

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410092575.7

C07C255/64

C07C251/58

C07C251/62

C07D333/36

C07F 9/11

C07F 9/17

C07F 9/18

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1636971A

[22] 申请日 1999.10.18

[21] 申请号 200410092575.7

分案原申请号 99812849.X

[30] 优先权

[32] 1998.10.29 [33] EP [31] 98811084.7

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 H·亚马托 T·阿萨库拉

J·-L·比尔鲍姆 K·迪特利克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 赵苏林

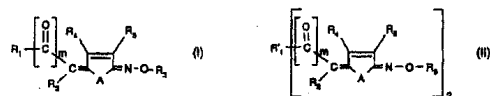
C07F 7/18

权利要求书 1 页 说明书 45 页

[54] 发明名称 脲衍生物及其作为潜酸的用途

[57] 摘要

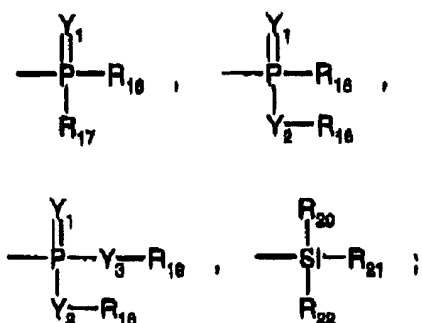
新的式 I 或 II 脲衍生物其中 m 是 0 或 1; R₁ 尤其是苯基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基; R'₁ 是例如 C₂-C₁₂亚烷基、亚苯基、亚萘基; R₂ 是 CN; R₃ 是 C₂-C₆ 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、磷酰基或有机硅烷基; R₄、R₅、R₁₀ 和 R₁₁ 尤其是氢、C₁-C₆ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基; R₆ 尤其是氢、苯基、C₁-C₁₂ 烷基; R₇ 和 R₈ 尤其是氢、C₁-C₁₂ 烷基; 或 R₇ 和 R₈ 同与其键连的氮原子一起形成 5、6 或 7 元环; R₉ 是例如 C₁-C₁₂ 烷基; 和 A 尤其是 S、O、NR_{7a}; 其可用作潜酸, 特别是在光致抗蚀剂中应用。



1. 产品，它通过如下的方式获得：在碱的存在下，使 2-硝基噻吩与 2-甲基苯乙腈反应得到相应的游离脒；然后将所述的游离脒与卤化物 R_3Cl 在惰性溶剂和在碱存在下反应，

5 其中，

R_3 是 C_2-C_6 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基或基团



Y_1 、 Y_2 和 Y_3 分别独立地是 O 或 S；

10 R_{16} 和 R_{17} 是未取代或被 C_1-C_4 烷基或卤素取代的苯基；

R_{18} 和 R_{19} 分别独立地是 C_1-C_6 烷基或是未取代或被 C_1-C_4 烷基或卤素取代的苯基；

R_{20} 、 R_{21} 和 R_{22} 分别独立地是 C_1-C_6 烷基或苯基。

脞衍生物及其作为潜酸的用途

本申请是申请号为 99812849.X 的申请的分案申请, 申请号为 99812849.X 的申请的申请日为 1999 年 10 月 18 日。

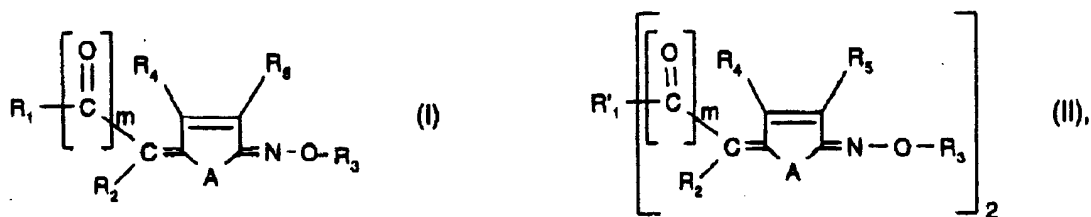
5 本发明涉及新的脞衍生物, 含有所述化合物的可光聚合的组合物和该化合物作为可被光照活化的潜酸的用途。

在 US 4540598 中公开了基于感光性脞磺酸盐和常规酸固化树脂的表面涂料组合物。在 EP 571330 中描述了将 α -(4-甲苯-磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苯甲基氰化物 and α -(4-甲苯-磺酰氧基亚氨基)-3-噻吩基甲基氰化物作为潜酸供体的应用于波长 340-390nm 的正和负光致抗蚀剂中, 特别是在水银 i 线(365nm)辐照区中使用的那些。在 GB 2306958 中报道了将脞-磺酸盐作为潜酸供体应用于波长 180-600nm 的正和负光致抗蚀剂中, 特别是在超过 390nm 的辐照区中使用的那些。在 US 5714625 中公开了非芳香族 α -(烷基磺酰氧基亚氨基)-1-环己烯基乙腈和 α -(烷基磺酰氧基亚氨基)-1-环戊烯基乙腈。Ralph B. Davies 等人在 J. Chem. Eng. Data 8, 580(1963)中描述了一些脞化合物的制备。

在本领域中, 始终存在特别是对于反应性非离子潜酸供体的一种需要, 该反应性非离子潜酸供体是热稳定并且化学稳定的, 其在光照活化后可用作各种酸催化反应的催化剂, 诸如缩聚反应、酸催化的解聚反应、酸催化的亲电取代反应或酸催化的脱保护基。还需要一类化合物, 当光照时其转化为酸并且能在抗蚀剂配方中作为溶解抑制剂。此外, 还需要可被辐照漂白的光敏潜酸。

25 现已令人惊奇地发现, 特定的脞衍生物非常适合用作这类反应的催化剂。本发明特定化合物的光吸收谱尤其可在宽范围电磁波谱调节。另外, 它们可被辐照漂白。

因此, 本发明涉及式 I 和 II 的化合物



其中

m 是 0 或 1;

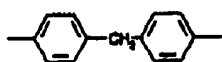
R_1 是苯基, 其未取代或被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、卤素、苯基、 OR_6 、 NR_7R_8 、 SR_9 和/或-S-苯基取代, 任选取代基 OR_6 、 SR_9 或 NR_7R_8 通过基团 R_6 、 R_7 、 R_8 和/或 R_9 与在苯基环上的其它取代基或苯基环碳原子之一一起形成 5 或 6 元环,

或 R_1 是萘基、蒽基或菲基, 其是未取代的或被 C_1-C_6 烷基、苯基、 OR_6 、 NR_7R_8 、 SR_9 和/或-S-苯基取代, 任选取代基 OR_6 、 SR_9 或 NR_7R_8 通过基团 R_6 、 R_7 、 R_8 和/或 R_9 与在萘基、蒽基或菲基环上的其它取代基或萘基、蒽基或菲基环碳原子之一一起形成 5 或 6 元环,

或 R_1 是杂芳基, 其未取代或被 C_1-C_6 烷基、苯基、 OR_6 、 NR_7R_8 、 SR_9 和/或-S-苯基取代, 任选取代基 OR_6 、 SR_9 或 NR_7R_8 通过基团 R_6 、 R_7 、 R_8 和/或 R_9 与在杂芳基环上的其它取代基或杂芳基环碳原子之一一起形成 5 或 6 元环,

或如果 m 是 0, R_1 另外是 C_2-C_6 烷氧基羰基、苯氧基羰基、CN、氢或 C_1-C_{12} 烷基;

R'_1 是 C_2-C_{12} 亚烷基、亚苯基、亚萘基、

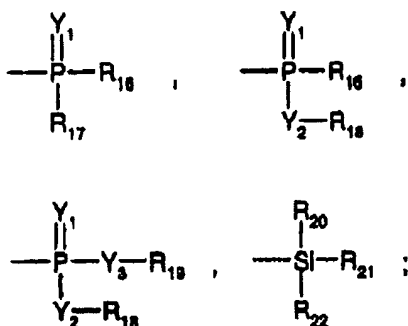


亚联苯基或氧-亚联苯基, 这些基团未取代或被 C_1-C_{12} 烷基取代;

R_2 是 CN;

n 是 1 或 2;

R_3 是 C_2-C_6 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基或基团



Y_1 、 Y_2 和 Y_3 分别独立地是 O 或 S;

R_4 和 R_5 分别独立地是氢、卤素、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷基、CN、 NO_2 、 C_2-C_6 烷酰基、苯甲酰基、苯基、-S-苯基、 OR_6 、

SR_9 、 NR_7R_8 、 C_2-C_6 烷基氧基羰基、苯氧基羰基、 $S(O)_nC_1-C_6$ 烷基、 $S(O)_nC_6-C_{12}$ 芳基、 C_1-C_{12} 烷基取代的 $S(O)_nC_6-C_{12}$ 芳基、 $SO_2O-C_1-C_6$ 烷基、 $SO_2O-C_6-C_{10}$ 芳基或 $NHCONH_2$ ，或 R_4 和 R_5 一起是 $-C(R_{12})=C(R_{13})-C(R_{14})=C(R_{15})-$ ；

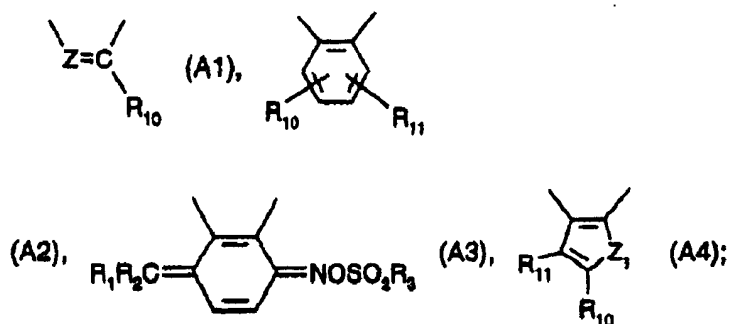
R_6 是氢、苯基； C_1-C_{12} 烷基，其未取代或被苯基、OH、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基和/或被 C_2-C_6 烷酰基取代；或 R_6 是被-O-间隔的 C_2-C_{12} 烷基，任选被苯基、OH、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基和/或被 C_2-C_6 烷酰基取代；

R_7 和 R_8 分别独立地是氢； C_1-C_{12} 烷基，其未取代或被OH、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_{12} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基和/或 C_1-C_6 烷酰基取代；或 R_7 和 R_8 是被-O-间隔的 C_2-C_{12} 烷基，任选被OH、 C_1-C_4 烷氧基、 C_1-C_{12} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基和/或 C_1-C_6 烷酰基取代；或 R_7 和 R_8 是苯基、 C_2-C_6 烷酰基、苯甲酰基、 C_1-C_6 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基、或菲磺酰基；或 R_7 和 R_8 同与其键连的氮原子一起形成任选被-O-或 $-NR_{7a}-$ 间隔的5、6或7元环；

R_{7a} 是氢、苯基； C_1-C_{12} 烷基，其未取代或被苯基、OH、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基和/或被 C_2-C_6 烷酰基取代；或 R_{7a} 是被-O-间隔的 C_2-C_{12} 烷基，任选被苯基、OH、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基和/或被 C_2-C_6 烷酰基取代；或 R_{7a} 是苯基、 C_2-C_6 烷酰基、苯甲酰基、 C_1-C_6 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基、或菲磺酰基；

R_9 是 C_1-C_{12} 烷基，其未取代或被OH和/或 C_1-C_4 烷氧基取代；或被-O-间隔的 C_2-C_{12} 烷基，任选被OH和/或 C_1-C_4 烷基氧基取代；

A是S、O、 NR_{7a} 或式A1、A2、A3或A4



R_{10} 和 R_{11} 分别独立地是 R_1 定义之一, 或 R_{10} 和 R_{11} 一起是 $-\text{CO}-\text{NR}_7\text{CO}-$, 或 R_{10} 和 R_{11} 一起是 $-\text{C}(R_{12})=\text{C}(R_{13})-\text{C}(R_{14})=\text{C}(R_{15})-$;

R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 分别独立地是氢、 C_1-C_4 烷基、卤素、苯基、 OR_6 、 SR_9 、 NR_7R_8 、 $-\text{S}-$ 苯基、 C_2-C_6 烷氧基羰基、苯氧基羰基、 CN 、 NO_2 、 C_1-C_4 卤代烷基、 $\text{S}(\text{O})_n\text{C}_1-\text{C}_6$ 烷基、 $\text{S}(\text{O})_n\text{C}_6-\text{C}_{12}$ 芳基、 C_1-C_{12} 烷基取代的 $\text{S}(\text{O})_n\text{C}_6-\text{C}_{12}$ 芳基、 $\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_1-\text{C}_6$ 烷基、 $\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_6-\text{C}_{10}$ 芳基或 NHCONH_2 ;

R_{16} 和 R_{17} 分别独立地是未取代或被卤素取代的 C_1-C_6 烷基; 或是未取代或被 C_1-C_4 烷基或卤素取代的苯基;

R_{18} 和 R_{19} 分别独立地是 R_{16} 定义之一, 或 R_{18} 和 R_{19} 或者一同是 1, 2-亚苯基或 C_2-C_6 亚烷基, 其未取代或被 C_1-C_4 烷基或卤素取代;

R_{20} 、 R_{21} 和 R_{22} 分别独立地是未取代的或被卤素取代的 C_1-C_6 烷基; 或是未取代或被 C_1-C_4 烷基或卤素取代的苯基; 或 R_{21} 和 R_{22} 一起是 2, 2'-亚联苯基或 C_2-C_6 亚烷基, 其未取代或被 C_1-C_4 烷基或卤素取代;

Z 是 CR_{11} 或 N ; 和

Z_1 是 $-\text{CH}_2-$ 、 S 、 O 或 NR_{7a} .

