Formel IV, V oder VI (zum Beispiel $R_6\text{Cl}$, $R_6\text{-O-R}_6$ oder $\text{Cl-R}'_6\text{-Cl}$).

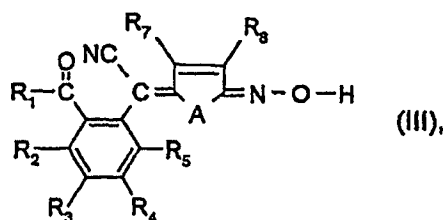


R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 und A sind wie vorstehend definiert.

[0035] Diese Reaktionen werden gewöhnlich in einem inerten Lösungsmittel wie zum Beispiel Toluol, Methylchlorid, Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart einer Base, zum Beispiel Pyridin, ein tertiäres Amin wie Triethylamin, oder durch Reaktion des Salzes eines Oxims mit dem gewünschten Säurechlorid durchgeführt. Diese Methoden werden zum Beispiel in EP-48 615 offenbart. Die Natriumsalze der Oxide können zum Beispiel erhalten werden, indem man das betreffende Oxim mit Natriumalkoholat in Dimethylformamid umsetzt. Derartige Reaktionen sind dem Fachmann gut bekannt und werden im Allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von -15 bis $+50^\circ\text{C}$, vorzugsweise 0 bis 20°C , durchgeführt.

[0036] Oximverbindungen der Formel III sind zur Herstellung der Oximderivate der Formel I und II wertvoll.

[0037] Daher betrifft die Erfindung auch neue Verbindungen der Formel III



worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 und A wie vorstehend definiert sind.

[0038] Die für die Umsetzung erforderlichen Oxime der Formel III können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung von Benzylcyaniden oder Cyanomethylheterocyclen mit Nitrobenzolen oder Nitronaphthalinen in Anwesenheit einer Base (wie zum Beispiel Natriummethoxid oder Kalium-

hydroxid) in einem polaren Lösungsmittel wie zum Beispiel Methanol oder DMF, wie von R. B. Davis, L. C. Pizzini & E. J. Bara, J. Org. Chem. 26, 4270 (1961) oder P. Fournary und T. Marey, Bull. Soc. Chim. Fr. 3223 (1968) beschrieben. Temperaturen von -80°C bis 80°C , insbesondere -10°C bis 60°C , sind für die Reaktion geeignet. Phasentransferkatalyse ist auch zur Herstellung der Oximzwischenprodukte der Formel III geeignet. K. Takahashi et al. beschrieben die Verwendung von Benzyltriethylammoniumchlorid und 50% wässrigem Natriumhydroxid zur Umsetzung von Nitrobenzol mit Benzylcyanid (K. Takahashi, T. Tsuboi, K. Yamada, H. Iida, Nippon Kagaku Kaishi 144-7 (1976); Chemical Abstract Nr. 84: 105162).

[0039] Die Oxime wurden auch als Zwischenprodukte bei der Synthese von verschiedenen pharmazeutischen Verbindungen hergestellt (z. B. US-5 043 327, US-5 521 187; EP-371 564, EP-541 153, ES-524 551) oder für die Verwendung als UV-Absorber (z. B. in US-3 374 248).

[0040] Die Oxime können auch erhalten werden, indem man eine geeignete Carbonyl- oder Thionylcarbonylverbindung mit Hydroxylamin oder einem Hydroxylammoniumsalz umsetzt.

[0041] Die beschriebenen Synthesen können zur Bildung von isomeren Formen der Verbindungen der Formel I und II führen. Die Doppelbindung der Oximinogruppe kann sowohl in der syn(cis, Z)- als auch der anti(trans, E)-Form oder als Mischung der beiden geometrischen Isomeren vorliegen. Bei der vorliegenden Erfindung können sowohl die einzelnen geometrischen Isomeren als auch jegliche Mischungen der zwei geometrischen Isomeren verwendet werden. Die Erfindung betrifft demzufolge auch Mischungen der isomeren Formen der Verbindungen der Formel I und II. Gewünschtenfalls können die isomeren Verbindungen nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden getrennt werden.

[0042] Von Interesse sind Verbindungen der Formel I und II, worin A für S oder eine Gruppe der Formel A1, wie vorstehend definiert, steht.

[0043] Weitere Verbindungen der Formel I und II sind von Interesse, worin

R_1 für OR_9 oder $\text{NR}_{10}\text{R}_{11}$ steht;

R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, Halogen, OR_{13} oder $-(\text{CO})\text{OR}_9$ sind;

R_6 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkylsulfonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Haloalkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, oder Naphthylsulfonyl ist, worin die Gruppen Phenyl und Naphthyl der Reste Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_3$ -alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl und Naphthylsulfonyl unsubstituiert sind oder substituiert sind durch ein oder mehrere Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -Alkyl und/oder OR_{13} ;

R'_6 Phenylendisulfonyl ist;

R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy oder OR_{13} sind;

R_9 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl ist; oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, Halogen und/oder $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy;

R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl sind; oder R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch -O- oder durch NR_{13} - unterbrochen ist;

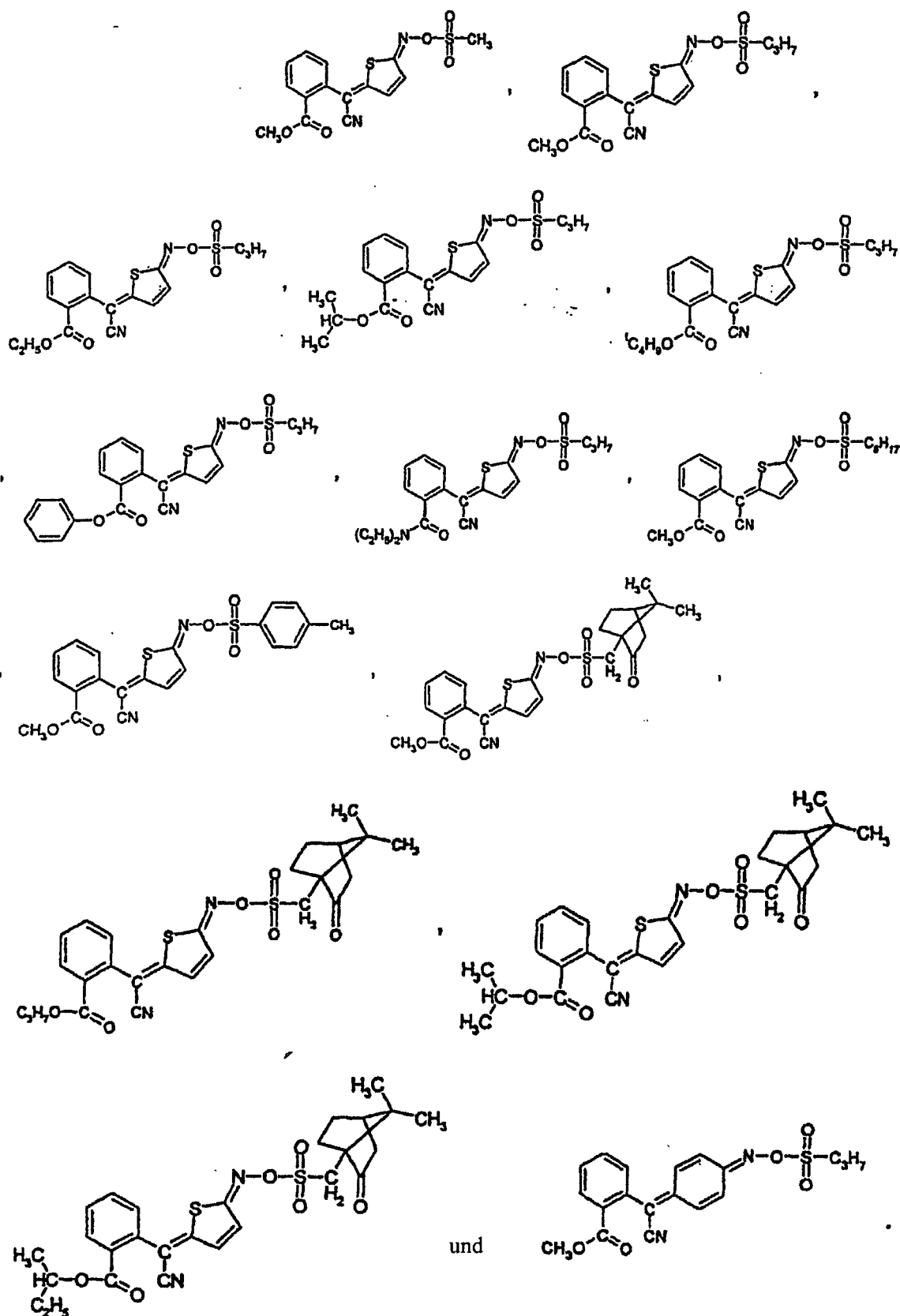
R_{13} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Phenyl ist;

A für S oder eine Gruppe der Formel A1 steht;

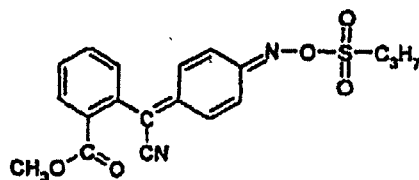
R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander die für R_7 angegebenen Bedeutungen besitzen; und

Z für CR_{22} steht.

[0044] Besonders bevorzugt sind



und



[0045] Die Verbindungen der Formeln I oder II können als photoempfindliche Säure-Donoren in einem Photoresist eingesetzt werden. Resistsysteme können durch bildweise Bestrahlung von Systemen, die die Verbindungen der Formeln I oder II umfassen, und eine anschließende Entwicklungsstufe hergestellt werden.

[0046] Die Erfindung erstreckt sich auf chemisch amplifizierte Photoresistzusammensetzungen umfassend
(a) eine Verbindung, die aufgrund der Einwirkung einer Säure oder einer Verbindung, deren Löslichkeit sich aufgrund der Einwirkung einer Säure erhöht, härtet; und

(b) als photoempfindlichen sauren Donor zumindest eine Verbindung der Formel I oder II wie vorstehend definiert.

[0047] Unter einem chemisch amplifizierten Photoresist ist eine Resistzusammensetzung zu verstehen, in der die strahlungsempfindliche Komponente eine katalytische Menge der Säure liefert, welche anschließend eine chemische Reaktion zumindest einer Säure-empfindlichen Komponente des Resists katalysiert. Hierbei resultiert die Auslösung eines Löslichkeitsunterschieds zwischen den bestrahlten und nicht-bestrahlten Flächen des Resists. Aufgrund der katalytischen Natur dieses Verfahrens kann ein Säuremolekül Reaktionen an zahlreichen Stellen auslösen, da es durch die reaktive Polymermatrix von einer Reaktionsseite zur nächsten diffundiert, solange es nicht eingefangen oder durch eine Nebenreaktion zerstört wird. Daher ist eine geringe Säurekonzentration ausreichend, um einen hohen Unterschied in der Löslichkeit zwischen den bestrahlten und nicht-bestrahlten Bereichen in dem Resist herbeizuführen. So ist lediglich eine geringe Konzentration der latenten Säureverbindung nötig. Als Ergebnis können Resists mit hohem Kontrast und hoher Transparenz bei der Bestrahlungswellenlänge bei der optischen Abbildung formuliert werden, was wiederum tiefe vertikale Bildprofile bei hoher Photoempfindlichkeit ergibt. Jedoch ist es als Ergebnis dieses katalytischen Prozesses erforderlich, dass die latenten sauren Katalysatoren chemisch und thermisch stabil sind (solange sie nicht bestrahlt werden), um nicht während der Lagerung oder während der Verarbeitung Säure zu bilden, die – in den meisten Fällen – eine Härtungsstufe nach der Belichtung erfordert, um die katalytische Reaktion, die zu dem Löslichkeitsunterschied führt, zu starten oder zu vervollständigen. Es ist auch nötig, eine gute Löslichkeit der latenten Katalysatoren in der flüssigen Resistformulierung und dem festen Resistfilm zu haben, um jegliche Teilchenbildung zu vermeiden, die die Anwendung dieser Resiste bei mikroelektronischen Herstellungsprozessen beeinträchtigen würde.

[0048] Im Gegensatz hierzu müssen positive Resistmaterialien, die nicht auf dem chemischen Amplifizierungsmechanismus beruhen, eine hohe Konzentration der latenten Säure aufweisen, da es lediglich die Säurekonzentration ist, die aus der latenten Säure unter Belichtung erzeugt wird, welche zu der erhöhten Löslichkeit der bestrahlten Bereiche in alkalischen Entwickler führt. Da eine geringe Säurekonzentration lediglich eine geringe Wirkung auf die Veränderung der Auflösungsrate eines derartigen Resists ausübt und die Reaktion typischerweise hier ohne Härtung nach der Bestrahlung erfolgt, sind die Anforderungen bezüglich der chemischen und thermischen Stabilität der latenten Säure weniger strikt als für chemisch amplifizierte positive Resiste. Diese Resiste erfordern auch eine bei weitem stärkere Bestrahlungsdosis, um ausreichend Säure zur Erzielung einer ausreichenden Löslichkeit in dem alkalischen Entwickler in den bestrahlten Bereichen zu erzielen und weisen auch den Nachteil einer relativ geringen optischen Transparenz (aufgrund der nötigen hohen Konzentration der latenten Säure) und somit auch eine niedrigere Auflösung und verschwommene Bilder auf. Resistzusammensetzungen auf Basis der nicht-chemisch amplifizierten Technologie sind daher hinsichtlich Photoempfindlichkeit, Auflösung und Bildqualität verglichen mit den chemisch amplifizierten Resisten unterlegen.

[0049] Aus dem vorstehenden wird klar ersichtlich, dass die chemische und thermische Stabilität eines latenten Katalysators für einen chemisch amplifizierten Resisten lebensnotwendig ist und dass latente Säuren, die in einem nicht-chemisch amplifizierten Resist ihren Zweck erfüllen, nicht notwendigerweise wegen der unterschiedlichen Säurediffusionsanforderungen Säurestärke anfordern und thermischen und chemischen Stabilitätsanforderungen bei chemisch amplifizierten Resisten anwendbar sind.

[0050] Der Unterschied in der Resistlöslichkeit zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen, der als Ergebnis der Säure-katalysierten Reaktion des Resistmaterials während oder nach Bestrahlung des Resists auftritt, kann von zweierlei Typ sein, in Abhängigkeit davon, welche weiteren Bestandteile in dem Resist vorhanden sind. Umfassen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Komponenten, die die Löslichkeit der Zusammensetzung in dem Entwickler nach der Bestrahlung erhöhen, ist der Resist positiv.

[0051] Die Erfindung betrifft demzufolge einen chemisch amplifizierten positiven Photoresisten.

[0052] Reduzieren andererseits die Komponenten der Formulierung die Löslichkeit der Zusammensetzung nach der Bestrahlung, ist der Resist negativ. Die Erfindung bezieht sich demzufolge auch auf chemisch amplifizierte negative Photoresiste.

[0053] Eine monomere oder polymere Verbindung, die – in den nicht-bestrahlten Bereichen – die Auflösungsrate eines zusätzlich in der Resistformulierung vorhandenen alkalischen löslichen Binderharzes reduziert und die in den nicht-bestrahlten Bereichen im wesentlichen Alkali-unlöslich ist derart, dass der Resistfilm in dem nicht-bestrahlten Bereich nach Entwicklung in alkalischer Lösung verbleibt, die jedoch in Gegenwart von Säure

gespalten wird oder zu einer Umlagerung befähigt ist derart, dass ihr Reaktionsprodukt in dem alkalischen Entwickler löslich wird, wird im Folgenden als Lösungsinhibitor bezeichnet.

[0054] Die Erfindung umfasst als spezielle Ausführungsform eine chemisch amplifizierte positive alkalisch entwickelbare Photoresistzusammensetzung, umfassend

- (a1) zumindest ein Polymer mit Säure-labilen Gruppen, die sich in Gegenwart einer Säure zersetzen und die Löslichkeit des Resistfilms in einer wässrigen alkalischen Entwicklerlösung in den bestrahlten Bereichen erhöht, und
- (b) zumindest eine Verbindung der Formel I oder II.

[0055] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist eine chemisch amplifizierte positive alkalisch entwickelbare Photoresistzusammensetzung, umfassend

- (a2) zumindest einen monomeren oder oligomeren Lösungsinhibitor mit zumindest einer Säure-labilen Gruppe, die sich in Anwesenheit von Säure zersetzt und die Löslichkeit in einer wässrigen alkalischen Entwicklerlösung erhöht und zumindest ein Alkali-lösliches Polymeres und
- (b) zumindest eine Verbindung der Formel I oder II.

[0056] Eine andere spezielle Ausführungsform der Erfindung betrifft eine chemisch amplifizierte positive alkalisch entwickelbare Photoresistzusammensetzung, umfassend

- (a1) zumindest ein Polymeres mit Säure-labilen Gruppen, die sich in Anwesenheit einer Säure zersetzen und die Löslichkeit in einem alkalischen Entwickler in dem bestrahlten Bereich erhöht;
- (a2) einen monomeren oder oligomeren Lösungsinhibitor mit zumindest einer Säurelabilen Gruppe, die sich in Anwesenheit einer Säure zersetzt und die Alkalilöslichkeit in dem bestrahlten Bereich erhöht;
- (a3) eine Alkali-lösliche monomere, oligomere oder polymere Verbindung in einer Konzentration, die den Resistfilm in dem nicht-bestrahlten Bereich in dem alkalischen Entwickler im wesentlichen noch unlöslich hält; und
- (b) zumindest eine Verbindung der Formel I oder II.

[0057] Die Erfindung betrifft daher eine chemisch amplifizierte Photoresistzusammensetzung, umfassend

- (a1) zumindest ein Polymeres mit einer Säure-labilen Gruppe, die sich in Anwesenheit einer Säure unter Erhöhung der Löslichkeit in einer wässrigen alkalischen Entwicklerlösung zersetzt und/oder
- (a2) zumindest einen monomeren oder oligomeren Lösungsinhibitor mit einer Säurelabilen Gruppe, die sich in Gegenwart einer Säure unter Erhöhung der Löslichkeit in wässriger alkalischer Entwicklerlösung zersetzt und/oder
- (a3) zumindest eine Alkali-lösliche monomere, oligomere oder polymere Verbindung; Und
- (b) als photoempfindlichen Säure-Donor zumindest eine Verbindung der Formel I oder II.

