

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99809811.6

[51] Int. Cl.

C07C 381/00 (2006.01)

C07C 309/66 (2006.01)

C07C 309/73 (2006.01)

C07D 307/54 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

C09D 11/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100340547C

[51] Int. Cl. (续)

C08K 5/42 (2006.01)

[22] 申请日 1999.8.6 [21] 申请号 99809811.6

[30] 优先权

[32] 1998. 8. 19 [33] EP [31] 98810810.6

[86] 国际申请 PCT/EP1999/005698 1999. 8. 6

[87] 国际公布 WO2000/010972 英 2000. 3. 2

[85] 进入国家阶段日期 2001. 2. 19

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 J. -L. 比尔鲍姆 T. 阿萨库拉

H. 雅马托

[56] 参考文献

US5714625A 1998. 2. 3

WO9810335A 1998. 3. 12

GB 2306958A 1997. 5. 14

审查员 陈 矛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 钟守期

权利要求书 4 页 说明书 41 页

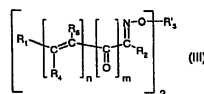
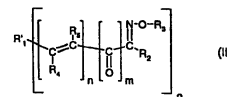
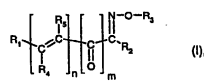
[54] 发明名称

新的不饱和衍生物及其作为潜酸的用途

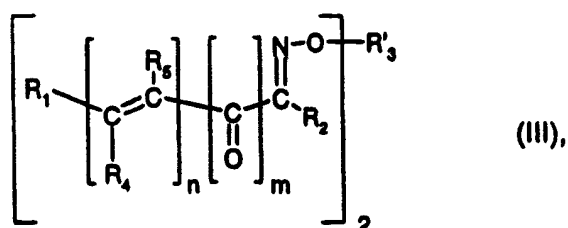
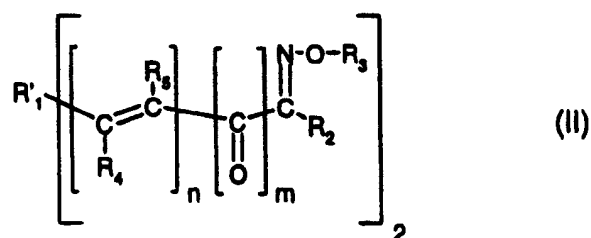
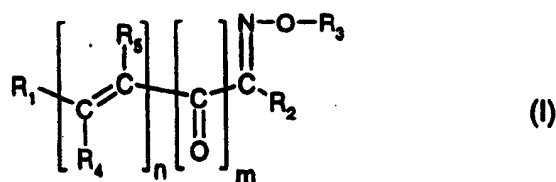
[57] 摘要

式 I、II 或 III 化合物, 其中 m 是 0 或 1; n 是 1、2 或 3; R₁ 尤其是未被取代或取代的苯基, 或者萘基、蒽基、菲基、杂芳基, 或 C₂-C₁₂ 链烯基; R'₁ 尤其是 1, 2-亚乙烯基、亚苯基、亚萘基、二亚苯基或氧二亚苯基; R₂ 尤其是 CN、C₁-C₄ 卤代烷基、C₂-C₆ 烷氧基羰基、苯氧基羰基或苯甲酰基; R₃ 尤其是 C₁-C₁₈ 烷基磺酰基、苯基-C₁-C₃ 烷基磺酰基、樟脑基磺酰基或苯磺酰基; R'₃ 尤其是 C₂-C₁₂ 亚烷基二磺酰基、亚苯基二磺酰基、亚萘基二磺酰基、二亚苯基二磺酰基或氧二亚苯基二磺酰基; R₄ 和 R₅ 尤其是氢、卤素、C₁-C₈ 烷基、C₁-C₆ 烷氧基、C₁-C₄ 卤代烷基、CN、NO₂、C₂-C₆ 链烷酰基、苯甲酰基、苯基、-S-苯基、OR₆、SR₉、NR₇R₈、C₂-C₆ 烷氧基羰基或苯氧基羰基; R₆ 尤其是氢、苯基或 C₁-C₁₂ 烷基; R₇ 和 R₈ 尤其是氢

或 C₁-C₁₂ 烷基; R₉ 尤其是 C₁-C₁₂ 烷基; R₁₀、R₁₁ 和 R₁₂ 尤其是 C₁-C₆ 烷基或苯基; 通过照射作为生成酸的化合物反应, 因此适合于光致抗蚀剂的应用。



1. 式 I、II 或 III 化合物

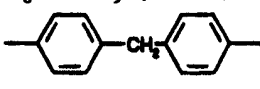


其中

m 是 0 或 1;

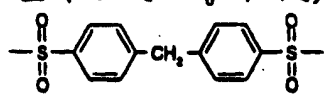
n 是 1、2 或 3;

R_1 是苯基, 其未被取代或被一个或多个 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 烷基、苯基、 OR_6 、 NR_7R_8 、 SR_9 和/或 $-\text{S}-$ 苯基取代; 或者 R_1 是萘基, 其中萘基未被取代或被 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基、苯基、 OR_6 、 NR_7R_8 、 SR_9 和/或 $-\text{S}-$ 苯基取代;

R'_1 是亚苯基、亚萘基、、二亚苯基或氧二亚苯基;

R_2 是 CN 或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 卤代烷基;

R_3 是 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ 烷基磺酰基、苯基- $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 烷基磺酰基、樟脑基磺酰基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 卤代烷基磺酰基、苯磺酰基、萘磺酰基, 其中苯基- $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 烷基磺酰基、苯磺酰基和萘磺酰基中的苯基或萘基未被取代或被一个或多个卤素、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 卤代烷基、 $\text{C}_1 - \text{C}_{16}$ 烷基、苯基和/或 OR_6 取代;

R'_3 是亚苯基二磺酰基、亚萘基二磺酰基、、二亚苯基二磺酰基或氧二亚苯基二磺酰基;

R_4 和 R_5 彼此独立为氢、 C_1-C_6 烷基或苯基;

R_6 是氢、苯基或 C_1-C_{12} 烷基, C_1-C_{12} 烷基未被取代或被苯基、OH、 C_1-C_{12} 烷氧基取代;

R_7 和 R_8 彼此独立为氢、苯基或 C_1-C_{12} 烷基, C_1-C_{12} 烷基未被取代或被 OH、 C_1-C_4 烷氧基取代; 或者 R_7 和 R_8 与同其连接的氮原子一起形成 5-、6-或 7-元环, 该环可以被 -O- 或被 -NR₆- 间断;

R_9 是未被取代或被 OH 和/或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_1-C_{12} 烷基, 或者 R_9 是被一个或多个 -O- 或 -S- 间断的 C_2-C_{12} 烷基, 其中间断的 C_2-C_{12} 烷基未被取代或被 OH 和/或 C_1-C_4 烷氧基取代;

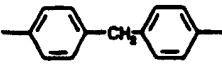
条件是如果 m 和 n 均为 1, R_4 和 R_5 均为氢, R_1 是苯基, R_3 不是对甲苯磺酰基。

2. 根据权利要求 1 的式 I 或 II 化合物, 其中

m 是 0 或 1;

n 是 1;

R_1 是未被取代的苯基或被 C_1-C_6 烷基、苯基、OR₆、SR₉、-S-苯基和/或 NR₇R₈ 取代的苯基; 和

R'_1 是亚苯基、亚萘基、、二亚苯基或氧二亚苯基。

3. 根据权利要求 1 的式 I 化合物, 其中

n 是 1,

m 是 0 或 1,

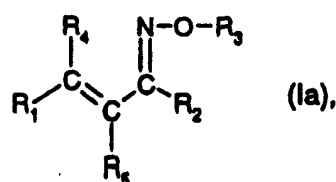
R_1 是未取代的苯基或被 C_1-C_4 烷基或 OR₆ 取代的苯基;

R_2 是 CN;

R_3 是 C_1-C_4 烷基磺酰基; 和

R_4 和 R_5 彼此独立为氢或 C_1-C_4 烷基。

4. 式 Ia 化合物,



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

5. 根据权利要求4的式 Ia 化合物, 其中

R_1 是未取代的苯基或被 $C_1 - C_4$ 烷基或 OR_6 取代一次或两次的苯基;

R_2 是 CN 或三氟甲基;

R_3 是 $C_1 - C_{16}$ 烷基磺酰基; 樟脑基磺酰基; 或苯基磺酰基;

R_4 和 R_5 彼此独立为氢、 $C_1 - C_4$ 烷基或苯基; 和

R_6 是 $C_1 - C_4$ 烷基。

6. 一种组合物, 包含

a) 至少一种能够在酸作用下交联的化合物和/或

b) 至少一种化合物, 其溶解度在酸作用下发生改变和

c) 用作潜酸光引发剂的至少一种权利要求1中的式 I、II 或 III 化合物。

7. 根据权利要求6的组合物, 除了组分 c) 之外, 还包含其他光引发剂、增感剂和/或添加剂。

8. 权利要求1的式 I、II 或 III 化合物作为用于能够在酸作用下交联的化合物的光引发剂和/或作为用于在酸作用下其溶解度发生改变的化合物的溶解抑制剂的用途。

9. 能够在酸作用下交联的化合物的交联方法, 该方法包括将权利要求1的式 I、II 和/或 III 化合物加入到能够在酸作用下交联的化合物中并用 180-1500nm 波长的光进行图像式或整个面积照射。

10. 根据权利要求6或7的组合物用于制备表面涂层、油墨、印制板、补牙用的组合物、滤色剂、抗蚀剂材料、作为图像记录材料或记录全息图像的图像记录材料的用途。

11. 制备表面涂层、油墨、印制板、补牙用的组合物、滤色剂、抗蚀剂材料、作为图像记录材料或记录全息图像的图像记录材料的方法, 包括用 180-1500nm 波长的光照射权利要求6或7的组合物。

12. 根据权利要求1的式 I、II 或 III 化合物作为感光酸给体用于制备表面涂层、油墨、印制板、补牙用的组合物、滤色剂、抗蚀剂材料、图像记录材料或记录全息图像的图像记录材料的用途。

13. 制备表面涂层、油墨、印制板、补牙用的组合物、滤色剂、抗蚀剂材料、图像记录材料或记录全息图像的图像记录材料的方法, 其中权利要求1的式 I、II 或 III 化合物用作感光酸给体。

14. 包含作为感光酸给体的至少一种权利要求1的式 I、II 和/或

III 化合物的光致抗蚀剂。

15. 根据权利要求 14 的光致抗蚀剂，其中光致抗蚀剂是负型抗蚀剂。

16. 根据权利要求 14 的光致抗蚀剂，其中光致抗蚀剂是正型抗蚀剂。

17. 根据权利要求 14 的光致抗蚀剂，其中光致抗蚀剂是用化学放大的抗蚀剂。

18. 根据权利要求 14 的光致抗蚀剂，包含在低至 180nm 波长区域下透明的聚合物。

19. 权利要求 1 的式 I、II 或 III 化合物作为光致抗蚀剂中感光酸给体的用途。

新的不饱和𧀂衍生物及其作为潜酸的用途

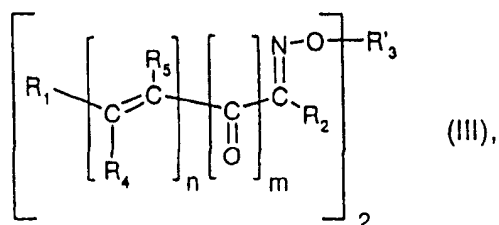
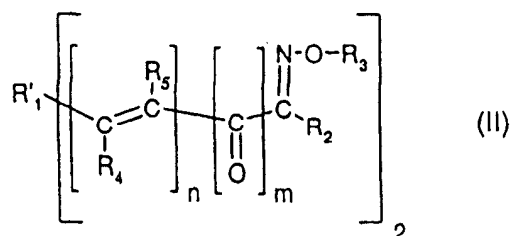
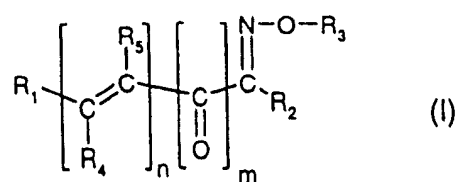
本发明涉及新的不饱和𧀂衍生物、包含所述化合物的光聚合的组合物以及该化合物作为潜酸的用途，其可以通过光照射进行活化。

US4540598 中公开了基于感光𧀂磺酸盐和常规的酸固化树脂的表面涂料组合物。EP571330 中描述了 α - (4 - 甲苯 - 磺酰基 - 氧亚氨基) - 4 - 甲氧基苄基𧀂和 α - (4 - 甲苯 - 磺酰基氧亚氨基) - 3 - 噻吩基甲基𧀂作为潜酸给体用于波长为 340 - 390nm、特别是汞 i 线辐射区域 (365nm) 的正型和负型光致抗蚀剂中。GB2306958 中报导了𧀂磺酸盐作为潜酸给体用于波长在 180 - 600nm、特别是超过 390nm 辐射区域的正型和负型光致抗蚀剂中。US5714625 中公开了非芳香的 α - (烷基磺酰基氧亚氨基) - 1 - 环己烯基乙腈和 α - (烷基磺酰基氧亚氨基) - 1 - 环戊烯基乙腈。在 Heterocycles, 38, 71 (1994) 中，G. Nawwar 等人公开了 2 - (对甲苯基磺酰基氧亚氨基) - 3 - 氧 - 5 - 苯基 - 戊 - 4 - 烯腈作为实验产物用于研究吡喃 - 吡咯的合成。

在本领域中，仍然需要特别是热和化学稳定并且通过光活化之后可以用作许多酸催化反应催化剂的反应性非离子潜酸给体，其中酸催化反应例如缩聚反应、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反应。还需要这样的化合物，当用光照射时可转化为酸并能够充当抗蚀剂中配方的溶解抑制剂。此外需要一种通过照射能够变白的光潜酸。

令人惊奇的是，现已发现含有至少一个与另一个烯属不饱和双键或芳香或杂环双键共轭的烯属不饱和双键或三键的特定不饱和𧀂衍生物特别适合作为这种反应的催化剂。本发明特定化合物的光吸收谱尤其在宽范围电磁谱内可调。此外它们可以通过照射变白。