C_1-C_{12} 烷基是直链或支链的, 例如是 C_1-C_8- 、 C_1-C_6- 或 C_1-C_4 烷基。例子是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2, 4, 4-三甲基戊基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基或十二烷基, 特别是 C_1-C_6 烷基, 优选 C_1-C_4 烷基, 诸如甲基、异丙基或丁基。有利的是例如 C_1-C_6- 、特别是 C_1-C_6- 、优选 C_1-C_4- 烷基, 诸如甲基或丁基。

被 $-\text{O}-$ 或被 $-\text{NR}_{7a}-$ 间隔一次或数次的 C_2-C_{12} 烷基例如被 $-\text{O}-$ 或被 $-\text{NR}_{7a}-$ 间隔 1-5 次, 例如被间隔 1-3 次, 或 1 或 2 次。这样产生的结构单元例如: $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、其中 y 是 1-5 整数的 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y-\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、-

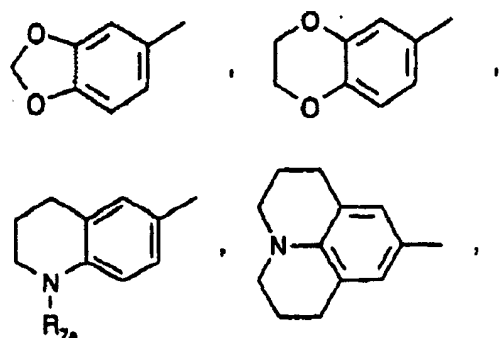
$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

- C_2-C_{12} 亚烷基是直链或支链的, 例如是 C_2-C_6 、 C_2-C_8 或 C_2-C_{10} 亚烷基。例子是亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基和亚十二烷基, 特别是 C_1-C_6 亚烷基, 优选 C_1-C_4 亚烷基, 诸如亚甲基或亚丁基。

取代的苯基在苯基环上有 1-5 个, 例如 1、2 或 3 个, 特别是 1 或 2 个取代基。苯环上的取代是在例如 2-、3-、4-、6-、3,4-、2,6-、2,4-、2,4,6-或 3,4,5-位。

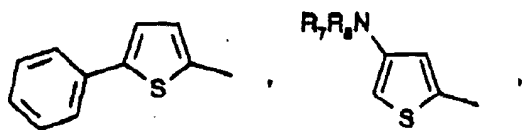
- 当基团萘基、菲基、杂芳基和蒽基被一或多个基团取代时, 它们是例如一至五取代的, 例如单、二或三取代, 特别是单或二取代。

当 R_1 是被 OR_6 、 NR_7R_8 和/或 SR_9 取代的苯基且取代基 OR_6 、 NR_7R_8 或 SR_9 通过基团 R_6 、 R_7 、 R_8 和/或 R_9 与在苯基环上的其它取代基或苯基环碳原子之一一起形成 5 或 6 元环时, 得到下列结构单元:



其中 R_{7a} 定义如上。

- 在本发明中, 术语“杂芳基”表示未取代的或被取代的基团, 例如 2-噻吩基。



其中 R_7 和 R_8 定义如上, 噻蒽基、异苯并呋喃基、咕吨基、phenoxanthiynyl.



或

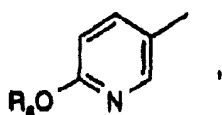


其中 X 是 S、O 或 NR_{7a} 和 R_{7a} 定义如上。其例子是吡唑基、噻唑基、咪唑基、异噻唑基或异咪唑基。还包括例如呋喃基、吡咯基、1,2,4-三唑基、

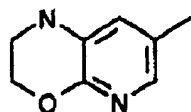
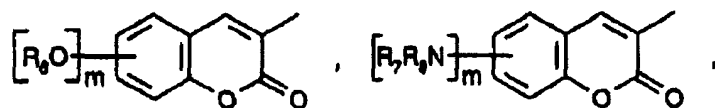


- 5 或稠合芳基的 5-元环杂环，例如苯并咪唑基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、苯并咪唑基和苯并噻唑基。

其它“杂芳基”的例子是吡啶基，特别是 3-吡啶基，其中 R_6 定义如上的



- 10 嘧啶基、吡嗪基、1,3,5-三嗪基、2,4-、2,2-或 2,3-二嗪基、中氮茚基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、嘌呤基、异喹啉基、喹啉基、吩噻嗪基或吩嗪基。在该申请中，术语“杂芳基”还表示噻吨基 (thioxanthyl)、咕吨基，其中 R_6 、 R_7 、 R_8 和 m 定义如上的



或葱醌基。每个杂芳基可以有上述定义的或权利要求 1 定义的取代基。

- 15 C_1 - C_6 烷基基是例如乙酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基或己酰基，特别式乙酰基。

C_1 - C_{12} 烷氧基是直链或支链的基团，是 C_1 - C_6 -、 C_1 - C_6 -、 C_1 - C_4 烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、2,4,4-三甲基戊氧

基、2-乙基己氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基或十二烷氧基，特别是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基或叔丁氧基，优选甲氧基。根据相应的C原子数， C_1-C_6 烷氧基具有上述相同的定义。

- 5 C_2-C_6 烷氧基羰基是 $(C_1-C_6\text{烷基})-O-C(O)-$ ，其中根据适合的C原子数， C_1-C_6 烷基定义如上。例子是甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基或戊氧基羰基，其中有多于两个碳原子的烷基是直链或支链的。

- 10 C_1-C_4 卤代烷基是被卤素单或多取代的 C_1-C_4 烷基， C_1-C_4 烷基定义如上。例如在烷基上有一至三个或一个或两个卤素取代基。例子是氯代甲基、三氯甲基、三氟甲基或2-溴丙基，特别是三氟甲基或三氯甲基。

- 15 C_2-C_6 卤代烷酰基是 $(C_1-C_6\text{卤代烷基})-C(O)-$ ，其中 C_1-C_6 卤代烷基是被卤素单或多取代的直链或支链的 C_1-C_6 烷基。例子是氯代乙酰基、三氯代乙酰基、三氟代乙酰基、五氟代丙酰基、全氟代辛酰基或2-溴代丙酰基，特别是三氟代乙酰基或三氯代乙酰基。

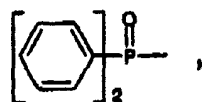
卤代苯甲酰基是被卤素和/或 C_1-C_4 卤代烷基单或多取代的苯甲酰基，其中 C_1-C_4 卤代烷基定义如上。例子是五氟苯甲酰基、三氯苯甲酰基、三氟甲基苯甲酰基，特别是五氟苯甲酰基。

- 20 卤素是氟、氯、溴或碘，特别是氯或氟，优选氟。

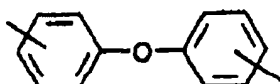
在未取代的或被 C_1-C_{12} 烷基取代的基团 $S(O)_n-C_6-C_{10}$ 芳基中，芳基是例如苯基、甲苯磺酰基、十二烷基苯基或1-或2-萘基。

苯基- C_1-C_3 烷基是例如苄基、2-苄基乙基、3-苄基丙基、 α -甲基苄基或 α, α -二甲基苄基，特别是苄基。

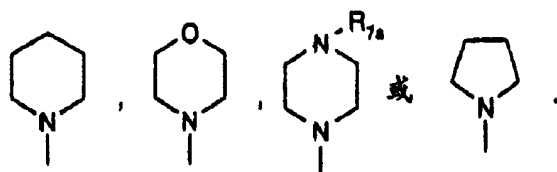
- 25 二苯基膦酰基(diphenylphosphinoyl)是



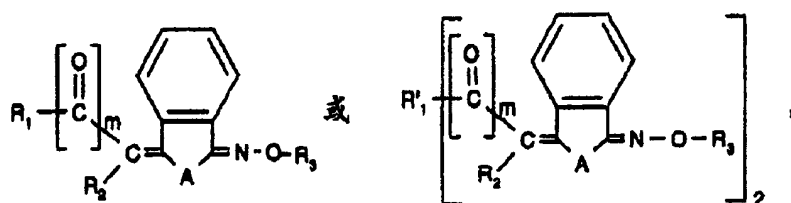
亚氧二苯基是



当 R_1 和 R_2 同与其连接的氮原子一起形成可被-O-或被-NR_{1,2}-间隔的5-、6-或7-元环时，得到例如下述结构



当 R_4 和 R_5 一起是 $-(CR_{12})=C(R_{13})-C(R_{14})=C(R_{16})-$ 时, 形成下述结构



其中 R_1 、 R_2 、 m 、 R_3 、 R'_1 和 A 定义如上或如权利要求 1 中定义。

- 本文中术语“和/或”或“或/和”意为表示不但可以存在一个定义的选择对象(取代基), 而且可以一起存在多个定义的选择对象(取代基), 即, 不同的选择对象(取代基)的混合。

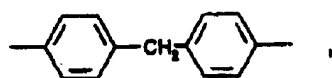
术语“至少”用于定义 1 或多于 1, 例如 1 或 2 或 3, 优选 1 或 2。

优选式 I 和式 II 化合物, 其中

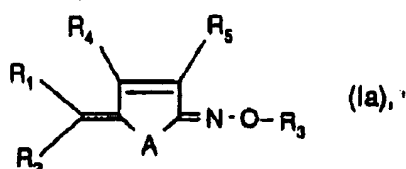
m 是 0;

- 10 R_1 是苯基, 其未取代或被 C_1-C_6 烷基、苯基、 OR_6 、 SR_9 、 $-S-$ 苯基、卤素和/或被 NR_7R_8 取代; 任选取代基 OR_6 或 NR_7R_8 通过基团 R_6 、 R_7 和/或 R_8 与在苯基环上的其它取代基或与苯基环碳原子之一一起形成 5 或 6 元环;

R'_1 是亚苯基、亚萘基、



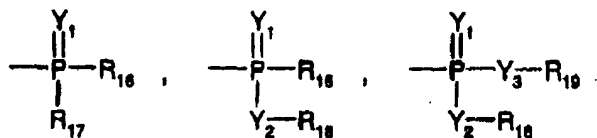
- 15 亚联苯基或亚氧二苯基, 这些基团是未取代的或被 C_1-C_{12} 烷基取代。最优选的是式 Ia 化合物,



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 A 定义如权利要求 1。

式 Ia 化合物, 其中

R_3 是基团



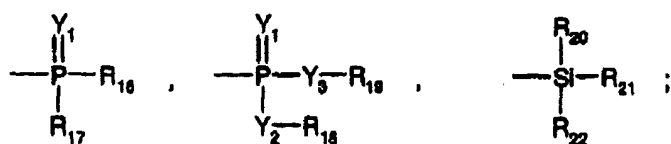
和 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 定义如权利要求 1。

特别优选的是式 Ia 化合物，其中

R_1 是苯基，其未取代或被 C_1 - C_4 烷基、 OR_6 或卤素取代一次或两次；

5 R_2 是 CN；

R_3 是 C_2 - C_6 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基或基团

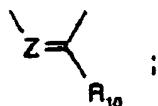


Y_1 、 Y_2 和 Y_3 彼此独立地是 O 或 S；

R_4 和 R_5 是氢；

R_6 是 C_1 - C_3 烷基；

10 A 是 -S- 或基团 A_1



Z 是 CR_{11} ；

R_{10} 和 R_{11} 是氢；

R_{16} 和 R_{17} 彼此独立地是苯基；

R_{18} 和 R_{19} 彼此独立地是 C_1 - C_6 烷基或苯基；和

15 R_{20} 、 R_{21} 和 R_{22} 是苯基。

优选式 Ia 化合物。

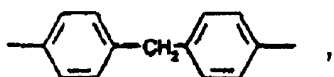
进一步有利的化合物是那些式 Ia 化合物，其中

R_1 是杂芳基，其未取代或被 C_1 - C_6 烷基、苯基、 OR_6 、 SR_6 、-S-苯基和/或 NR_7R_8 单或多取代；任选取代基 OR_6 或 NR_7R_8 通过基团 R_6 、 R_7 和/或 R_8 与其它取代基或与杂芳基环碳原子之一一起形成 5 或 6 元环。

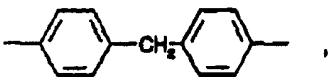
20

进一步有利的化合物是那些式 II 化合物，其中 R'_1 是亚苯基、亚

萘基,



亚联苯基或亚氧二苯基, 基团亚苯基、亚萘基,



亚联苯基或亚氧二苯基是未取代的或被 C_1 - C_{12} 烷基取代;

- 其它化合物的例子是那些式 Ia 或式 II 的化合物, 其中 R_1 是 CN、
5 C_2 - C_6 烷氧基羰基、 C_1 - C_4 卤代烷基、 $S(O)_n C_1$ - C_6 烷基、 $S(O)_n C_6$ - C_{10} 芳基
或 C_1 - C_{12} 烷基取代的 $S(O)_n C_6$ - C_{10} 芳基。

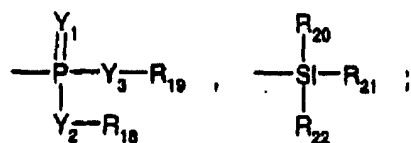
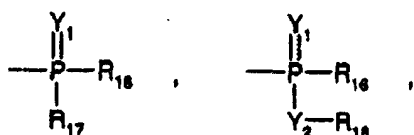
最优选的化合物是那些式 Ia 或 II 的化合物, 其中 R_1 是苯基(取代如上文和权利要求 1 中定义)或杂芳基(取代如上文和权利要求 1 中定义)和 R_2 是 CN。