[0058] Die Zusammensetzungen können zusätzlich zur Komponente (b) andere photoempfindliche Säure-Donoren und/oder (c) andere Additive umfassen.

[0059] Derartige chemisch amplifizierte positive Resistsysteme werden zum Beispiel in E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394; oder in C. G. Willson, "Introduction to Microlithography, 2. Aufl.; L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, S. 139, beschrieben.

[0060] Geeignete Beispiele für Säure-labile Gruppen, die sich in Anwesenheit einer Säure unter Bildung von aromatischen Hydroxygruppen, Carboxylgruppen, Ketogruppen und Aldehydgruppen zersetzen und die Löslichkeit in wässriger alkalischer Entwicklerlösung erhöhen, sind zum Beispiel Alkoxyalkylethergruppen, Tetrahydrofuranylethergruppen, Tetrahydropyranylethergruppen, tert-Alkylestergruppen, Tritylethergruppen, Silylestergruppen, Alkylcarbonatgruppen wie zum Beispiel tert-Butyloxycarbonyloxy-, Tritylestergruppen, Silylestergruppen, Alkoxymethylestergruppen, Cumylestergruppen, Acetalgruppen, Ketalgruppen, Tetrahydropyranylestergruppen, Tetrafuranylestergruppen, tertiäre Alkylethergruppen, tertiäre Alkylestergruppen und ähnliche.

[0061] Das Polymere mit funktionellen Gruppen, die befähigt sind zur Zersetzung unter Einwirkung einer Säure unter Erhöhung der Löslichkeit des dieses Polymere umfassenden Resistfilms in einer alkalischen Entwicklerlösung, welches in den positiven erfindungsgemäßen Resist eingebracht werden kann, kann die Säure-labilen Gruppen in dem Gerüst und/oder in dessen Seitenketten vorzugsweise in dessen Seitenketten aufweisen.

[0062] Das Polymere mit Säure-labilen Gruppen, welches für die Verwendung bei der vorliegenden Erfindung

geeignet ist, kann mit einer Polymer-analogen Reaktion erhalten werden, wo die Alkali-löslichen Gruppen teilweise oder vollständig in die jeweiligen Säure-labilen Gruppen übergeführt werden oder direkt durch (Co)-Polymerisation von Monomeren, die die Säure-labilen Gruppen bereits gebunden enthalten, wie zum Beispiel in EP-254 853 EP-878 738, EP-877 293, JP-A-2-25850, JP-A-3 223 860 und JP-A-4 251 269 offenbart.

[0063] Die Polymeren, die die Säure-labilen Gruppen an dem Polymergerüst anhängend aufweisen, sind bei der vorliegenden Erfindung vorzugsweise Polymere, die zum Beispiel Silylether, Acetal, Ketal und Alkoxyalkylestergruppen (als "blockierende Gruppen mit niedriger Aktivierungsenergie" bezeichnet) aufweisen, welche sich vollständig bei relativ niedrigen Nach-Bestrahlung-Härtungstemperaturen spalten (typischerweise zwischen Raumtemperatur und 110°C) und Polymere, die zum Beispiel tert-Butylestergruppen oder tert-Butyloxy-carbonyl (TBOC)-Gruppen oder andere Estergruppen aufweisen, die ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zu dem Sauerstoffatom der Esterbindung enthalten (als "blockierende Gruppen mit hoher Aktivierungsenergie" bezeichnet), die höhere Härtungstemperaturen (typischerweise > als 110°C) benötigen, um die Deblockierungsreaktion in Gegenwart von Säure zu vervollständigen. Es können auch Hybrid-systeme angewandt werden, worin sowohl blockierende Gruppen mit hoher Aktivierungsenergie wie auch blockierende Gruppen mit niedriger Aktivierungsenergie innerhalb eines Polymeren anwesend sind. Alternativ können Polymermischungen von Polymeren jeweils unter Verwertung einer unterschiedlichen Blockierungsgruppen-Chemie in den photoempfindlichen positiven Resistzusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden.

[0064] Bevorzugte Polymere, die Säure-labile Gruppen aufweisen, sind Polymere und Copolymere umfassend die folgenden verschiedenen Monomerentypen:

- 1) Monomere, die Säure-labile Gruppen enthalten, welche sich in Anwesenheit einer Säure unter Erhöhung der Löslichkeit in wässriger alkalischer Entwicklerlösung zersetzen und
- 2) Monomere, die frei sind von Säure-labilen Gruppen und frei sind von Gruppen, die zu der Alkalilöslichkeit beitragen und/oder
- 3) Monomere, die zur Löslichkeit des Polymeren in wässrigen Alkali beitragen.

[0065] Beispiele für die Monomeren vom Typ 1) sind:

Nicht-cyclische oder cyclische sekundäre und tertiäre Alkyl(meth)acrylat wie Butylacrylat, einschließlich t-Butylacrylat, Butylmethacrylat, einschließlich t-Butylmethacrylat, 3-Oxocyclohexyl(meth)acrylat, Tetrahydropyranyl(meth)acrylat, 2-Methyladamantyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Norbonyl(meth)acrylat, (2-Tetrahydropyranyl)-oxynorbonylalkoholacrylate, (2-Tetrahydropyranyl)-oxymethyltricyclododecanmethanolmethacrylate, Trimethylsilylmethyl(meth)acrylat, (2-Tetrahydropyranyl)-oxynorbonylalkoholacrylate, (2-Tetrahydropyranyl)-oxymethyltricyclododecanmethanolmethacrylate, Trimethylsilylmethyl(meth)acrylat, o-/m-/p-(3-Oxocyclohexyloxy)-styrol, o-/m-/p-(1-Methyl-1-phenylethoxy)-styrol, o-/m-/p-Tetrahydropyranyloxy-styrol, o-/m-/p-Adamantyloxystyrol, o-/m-/p-Cyclohexyloxystyrol, o-/m-/p-Norbonyloxystyrol, nicht-cyclische oder cyclische Alkoxy-carbonylstyrole wie o-/m-/p-Butoxycarbonylstyrol, einschließlich p-t-Butoxycarbonylstyrol, o-/m-/p-(3-Oxocyclohexyloxycarbonyl)-styrol, o-/m-/p-(1-Methyl-1-phenylethoxycarbonyl)-styrol, o-/m-/p-Tetrahydropyranyloxycarbonylstyrol, o-/m-/p-Adamantyloxycarbonylstyrol, o-/m-/p-Cyclohexyloxycarbonylstyrol, o-/m-/p-Norbonyloxycarbonylstyrol, nicht-cyclische oder cyclische Alkoxy-carbonyloxystyrole wie o-/m-/p-Butoxycarbonyloxystyrol, einschließlich p-t-Butoxycarbonyloxystyrol, o-/m-/p-(3-Oxocyclohexyloxycarbonyloxy)-styrol, o-/m-/p-(1-Methyl-1-phenylethoxycarbonyloxy)-styrol, o-/m-/p-Tetrahydropyranyloxycarbonyloxystyrol, o-/m-/p-Adamantyloxycarbonyloxystyrol, o-/m-/p-Cyclohexyloxycarbonyloxystyrol, o-/m-/p-Norbonyloxycarbonyloxystyrol, nicht-cyclisches oder cyclisches Alkoxy-carbonylalkoxystyrole wie o-/m-/p-Butoxycarbonylmethoxystyrol, p-t-Butoxycarbonylmethoxystyrol, o-/m-/p-(3-Oxocyclohexyloxycarbonylmethoxy)-styrol, o-/m-/p-(1-Methyl-1-phenylethoxycarbonylmethoxy)-styrol, o-/m-/p-Tetrahydropyranyloxycarbonylmethoxystyrol, o-/m-/p-Adamantyloxycarbonylmethoxystyrol, o-/m-/p-Cyclohexyloxycarbonylmethoxystyrol, o-/m-/p-Norbonyloxycarbonylmethoxystyrol, Trimethylsiloxystyrol, Dimethyl-(butyl)-siloxystyrol, ungesättigte Alkylacetate wie Isopropenylacetat und deren Derivate.

[0066] Monomere vom Typ 1), die Säure-labile Gruppen mit niedriger Aktivierungsenergie tragen, umfassen zum Beispiel p- oder -(1-Methoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Methoxy-1-methylethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Methoxy-1-methylpropoxy), p- oder m-(1-Methoxy-1-methylpropoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Methoxyethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Methoxyethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Ethoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Ethoxy-1-methylpropoxy)-styrol, p- oder m-(1-Ethoxy-1-methylpropoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Ethoxyethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Ethoxyethoxy)-methylstyrol, p-(-Ethoxyphenylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-n-Propoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-n-Propoxy-1-methylethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-n-Propoxyethoxy)-styrol, p- oder m-(1-n-Propoxyethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Isopropoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Isopropoxy-1-methylethoxy)-methylstyrol.

xy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Isopropoxyethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Isopropoxyethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Isopropoxy-1-methylpropoxy)-styrol, p- oder m-(1-Isopropoxy-1-methylpropoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Isopropoxypropoxy)-styrol, p- oder m-(1-Isopropoxypropoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-n-Butoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-n-Butoxyethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Isobutoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-tert-Butoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-n-Pentoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Isoamyoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-n-Hexyloxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Cyclohexyloxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Benzoyloxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Benzoyloxy-1-methylethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Methoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Methoxy-1-methylethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)-methylstyrol. Weitere Beispiele für Polymere mit Säure-labilen Alkoxyalkylestergruppen finden sich in US-5 225 316 und EP-829 766. Beispiele für Polymere mit Acetalblockierungsgruppen finden sich in US-5 670 299, EP-780 732, US-5 627 006, US-5 558 976, US-5 558 971, US-5 468 589, EP-704 762, EP-762 206, EP-342 498, EP-553 737 und werden beschrieben in ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology, Seiten 35–55 (1995) und J. Photopolymer Sci. Technol. Bd. 10, Nr. 4 (1997), Seiten 571–578. Das bei der vorliegenden Erfindung eingesetzte Polymere ist nicht hierauf beschränkt.

[0067] Was die Polymeren mit Acetalgruppen als Säure-labile Gruppen anbelangt ist es möglich, Säure-labile Verknüpfungen einzuführen, wie zum Beispiel beschrieben wird in H.-T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz und A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymers), Seiten 78–94 (1997); H.-T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth und J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Bd. 9 (1996), 573–586. Dieses vernetzte System ist im Hinblick auf die Wärmebeständigkeit der Resistmuster bevorzugt.

[0068] Monomere mit Säure-labilen Gruppen hoher Aktivierungsenergie sind zum Beispiel p-tert.-Butoxycarbonyloxystyrol, tert-Butylacrylat, tert-Butylmethacrylat, 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat, Isobornylmethacrylat.

[0069] Beispiele für Comonomere gemäß Typ 2) sind:

Aromatische Vinylmonomere wie Styrol, α -Methylstyrol, Acetoxystyrol, α -Methylnaphthalin, Aenaphthalin, Vinyl-allycyclohexische Verbindungen wie Vinylbornan, Vinyladamantan, Vinylcyclohexan, Alkyl(meth)acrylate wie Methylmethacrylat, Acrylnitril, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexanol sowie Maleinsäureanhydrid.

[0070] Beispiele für Comonomere gemäß Typ 3) sind:

Vinylaromatische Verbindungen wie Hydroxystyrol, Acrylsäureverbindungen wie Methacrylsäure, Ethylcarboxystyrol und deren Derivate. Diese Polymeren werden beschrieben beispielsweise in US-5 827 634, US-5 625 020, US-5 492 793, US-5 372 912, EP-660 187, US-5 679 495, EP-813 113 und EP-831 369. Weitere Beispiele sind Krotonsäure, Isokrotonsäure, 3-Butensäure, Acrylsäure, 4-Pentensäure, Propiolsäure, 2-Butinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Acetylen-carbonsäure. Das bei der Erfindung verwendete Polymere ist hierauf nicht beschränkt.

[0071] Der Gehalt an Säure-labilen Monomeren in dem Polymeren kann innerhalb eines breiten Bereichs variieren und hängt von der Menge der anderen Comonomeren und der Alkalilöslichkeit des von der Schutzgruppe befreiten Polymeren ab. Typischerweise liegt der Gehalt an Monomeren mit Säure-labilen Gruppen in dem Polymeren zwischen 5 und 60 Mol-%. Ist der Gehalt zu gering, erhält man zu niedrige Entwicklungsgeschwindigkeiten und Rückstände des Resists in den bestrahlten Bereichen. Ist der Gehalt der Säure-labilen Monomeren zu hoch, sind die Resistmuster nach der Entwicklung schlecht abgegrenzt (erodiert) und es können keine engen Merkmale mehr aufgelöst werden und/oder der Resist verliert seine Adhäsion an dem Substrat während der Entwicklung. Vorzugsweise besitzt die Copolymeren, die Säure-labile Gruppen aufweisen, ein M_w von etwa 3 000 bis etwa 200 000, bevorzugter von etwa 5 000 bis etwa 50 000 bei einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 3 oder weniger, bevorzugter eine Molekulargewichtsverteilung von etwa 2 oder weniger. Nicht-phenolische Polymere, z. B. ein Copolymer eines Alkylacrylats wie t-Butylacrylat oder t-Butylmethacrylat und einer Vinyl-allycyclohexischen Verbindung, wie eine Vinylbornan- oder Vinylcyclohexanolverbindung, können ebenfalls durch eine derartige Polymerisation über freie Radikale oder nach anderen bekannten Verfahren hergestellt werden und besitzen geeigneterweise ein M_w von 8 000 bis etwa 50 000 und eine Molekulargewichtsverteilung von etwa 3 oder weniger.

[0072] Weitere Comonomere können geeigneterweise in einer geeigneten Menge für den Zweck der Kontrolle des Glasübergangspunkts des Polymeren und ähnlichem zugesetzt werden.

[0073] Bei der vorliegenden Erfindung können eine Mischung von zwei oder mehreren Polymeren mit Säure-labilen Gruppen eingesetzt werden. Beispielsweise kann man Gebrauch machen von einer Mischung eines Polymeren mit Säure-labilen Gruppen, die sehr leicht gespalten werden wie Acetalgruppen oder Tetrahydropyranloxygruppen und eines Polymeren mit Säure-spaltbaren Gruppen, die weniger leicht gespalten werden wie zum Beispiel tertiäre Alkylestergruppen. Auch können Säure-spaltbare Gruppen unterschiedlicher Größe kombiniert werden durch Mischen von zwei oder mehreren Polymeren mit unterschiedlichen Säure-spaltbaren Gruppen wie einer tert-Butylestergruppe und einer 2-Methyladamantylgruppe oder einer 1-Ethoxyethoxygruppe und einer Tetrahydropyranloxygruppe. Eine Mischung eines nicht-vernetzten Harzes und eines vernetzten Harzes kann ebenfalls eingesetzt werden. Die Menge dieser Polymeren bei der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 30 bis 99 Gew.-%, bevorzugter 50 bis 98 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge sämtlicher fester Komponenten. Ein Alkali-lösliches Harz oder eine monomere oder oligomere Verbindung ohne Säure-labile Gruppen kann weiterhin in die Zusammensetzung eingearbeitet werden, um die Alkalilöslichkeit zu kontrollieren.

[0074] Beispiele für Polymer-Blends mit Polymeren mit unterschiedlichen Säure-labilen Gruppen finden sich in EP-780 732, EP-679 951 und US-5 817 444.

[0075] Vorzugsweise werden bei der vorliegenden Erfindung monomere und oligomere Lösungsinhibitoren (a2) verwendet.

[0076] Der monomere oder oligomere Lösungsinhibitor mit der Säure-labilen Gruppe zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung, die zumindest eine Säurelabile Gruppe in der Molekularstruktur besitzt, die sich in Anwesenheit von Säure unter Erhöhung der Löslichkeit in wässriger alkalischer Entwicklerlösung zersetzt. Beispiele sind Alkoxyethylethergruppen, Tetrahydrofuranylethergruppen, Tetrahydropyranylethergruppen, Alkoxyethylethergruppen, Tritylethergruppen, Silylethergruppen, Alkylcarbonatgruppen, Tritylestergruppen, Silylestergruppen, Alkoxymethylestergruppen, Vinylcarbamatgruppen, tertiäre Alkylcarbamatgruppen, Tritylaminogruppen, Cumylestergruppen, Acetalgruppen, Ketalgruppen, Tetrahydropyranylestergruppen, Tetrahydrofuranylestergruppen, tertiäre Alkylethergruppen, tertiäre Alkylestergruppen und ähnliche. Das Molekulargewicht der Säure-zersetzbaren lösungsinhibierbaren Verbindung zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung beträgt 3 000 oder weniger, vorzugsweise 100 bis 3 000, bevorzugter 200 bis 2 500.

[0077] Beispiele für monomere und oligomere Lösungsinhibitoren mit Säure-labilen Gruppen werden als Formeln (I) bis (XVI) in EP-0 831 369 beschrieben. Weitere geeignete Lösungsinhibitoren mit Säure-labilen Gruppen werden gezeigt in US-5 356 752, US-5 037 721, US-5 015 554, JP-A-1-289946, JP-A-1-289947, JP-A-2-2560, JP-A-3-128959, JP-A-3-158855, JP-A-3-179353, JP-A-3-191351, JP-A-3-200251, JP-A-3-200252, JP-A-3-200253, JP-A-3-200254, JP-A-3-200255, JP-A-3-259149, JP-A-3-279958, JP-A-3-279959, JP-A-4-1650, JP-A-4-1651, JP-A-11260, JP-A-4-12356, JP-A-4-123567, JP-A-1-289946, JP-A-3-128959, JP-A-3-158855, JP-A-3-179353, JP-A-3-191351, JP-A-3-200251, JP-A-3-200252, JP-A-3-200253, JP-A-3-200254, JP-A-3-200255, JP-A-3-259149, JP-A-3-279958, JP-A-3-279959, JP-A-4-1650, JP-A-4-1651, JP-A-11260, JP-A-4-12356, JP-A-4-12357 und japanische Patentanmeldungen Nr. 3-33229, 3-230790, 3-320438, 4-254157, 4-52732, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889, 4-152195, 4-254157, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889 und 4-152195.