因此，本发明涉及式 I、II 或 III 化合物



其中

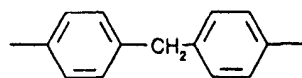
m 是 0 或 1;

n 是 1、2 或 3;

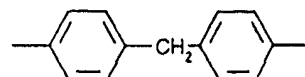
R_1 是苯基, 其未被取代或被一个或多个 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_4 卤代烷基、卤素、苯基、 OR_6 、 NR_7R_8 、 SR_9 和/或-S-苯基取代, 其中取代基 OR_6 、 SR_9 和 NR_7R_8 可能经基团 R_6 、 R_7 、 R_8 和/或 R_9 与苯环上的其他取代基或与苯环上的一个碳原子形成 5-或 6-元环; 或者 R_1 是萘基、蒽基或菲基, 其中萘基、蒽基或菲基未被取代或被 C_1-C_6 烷基、苯基、 OR_6 、 NR_7R_8 、 SR_9 和/或-S-苯基取代, 其中取代基 OR_6 、 SR_9 和 NR_7R_8 可能经基团 R_6 、 R_7 、 R_8 和/或 R_9 与萘、蒽或菲环上的其他取代基或与萘、蒽或菲环上的一个碳原子形成 5-或 6-元环; 或者 R_1 是杂芳基, 其未被取代或被 C_1-C_6 烷基、苯基、 OR_6 、 NR_7R_8 、 SR_9 和/或-S-苯基取代, 其中取代基 OR_6 、 SR_9 和 NR_7R_8 可能经基团 R_6 、 R_7 、 R_8 和/或 R_9 与杂芳环上的其他取代基或与杂芳环上的一个碳原子形成 5-或 6-元环; 或者 R_1 是 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_8 环烯基或 C_6-C_{12} 双环烯基, 条件是 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_8 环烯基或 C_6-C_{12} 双环烯基中的双键与被 R_4 和 R_5

取代的双键共轭；或者，如果 m 是 0， R_1 另外是苯甲酰基、2-糠酰基、2-噻吩羰基、2-吡啶羰基或 2-吡咯羰基，其中苯甲酰基、2-糠酰基、2-噻吩羰基、2-吡啶羰基或 2-吡咯羰基未被取代或被一个或多个 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、卤素、苯基、 OR_6 、 NR_7R_8 、 SR_9 和/或-S-苯基取代，其中取代基 OR_6 、 SR_9 和 NR_7R_8 可能经基团 R_6 、 R_7 、 R_8 和/或 R_9 与苯甲酰基、2-糠酰基、2-噻吩羰基、2-吡啶羰基或 2-吡咯羰基环上的其他取代基或与苯甲酰基、2-糠酰基、2-噻吩羰基、2-吡啶羰基或 2-吡咯羰基环上的一个碳原子形成 5-或 6-元环；或者如果 m 是 0、 n 是 1 以及 R_5 同时是未被取代或被一个或多个 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、卤素、苯基、 OR_6 、 NR_7R_8 、 SR_9 和/或-S-苯基取代的苯基， R_1 另外是氢或卤素；

R'_1 是 1, 2-亚乙烯基、亚苯基、亚萘基、



二亚苯基或氧二亚苯基，其中亚苯基、亚萘基、

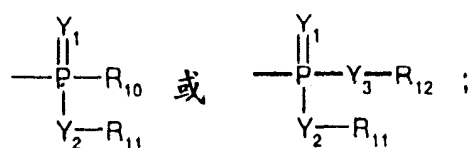


二亚苯基或氧二亚苯基未被取代或被 $C_1 - C_{12}$ 烷基取代；

R_2 是 CN 、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、 $C_2 - C_6$ 烷氧基羰基、苯氧基羰基、 $C_1 - C_6$ 烷基-S(O) $_x$ -、 $C_6 - C_{12}$ 芳基-S(O) $_x$ -，其未被取代或被 $C_1 - C_{12}$ 烷基取代，或者 R_2 是 $C_1 - C_6$ 烷基-SO₂O-、 $C_6 - C_{10}$ 芳基-SO₂O-、二苯基-膦酰基 (phosphinoyl) 或者 R_2 是未被取代或被 CN 、 NO_2 或 $C_1 - C_4$ 卤代烷基取代的苯甲酰基；

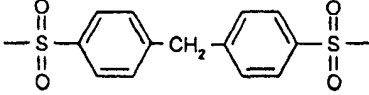
x 是 1 或 2；

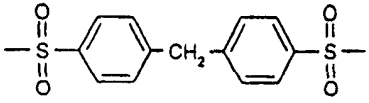
R_3 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基磺酰基、苯基- $C_1 - C_3$ 烷基磺酰基、樟脑基磺酰基、 $C_1 - C_{10}$ 卤代烷基磺酰基、苯磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基或菲磺酰基，其中苯基- $C_1 - C_3$ 烷基磺酰基、苯磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基和菲磺酰基中的苯基、萘基、蒽基和菲基未被取代或被一个或多个卤素、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、 CN 、 NO_2 、 $C_1 - C_{16}$ 烷基、苯基、 $C_1 - C_4$ 烷硫基、 OR_6 、 $COOR_9$ 、 $C_1 - C_4$ 烷基-OCO-、 R_9OSO_2 -和/或- NR_7R_8 取代；或者 R_3 是 $C_2 - C_6$ 卤代链烷酰基、卤代苯甲酰基、三苯基甲硅烷基或基团

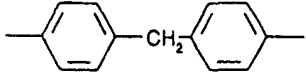


Y_1 、 Y_2 和 Y_3 彼此独立为 O 或 S;

R'_3 是 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基二磺酰基、亚苯基二磺酰基、亚萘基二磺酰基、

基、、二亚苯基二磺酰基或氧二亚苯基二磺酰基、

基, 其中亚苯基二磺酰基、亚萘基二磺酰基、、二亚苯基二磺酰基或氧二亚苯基二磺酰基中的亚苯基、亚萘基、

、二亚苯基和氧二亚苯基未被取代或被 $C_1 - C_{12}$ 烷基取代;

R_4 和 R_5 彼此独立为氢、卤素、 $C_1 - C_8$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 烷氧基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、CN、 NO_2 、 $C_2 - C_6$ 链烷酰基、苯甲酰基、苯基、 $-S-$ 苯基、 OR_6 、 SR_9 、 NR_7R_8 、 $C_2 - C_6$ 烷氧基羰基或苯氧基羰基, 或者 R_4 和 R_5 一起为直键;

R_6 是氢、苯基、 $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_1 - C_{12}$ 烷基未被取代或被苯基、OH、 $C_1 - C_{12}$ 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 $C_2 - C_6$ 链烷酰基取代; 或者 R_6 是被一个或多个 $-O-$ 或 $-S-$ 间断的 $C_2 - C_{12}$ 烷基, 其中间断的 $C_2 - C_{12}$ 烷基未被取代或被苯基、OH、 $C_1 - C_{12}$ 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 $C_2 - C_6$ 链烷酰基取代;

R_7 和 R_8 彼此独立为氢或 $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_1 - C_{12}$ 烷基未被取代或被 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 $C_1 - C_6$ 链烷酰基取代; 或者 R_7 和 R_8 是被一个或多个 $-O-$ 间断的 $C_2 - C_{12}$ 烷基, 其中 $-O-$ 间断的 $C_2 - C_{12}$ 烷基未被取代或被 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 $C_1 - C_6$ 链烷酰基取代; 或者 R_7 和 R_8 是苯基、 $C_2 - C_6$ 链烷

酰基、苯甲酰基、 $C_1 - C_6$ 烷基磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基或菲磺酰基；或者 R_7 和 R_8 与同其连接的氮原子一起形成 5-、6- 或 7- 元环，该环可以被 -O- 或被 -NR₆- 间断；

R_9 是未被取代或被 OH 和/或 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代的 $C_1 - C_{12}$ 烷基，或者 R_9 是被一个或多个 -O- 或 -S- 间断的 $C_2 - C_{12}$ 烷基，其中间断的 $C_2 - C_{12}$ 烷基未被取代或被 OH 和/或 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代；

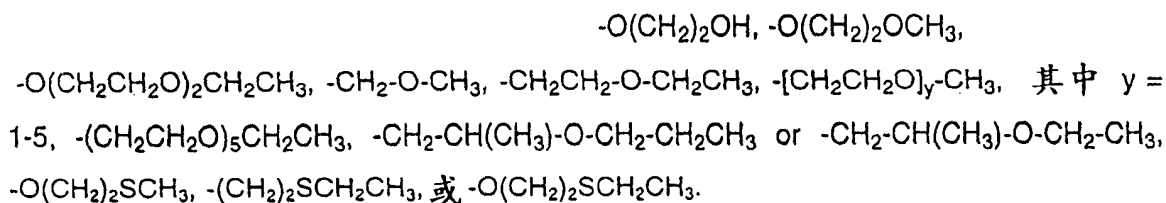
R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 彼此独立为未被取代或被卤素取代的 $C_1 - C_6$ 烷基；或者 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 为未被取代或被 $C_1 - C_4$ 烷基或卤素取代的苯基；或者 R_{11} 和 R_{12} 共同为未被取代或被 $C_1 - C_4$ 烷基或卤素取代的 1, 2- 亚苯基或 $C_2 - C_6$ 亚烷基；

条件是如果 m 和 n 均为 1， R_4 和 R_5 均为氢， R_1 是苯基， R_3 不是对甲苯磺酰基。

$C_1 - C_{12}$ 烷基为直链或支链，例如 $C_1 - C_8$ -、 $C_1 - C_6$ - 或 $C_1 - C_4$ 烷基。例如甲基、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、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基，优选 $C_1 - C_4$ 烷基，例如甲基、异丙基或丁基。

$C_1 - C_8$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 烷基和 $C_1 - C_4$ 烷基同样为直链或支链，例如上文所定义的恰当碳原子数之内的烷基。所感兴趣的是例如 $C_1 - C_8$ -、特别是 $C_1 - C_6$ -、优选 $C_1 - C_4$ - 烷基，例如甲基或丁基。

被 -O- 间断一次或几次的 $C_2 - C_{12}$ 烷基例如被 -O- 间断 1 - 5 次，例如 1 - 3 次或一次或两次。相应地得到的结构单元是例如：



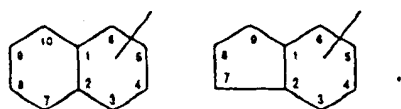
间断的 O 原子和/或 S 原子是非连续的。

$C_2 - C_{12}$ 链烯基可以是单或多不饱和、直链或支链，例如 $C_2 - C_8$ -、

$C_2 - C_6$ - 或 $C_2 - C_4$ 链烯基。例如烯丙基、甲代烯丙基、乙烯基、1, 1-二甲基烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1, 3-戊二烯基、5-己烯基或 7-辛烯基, 特别是烯丙基或乙烯基。

$C_4 - C_8$ 环烯基可以含有一个或多个双键, 例如 $C_4 - C_6$ 环烯基或 $C_6 - C_8$ 环烯基。例如环丁烯基、环戊烯基、环己烯基环辛烯基, 特别是环戊烯基和环己烯基, 优选环己烯基。

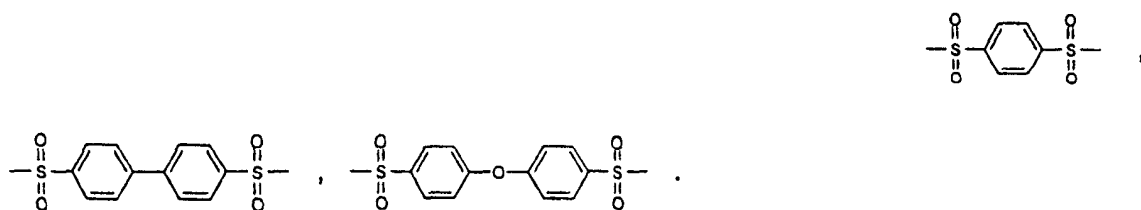
$C_6 - C_{12}$ 双环烯基是指含有一个或多个双键的双环烯基, 其中双键可以位于同一个环上, 也可以位于两个环上。如果有几个双键存在于双环上, 则双键是共轭的或非共轭的, 优选双键是共轭的。双环烯基中至少一个双键与式 I、II、III 中被 R_4 和 R_5 取代的双键共轭。例如双环[4.0.4]十二-3, 7-二烯-5-基、双环[4.0.4]十二-3-烯-5-基、双环[4.0.4]十二-4-烯-6-基、双环[4.0.3]壬-3-烯-5-基、双环[4.0.3]壬-4-烯-6-基、双环[4.0.3]壬-7-烯-8-基、双环[4.0.3]壬-8-烯-7-基、双环[2.2.1]庚-2-烯-3-基、双环[2.2.2]辛-2-烯-3-基, 其中这些例子参照如下编号



$C_2 - C_{12}$ 亚烷基为直链或支链, 例如 $C_2 - C_8$ -、 $C_2 - C_6$ - 或 $C_2 - C_4$ - 亚烷基。例如亚乙基、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。优选 $C_1 - C_8$ 亚烷基, 特别是 $C_1 - C_6$ 亚烷基, 优选 $C_1 - C_4$ 亚烷基, 例如亚甲基或亚丁基。

$C_2 - C_{12}$ 亚烷基二磺酰基相应地指上述亚烷基, 在其两个“基”部分上带有磺酰基。例如 $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_z-\text{SO}_2-$, 其中 $z=1-6$, 例如 $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$ 或 $-\text{SO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{SO}_2-$ 。

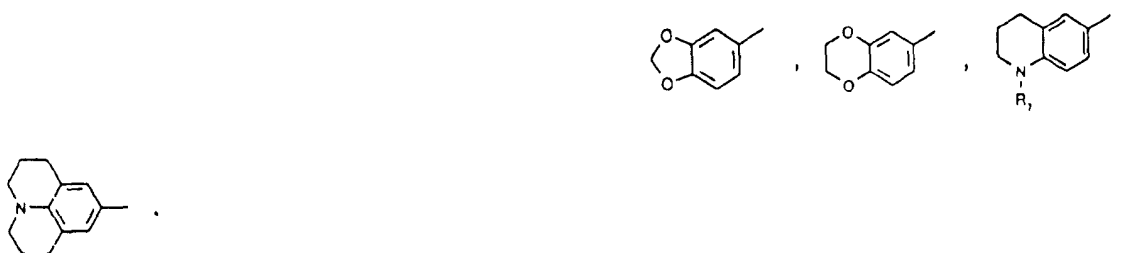
亚苯基二磺酰基、二亚苯基二磺酰基和氧二亚苯基二磺酰基在其“基”部分上也带有磺酰基。相应地, 得到的结构为