- 10 尤其优选的是式 Ia 和 II 化合物, 其中

R_6 是 C_1 - C_6 烷基, 其未取代或被 OH、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基和/或被 C_2 - C_6 烷酰基取代; 或 R_6 是被 -O- 间隔的 C_2 - C_6 烷基, 任选被 OH、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷基磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基和/或被 C_2 - C_6 烷酰基取代。

- 15 还优选式 Ia 和 II 化合物, 其中

R_3 是 C_2 - C_6 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基或基团



- Y_1 、 Y_2 和 Y_3 彼此独立地是 O 或 S; R_{16} 和 R_{17} 彼此独立地是 C_1 - C_6 烷基、未取代的或被 C_1 - C_4 烷基取代的苯基; R_{18} 和 R_{19} 彼此独立地是 C_1 - C_6 烷基、未取代的或被 C_1 - C_4 烷基取代的苯基; R_{20} 、 R_{21} 和 R_{22} 彼此独立地是
20 C_1 - C_6 烷基、未取代的或被 C_1 - C_4 烷基取代的苯基。

类似地优选式 Ia 和 II 化合物, 其中

R_4 和 R_5 彼此独立地是氢、卤素、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_4

卤代烷基、 NO_2 、 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烷酰基、苯甲酰基或 OR_6 ,

或 R_4 和 R_5 一起是 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$;

R_7 和 R_8 彼此独立地是氢、或未取代的或被 OH 、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基和/或被 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷酰基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基;或 R_7 和 R_8 是被 $-O-$ 间隔的 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基,任选被 OH 、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基和/或被 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷酰基取代;

或 R_7 和 R_8 是苯基、 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烷酰基、苯甲酰基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基或非磺酰基,或

R_7 和 R_8 同与其连接的氮原子一起形成任选被 $-O-$ 或被 $-\text{NR}_{7a}-$ 间隔的5-、6-或7-元环;和

R_9 是未取代的或被 OH 和/或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基;或 R_9 是被 $-O-$ 间隔的任选被 OH 和/或 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烷基;

A 是 S 、 O 、 NR_{7a} 或式 A1 、 A2 或 A3 的基团;

R_{10} 和 R_{11} 彼此独立地具有 R_4 的意义之一;和

Z 是 CR_{11} 或 N .

根据本发明的化合物的特定的例子是

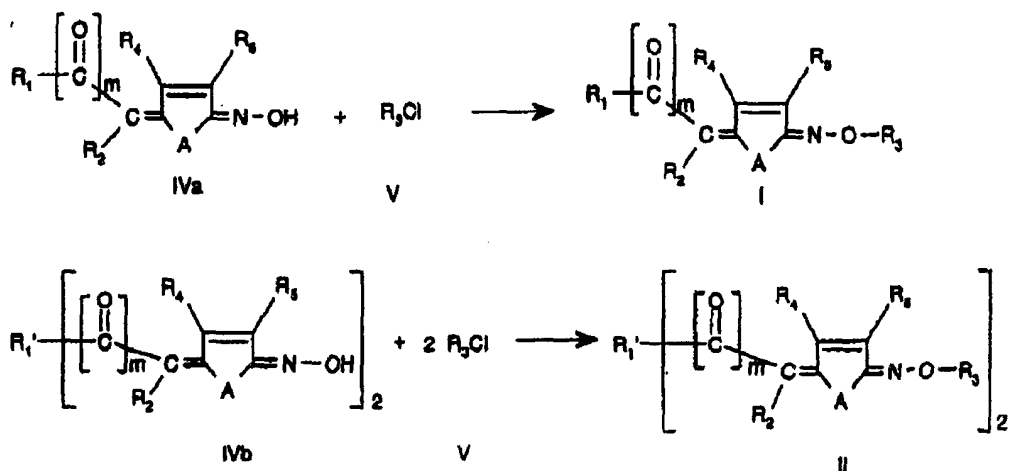
- (4-二乙氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈;
- (4-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈;
- (4-二乙氧基硫代磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈;
- (4-三氯乙酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈;
- (4-五氯苯甲酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈;
- (4-三苯基甲硅烷氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈;
- (5-二乙氧基磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈;
- (5-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈;
- (5-二乙氧基硫代磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈;
- (5-三氯乙酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈;

- 腈;
(5-五氟苯甲酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈;
腈;
(5-三苯基甲硅烷氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈;
5 乙腈;
(5-二苯基磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈;
腈;
(4-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-(4-甲基苯基)乙腈;
10 (4-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-(4-甲氧基苯基)乙腈;
(4-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-(3,4-二甲氧基苯基)乙腈;
(4-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-(4-甲基苯硫基)乙腈;
15 (4-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-(4-二甲氧基氨基苯基)乙腈;
(5-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)苯基乙腈;
(5-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-氯苯基)乙腈;
20 腈;
(5-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(4-甲氧基苯基)乙腈;
(5-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(3,4-二甲氧基苯基)乙腈;
25 (5-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(4-甲基苯硫基)乙腈;
(5-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(4-二甲基氨基苯基)乙腈;
(4-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-3-甲基亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈;
30 乙腈;
(4-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-3-甲氧基亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈;

- 联苯基-4-基-(4-二苯氧基磷酸氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)乙腈;
- (4-二苯氧基磷酸氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)萘-1-基乙腈;
- 5 (5-二苯氧基磷酸氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2,6-二氯苯基)乙腈;
- (5-二苯氧基磷酸氧基亚氨基-6-甲氧基-5H-亚吡啶-2-基)苯基乙腈;
- (4-二苯氧基磷酸氧基亚氨基-3-苯基亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈;
- 10 (4-二苯氧基磷酸氧基亚氨基-4H-亚萘-1-基)-(4-氯苯基)乙腈;
- (5-二苯氧基磷酸氧基亚氨基-1-甲基-1,5-二氢亚吡咯-2-基)苯基乙腈;
- 15 (4-二苯氧基磷酸氧基亚氨基-3-苯基氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈;
- (4-二苯氧基磷酸氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-(2,4-二氯苯基)乙腈;
- (5-双(2,2,2-三氯乙氧基)磷酸氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈;
- 20 (5-(1,2-亚苯基二氧基)磷酸氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈;
- (5-(1,2-亚乙基二氧基)磷酸氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈.
- 25 本发明还涉及式 I、Ia 和 II 化合物的异构体形式的混合物。脞衍生物可以顺(顺式, Z)和反(反式, E)形式或这两种几何异构体的混合物的形式存在。此外,取代的亚甲基 $C(R_1)R_2$ 可表现为两种异构体(顺和反)。基于 R_1 、 R_2 和 A, 可产生至多 4 种几何异构体。在本发明中,可使用各个几何异构体和任何两种、三种或四种几何异构体的混合物。
- 30

脞衍生物(式 I、Ia 和 II)可用文献中描述的方法制备,例如通过适合的游离的脞(式 IVa 和 IVb)与诸如磷酸氧、卤代烷酰氧(式 V)等

的卤化物反应。



R₁、R'₁、R₂、R₃、R₄、R₅、A 和 m 定义如上。

这些反应例如在诸如四氢呋喃(THF)或二甲基甲酰胺(DMF)的惰性溶剂中在例如诸如三乙胺的叔胺的碱存在下进行,或脞盐与适合的
5 诸如磷酰氯的氯化物反应。这些方法在例如 EP48615 中公开。通过例如所述脞与脞钠盐在 DMF 中反应可获得脞的钠盐。

反应所需的式 IVa 脞可根据已知方法制备,例如如 R. B. Davis, L. C. Pizzini & E. J. Bara, J. Org. Chem. 26, 4270(1961)或 P. Fournary 和 T. Marey, Bull. Soc. Chim. Fr. 3223(1968)所述,
10 通过苯乙腈或氰甲基杂环与硝基苯或硝基萘在碱存在下(诸如例如甲醇钠或氢氧化钾)在诸如例如甲醇或 DMF 的极性溶剂中反应。反应适用的温度为-80℃-+80℃,特别是-10℃-60℃。相转移催化剂也适用于式 IVa 脞中间体的制备。K. Takahashi 等人已经描述了将氯化苯基三乙基铵和 50% 氢氧化钠水溶液用于硝基苯和苯乙腈的反应(K.
15 Takahashi, T. Tsuboi, K. Yamada, H. Iida, Nippon Kagaku Kaishi 144-7(1976); Chemical Abstract No. 84:105162)。

式 IVa 和 IVb 的脞在各种药用化合物的合成中作为中间体(例如 US 5043327, US 5521187, EP371564, EP541153, ES 524551)或用作 UV 吸收剂(例如,在 US 3374248)已经得以制备。

20 脞还可以通过适合的羰基或亚硫酰羰基化合物与羟胺或羟胺盐反应获得。

用于引入基团 R₃的氯化物的制备是本领域技术人员已知的。许多这些化合物可从市场购买。

本发明还涉及上述式 I 和 II 化合物的用途, 其作为光引发剂用于可在酸作用下交联的化合物和/或作为溶解抑制剂用于在酸作用下溶解性改变的化合物。

因此, 本发明还涉及一种方法, 用于可在酸作用下交联的化合物的交联和在酸作用下可溶性改变的化合物的溶解性的改变, 其中式 I 或 II 化合物用作光引发剂。

在可光照交联的组合物中, 脞衍生物用作潜固化催化剂: 当用光辐照时, 其释放出催化交联反应的酸。此外, 通过辐照释放的酸可例如催化适合的酸敏感保护基从聚合物结构中除去, 或催化聚合物骨架中含有酸敏感基团的聚合物的分裂。其它应用是例如基于 pH 或溶解性改变的颜色变化体系, 例如被酸敏感保护基保护的颜料。

最后, 在含水碱性显影剂中微溶的脞衍生物可通过光诱导转化成游离酸的方法在显影剂中被溶解, 结果是它们可作为溶解抑制剂与适合的成膜树脂结合使用。

本发明因此还涉及一种组合物, 包括

- a) 至少一种在酸作用下可交联的化合物和/或
- b) 至少一种在酸作用下溶解性改变的化合物和
- c) 作为潜酸光引发剂, 至少一种上述式 I 或 II 的化合物。

这些组合物除了 c) 成分外可另含有其它的光引发剂、敏化剂和/或添加剂。

可被酸催化交联的树脂是例如多官能醇或含羟基丙烯酸和聚酯树脂的混合物, 或部分水解的聚乙烯基缩醛或具有多官能缩醛衍生物的聚乙烯基醇。在一定条件下, 还可以是例如酸催化的缩醛官能化树脂的自缩合。

此外, 脞衍生物可用作例如可光活化的硬化剂用于含硅氧烷基团的树脂。这些树脂例如可以通过酸催化的水解进行自缩合, 或可以与第二种树脂成分交联, 诸如与多官能醇、含羟基的丙烯酸或聚酯树脂、部分水解的聚乙烯基缩醛或聚乙烯基醇交联。例如在 J. J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science, Vol. 5, p593, Pergamon Press, Oxford, 1989 中描述了这类聚硅氧烷的缩聚。

在反应中理想的是用各种波长的光照射时释放出酸, 令人惊奇的是, 已经发现新的式 I、Ia 和 II 脞衍生物是热稳定和化学稳定的,

此外在用光辐照时可释放出酸。另外它们在曝光后被漂白，该性质对于在被光辐照的整个组合物厚度均匀生成酸非常有帮助，并且该性质对于用可见光固化厚层或制备无色制品有用。

如上所述的脲衍生物可用作硬化剂，其可被光活化用于可酸固化的树脂。适合的可酸固化树脂是可被酸催化剂加速固化的所有树脂，诸如氨基塑料或酚醛可熔树脂。这些树脂是例如密胺树脂、尿素树脂、环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂和醇酸树脂但尤其是丙烯酸树脂、聚酯或醇酸树脂与密胺树脂。还包括被改性的表面涂料树脂，如丙烯酸改性的聚酯和醇酸树脂。被丙烯酸树脂、聚酯和醇酸树脂包括的各种类型树脂的例子是例如在 Wagner, Sarx/Lackkunstharze (Munich, 1971), p86-123 和 229-238 中、或在 Ullmann/Encyclopaedie der techn. Chemie, 4th Edition, Vol.15(1978), p613-628 中、或在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol.18, 360 ff., Vol. A19, 371ff. 中描述的。

组合物可例如用作表面涂料。

表面涂料优选含有氨基树脂。其例子是醚化的或非醚化的密胺树脂、尿素树脂、脲树脂或缩二脲树脂。酸催化剂在含有诸如甲醇化的或丁醇化的密胺树脂(N-甲氧基甲基-或 N-丁氧基甲基-密胺)或甲醇化的/丁醇化的甘脲的醚化的氨基树脂的表面涂料的固化中特别重要。其它树脂组合物的例子是多官能醇或含羟基丙烯酸和聚酯树脂的混合物，或部分水解的聚酯酸乙烯酯或聚乙烯基醇与诸如 3,4-二氢-2H-吡喃-2-羧酸多官能二氢丙烷基(dihydropropanyl)衍生物。如上文所述的，例如聚硅氧烷也可使用酸催化剂交联。适用于制备表面涂料的其它可阳离子聚合的物质是烯键不饱和的化合物，其可通过阳离子机理聚合，诸如乙烯基醚类，例如甲基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚；环乙烯基醚，例如 3,4-二氢-2-甲酰基-2H-吡喃(二聚丙烯醛)或 2-羟基甲基-3,4-二氢-2H-吡喃的 3,4-二氢-2H-吡喃-2-羧酸酯；乙烯基酯，诸如醋酸乙烯基酯和硬脂酸乙烯基酯；单或二烯烃，诸如 α -甲基苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮或 N-乙烯基吡啶。