[0078] Die Zusammensetzung kann auch polymere Lösungsinhibitoren enthalten, zum Beispiel Polyacetale, wie beispielsweise in US-5 354 643 beschrieben, oder Poly-N,O-acetale, zum Beispiel solche, die in US-5 498 506 beschrieben werden, entweder in Kombination mit einem Alkali-löslichen Polymeren oder in Kombination mit einem Polymeren, das Säurelabile Gruppen enthält, die die Löslichkeit des Resistfilms in dem Entwickler nach der Bestrahlung erhöhen, oder mit einer Kombination beider Polymerentypen.

[0079] Wenn der Säure-labile Gruppen enthaltende Lösungsinhibitor bei der vorliegenden Erfindung in Kombination mit den Oximderivaten der Formel I oder II, dem Alkali-löslichen Polymeren und/oder dem Polymeren mit Säure-labilen Gruppen eingesetzt wird, beträgt die Menge des Lösungsinhibitors 3 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-%, bevorzugter von 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge sämtlicher fester Komponenten der photoempfindlichen Zusammensetzung.

[0080] Ein in einer wässrigen Alkalilösung lösliches Polymeres (a3) wird bei der vorliegenden Erfindung bevorzugt eingesetzt. Beispiele für diese Polymere umfassen Novolakharze, hydrierte Novolakharze, Aceton-Pyrogallol-Harze, Poly-(o-hydroxystyrol), Poly-(m-hydroxystyrol), Poly-(p-hydroxystyrol), hydrierte Poly-(hydroxystyrol)e, Halogen- oder Alkyl-substituierte Poly-(hydroxystyrol)e, Hydroxystyrol/N-substituierte Maleimid-Copolymere, o-/p- und m-/p-Hydroxystyrol-Copolymere, partiell o-alkylierte Poly-(hydroxystyrol)e [z. N. o-methylier-

te, o-(1-methoxy)-ethoxylierte, o-(1-ethoxy)-ethylierte, o-2-tetrahydropyranlierte und o-(t-butoxycarbonyl)-methylierte Poly-(hydroxystyrol)e mit einem Substitutionsgrad von 5 bis 30 Mol-% der Hydroxylgruppen], o-acylierte Poly-(hydroxystyrol)e [z. B. o-acetylierte und o-(t-butoxy)-carbonylierte Poly-(hydroxystyrol)e mit einem Substitutionsgrad von 5 bis 30 Mol-% der Hydroxylgruppen], Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol/Hydroxystyrol-Copolymere, α -Methylstyrol/Hydroxystyrol-Copolymere, carboxylierte Methacrylharze und deren Derivate. Weiterhin geeignet sind Poly(meth)acrylsäure [z. B. Poly-(acrylsäure)], (Meth)Acrylsäure/(Meth)Acrylat-Copolymere [z. B. Acrylsäure/Methylacrylat-Copolymere, Methacrylsäure/Methylmethacrylat-Copolymere oder Methacrylsäure/Methylmethacrylat/t-Butylmethacrylat-Copolymere], (Meth)Acrylsäure/Alken-Copolymere [z. B. Acrylsäure/Ethylen-Copolymere], (Meth)Acrylsäure/(Meth)Acrylamid-Copolymere [z. B. Acrylsäure/Acrylamid-Copolymere], (Meth)Acrylsäure/Vinylchlorid-Copolymere [z. B. Acrylsäure/Vinylchlorid-Copolymere], (Meth)Acrylsäure/Vinylacetat-Copolymer [z. B. Acrylsäure/Vinylacetat-Copolymere], Maleinsäure/Vinylether-Copolymere [z. B. Maleinsäure/Methylvinylether-Copolymere], Maleinsäuremonomethylester/Methylvinylether-Copolymere [z. B. Maleinsäuremonomethylester/Methylvinylether-Copolymere], Maleinsäure/(Meth)Acrylsäure-Copolymere [z. B. Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymere oder Maleinsäure/Methacrylsäure-Copolymere], Maleinsäure/(Meth)Acrylat-Copolymere [z. B. Maleinsäure/Methylacrylat-Copolymere], Maleinsäure/Vinylchlorid-Copolymere, Maleinsäure/Vinylacetat-Copolymere und Maleinsäure/Alken-Copolymere [z. B. Maleinsäure/Ethylen-Copolymere und Maleinsäure/1-Chlorpropen-Copolymere]. Jedoch sollte für die Verwendung bei der vorliegenden Erfindung das Alkali-lösliche Polymere nicht auf diese Beispiele beschränkt sein.

[0081] Speziell bevorzugte Alkali-lösliche Polymere (a3) sind Novolakharze, Poly-(o-hydroxystyrol), Poly-(m-hydroxystyrol), Poly-(p-hydroxystyrol), Copolymere der jeweiligen Hydroxystyrolmonomeren, zum Beispiel mit p-Vinylcyclohexanol, Alkyl-substituierte Poly-(hydroxystyrol)e, partiell o- oder m-alkylierte und o- oder m-acylierte Poly-(hydroxystyrol)e, Styrol/Hydroxystyrol-Copolymere und α -Methylstyrol/Hydroxystyrol-Copolymere. Die Novolakharze werden durch Additionscondensation von einem oder mehreren vorgegebenen Monomeren als Hauptbestandteil mit einem oder mehreren Aldehyden in Anwesenheit eines sauren Katalysators erhalten.

[0082] Beispiele für Monomere, die bei der Herstellung der Alkali-löslichen Harze verwendbar sind, umfassen hydroxylierte aromatische Verbindungen wie Phenol, Kresole, d. h. m-Kresol, p-Kresol und o-Kresol, Xylenole, z. B. 2,5-Xylenol, 3,5-Xylenol, 3,4-Xylenol und 2,2-Xylenol, Alkoxyphenole, z. B. p-Methoxyphenol, m-Methoxyphenol, 3,5-Dimethoxyphenol, 2-Methoxy-4-methylphenol, m-Ethoxyphenol, p-Ethoxyphenol, m-Propoxyphenol, p-Propoxyphenol, m-Butoxyphenol und p-Butoxyphenol, Dialkylphenole, z. B. 2-Methyl-4-isopropylphenol, und andere hydroxylierte Aromaten einschließlich m-Chlorphenol, p-Chlorphenol, o-Chlorphenol, Dihydroxybiphenyl, Bisphenol A, Phenylphenol, Resorcin und Naphthol. Diese Verbindungen können entweder allein oder als Mischung von zwei oder mehreren eingesetzt werden. Die Hauptmonomeren für Novolakharze sollen nicht auf die vorstehenden Beispiele beschränkt sein.

[0083] Beispiele für Aldehyde für die Polykondensation mit phenolischen Verbindungen zur Erzielung von Novolaken umfassen Formaldehyd, p-Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd, α -Phenylpropionaldehyd, β -Phenylpropionaldehyd, o-Hydroxybenzaldehyd, m-Hydroxybenzaldehyd, p-Hydroxybenzaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd, m-Chlorbenzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, o-Methylbenzaldehyd, m-Methylbenzaldehyd, p-Methylbenzaldehyd, p-Ethylbenzaldehyd, p-n-Butylbenzaldehyd, Furfural, Chloracetaldehyd, und aus diesen abgeleitete Acetale wie Chloracetaldehyddiethylacetal. Unter diesen bevorzugt ist Formaldehyd.

[0084] Diese Aldehyde können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren eingesetzt werden. Beispiele für den sauren Katalysator umfassen Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure.

[0085] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der so erhaltenen Novolakharze beträgt geeigneterweise 1 000 bis 30 000. Ist deren gewichtsmittleres Molekulargewicht niedriger als 1 000, tendiert die Filmreduktion bei nicht bestrahlten Teilen während der Entwicklung dazu, groß zu sein. Überschreitet das gewichtsmittlere Molekulargewicht 50 000, kann die Entwicklungsgeschwindigkeit zu gering sein. Der besonders bevorzugte Bereich für das Molekulargewicht des Novolakharzes beträgt 2 000 bis 20 000.

[0086] Die vorstehend als Alkali-lösliche Polymere, welche von Novolakharzen verschieden sind, angegebenen Poly-(hydroxystyrol)e und deren Derivate und Copolymere besitzen jeweils ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2 000 oder höher, vorzugsweise von 4 000 bis 200 000, bevorzugter von 5 000 bis 50 000. Im Hinblick auf die Erzielung eines Polymerfilms mit verbesserter Wärmebeständigkeit beträgt das gewichtsmitt-

lere Molekulargewicht wünschenswerterweise zumindest 5 000 oder mehr.

[0087] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht bedeutet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eines, das durch Gelpermeationschromatographie bestimmt und mit einem Polystyrol-Standard genormt ist.

[0088] Bei der vorliegenden Erfindung können die Alkali-löslichen Polymeren als Mischung von zwei oder mehreren eingesetzt werden. Wird eine Mischung eines Alkali-löslichen Polymeren und des Polymeren mit Gruppen, die sich durch Einwirkung einer Säure zur Erhöhung der Löslichkeit in einer alkalischen Entwicklerlösung verwendet, beträgt die Zugabemenge des Alkali-löslichen Polymeren vorzugsweise bis zu 80 Gew.-%, bevorzugter bis zu 60 Gew.-%, meist bevorzugt bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der photoempfindlichen Zusammensetzung (unter Ausschluss des Lösungsmittels). Eine 80 Gew.-% überschreitende Menge ist unerwünscht, da das Resistmuster einer beträchtlichen Abnahme der Dicke unterliegt, was zu schlechten Bildern und einer geringen Auflösung führt.

[0089] Wird ein Alkali-lösliches Polymeres zusammen mit einem Lösungsinhibitor ohne das Polymere mit Gruppen, die sich durch Einwirkung einer Säure unter Erhöhung der Löslichkeit in einer alkalischen Entwicklerlösung verwendet, beträgt die Menge des Alkali-löslichen Polymeren vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, bevorzugter 50 bis 85 Gew.-%, meist bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%. Ist die Menge geringer als 40 Gew.-%, führt dies zu einer verminderten Empfindlichkeit. Andererseits unterliegt, wenn die Menge 90 Gew.-% übersteigt, das Resistmuster einer beträchtlichen Abnahme der Filmdicke, was zu einer schlechten Auflösung und Bildreproduktion führt.

[0090] Der Gehalt an Oximderivaten der Formel I oder II (Komponente (b)) in dem positiven Resist gemäß der Erfindung beträgt vorzugsweise zwischen 0,01 Gew.-% und 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge sämtlicher fester Komponenten in dem Photoresist.

[0091] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Oximderivate in chemisch amplifizierten Systemen, die auf Basis des Prinzips der Entfernung einer Schutzgruppe aus dem Polymeren arbeiten, führt im Allgemeinen zu einem positiven Resist. Positive Resiste sind gegenüber negativen Resisten bei zahlreichen Anwendungen insbesondere wegen ihrer höheren Auflösung bevorzugt. Es besteht jedoch ein Interesse an der Herstellung eines negativen Bildes unter Verwendung des Mechanismus des positiven Resists, um die Vorteile eines hohen Auflösungsgrades des positiven Resists mit den Eigenschaften des negativen Resists zu kombinieren. Dies kann erreicht werden, indem man eine so genannte Bild-Umkehrstufe, wie zum Beispiel in EP-361 906 beschrieben, einführt. Hierzu wird das Material für den bildweise-bestrahlten Resist vor der Entwicklungsstufe behandelt, beispielsweise mit einer gasförmigen Base, wodurch eine Neutralisation der Säure, die sich gebildet hat, stattfindet. Es erfolgt dann eine zweite Bestrahlung über die gesamte Fläche und man führt eine thermische Nachbehandlung durch, und das negative Bild wird anschließend auf übliche Weise entwickelt.

[0092] Säure-empfindliche Komponenten, die einen negativen Resist ergeben, sind charakteristischerweise insbesondere Verbindungen, die bei einer Katalyse mit einer Säure (z. B. der während der Bestrahlung der Verbindungen der Formel I oder II gebildeten Säure) im Stande eine Vernetzungsreaktion mit sich selbst und/oder mit einer oder mehreren weiteren Komponenten der Zusammensetzung einzugehen. Verbindungen dieses Typs sind zum Beispiel die bekannten Säure-härtbaren Harze wie zum Beispiel Acryl-, Polyester-, Alkyd-, Melamin-, Harnstoff-, Epoxy- und Phenolharze oder deren Mischungen. Aminoharze, Phenolharze und Epoxyharze sind sehr geeignet. Säure-härtbare Harze dieses Typs sind allgemein bekannt und werden beispielsweise beschrieben in "Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie" [Ullmanns Encyclopedia of Technical Chemistry], 4. Aufl., Bd. 15 (1978), Seiten 613–628. Die Vernetzermponenten sollten generell in einer Konzentration von 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgehalt der Feststoffe der negativen Resistzusammensetzung, vorhanden sein.

[0093] Die Erfindung umfasst somit als spezielle Ausführungsform chemische amplifizierte negative Alkali-entwickelbare Photoresiste, umfassend

- (a4) ein Alkali-lösliches Harz als Binder;
- (a5) eine Komponente, die, wenn sie durch eine Säure katalysiert wird, eine Vernetzungsreaktion mit sich selbst und/oder mit dem Binder eingeht; und
- (b) als photoempfindlichen sauren Donor ein Oximderivat der Formel I oder II.

[0094] Die Zusammensetzung kann zusätzlich zu der Komponente (b) andere photoempfindliche saure Donoren und/oder (c) andere Additive enthalten.

[0095] Speziell als Säure-härtbare Harze (a5) bevorzugt sind Aminoharze wie nicht-veretheretes oder veretheretes Melamin, Harnstoff, Guanidin oder Biuretharze, insbesondere methylierte Melaminharze oder butylierte Melaminharze entsprechend Glycolurilen und Uronen. Unter "Harze" sind im vorliegenden Zusammenhang sowohl herkömmliche technische Mischungen, die im Allgemeinen auch Oligomere umfassen, als auch reine und hochreine Verbindungen zu verstehen. N-Hexa-(methoxymethyl)-melamin und Tetramethoxymethylglucoril und N,N'-Dimethoxymethyluron sind die meist bevorzugten Säure-härtbaren Harze.

[0096] Die Konzentration der Verbindung der Formel I oder II in negativen Resisten beträgt im Allgemeinen von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der Zusammensetzungen. 1 bis 15 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

[0097] Sofern geeignet können die negativen Zusammensetzungen einen Film-bildenden polymeren Binder (a4) umfassen. Der Binder ist vorzugsweise ein Alkali-lösliches Phenolharz. Gut geeignet für diesen Zweck sind zum Beispiel Novolake, die sich ableiten von einem Aldehyd, zum Beispiel Acetaldehyd oder Furfuralaldehyd, jedoch insbesondere von Formaldehyd, und einem Phenol, zum Beispiel unsubstituiertem Phenol, mono- oder dichlorsubstituiertem Phenol wie p-Chlorphenol, durch C₁-C₉-Alkyl mono- oder disubstituiertes Phenol wie o-, m- oder p-Kresol, die verschiedenen Xylenole, p-tert-Butylphenol, p-Nonylphenol, p-Phenylphenol, Resorcin, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan. Ebenfalls geeignet sind Homo- oder Copolymere, basierend auf ethylenisch ungesättigten Phenolen, zum Beispiel Homopolymere von Vinyl- und 1-Propenylsubstituierten Phenolen wie p-Vinylphenol oder p-(1-Propenyl)-phenol oder Copolymere dieser Verbindungen mit einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Materialien, zum Beispiel Styrolen. Die Menge des Binders sollte im Allgemeinen 30 bis 95 Gew.-% oder vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% betragen.

[0098] Eine besonders bevorzugte negative Resistzusammensetzung umfasst von 0,5 bis 15 Gew.-% eines Oximderivats der Formel I oder II (Komponente (b)), von 40 bis 99 Gew.-% eines Phenolharzes als Binder (Komponente (a4)), zum Beispiel eines der vorstehend erwähnten, und von 0,5 bis 30 Gew.-% eines Melaminharzes (Komponente (a5)) als Vernetzungsmittel, wobei sich die Prozentanteile auf den Feststoffgehalt der Zusammensetzung beziehen. Mit Novolak oder besonders mit Polyvinylphenol als Binder wird ein negativer Resist mit besonders guten Eigenschaften erzielt.

[0099] Oximderivate können ebenfalls als saure Generatoren eingesetzt werden, die photochemisch aktiviert werden können für die Säure-katalysierte Vernetzung von zum Beispiel Poly-(glycidyl)-methacrylaten in negativen Resistsystemen. Solche Vernetzungsreaktionen werden beispielsweise von Chae et al. in Pollimo 1993, 17(39), 292, beschrieben.

[0100] Die positiven und die negativen Resistzusammensetzungen können zusätzlich zu der photoempfindlichen sauren Donor-Verbindung der Formel I oder II weitere photoempfindliche saure Donor-Verbindungen (b1), weitere Additive (c), weitere Photoinitiatoren (d) und/oder Sensibilisatoren (e) umfassen.

[0101] Daher betrifft die Erfindung auch chemisch amplifizierte Resistzusammensetzungen, wie vorstehend beschrieben, die zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b), oder Komponenten (a1), (a2), (a3) und (b), oder Komponenten (a4), (a5) und (b) weitere Additive (c), weitere photoempfindliche saure Donor-Verbindungen (b1), weitere Photoinitiatoren (d), und/oder Sensibilisatoren (e) umfassen.

[0102] Oximderivate der vorliegenden Erfindung in dem positiven und negativen Resist können auch gemeinsam mit anderen bekannten photolatenten Säuren (b1), zum Beispiel Oniumsalzen, 6-Nitrobenzylsulfonaten, Bis-sulfonyldiazomethanverbindungen, eine Cyanogruppe enthaltenden Oximsulfonatverbindungen, etc. verwendet werden. Beispiele für bekannte photolatente Säuren für chemisch amplifizierte Resiste werden in US-5 731 364, US-5 800 964, EP-704 762, US-5 468 589, US-5 558 971, US-5 558 976, US-6 004 724, GB-2 348 644 und insbesondere in EP-794 457 und EP-795 786 beschrieben.