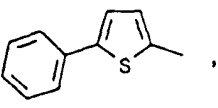
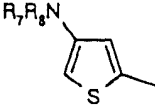
取代的苯基在苯环上带有 1-5 个, 例如一个、两个或三个, 特别是一个或两个取代基。取代优选在苯环的 4-、3, 4-、3, 5- 或 3, 4, 5- 位上。

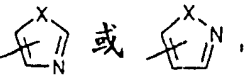
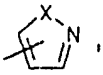
当萘基、菲基、杂芳基和蒽基被一个或多个基团取代时, 它们例如是单-、二-或三-取代, 特别是单-或二-取代。

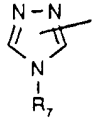
当 R_1 是被 OR_6 、 NR_7R_8 和/或 SR_9 取代的苯基时, 取代基 OR_6 、 NR_7R_8 和 SR_9 经基团 R_6 、 R_7 、 R_8 或 R_9 与苯环上的其他取代基或与苯环上的一个碳原子形成 5- 或 6- 元环, 例如得到下面的结构单元



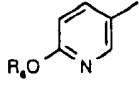
在本申请中, 术语“杂芳基”表示未取代和取代的基团, 例如 3

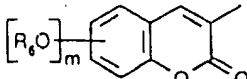
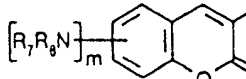
- 噻吩基、2-噻吩基、,  其中 R_7 和 R_8 定义同上、噻蒽基、异苯并呋喃基、咕吨基、氧硫杂蒽基

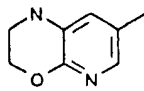
(phenoxanthiynyl)、 或 , 其中 X 是 O、S 或 NR_7 , R_7 定义同上。其实例是吡唑基、噻唑基、咪唑基、异噻唑基或异咪唑基。

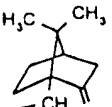
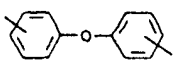
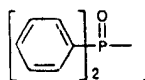
也包括例如呋喃基、吡咯基、1, 2, 4-三唑基、 或含有稠合

芳香基团的 5-元杂环, 例如苯并咪唑基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、苯并噁唑基和苯并噻唑基。

其他“杂芳基”例子是吡啶基, 特别是 3-吡啶基,  其中 R_6 定义同上、嘧啶基、吡嗪基、1, 3, 5-三嗪基、2, 4-、2, 2-或 2, 3-二嗪基、中氮茛基、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”

还表示硫代咕吨基、咕吨基,  ,  , 其

中 R_6 、 R_7 、 R_8 和 m 定义同上,  或蒽醌基。每个杂芳基可以带有上文或权利要求 1 中所述的取代基。

樟脑基是  氧二亚苯基是  二苯基膦酰基是  。

$C_1 - C_6$ 链烷酰基是例如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基或己酰基, 特别是乙酰基。

$C_1 - C_4$ 烷氧基是例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基, 含有两个以上碳原子的烷氧基中的烷基也可能是支链的。

$C_1 - C_4$ 烷硫基是例如甲硫基、乙硫基、丙硫基和丁硫基, 含有两个以上碳原子的烷硫基中的烷基也可能是支链的。

$C_2 - C_6$ 烷氧基羰基是 $(C_1 - C_5 \text{ 烷基}) - O - C(=O) -$, 其中 $C_1 - C_5$ 烷基是上文所定义的恰当碳原子数之内的烷基。例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基或戊氧基羰基, 含有两个以上碳原子的烷氧基中的烷基也可能是支链的。

$C_1 - C_{10}$ 卤代烷基和 $C_1 - C_4$ 卤代烷基是指被卤素单-或多取代的 $C_1 - C_{10} -$ 和 $C_1 - C_4 -$ 烷基, $C_1 - C_{10} -$ 和 $C_1 - C_4 -$ 烷基例如定义同上。例如烷基中含有 1-3 个或 1 个或 2 个卤素取代基。例如氯甲基、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。

$C_2 - C_6$ 卤代链烷酰基是 $(C_1 - C_5 \text{ 卤代烷基}) - C(=O) -$, 其中 $C_1 - C_5$ 卤代烷基是上文所定义的恰当碳原子数之内的烷基。例如氯乙酰基、三氯乙酰基、三氟乙酰基、五氟丙酰基、全氟辛酰基或 2-溴丙

酰基, 特别是三氯乙酰基或三氯乙酰基。

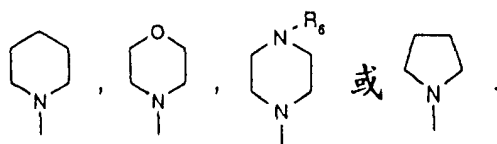
卤代苯甲酰基是指苯甲酰基被卤素和/或 $C_1 - C_4$ 卤代烷基单取代或多取代的苯甲酰基, $C_1 - C_4$ 卤代烷基定义同上。例如五氟苯甲酰基、三氯苯甲酰基、三氯甲基苯甲酰基, 特别是五氟苯甲酰基。

卤素是指氟、氯、溴或碘, 特别是氯或氟, 优选氟。

在未被取代或被 $C_1 - C_{12}$ 烷基取代的基团 $C_6 - C_{10}$ 芳基 $S(O)_x$ 中, 芳基是指例如苯基、甲苯基、十二烷基苯基或 1- 或 2- 萘基。

苯基 - $C_1 - C_3$ 烷基是指例如苄基、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。

当 R_7 和 R_8 与它们连接的氮原子一起形成可以被 - O - 或 - NR_6 - 间断的 5-、6- 或 7- 元环时, 得到例如下面的结构



$C_1 - C_{18}$ 烷基磺酰基、苯基 - $C_1 - C_3$ 烷基磺酰基、樟脑基磺酰基、 $C_1 - C_{10}$ 卤代烷基磺酰基是指上文中详细描述的对应的 $C_1 - C_{18}$ 烷基、苯基 - $C_1 - C_3$ 烷基、樟脑基和 $C_1 - C_{10}$ 卤代烷基与磺酰基 (- SO_2) 连接。相应地, 苯磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基和菲磺酰基也是指相应的基团与磺酰基连接。

权利要求中的术语“和/或”或“或/和”表示不仅可以含有一个所定义的取代基, 也可以一起含有几个所定义的取代基, 即不同的取代基的混合。

术语“至少”是指一个或一个以上, 例如一个或两个或三个, 优选一个或两个。

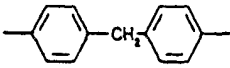
优选给出的式 I 和 II 化合物, 其中

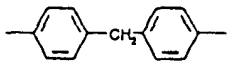
m 是 0 或 1;

n 是 1;

R_1 是苯基, 其未被取代或被 $C_1 - C_6$ 烷基、苯基、 OR_6 、 SR_9 、-S-苯基、卤素和/或 NR_7R_8 取代, 其中取代基 OR_6 和 NR_7R_8 可能经基团 R_6 、 R_7 和/或 R_8 与苯环上的其他取代基或与苯环上的一个碳原子形成 5- 或 6

- 元环; 或者 R_1 是 $C_4 - C_8$ 环烯基或 $C_6 - C_{12}$ 双环烯基;

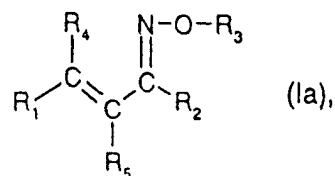
R'_1 是亚苯基、亚萘基、、二亚苯基或氧二亚苯基,

其中亚苯基、亚萘基、、二亚苯基和氧二亚苯基未被取代或被 $C_1 - C_{12}$ 烷基取代;

特别优选的是式 I 化合物, 其中 n 是 1, m 是 0 或 1, R_1 是未取代的苯基或被 $C_1 - C_4$ 烷基或 OR_6 取代的苯基; R_2 是 CN; R_3 是 $C_1 - C_4$ 烷基磺酰基; R_4 和 R_5 彼此独立为氢或 $C_1 - C_4$ 烷基。

其他令人感兴趣的化合物是那些式 I 化合物, 其中 n 是 1; m 是 0; R_1 是未取代的苯基或被 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或卤素取代一次或两次的苯基; R_2 是 CN 或三氟甲基; R_3 是 $C_1 - C_{16}$ 烷基磺酰基或未取代或 $C_1 - C_4$ 烷基取代的苯磺酰基; R_4 和 R_5 彼此独立为氢、 $C_1 - C_4$ 烷基、苯基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或 $C_2 - C_6$ 烷氧基羰基。

特别优选的是式 I 化合物, 其中 m 是 0 以及 n 是 1, 如下称为式 Ia 化合物



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 定义同上。

优选的式 Ia 化合物, 其中

R_1 是未取代的苯基或被 $C_1 - C_4$ 烷基、 OR_6 或卤素取代一次或两次的苯基, 或者 R_1 是环己烯基、呋喃基或噻吩基;

R_2 是 CN 或三氟甲基;

R_3 是 $C_1 - C_{16}$ 烷基磺酰基; 樟脑基磺酰基; 或未取代或被 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、 $C_1 - C_4$ 烷硫基、 NO_2 或卤素 1 - 5 次取代的苯基; 或者 R_3 是 $-P(O)(OR_{11})(OR_{12})$;

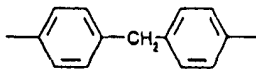
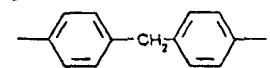
R_4 和 R_5 分别独立为氢、 $C_1 - C_4$ 烷基、苯基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基或 $C_2 - C_6$ 烷氧基羰基;

R_6 为 $C_1 - C_4$ 烷基或 $C_1 - C_4$ 烷基磺酰基和 R_{11} , R_{12} 为 $C_1 - C_6$ 烷基或

苯基。

其他令人感兴趣的化合物是那些化合物，其中在式 Ia 中，

R_1 是杂芳基，其未被取代或被 $C_1 - C_6$ 烷基、苯基、 OR_6 、 SR_9 、 $-S-$ 苯基和/或 NR_7R_8 单取代或多取代，其中取代基 OR_6 和 NR_7R_8 可能经基团 R_6 、 R_7 和/或 R_8 与杂芳环上的其他取代基或与杂芳环上的一个碳原子形成 5-或 6-元环，或者 R_1 是苯甲酰基、2-糠酰基、2-噻吩羰基、2-吡啶羰基或 2-吡咯羰基，其中苯甲酰基、2-糠酰基、2-噻吩羰基、2-吡啶羰基或 2-吡咯羰基未被取代或被一个或多个 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、卤素、苯基、 OR_6 、 NR_7R_8 、 SR_9 和/或 $-S-$ 苯基取代。

其他令人感兴趣的化合物是那些式 II 化合物，其中 R'_1 是亚苯基、亚萘基、、二亚苯基或氧二亚苯基，其中亚苯基、亚萘基、、二亚苯基和氧二亚苯基未被取代或被 $C_1 - C_{12}$ 烷基取代；

必须提及的是式 Ia 和 II 化合物，其中 R_2 是 CN、 $C_2 - C_6$ 烷氧基羰基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、 $C_1 - C_6$ 烷基- $S(O)_x-$ 、未被取代的 $C_6 - C_{10}$ 芳基- $S(O)_x-$ 或被 $C_1 - C_{12}$ 烷基取代的 $C_6 - C_{10}$ 芳基- $S(O)_x-$ 。

最优选的是那些式 Ia 化合物，其中 R_1 是苯基（如上所定义的任选取代）或杂芳基（如上所定义的任选取代）以及 R_2 是 CN。

特别优选给出的是式 Ia 和 II 化合物，其中

R_6 是未被取代或被 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 $C_2 - C_6$ 链烷酰基取代的 $C_1 - C_6$ 烷基，或者 R_6 是被 $-O-$ 间断的 $C_2 - C_6$ 烷基，其中被间断的 $C_2 - C_6$ 烷基未被取代或被 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 $C_2 - C_6$ 链烷酰基取代。

优选给出的还是式 Ia 和 II 化合物，其中

R_3 是 $C_1 - C_{18}$ 烷基磺酰基、 $C_1 - C_{10}$ 卤代烷基磺酰基或苯磺酰基，其未被取代或被卤素、 NO_2 、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、 $C_1 - C_{16}$ 烷基或 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 OR_6 、 $COOR_9$ 和/或被 $-OCO - C_1 - C_4$ 烷基取代。

优选给出的同样是式 Ia 和 II 化合物，其中

R_4 和 R_5 彼此独立为氢、卤素、 $C_1 - C_6$ 烷基、苯基、 $C_1 - C_6$ 烷氧基

或 $C_2 - C_6$ 烷氧基羰基;

R_7 和 R_8 彼此独立为氢或 $C_1 - C_{12}$ 烷基, $C_1 - C_{12}$ 烷基未被取代或被 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 $C_1 - C_6$ 链烷酰基取代; 或者是被 -O- 间断的 $C_2 - C_{12}$ 烷基, 其中被间断的 $C_2' - C_{12}$ 烷基未被取代或被 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 $C_1 - C_6$ 链烷酰基取代; 或者 R_7 和 R_8 是苯基、 $C_2 - C_6$ 链烷酰基、苯甲酰基、 $C_1 - C_6$ 烷基磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基或菲磺酰基; 或者 R_7 和 R_8 与同其连接的氮原子一起形成 5-、6- 或 7- 元环, 该环可以被 -O- 或被 -NR₆- 间断; 以及

R_9 是未被取代或被 OH 和/或被 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代的 $C_1 - C_{12}$ 烷基, 或者是被 -O- 间断的 $C_2 - C_{12}$ 烷基, 其中间断的 $C_2 - C_{12}$ 烷基未被取代或被 OH 和/或被 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代。

根据本发明具体实例化合物是

2-甲基磺酰基氧亚氨基-4-苯基-丁-3-烯腈;

2-甲基磺酰基氧亚氨基-4-对甲苯基-丁-3-烯腈;