为达到了某些目的，使用具有含有可聚合的不饱和基团的单体或

低聚物成分的树脂混合物。这类表面涂料还可以使用式 I、Ia 或 II 固化。在这方面，还可以使用 a) 自由基聚合引发剂或 b) 光引发剂。前者在加热处理期间引发不饱和基团的聚合，后者在 UV 辐照期间作用。

- 5 根据本发明，可被光活化的组合物除了组分 c) 可进一步含有光引发剂、增感剂和/或添加剂，或式 I 或 II 化合物可与其它光引发剂、增感剂和/或添加剂一起使用。

其它的光引发剂的例子是自由基光引发剂，诸如那些二苯酮类，苯乙酮衍生物，诸如 α -羟基环烷基苯基酮，二烷氧基苯乙酮， α -羟基-或 α -氨基-苯乙酮，4-芳香炔酰基-1,3-二氧戊环，安息香烷基醚和偶苯酰缩酮，一酰基膦氧化物，双酰基膦氧化物，樟脑醌，苯基乙醛酸酯和其衍生物，二聚苯基乙醛酸酯，过酸酯，例如在 EP 126541 中实施例描述的二苯酮四羧酸过酸酯，二茂铁 (ferrocenium) 化合物，或二茂钛，例如双(环戊二烯基)-双(2,6-二氟-3-吡咯基苯基)钛。特别适合的其它光引发剂的例子是：1-(4-十二烷基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷，1-(4-异丙基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷，1-苯甲酰基-1-羟基-1-甲基乙烷，1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯甲酰基]-1-羟基-1-甲基乙烷，1-[4-(丙烯酰氧基乙氧基)-苯甲酰基]-1-羟基-1-甲基乙烷，二苯基酮，苯基-1-羟基环己基酮，(4-吗啉基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷，1-(3,4-二甲氧基苯基)-2-苄基-2-二甲基氨基丁-1-酮，(4-甲基硫代苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉基乙烷，偶苯酰二甲基缩酮，双(环戊二烯基)-双(2,6-二氟-3-吡咯基苯基)钛，三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物，双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)膦氧化物，双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4-二戊基氧基苯基膦氧化物或双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物。更多的适合的其它光引发剂可在 US 4950581，20 栏，35 行至 21 栏，35 行找到。其它例子是三卤代甲基三嗪衍生物或六芳基双咪唑基化合物，例如 2-[2-(4-甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-双-三氟甲基-[1,3,5]三嗪，2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双-三氟甲基-[1,3,5]三嗪，2-(3,4-二甲氧基苯基)-4,6-双-三氟甲基-[1,3,5]三嗪，2-甲基-4,6-双-三氟甲基-[1,3,5]三嗪，六芳基双咪唑/共引发剂体系，例如邻氟六苯基-双咪唑与 2-硫基苯并噻唑。更多其它光引发剂的例子是硼酸盐化合物，如

10

15

20

25

30

US 4772530、EP 775706、GB 2307474、GB 2307473 和 GB 2304472 中描述的。优选硼酸盐化合物与电子受体化合物联合使用，例如染料阳离子，或噻吨酮衍生物。

更多的其它光引发剂的例子是过氧化物，例如过氧化苯甲酰(在
5 US 4950581, 19 栏, 17-25 行描述了其它适合的过氧化物)，或阳离子光引发剂，诸如芳族铈或碘鎓盐，例如在 US 4950581, 18 栏第 60 行至 19 栏第 10 行描述的，或环戊二烯基-芳烃-铁(II)配合物盐，例如(η^6 -异丙基苯基)(η^5 -环戊二烯基)-铁(II)六氟磷酸盐。更多的其它光引发剂的例子是 O-酰基肟酯，例如 1-苯基-1,2-丙二酮-2-O-乙
10 氧基羰基肟。

表面涂料可以是表面涂料树脂在有机溶剂中或在水中的溶液或分散体，但它们还可以是无溶剂的。特别有利的是低溶剂含量的表面涂料，所谓的“高固体表面涂料”，和粉末涂料组合物。表面涂料可以是透明漆，例如用于汽车工业中作为多层涂料的面漆。它们还可以
15 含有颜料和/或填料，其可以是无机或有机化合物，以及用于有金属效果的末道漆的金属粉末。

表面涂料还可以含有相对少量的表面涂料技术领域常用的特定添加剂，例如流动改良剂、触变剂、流平剂、防沫剂、湿润剂、粘合促进剂、光稳定剂、抗氧化剂或增感剂。

20 在根据本发明的组合物中可加入作为光稳定剂的 UV 吸收剂，诸如那些羧苯基-苯并三唑、羧苯基-二苯酮、草酸酰胺或羧苯基-s-三嗪型的吸收剂。单独的化合物或这些化合物的混合物使用时可以加或不加空间位阻的胺类(HALS)。

这类 UV 吸收剂和光稳定剂的例子是

25 1. 2-(2'-羧苯基)苯并三唑，

例如

2-(2'-羧基-5'-甲基苯基)-苯并三唑，

2-(3',5'-二叔丁基-2'-羧基苯基)-苯并三唑，

2-(5'-叔丁基-2'-羧基苯基)-苯并三唑，

30 2-(2'-羧基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)-苯并三唑，

2-(3',5'-二叔丁基-2'-羧基苯基)-5-氯苯并三唑，

2-(3'-叔丁基-2'-羧基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑，

- 2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)-苯并三唑,
 2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)-苯并三唑,
 2-(3', 5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)-苯并三唑,
 2-(3', 5'-双(α , α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)-苯并三唑,
 5 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羧基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑,
 2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羧基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑,
 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羧基乙基)苯基)-5-氯苯并
 10 三唑,
 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羧基乙基)苯基)苯并三唑,
 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羧基乙基)苯基)苯并三唑,
 15 2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羧基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑,
 2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑,
 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羧基乙基)苯基)苯并三唑,
 20 2, 2'-亚甲基-双[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚],
 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羧基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物,
 [R-CH₂-CH₂-COO-CH₂CH₂]₂-, 其中 R = 3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-
 25 苯并三唑-2-基苯基,
 2-[2'-羟基-3'-(α , α -二甲基苄基)-5'-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯基]苯并三唑,
 2-[2'-羟基-3'-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-5'-(α , α -二甲基苄基)苯基]苯并三唑.
 30 2. 2-羟基二苯酮,
 例如
 4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄

氧基、4, 2', 4'-三羟基和 2'-羟基-4, 4'-二甲氧基衍生物。

3. 取代的和未取代的苯甲酸的酯，

例如

- 5 水杨酸 4-叔丁基苯基酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2, 4-二叔丁基苯基酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯、3, 5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4, 6-二叔丁基苯酯。

4. 丙烯酸酯

10 例如

α -氟基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯、 α -氟基- β , β -二苯基丙烯酸异辛酯、 α -甲酯基肉桂酸甲酯、 α -氟基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯、 α -氟基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯、 α -甲酯基-对甲氧基肉桂酸甲酯和 N-(β -甲酯基- β -氟基乙烯基)-2-甲基二氢吡啶。

15 5. 位阻的胺

例如

- 双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，
双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)丁二酸酯，
双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，
20 双(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，
双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基)正丁基-3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基丙二酸酯，

1-(2-羟基乙基)-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶和丁二酸的缩合物，

25 N, N'-双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-叔辛基氨基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的线性或环状缩合物，

三(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)次氨基三乙酸酯，

四(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸酯，

1, 1'-(1, 2-乙烷二基)-双(3, 3, 5, 5-四甲基哌嗪酮)，

30 4-苯甲酰基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，

4-硬脂酰氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，

双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-2-正丁基-2-(2-羟基-3, 5-二叔

丁基苄基)丙二酸酯,

3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸-2,4-二酮,

双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯,

5 双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)丁二酸酯,

N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-吗啉-2,6-二氧-1,3,5-三嗪的线性或环状缩合物,

2-氧-4,6-双(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,

10 2-氧-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪和 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合物,

8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮,

3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,

15 3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮,

4-十六烷氧基-和 4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物,

20 N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺和 4-环己基氨基-2,6-二氧-1,3,5-三嗪的缩合物, 1,2-双(3-氨基丙基氨基)乙烷和 2,4,6-三氧-1,3,5-三嗪以及 4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩合产物(CAS Reg. No. [136504-96-6]);

N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-正十二烷基丁二酰亚胺,

N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-正十二烷基丁二酰亚胺,

25 2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷,

7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷和环氧氯丙烷的反应产物,

30 1,1-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧基羰基)-2-(4-甲氧基苄基)乙烯,

N,N'-双甲酰基-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺, 4-甲氧基-亚甲基丙二酸与 1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶的

二酯化物,

聚[甲基丙基-3-氧-4-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)]硅氧烷,

马来酸酐- α -烯烃共聚物与 2,2,6,6-四甲基-4-氨基哌啶或
1,2,2,6,6-五甲基-4-氨基哌啶的反应产物.

5 6. 草酰胺

例如

4,4'-二辛氧基-N,N'-草酰二苯胺,

2,2'-二乙氧基-N,N'-草酰二苯胺,

2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺,

10 2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺,

2-乙氧基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺,

N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)-N,N'-草酰二苯胺,

2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺和其与 2-乙氧基
-2'-乙基-5,4'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺的混合物,

15 邻-和对甲氧基二取代的 N,N'-草酰二苯胺的混合物,

和邻-和对乙氧基二取代的 N,N'-草酰二苯胺的混合物.

7. 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪,

例如

2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪,

20 2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三
嗪,

2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪,

2,4-双(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三

嗪,

25 2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪,

2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-

1,3,5-三嗪,

2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-

1,3,5-三嗪,

30 2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二
甲基)-1,3,5-三嗪,

2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(2,4-二

甲基)-1, 3, 5-三嗪,

2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4, 6-双(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪,

2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4, 6-双(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪,

2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4, 6-二苯基-1, 3, 5-三嗪,

2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4, 6-二苯基-1, 3, 5-三嗪,

2, 4, 6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1, 3, 5-三嗪,

2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1, 3, 5-三嗪,

2-[2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基]-4, 6-双(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪.

8. 亚磷酸酯和亚膦酸酯 (phosphonite),

例如

15 亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯、亚磷酸三(2, 4-二叔丁基苯基)酯、二亚磷酸二异癸基季戊四醇酯、二亚磷酸双(2, 4-二叔丁基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸二异癸氧基季戊四醇酯、二亚磷酸双(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇酯、二亚磷酸双(2, 4, 6-三叔丁基苯基)季戊四醇酯、三亚磷酸三硬脂基山梨醇酯、4, 4'-联苯基二亚膦酸四(2, 4-二叔丁基苯基)酯、6-异辛氧基-2, 4, 8, 10-四叔丁基-12H-二苯并[d, g]-1, 3, 2-二氧杂 phosphocin、亚磷酸双(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲酯、亚磷酸双(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙酯、6-氟-2, 4, 8, 10-四叔丁基-12-甲基二苯并[d, g]-1, 3, 2-二氧杂 phosphocin、2, 2', 2''-次氨基[三乙基三(3, 3', 5, 5'-四叔丁基-1, 1'-联苯基-2, 2'-二基)亚磷酸酯]、亚磷酸 2-乙基己基(3, 3', 5, 5'-四叔丁基-1, 1'-联苯基-2, 2'-二基)酯、5-丁基-5-乙基-2-(2, 4, 6-三叔丁基苯氧基)-1, 3, 2-二氧杂磷杂环戊二烯(dioxaphosphirane).