[0103] Wird eine Mischung von photolatenten Säuren in Resistzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet, ist das Gewichtsverhältnis von Oximderivaten der Formel I oder II zu der weiteren photolatenten Säure (b1) in der Mischung vorzugsweise 1 : 99 bis 99 : 1.

[0104] Beispiele für photolatente Säuren, die für die Verwendung in Mischung mit den Verbindungen der Formeln I und II geeignet sind, sind

(1) Oniumsalzverbindungen, zum Beispiel

[0105] Iodoniumsalze, Sulfoniumsalze, Phosphoniumsalze, Diazoniumsalze, Pyridiniumsalze. Bevorzugt sind Diphenyliodoniumtriflat, Diphenyliodoniumpyrensulfonat, Diphenyliodoniumdodecylbenzolsulfonat, Triphenylsulfoniumtriflat, Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat, Diphenyliodoniumhexafluorantimonat, Triphenylsulfoniumnaphthalinsulfonat, (Hydroxyphenyl)-benzylmethylsulfoniumtoluolsulfonat und ähnliche. Insbesondere bevorzugt sind Triphenylsulfoniumtriflat, Diphenyliodoniumhexafluorantimonat.

(2) Halogen enthaltende Verbindungen

[0106] Haloalkylgruppen enthaltende heterocyclische Verbindungen, Haloalkylgruppen enthaltende Kohlenwasserstoffverbindungen und ähnliche. Bevorzugt sind (Trichlormethyl)-s-triazinderivate wie Phenyl-bis-(trichlormethyl)-s-triazin, Methoxyphenyl-bis-(trichlormethyl)-s-triazin, Naphthyl-bis-(trichlormethyl)-s-triazin und ähnliche; 1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethan; und ähnliche.

(3) Sulfonverbindungen, zum Beispiel

[0107] β -Ketosulfone, β -Sulfonylsulfone und deren α -Diazoderivate und ähnliche. Bevorzugt sind Phenacylsulfonylsulfon, Mesitylphenacylsulfon, Bis-(phenylsulfonyl)-methan, Bis-(phenylsulfonyl)-diazomethan.

(4) Sulfonatverbindungen, zum Beispiel

[0108] Alkylsulfonsäureester, Haloalkylsulfonsäureester, Arylsulfonsäureester, Iminosulfonate, Imidosulfonate und ähnliche. Bevorzugte Imidosulfonatverbindungen sind zum Beispiel N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-succinimid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-phthalimid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-naphthylimid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-diphenylmaleimid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-bicyclo-[2.2.1]-heptan-5,6-oxy-2,3-dicarboximid, N-(Camphanylsulfonyloxy)-succinimid, N-(Camphanylsulfonyloxy)-phthalimid, N-(Camphanylsulfonyloxy)-naphthylimid, N-(Camphanylsulfonyloxy)-diphenylmaleimid, N-(Camphanylsulfonyloxy)-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Camphanylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Camphanylsulfonyloxy)-bicyclo-[2.2.1]-heptan-5,6-oxy-2,3-dicarboximid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-succinimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-phthalimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-naphthylimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-diphenylmaleimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-bicyclo-[2.2.1]-heptan-5,6-oxy-2,3-dicarboximid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-succinimid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-naphthylimid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-diphenylmaleimid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-bicyclo-[2.2.1]-heptan-5,6-oxy-2,3-dicarboximid und ähnliche.

[0109] Andere geeignete Sulfonatverbindungen sind vorzugsweise zum Beispiel Benzointosylat, Pyrogalloltriflat, Pyrogallolomethansulfonsäureester, Nitrobenzyl-9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonat, α -(4-Toluolsulfonyloxyimino)-benzylcyanid, α -(4-Toluolsulfonyloxyimino)-4-methoxybenzylcyanid, α -(4-Toluolsulfonyloxyimino)-2-thienylmethylcyanid, α -(Methansulfonyloxyimino)-1-cyclohexenylacetonitril, α -(Butylsulfonyloxyimino)-1-cyclopentenylacetonitril, (4-Methylsulfonyloxyiminocyclohexa-2,5-dienyliden)-phenylacetonitril, (4-Methylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-phenylacetonitril, (5-Methylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-(2-methylphenyl)-acetonitril, (5-Propylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-(2-methylphenyl)-acetonitril, (5-Methylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-(2-chlorphenyl)-acetonitril und ähnliche.

[0110] In der strahlungsempfindlichen Harzzusammensetzung der Erfindung umfassen besonders bevorzugte Sulfonatverbindungen Pyrogallolomethansulfonsäureester, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Camphanylsulfonyloxy)-naphthylimid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-phthalimid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Camphanylsulfonyloxy)-naphthylimid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-phthalimid und ähnliche.

[0111] 1,2-Chinondiazidsulfonsäureesterverbindungen der Polyhydroxyverbindungen. Bevorzugt sind Verbindungen mit einer 1,2-Chinondiazidsulfonylgruppe, z. B. einer 1,2-Benzochinondiazid-4-sulfonylgruppe, einer 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonylgruppe, einer 1,2-Naphthochinondiazid-5-sulfonylgruppe, einer 1,2-Naphthochinondiazid-6-sulfonylgruppe oder ähnliche. Besonders bevorzugt sind Verbindungen mit einer 1,2-Naphthochinondiazid-4-sulfonylgruppe oder einer 1,2-Naphthochinondiazid-5-sulfonylgruppe. Besonders geeignet sind 1,2-Chinondiazidsulfonsäureester von (Poly)-hydroxyphenylarylketonen wie 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 2,4,6-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2',3,4-Tetrahydroxybenzophenon, 2,3,4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon, 2,2',3,4,4'-Pentahydroxybenzophenon, 2,2',3,2,6'-Pentahydroxybenzophenon, 2,3,3',4,4',5'-Hexahydroxybenzophenon, 2,3',4,4',5',6'-Hexahydroxybenzophenon und ähnliche; 1,2-Chinondiazidsulfonsäureester von Bis-[(poly)-hydroxyphenyl]-alkanen wie Bis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Bis-(2,4-dihydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(2,3,4-(2,3,4-trihydroxyphenyl)-propan und ähnliche; 1,2-Chinondiazidsulfonsäureester von (Poly)-hydroxyphenylalkanen wie 4,4'-Dihydroxytriphenylmethan, 4,4',4''-Trihydroxytriphenylmethan, 4,4',5,5'-Tetramethyl-2,2',2''-trihydroxytriphenylmethan, 2,2,5,5'-Tetramethyl-4,4',4''-trihydroxytriphenylmethan, 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-(4-[1-(hydroxyphenyl)-1-methylethyl]-phenyl)-ethan und ähnliche; 1,2-Chinondiazidsulfonsäureester von (Poly)-hydroxyphenylflavanen wie 2,4,4-Trimethyl-2',4',7-trihydroxy-2-phenylflavan, 2,4,4-Trimethyl-2',4',5',6,7-pentahydroxy-2-phenylflavan und ähnliche.

[0112] Die positive und negative Photoresistzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann gegebenenfalls ein oder mehrere Additive (c), die üblicherweise in Photoresisten verwendet werden, in herkömmlichen, dem Fachmann bekannten Mengen enthalten, zum Beispiel Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher, oberflächenaktive Mittel, Fließverbesserer, Netzmittel, Adhäsionspromotoren, thixotrope Mittel, farbgebende Mittel, Füllstoffe, Lösungsbeschleuniger, Säure-Amplifizierer, Photosensibilisatoren und organische basische Verbindungen. Weitere Beispiele für organische basische Verbindungen, die in der erfindungsgemäßen Resistzusammensetzung verwendet werden können, sind Verbindungen, bei denen es sich um stärkere Basen als Phenol handelt, insbesondere Stickstoff enthaltende basische Verbindungen. Diese Verbindungen können ionisch sein, zum Beispiel Tetraalkylammoniumsalze, oder nicht-ionisch. Bevorzugte organische basische Verbindungen sind Stickstoff enthaltende basische Verbindungen, die je Molekül zwei oder mehr Stickstoffatome mit unterschiedlicher chemischer Umgebung aufweisen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die sowohl zumindest eine substituierte oder unsubstituierte Aminogruppe und zumindest eine Stickstoff enthaltende Ringstruktur aufweisen, und Verbindungen mit zumindest einer Alkylaminogruppe. Beispiele für solche bevorzugte Verbindungen umfassen Guanidin, Aminopyridin, Aminoalkylpyridine, Aminopyrrolidin, Indazol, Imidazol, Pyrazol, Pyrazin, Pyrimidin, Purin, Imidazolin, Pyrazolin, Piperazin, Aminomorpholin und Aminoalkylmorpholine. Geeignet sind sowohl die unsubstituierten Verbindungen als auch deren substituierte Derivate. Bevorzugte Substituenten umfassen Amino, Aminoalkylgruppen, Alkylaminogruppen, Aminoarylgruppen, Arylaminogruppen, Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Acylgruppen, Acyloxygruppen, Arylgruppen, Arylgruppen, Aryloxygruppen, Nitro, Hydroxy und Cyano. Spezielle Beispiele für besonders bevorzugte organische Verbindungen umfassen Guanidin, 1,1-Dimethylguanidin, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, 2-Aminopyridin, 3-Aminopyridin, 4-Aminopyridin, 2-Dimethylaminopyridin, 4-Dimethylaminopyridin, 2-Diethylaminopyridin, 2-(Aminomethyl)-pyridin, 2-Amino-3-methylpyridin, 2-Amino-4-methylpyridin, 2-Amino-5-methylpyridin, 2-Amino-6-methylpyridin, 3-Aminoethylpyridin, 4-Aminoethylpyridin, 3-Aminopyrrolidin, Piperazin, N-(2-Aminoethyl)-piperazin, N-(2-Aminoethyl)-piperidin, 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Piperidinopiperidin, 2-Iminopiperidin, 1-(2-Aminoethyl)-pyrrolidin, Pyrazol, 3-Amino-5-methylpyrazol, 5-Amino-3-methyl-1-p-tolylpyrazol, Pyrazin, 2-(Aminomethyl)-5-methylpyrazin, Pyrimidin, 2,4-Diaminopyrimidin, 4,6-Dihydroxypyrimidin, 2-Pyrazolin, 3-Pyrazolin, N-Aminomorpholin und N-(2-Aminoethyl)-morpholin.

[0113] Andere Beispiele für geeignete organische basische Verbindungen werden in DE-44 08 318, US-5 609 989, US-5 556 734, EP-762 207, DE-43 06 069, EP-611 998, EP-813 113, EP-611 998 und US-5 498 506 beschrieben. Jedoch sind die organischen basischen Verbindungen, die bei der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, nicht auf diese Beispiele beschränkt.

[0114] Die Stickstoff enthaltenden basischen Verbindungen können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren eingesetzt werden. Die zugegebene Menge der Stickstoff enthaltenden basischen Verbindungen beträgt gewöhnlich von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 5 Gew.-Teile je 100 Gew.-Teile der photoempfindlichen Harzzusammensetzung (unter Ausschluss des Lösungsmittels). Ist die Menge hiervon geringer als 0,001 Gew.-Teile, können die Wirkungen der vorliegenden Erfindung nicht erreicht werden. Überschreitet sie andererseits 10 Gew.-Teile, besteht die Tendenz zu einer reduzierten Empfindlichkeit und beeinträchtigt

gen Entwickelbarkeit bei den nicht-bestrahlten Teilen.

[0115] Die Zusammensetzung kann weiterhin eine basische organische Verbindung enthalten, die sich unter aktinischer Strahlung ("suizide Base") zersetzt, wie zum Beispiel in EP-710 885, US-5 663 035, US-5 595 855, US-5 525 453 und EP-611 998 beschrieben.

[0116] Beispiele für Farbstoffe (c), die für die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind öllösliche Farbstoffe und basische Farbstoffe, z. B. Öl-Gelb #101, Öl-Gelb #103, Öl-Pink #312, Öl-Grün BG, Öl-Blau BOS, Öl-Blau #603, Öl-Schwarz BY, Öl-Schwarz BS, Öl-Schwarz T-505 (sämtlich hergestellt von Orient Chemical Industries Ltd., Japan), Kristallviolett (CI 42556), Methylviolett (CI 42535), Rhodamin B (CI 45170B), Malachringrün (CI 42000) und Methylenblau (CI 52015).

[0117] Spektrale Sensibilisatoren (e) können außerdem zugegeben werden, um die photolatente Säure zu sensibilisieren, um eine Absorption in einem Bereich längerer Wellenlängen als fernes Ultraviolett zu zeigen, wodurch die photoempfindliche Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung zum Beispiel als gegenüber einer i-Linien- oder g-Linien-Bestrahlung empfindlich gemacht werden kann. Beispiele für geeignete spektrale Sensibilisatoren umfassen Benzophenone, p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon, p,p'-Tetraethylethylaminobenzophenon, Thioxanthon, 2-Chlorothioxanthon, Anthron, Pyren, Perylen, Phenothiazin, Benzil, Acridin-orange, Benzoflavin, Cetoflavin T, 9,10-Diphenylanthracen, 9-Fluoren, Acetophenon, Phenanthren, 2-Nitrofluoren, 5-Nitroaceaphthen, Benzochinon, 2-Chlor-4-nitroanilin, N-Acetyl-p-nitroanilin, p-Nitroanilin, N-Acetyl-4-nitro-1-naphthylamin, Picramid, Anthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-tert-Butylanthrachinon, 1,2-Benzanthrachinon, 3-Methyl-1,3-diaza-1,9-benzanthron, Dibenzalacetone, 1,2-Naphthochinon, 3-Acylcumarinderivate, 3,3'-Carbonyl-bis-(5,7-dimethoxycarbonylcumarin), 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Eosin, Rhodamin, Erythrosin und Coronen. Jedoch sind die geeigneten spektralen Sensibilisatoren nicht auf diese Beispiele beschränkt.

[0118] Diese spektralen Sensibilisatoren können auch als Lichtabsorptionsmittel zur Absorption des von einer Lichtquelle emittierten fernern Ultravioletts verwendet werden. In diesem Fall reduziert der Lichtabsorber die Lichtreflexion aus dem Substrat und vermindert den Einfluss der multiplen Reflexion innerhalb des Resistfilms, wobei der Effekt stationärer Wellen vermindert wird.

[0119] Weitere geeignete Additive (c) sind "Säure-Amplifikatoren", Verbindungen, die die Säurebildung beschleunigen oder die Säurekonzentration erhöhen. Solche Verbindungen können auch in Kombination mit den Oximderivaten der Formeln I oder II gemäß der Erfindung in positiven oder negativen Resisten oder in Bilderzeugungssystemen sowie bei sämtlichen Beschichtungsanwendungen eingesetzt werden. Solche Säure-Amplifikatoren werden zum Beispiel in Arimitsu, K. et al., J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, S. 43; Kudo, K. et al., J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, S. 45; Ichimura, K. et al., Chem. Letters, 1995, S. 551, beschrieben.

[0120] Gewöhnlich wird für die Aufbringung der photoempfindlichen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung auf ein Substrat die Zusammensetzung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Bevorzugte Beispiele für diese Lösungsmittel umfassen Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Cyclopentanon, 2-Heptanon, γ -Butyrolacton, Methylglykylketon, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 2-Methoxyethylacetat, 2-Ethoxyethylacetat, 2-Ethoxyethanol, Diethylglykoldimethylether, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Toluol, Ethylacetat, Methylacetat, Ethyllactat, Methylmethoxypropionat, Ethylethoxypropionat, Methylpyruvat, Ethylpyruvat, Propylpyruvat, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon und Tetrahydrofuran. Diese Lösungsmittel können allein oder als Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugte Beispiele für die Lösungsmittel sind Ester wie 2-Methoxyethylacetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Methylmethoxypropionat, Ethylethoxypropionat und Ethyllactat. Die Verwendung von solchen Lösungsmitteln ist von Vorteil, da die durch die Formeln I oder II wiedergegebenen Oximderivate der vorliegenden Erfindung gute Verträglichkeit hiermit und bessere Löslichkeit hierin besitzen.

[0121] Zu dem Lösungsmittel kann ein oberflächenaktives Mittel zugegeben werden. Beispiele für geeignete oberflächenaktive Mittel umfassen nicht-ionische oberflächenaktive Mittel wie Polyoxyethylenalkylether, z. B. Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethylenecetylether und Polyoxyethylenoleylether; Polyoxyethylenalkylarylether, z. B. Polyoxyethylen, Octylphenolether und Polyoxyethylenononylphenolether; Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitan/Fettsäureester, z. B. Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitantrioleat; fluorchemische oberflächenaktive Mittel wie F-top EF301, EF303 und EF352 (hergestellt von New Akita Chemical Company, Japan); Megafac F171 und F17.3 (hergestellt von Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Japan); Fluorad FC430 und FC431 (hergestellt von Sumitomo 3M Ltd., Japan); Asahi Guard AG710 und Surfion S-382, SC101, SC102, SC103,

SC104, SC105 und SC106 (hergestellt von Asahi Grass Col. Ltd., Japan); Organosiloxanpolymer KP341 (hergestellt von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Japan); und acrylische oder methacrylische (Co)Polymere Poly-flow Now. 75 und NO. 95 (hergestellt von Kyoeisha Chemical Co., Ltd., Japan). Die zugegebene Menge an oberflächenaktivem Mittel beträgt gewöhnlich 2 Gew.-Teile oder weniger, wünschenswerterweise 0,5 Gew.-Teile oder weniger, je 100 Gew.-Teile der festen Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Die oberflächenaktiven Mittel können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren zugesetzt werden.

[0122] Die Lösung wird gleichmäßig auf ein Substrat mit Hilfe bekannter Beschichtungsmethoden, zum Beispiel durch Schleuderbeschichten, Tauchen, Rakelauftrag, Gießlackierungstechniken, Bürstenauftrag, Sprühen und Walzenbeschichtung aufgebracht. Es ist auch möglich, die photoempfindliche Schicht auf einen temporären flexiblen Träger aufzutragen und hiernach das endgültige Substrat durch Beschichtungstransfer (Laminieren) zu beschichten.

[0123] Die aufgebrachte Menge (Beschichtungsdicke) und die Natur des Substrats (Beschichtungssubstrat) hängen von dem gewünschten Anwendungsgebiet ab. Der Bereich der Beschichtungsdicken kann im Prinzip Werte von etwa 0,01 µm bis mehr als 100 µm betragen.