2-甲基磺酰基氧亚氨基-4-(4-甲氧基-苯基)-丁-3-烯腈;

2-甲基磺酰基氧亚氨基-3-甲基-4-苯基-丁-3-烯腈;

2-甲基磺酰基氧亚氨基-3-氧-5-苯基-戊-4-烯腈;

4-氟基-4-(对甲苯基磺酰基氧亚氨基)-2-苯基-丁-2-烯酸乙酯;

4-环己-1-烯基-2-甲基磺酰基氧亚氨基-丁-3-烯腈;

1, 1, 1-三氟-4-(4-甲基磺酰基-苯基)-丁-3-烯-2-酮 0-(10-樟脑磺酰基)-肟;

1, 1, 1-三氟-4-(4-甲氧基-苯基)-丁-3-烯-2-酮 0-(对甲苯基磺酰基)-肟;

2-(4-氟-苯亚甲基)-3-甲基磺酰基氧亚氨基-丁二腈;

2-辛基磺酰基氧亚氨基-4-(2-甲氧基-苯基)-丁-3-烯腈;

2-苯甲酰基-4-甲基磺酰基氧亚氨基-3-苯基-戊-2-烯二腈;

2-十二烷基磺酰基氧亚氨基-4-苯硫-2-基-丁-3-烯腈;

4-呋喃-2-基-2-异丙基磺酰基氧亚氨基-丁-3-烯腈;

3-己基-2-二苯基磺酰基氧亚氨基-4-苯基-丁-3-烯腈;

4-{4-[4-(3-氟基-3-丁基磺酰基氧亚氨基-丙烯基)-苯磺酰基]-苯基}-2-丁基磺酰基-氧亚氨基-丁-3-烯腈;

4-[4'-(3-氟基-3-(对甲苯磺酰基氧亚氨基)-丙烯基)-联苯基-4-基]-2-(对甲苯磺酰基氧亚氨基)-丁-3-烯腈;

4-{4-[4-(3-氟基-3-甲基磺酰基氧亚氨基-丙烯基)-苯氧基]-苯基}-2-甲基磺酰基氧亚氨基-丁-3-烯腈;

2-五氟苯基磺酰基氧亚氨基-4-苯基-丁-3-炔腈;

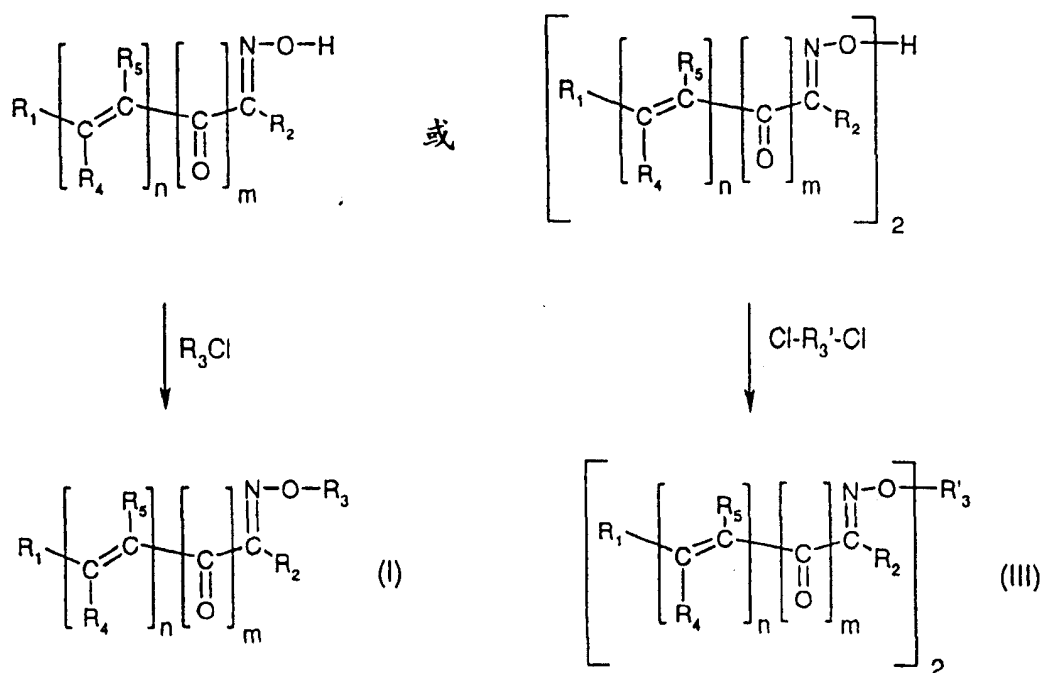
2-乙基磺酰基氧亚氨基-3-(3-甲氧基-苯基)-丁-3-烯腈;

4-{4-[4-(3-氟基-3-甲磺酰基氧亚氨基-丙烯基)-苄基]-苯基}-2-甲磺酰基氧亚氨基-丁-3-烯腈;

2-[4'-(1-氟基-3-对甲苯基-亚-2-丙烯基氨基氧磺酰基)-联苯基-4-基磺酰基氧亚氨基]-4-对甲苯基-丁-3-烯腈。

本发明还涉及式 I、Ia、II 和 III 化合物的异构体混合物。氧亚氨基中的双键可以存在于顺 (Z) 和反 (E) 异构体或者两个几何异构体的混合物中。此外, 根据取代基 R_4 和 R_5 , 式 I、II 和 III 中的 n 双键可以有两种 (Z 和 E) 构型。在本发明中, 可以使用单个几何异构体和任意两个或多个几何异构体的混合物。

不饱和的脲酯 (式 I、Ia、II 和 III) 可以通过文献中所述的方法制备, 例如将合适的游离脲 (R_3 和 $R_3' = H$) 与所需的 (例如磺酸基) 酰基卤 (例如 R_3Cl 或 $Cl-R_3'-Cl$) 反应。



R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_3' 、 R_4 、 R_5 、 n 和 m 定义同上。

这些反应是在碱如叔胺、例如三乙胺存在下在惰性溶剂如甲苯、四氢呋喃 (THF) 或二甲基甲酰胺 (DMF) 中进行, 或者通过将肟盐与所需的酰基氯反应。这些方法公开在例如 EP48615 中。肟的钠盐可以通过例如将所述的肟与乙醇钠在二甲基甲酰胺中反应获得。

起始的不饱和肟 ($\text{R}_3 = \text{H}$) 可以通过许多本领域技术人员熟知的方法制备, 例如通过“活性”亚甲基基团与亚硝酸或亚硝酸烷基酯的亚硝化作用来制备。例如在 *Organic Syntheses coll. Vol. VI* (J. Wiley & Sons, New York, 1988), 第 199 和 840 页中所述的碱性条件和例如在 *Organic Syntheses coll. Vol. V*, 第 32 和 373 页, *coll. Vol. III*, 第 191 和 513 页, *coll. Vol. II*, 第 202、204 和 363 页中所述的酸性条件均适合制备用作本发明原料的肟。亚硝酸通常由亚硝酸钠产生。亚硝酸烷基酯可以是例如亚硝酸甲酯、亚硝酸乙酯、亚硝酸异丙酯、亚硝酸丁酯、亚硝酸异戊酯。另一例子是将肉桂醛肟化 (Synthesis 1994, 573) 随后氯化 (J. Org. Chem. 1993, 58, 2075)。用于制备本发明不饱和肟的最有用的中间体是例如肉桂醛衍生物和 4-芳基-丁-3-烯腈。根据所需的特别结构可以通过多种方法获得这些中间体。用于合成中间体的有用合成方法的例子是芳

香醛和乙醛的缩合 (Arch. Pharm. 1996, 329, 125)、通过还原形成氰醇酯 (Synthesis 1996, 1188; J. Org. Chem. 1983, 48, 3545)、Wittig/Horner 反应 (Chem. Pharm. Bull. 1985, 33, 3558; Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 2065; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1992, 1207) 和 Heck 反应 (R. F. Heck, Palladium Reagents in Organic Synthesis, Academic Press, London, 1985; J. Chem. Soc. 1993, 1943)。

脞也可以通过将合适的羰基或亚硫酰羰基化合物与羟胺或羟铵盐反应获得。

本发明也涉及上述式 I、II 和 III 化合物用作在酸作用下能够交联的化合物的光引发剂和/或用作溶解度在酸作用下发生改变的化合物的溶解抑制剂, 以及可在酸作用下交联的化合物的交联方法, 该方法包括向上面提及的化合物中加入上述式 I、II 和/或 III 化合物并用波长为 180 - 1500nm 的光进行图像式或整个面积照射。

在光交联的组合物中, 本发明的不饱和脞衍生物充当潜的固化催化剂: 当用光照射时, 它们释放出可催化交联反应的酸。此外, 通过照射释放出的酸例如可以催化脱去聚合物结构中的合适的酸敏感保护基团, 或者催化聚合物骨架中含有酸敏感基团的聚合物的分裂。其他应用例如基于 pH 或例如被酸敏感保护基团保护的颜料的溶解度的改变的变色体系。

使用 pH 敏感染料或潜颜料并结合本发明脞衍生物的组合物可以用作电磁辐射如 γ -辐射、电子束、紫外或可见光或者简单一次性放射剂量计的指示剂。特别是对于人眼看不见的光如紫外或红外光, 这样的放射剂量计令人感兴趣。

最后, 在含水的碱性显影剂中微溶的脞衍生物能够通过光诱导转化为游离酸使其溶解于显影剂中, 结果是它们可与合适的成膜树脂一起用作溶解抑制剂。

因此本发明也涉及一种组合物, 包括

- a) 至少一种能够在酸作用下交联的化合物和/或
 - b) 至少一种化合物, 其溶解度在酸作用下发生改变和
 - c) 用作潜酸光引发剂的至少一种上述式 I、II 或 III 的化合物。
- 除了组分 c) 之外, 这些组合物还可以包括其他光引发剂、增感

剂和/或添加剂。

可以通过酸催化交联的树脂例如多官能醇或含羟基的丙烯酸和聚酯树脂的混合物，或者部分水解的聚乙烯醇缩醛或聚乙烯醇与多官能乙缩醛衍生物的混合物。在特定的条件下，例如乙缩醛官能化的树脂发生酸催化的自身缩合也是可能的。

此外，式 I、II 和 III 的胍磺酸盐可以用作例如含硅氧烷基团的树脂的固化剂，该固化剂通过光激活。这些树脂能够例如通过酸催化水解进行自身缩合或者与树脂的第二组分如多官能醇、含羟基的丙烯酸或聚酯树脂、部分水解的聚乙烯醇缩醛或聚乙烯醇交联。聚硅氧烷的缩聚反应类型例如在 J. J. Lebrun, H. Pöde, *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 5, p. 593, Pergamon Press, Oxford, 1989 中有描述。

在这些反应中希望当用多种波长的光照射时能够释放出酸。令人惊奇的是，现已发现本发明的新不饱和胍衍生物具有热和化学稳定性，显示非常高的感光性，当用光照射时能够释放出酸。此外化合物曝光后能够很快变白，该特性对于用光照射时在整个厚度的组合物中均匀地产生酸来说是非常有帮助的。该特性可用于厚层的固化或用可见光制备无色物品。

如上文所提到的，式 I、II 和 III 所示的新不饱和胍衍生物可用作酸固化树脂的固化剂，该固化剂可以通过光激活。合适的酸固化树脂是所有这样的树脂，其固化可以通过酸催化剂加速，例如氨基塑料或甲阶酚醛树脂。这些树脂尤其是蜜胺树脂、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，但特别是丙烯酸树脂、聚酯树脂或醇酸树脂与蜜胺树脂的混合物。也包括改性的表面涂料树脂，例如丙烯酸改性的聚酯和醇酸树脂。丙烯酸树脂、聚酯树脂和醇酸树脂包含的单个类型树脂的例子在例如 Wagner, *Sarx/Lackkunstharze* (Munich, 1971) 第 86-123 和 229-238 页或在 Ullmann/*Encyclopädie der techn. Chemie*, 4th Edition, Volume 15 (1978) 第 613-628 页或 Ullmann's *Encyclopedia of industrial Chemistry*, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, 360ff., Vol. A19, 371 ff. 中有描述。

该组合物例如可以用作表面涂料。表面涂料优选包括氨基树脂。

其实例是醚化或非醚化的蜜胺树脂、尿素树脂、胍树脂或缩二脲树脂。酸催化在包含醚化氨基树脂的表面涂料的固化中特别重要，醚化的氨基树脂有例如甲基化或丁基化蜜胺树脂（N-甲氧基甲基-或N-丁氧基甲基-蜜胺）或甲基化/丁基化甘脲。其他树脂组合物的实例是多官能醇或含羟基的丙烯酸和聚酯树脂的混合物，或者部分水解的聚乙酸乙烯酯或聚乙烯醇与多官能二氢丙基衍生物如3,4-二氢-2H-吡喃-2-羧酸衍生物的混合物。正如上文已经提到的，例如聚硅氧烷也可以使用酸催化进行交联。其他适合制备表面涂料的阳离子可聚物质是通过阳离子机理可聚合的烯属不饱和化合物，例如乙烯醚，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，如乙酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯，单-和二烯烃，如 α -甲基苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮或N-乙烯基咔唑。

为了某些目的，使用具用含有可聚合不饱和基团的单体或低聚成分的树脂混合物。这种表面涂料也可以使用式 I、II 或 III 化合物进行固化。在那样的方法中，可以另外使用 a) 自由基聚合引发剂或 b) 光引发剂。前者引发热处理过程中不饱和基团的聚合，后者引发紫外照射过程中的聚合。

根据本发明，除了组分 c) 之外，通过光激活的组合物还可以包含其他光引发剂、增感剂和/或添加剂，或者可以将式 I、II 或 III 化合物与其他光引发剂、增感剂和/或添加剂一起使用。

其他光引发剂的例子是自由基光引发剂，例如来自二苯酮、苯乙酮衍生物，例如 α -羟基环烷基苯基酮、二烷氧基苯乙酮、 α -羟基苯乙酮或 α -氨基苯乙酮，4-芳酰基-1,3-二氧戊环，安息香烷基醚和苯偶酰缩酮，单酰基磷氧化物，双酰基磷氧化物或二环戊二烯钛，樟脑醌，苯酰甲酸酯及其衍生物，二聚苯酰甲酸酯，过酸酯例如 EP126541 实施例中所所述的二苯酮四羧酸过酸酯，二茂铁化合物或二环戊二烯钛，例如双（环戊二烯基）-双（2,6-二氟-3-吡咯基-苯基）钛。