还可以将这些光稳定剂加入例如相邻的表面涂料层, 它们逐渐地分散到要保护的烤漆层中. 相邻的表面涂料层可以是烤漆层下的底漆

或烤漆上面的面漆。

还可以将例如感光剂加入该组合物，该感光剂迁移或增加光谱敏感性，从而可减少辐照时间和/或可使用其它光源。感光剂的例子是芳族酮或芳族醛(如 US 4017652 中描述的)、3-酰基香豆素(例如 US 5 4366228、EP 738928、EP 22188 中描述的)、酮-香豆素(例如 US 5534633、EP 538997、JP8272095-A 中描述的)、苯乙烯基-香豆素(例如 EP 624580 中描述的)、3-(芳香烃酰基亚甲基)-噻唑啉、噻吨酮、稠合芳族化合物，诸如茚，芳族胺(例如 US 4069954 或 WO 96/41237 中描述的)或阳离子和碱性着色剂(例如 US 4026705 中描述的)，例如 10 曙红、绕丹宁和赤藓红颜料，以及在 JP8320551A，EP747771，JP7036179-A，EP619520，JP6161109-A，JP6043641，JP 6035198-A，WO93/15440、EP 568993、JP 5005005-A、JP 5027432-A、JP5301910-A、JP 4014083-A、JP 4294148-A、EP 359431、EP 103294、US 4282309、EP 39025、EP 5274、EP727713、EP 726497 或 DE 2027467 15 中描述的染料和颜料。

根据既定的用途，其它常用的添加剂是光学增亮剂、填料、颜料、着色剂、湿润剂或流动改进剂。

为了固化厚的着色的涂层，添加如 US 5013768 中所述的微玻璃珠或粉末化的玻璃纤维是适合的。

20 添加剂的选择取决于应用领域和该领域需要的性能。上述的添加剂在本领域中是常用的，因此在相关的应用中其添加量是通常的。

脰衍生物还可以用于例如混合体系。这些体系基于通过两种不同的反应机理完全固化的配制品。其例子是包括能够进行酸催化交联反应或聚合反应的成分的体系，但是其还包括通过第二种机理交联的其它组分。第二种机理的例子是例如自由基完全固化、氧化交联或湿气 25 引发的交联。第二种固化机理可被纯粹的加热引发，如果需要，使用适当的催化剂，或还可以通过使用第二种光引发剂光引发。

如果组合物含有可自由基交联的成分，固化过程，特别是着色的组合物(例如用二氧化钛)的固化过程还可以通过加入在加热条件下 30 形成自由基的成分得以促进，诸如偶氮化合物，例如 2,2'-氮杂双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、三氮烯、二氮杂硫化物、五氮二烯或过氧化物，诸如例如过氧化氢或过氧化碳酸盐，例如叔丁基氢过氧化物，

例如 EP 245639 中所述的。加入氧化还原引发剂，诸如钴盐，能够通过利用空气中氧的氧化交联帮助固化。

表面涂料可通过一种本领域常规的方法施加，例如喷涂、涂抹或浸渍。当使用适合的表面涂料时，还可以使用电涂敷，例如电浸渍涂敷。干燥后，辐照表面涂料膜。如果需要，随后通过加热处理完全固化表面涂层膜。

式 I 或 II 的化合物还可以用于固化复合材料制备的模制品。复合材料由自承粘结材料，例如玻璃纤维织物组成，其用光固化配制品充满。

10 可以通过成像辐照含有式 I 或 II 化合物的体系然后显影制备抗蚀剂体系。如上所述，在光致抗蚀剂中式 I 或 II 化合物可用作光敏性酸供体。

本发明因此还涉及一种光致抗蚀剂，其基于作为光敏性酸供体的𧀂衍生物，该光致抗蚀剂含有式 I 或 II 化合物作为𧀂衍生物。

15 在抗蚀剂辐照期间或之后由于抗蚀材料的酸催化反应导致发生的在被辐照的和未被辐照的部分之间溶解性的差异基于抗蚀剂中存在的其它成分可以有两种类型。如果根据本发明的组合物含有辐照后的显影中提高组合物溶解性的成分，则为正性抗蚀剂。如果，另一方面，这些成分在辐照后降低组合物的溶解性，则为负性抗蚀剂。

20 本发明因此还涉及一种负性光致抗蚀剂和一种正性光致抗蚀剂。

式 I 或 II 的𧀂衍生物还可以用于化学放大的抗蚀剂。化学放大的光致抗蚀剂被认为是一种抗蚀组合物，其光敏成分当被辐照时仅提供催化抗蚀剂中至少一种酸敏感成分的化学反应的酸量，结果产生了在首先显影的光致抗蚀剂的被辐照的和未被辐照的区域之间溶解性的最终差异。

本发明因此还涉及一种化学放大的光致抗蚀剂。

本发明的另一主题是式 I 或 II 的化合物作为光致抗蚀剂中光敏酸供体的用途。

30 这类抗蚀剂表现出杰出的对于不同波长辐照的平版的敏感性，因为式 I 或 II 化合物可容易地在宽范围的电磁光谱调节。根据本发明的光致抗蚀剂有极好的平版性能，特别是高度敏感性，并且由于在辐

照下光吸收被漂白的实事，整个抗蚀剂厚度内曝光条件均匀。

产生负性抗蚀剂性质的酸敏感的成分特别是这样的化合物，当被酸(式 I 或 II 化合物在辐照期间形成的酸)催化时，能够与其自身和/或与组合物中一种或多种其它成分进行交联反应。这类化合物是例如
5 已知的可酸固化的树脂，例如丙烯酸、聚酯、醇酸树脂、三聚氰胺、脲、环氧和酚醛树脂或其混合物。氨基树脂、酚醛树脂和环氧树脂是非常适合的。这类可酸固化的树脂是通常已知的，例如在 Ullmann's Encyclopädie der thechnischen Chemie, 4th. Edition, Vol. 15 (1978), p. 613-628 中有描述。基于负性组合物的总固体成分含量，
10 交联剂组分通常应以 2-40、优选 5-30 重量百分比的浓度存在。

特别优选的可酸固化的树脂是氨基树脂，诸如非醚化的或醚化的三聚氰胺、脲、脲或缩二脲树脂，特别是甲基化的三聚氰胺树脂或丁基化的三聚氰胺树脂、相应的甘脲和 urone。文中的树脂应均认为是两个通常技术的混合物，其一般还含有低聚物和纯的和高纯的化合物。
15 物。N-甲氧基甲基三聚氰胺和四甲氧基甲基 glucoril 和 N,N'-二甲氧基甲基 urone 是最优选的可酸固化的树脂。

同样，基于组合物的总固体成分含量，在负性抗蚀剂中式 I 或 II 的化合物的浓度通常为 0.1-30、优选至多 20 重量百分比。特别优选
1-15 重量百分比。

20 如果适合，负性光致抗蚀剂组合物可另外含有成膜聚合物粘结剂。该粘结剂优选是碱可溶的酚醛树脂。非常适于此目的是例如酚醛清漆，其由醛和苯酚衍生，醛是例如乙醛或糠醛、但特别是甲醛，苯酚是例如未取代的苯酚、单或二氯取代的苯酚，诸如对氯苯酚，被 C₁-C₆ 烷基单或二取代苯酚，诸如邻、间或对甲酚，各种二甲苯酚，对
25 叔丁基苯酚，对壬基苯酚，对苯基苯酚，间苯二酚，双(4-羟基苯基)甲烷或 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷。基于烯键不饱和苯酚的均聚物或共聚物也适合，例如乙烯基-和 1-丙烯基取代的苯酚，诸如对乙烯基苯酚或对(1-丙烯基)苯酚或这些苯酚与一种或多种烯键不饱和物质的共聚物，例如它们与苯乙烯的共聚物。粘结剂的量一般应在 30-99%
30 重量，例如 30-95% 重量或 40-80% 重量，优选 40-95% 重量。

因此，如上所述，作为一个特定的实施方案，本发明包括负性可用碱显影的光致抗蚀剂，包括上述式 I 或 II 的脲衍生物、作为粘结

剂的碱性可溶的酚醛树脂和一种被酸催化时与其本身和/或与粘结剂进行交联反应的成分。

该负性抗蚀剂的特别优选的形式包括 1-15% 重量的式 I 或 II 衍生物、例如上文所述的一种 40-99% 重量、例如 40-95% 重量作为
5 粘结剂的酚醛树脂和 0.5-30% 重量作为交联剂的三聚氰胺树脂, 百分比基于组合物的固体含量。使用酚醛清漆或特别使用聚乙烯基苯酚作为粘结剂, 得到性质特别好的负性抗蚀剂。

式 I 或 II 的衍生物还可以作为酸发生剂, 其可被光化学活化, 用于例如在负性抗蚀剂体系中聚甲基丙烯酸缩水甘油酯的酸催化交
10 联。例如 Chea 等人在 Pollimo 1993, 17(3), 292 中描述了这类交联反应。

碱不可溶但在酸存在下可分裂的或能被分子内重排的, 从而反应产物保持在常规的碱显影剂中可溶和/或导致一种不同的碱不可溶且耐酸的附加粘结剂在显影剂中变得可溶的单体或聚合的化合物在根
15 据本发明的光致抗蚀剂中产生正性。这类物质在下文中称为溶解抑制剂。

如上所定义的, 因此, 作为另一特定实施方案, 本发明包括正性碱可显影的光致抗蚀剂, 含有式 I 或 II 化合物和至少一种化合物, 后者基本上防止组合物在碱性显影剂中被溶解, 但可在酸存在下分
20 裂, 从而反应产物保持在显影剂中可溶和/或导致几乎在显影剂中不可溶的耐酸的附加粘结剂在显影剂中溶解。

用作溶解抑制剂的可以是本身在碱性介质中可溶的具有官能团的单体和聚合的有机化合物, 这些官能团是例如芳族羟基、羧酸基、仲氨基和酮或醛基, 但是这些化合物通过与适合的化合物反应被化学
25 改性, 从而在碱的含水溶液中不溶, 在所述反应中形成的保护基能通过酸催化再次分裂, 从而官能团被再转化成其原来的形式。

为了保护羟基、羧酸基或仲氨基, 适用的是例如二氢呋喃或 3, 4-二氢吡喃及其衍生物、苄基卤、卤代烷、卤代乙酸、卤代乙酸酯、卤代碳酸酯、烷基磺酰卤、芳族磺酰卤、碳酸氢二烷基酯或三烷基甲硅
30 烷基卤化物, 可以已知的方法进行反应形成保护的衍生物。对于保护酮和醛基适用的是常规的将其转化成缩酮和缩醛。

在例如 E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X.

Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394 中或在 C. G. Willson, "Introduction to Microlithography, 2nd. Ed.; L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p. 139 中描述了这种化学放大的正抗蚀剂体系。

- 5 所述类型的正性抗蚀剂中，成膜的聚合物溶解抑制剂可以是光致抗蚀剂中唯一的粘结剂，或可以与酸惰性的粘结剂和——如果适合——一种单体溶解抑制剂混合使用。

酸惰性的粘结剂的例子是酚醛清漆，特别是基于邻-、间-或对甲酚和甲醛的那些，以及聚(对羟基苯乙烯)、聚(对羟基- α -甲基苯乙烯) 10 和对羟基苯乙烯、对羟基- α -甲基苯乙烯和乙酰氧基苯乙烯的共聚物。

聚合物溶解抑制剂的例子是酚醛清漆，特别是基于邻-、间-或对甲酚和甲醛的那些，聚(对羟基苯乙烯)、聚(对羟基- α -甲基苯乙烯) 15 和对羟基苯乙烯或对羟基- α -甲基苯乙烯和乙酰氧基苯乙烯或丙烯酸和/或甲基丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的共聚物，其以已知方法与二氢呋喃、3,4-二氢吡喃、苄基卤、卤代烷、卤代乙酸、卤代乙酸酯、卤代碳酸酯、烷基磺酰卤、芳族磺酰卤、二碳酸二烷基酯或三烷基甲硅烷基卤化物反应。适合的还有对(2-四氢吡喃)-氧-苯乙烯或对(叔丁氧基羰基)-氧-苯乙烯与(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯和/或对乙酰 20 氧基苯乙烯的聚合物和对羟基苯乙烯和/或对(2-四氢吡喃基)-氧-苯乙烯与(甲基)丙烯酸 3-羟基苄基酯的聚合物，如果需要，其可以另外通过与上述化合物中的一种反应而被保护。

特别适合的是基于所用辐照的光源在所用的辐照波长范围内透明的聚合物。波长可在 180-1500nm 变化。聚合物可有在酸催化去保 25 护后带来溶解性改变基团和增加酸发生剂溶解性并保证含水碱性显影性的疏水和亲水基团。这类聚合物的例子是通过共聚、三聚或四聚由相应单体制备的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，相应的单体比如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸 3-氧环己基酯、(甲基)丙烯酸四氢吡喃酯、(甲基)丙烯酸金刚烷 30 (adamantyl)酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯。单体还可以结合两种上述结构，例如(2-四氢吡喃基)-氧-降冰片醇丙烯酸酯或(2-四氢吡喃基)-氧-甲基三环十二烷甲醇甲基丙烯酸酯。在

US 5621019 描述了这类单体的例子。单体还可以有有机硅基团，以例如进一步增加在干蚀刻中的抗蚀性，例如(甲基)丙烯酸三甲基甲硅烷基甲基酯。

5 本发明因此还涉及一种化学放大的正性抗蚀剂，其含有作为光敏酸供体的式 I 或 II 化合物。

本发明进一步涉及一种光致抗蚀剂，含有在向下到 180nm 波长区域透明的聚合物。

10 一个根据本发明的正性抗蚀剂的特定实施方案含有 75-99.5% 重量成膜聚合物和 0.5-25% 式 I 或 II 的𬝓衍生物，成膜聚合物含有可通过酸催化被除去的保护基，百分比基于组合物的固体含量。在本文中，优选组合物含有 80-99% 重量所述的聚合物和 1-20% 重量𬝓衍生物。

15 另一个实施方案是正性抗蚀剂，其含有 40-90% 重量作为粘结剂的酸惰性成膜聚合物、5-40% 重量具有通过酸催化可除去的保护基的单体或聚合化合物以及 0.5-25% 重量式 I 或 II 𬝓衍生物，百分比基于组合物的固体含量。在这些组合物中，优选含有 50-85% 重量酸惰性粘结剂、10-30% 重量单体或聚合物溶解抑制剂和 1-20% 重量、例如 1-15% 重量𬝓衍生物的那些。

20 式 I 或 II 的𬝓衍生物还可用作溶解性增强剂，其可被光活化。在这种情况下，将该化合物加入成膜材料，该成膜材料不含任何当加热或当用光化辐射照射时与𬝓衍生物聚合的成分。但是，𬝓衍生物降低了成膜材料在适合的显影介质中溶解的速度。这种抑制效果可通过用光化辐射辐照该化合物消除，从而可产生正性图象。例如在 EP 241423 中描述了这种应用。