[0124] Nach dem Beschichtungsverfahren wird im Allgemeinen das Lösungsmittel durch Erhitzen entfernt, was zu einer Schicht des Photoresists auf dem Substrat führt. Die Trocknungstemperatur muss natürlich geringer sein als die Temperatur, bei der bestimmte Komponenten des Resists reagieren oder sich zersetzen könnten. Im Allgemeinen liegen die Trocknungstemperaturen im Bereich von 60 bis 160°C.

[0125] Die Resistzusammensetzung wird hiernach bildweise bestrahlt. Der Ausdruck "bildweise Bestrahlung" umfasst die Bestrahlung in einem vorher bestimmten Muster unter Verwendung von aktinischer Strahlung, d. h. sowohl Bestrahlung durch eine ein vorbestimmtes Muster enthaltende Maske, zum Beispiel ein transparentes Material, eine Chrommaske oder ein Netz, als auch eine Bestrahlung unter Verwendung eines Laserstrahls oder Elektronenstrahls, der direkt die Resistoberfläche, zum Beispiel unter der Kontrolle eines Computers, beschreibt und auf diese Weise ein Bild erzeugt. Ein anderer Weg zur Bildung eines Musters erfolgt durch Interferenz von zwei Strahlen oder Bildern, wie zum Beispiel bei holographischen Anwendungen verwendet. Es ist auch möglich, Masken aus Flüssigkristallen zu verwenden, die Pixel für Pixel der Erzeugung digitaler Bilder zugewiesen werden können, wie zum Beispiel von A. Bertsch; J. Y. Jezequel; J. C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107, Seiten 275–281 und von K. P. Nicolay in Offset Printing 1997, 6, Seiten 34–37, beschrieben.

[0126] Nach der Bestrahlung und erforderlichenfalls thermischen Behandlung werden die bestrahlten Bereiche (im Fall der positiven Resiste) oder die nicht-bestrahlten Bereiche (im Fall der negativen Resiste) der Zusammensetzung auf an sich bekannte Weise unter Verwendung eines Entwicklers entfernt.

[0127] Um die katalytische Reaktion und daher die Entwicklung eines ausreichenden Unterschieds in der Löslichkeit zwischen den bestrahlten und nicht-bestrahlten Bereichen der Resistzusammensetzung in dem Entwickler zu beschleunigen, wird die Beschichtung vorzugsweise vor der Entwicklung erhitzt. Das Erhitzen kann während der Bestrahlung durchgeführt oder begonnen werden. Temperaturen von 60 bis 160°C werden vorzugsweise angewandt. Die Zeitdauer hängt von der Erhitzungsmethode ab und erforderlichenfalls kann die optimale Zeitdauer vom Fachmann einfach mit Hilfe von Routineversuchen ermittelt werden. Sie beträgt im Allgemeinen von einigen Sekunden bis zu mehreren Minuten. Zum Beispiel ist eine Zeitdauer von 10 bis 300 Sekunden sehr geeignet, wenn eine Heizplatte verwendet wird, und von 1 bis 30 Minuten, wenn ein Umluftofen verwendet wird. Es ist von Bedeutung, dass die erfindungsgemäßen latenten sauren Donoren in den nicht-bestrahlten Bereichen auf dem Resist unter solchen Bearbeitungsbedingungen stabil sind.

[0128] Hiernach wird die Beschichtung entwickelt, wobei die Teile der Beschichtung, die nach der Bestrahlung in dem Entwickler löslicher sind, entfernt werden. Nötigenfalls kann leichtes Rühren des Arbeitsstücks, sanftes Bürsten des Überzugs in dem Entwicklerbad oder Sprühentwicklung diese Arbeitsstufe beschleunigen. Die in der Resist-Technologie üblichen wässrig-alkalischen Entwickler können beispielsweise zur Entwicklung eingesetzt werden. Solche Entwickler umfassen zum Beispiel Natrium- oder Kaliumhydroxid, die entsprechenden Carbonate, Hydrogencarbonate, Silikate oder Metasilikate, jedoch vorzugsweise metallfreie Basen wie Ammoniak oder Amine, zum Beispiel Ethylamin, n-Propylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Triethylamin, Methyl-diethylamin, Alkanolamine, zum Beispiel Dimethylethanolamin, Triethanolamin, quaternäre Ammoniumhydroxide, zum Beispiel Tetramethylammoniumhydroxid oder Tetraethylammoniumhydroxid. Die Entwicklerlösungen sind im Allgemeinen bis zu 0,5 N, werden jedoch gewöhnlich in geeigneter Weise vor der Anwendung verdünnt. Beispielsweise sind Lösungen mit einer Normalität von etwa 0,1 bis 0,3 gut geeignet. Die Wahl des Ent-

wicklers hängt von der Natur der photohärtbaren Überzugsbeschichtung, insbesondere von der Natur des verwendeten Bindemittels oder der resultierenden Photolyseprodukte ab. Die wässrigen Entwicklerlösungen können nötigenfalls auch relativ geringe Mengen an Netzmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln enthalten. Typische organische Lösungsmittel, die zu den Entwicklerflüssigkeiten zugesetzt werden können, sind zum Beispiel Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton, Isopropanol und auch Mischungen von zwei oder mehreren dieser Lösungsmittel. Ein typisches wässrig/organisches Entwicklungssystem basiert auf Butylcellosolve®/Wasser.

[0129] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Photoresists durch

- (1) Aufbringen auf ein Substrat einer wie vorstehend beschriebenen Zusammensetzung;
- (2) nach dem Aufbringen Härten der Zusammensetzung bei Temperaturen zwischen 60°C und 160°C;
- (3) bildweise Bestrahlung mit Licht von Wellenlängen zwischen 150 nm und 1 500 nm;
- (4) gegebenenfalls nach Bestrahlung Härten der Zusammensetzung bei Temperaturen zwischen 60°C und 160°C; und
- (5) Entwickeln mit einem Lösungsmittel oder mit einem wässrig-alkalischen Entwickler.

[0130] Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die bildweise Bestrahlung mit monochromatischer oder polychromatischer Strahlung im Wellenlängenbereich von 190 bis 450 nm, insbesondere im Bereich von 190 bis 260 nm durchgeführt wird.

[0131] Die Photoresistzusammensetzungen können auf sämtlichen Substraten und unter Anwendung sämtlicher Techniken, die dem Fachmann bekannt sind, verwendet werden. Zum Beispiel können Halbleitersubstrate verwendet werden wie Silizium, Galliumarsenid, Germanium, Indiumantimonid; weiterhin mit Oxid- oder Nitridschichten beschichtete Substrate wie Siliziumdioxid, Siliziumnitrid, Titannitrid, Siloxane, ebenso wie Metallsubstrate und metallbeschichtete Substrate, die beschichtet sind mit Metallen wie Aluminium, Kupfer, Wolfram, etc. Das Substrat kann auch mit polymeren Materialien, zum Beispiel mit organischen antireflektiven Beschichtungen, Isolationsschichten und dielektrischen Beschichtungen aus polymeren Materialien vor der Beschichtung mit dem Photoresist überzogen werden.

[0132] Die Photoresistschicht kann mit Hilfe sämtlicher bekannter Techniken, wie direktes Beschreiben, d. h. mit einem Laserstrahl oder Projektionslithographie in stufenweiser und Wiederholungs-Arbeitsweise oder Abtast-Arbeitsweise oder durch Kontaktbedrucken durch eine Maske freigelegt werden.

[0133] Im Fall der Projektionslithographie können ein breiter Bereich an optischen Bedingungen angewandt werden, wie kohärente, partiell kohärente oder inkohärente Bestrahlung. Dies umfasst Bestrahlungstechniken außerhalb der Achse, zum Beispiel ringförmige Bestrahlung und Quadrupolbestrahlung, wo die Strahlung lediglich bestimmte Bereiche der Linse unter Ausschluss des Linsenzentrums passieren kann.

[0134] Die zur Replikation des Musters verwendete Maske kann eine harte Maske oder eine flexible Maske sein. Die Maske kann transparente, semi-transparente und opake Muster umfassen. Die Mustergröße kann auch Muster einschließen, die bei oder unterhalb der Auflösungsgrenze der Projektionsoptiken liegen und auf die Maske in bestimmter Weise aufgebracht sind, um das aerielle Bild, Intensität und Phasenmodulation der Strahlung nach dem Passieren der Maske zu modifizieren. Dies umfasst Phasenverschiebungsmasken und Halbton-Phasenverschiebungsmasken.

[0135] Das Bilderzeugungsverfahren der Photoresistzusammensetzung kann angewandt werden, um Bilder beliebig gewünschter Geometrie und Form, zum Beispiel Dichte und isolierte Linien, Kontaktlücken, Einschnitte, Punkte, etc. zu erzeugen.

[0136] Die erfindungsgemäßen Photoresiste besitzen ausgezeichnete lithographische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Empfindlichkeit und hohe Resisttransparenz bei der Abbildungsstrahlung.

[0137] Mögliche Bereiche der Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind wie folgt: Verwendung als Photoresiste für elektronische Vorrichtungen wie als Ätzresiste, Ionen-Implantationsresiste, Elektroabscheidungsresiste oder Lötresiste, die Herstellung von gedruckten Schaltungen oder eines dünnen Filmtransistorresists (TFT); die Herstellung von Druckplatten wie Offset-Druckplatten oder Siebdruckschablonen, die Verwendung beim Ätzen von Formgegenständen oder bei Stereolithographie- oder Holographie-Techniken. Die Beschichtungssubstrate und Arbeitsbedingungen variieren entsprechend.

[0138] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind auch hervorragend als Beschichtungszusammen-

setzungen für Substrate sämtlicher Typen geeignet einschließlich Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, jedoch vor allem für die Beschichtung von Metallen wie Ni, Fe, Zn, Mg, Co oder insbesondere Cu und Al, und auch Si, Siliziumoxide oder -nitride, worauf durch bildweise Bestrahlung ein Bild aufzubringen ist.

[0139] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Verbindungen der Formel I oder II als photolatente saure Donoren in Zusammensetzungen, die unter der Einwirkung einer Säure vernetzt werden können und/oder als Lösungsbeschleuniger in Zusammensetzungen, worin die Löslichkeit unter der Einwirkung einer Säure erhöht werden soll.

[0140] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Vernetzung von Verbindungen, die unter der Einwirkung einer Säure vernetzt werden können, wobei das Verfahren die Zugabe einer Verbindung der Formel I und/oder II zu den vorstehend genannten Verbindungen und die bildweise Bestrahlung oder eine Bestrahlung über den gesamten Bereich mit Licht einer Wellenlänge von 150 bis 1 500 nm umfasst.

[0141] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Verbindungen der Formeln I oder II als photoempfindliche saure Donoren bei der Herstellung von Oberflächenbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Dentalzusammensetzungen, Farbfiltern, Resisten oder Bildaufzeichnungsmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterialien für die Aufzeichnung holographischer Bilder, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Dentalzusammensetzungen, Farbfiltern, Resisten, Bildaufzeichnungsmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterialien für die Aufzeichnung holographischer Bilder. Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formel I oder II als photoempfindliche saure Donoren bei der Herstellung von Farbfiltern oder chemisch amplifizierten Resistmaterialien sowie ein Verfahren zur Herstellung von Farbfiltern oder chemisch amplifizierten Resistmaterialien. Wie bereits vorstehend erwähnt, wirken in photovernetzbaaren Zusammensetzungen Oximderivate als latente härtende Katalysatoren: bei Bestrahlung mit Licht setzen sie Säure frei, die die Vernetzungsreaktion katalysiert. Zusätzlich kann die durch Bestrahlung freigesetzte Säure zum Beispiel die Entfernung von geeigneten Säure-empfindlichen Schutzgruppen aus einer Polymerstruktur oder die Spaltung von Polymeren, welche Säure-empfindliche Gruppen in dem Polymergerüst enthalten, katalysieren. Andere Anwendungen sind zum Beispiel Farbänderungssysteme auf Basis einer pH-Änderung oder einer Änderung der Löslichkeit von zum Beispiel einem Pigment, das durch Säure-empfindliche Schutzgruppen geschützt ist.

[0142] Oximderivate der vorliegenden Erfindung können auch verwendet werden zur Herstellung so genannter "print-out"-Bilder, wenn die Verbindung zusammen mit einem farbgebenden Mittel eingesetzt wird, das die Farbe verändert, wenn sich der pH ändert, wie zum Beispiel in JP Hei 4 3288552-A oder in US-5 237 059 beschrieben. Solche Farbänderungssysteme können entsprechend EP-199 672 auch verwendet werden, um Güter zu überwachen, die gegenüber Wärme oder Strahlung empfindlich sind.

[0143] Zusätzlich zu einer Farbänderung ist es während der Säure-katalysierten Schutzgruppenabspaltung von löslichen Pigmentmolekülen (wie beschrieben beispielsweise in EP-648 770, EP-648 817 und EP-742 255) möglich, dass Pigmentkristalle ausgefällt werden; dies kann zum Beispiel bei der Herstellung von Farbfiltern wie z. B. in EP-654 711 beschrieben oder print-out-Bildern und bei Indikatoranwendungen angewandt werden, wenn sich die Farbe des latenten Pigmentvorläufers von derjenigen des ausgefallenen Pigmentkristalls unterscheidet.

[0144] Zusammensetzungen unter Verwendung von pH-empfindlichen Farbstoffen oder latenten Pigmenten in Kombination mit Oximderivaten können als Indikatoren für elektromagnetische Strahlung, wie gamma-Strahlung, Elektronenstrahlen, UV- oder sichtbares Licht, oder einfache Wegwerf-Dosimeter, verwendet werden. Insbesondere für Licht, das heißt für das menschliche Auge sichtbares Licht, wie UV- oder IR-Licht; sind solche Dosimeter von Interesse.

[0145] Schließlich können Oximderivate, die in einem wässrig-alkalischen Entwickler wenig löslich sind, in dem Entwickler mit Hilfe einer Licht-induzierten Umwandlung in die freie Säure mit dem Ergebnis löslich gemacht werden, dass sie als Löslichkeitsbeschleuniger in Kombination mit geeigneten Film-bildenden Harzen verwendet werden können.

[0146] Harze, die durch saure Katalyse und demzufolge durch die photolatenten Säuren der Formel I oder II gemäß der Erfindung vernetzt werden können, sind zum Beispiel Mischungen von polyfunktionellen Alkoholen und Hydroxygruppen enthaltenden Acryl- und Polyesterharzen oder partiell hydrolysierten Polyvinylacetalen oder Polyvinylalkoholen mit polyfunktionellen Acetalderivaten. Unter bestimmten Bedingungen ist zum Beispiel

auch die Säure-katalysierte Selbstkondensation von Acetal-funktionalisierten Harzen möglich.

[0147] Geeignete Säure-härtbare Harze sind im Allgemeinen sämtliche Harze, deren Härtung durch saure Katalysatoren beschleunigt werden kann, wie Aminoplaste oder phenolische Resolharze. Diese Harze sind zum Beispiel Melamin-, Harnstoff-, Epoxy-, Phenol-, Acryl-, Polyester- und Alkydharze, jedoch insbesondere Mischungen von Acryl-, Polyester- oder Alkydharzen mit einem Melaminharz. Auch umfasst sind modifizierte Oberflächenbeschichtungsharze wie Acryl-modifizierte Polyester- und Alkydharze. Beispiele für einzelne Typen von Harzen, die umfasst sind von dem Ausdruck Acryl-, Polyester- und Alkydharze, werden beschrieben beispielsweise in Wagner, Sarx, Lackkunstharze (München, 1971), Seiten 86–123 und Seiten 229–238, oder in Ullmann, Encyclopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 15 (1978), Seiten 613–528, oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Bd. 18, S. 360 ff., Bd. A19, S. 371 ff.

[0148] Bei Beschichtungsanwendungen umfasst die Oberflächenbeschichtung vorzugsweise ein Aminoharz. Beispiele hierfür sind veretherte oder nicht-veretherte Melamin-, Harnstoff-, Guanidin- oder Biurethharze. Die saure Katalyse ist von besonderer Bedeutung bei der Härtung von Oberflächenbeschichtungen, die veretherte Aminoharze umfassen, wie methylierte oder butylierte Melaminharze (N-Methoxymethyl- oder N-Butoxymethylmelamin) oder methylierte/butylierte Glykolorile. Beispiele für andere Harzzusammensetzungen sind Mischungen von polyfunktionellen Alkoholen oder Hydroxygruppen enthaltenden Acryl- und Polyesterharzen, oder partiell hydrolysiertem Polyvinylacetat oder Polyvinylalkohol mit polyfunktionellen Dihydropropanylderivaten wie Derivaten der 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-carbonsäure. Polysiloxane können ebenfalls unter Anwendung einer sauren Katalyse vernetzt werden. Diese Siloxangruppen enthaltenden Harze können zum Beispiel entweder eine Selbstkondensation mit Hilfe der Säure-katalysierten Hydrolyse eingehen oder mit einer zweiten Komponente des Harzes vernetzt werden, wie einem polyfunktionellen Alkohol, einem Hydroxygruppen enthaltenden Acryl- oder Polyesterharz, einem partiell hydrolysierten Polyvinylacetat oder einem Polyvinylalkohol. Dieser Polykondensationstyp der Polysiloxane wird zum Beispiel in J. J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science, Bd. 5, S. 593, Pergamon Press, Oxford, 1989, beschrieben. Andere kationisch polymerisierbare Materialien, die zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen geeignet sind, sind ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die über einen kationischen Mechanismus polymerisierbar sind wie Vinylether, zum Beispiel Methylvinylether, Isobutylvinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Ethylenglykoldivinylether, cyclische Vinylether, zum Beispiel 3,4-Dihydro-2-formyl-2H-pyran (dimeres Acrolein) oder der 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-carbonsäureester von 2-Hydroxymethyl-3,4-dihydro-2H-pyran; Vinylester wie Vinylacetat und Vinylstearat, Mono- und Diolefine wie α -Methylstyrol, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcarbazol.

[0149] Für bestimmte Zwecke werden Harzmischungen mit monomeren oder oligomeren Bestandteilen, welche polymerisierbare ungesättigte Gruppen enthalten, verwendet. Solche Oberflächenbeschichtungen können auch unter Verwendung der Verbindungen der Formel I oder II gehärtet werden. Bei diesem Verfahren können radikalische Polymerisations-Initiatoren oder Photo-Initiatoren zusätzlich verwendet werden. Die erstgenannten initiieren die Polymerisation der ungesättigten Gruppen während der Wärmebehandlung, die letztgenannten während der UV-Strahlung.