特别适合的其他光引发剂的例子是：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-甲硫基苯甲酰基) - 1-甲基 - 1-吗啉 - 乙烷、苯偶酰二甲基缩酮、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, 4-二戊基氧苯基 - 膦氧化物或双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基) 苯基 - 膦氧化物。其他合适的光引发剂参见 US4950581 第 20 栏第 35 行 - 第 21 栏第 35 行。其他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 - 三氯甲基 - [1, 3, 5]三嗪、2- (4-甲氧基 - 苯基) - 4, 6-双 - 三氯甲基 - [1, 3, 5]三嗪、2- (3, 4-二甲氧基 - 苯基) - 4, 6-双 - 三氯甲基 - [1, 3, 5]三嗪、2-甲基 - 4, 6-双 - 三氯甲基 - [1, 3, 5]三嗪、六芳基双咪唑/共引发剂体系，例如邻氯六苯基 - 双咪唑与 2-巯基苯并噻唑结合。其他光引发剂的例子是硼酸盐化合物，例如在 US4772530、EP775706、GB2307474、GB2307473 和 GB2304472 中有描述。硼酸盐化合物优选与电子受体化合物如染料阳离子或噻吨酮衍生物结合使用。

其他光引发剂的例子是，例如过氧化物，如过氧化苯甲酰(其他合适的过氧化物在 US4950581 第 19 栏第 17 - 25 行中有描述)或阳离子光引发剂，例如芳香铈或碘鎓盐，例如 US4950581 第 18 栏第 60 行 - 第 19 栏第 10 行中所述的那些，或者环戊二烯基 - 芳烃 - 铁(II)配合物盐，例如(η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基) - 铁(II)六氟磷酸盐。

表面涂料可以是表面涂料树脂在有机溶剂或在水中形成的溶液或分散液，但它们也可以无溶剂。尤其感兴趣的是含有低溶剂量量的表面涂料，所谓的“高固体表面涂料”，以及粉末涂料组合物。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罩面漆。它们也可以包含颜料和/或填料,可以是无机或有机化合物,以及用于达到金属装饰效果的金属粉末。

表面涂料也可以包含相对少量的表面涂料技术中常用的特别添加剂,例如流量促进剂、触变剂、匀染剂、防沫剂、湿润剂、助粘合剂、光稳定剂、抗氧化剂或增感剂。

紫外吸收剂,例如羟基苯基-苯并三唑、羟基苯基-二苯酮、草酰胺或羟基苯基-s-三嗪型可以加入到本发明的组合物中作为光稳定剂。单个化合物或那些化合物的混合物可以加入或不加入空间位阻胺(HALS)使用。

这种紫外吸收剂和光稳定剂的例子是

1. 2-(2'-羟基苯基)-苯并三唑,例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑, 2-(3', 5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-苯并三唑, 2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)-苯并三唑, 2-(2'-羟基-5'-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)苯基)-苯并三唑, 2-(3', 5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-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, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基-己氧基)-羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑, 2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基-己氧基)-羰基乙基]-2'-羟基苯基)-苯并三唑, 2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑和 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑的混合物, 2, 2'-亚甲基-双[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基-酚]; 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲

氧基羰基乙基) - 2'-羟基-苯基) - 苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ - 其中 $R=3'$ -叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基-苯基。

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'-三羟基或 2'-羟基-4, 4'-二甲氧基衍生物。

3. 未取代或取代的苯甲酸酯, 例如 4-叔丁基-苯基水杨酸酯、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, 6-二叔丁基苯基酯。

4. 丙烯酸酯, 例如 α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙酯或异辛酯、 α -甲氧甲酰基-肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对甲氧基-肉桂酸甲酯或丁酯、 α -甲氧甲酰基-对甲氧基-肉桂酸甲酯、N-(β -甲氧甲酰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基-二氢吡啶。

5. 空间位阻胺, 例如双(2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶基)癸二酸酯、双(2, 2, 6, 6-四甲基-哌啶基)丁二酸酯、双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)癸二酸酯、正丁基-3, 5-二叔丁基-4-羟基-苄基-丙二酸双(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)酯、1-羟乙基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羟基哌啶和丁二酸的缩合产物、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, 5-三嗪的缩合产物、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-丁四酸酯、1, 1'-(1, 2-乙二基)-双(3, 3, 5, 5-四甲基-哌啶酮)、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, 8-三氯杂螺[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、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, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的缩合产物、2-氯-4, 6-二(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-氨基丙氨基)乙烷的缩合产物、2-氯-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-氨基丙氨基)乙烷的缩合产物、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-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、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。

6. 草酸二酰胺, 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、2, 2'-二十二烷基氧基-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)-草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基-N, N'-草酰二苯胺及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5, 4'-二叔丁基-N, N'-草酰二苯胺的混合物、邻-和对-甲氧基-二取代的 N, N'-草酰二苯胺混合物以及邻-和对-乙氧基-二取代的 N, N'-草酰二苯胺混合物。

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、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、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-4-十二烷基氧基苯基)-4, 6-双(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基-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-(2-羟基-3-辛氧基-丙氧基)苯基]-4, 6-双(2, 4-二甲基苯基)-1, 3, 5-三嗪、2-[4-十二烷基-/十三烷基-氧-(2-羟基丙基)氧-2-羟基-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, 例如三苯基亚磷酸酯、二苯基烷基亚

磷酸酯、苯基二烷基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三月桂基亚磷酸酯、三-十八烷基亚磷酸酯、二硬脂酰基-季戊四醇二亚磷酸酯、三(2, 4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2, 4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双-异癸氧基-季戊四醇二亚磷酸酯、双(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双-(2, 4, 6-三叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂酰基-山梨醇三亚磷酸酯、四(2, 4-二叔丁基苯基)-4, 4'-二亚苯基二亚磷酸酯、6-异辛氧基-2, 4, 8, 10-四叔丁基-12H-二苯并[d, g]-1, 3, 2-dioxaphosphocine、6-氟-2, 4, 8, 10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d, g]-1, 3, 2-dioxaphosphocine、双(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯、双(2, 4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯。

这种光稳定剂也可以加入到例如相邻的表面涂料层中, 从而逐渐扩散到被保护的烘漆层中。相邻的表面涂料层可以是烘漆下面的底漆或烘漆上面的罩面漆。

也可以向组合物中加入例如光敏剂, 其可以改变或增加光谱灵敏度, 从而使得照射周期可以减少和/或可以使用其他光源。光敏剂的例子是芳香酮或芳香醛(例如在 US4017652 中所述的那些)、3-酰基-香豆素(例如在 US4366228、EP738928、EP22188 中所述的那些)、酮基香豆素(例如在 US5534633、EP538997、JP8272095-A 中所述的那些)、苯乙烯基-香豆素(例如在 EP624580 中所述的那些)、3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉、噻吨酮、稠合的芳香化合物, 例如茚、芳香胺(例如在 US4069954 或 W096/41237 中所述的那些)或者阳离子和碱性着色剂(例如在 US4026705 中所述的那些), 例如曙红、绕丹宁和赤藓红着色剂, 以及染料和颜料, 例如在 JP8320551-A、EP747771、JP7036179-A、EP619520、JP6161109-A、JP6043641、JP6035198-A、W093/15440、EP568993、JP5005005-A、JP5027432-A、JP5301910-A、JP4014083-A、JP4294148-A、EP359431、EP103294、US4282309、EP39025、EP5274、EP727713、EP726497 或 DE2027467 中所述的那些。

其他常用的添加剂-根据预定的用途-为荧光增白剂、填料、颜

料如潜颜料、染料、着色剂、湿润剂或流量促进剂。

对于固化厚且着色的涂料来说，如 US5013768 中所述的加入小玻璃珠或粉末状的玻璃纤维是合适的。

其他光引发剂或添加剂的例子在上文中已经给出。

添加剂的选择取决于应用的领域和该领域所要求的特性。上述添加剂是本领域常用的，相应地以各个应用中通常的量加入。

脲磺酸盐也可以用于例如混合体系。这些体系是基于通过两种不同的反应机理完全固化的配方。其实例是包含能够进行酸催化交联反应或聚合反应的组分、但也包括通过第二种机理交联的其他组分的体系。第二种机理的例子是自由基完全固化、氧化交联或湿气引发的交联。第二种固化机理可以纯粹是热引发，如需要可使用合适的催化剂，或者也可以通过光采用第二种光引发剂进行引发。

如果组合物包含可以自由基交联的组分，那么固化方法，特别是着色的组合物（例如用二氧化钛）的固化方法也可以借助于加入可以在热条件下形成自由基的组分，例如偶氮化合物，例如 2, 2'-偶氮双(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)、三氮烯、苯并噻二唑、五氮二烯或过氧化物，例如氢过氧化物或过氧碳酸酯，例如在 EP245639 中所述的叔丁基氢过氧化物。加入氧化还原引发剂如钴盐使得固化借助于空气中氧气的氧化交联。

表面涂料可以通过本领域常用的一种方法使用，例如喷涂、涂抹或浸渍。当使用合适的表面涂层时，电的应用例如通过电浸涂也是可能的。干燥后，照射表面涂料膜。如需要，然后通过热处理将表面涂料膜完全固化。

式 I、II 或 III 化合物也可以用于由复合材料制得的固化模制。复合材料由自承 (Self-Supporting) 复合材料、例如用光固化制剂浸渍的玻璃纤维织物组成。

抗蚀剂体系可以通过图像式照射包含式 I、II 或 III 化合物的体系、随后经过显影步骤来制备。正如上文已经提及的那样，式 I、II 或 III 化合物可用作光致抗蚀剂中感光酸给体。

相应地本发明也涉及包含作为感光酸给体的至少一种式 I、II 或 III 所示的脲磺酸盐化合物的光致抗蚀剂。

在抗蚀剂的照射过程中或之后，由于抗蚀剂物质发生酸催化反应

而产生的照射和未照射区域之间溶解度的差异可以是两种类型，这取决于抗蚀剂中含有的其他成分。如果本发明的组合物中包含增加照射后组合物在显影液中溶解度的组分时，则抗蚀剂是正型的。相反，如果那些组分降低照射后组合物的溶解度，则抗蚀剂是负型的。

相应地，本发明也涉及负型光致抗蚀剂和正型光致抗蚀剂。

式 I、II 或 III 所示的胍磺酸盐也可以用于用化学放大的抗蚀剂中。用化学放大的光致抗蚀剂可以理解成是一种抗蚀剂组合物，其感光组分当照射时，仅仅提供催化至少一种酸敏感的抗蚀剂组分发生化学反应所需量的酸，结果抗蚀剂的照射和未照射区域之间最终溶解度的差异首先产生。

相应地本发明也涉及用化学放大的光致抗蚀剂。

本发明的主题还涉及式 I 或 II 化合物用作光致抗蚀剂中的感光酸给体。

由于式 I、II 或 III 化合物可以易于在宽范围的电磁谱中调整，这种抗蚀剂对于不同波长的照射显示出突出的石印敏感度。本发明的光致抗蚀剂具有极好的石印特性，尤其是高敏感度，以及在整个抗蚀剂厚度中具有均一的曝光条件，这是由于通过照射光吸收变白的事实所致。

产生负型抗蚀剂特性的酸敏感组分尤其是这样的化合物，当用酸（照射式 I、II 或 III 化合物过程中形成的酸）催化时能够自身和/或与一种或多种组合物的其他组分进行交联反应。该类型的化合物是，例如已知的酸固化树脂，如丙烯酸树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、蜜胺树脂、尿素树脂、环氧树脂和酚醛树脂或其混合物。氨基树脂、酚醛树脂和环氧树脂非常适合。该类型的酸固化树脂通常是已知的并在例如 Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 4th Edition, Vol.15 (1978), p.613-628 中有描述。根据负型组合物的总固体含量计算，交联剂组分的浓度应该为 2-40%（重量），优选 5-30%（重量）。

特别优选的酸固化树脂是氨基树脂，例如未醚化或醚化的蜜胺树脂、尿素树脂、胍树脂或缩二脲树脂，尤其是甲基化的蜜胺树脂或丁基化的蜜胺树脂，相应的甘脲和 urones。在该文中它们可以理解成常规工业混合物树脂，其通常也包括低聚物，以及纯和高纯化合物。N

- 甲氧基甲基蜜胺和四甲氧基甲基甘脲和 N, N'-二甲氧基甲基 urone 是最优选给出的酸固化树脂。

同样根据组合物的总固体含量计算, 负型抗蚀剂中式 I、II 或 III 化合物的浓度通常为 0.1 - 30% (重量), 优选多达 20% (重量)。特别优选 1 - 15% (重量)。

如果合适, 负型组合物中还可以包含成模的聚合粘结剂。该粘结剂优选为碱溶的酚醛树脂。很适合该目的的是例如衍生自醛的线型酚醛清漆, 醛例如为乙醛或糠醛, 特别是来自甲醛, 和酚, 例如未取代的酚, 单或二氯取代的酚、例如对氯苯酚, 被 C₁ - C₉ 烷基单或二取代的苯酚、例如邻、间或对甲酚, 多种二甲苯酚, 对叔丁基苯酚, 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。同样合适的是基于烯属不饱和酚的均聚物和共聚物, 例如乙烯基-和 1-丙烯基-取代的酚的均聚物, 如对乙烯基苯酚或对-(1-丙烯基)苯酚或者这些酚与一种或多种烯属不饱和物质如苯乙烯的共聚物。粘结剂的量应当通常为 30 - 99% (重量), 例如 30 - 95% (重量) 或 40 - 80% (重量), 优选 40 - 95% (重量)。

因此, 本发明包括作为特别实施方案的上文已经提及的负型、可碱性显影的光致抗蚀剂, 包括上述式 I、II 或 III 所示的脲磺酸盐、作为粘结剂的碱溶酚醛树脂以及当用酸催化时自身和/或与粘结剂进行交联反应的组分。