25 最后，本发明的另一个特定的实施方案是一种正性抗蚀剂，含有式 I 或 II 化合物和一种粘结剂，该粘结剂几乎在碱显影剂中不溶，在式 I 或 II 化合物光分解产物的存在下在显影剂中变得可溶。在这种情况下，基于组合物固体的含量，所述𬝓衍生物化合物的量通常为 5-50% 重量。

30 根据本发明的𬝓衍生物在化学放大的体系中的应用，基于从聚合物除去保护基的机理，通常产生一种正性抗蚀剂。相对于负性抗蚀剂，在许多应用中优选正抗蚀剂，特别是因为其更好的分辨率。但是，

人们对于使用正性抗蚀剂机理产生负像从而将正性抗蚀剂高分辨率的优点和负抗蚀剂的性质结合也有兴趣。这可以通过使用例如 EP 361906 中所述的称为图像反转的步骤实现。为此目的,在显影步骤前,用例如气体碱处理已图像式曝光的抗蚀剂材料,从而中和已经产生的图像式的酸。然后,在整个区域上第二次辐照,进行加热后处理,然后用常规方法将负像显影。

除了上述组分,负和正性光致抗蚀剂组合物可以另外含有一种或多种光致抗蚀剂中常用的添加剂,其用量是本领域技术人员熟悉的。例子是流动改进剂、湿润剂、粘合剂、触变剂、着色剂、颜料、填料、溶解促进剂等。可通过加入迁移和/或扩大光谱敏感性的增感剂加速反应。这些特别是芳族羰基化合物,诸如二苯酮、噻吨酮、蒽醌和 3-酰基香豆素衍生物以及 3-(芳香烃酰基亚甲基)噻唑啉,以及曙红、绕丹宁和赤藓红着色剂。

在正或负性抗蚀剂或成像体系以及所有涂料应用中,还可以将其它可加速酸形成或提高酸浓度的化合物与根据本发明的式 I 或 II 化合物联合使用。在例如 Arimitsu, K 等人的 J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp43; Kudo, K 等人的 J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp45; Ichimura K. 等人的 Chem. Letters 1995, pp551 中描述了这类酸放大剂。

为了应用,组合物通常必须含有溶剂。适合的溶剂的例子是乙酸乙酯、丙酸 3-甲氧基甲酯、丙酮酸乙酯、2-庚酮、甘二醇二甲醚(diethyl glycol dimethyl ether)、环戊酮、环己酮、 γ -丁内酯、乙基甲基酮、2-乙氧基乙醇、乙酸 2-乙氧基乙酯和特别是乙酸 1-甲氧基-丙酯。溶剂还可以是混合物,例如上述溶剂的两种或多种的混合物。溶剂的选择和溶剂的浓度取决于例如组合物的性质和涂敷方法。

通常用已知的涂敷方法将溶液均匀地施加到基底上,例如使用转涂、浸渍、刮涂、帘式浇注技术、刷涂、喷涂和反转滚涂。还可以将光敏层施加到临时的、可弯曲的载体上,然后通过涂层转移(层压)涂敷最终的基底。

施加量(涂敷厚度)和基底性质(涂敷基底)的性质基于所需的应用领域。涂敷厚度的范围主要可包括约 0.01 μm 至大于 100 μm 的值。

根据本发明的组合物的可能的应用领域如下：作为光致抗蚀剂用于电子工业，诸如刻蚀抗蚀剂、电镀抗蚀剂或焊接抗蚀剂、集成电路生产或薄层晶体管抗蚀剂(TFT)；印刷版的生产，诸如胶版印刷版或丝网印刷版，在模制品的刻蚀或在立体平版印刷或全息照相技术中应用。
5 涂敷基底和工艺条件相应地变化。

根据本发明的组合物还非常适合作为涂料组合物用于所有类型的基底，包括木制品、纺织品、纸、陶瓷、玻璃、塑料，诸如聚酯、聚对苯二酸乙二酯、聚烯烃或醋酸纤维素，特别是薄膜形式的，但是尤其适用于涂敷金属，诸如Ni、Fe、Zn、Mg、Co或特别是Cu和Al，
10 以及Si、二氧化硅或氮化硅，通过图像式辐照将图像施加到这些基底上。

涂敷操作后，通常通过加热除去溶剂，得到基底上的光致抗蚀剂层。当然，干燥的温度必须低于抗蚀剂组分被热固的温度。在这方面必须小心，特别是在负性抗蚀剂的情况下。通常，干燥温度不应超过
15 80-130℃。

然后，抗蚀剂涂层被辐照成像。“成像辐照”的描述包括使用光化辐照按照预定的图案照射，即，通过有预定图案的掩模进行辐照，例如透明的；还包括使用激光束在涂敷的基底表面上移动辐照，例如在计算机控制下，从而产生图像。另一种产生图案的方法是通过两束
20 光或图像干涉，如在全息应用中使用的。还可以使用液晶制成的掩模，其可被一个像素一个像素地编址，产生数字图像，如例如 A. Bertsch、J. Y. Jezequel、J. C Andre 在 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107 p275-281 和 K. P. Nicolay 在 Offset Printing 1997, 6, p34-37 中描述的。

25 辐照和——如果需要——加热处理后，组合物未被辐照的位置(在正性抗蚀剂情况下)或被辐照的位置(在负性抗蚀剂的情况下)用本身已知的方法使用显影剂除去。

在显影步骤前通常需要一段时间使抗蚀剂组合物的酸敏感成分反应。为了加速该反应并因此得到足够的抗蚀剂涂层被辐照和未被辐照的部分之间在显影剂中溶解性差异，优选在显影前将涂层加热。加
30 热也可在辐照开始或进行期间实施。优选使用 60-150℃ 的温度。处理时间取决于加热方法，如果需要，本领域的技术人员可通过一些常规

试验确定最佳时间。其通常为数秒钟至数分钟。例如当使用电炉时，10-300 秒的时间非常适合，当使用对流炉时，1-30 分钟的时间非常适合。这对于在这些工艺条件下稳定的抗蚀剂上未被辐照位置的根据本发明的潜酸供体很重要。

- 5 然后将涂层显影，除去涂层辐照后在显影剂中更能溶解的部分。如果需要，轻微地摇动工件、在显影剂浴中轻刷涂层或喷射显影可以加速该工艺步骤。例如在抗蚀剂技术中常用的含水碱显影剂可用于显影。这类显影剂包括例如氢氧化钠或钾、相应的碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐或金属硅酸盐，但是优选无金属的碱，诸如氨或胺，例如乙胺、
10 正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、甲基二乙基胺，烷醇胺，例如二甲基乙醇胺、三乙醇胺，季铵氢氧化物，例如氢氧化四甲基铵或氢氧化四乙基铵。显影剂溶液通常为至多 0.5N，但是通常在使用前用适当的方法稀释。例如约 0.1 当量浓度的溶液是非常适合的。显影剂的选择取决于可光固化的表面涂料的性质，特别是使用的粘结剂或得到的
15 的光解产物的性质。如果需要，显影剂水溶液还可含有较少量的湿润剂和/或有机溶剂。可加入显影剂流体中的典型的有机溶剂是例如环己酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、丙酮、异丙醇和这些溶剂的两种或多种的混合物。典型的水/有机显影剂体系基于丁基溶纤剂®/水。

20 本发明的主题是一种通过如下制备光致抗蚀剂的方法，通过该方法制备光致抗蚀剂，

- (1) 将上述组合物施加到基底上；
- (2) 任选加热从组合物中除去溶剂；
- (3) 用 150-1500nm 波长的光辐照成像；
- (4) 热处理被辐照的组合物；和
- 25 (5) 显影除去未固化的区域，从而得到有图案的涂层。

从 EP 592139 中已知，胍衍生物可用作酸发生剂，其可被光在适用于表面处理，玻璃、铝和钢表面清洁的组合物中活化。与使用游离酸得到的那些组合物相比，在这类有机硅烷体系中使用这类化合物得到的组合物有更好的储存稳定性。

- 30 如 JP 平 4 328552-A 或 US 5237059 中所述，当胍衍生物与颜色随 pH 变化而改变的着色剂一起使用时，其还可用于生产所谓的“打印输出 (print out)”图案。还可根据 EP 199672 将这类变色体系

用于监测对热或辐照敏感的产品。此外，当被适当波长的光曝光时，要求保护的新的式 I 或 II 化合物本身已经表现出颜色的改变。这种颜色的改变不象其与前述酸敏感着色剂一起使用时一样明显，但是是完全可见的。

- 5 除了颜色改变，可在可溶性颜料分子的酸催化脱保护期间(如 EP 648770、EP 648817 和 EP 742255 所述)用于被沉淀的颜料晶体；当潜性颜料前体与沉淀的颜料晶体颜色不同时，可如 EP 654711 中所述，可用于滤色器的生产或打印输出和指示剂应用。

- 10 将 pH 敏感染料或潜性颜料与脞衍生物结合使用的组合物用作光指示剂或简单的可弃的放射量测定计。特别对于人眼不可见的光，例如 UV-或 IR 光，这类放射量测定计是有利的。

- 本发明的脞衍生物还可用于使用光刻法将聚合物进行酸诱导转换到具有所需性质的状态的成型。例如，脞衍生物可用于共轭发射型聚合物的图案形成，如 M. L. Renak, C. Bazan, D. Roitman 的 Advanced materials 1997, 9, 392 中所述。这类形成图案的发射型聚合物可用于制备微型发光二极管(LED)，其可用于制备显示器和数据记录介质。类似地，用于聚酰亚胺的前体(例如在显影剂中改变溶解性的有酸不稳定保护基的聚酰亚胺前体)可被辐照形成有图案的聚酰亚胺层，其可在芯片和印刷电路板的生产中作为保护层、绝缘层和缓冲层。
- 15 20

配制品还可用作保形涂料、光成像电介质，如其在后继的增大体系中使用，该体系用于印刷电路板、应力缓冲层和计算机芯片生产中的绝缘层。

- 25 已知共轭的聚合物，例如聚苯胺，可通过质子掺杂从半导状态转变为导体状态。本发明的脞衍生物还可以用于含有这类共轭聚合物的组合物的成像辐照，从而形成植入绝缘材料(非曝光区)中的导体结构(曝光区)。这些材料可作为线路和连接部分用于电和电子设备的生产。

- 30 发出约 150-1500、例如 180-1000 或优选 240-700nm 波长辐射的辐照源适用于含有式 I 或 II 化合物的组合物的交联。点光源和平面发射器(灯罩(carpet))均适合。例子是：炭弧灯、氙弧灯、任选掺杂了金属卤化物(金属卤化物灯)的中压、高压和低压水银灯、微波激

发的金属蒸气灯、受激准分子灯、超级光化荧光管、荧光灯、氩灯丝灯、电子闪光灯、摄影泛光灯、由同步加速器或激光等离子体生成的电子束和 X 射线束。根据所需用途和灯的类型和/或强度，灯和被照射的根据本发明的基底之间的距离可以例如从 2cm 到 150cm 进行变化。因此，适合的光源特别是水银蒸气灯，特别是中压和高压水银灯。如果希望，其它波长的发射光线可从这些灯的辐射中被滤除。这特别是对于较短波长辐射的情况。但是还可以使用能够发射适合波长范围的低能灯(例如荧光灯管)。其例子是 Philips TL03 灯。可使用的另一种类型的光源是在整个光谱放射不同波长的发光二极管(LED)，其作为窄带发射源或宽带(白光)发射源。激光光源也是适合的，例如受激准分子激光，诸如在 248nm 辐照的 Kr-F 激光、在 193nm 的 Ar-F 激光或在 157nm 的 F₂ 激光。还可以使用在可见光区和红外光区的激光。特别适合的是波长 436nm 和 405nm 的水银 h 和 g 光线辐照。适合的激光束光源是例如氩-离子激光，其放射出波长 454、458、466、472、478、488 和 514nm 的辐照。还可以使用在 1064nm 发光的 Nd-YAG 激光和其第二和第三谐波(分别为 532nm 和 355nm)。例如在 442nm 发射的氦/镉激光或在 UV 区发射的激光也是适合的。经这种类型的辐照，使用光掩模与光聚合涂料接触以产生正或负性抗蚀剂不是绝对必须的；控制的激光束能够在涂料上直接书写。为此目的，根据本发明的高感度材料是非常有利的，其允许在较低强度的高书写速度。通过辐照，在表面涂料的被辐照部分中组合物中的脞衍生物分解形成酸。

与传统的使用高强度辐照的 UV 固化对照，使用根据本发明的化合物，在较低强度的辐照作用下就可实现活化。这类辐照包括例如日光(阳光)和等价于日光的辐照光源。阳光在光谱组成和强度方面与通常用于 UV 固化的人工辐照光源不同。根据本发明的化合物的吸收性质也适用于用阳光作为固化或辐照的天然光源。可用于活化根据本发明化合物的等价于日光的人工光源被认为是低强度的照射灯，诸如某些荧光灯，例如 Philips TL05 型荧光灯或 Philips TL09 型荧光灯。具有高日光含量的灯和日光本身特别能够以不粘的方式令人满意地固化表面涂料层的表面。在这种情况下，昂贵的固化设备是多余的，并且组合物可特别用于外用罩面漆。用日光或等价于日光的光源固化是一种节能的方法并防止在外部应用中有机成分的挥发。与适用于平