[0150] Die Erfindung betrifft auch eine Zusammensetzung, umfassend

- (a) eine Verbindung, die aufgrund der Einwirkung einer Säure oder einer Verbindung, deren Löslichkeit aufgrund der Einwirkung einer Säure erhöht wird, härtet; und
- (b) als photoempfindlichen sauren Donor zumindest eine Verbindung der Formel I oder II, wie vorstehend beschrieben.

[0151] Die Verbindungen der Formeln I bzw. II werden im Allgemeinen zu den Zusammensetzungen in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, zum Beispiel von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, zugeetzt.

[0152] Erfindungsgemäß können die Verbindungen der Formel I oder II gemeinsam mit weiteren photoempfindlichen sauren Donor-Verbindungen (b1), weiteren Photoinitiatoren (d), Sensibilisatoren (e) und/oder Additiven (c) verwendet werden.

[0153] Geeignete photoempfindliche saure Donor-Verbindungen (b1), Sensibilisatoren (e) und Additive (c) werden nachstehend beschrieben.

[0154] Beispiele für weitere Photoinitiatoren (d) sind radikalische Photoinitiatoren wie diejenigen aus der Klasse der Benzophenone, Acetophenonderivate wie α -Hydroxycycloalkylphenylketon, Dialkoxyacetophenon, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenon, 4-Aroyl-1,3-dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, Monoacryl-

phosphinoxide, Bisacylphosphinoxide oder Titanocene. Beispiele für besonders geeignete weitere Photoinitiatoren sind 1-(4-Dodecylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methylethan, 1-(4-Isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methylethan, 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan, 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-benzoyl]-1-hydroxy-1-methylethan, 1-[4-(Acryloyloxyethoxy)-benzoyl]-1-hydroxy-1-methylethan, Diphenylketon, Phenyl-1-hydroxycyclohexylketon, (4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropan, 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-benzyl-2-dimethylaminobutan-1-on, (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholinoethan, Benzildimethylketal, Bis-(cyclopentadienyl)-bis-(2,6-difluor-3-pyrrylphenyl)-titan, Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Bis-(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid, Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentylloxyphenylphosphinoxid oder Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid. Weitere geeignete zusätzliche Photoinitiatoren finden sich in US-4 950 581, Sp. 20, Zeile 35 bis Sp. 21, Zeile 35. Andere Beispiele sind Trihalomethyltriazinderivate oder Hexaarylbisimidazolylverbindungen. Weitere Beispiele für zusätzliche Photoinitiatoren sind Boratverbindungen, wie zum Beispiel in US-4 772 530, EP-775 706, GB-2 307 474, GB-2 307 473 und GB-2 304 472 beschrieben. Die Boratverbindungen werden bevorzugt in Kombination mit Elektronenakzeptorverbindungen, wie zum Beispiel Farbstoffkationen oder Thioxanthonderivaten, eingesetzt.

[0155] Weitere Beispiele für zusätzliche Photoinitiatoren sind Peroxidverbindungen, z. B. Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide werden in US-4 950 581, Sp. 19, Zeilen 17–25) beschrieben) oder kationische Photoinitiatoren, wie aromatische Sulfonium- oder Iodoniumsalze, wie diejenigen, die sich in US-4 950 581, S. 18, Zeile 60 bis Sp. 19, Zeile 10 finden, oder Cyclopentadienyl-Aren-Eisen(II)-Komplexsalze, zum Beispiel (η^6 -Isopropylbenzol)-(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat.

[0156] Die Oberflächenbeschichtungen können Lösungen oder Dispersionen des Oberflächenbeschichtungsharzes in einem organischen Lösungsmittel oder in Wasser sein, jedoch können sie auch lösungsmittelfrei sein. Von speziellem Interesse sind Oberflächenbeschichtungen mit einem niedrigen Lösungsmittelgehalt, so genannte "high solids surface coatings" und Pulverbeschichtungszusammensetzungen. Die Oberflächenbeschichtungen können Klarlacke sein, die zum Beispiel in der Autoindustrie als Finishing-Lacke für mehrschichtige Beschichtungen sein. Sie können auch Pigmente und/oder Füllstoffe umfassen, bei denen es sich um anorganische oder organische Verbindungen handeln kann, und Metallpulver für ein Finish mit Metalleffekt.

[0157] Die Oberflächenbeschichtungen können auch relativ geringe Mengen von speziellen Additiven, die in der Technologie der Oberflächenbeschichtung üblich sind, umfassen, zum Beispiel Fließverbesserer, Thixotropierungsmittel, Nivellierungsmittel, Antischaummittel, Netzmittel, Adhäsions-Promotoren, Lichtstabilisatoren, Antioxidantien oder Sensibilisatoren.

[0158] UV-Absorber, wie solche vom Hydroxyphenylbenzotriazol-, Hydroxyphenylbenzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ können den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Lichtstabilisatoren zugesetzt werden. Einzelne Verbindungen oder Mischungen von solchen Verbindungen können mit oder ohne die Zugabe von sterisch gehinderten Aminen (HALS) eingesetzt werden.

[0159] Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtstabilisatoren sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(a,a-dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung von 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2,2-ethylhexyloxy]-carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2,2-ethylhexyloxy]-carbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)-phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylenbis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenyl]; Transveresterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglykol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$, worin $R = 3'$ -tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.
2. 2-Hydroxybenzophenone, wie das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- oder 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxyderivat.
3. Ester von unsubstituierten oder substituierten Benzoessäuren, wie 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin,

3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxybenzoesäure-hexadecylester, 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxybenzoesäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

4. Acrylate, wie a-Cyano-b,b-diphenylacrylsäureethylester oder -isooctylester, a-Carbomethoxyzimtsäuremethylester, a-Cyano-b-methyl-p-methoxyzimtsäuremethylester oder -butylester, a-Carbomethoxy-p-methoxyzimtsäuremethylester, N-(b-carbomethoxy-b-cyanovinyl)-2-methylindolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, wie Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonsäure, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitriloacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]-decan-2,4-dion, Bis-(1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan, Kondensationsprodukt von 2-Chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]-decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxalsäurediamide, wie 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und eine Mischung davon mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyloxanilid, Mischungen von o- und p-Methoxy- und von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie 2,4,6-Tris-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)-phenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)-phenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-Dodecyl-/Tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)-oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, wie Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylepentaerythrit-diphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Düsodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythrit-diphosphit, Bis-isodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearylsorbit-tiphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

[0160] Derartige Lichtstabilisatoren können beispielsweise auch einer benachbarten Oberflächenbeschichtungsschicht zugesetzt werden, aus der sie allmählich in die Schicht des zu schützenden Einbrennlacks diffundieren. Die benachbarte Oberflächenbeschichtungsschicht kann ein Primer unter dem Einbrennlack oder ein Finishing-Lack über dem Einbrennlack sein.

[0161] Es ist auch möglich, dem Harz zum Beispiel Photosensibilisatoren zuzusetzen, die die spektrale Empfindlichkeit verschieben oder erhöhen derart, dass die Bestrahlungsperiode reduziert werden kann und/oder andere Lichtquellen verwendet werden können. Beispiele für Photosensibilisatoren sind aromatische Ketone oder aromatische Aldehyde (wie zum Beispiel in US-4 017 652 beschrieben), 3-Acylokumarine (wie zum Beispiel in US-4 366 228, EP-738 928, EP-22 188 beschrieben), Ketokumarine (wie zum Beispiel in US-5 543 633, EP-538 997, JP-8272096-A beschrieben), Styrylkumarine (wie zum Beispiel in EP-624 580 beschrieben), 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Thioxanthone, kondensierte aromatische Verbindungen wie Perylen, aromatische Amine (wie zum Beispiel in US-4 069 954 oder WO 96/41237 beschrieben) oder kationische und basische farbgebende Mittel (wie zum Beispiel in US-4 026 705 beschrieben), zum Beispiel Eosin-, Rhodanin- und Ery-

throsin-Färbemittel, ebenso wie Farbstoffe und Pigmente, wie zum Beispiel in JP-8320551-A, EP-747 771, JP-7036179-A, EP-619 520, JP-6161109-A, JP-6043641, JP-6035109-A, WO 93/15440, EP-568 993, JP-5005005-A, JP-5 027 432-A, JP-5301910-A, JP-4014083-A, JP-4294148-A, EP-359431, EP-103294, US-4282309 EP-39025, EP-5274, EP-727 713, EP-726 497 oder DE-20 27 467 beschrieben.

[0162] Andere übliche Additive sind – in Abhängigkeit von der beabsichtigten Verwendung – optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, farbgebende Mittel, Netzmittel oder Fließverbesserer und Adhäsions-Promotoren.

[0163] Zur Härtung von dicken und pigmentierten Beschichtungen ist die Zugabe von Mikrogaskügelchen oder pulverisierten Glasfasern, wie in US-5 013 768 beschrieben, geeignet.

[0164] Es können auch Oximderivate verwendet werden, beispielsweise in Hybridsystemen. Diese Systeme basieren auf Formulierungen, die mit Hilfe von zwei verschiedenen Reaktionsmechanismen vollständig gehärtet werden. Beispiele hierfür sind Systeme, die Komponenten umfassen, welche imstande sind, eine Säure-katalysierte Vernetzungsreaktion oder Polymerisationsreaktion einzugehen, die aber auch weitere Komponenten umfassen, welche über einen zweiten Mechanismus vernetzen. Beispiele für den zweiten Mechanismus sind eine radikalische Vernetzung, eine oxidative Vernetzung oder eine Feuchtigkeits-initiierte Vernetzung. Der zweite Härtungsmechanismus kann lediglich thermisch initiiert werden, nötigenfalls mit einem geeigneten Katalysator, oder auch mit Hilfe von Licht unter Verwendung eines zweiten Photoinitiators. Geeignete weitere Photoinitiatoren sind vorstehend beschrieben.

[0165] Umfasst die Zusammensetzung eine radikalisch vernetzbare Komponente, kann das Härtungsverfahren, insbesondere von Zusammensetzungen, die pigmentiert sind (zum Beispiel mit Titandioxid), auch durch den Zusatz einer Komponente unterstützt werden, die unter thermischen Bedingungen Radikal-bildend ist, wie eine Azoverbindung, zum Beispiel 2,2'-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), ein Triazen, ein Diazosulfid, ein Pentazadien oder eine Peroxyverbindung, wie zum Beispiel ein Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, zum Beispiel tert-Butylhydroperoxid, wie zum Beispiel in EP-245 639 beschrieben. Die Zugabe von Redox-Initiatoren, wie Kobaltsalze, ermöglicht eine Unterstützung der Härtung durch oxidative Vernetzung mit Sauerstoff aus der Luft.

[0166] Die Oberflächenbeschichtung kann mit Hilfe einer der Methoden aufgebracht werden, die im Stand der Technik gebräuchlich sind, zum Beispiel durch Sprühen, Anstreichen oder Tauchen. Werden geeignete Oberflächenbeschichtungen verwendet, ist auch eine elektrische Aufbringung, zum Beispiel durch anodische elektrophoretische Abscheidung, möglich. Nach dem Trocknen wird der Oberflächenbeschichtungsfilm bestrahlt. Nötigenfalls wird der Oberflächenbeschichtungsfilm anschließend vollständig durch Wärmebehandlung gehärtet.

[0167] Die Verbindungen der Formeln I oder II können auch zur Härtung von Formgegenständen aus Verbundmaterialien verwendet werden. Ein Verbundmaterial besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, zum Beispiel einem Glasfasergewebe, das mit der photohärtenden Formulierung imprägniert ist.

[0168] Aus EP-592 139 ist es bekannt, dass Oximderivate als saure Generatoren verwendet werden können, die durch Licht in Zusammensetzungen aktiviert werden können, welche geeignet sind für die Oberflächenbehandlung und Reinigung von Glas, Aluminium und Stahloberflächen. Die Verwendung von derartigen Verbindungen in Organosilansystemen führt zu Zusammensetzungen, die eine signifikant bessere Lagerungsstabilität besitzen als diejenigen, die erhalten werden, wenn die freie Säure verwendet wird. Die Verbindungen der Formel I oder II sind auch für diese Anwendung geeignet.

[0169] Die erfindungsgemäßen Oximderivate können auch verwendet werden, um Polymere zu formen, die einen Säure-induzierten Übergang in einen Zustand eingehen, in dem sie bei Anwendung von Photolithographie die erforderlichen Eigenschaften besitzen. Beispielsweise können die Oximderivate eingesetzt werden, um konjugierte emittierende Polymere zu gestalten, wie zum Beispiel in M. L. Renak; C. Bazan; D. Roitman; Advanced materials, 1997, 9, 392, beschrieben wird. Derartig gestaltete emittierende Polymere können eingesetzt werden, um im Kleinversuch gestaltete Licht-emittierende Dioden (LED) zu erhalten, die zur Herstellung von Displays und Datenspeichermedien verwendet werden können. Ähnlich können Vorläufer für Polyimide (z. B. Polyimid-Vorläufer mit Säure-labilen Schutzgruppen, die in dem Entwickler die Löslichkeit ändern) bestrahlt werden, um ausgebildete Polyimidschichten zu bilden, welche als Schutzschichten, Isolationschichten und Pufferschichten bei der Bildung von Mikro-Chips und Leiterplatten dienen können.

[0170] Die erfindungsgemäßen Formulierungen können auch als konforme Beschichtungen, als Isolations-

schichten für die Erzeugung von Lichtbildern und als Dielektriken eingesetzt werden, ebenso wie sie bei seriellen Aufbausystemen für Leiterplatten, Spannungsdämpfungsschichten bei der Herstellung von integrierten Schaltungen verwendet werden.

[0171] Es ist bekannt, dass konjugierte Polymere, z. B. Polyaniline, von dem halbleitenden in den leitenden Zustand mit Hilfe einer Protonendotierung übergeführt werden können. Die Oximderivate der vorliegenden Erfindung können auch verwendet werden, um bildweise Zusammensetzungen zu bestrahlen, die derartige konjugierte Polymere umfassen, um leitende Strukturen (belichtete Bereiche) zu bilden, die im Isolationsmaterial (nicht-belichtete Bereiche) eingebettet sind. Diese Materialien können als Verdrahtungs- und Verknüpfungsteile für die Herstellung von elektrischen und elektronischen Vorrichtungen eingesetzt werden.

[0172] Geeignete Bestrahlungsquellen für die Zusammensetzungen, die Verbindungen der Formel I oder II umfassen, sind Strahlungsquellen, die eine Strahlung mit einer Wellenlänge von etwa 150 bis 1 500, zum Beispiel 180 bis 1 000, oder vorzugsweise 190 bis 700 Nanometer emittieren ebenso wie eine Bestrahlung mit e-Strahlen und eine hochenergetische elektromagnetische Strahlung wie Röntgenstrahlen. Sowohl punktförmige Quellen als auch flächenförmige Projektoren (Lampenteppiche) sind geeignet. Beispiele sind: Kohlebogenlampen, Xenonbogenlampen, Mitteldruck-, Hochdruck- und Niederdruck-Quecksilberlampen, gegebenenfalls dotiert mit Metallhalogeniden (Metallhalogenidlampen), Mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer-Lampen, superaktinische Fluoreszenzröhren, Fluoreszenzlampen, Argondrahtlampen, Elektronenblitzlampen, photographisches Flutlicht, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, die mit Hilfe von Synchrotronen oder Laserplasma erzeugt werden. Der Abstand zwischen der Strahlungsquelle und dem zu bestrahlenden erfindungsgemäßen Substrat kann zum Beispiel von 2 cm bis zu 150 cm, entsprechend der beabsichtigten Verwendung und dem Typ und/oder der Stärke der Strahlungsquelle, betragen. Geeignete Bestrahlungsquellen sind insbesondere Quecksilberdampflampen, insbesondere Mittel- und Hochdruckquecksilberdampflampen, aus deren Strahlung Emissionslinien anderer Wellenlängen gewünschtenfalls herausgefiltert werden können. Dies ist insbesondere bei einer relativ kurzwelligen Strahlung der Fall. Es ist jedoch auch möglich, Niedrigenergielampen (zum Beispiel Fluoreszenzröhren) zu verwenden, die imstande sind, den geeigneten Wellenlängenbereich zu emittieren. Ein Beispiel hierfür ist die Philips TL03-Lampe. Ein weiterer Typ einer Strahlungsquelle, die verwendet werden kann, sind Licht emittierende Dioden (LED), die bei verschiedenen Wellenlängen über das ganze Spektrum hinweg entweder als eine schmale Bande emittierende Quelle oder als Quelle für eine breite Bande (weißes Licht) emittieren. Auch geeignet sind Laserstrahlenquellen, zum Beispiel Excimer-Laser wie Kr-F-Laser für eine Bestrahlung bei 248 nm, Ar-F-Laser bei 133 nm, oder F₂-Laser bei 157 nm. Laser im sichtbaren Bereich und im Infrarotbereich können ebenfalls verwendet werden. Besonders geeignet ist die Strahlung von Quecksilber i-, h- und g-Linien bei Wellenlängen von 365, 405 und 436 Nanometer. Eine geeignete Laserstrahlenquelle ist zum Beispiel der Argonionenlaser, der Strahlung bei Wellenlängen von 454, 458, 466, 472, 478, 488 und 514 Nanometer emittiert. Nd-YAG-Laser, die Licht bei 1 064 nm emittieren, und deren zweite und dritte Oberwelle (532 nm bzw. 355 nm) können auch verwendet werden. Ebenfalls geeignet ist zum Beispiel ein Helium/Cadmium-Laser mit einer Emission bei 442 nm oder Laser, die im UV-Bereich emittieren. Bei diesem Bestrahlungstyp ist es nicht unbedingt wesentlich, eine Photomaske in Kontakt mit der photopolymeren Beschichtung zu verwenden, um einen positiven oder negativen Resisten herzustellen. Der kontrollierte Laserstrahl ist imstande, direkt auf der Beschichtung zu schreiben. Zu diesem Zweck ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemäßen Materialien sehr vorteilhaft, wobei hohe Schreibgeschwindigkeiten bei relativ niedrigen Intensitäten möglich sind. Als Folge der Bestrahlung zersetzen sich die Oximderivate in der Zusammensetzung in den bestrahlten Bereichen der Beschichtungs Oberfläche, um die Säuren zu bilden.