特别优选的负型抗蚀剂包括 1 - 15% (重量) 脲磺酸盐, 40 - 95% (重量) 酚醛树脂作为粘结剂、例如上文提及的一种, 以及 0.5 - 30% (重量) 蜜胺树脂作为交联剂, 百分数是相对于组合物的固体含量而言。使用线型酚醛清漆或特别用聚乙烯酚作为粘结剂, 可以获得具有特别好特性的负型抗蚀剂。

脲磺酸盐也可以用作酸生成剂, 其可以通过光化学激活用于例如负型抗蚀剂体系中聚(缩水甘油基)甲基丙烯酸酯的酸催化交联。该交联反应在例如 Chae et al. Pollimo 1993, 17(3), 292 中有描述。

碱不溶但是在酸存在下裂解或能够进行分子内重排的单体或聚合化合物以一种方式在本发明光致抗蚀剂组合物中产生正型特征, 该

方式是指反应产物仍溶于常用碱性显影剂和/或使其他方式碱不溶且对酸有抗性的另外的粘合剂变得可溶于显影剂。那种类型的物质下面是指溶解抑制剂。

就如前面已经表明的一样，因此，作为另外一个特殊实施方案，本发明包含正型碱性可显影光致抗蚀剂，包括式 I，II，或 III 的一种化合物和至少这样一种化合物，该化合物以一种方式基本阻止该组合物溶于碱性显影剂，但在酸存在时能够裂解，该方式指反应产物仍溶于显影剂和/或使得以其他方式几乎不溶于显影剂的对酸有抗性的另外的粘合剂溶于显影剂。

单和聚有机化合物具有本身溶于碱性介质中的官能团例如芳香羟基，羧酸基，仲氨基和酮或醛基，但是已与合适的不溶于含水碱的化合物反应而进行了化学改变，这些单和聚有机化合物可以用作溶解抑制剂，在所述反应中形成的保护基团能够以官能团以它们原始形式回收的方式被再一次酸催化裂解。

为了保护羟基，那些羧酸基团或仲氨基团是合适的，例如，二氢呋喃或 3, 4-二氢呋喃和其衍生物，苄基卤，烷基卤，卤代乙酸，卤代乙酸酯，氯碳酸酯，烷基磺酰卤，芳香磺酰卤，二碳酸二烷基酯或三烷基甲硅烷基卤，可以以已知方式进行形成被保护衍生物的反应。常用的转化成缩酮和缩醛适于保护酮和醛基。

这种化学放大的正型抗蚀剂体系例如在 E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394; 或在 C. G. Willson, "Introduction to Microlithograph, 2nd. Ed.; L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, P.139 中有描述。

在上述类型的正型抗蚀剂中，成膜的聚合溶解抑制剂可以仅仅是光致抗蚀剂中的粘结剂或可以用于与对酸惰性的粘结剂和单体溶液抑制剂（如合适）混合。

对酸惰性的粘结剂的例子是线型酚醛清漆、特别是基于邻-、间-或对-甲酚和甲醛的那些酚醛清漆，也可以是聚（对羟基苯乙烯）、聚（对羟基- α -甲基苯乙烯）和对羟基苯乙烯、对羟基- α -甲基苯乙烯和醋酸基苯乙烯的共聚物。

聚合溶解抑制剂的例子是线型酚醛清漆、特别是基于邻-、间-

或对-甲酚和甲醛的那些酚醛清漆,聚(对羟基苯乙烯)、聚(对羟基- α -甲基苯乙烯)、对羟基苯乙烯或对羟基- α -甲基苯乙烯和醋酸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,其按照已知的方法与二氢呋喃、3,4-二氢吡喃、苄基卤、烷基卤、卤代乙酸、卤代乙酸酯、氯代碳酸酯、烷基磺酰基卤、芳香磺酰基卤、二烷基二碳酸酯或三烷基甲硅烷基卤反应。同样合适的是对-(2-四氢吡喃基)-氧苯乙烯或对-(叔丁基氧羰基)-氧苯乙烯与(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯和/或对醋酸基苯乙烯的聚合物以及对羟基苯乙烯和/或对-(2-四氢吡喃基)-氧苯乙烯与3-羟基苄基(甲基)丙烯酸酯的聚合物,如需要其还可以通过上述的一种化合物反应进行保护。

特别合适的是在用于照射的波长范围内(取决于所用照射光源)聚合物是透明的。波长可以在180-1500nm之间变化。聚合物可带有酸催化脱保护后带来溶解度改变的基团和增加酸生成剂的溶解度并确保含水的碱性溶液可显影性的疏水和亲水基团。这种聚合物的例子是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,它们通过相应的单体如(甲基)丙烯酸甲基酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸叔丁基酯、(甲基)丙烯酸3-氧环己基酯、(甲基)丙烯酸四氢吡喃基酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸降冰片基酯的共聚、三-或四-聚合来制备。单体也可以结合两种上述的结构如(2-四氢吡喃基)-氧降冰片基醇丙烯酸酯或(2-四氢吡喃基)氧甲基三环十二烷甲醇甲基丙烯酸酯。这种单体的例子在US5621019中给出。在干蚀法中,单体也可以带有例如为了进一步增加抗性的有机硅基团,例如三甲基甲硅烷基甲基(甲基)丙烯酸酯。

相应地,本发明也涉及包含作为感光酸给体的式I、II或III化合物的化学放大正型抗蚀剂。

本发明也涉及包含低至180nm波长区域中透明的聚合物的光致抗蚀剂。

本发明正型抗蚀剂的一个特别实施方案中包含75-99.5%(重量)含有可通过酸催化除去的保护基(相对聚合物中羟基量而言,其浓度为1-60摩尔%,优选5-50摩尔%)的成膜聚合物,和0.5-25%(重量)式I、II或III所示的膦酸盐,该百分数是基于组合

物中固体的含量而言。在本文中，优选给出的是包含 80 - 99%（重量）所述的聚合物和 1 - 20%（重量）脞磺酸盐的组合物。

另一实施方案是包含 40 - 90%（重量）作为粘结剂的对酸惰性的成膜聚合物、5 - 40%（重量）含有可通过酸催化除去的保护基的单体或聚合化合物，以及 0.5 - 25%（重量）式 I、II 或 III 所示的脞磺酸盐的正型抗蚀剂，该百分数是基于组合物中固体的含量而言。在这些组合物中，优选给出的是那些包含 50 - 85%（重量）对酸惰性的粘结剂、10 - 30%（重量）单体或聚合溶解抑制剂和 1 - 20%（重量）如 1 - 15%（重量）的脞磺酸盐的组合物。

脞磺酸盐也可以用作溶解增强剂，其可以通过光激活。在此情况下，将该化合物加入到几乎不包含当加热或当用光化辐射时与脞磺酸酯聚合的组分的成膜物质中。然而，脞磺酸盐降低了成膜物质在合适的显影介质中的溶解速度。该抑制效果可以通过用光化辐射照射化合物来消除，从而产生正图像。该应用在例如 EP241423 中有描述。

最后，本发明的另一个特别实施方案是包含式 I、II 或 III 化合物和在碱性显影剂中实际上不溶、在式 I、II 或 III 化合物的光解产物存在下在显影剂中变得可溶的粘结剂的正型抗蚀剂。在此情况下，基于组合物的固体含量而言，所述脞磺酸盐化合物的含量通常为 5 - 50%（重量）。

在用化学放大的体系中使用本发明的脞磺酸盐通常生成正型抗蚀剂，其根据从聚合物中除去保护基的原则来操作。在许多应用中宁可用正型抗蚀剂而不用负型抗蚀剂，尤其是因为其具有较高的分辨率。但是，为了将正型抗蚀剂的高度分辨率的优点与负型抗蚀剂的特性结合起来，人们也有兴趣使用正型抗蚀剂的机理生成负图像。这可以通过引入例如在 EP361906 中所述的所谓图象逆转步骤来完成。为此目的，在显影步骤之前用例如气态碱处理图象式照射的抗蚀剂材料，中和图象式时生成的酸。然后，进行整个面积的第二次照射和热后处理，然后按照常规方法显影出负图像。

除了上述组成之外，负型和正型光致抗蚀剂组合物还可以包含本领域技术人员熟知含量的一种或多种通常用于光致抗蚀剂中的添加剂，例如流量促进剂、湿润剂、粘合剂、触变剂、着色剂、颜料、填料、溶解加速剂等。反应可以通过加入光敏剂来加速，该光敏剂能够

改变和/或扩大光谱灵敏度。这些尤其是芳香羰基化合物，例如二苯酮、噻吨酮、蒽醌和 3-酰基香豆素衍生物，还有 3-(芳香基亚甲基)噻唑啉，还有曙红、绕丹宁和赤藓红着色剂。

其他加速酸形成或增加酸浓度的化合物也可以与本发明的式 I、II 或 III 结合用于正型或负型抗蚀剂或图像体系以及所有涂料应用中。这种酸放大剂在例如 Arimitsu, K. et al. J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 43; Kudo, K. et al. J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 45; Ichimura, K. et al. Chem. Letters 1995, pp 551 中有描述。

为了应用，组合物通常也必须包含溶剂。合适溶剂的例子是乙酸乙酯、3-甲氧基甲基丙酸酯、丙酮酸乙基酯、2-庚酮、二乙基乙二醇二甲基醚、环戊酮、环己酮、 γ -丁内酯、乙基甲基酮、2-乙氧基乙醇、2-乙氧基乙基乙酸酯，特别是 1-甲氧基-2-丙基乙酸酯。溶剂也可以是混合物的形式，例如两种或多种上述溶剂的混合物。溶剂的选择和浓度取决于例如组合物的性质和涂覆的方法。

该溶液通过已知的涂覆方法例如旋涂、浸渍、刮涂、帘膜式浇铸技术、涂刷、喷涂和逆辊涂均匀地涂敷在底物上。也能够将感光层涂敷到临时和能变形的载体上，然后通过涂层传递（层压）涂覆最后的底物。

涂数量（涂层厚度）和底物（涂层底物）的性质取决于所希望应用的领域。涂层厚度范围原则上包括约 $0.01\mu\text{m}$ - 大于 $100\mu\text{m}$ 的值。

本发明组合物的可能应用领域如下：用作用于电子学的光致抗蚀剂，例如蚀刻抗蚀剂、电镀抗蚀剂或焊接抗蚀剂，生产集成电路或薄膜晶体管抗蚀剂（TFT）；生产印刷板，例如胶版印刷板或筛网印花模版，用于模具的蚀刻或立体石印术或全息术中。涂覆的底物和操作条件也相应地变化。

本发明的组合物也特别适合作为所有类型底物的涂料组合物，其中底物包括木制品、纺织品、纸、陶瓷、玻璃、塑料如聚酯、聚对苯二酸乙二酯、聚烯烃或醋酸纤维素酯，尤其是以膜的形式，但特别是涂覆金属，例如 Ni、Fe、Zn、Mg、Co 或尤其是 Cu 和 Al，还有 Si、硅氧化物或氮化物，其中通过图像式照射涂覆上图像。

涂覆操作后，通常通过加热除去溶剂，在底物上产生光致抗蚀剂

层。当然干燥温度必须低于抗蚀剂的某些组分可能热固化的温度。必须注意特别是负型光致抗蚀剂的情况。通常干燥温度不应超过 80 - 130℃。

然后图像式照射抗蚀剂涂层。术语“图像式照射”包括使用光化照射以预定的方式照射，即通过含有预定模式的模具(mask)的照射，例如透明的，和使用例如在计算机控制下在涂覆的底物表面上移动的激光束进行的照射，由此产生图像。生成图案的另一种方法是通过用于例如全息应用中的两种光束或图像的干涉。也可能使用由液晶制成的模具，通过像素和像素的编址生成数字图像，即例如 A. Bertsch; J. Y. Jezequel; J. C. Andre in *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1997, 107 p275-281 and by K. P. Nicolay in *Offset Printing* 1997, 6, p34-37 中所描述的那样。

照射和如需要热处理之后，组合物的未照射部分（在正型抗蚀剂的情况下）或未照射部分（在负型抗蚀剂的情况下）通过使用显影剂按照本身已知的方法除去。

为了使得抗蚀剂组合物的酸敏感组分反应，通常必需在显影步骤之前有一特定段的时间。为了加速反应，由此在显影剂中抗蚀剂涂层的照射和未照射区域的溶解度之间产生足够的差异，涂层在显影之前优选加热。加热也可以在照射过程中进行或开始。优选使用 60 - 150℃ 的温度。时间段取决于加热方法，如需要，本领域中熟练的技术人员通过几种常规实验很容易测定出最佳时间段。通常为几秒 - 几分钟。例如，当使用电炉时 10 - 300 秒的时间段非常合适，当使用对流烘箱时 1 - 30 分钟的时间段非常合适。对于抗蚀剂中未照射部分中的本发明的潜酸给体来说，重要的是在那些操作条件下应当稳定。

然后显影涂层，除去照射后在显影剂中更溶的涂层部分。如有必要，在显影剂浴中轻微的搅动物件并轻轻刷涂涂层或喷淋显影可以加速该操作步骤。可以使用抗蚀剂工艺中常用的含水碱性显影剂，例如用于显影。这种显影剂包括，例如氢氧化钠或氢氧化钾、相应的碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐、或偏硅酸盐，但是优选无金属的碱、例如氨或胺，例如乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、链烷醇胺如二甲基乙醇胺、三乙醇胺、季铵氢氧化物如氢氧化四甲铵或氢氧化四乙胺。显影剂溶液通常达 0.5N，但是通常在使用前用合适

的方法稀释。例如约 0.1 当量浓度的溶液较为合适。显影剂的选择取决于可光固化表面涂层的性质，特别是所用的粘结剂或生成的光解产物的性质。如有必要，含水的显影剂溶液也可以包括相当少量的湿润剂和/或有机溶剂。可加入到显影剂流体中的典型有机溶剂为，例如环己酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、丙酮、异丙醇，也可以是两种或多种这些溶剂的混合物。典型的含水/有机显影剂体系是丁基溶纤剂® (Butylcellosolve®) /水。

由 EP592139 可以得知膦酸盐可以用作酸生成剂，其在适合表面处理 and 清洁玻璃、铝和钢表面的组合物中通过光激活。在这种有机硅烷体系中使用那些化合物导致这种组合物比当使用游离酸而得到的那些组合物具有明显好的贮藏稳定性。