板元件的输送带法形成对照，日光固化还可用于静态或固定制品和结构的外用罩面漆。

5 可被固化的表面涂料可直接用日光或等价于日光的光源曝光。但是，固化还可以在一个透明层(例如一块玻璃或一张塑料片)后发生固化。

式 I 或 II 的化合物通常以 0.1-30%重量、例如 0.5-10%重量、特别是 1-5%重量的量加入到组合物中。

10 本发明的主题是一种可在酸作用下被交联的化合物的交联方法，该方法包括将根据权利要求 1 的式 I 和/或 II 化合物加入上述化合物中并用波长 180-1500nm 的光成像辐照或整体辐照。

15 本发明还涉及式 I 或 II 化合物作为光敏酸供体在表面涂料、印刷油墨、印刷版、牙科配制品、颜色填料、抗蚀材料或图像记录材料或用于记录全息图像的图像记录材料的制备中的应用，本发明还涉及制备表面涂料、印刷油墨、印刷版、牙科组合物、颜色填料、抗蚀材料或图像记录材料或用于记录全息图像的图像记录材料的方法，其包括用 180-1500nm 波长的光辐照依据本发明的组合物。

本发明进一步涉及上述组合物的用途，以及制备表面涂料、印刷油墨、印刷版、牙科组合物、颜色填料、抗蚀材料或用于记录全息图像的图像记录材料的方法。

20 下列实施例用于更详细地说明本发明，除非另有说明，说明书剩余部分和权利要求中的份数和百分比均以重量计。

实施例 1: (4-二乙氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈

25 **1.1:** (4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈

60g KOH 溶于 300ml 甲醇中并加热到 55℃。在溶液中加入 32.2g(0.27mol)苯乙腈，随后加入 30.8g(0.25mol)硝基苯。反应混合物在 55℃搅拌 4 小时。冷却后，在搅拌下加入 400ml 水。得到的溶液加入 110ml 乙酸在 100ml 水中的溶液酸化，产生黄-橙色沉淀。然后过滤混合物，用甲醇和水的混合物洗涤黄色固体。在空气中干燥粗产物，与 150ml 苯沸腾 15 分钟，冷却，过滤，在真空下干燥。得到 42.6g(77%)(4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈黄色固

30

体, 熔点 (mp) 159-163℃ (分解). 结构用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (CDCl_3) 确定, $\delta[\text{ppm}]$: 6.75(Z)/6.89(E) (dd, 1H), 7.08(Z)/7.15(E) (dd, 1H), 7.25-7.53(m, 7H), 9.56(br s, 1H). $^1\text{H-NMR}$ 显示产物为 50:50 的 Z 和 E 异构体混合物. 这表明暂时的 Z 和 E 异构体分配.

5 1.2: (4-二乙氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基) 苯基乙腈

8g (36mmol) (4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基) 苯基乙腈溶于 90ml 四氢呋喃 (THF) 中并用冰浴冷却. 在溶液中加入 6.8g (39mmol) 二乙基磷酰氯后, 滴加 5.4g (54mmol) 三乙胺, 保持温度低于 5℃. 反应混合物逐渐温热至室温, 搅拌 1 小时. 反应混合物倾入 100ml 水中, 用乙酸乙酯萃取. 有机相用 0.1N 盐酸溶液、水和氯化钠溶液洗涤. 用 MgSO_4 干燥有机相, 蒸出溶剂, 用闪蒸色谱在硅胶上用乙酸乙酯-己烷 (1:1) 作为洗脱液提纯残余物. 产品为棕色液体. 结构用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (CDCl_3) 确定, $\delta[\text{ppm}]$: 1.37-1.44(m, 6H), 4.23-4.36(m, 4H), 6.84(Z)/6.97(E) (dd, 1H), 7.17(Z)/7.21(E) (dd, 1H), 7.26(E)/7.38(Z) (dd, 1H), 7.46-7.55(m, 6H). $^1\text{H-NMR}$ 显示产物为 67:33 的 Z 和 E 异构体混合物. 这表明暂时的 Z 和 E 异构体分配.

20 实施例 2: (4-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基) 苯基乙腈

8g (36mmol) 如实施例 1.1 所述制备的 (4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基) 苯基乙腈溶于 90ml 四氢呋喃 (THF) 中并用冰浴冷却. 在溶液中加入 10.6g (39mmol) 二苯基磷酰氯后, 滴加 5.4g (54mmol) 三乙胺, 保持温度低于 5℃. 反应混合物逐渐温热至室温, 搅拌 1 小时. 反应混合物倾入 100ml 水中, 用乙酸乙酯萃取. 有机相用 0.1N 盐酸溶液、水和氯化钠溶液洗涤. 用 MgSO_4 干燥有机相, 蒸出溶剂, 用闪蒸色谱在硅胶上用乙酸乙酯-己烷 (1:3) 作为洗脱液提纯残余物. 产品为黄色固体, 熔点 (mp) 为 100-101℃. 结构用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (CDCl_3) 确定, $\delta[\text{ppm}]$: 6.88(dd, 1H), 7.18-7.41(m, 12H), 7.46-7.58(m, 6H).

30

实施例 3: (4-二乙氧基硫代磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基) 苯基乙腈

8g (36mmol)如实施例 1.1 所述制备的(4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈溶于 90ml 四氢呋喃(THF)中并用冰浴冷却。在溶液中加入 7.5g(39mmol)二乙基氯代硫代磷酸酯后,滴加 5.4g(54mmol)三乙胺,保持温度低于 5℃。反应混合物逐渐温热至室温,搅拌过夜。反应混合物倾入 100ml 水中,用乙酸乙酯萃取。有机相用 0.1N 盐酸溶液、水和氯化钠溶液洗涤。用 $MgSO_4$ 干燥有机相,蒸出溶剂,用闪蒸色谱在硅胶上用乙酸乙酯-己烷(1:3)作为洗脱液提纯残余物。产品为黄色固体,熔点为 66-82℃。结构用 1H -NMR 光谱($CDCl_3$)确定, δ [ppm]: 1.32-1.42(m, 6H), 4.21-4.37(m, 4H), 6.87(Z)/6.98(E) (dd, 1H), 7.17(Z)/7.19(E) (dd, 1H), 7.26(E)/7.37(Z) (dd, 1H), 7.43-7.54(m, 6H)。 1H -NMR 显示产物为 56:44 的 Z 和 E 异构体混合物。这表明暂时的 Z 和 E 异构体分配。

实施例 4: (4-五氟苯甲酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈

8g (36mmol)如实施例 1.1 所述制备的(4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈溶于 90ml 四氢呋喃(THF)中并用冰浴冷却。在溶液中加入 8.4g(39mmol)五氟苯甲酰氯后,滴加 5.4g(54mmol)三乙胺,保持温度低于 5℃。反应混合物在 5℃ 搅拌 40 分钟,然后倾入 200ml 水中。过滤分离固体。粗产物在 1,2-二氯乙烷中重结晶提纯,得到黄色晶体,熔点为 202-203℃ (分解)。结构用 1H -NMR 光谱($CDCl_3$)确定, δ [ppm]: 6.98(dd, 1H), 7.28(dd, 1H), 7.36(dd, 1H), 7.51(s, 5H), 7.61(dd, 1H)。 1H -NMR 表示存在单一的异构体。

实施例 5: (4-三氯乙酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈

8g (36mmol)如实施例 1.1 所述制备的(4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)苯基乙腈溶于 90ml 四氢呋喃(THF)中并用冰浴冷却。在溶液中加入 7.2g(39mmol)三氯乙酰氯后,滴加 5.4g(54mmol)三乙胺,保持温度低于 5℃。在反应混合物在 5℃ 搅拌 50 分钟期间,有沉淀生产。滤出沉淀用 THF 洗涤,用旋转蒸发器浓缩滤液。残留物用 2-丙醇(2-PrOH)稀释,在室温搅拌过夜。用冰浴冷却混合物后,过滤分

离固体，用 2-PrOH 洗涤。得到的产物为橙色固体，熔点为 147-148 °C (分解)。结构用 ¹H-NMR 光谱 (CDCl₃) 确定，δ [ppm]: 6.97 (dd, 1H), 7.30 (dd, 1H), 7.38 (dd, 1H), 7.52 (s, 5H), 7.65 (dd, 1H)。¹H-NMR 表示存在单一的异构体。

5

实施例 6: (4-三苯基甲硅烷氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基) 苯基乙腈

7g (31mmol) 如实施例 1.1 所述制备的 (4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基) 苯基乙腈溶于 80ml THF 中并用冰浴冷却。在溶液中加入 10g (34mmol) 三苯基氯硅烷后，滴加 4.7g (47mmol) 三乙胺，保持温度低于 5°C。在反应混合物在 5°C 搅拌 90 分钟期间，有沉淀生产。滤出沉淀用 THF 洗涤。用旋转蒸发器浓缩滤液得到红色液体。残留物用 2-PrOH 稀释，在室温搅拌 30 分钟。用冰浴冷却混合物后，过滤分离固体，用 2-PrOH 洗涤。得到的产物为淡黄色固体，熔点为 161-165 °C (分解)。结构用 ¹H-NMR 光谱 (CDCl₃) 确定，δ [ppm]: 6.79 (Z)/6.94 (E) (dd, 1H), 7.04 (Z)/7.15 (E) (dd, 1H), 7.32-7.71 (m, 22H)。¹H-NMR 显示产物为 77:23 的 Z 和 E 异构体混合物。这表明暂时的 Z 和 E 异构体分配。

20 **实施例 7: (5-二乙氧基磷酸氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基) 乙腈**

7.1: (5-羟基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基) 乙腈

83ml 21% C₂H₅ONa/C₂H₅OH 溶液和 40ml 甲苯混合并用冰盐浴冷却。在溶液中一次加入 9.0g (68mmol) 2-甲基苯乙腈，然后在 30 分钟期间滴加溶于 40ml 甲苯的 10g (68mmol) 2-硝基噻吩。反应混合物在 -5°C 搅拌 60 分钟，然后倾入 150ml 水中，用 30ml 浓 HCl 酸化。分离有机相后，水相用甲苯萃取，合并有机萃取物。加入木炭，有机相搅拌 15 分钟。滤出木炭并用甲苯清洗后，用水洗涤滤液，用硫酸镁干燥。用旋转蒸发器浓缩有机溶液，残留物用甲苯稀释，在 60°C 搅拌 15 分钟。用冰浴冷却混合物，过滤。得到黄色固体产物，熔点 169°C (分解)。结构用 ¹H-NMR 光谱 (CDCl₃) 确定，δ [ppm]: 2.37 (s, 3H), 6.11 (d, 1H), 6.90 (d, 1H), 7.20-7.36 (m, 4H), 9.66 (s, 1H)。

7.2 : (5-二乙氧基磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈

8g (33mmol) (5-羟基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈溶于 90ml 四氢呋喃(THF)中并用冰浴冷却。在溶液中加入 6.3g(36mmol)二乙基磷酰氯后,滴加 5.0g(50mmol)三乙胺,保持温度低于 5℃。反应混合物在 5℃搅拌 60 分钟,然后倾入 100ml 水中,用乙酸乙酯萃取。有机相用 0.1N 盐酸溶液、水和氯化钠溶液洗涤。用 MgSO_4 干燥有机相,蒸出溶剂,用闪蒸色谱在硅胶上用乙酸乙酯-己烷(1:1)作为洗脱液提纯残余物。产品为黄色固体,熔点 90-91℃。结构用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱(CDCl_3)确定, $\delta[\text{ppm}]$: 1.43(t, 6H), 2.37(s, 3H), 4.36-4.47(m, 4H), 6.13(d, 1H), 6.86(d, 1H), 7.19-7.39(m, 4H)。

实施例 8: (5-二苯氧基磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈

8g (33mmol)如实施例 7.1 制备的 (5-羟基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈溶于 90ml 四氢呋喃(THF)中并用冰浴冷却。在溶液中加入 9.8g(36mmol)二苯基磷酰氯后,滴加 5.0g(50mmol)三乙胺,保持温度低于 5℃。反应混合物在 5℃搅拌 20 分钟,然后倾入 100ml 水中,用乙酸乙酯萃取。有机相用 0.1N 盐酸溶液、水和氯化钠溶液洗涤。用 MgSO_4 干燥有机相,蒸出溶剂,用闪蒸色谱在硅胶上用乙酸乙酯-己烷(1:5)作为洗脱液提纯残余物。产品为棕色液体。结构用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱(CDCl_3)确定, $\delta[\text{ppm}]$: 2.38(s, 3H), 6.14(d, 1H), 6.80(d, 1H), 7.18-7.43(m, 14H)。

实施例 9: (5-二乙氧基硫代磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈

8g (33mmol)如实施例 7.1 制备的 (5-羟基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈溶于 90ml 四氢呋喃(THF)中并用冰浴冷却。在溶液中加入 6.9g(36mmol)二乙基氯代硫代磷酸酯后,滴加 5.0g(50mmol)三乙胺,保持温度低于 5℃。反应混合物在 50℃搅拌 60 分钟,然后倾入 100ml 水中,用乙酸乙酯萃取。有机相用 0.1N 盐酸

溶液、水和氯化钠溶液洗涤。用 MgSO_4 干燥有机相，蒸出溶剂，残留物用 2-PrOH 重结晶提纯。得到棕色固体产品，熔点 $86-87^\circ\text{C}$ 。结构用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (CDCl_3) 确定， $\delta[\text{ppm}]$: 1.41 (t, 6H), 2.37 (s, 3H), 4.35-4.46 (m, 4H), 6.13 (d, 1H), 6.85 (d, 1H), 7.19-7.38 (m, 4H).