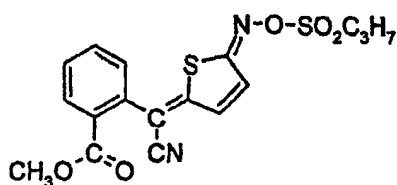
[0173] Im Gegensatz zur herkömmlichen UV-Härtung mit einer Strahlung hoher Intensität wird mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eine Aktivierung unter Einwirkung von Strahlung relativ niedriger Intensität erreicht. Eine derartige Bestrahlung umfasst zum Beispiel Tageslicht (Sonnenlicht) und Strahlungsquellen, die dem Tageslicht äquivalent sind. Sonnenlicht unterscheidet sich in der spektralen Zusammensetzung und Intensität von dem Licht künstlicher Strahlungsquellen, die üblicherweise bei der UV-Härtung eingesetzt werden. Die Absorptionsmerkmale der erfindungsgemäßen Verbindungen sind ebenfalls geeignet für die Verwertung von Sonnenlicht als natürlicher Strahlungsquelle zur Härtung. Tageslicht-äquivalente künstliche Lichtquellen, die verwendet werden können, um die erfindungsgemäßen Verbindungen zu aktivieren, sind dahingehend zu verstehen, dass es sich hierbei um Projektoren niedriger Intensität handelt, wie bestimmte Fluoreszenzlampen, zum Beispiel die Philips TLOS-Spezialfluoreszenzlampe oder die Philips TL09-Spezialfluoreszenzlampe. Lampen mit hohem Tageslichtgehalt und Tageslicht selbst sind besonders befähigt zur zufrieden stellenden Härtung der Oberfläche einer Oberflächenbeschichtungsschicht auf klebfreie Weise. In diesem Fall ist eine kostspielige Härtungsapparatur überflüssig und die Zusammensetzungen können insbesondere für Außen-Finishes verwendet werden. Die Härtung mit Tageslicht oder Tageslicht-äquivalenten Lichtquellen ist eine Energie sparende Methode und verhindert Emissionen von flüchtigen organischen Komponenten bei Außenanwen-

dungen. Im Gegensatz zur Förderbandmethode, die für flache Komponenten geeignet ist, kann eine Tageslichthärtung auch für Außen-Finishes auf ruhenden oder fixierten Gegenständen und Strukturen angewandt werden.

[0174] Die zu härtende Oberflächenbeschichtung kann direkt Sonnenlicht oder Tageslichtäquivalenten Lichtquellen ausgesetzt werden. Die Härtung kann jedoch auch hinter einer transparenten Schicht (zum Beispiel einer Glasscheibe oder einer Kunststoffolie) erfolgen.

[0175] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung eingehender. Teile und Prozentangaben sind wie im übrigen Teil der Beschreibung und in den Ansprüchen auf Gewicht bezogen, sofern nicht anders angegeben. Wo auf Alkylreste mit mehr als drei Kohlenstoffatomen Bezug genommen wird, sind ohne Erwähnung von speziellen Isomeren jeweils die n-Isomeren gemeint.

Beispiel 1



(R_1 = Methoxy; A = S; R_6 = Propylsulfonyl; $R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8$ = Wasserstoff)

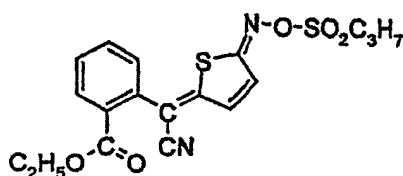
1.1: 2-[Cyano-(5-hydroxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-methyl]-benzoesäuremethylester

[0176] Zu Natriummethoxid (79,8 mmol) in 40 ml Methanol werden sukzessive Methyl-2-cyanomethylbenzoat (4,0 g, 22,8 mmol) in Toluol (7 ml) und 2-Nitrothiophen (22,8 mmol) in Toluol (10 ml) bei 0°C zugegeben. Nach 1,5 Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen und mit Essigsäure neutralisiert. Das Rohprodukt wird mit Ethylacetat dreimal extrahiert, zweimal mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abfiltrieren von $MgSO_4$ wird das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie auf Silicagel mit Hexan und Ethylacetat (1 : 1) als Elutionsmittel gereinigt, um 6,5 g Produkt als Isomerenmischung zu erzielen. Das Produkt wird weiter durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt, um 2,0 g Produkt, das ein gelber Feststoff ist, als einziges Isomeres zu ergeben. Die Struktur wird durch das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt. Δ [ppm]: 3,91 (s, 3H), 6,06 (d, 1H), 6,86 (d, 1H), 7,37 (dd, 1H), 7,53 (ddd, 1H), 7,61 (ddd, 1H), 8,10 (dd, 1H), 8,93 (bs, 1H).

1.2: 2-[Cyano-(5-n-propansulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-methyl]-benzoesäure-methylester

[0177] Zu dem gemäß Beispiel 1.1 hergestellten Oxim (2,0 g, 7,0 mmol) in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) gibt man sukzessive 1-propansulfonylchlorid (0,87 ml, 7,7 mmol) und Triethylamin (1,5 ml, 10,5 mmol) bei 0°C. Nach 2,5 Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wird zweimal mit Ethylacetat extrahiert, mit 3% Schwefelsäure zweimal und mit Wasser dreimal gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abfiltrieren von $MgSO_4$ wird das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie auf Silicagel mit Hexan und Ethylacetat (4 : 1 bis 1 : 1) als Elutionsmittel gereinigt, wobei man 1,57 g Produkt als gelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt (mp.) von 110–112°C erhält. Die Struktur wird durch das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt. Δ [ppm]: 1,14 (t, 3H), 2,00 (tq, 2H), 3,63 (t, 2H), 3,92 (s, 3H), 6,11 (d, 1H), 6,81 (d, 1H), 7,37 (dd, 1H), 7,58 (ddd, 1H), 7,65 (ddd, 1H), 8,14 (dd, 1H).

Beispiel 2



(R_1 = Ethoxy; A = S; R_6 = Propylsulfonyl; $R_2, R_3, R_4, R_5, R_7, R_8$ = Wasserstoff)

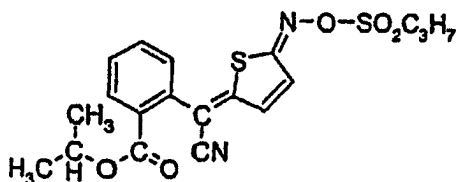
2.1: 2-[Cyano-(5-hydroxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-methyl]-benzoesäure-ethylester

[0178] Zu Natriumethoxid (5,43 g, 79,8 mmol) in 40 ml Ethanol gibt man sukzessive Methyl-2-cyanomethylbenzoat (4,0 g, 22,8 mmol) in Toluol (7 ml) und 2-Nitrothiophen (22,8 mmol) in Toluol (10 ml) bei 0°C. Nach 1,5 Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen und mit Essigsäure neutralisiert. Das Rohprodukt wird zweimal mit Ethylacetat extrahiert, zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren von MgSO_4 wird das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Hexan und Ethylacetat (1 : 1) als Elutionsmittel gereinigt, wobei man 5,1 g Produkt als Isomerenmischung erhält. Das Produkt wird weiter durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt, um 2,4 g Produkt, das ein gelber Feststoff ist, als einziges Isomeres zu erhalten. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt. Δ [ppm]: 1,35 (t, 3H), 4,35 (q, 2H), 6,05 (d, 1H), 6,85 (d, 1H), 7,37 (dd, 1H), 7,53 (ddd, 1H), 7,60 (ddd, 1H), 8,10 (dd, 1H), 8,77 (bs, 1H).

2.2: 2-Cyano-(5-n-propansulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-methyl]-benzoesäure-ethylester

[0179] Das Produkt wird aus dem entsprechend Beispiel 2.1 hergestellten Oxim unter den in Beispiel 1.2 beschriebenen Bedingungen hergestellt. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt. Δ [ppm]: 1,13 (t, 3H), 1,37 (t, 3H), 1,99 (tq, 2H), 3,63 (t, 2H), 4,37 (q, 2H), 6,11 (d, 1H), 6,81 (d, 1H), 7,36 (dd, 1H), 7,58 (ddd, 1H), 7,65 (ddd, 1H), 8,15 (dd, 1H).

Beispiel 3



(R_1 = Isopropoxy; A = S; R_6 = Propylsulfonyl; $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_7, \text{R}_8$ = Wasserstoff)

3.1: 2-[Cyano-(5-hydroxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-methyl]-benzoesäureisopropylester

[0180] Zu Natriumisopropoxid (160 mmol) in 140 ml Isopropylalkohol und 140 ml Toluol gibt man Methyl-2-cyanomethylbenzoat (8,0 g, 45,7 mmol) und 2-Nitrothiophen (45,7 mmol) in Toluol (25 ml) bei 0°C. Nach 5 Stunden Rühren bei der gleichen Temperatur wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen und mit Essigsäure neutralisiert. Das Rohprodukt wird mit Ethylacetat zweimal extrahiert, zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren von MgSO_4 wird das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Hexan und Ethylacetat (1 : 1) als Elutionsmittel gereinigt, wobei man 12,3 g des Produkts als Isomerenmischung erhält. Das Produkt wird weiter durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt, um 2,97 g Produkt, welches ein gelber Feststoff ist, als einziges Isomeres zu erhalten. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum ($\text{DMSO}-d_6$) bestätigt. Δ [ppm]: 1,21 (d, 6H), 5,04 (sept, 1H), 5,98 (d, 1H), 7,31 (d, 1H), 7,52 (dd, 1H), 7,62 (ddd, 1H), 7,72 (ddd, 1H), 7,96 (dd, 1H). Der Wasserstoff von N-OH wird nicht beobachtet.

3.2: 2-[Cyano-(5-n-propansulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-methyl]-benzoesäure-isopropylester

[0181] Das Produkt wird aus dem in Beispiel 3.1 erhaltenen Oxim unter den in Beispiel 1.2 beschriebenen Bedingungen hergestellt. Die Struktur wird durch das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt. Δ [ppm]: 1,13 (t, 3H), 1,33 (bs, 6H), 1,99 (tq, 2H), 3,63 (t, 2H), 5,22 (sept, 1H), 6,09 (d, 1H), 6,81 (d, 1H), 7,36 (dd, 1H), 7,58 (ddd, 1H), 7,63 (ddd, 1H), 8,13 (dd, 1H). Schmelzpunkt: 117–118°C.

Beispiele 4 bis 6, 7.1, 7.2, 8.1 und 8.2

[0182] Die Verbindungen der Beispiele 4 bis 6, 7.1, 7.2, 8.1 und 8.2 werden entsprechend den in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Methoden mit den entsprechenden Reagenzien hergestellt. Die Verbindungen, ihr Schmelzpunkt und ihre ^1H -NMR-Daten finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1

Beispiel	R ₁	R ₆	mp [°C] ¹ HNMR (CDCl ₃): δ [ppm]
4	-OCH ₃	-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -p	177 2.45 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 6.02 (d, 1H), 6.75 (d, 1H), 7.31 (dd, 1H), 7.38 (d, 2H), 7.55 (ddd, 1H), 7.62 (ddd, 1H), 8.09-8.12 (m, 3H)
5	-OCH ₃	Camphersulfonyl	165-168 0.94 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 1.43-1.50 (m, 1H), 1.82-1.90 (m, 1H), 1.97 (d, 1H), 2.04-2.16 (m, 2H), 2.37-2.51 (m, 2H), 3.84 (d, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.92 (d, 1H), 6.12 (d, 1H), 6.81 (d, 1H), 7.37 (dd, 1H), 7.57 (ddd, 1H), 7.64 (ddd, 1H), 8.13 (dd, 1H)
6	-OCH ₃	-SO ₂ ⁿ C ₈ H ₁₇	71-82 0.87 (t, 3H), 1.21-1.40 (m, 8H), 1.45-1.54 (m, 2H), 1.91-1.99 (m, 2H), 3.64 (t, 2H), 3.92 (s, 3H), 6.11 (d, 1H), 6.81 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.58 (dd, 1H), 7.65 (dd, 1H), 8.14 (d, 1H)
7.1	-O ⁿ CH ₄ H ₉	H	133-134 0.93 (t, 3H), 1.40 (tq, 2H), 1.66-1.73 (m, 2H), 4.30 (t, 2H), 6.05 (d, 1H), 6.86 (d, 1H), 7.37 (dd, 1H), 7.53 (ddd, 1H), 7.60 (ddd, 1H), 8.10 (dd, 1H), 9.39 (bs, 1H)
7.2	-O ⁿ CH ₄ H ₉	-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -p	119-121 0.84 (t, 3H), 1.28 (tq, 2H), 1.58 (tt, 2H), 2.45 (s, 3H), 4.24 (bs, 2H), 6.02 (d, 1H), 6.75 (d, 1H), 7.30 (dd, 1H), 7.38 (d, 2H), 7.55 (ddd, 1H), 7.61 (ddd, 1H), 8.09-8.13 (m, 3H)
8.1	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	H	151 0.79-0.99 (m, 3H), 1.17-1.41 (m, 3H), 1.54-1.78 (m, 2H), 5.06 (q, 1H), 6.02 (d, 1H), 6.85 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.49-7.62 (m, 2H), 8.03-8.14 (m, 1H), 9.68 (breites s, 1H)

Beispiel	R ₁	R ₆	mp [°C] ¹ HNMR (CDCl ₃): δ [ppm]
8.2	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	-SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -p	134 0.68-0.94 (m, 3H), 1.08-1.31 (m, 3H), 1.35-1.73 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 4.95-5.03 (m, 1H), 5.97 (d, 1H), 6.74 (d, 1H), 7.29 (d, 1H), 7.37 (d, 2H), 7.55 (ddd, 1H), 7.60 (ddd, 1H), 8.07-8.16 (m, 3H)

Beispiel 9

[0183] Eine chemisch amplifizierte positive Resistformulierung wird hergestellt, indem man die folgenden Komponenten mischt:

100,00 Teile eines Harzbinders (ein Copolymer von 22 Mol-% Styrol, 69 Mol-% p-Hydroxystyrol und 9 Mol-% t-Butylacrylat mit einem Mw von 9850; [®]Maruzen MARUKA LYNCUR PHS/STY/TBA, erhältlich von Maruzen Oil Company, Japan);

0,48 Teile eines Nivelliermittels (FC-430, erhältlich von 3M);

475,00 Teile Propylenglykoldimethyletheracetat (PGMEA) (erhältlich von Tokyo Kasei, Japan)

4,00 Teile des zu untersuchenden Photosäuregenerators.

[0184] Die Resistformulierung wird durch Schleuderbeschichtung auf eine Hexamethyldimethylsilazan-behandelte Silikon-Schaltenebene bei 3 000 UpM während 45 Sekunden aufgebracht und während 90 Sekunden bei 140°C auf einer Heizplatte zur Erzielung einer Filmdicke von 800 nm einer Weichhärtung unterzogen. Hier-nach wird der Resistfilm mit tiefer UV-Strahlung von 254 nm Wellenlänge durch ein Schmalband-Interferenz-filter und eine Quarzmaske mehrfacher Dichte unter Verwendung einer Ushio-Hochdruck-Quecksilberlampe, UXM-501MD, und einem Maskenausrichter Canon PLA-521 bestrahlt. Die Proben werden dann 90 Sekunden bei 140°C auf einer Heizplatte einer Nachbestrahlungshärtung unterzogen und entwickelt. Die Bestrahlungs-intensität wird mit einem Unimeter UIT-150 von Ushio gemessen. Die "Dose to Clear" (E_0), bei der es sich um die Dosis handelt, die gerade ausreicht, um den Resistfilm mit einer 60 Sekunden-Eintauchentwicklung in 1,79% wässrigem Tetramethylammoniumhydroxid-Entwickler vollständig zu entfernen, wird aus der gemessenen Kontrastkurve bestimmt. Je geringer die erforderliche Dosis ist, umso empfindlicher ist die Resistformulierung. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2 und zeigen, dass die Zusammensetzungen für die Herstellung von positiven Photoresisten geeignet sind.

Tabelle 2

Verbindung von Beispiel	"Dose to Clear" (E_0) [mJ/cm ²]
1	1,38
2	1,56
3	1,27
5	2,88

Beispiel 10

[0185] Der Degradationspunkt (T_d) der photolatenten sauren Generatorverbindung in Gegenwart der gleichen Menge (in Bezug auf Gewicht) von Poly-(4-hydroxystyrol), das ein Mw von 5 100 besitzt und im Handel erhältlich ist unter der Bezeichnung [®]Maruzene MARUKA LYNCUR PHMC von Maruzene Oil Company of Tokyo, Japan, wird durch DSC-Analyse (Differential Scanning Calorimeter) bestimmt. Je höher die Werte desto wärmostabiler sind die untersuchten photolatenten sauren Verbindungen. Die Ergebnisse finden sich in nachstehender Tabelle 3.

Tabelle 3

Verbindung von Beispiel	T_d (°C)
1	151
2	155
3	158
4	188
5	186
6	142
7.2	163
8.2	163

Beispiel 11

[0186] Eine chemisch amplifizierte positive Resistformulierung wird hergestellt, indem man die folgenden Komponenten mischt:

100,0 Teile eines Harzbinders (ein Copolymer von 38 Mol-% p-(2-Ethoxyethoxy)-styrol und 62 Mol-% p-Hydroxystyrol, abgeleitet von VP-8000 mit einem Mw von 11900; erhältlich von Nippon Soda Co., Ltd., Japan):

0,5 Teile eines Nivelliermittels (FC-430, erhältlich von 3M);

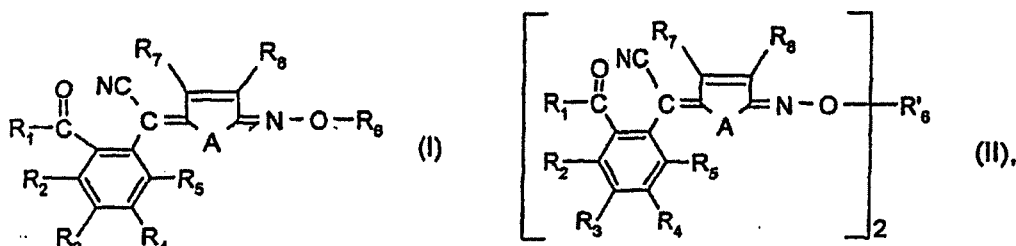
475,0 Teile Propylenglykoldimethyletheracetat (PGMEA) (erhältlich von Tokyo Kasei, Japan)

4,0 Teile der Verbindung von Beispiel 5 als zu untersuchender Photosäuregenerator.