当化合物与当 pH 改变时变色的着色剂一起使用时，膦酸盐也可以用于生产所谓的“打印输出”图像，正如例如在 Japanese Patent Application JP 4328522-A or 在 US5237059 中所述的那样。根据 EP199672 也可以使用这种变色体系来监测对热或辐射敏感的货物。此外，当新要求的式 I、II 或 III 化合物在合适波长的光下曝光时，本身已经显示颜色的变化。

这种颜色的改变不一定如结合使用前述酸敏感着色剂的情况一样显著，但是能够很好地看得见。

除了颜色改变之外，在酸催化脱保护可溶的颜料分子（如在 EP648770、EP648817 和 EP742255 中所述的）的过程中，颜料晶体可能沉淀；当潜颜料前体的颜色与沉淀的颜料晶体的颜色不同时，这可用于生产如 EP654711 中所述的滤色剂或打印输出图像或指示剂应用。

使用 pH 敏感染料或潜颜料并结合膦酸盐的组合物可以用作光指示剂或简单的一次性放射剂量计。特别是对于人眼看不到的光，如紫外或红外光，这种放射剂量计是令人感兴趣的。

本发明的膦酸盐也可用于使聚合物成形，该聚合物进行酸诱导转化成使用照相平印术所需特性的状态。例如膦酸盐可用于给共轭的发射聚合物加上图案，例如在 M. L. Renak; C. Bazan; D. Roitman; Advanced materials 1997, 9, 392 中所描述的那样。这种图案式的发射聚合物可以用于生产微标量图案式的发光二极管 (LED)，该二

极管可用于生产显示器和数据储存媒介。类似的是，聚酰亚胺的前体（例如带有可改变在显影剂中溶解度的酸不稳定保护基的聚酰亚胺）可以照射形成图案式的聚酰亚胺层，该层在生产芯片和印制电路板中可以充当保护层、绝缘层和缓冲层。

该配方也可用作保形涂层、用于印制电路板的连续积累体系中可光成像的电介质、应力缓冲层和生产计算机芯片中的绝缘层。

已知通过质子掺杂（proton doping）共轭的聚合物如聚苯胺可以由半导体状态转化为导体状态。为了形成植入绝缘材料（未曝光区域）的传导结构（曝光区域），本发明的胍-磺酸盐也可用于图像式照射包含该共轭聚合物的组合物。这些材料可用作生产电学和电子器件的布线和连接部分。

适合用于包含式 I、II 或 III 化合物的组合物交联的是能够放射出约 150-1500、例如 180-1000 或优选 240-700 纳米波长的辐射源。点源和平面投影仪（灯罩）是合适的。例如：碳弧灯、氙弧灯、中压、高压和低压水银灯（任选掺杂金属卤化物）（金属卤化物灯）、微波激发的金属蒸汽灯、受激准分子灯、超光化荧光管、荧光灯、氙丝灯、电子闪光灯、摄影用的泛光照明灯、通过同步加速器或激光等离子体产生的电子束和 X-射线束。根据所需的用途和灯的类型和/或强度，灯和被照射的本发明底物之间的距离可以变化为例如 2cm-150cm。因此合适的光源尤其是水银蒸汽灯，特别是中压和高压水银灯，如希望，其在其他波长下发射谱线的辐射可以被过滤掉。这尤其是相对短波长辐射的情况。根据所需的用途和灯的类型和/或强度，灯和物件之间的距离可以变化为例如 2cm-150cm。但是也可以使用在恰当的波长范围内能够发射的低能量灯（例如荧光管）。其实例是 Philips TL03 灯。可以使用的另一种类型的光源是发光二极管（LED），其在整个波谱的不同波长下发射，作为窄带发射源或宽带（白光）源。同样合适的是激光光源，例如受激准分子激光器，如在 248nm 下辐射的 Kr-F 激光器或在 193 nm 的 Ar-F 激光器。也可以使用可见光范围内和红外范围内的激光器。非常特别合适的是在 436 和 405 纳米下的 h 和 g 汞线的辐射。合适的激光束源是例如氦离子激光器，其在 454、458、466、472、478、488 和 514 纳米的波长下发出辐射。也可以使用在 1064nm 下发射光的 Nd-YAG-激光器及其第二和

第三谐波（分别为 532nm 和 355nm）。同样合适的是例如在 442nm 下发射的氩/镉激光器或在紫外范围内发射的激光器。对于那种类型的辐射，使用与光聚合涂层接触的光罩生成正型或负型抗蚀剂不是绝对重要的；受控制的激光束能够在涂层上直接写。为此，本发明的高敏材料是非常有利的，使得在相对低强度下具有高书写速度。一旦照射时，表面涂层照射区域中组合物中的脞磺酸盐发生分解形成磺酸。

与使用高强度辐射的常规紫外固化相比，本发明化合物的激活可以在相对低强度的辐射作用下实现。这种辐射包括，例如日光（太阳光）和与日光相当的辐射源。太阳光与常用于紫外固化的人工辐射源的光在光谱组分和强度方面有所不同。本发明化合物的吸收特性可以较好地适合利用太阳光作为固化的天然辐射源。可用于激活本发明化合物的与太阳光相当的人工光源可以理解为低强度的投影仪，例如某些荧光灯如 Philips TL05 特殊荧光灯或 Philips TL09 特殊荧光灯。具有高日光量的灯和日光本身尤其能够用不粘手的方法令人满意地固化表面涂层的表面。在此情况下，昂贵的固化仪器成为多余，组合物尤其可用于外用罩面漆。用日光或与日光相当的光源固化是一种节能方法并能够防止在外用中放出挥发的有机组分。与适合用于平面组分的输送带法相比，日光固化也可以用于在静止的或固定部件和结构上的外用罩面漆。

被固化的表面涂层可以直接在日光或与日光相当的光源中曝光。然而固化也可以在透明层的后面进行（例如一方格玻璃或一片塑料）。

加入到组合物中的式 I、II 或 III 化合物的量通常为 0.1 - 30%（重量），例如 0.5 - 10%（重量），尤其是 1 - 5%（重量）。

本发明的主题为能够在酸作用下交联的化合物的交联方法，该方法包括将式 I、II 和/或 III 化合物加入到上面提及的化合物中并用 180 - 1500nm 波长的光进行图像式或整个面积照射。

本发明也涉及式 I、II 或 III 化合物作为感光酸给体用于制备表面涂层、油墨、印制板、补牙用的组合物、滤色剂、抗蚀剂材料或图像记录材料或记录全息图像的图像记录材料，以及用于制备表面涂层、油墨、印制板、补牙用的组合物、滤色剂、抗蚀剂材料和图像记录材料或记录全息图像的图像记录材料的方法，包括用 180 - 1500nm

波长的光照射本发明的组合物。

本发明还涉及上述组合物用于制备表面涂层、油墨、印制板、补牙用的组合物、滤色剂、抗蚀剂材料和图像记录材料或记录全息图像的图像记录材料，以及用于制备表面涂层、油墨、印制板、补牙用的组合物、滤色剂、抗蚀剂材料和图像记录材料或记录全息图像的图像记录材料的方法，包括用 180 - 1500nm 波长的光照射上述组合物。

下面的实施例将更详细地阐述本发明。除非另有说明，说明书余下部分和权利要求中的份数和百分数是指重量。

实施例 1: 2-甲基磺酰基氧亚氨基-4-苯基-丁-3-烯腈

将 3.44g (0.02mol) 2-羟基亚氨基-4-苯基-丁-3-烯腈(熔点为 127 - 129℃, 根据 C. Trione et al, J. Org. Chem. 1993, 58, 2075 由肉桂肟制备) 溶解于 20ml 无水四氢呋喃中并冷却至 0℃。一次加入甲磺酰氯 (1.7ml, 0.022mol), 随后用 15min 滴加三乙胺 (4.2ml, 0.03mol), 保持混合物温度为 5℃。然后将混合物在 25℃ 下搅拌 2 小时并倒入 150ml 冰水中。用醚洗涤灰白色的沉淀、干燥并在 70ml 乙醇中重结晶, 制得 2.74g (55%) 2-甲基磺酰基氧亚氨基-4-苯基-丁-3-烯腈, 为无色晶体, 熔点 144 - 148℃。没有尝试从醚萃取液中回收更多物质。

元素分析: $C_{11}H_{10}N_2O_3S$ (250.28)	C [%]	H [%]	N [%]
计算值:	52.79	4.03	11.19
实测值:	52.85	4.42	11.28

实施例 2: 2-甲基磺酰基氧亚氨基-4-对甲苯基-丁-3-烯腈

2.1: 4-对甲苯基-丁-3-烯腈

将 6.17g (0.03mol) 4-甲基-苯重氮四氟硼酸盐 (熔点 105 - 110℃; 根据 A. Roe, Org. Reactions vol V, 1949, 193 通过对甲苯胺与亚硝酸钠在含水的氟硼酸中进行亚硝化作用制备) 悬浮于 60ml 乙醇中。加入烯丙基氯 (4.0g; 0.06mol) 和乙酸钨 (67mg; 0.3mmol), 将浅橙色的悬浮液缓慢加热至 46℃, 在其温度下可以看到缓慢放出氮气。在同样的温度下搅拌混合物直至停止放出氮气 (约 3 小时), 得到深棕色透明溶液。将反应混合物倒入 300ml 的冷水中并用 2 × 100ml

己烷:乙酸乙酯 85:15 (v:v) 萃取。有机相用饱和碳酸氢钠水溶液、水和盐水洗涤并用硫酸镁干燥。将浅绿色的溶液通过旋转蒸发浓缩至约 20ml 并使之在冰箱中结晶。过滤制得 2.5g (53%) 4-对甲苯基-丁-3-烯腈, 为非常薄的无色叶状物, 熔点 60-61℃, 通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定由纯 (E) 异构体组成。

2.2: 2-羟亚氨基-4-对甲苯基-丁-3-烯腈

在装有烧结玻璃导气管的 50ml 三颈烧瓶中, 将 2.13g (0.0135mol) 4-对甲苯基-丁-3-烯腈溶解于 30ml 甲醇中并冷却至 0℃。加入氢氧化钠 (0.54g; 0.0135mol)。然后用约 0.025mol 气态的亚硝酸甲酯处理浑浊的浅棕色混合物, 亚硝酸甲酯通过导气管在混合物表面下冒泡 (亚硝酸甲酯是通过向含有亚硝酸钠 (1.72g; 0.025mol) 的 3ml 甲醇:水 1:1 (v:v) 的悬浮液中滴加 [0.8ml 浓 H_2SO_4 + 1.6ml H_2O] 制得; 参见 M. Itoh et al. Org. Synth. Coll vol. VI, 1988, 199)。然后将混合物搅拌过夜, 使得温度上升至 25℃。真空蒸发溶剂, 将残余物再溶解于水中并用甲苯萃取。然后用浓 HCl 酸化水相至 pH 约为 2, 过滤淡棕色的沉淀, 用水淋洗至中性并真空干燥。将粗产物再溶解于乙酸乙酯中, 通过短的 SiO_2 填料过滤并蒸发。得到 2-羟亚氨基-4-对甲苯基-丁-3-烯腈 (1.9g; 76%), 熔点为 135-137℃, 无需再纯化直接使用。

2.3: 2-甲磺酰基氧亚氨基-4-对甲苯基-丁-3-烯腈

将 2-羟基亚氨基-4-对甲苯基-丁-3-烯腈 (1.9g; 0.01mol) 溶解于 15ml 无水四氢呋喃中并冷却至 0℃。一次加入甲磺酰氯 (0.93ml, 0.012mol), 随后用 20min 滴加三乙胺 (2.1ml, 0.015mol), 保持混合物温度低于 5℃。然后将混合物在 5-10℃ 下搅拌 3.5 小时并倒入 200ml 冰水中。悬浮液用乙酸乙酯萃取, 有机萃取液用水洗涤至中性、然后用盐水洗涤并用硫酸镁干燥。旋转蒸发去溶剂, 在 50ml 乙醇中重结晶得到 2-甲磺酰基氧亚氨基-4-对甲苯基-丁-3-烯腈 (1.7g; 64%), 为灰白色晶体, 熔点 134-135℃, 在 145℃ 下一部分熔化。 $^1\text{H-NMR}$ 显示存在两种异构体 (可能是亚氨基双键上的 E/Z)。

元素分析: $C_{12}H_{12}N_2O_3S$ (264.30)	C [%]	H [%]	N [%]
计算值:	54.53	4.58	10.60
实测值:	54.58	4.76	10.72

实施例 3: 2-甲磺酰基氧亚氨基-4-(4-甲氧基-苯基)-丁-3-烯腈

3.1: 苯甲酸 1-氰基-3-(4-甲氧基-苯基)-烯丙酯

将乙腈 (25ml) 加入到含有碳酸钾 (3.45g; 0.025mol) 的 15ml 水的溶液中并将混合物冷却至 0℃。在充分搅拌下用 30min 滴加溶解于乙腈 (25ml) 中的 4-甲氧基肉桂醛 (8.1g; 0.05mol)，使得温度为 0-2℃，在同样的温度下将黄色混合物再搅拌 2 小时。分离出各相，有机层用盐水洗涤、硫酸镁干燥并蒸发。将得到的淡黄色油状的粗苯甲酸 1-氰基-3-(4-甲氧基-苯基)-烯丙酯 (15g) 无需纯化直接用于下一步。

3.2: 4-(4-甲氧基-苯基)-丁-3-烯腈

将苯甲酸 1-氰基-3-(4-甲氧基-苯基)-烯丙酯 (15g; 约 0.050mol) 溶解于 100ml 无水四氢呋喃中。加入四(三苯基膦)钯 (0.88g; 0.8mmol) 和 4.8ml 聚(甲基氢硅氧烷) (约 80 毫克当量; Aldrich)，将混合物在约 20℃ 下搅拌并用冷水浴冷却。3 小时 30 分钟后，通过旋转蒸发浓缩混合物，用 150ml 水搅拌以水解硅氧烷。将聚合物和有机物质再溶解于 CH_2Cl_2 中并用饱和碳酸氢钠洗涤以除去苯甲酸。蒸发溶剂并通过快速色谱法 (150g SiO_2 ; 己烷:乙酸乙酯 80:20v:v) 得到 4.9g (57%) 纯 4-(4-甲氧基-苯基)-丁-3-烯腈，熔点 75-76℃。

3.3: 2-羟亚氨基-4-(4-甲氧基-苯基)-丁-3-烯腈

按照实施例 2.2 同样的方法用约 0.050 mol 气态亚硝酸甲酯处理溶解于 90 ml 甲醇中的 4-(4-甲氧基-苯基)-丁-3-烯腈 (5.0g; 0.025 mmol)。在约 25℃ 下搅拌过夜后，旋转蒸发反应混合物并用 200 ml 0.5 NHCl 和 200 ml 乙酸乙酯分配分层。水相用 50 ml 乙酸乙酯萃取。蒸发合并的有机萃取液并通过快速色谱法 (150g SiO_2 ; 己烷:乙酸乙酯 80:20 v:v) 纯化得到 2-羟亚氨基-4-(4-甲氧基-

苯基)-丁-3-烯腈 1.8 g (36%), 为黄色固体, 无需再纯化直接用于下一步反应。

3.4: 2-甲磺酰基氧亚氨基-4-(4-甲氧基-苯基)-丁-3-烯腈

将 2-羟亚氨基-4-(4-甲氧基-苯基)-丁-3-烯腈(1.8g; 9mmol) 溶解于 15ml 无水四氢呋喃中并冷却至 0℃。一次加入甲磺酰氯(0.93ml, 0.012mol), 随后用 20min 滴加三乙胺(2ml, 0.015mol), 保持混合物温度低于 5℃。然后将混合物在 2℃下搅拌 1 小时 15 分钟并倒入 200ml 冰水中。悬浮液用乙酸乙酯萃取, 有机萃取液用水洗涤至中性、然后用盐水洗涤并用硫酸镁干燥。旋转蒸发去溶剂, 在 80ml 乙醇中重结晶得到 2-甲磺酰基氧亚氨基-4-(4-甲氧基-苯基)-丁-3-烯腈(1.02g; 41%), 为浅黄色类似头发的晶体, 熔点 147-152℃(分解)。¹H-NMR 显示仅存在一种异构体。

元素分析: C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₄ S (280.30)	C [%]	H [%]	N [%]
计算值:	51.42	4.32	9.99
实测值:	51.81	4.51	9.90

实施例 4: 2-甲磺酰基氧亚氨基-3-甲基-4-苯基-丁-3-烯腈

如实施例 3.4 所述, 用甲磺酰氯和三乙胺处理 1.5g (约 8mmol) 粗 2-羟亚氨基-3-甲基-4-苯基-丁-3-烯腈(根据 C.Trione et al, J.Org.Chem.1993, 58, 2075 由 α-甲基肉桂腈制备, 得到棕色油)。粗产物为棕色油, 通过用己烷: 乙酸乙酯 80: 20 (v:v) 研磨结晶。用 20ml 乙醇重结晶得到 2-甲磺酰基氧亚氨基-3-甲基-4-苯基-丁-3-烯腈(0.86g; 41%), 为淡棕色的晶体, 熔点 105-107℃。

元素分析: C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃ S (264.30)	C [%]	H [%]	N [%]
计算值:	54.53	4.58	10.60
实测值:	54.74	4.76	10.52

实施例 5: 2-甲磺酰基氧亚氨基-3-氧-5-苯基-戊-4-烯腈

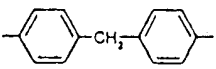
5.1: 2-羟亚氨基-3-氧-5-苯基-戊-4-烯腈

将肉桂酰乙腈 (5.1g; 0.03mol) 溶解于 50ml 乙酸中。加入 10ml H₂O 并将混合物在冰/盐浴中冷却至 3℃。发生部分沉淀, 但是混合物仍然能够很好地搅拌。用 10 分钟分批加入亚硝酸钠 (4.14g; 0.06mol), 温度保持为 3-5℃。在加入过程中观察到完全溶解, 但是快结束时又发生沉淀。然后在 0℃ 下搅拌混合物 1.5 小时。在搅拌下用 100ml 冰水稀释该混合物, 过滤浅赭色的沉淀, 并用约 100ml 水洗涤。将湿饼再溶解于乙醚 (100ml) 中, 用水和盐水洗涤, 硫酸镁干燥。旋转蒸发并干燥得到 2-羟亚氨基-3-氧-5-苯基-戊-4-烯腈 (4.7g; 78%), 为深黄色固体 (熔点 144-145℃ 分解), 无需再纯化直接用于下一反应步骤。

5.2: 2-甲磺酰基氧亚氨基-3-氧-5-苯基-戊-4-烯腈

如实施例 3.4 所述, 用甲磺酰氯和三乙胺处理 2-羟亚氨基-3-氧-5-苯基-戊-4-烯腈 (4.0g; 0.02mol)。将粗棕色产物在 40ml 乙醇中重结晶。得到 2-甲磺酰基氧亚氨基-3-氧-5-苯基-戊-4-烯腈 (2.2g; %), 为浅赭色固体 (熔点 163-165℃)。

实施例 6: 4-{4-[4-(3-氰基-3-甲磺酰基氧亚氨基-丙烯基)-苄基]-苯基}-2-甲磺酰基氧亚氨基-丁-3-烯腈

式 II 中, $R_1' =$ , $R_2 = \text{CN}$, $R_3 = -\text{SO}_2\text{CH}_3$, $R_4 = R_5 = \text{H}$, $m=0$, $n=1$

6.1: 4, 4'-亚甲基-双-苯重氮四氟硼酸盐

在 0℃ 下将 4, 4'-二氨基二苯基甲烷 (19.83g; 0.10mol) 溶解于氟硼酸 (0.6mol, 200ml) 的水溶液中。然后在 4℃ 下用 1 小时滴加溶解于 30ml 水中的亚硝酸钠 (13.8g; 0.20mol)。在加入过程中形成奶油色的沉淀。再搅拌 1.5 小时后, 过滤细沉淀, 用冰冷却的 5% HBF₄ 水溶液 (40ml)、冷甲醇 (35ml) 和醚 (120ml) 洗涤。在室温下将粗产物在空气中干燥过夜, 得到 27.8g (70%) 4, 4'-亚甲基-双-苯重氮四氟硼酸盐, 为黄褐色固体, 熔点 96-99℃ (分解)。

6.2: 4-{4-[4-(3-氰基-丙烯基)-苄基]-苯基}-丁-3-烯腈

将含有根据实施例 6.1 的方法制备的 4, 4'-亚甲基-双-苯重氮四氟硼酸盐 (11.9g; 0.03mol)、烯丙基氰 (8.05g; 0.12mol) 和乙酸钡 (0.135g, 0.6mmol) 的 80ml 乙醇悬浮液在 40℃ 下加热 22 小时。将多相的反应混合物倒入 300ml 水中, 用乙酸乙酯萃取, 用水和盐水洗涤, MgSO_4 干燥并蒸发。将粗淡棕色的产物在 130ml 乙醇中重结晶, 得到 5.44g (61%) 4- {4- [4- (3- 氰基- 丙烯基) - 苄基] - 苯基} - 丁- 3- 烯腈, 为淡棕色的晶体, 熔点 128- 130℃。

6.3: 4- {4- [4- (3- 氰基- 3- 羟亚氨基- 丙烯基) - 苄基] - 苯基} - 2- 羟亚氨基- 丁- 3- 烯腈

将含有氢氧化钠 (0.8g; 0.02mol) 的 30ml 甲醇的溶液加入到含有如实施例 6.2 所述方法制备的 4- {4- [4- (3- 氰基- 丙烯基) - 苄基] - 苯基} - 丁- 3- 烯腈 (3.0g; 0.01mol) 的 20ml 甲醇的悬浮液中。在 2℃ 下将如实施例 2.2 中所述的由 2.07g (0.03mol) 亚硝酸钠生成的亚硝酸甲酯鼓入悬浮液中 25 分钟, 然后将混合物在室温下静置 48 小时。然后蒸发去溶剂, 将残余物溶解于 200ml 水中, 用甲苯萃取 (萃取液丢弃) 并用浓盐酸酸化。将淡棕色的沉淀在乙酸乙酯中处理, 用水洗涤至中性, 干燥 (MgSO_4) 并蒸发浓缩。得到 2.7g (76%) 4- {4- [4- (3- 氰基- 3- 羟亚氨基- 丙烯基) - 苄基] - 苯基} - 2- 羟亚氨基- 丁- 3- 烯腈, 为浅棕色固体, 熔点 142- 145℃ (分解)。

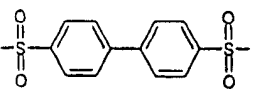
6.4: 4- {4- [4- (3- 氰基- 3- 甲磺酰基氧亚氨基- 丙烯基) - 苄基] - 苯基} - 2- 甲磺酰基氧亚氨基- 丁- 3- 烯腈

将如实施例 6.3 所述方法制备的 4- {4- [4- (3- 氰基- 3- 甲磺酰基氧亚氨基- 丙烯基) - 苄基] - 苯基} - 2- 甲磺酰基氧亚氨基- 丁- 3- 烯腈 (2.7g; 7.6mmol) 溶解于 15ml 无水四氢呋喃中并冷却至 0℃。一次加入甲磺酰氯 (1.30ml, 16.8mmol), 随后用 35min 滴加三乙胺 (3.2ml; 23mmol), 保持温度为 2℃ - 6℃。然后将混合物在室温下搅拌 5 小时并倒入 300ml 冰水中, 用二氯甲烷萃取, 用饱和 NaHCO_3 水溶液、水和盐水洗涤并用 MgSO_4 干燥。旋转蒸发, 在甲苯 (40ml) 中重结晶得到 0.65g (17%) 4- {4- [4- (3- 氰基- 3- 甲磺酰基氧亚氨基- 丙烯基) - 苄基] - 苯基} - 2- 甲磺酰基氧亚氨基- 丁- 3- 烯腈, 为浅棕色固体, 熔点 178- 186℃ (分解)。

¹H NMR (CDCl₃), δ

[ppm]: 7.5 (6H, m), 7.2 (4H, m), 6.96 (2H, d, J=16.2 Hz), 4.06 (2H, m, (Ar)₂CH₂), 3.27 (6H, m, CH₃S).

实施例 7: 2-[4'-(1-氯基-3-对甲苯基-亚-2-丙烯基氨基氧磺酰基)-联苯基-4-基磺酰基氧亚氨基]-4-对甲苯基-丁-3-烯腈

式 III 中, R₁=4-对甲苯基, R₂=CN, R₃' = , R₄=R₅=H, m=0, n=1

将 5.0g (0.027mol) 2-羟亚氨基-4-对甲苯基-丁-3-烯腈 (如实施例 2.2 中所述的方法制备) 溶解于 15ml 无水四氢呋喃中。加入三乙胺 (3.1g; 0.03mol), 溶液冷却至 5℃。用 90 分钟滴加溶解于 35ml 无水 THF 中的二苯基-4,4'-二磺酰氯 (4.29g; 0.012mol), 温度保持在 5-10℃。形成一稠淡棕色的悬浮液, 加入 25ml THF 使得混合物很好地搅拌。室温下 22 小时后, 将混合物倒入水中, 过滤淡棕色的固体并用水洗涤至中性, 在 40℃ 的真空下干燥。将粗产物在乙醇中处理, 过滤并在 40℃ 的真空下干燥。得到目标产物 2-[4'-(1-氯基-3-对甲苯基-亚-2-丙烯基氨基氧磺酰基)-联苯基-4-基磺酰基氧亚氨基]-4-对甲苯基-丁-3-烯腈 7.7g (90%), 为淡棕色的固体, 熔点 >200℃。

元素分析: C₃₄ H₂₆ N₄ O₆ S₂ (650.74)

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
计算值:	62.76	4.03	8.61	9.85
实测值:	62.90	4.02	8.53	9.90

实施例 7: 负型抗蚀剂的制备

通过将 65 份聚乙烯苯酚 (Mw=4.000, Maruzen Chemicals Co. Ltd)、30 份六(甲氧基甲基)蜜胺 (TMCYMEL 303, Cyanamid) 和被测试的 5 份潜酸溶解于含有 1000ppm 破沫剂 (FC430) 的 7.5g 1-甲氧基-2-丙基乙酸酯中制备抗蚀剂溶液。通过在 6100rpm 下旋转

30 秒, 将该溶液旋涂在已经用六甲基二硅氮烷预处理的硅片 (直径 4 英寸) 抛光面上。在 110℃ 的电热板 (预烘焙) 通过将涂覆的硅片干燥 60 秒来除去溶剂。得到 1 μm 厚度的膜。使用干涉滤光片选择 365、405 和 436nm 的波长用 Canon maskaligner (Canon PLA501) 进行样品的照射。对于每个波长使用固定的剂量, 但是由于较低功率的灯和潜酸的吸收, 为了使得交联充足在较长波长下分别采用较长的照射次数和较高的剂量。使用含有 greyscale 步骤楔 (传递范围为 0-50%) 和图形分辨模式的特殊模具。曝光后将硅片在 110℃ 下加热 60 秒以进行曝光后的烘焙 (PEB), 在此过程中释放出的酸催化照射区域的交联反应。通过将样品浸入 2.38% 氢氧四甲基铵 (TMAH) 中 60 秒进行显影。曝光前以及在不同剂量曝光的区域中曝光后的膜厚度通过采用白光干涉的蔡司 Axiotron 测量。使用膜厚测量来估计一对一的能量 E1: 1, 即保持与显影前同样膜厚所需的剂量。固化样品的膜厚也可以通过 Alpha 梯级式表面光度仪测量。采用固化时最高的级值来计算实现交联所需的最小剂量 E0。所需的剂量越小, 则潜酸越有反应性。

结果列于表 1 中, 显示潜酸在所有波长下的负型抗蚀剂中具有较高的灵敏度。

表 1

实施例中的 潜酸化合物	在 365nm 下的反应性 (mJ/cm ²)	在 405nm 下的反应性 (mJ/cm ²)	在 436nm 下的反应性 (mJ/cm ²)
1	E0 5 E1:1 7	-	-
2	E0 1.3 E1:1 1.7	E0 135 E1:1 140	-
3	E0 0.7 E1:1 1.6	E0 2.3 E1:1 5.5	E0 37 E1:1 49
4	E0 7.2 E1:1 9.5	-	-