5

实施例 10: (5-三氯乙酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈

1.0g (4.1mmol) 如实施例 7.1 制备的 (5-羟基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈溶于 11ml THF 中并用冰浴冷却。在溶液中加入 0.83g (4.5mmol) 三氯乙酰氯后，滴加 0.63g (6.2mmol) 三乙胺，保持温度低于 5°C 。反应混合物在 5°C 搅拌 20 分钟，期间产生沉淀。滤出沉淀并用 THF 洗涤。用旋转蒸发器浓缩滤液。残留物用 2-PrOH 稀释，在室温搅拌 15 分钟。用冰浴冷却混合物后，过滤分离固体，用 2-PrOH 洗涤。得到的产物为黄色固体，熔点为 165°C (分解)。结构用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (CDCl_3) 确定， $\delta[\text{ppm}]$: 2.39 (s, 3H), 6.23 (d, 1H), 6.86 (d, 1H), 7.19-7.40 (m, 4H).

实施例 11: (5-五氟苯甲酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈

8.0g (33mmol) 如实施例 7.1 制备的 (5-羟基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈溶于 90ml THF 中并用冰浴冷却。在溶液中加入 8.4g (36mmol) 五氟苯甲酰氯后，滴加 5.0g (50mmol) 三乙胺，保持温度低于 5°C 。反应混合物在 5°C 搅拌 30 分钟，然后倾入 100ml 水中，过滤出固体并用乙酸乙酯清洗。粗产物在 1,2-二氯乙烷中重结晶提纯，得到黄色晶体，熔点为 204°C (分解)。结构用 $^1\text{H-NMR}$ 光谱 (CDCl_3) 确定， $\delta[\text{ppm}]$: 2.38 (s, 3H), 6.21 (d, 1H), 6.85 (d, 1H), 7.19-7.39 (m, 4H).

实施例 12: (5-二苯基磷酰氧基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈

4.7g (20mmol) 如实施例 7.1 制备的 (5-羟基亚氨基-5H-亚苯硫-2-基)-(2-甲基苯基)乙腈溶于 50ml THF 中并用冰浴冷却。在溶液中

加入 5.1g (21mmol) 二苯基磷酰氯(diphenylphosphinic chloride) 后, 滴加 3.0g (29mmol) 三乙胺, 保持温度低于 5℃. 反应混合物在 5℃ 搅拌 30 分钟. 反应混合物倾入 50ml 水中, 过滤. 黄色固体用 50ml 水和 50ml 水和 CH₃OH(10:1) 的混合物洗涤. 产物在 2-PrOH 中重结晶
5 提纯, 得到黄色固体, 熔点为 165-167℃ (分解). 结构用 ¹H-NMR 光谱 (CDCl₃) 确定, δ[ppm]: 2.31(s, 3H), 6.09(d, 1H), 6.82(d, 1H), 7.12-7.35(m, 4H), 7.48-7.65(m, 6H), 7.95-8.04(m, 4H).

**实施例 13: (4-二乙氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-
10 3,4-二甲氧基苯基乙腈**

**13.1: (4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-3,4-二甲氧基苯基
乙腈**

241.3g (4.3mol) KOH 溶于 1200ml 甲醇中并加热到 55℃. 在溶液
中 加入 191.4g (1.08mol) 3,4-二甲氧基苯基乙腈
15 (homoveratronic nitrile), 随后加入 123.11g (1.0mol) 硝基苯. 反应混
合物在 55℃ 搅拌 4 小时. 冷却后, 在搅拌下加入 400ml 水, 得到暗红
色溶液. 加入 440ml 乙酸酸化得到的溶液, 产生橙-红色悬浮液. 过
滤该混合物, 用甲醇和水的混合物洗涤红色固体. 在真空中干燥产
物, 得到 227.5g 橙色粗产物, 用 2000ml 异丙醇重结晶后, 得到
20 144g (51%) (4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-3,4-二甲氧基苯基
乙腈的橙色固体. 熔点(mp) 152-154℃. 结构用 ¹H-NMR 光谱 (CDCl₃)
确定, δ[ppm]: 7.5-6.8, m, 7H; 3.92, 3.90 (s, 3H, (E)/(Z) 异构
体); 3.85, 3.84 (s, 3H, (E)/(Z) 异构体). ¹H-NMR 显示产物约为
50:50 的 Z 和 E 异构体混合物.

25 元素分析: C₁₆H₁₄N₂O₃ (282.2)

	C[%]	H[%]	N[%]
计算值	68.08	5.00	9.92
测定值	68.01	5.18	9.60

**13.2: (4-二乙氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-3,4-
二甲氧基苯基乙腈**

- 在 350ml 圆底烧瓶中, 6g (0.021mol) (4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-3,4-二甲氧基苯基乙腈悬浮于 50ml 一溴三氯甲烷中。在该悬浮液中加入 1g 亚磷酸三乙酯, 混合物在室温搅拌 60 分钟。随后, 在加入 6.1g 亚磷酸三乙酯, 反应混合物搅拌过夜。当不能用薄层色谱 (TLC) 再检测到起始原料时, 蒸除溶剂, 残留物溶于二氯甲烷中用 5% 苛性钠和水洗涤。用硫酸镁干燥有机溶液, 在旋转蒸发 (rotavap) 中蒸发溶剂, 得到 10.3g 粗产物红色油。该油用闪蒸色谱 (硅胶, 己烷/乙酸乙酯 1:1 的洗脱液) 进一步提纯, 得到 3.6g (41%) (4-二乙氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-3,4-二甲氧基苯基乙腈红色油。³¹P-NMR (CDCl₃, δ 相对于作为外标的 H₃PO₄): 0.147 和 0.009ppm (E) 和 (Z) 异构体的 P(V)). ¹H-NMR 光谱 ((CDCl₃), δ [ppm]): 7.55-7.20 (m, 3H); 7.1-6.8 (m, 3H); 4.40-4.20 (m, 4H-C (1')); 3.98 和 3.96 (s, CH₃O-C(4), (E)/(Z) 异构体); 3.95 和 3.93 (s, CH₃O-C(3), (E)/(Z) 异构体); 1.37 和 1.36 (t, 3H-C(2')).
- 元素分析: C₂₆H₂₃N₂P (418.38)

	C[%]	H[%]	N[%]
计算值	57.42	5.54	6.70
测定值	57.67	5.60	6.48

实施例 14: (4-二乙氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-2,4-二氯苯基乙腈

- 14.1:** (4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-2,4-二氯苯基乙腈 99.9g (1.78mol) KOH 溶于 600ml 甲醇中并加热到 55℃。在溶液中加入 100g (0.538mol) 2,4-二氯苯基乙腈, 随后加入 60.2g (0.489mol) 硝基苯。反应混合物在 55℃ 搅拌 4 小时。冷却后, 在搅拌下加入 800ml 水。加入 212.8g 乙酸和 200ml 水酸化得到的溶液, 产生黄色悬浊液。过滤该混合物, 用甲醇和水的混合物洗涤黄色固体。在真空中干燥粗产物。在 2000ml 甲苯中重结晶后, 得到 74.3g (52%) 黄色固体 (4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-2,4-二氯苯基乙腈, 熔点 (mp) 160-161℃。结构用 ¹H-NMR 光谱确定 ((CDCl₃), δ [ppm]): 7.6-7.2 (m, 5H); 6.95-6.5 (m, 2H); 5.8 (宽, s, OH)。

元素分析: $C_{14}H_8Cl_2N_2O$ (291.12)

	C[%]	H[%]	N[%]
计算值	57.76	2.77	9.62
测定值	57.58	2.59	9.45

14.2 : (4-二乙氧基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-2,4-二氯苯基乙腈

20.4g (0.07mol) (4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-2,4-二氯苯基乙腈、7.1g (0.07mol) 三乙胺和催化量的 N,N-二甲基氨基吡啶溶于 270ml THF。该溶液用冰浴冷却,在搅拌的同时滴加 12.1g (0.07mol) 二乙基磷酰氯。当加料完毕时,橙色的溶液温热至室温并搅拌过夜。随后加入水和乙酸乙酯,有机层用饱和氯化钠溶液和水洗涤数次并用硫酸镁干燥。蒸发溶剂,得到 30.4g 粘性的黄色油,用硅胶进一步过滤提纯(洗脱液: 己烷/乙酸乙酯 9:1)。产量: 25.5g (85%)。 ^{31}P -NMR ($CDCl_3$, δ 相对于作为外标的 H_3PO_4): 0.132 和 0.003ppm (E) 和 (Z) 异构体的 P(V))。 1H -NMR 光谱 ($(CDCl_3)$, δ [ppm]): 7.60-7.15 (m, 7H); 7.0-6.55 (m, 2H); 4.35-4.15 (m, 4H-C (1'));

1.38 和 1.35 (t, 3H-C (2'))。

元素分析: $C_{18}H_{17}Cl_2N_2O_4P$ (427.20)

	C[%]	H[%]	N[%]
计算值	50.61	4.01	6.56
测定值	50.42	4.31	6.24

20 实施例 15: (4-二苯基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-3,4-二甲氧基苯基乙腈

10.16g (0.036mol) (4-羟基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-3,4-二甲氧基苯基乙腈(如实施例 13.1 所述制备)和 3.64g (0.036mol) 三乙胺溶于 180ml 四氢呋喃中,冷却到 0-5℃。滴加溶于 70ml 四氢呋喃中的 8.52g (0.036mol) 二苯基磷酰氯。当加料完毕时,除去冰浴,溶液在室温搅拌过夜。随后加入水和乙酸乙酯,有机层用饱和氯化钠

溶液和水洗涤数次并用硫酸镁干燥。蒸发溶剂，得到 20.7g 粘性的红色油，用硅胶进一步过滤提纯(洗脱液：己烷/乙酸乙酯 9:1)。产量：11.5g (62%) (4-二苯基磷酰氧基亚氨基-亚环己-2,5-二烯基)-3,4-二甲氧基苯基乙腈红色粘性油，放置固化。³¹P-NMR(CDCl₃, δ相对于作为外标的 H₃PO₄): 37.102 和 29.092ppm (E)和(Z)异构体的 P(V))。¹H-NMR 光谱((CDCl₃), δ[ppm]): 7.9-7.75 (m, 4H); 7.55-7.35 (m, 6H); 7.4-6.65 (m, 7H); 3.91/3.90 (s, 3H (E)/(Z)异构体); 3.89/3.88 (s, 3H (E)/(Z)异构体)。

元素分析: C₂₈H₂₃N₂O₄P (482.48)

10

	C[%]	H[%]	N[%]
计算值	69.70	4.81	5.81
测定值	69.94	4.67	6.02

实施例 16: 负性抗蚀剂的制备

将 65 份聚乙烯基苯酚(Mw=4.000, Maruzen Chemicals Co. Ltd.)、30 份六(甲氧基甲基)三聚氰胺(melamin) (Cymel®303, 氰腈)和 5 份被测试潜酸溶于含有 1000ppm 止泡剂(FC430)的 7.5g 丙二醇 1-一甲基醚 2-乙酸酯中制备抗蚀剂溶液。该溶液通过在 5000rpm 旋转 30 秒被旋转涂敷到已经用六甲基二甲硅氮烷预处理的硅晶片(直径 4 英寸)的磨光面上。通过在热盘(预烘)在 110℃干燥涂敷的晶片 60 秒除去溶剂，得到 1μm 厚度的膜。用 Canon 掩模对准器(Canon PLA 501)使用干涉过滤器选择 365、405 和 436nm 波长对样品进行辐照。每个波长使用固定的剂量，但是由于灯的输出和潜酸的吸收越低，相应的辐照时间越长，因此在更长波长使用较高的剂量以达到充分交联。使用含有灰度刻度梯度楔(greyscale step wedge) (透明度范围 0-50%)和分辨图案的特定掩模。曝光后晶片在 110℃加热 60 秒进行后曝光烘烤(post exposure bake) (PEB)，在此期间，释放的酸催化在辐照区域的交联反应。将样品浸入 2.38%的氢氧化四甲基铵(TMAH)的溶液中 60 秒进行显影。用使用白光干涉的 Axiotron(Zeiss)测定不同剂量曝光情况下曝光前和曝光后膜的厚度。厚度的测定用于评价一对一的能量 E1:1，其为保留与显影前相同的膜厚度所需的剂量。还

通过 α 步骤表面光度仪测定固化样品的膜厚度。固化的数字最大的步骤用于计算发生交联所需的最小剂量E0。所需剂量越小，潜酸的反应性越高。

结果列于表 1，说明在所有波长，在负性抗蚀剂中的潜酸具有高感度。

表 1

实施例的 潜酸化合物	在 365nm 的反应性 (mJ/cm ²)		在 405nm 的 反应性 (mJ/cm ²)		在 436nm 的 反应性 (mJ/cm ²)	
1	E0	80	E0	270	E0	>1000
	E1:1	120	E1:1	350	E1:1	>1000
2	E0	14	E0	54	E0	>1000
	E1:1	18	E1:1	55	E1:1	>1000
7	E0	28	E0	21	E0	28
	E1:1	50	E1:1	35	E1:1	38
8	E0	9	E0	7	E0	7
	E1:1	22	E1:1	16	E1:1	10
12	E0	>1000	E0	230	E0	230
	E1:1	>1000	E1:1	340	E1:1	340