[0187] Die Resistformulierung wird auf eine Hexamethyldisilazan-behandelte Silikon-Schaltebene bei 1 710 UpM während 45 Sekunden durch Schleuderbeschichtung aufgebracht und bei 110°C auf einer Heizplatte 60 Sekunden einer Weichhärtung unterzogen, um eine Filmdicke von 785 nm zu erhalten. Der Resistfilm wird hier-nach in gleicher Weise wie in Beispiel 9 beschrieben bestrahlt. Nach einer Nachbelichtungshärtung während 60 Sekunden bei 110°C auf einer Heizplatte wird der Resist entwickelt. Die Bestrahlungsintensität wird mit einem Unimeter UIT-150 von Ushio gemessen. Die E_0 , bei der es sich um die Dosis handelt, die gerade ausreicht, um den Resistfilm mit einer 60 Sekunden-Eintauchentwicklung in 2,38% wässrigem Tetramethylammoniumhydroxid-Entwickler vollständig zu entfernen, wird aus der gemessenen Kontrastkurve (charakteristische Kurve) bestimmt. Als Ergebnis beträgt die E_0 0,083 mJ/cm², was zeigt, dass die Zusammensetzungen für die Herstellung von positiven Photoresisten geeignet sind.

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I oder II

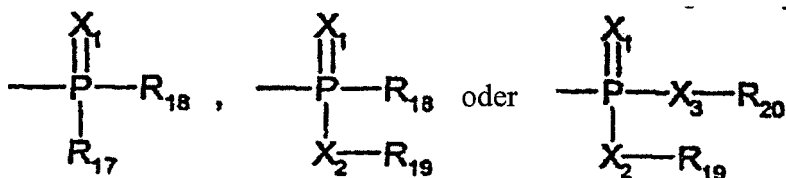


worin

R_1 C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Wasserstoff, OR₉, NR₁₀R₁₁, SR₁₂ ist oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch OH, C₁-C₁₈-Alkyl, Halogen und/oder C₁-C₁₂-Alkoxy substituiert ist, bedeutet;

R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, Halogen, Phenyl, OR₁₃, NR₁₄R₁₅, SR₁₆, CN, NO₂, C₂-C₆-Alkanoyl, Benzoyl, -(CO)OR₉, -(CO)NR₁₀R₁₁ oder -(CO)SR₁₂ bedeuten;

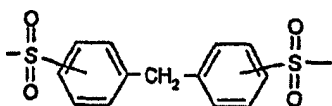
R_6 C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl, C₁-C₁₀-Haloalkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-alkylsulfonyl, C₃-C₃₀-Cycloalkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl ist, worin die Gruppen Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Anthracyl und Phenanthryl der Reste C₃-C₃₀-Cycloalkylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl und Phenanthrylsulfonyl unsubstituiert sind oder substituiert sind durch einen oder mehrere von Halogen, C₁-C₄-Haloalkyl, CN, NO₂, C₁-C₁₆-Alkyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkylthio, OR₁₃, (CO)OR₉, C₁-C₄-Alkyl-(CO)O-, R₉OSO₂- und/oder -NR₁₄R₁₅; oder R_6 C₂-C₆-Haloalkanoyl, Halobenzoyl ist; oder R_6 eine Gruppe



ist;

X_1 , X_2 und X_3 unabhängig voneinander für O oder S stehen;

R'_6 Phenylendisulfonyl, Naphthylendisulfonyl,



Diphenylendisulfonyl oder Oxydiphenylendisulfonyl ist, worin diese Reste unsubstituiert sind oder substituiert

sind durch C_1-C_{12} -Alkyl; oder R'_6 C_2-C_{12} -Alkylendisulfonyl ist;

R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_4 -Haloalkyl, CN, NO_2 , C_2-C_6 -Alkanoyl, Benzoyl, Phenyl, -S-Phenyl, OR_{13} , SR_{16} , $NR_{14}R_{15}$, C_2-C_6 -Alkoxy-carbonyl, Phenoxycarbonyl, $S(O)_n C_1-C_6$ -Alkyl, $S(O)_n C_6-C_{12}$ -Aryl, C_1-C_{12} -Alkyl-substituiertes $S(O)_n C_6-C_{12}$ -aryl, $SO_2O-C_1-C_6$ -Alkyl, $SO_2O-C_6-C_{10}$ -Aryl oder $NHCONH_2$ bedeuten;

n für 0, 1 oder 2 steht;

R_9 Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, $NR_{14}R_{15}$, C_1-C_{12} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder durch C_2-C_6 -Alkanoyl; oder R_9 C_2-C_{18} -Alkyl ist, das unterbrochen ist durch ein oder mehrere -O-, und das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, $NR_{14}R_{15}$, C_1-C_{12} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder durch C_2-C_6 -Alkanoyl; oder R_9 Phenyl ist, welches unsubstituiert ist oder substituiert ist durch OH, C_1-C_{18} -Alkyl, Halogen und/oder C_1-C_{12} -Alkoxy;

R_{10} , R_{11} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_{18} -Alkyl sind, welches unsubstituiert ist oder substituiert ist durch OH, C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C_1-C_{12} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C_2-C_6 -Alkanoyl; oder R_{10} , R_{11} , R_{14} und R_{15} C_2-C_{18} -Alkyl sind, welches unterbrochen ist durch ein oder mehrere -O-, und welches unsubstituiert ist oder substituiert ist durch OH, C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C_1-C_{12} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C_2-C_6 -Alkanoyl; oder R_{10} und R_{11} Phenyl sind, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch OH, C_1-C_{18} -Alkyl, Halogen und/oder C_1-C_{12} -Alkoxy; oder R_{10} , R_{11} , R_{14} und R_{15} C_2-C_{18} -Alkanoyl sind, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C_1-C_{12} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder durch C_2-C_6 -Alkanoyl; oder R_{10} , R_{11} , R_{14} und R_{15} C_1-C_{18} -Alkylsulfonyl sind, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C_1-C_{12} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch C_2-C_8 -Alkanoyl; oder R_{10} , R_{11} , R_{14} und R_{15} Phenylsulfonyl sind, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch ein oder mehrere Halogen, C_1-C_4 -Haloalkyl, CN, NO_2 , C_1-C_{16} -Alkyl, Phenyl, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_{12} -Alkoxy und/oder Phenoxy; oder R_{10} , R_{11} , R_{14} und R_{15} Benzoyl, C_1-C_{10} -Haloalkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, Phenyl- C_1-C_3 -alkylsulfonyl, C_3-C_{30} -Cycloalkylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl sind; oder R_{10} und R_{11} , oder R_{14} und R_{15} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch -O- oder durch NR_{13} - unterbrochen ist;

R_{12} Wasserstoff, Phenyl, C_1-C_{18} -Alkyl, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, $NR_{14}R_{15}$, C_1-C_{12} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch C_2-C_6 -Alkanoyl, bedeutet; oder R_{12} C_2-C_{18} -Alkyl ist, das unterbrochen ist durch ein oder mehrere -O- und das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, $NR_{14}R_{15}$, C_1-C_{12} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch C_2-C_8 -Alkanoyl;

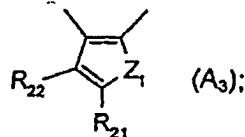
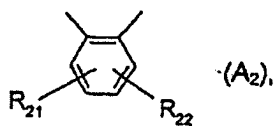
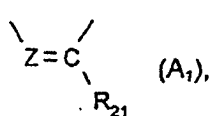
R_{13} eine der für R_9 angegebenen Bedeutungen besitzt oder C_2-C_{18} -Alkanoyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, $NR_{14}R_{15}$, C_1-C_{12} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch C_2-C_8 -Alkanoyl; oder R_{13} C_1-C_{18} -Alkylsulfonyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, $NR_{14}R_{15}$, C_1-C_{12} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch C_2-C_8 -Alkanoyl; oder R_{13} Phenylsulfonyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch ein oder mehrere Halogen, C_1-C_4 -Haloalkyl, CN, NO_2 , C_1-C_{16} -Alkyl, Phenyl, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_{12} -Alkoxy und/oder Phenoxy; oder R_{13} Benzoyl, C_1-C_{10} -Haloalkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, Phenyl- C_1-C_3 -alkylsulfonyl, C_3-C_{30} -Cycloalkylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl ist;

R_{16} eine der für R_{12} angegebenen Bedeutungen besitzt oder C_2-C_{18} -Alkanoyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, $NR_{14}R_{15}$, C_1-C_{12} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch C_2-C_6 -Alkanoyl; oder R_{16} C_1-C_{18} -Alkylsulfonyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch Phenyl, OH, C_1-C_{12} -Alkoxy, C_2-C_{12} -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxycarbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, $NR_{14}R_{15}$, C_1-C_{12} -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder durch C_2-C_6 -Alkanoyl; oder R_{16} Phenylsulfonyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch ein oder mehrere Halogen, C_1-C_4 -Haloalkyl, CN, NO_2 , C_1-C_{16} -Alkyl, Phenyl, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_{12} -Alkoxy und/oder Phenoxy; oder R_{16} Benzoyl, C_1-C_{10} -Haloalkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, Phenyl- C_1-C_3 -alkylsulfonyl, C_3-C_{30} -Cycloalkylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anth-

racylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl ist;

R_{17} , R_{18} , R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl sind, welches unsubstituiert ist oder durch Halogen substituiert ist; oder R_{17} , R_{18} , R_{19} und R_{20} Phenyl sind, welches unsubstituiert ist oder durch C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen substituiert ist; oder R_{19} und R_{20} gemeinsam 1,2-Phenylene oder C_2 - C_6 -Alkylen, welches unsubstituiert ist oder substituiert ist durch C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen, sind;

A für S, O, NR_{13} , oder eine Gruppe der Formel A1, A2 oder A3



steht,

R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander die für R_7 angegebenen Bedeutungen besitzen, oder R_{21} und R_{22} gemeinsam für $-CO-NR_{13}CO-$ stehen, oder R_{21} und R_{22} gemeinsam für $-C(R_{23})=C(R_{24})-C(R_{25})=C(R_{26})-$ stehen;

R_{23} , R_{24} , R_{25} und R_{26} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Phenyl, OR_{13} , SR_{16} , NR_{14} , R_{15} , $-S$ -Phenyl, C_2 - C_6 -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, CN, NO_2 , C_1 - C_4 -Haloalkyl, $S(O)_n C_1$ - C_6 -Alkyl, $S(O)_n C_6$ - C_{12} -Aryl, C_1 - C_{12} -Alkyl-substituiertes $S(O)_n C_6$ - C_{12} -Aryl, SO_2O-C_1 - C_6 -Alkyl, SO_2O-C_6 - C_{10} -Aryl oder $NHCONH_2$ sind;

Z für CR_{22} oder N steht; und

Z_1 für $-CH_2-$, S, O oder NR_{13} steht.

2. Verbindung der Formel I oder II gemäß Anspruch 1, worin A für S, oder eine Gruppe der Formel A1 steht.

3. Verbindung der Formel I oder II gemäß Anspruch 1, worin

R_1 für OR_9 oder $NR_{10}R_{11}$ steht;

R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Halogen, OR_{13} oder $-(CO)OR_9$ sind;

R_6 C_1 - C_{18} -Alkylsulfonyl, C_1 - C_{10} -Haloalkylsulfonyl, Camphorylsulfonyl, Phenyl- C_1 - C_3 -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, oder Naphthylsulfonyl ist, worin die Gruppen Phenyl und Naphthyl der Reste Phenyl- C_1 - C_3 -alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl und Naphthylsulfonyl unsubstituiert sind oder substituiert sind durch ein oder mehrere Halogen, C_1 - C_{16} -Alkyl und/oder OR_{13} ;

R'_6 Phenylendisulfonyl ist;

R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder OR_{13} sind;

R_9 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl ist; oder Phenyl ist, das unsubstituiert ist oder substituiert ist durch C_1 - C_{18} -Alkyl, Halogen und/oder C_1 - C_{12} -Alkoxy;

R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl sind; oder R_{10} und R_{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch $-O-$ oder durch NR_{13} unterbrochen ist;

R_{13} Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl oder Phenyl ist;

A für S oder eine Gruppe der Formel A1 steht;

R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander die für R_7 angegebenen Bedeutungen besitzen; und

Z für CR_{22} steht.

4. Chemisch amplifizierte Photoresistzusammensetzung, umfassend

(a) eine Verbindung, die aufgrund der Einwirkung einer Säure oder einer Verbindung, deren Löslichkeit sich aufgrund der Einwirkung einer Säure erhöht, härtet; und

(b) als photoempfindlichen sauren Donor zumindest eine Verbindung der Formel I oder II gemäß Anspruch 1

5. Chemisch amplifizierte Photoresistzusammensetzung gemäß Anspruch 4, bei der es sich um einen positiven Resist handelt.

6. Chemisch amplifizierte positive Photoresistzusammensetzung gemäß Anspruch 5, umfassend

(a1) zumindest ein Polymer mit einer säurelabilen Gruppe, die sich in Gegenwart einer Säure unter Erhöhung der Löslichkeit in wässriger alkalischer Entwicklerlösung zersetzt; und/oder

(a2) zumindest einen monomeren oder oligomeren Lösungsinhibitor mit einer säurelabilen Gruppe, die sich in Anwesenheit einer Säure unter Erhöhung der Löslichkeit in wässriger alkalischer Entwicklerlösung zersetzt; und/oder

(a3) zumindest eine Alkali-lösliche monomere, oligomere oder polymere Verbindung und

(b) als photoempfindlichen sauren Donor zumindest eine Verbindung der Formel I oder II gemäß Anspruch 1.

7. Chemisch amplifizierte Photoresistzusammensetzung gemäß Anspruch 4, bei der es sich um einen negativen Resist handelt.
8. Chemisch amplifizierte negative Photoresistzusammensetzung gemäß Anspruch 7, umfassend
 (a4) ein Alkali-lösliches Harz als Binder;
 (a5) eine Komponente, die, wenn sie durch eine Säure katalysiert wird, eine Vernetzungsreaktion mit sich selbst und/oder mit dem Binder eingeht; und
 (b) als photoempfindlichen sauren Donor zumindest eine Verbindung der Formel I oder II gemäß Anspruch 1.
9. Chemisch amplifizierte Photoresistzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 8, die zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b), oder Komponenten (a1), (a2), (a3) und (b), oder Komponenten (a4), (a5) und (b) weitere Additive (c), weitere photoempfindliche saure Donor-Verbindungen (b1), andere Photoinitiatoren (d), und/oder Sensibilisatoren (e) umfasst.
10. Verfahren zur Herstellung eines Photoresists durch
 (1) Aufbringen auf ein Substrat einer wie vorstehend beschriebenen Zusammensetzung;
 (2) nach Aufbringen Härten der Zusammensetzung bei Temperaturen zwischen 60°C und 160°C;
 (3) bildweise Bestrahlung mit Licht von Wellenlängen zwischen 150 nm und 1 500 nm;
 (4) gegebenenfalls nach Bestrahlung Härten der Zusammensetzung bei Temperaturen zwischen 60°C und 160°C; und
 (5) Entwickeln mit einem Lösungsmittel oder mit einem wässrigen alkalischen Entwickler.
11. Verbindung der Formel III
- (III)
- worin
 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 und A wie in Anspruch 1 definiert sind.
12. Zusammensetzung umfassend
 (a) eine Verbindung, die infolge der Einwirkung einer Säure oder einer Verbindung, deren Löslichkeit durch Einwirken einer Säure erhöht wird, härtet; und
 (b) als photoempfindlichen sauren Donor zumindest eine Verbindung der Formel I oder II gemäß Anspruch 1.
13. Verwendung der Verbindungen der Formel I oder II gemäß Anspruch 1 als photoempfindliche saure Donoren in Zusammensetzungen, die unter Einwirkung einer Säure vernetzt werden können und/oder als Lösungsbeschleuniger in Zusammensetzungen, worin die Löslichkeit unter Einwirkung einer Säure erhöht wird.
14. Verfahren zur Vernetzung von Verbindungen, die unter Einwirkung einer Säure vernetzt werden können, wobei das Verfahren die Zugabe einer Verbindung der Formel I und/oder II gemäß Anspruch 1 zu den vorstehend genannten Verbindungen und die bildweise Bestrahlung oder eine Bestrahlung der gesamten Fläche mit Licht mit einer Wellenlänge von 150 bis 1 500 nm umfasst.
15. Verwendung der Verbindungen der Formel I oder II gemäß Anspruch 1 als photoempfindliche saure Donoren bei der Herstellung von Oberflächenbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Dentalzusammensetzungen, Farbfiltern, Resisten, Bildaufzeichnungsmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterialien für die Aufzeichnung holografischer Bilder.
16. Verfahren gemäß Anspruch 14 zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Dentalzusammensetzungen, Farbfiltern, Resisten, Bildaufzeichnungsmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterialien für die Aufzeichnung von holografischen Bildern.
17. Verwendung der Verbindungen der Formeln I oder II gemäß Anspruch 1 als photoempfindliche saure Donoren bei der Herstellung von Farbfiltern oder chemisch amplifizierten Resisten.

18. Verfahren gemäß Anspruch 14 zur Herstellung von Farbfiltern oder chemisch amplifizierten Resisten.

19. Produkt, erhalten durch Umsetzung von 2-Nitrothiophen mit R_1 -2-Cyanomethylbenzoat in Anwesenheit einer Base zur Erzielung des entsprechenden freien Oxims; gefolgt von einer Reaktion dieses freien Oxims mit einem Halogenid R_6Cl oder einem Anhydrid R_6-O-R_6 , worin R_1 und R_6 wie in Anspruch 1 definiert sind, in einem inerten Lösungsmittel und in Gegenwart einer Base.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen