

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03F 7/004

C08F 2/50



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00135494.9

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1213343C

[22] 申请日 2000.12.20 [21] 申请号 00135494.9

[30] 优先权

[32] 1999.12.21 [33] CH [31] 2343/1999

[71] 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 R·舒尔兹 J·-L·比尔鲍姆

J·-P·沃尔夫 S·伊尔格

H·雅马托 T·阿萨库拉

审查员 李晓娜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

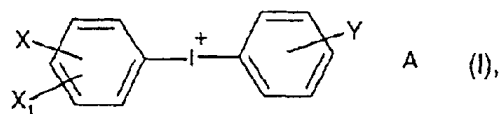
代理人 关立新 邵红

权利要求书 3 页 说明书 69 页

[54] 发明名称 用作潜在酸供体的碘鎓盐及其用途、包含它的光致抗蚀剂和辐射致敏组合物

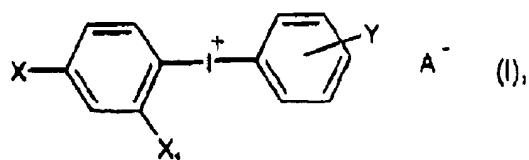
[57] 摘要

本发明公开了一种辐射致敏组合物，其含有 (a1) 阳离子或酸催化的可聚合或交联化合物，或 (a2) 在酸作用下在显影剂中增加其水溶性的化合物；和 (b) 至少一种如下式 I 的二芳基碘鎓盐：其中 X、X₁、YA⁻ 等定义在说明书中描述。其条件是在碘原子上的两个苯环是不相同取代的；它具有在高敏感性、高贮存稳定性、良好溶解性和低结晶趋势。



ISSN 1008-4274

1. 一种辐射致敏组合物，其含有
- (a1) 阳离子或酸催化的可聚合或交联化合物，或
- (a2) 在酸作用下在显影剂中增加其溶解性的化合物；和
- 5 (b) 基于组合物总重量计 0.05-15% 的至少一种如下式 I 的二芳基碘鎓盐：



其中

- X 是支链 C₃-C₈ 烷基、环己基或环戊基；
- X₁ 是 H、直链 C₁-C₁₀ 烷基或支链 C₃-C₈ 烷基；
- 10 其条件是在 X 和 X₁ 中碳原子的总数至少是 4；
- Y 是直链 C₁-C₆ 烷基、支链 C₃-C₆ 烷基、环己基或环戊基；
- A⁻ 是非亲核阴离子，其选自基团 (BF₄)⁻、(SbF₆)⁻、(PF₆)⁻、(B(C₆F₅))₄⁻、C₁-C₂₀ 烷基磺酸根、C₂-C₂₀ 卤代烷基磺酸根、未取代 C₆-C₁₀ 芳基磺酸根、樟脑磺酸根、C₁-C₂₀ 全氟烷基磺酰基甲基化物、C₁-C₂₀ 全
- 15 氟烷基磺酰基亚胺和被卤素、NO₂、C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 卤代烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基或 COOR₁ 取代的 C₆-C₁₀ 芳基磺酸根；和
- R₁ 是 C₁-C₂₀ 烷基、苯基、苄基或被 C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基或卤素单或多取代的苯基；
- 其条件是在碘原子上的两个苯环是不相同取代的。
- 20 2. 权利要求 1 的辐射致敏组合物，其中在式 I 化合物中 Y 是直链 C₁-C₆ 烷基或环己基。
3. 权利要求 1 的辐射致敏组合物，其中在式 I 化合物中 A⁻ 是非亲核阴离子，选自基团 (PF₆)⁻、(B(C₆F₅))₄⁻、C₁-C₁₂ 烷基磺酸根、C₂-C₁₂ 卤代烷基磺酸根、未取代苯磺酸根、樟脑磺酸根、C₁-C₂₀ 全氟烷基磺酰基
- 25 甲基化物、C₁-C₂₀ 全氟烷基磺酰基亚胺和被卤素、NO₂、C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 卤代烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基或 COOR₁ 取代的苯磺酸根。
4. 权利要求 1 的辐射致敏组合物，其中在式 I 化合物中

X 是支链 C_4-C_6 烷基或环己基;

X_1 是 H 或支链 C_4-C_6 烷基;

Y 是直链 C_1-C_4 烷基、支链 C_3-C_4 烷基或环己基;

5 A^- 是非亲核阴离子, 选自基团 $(PF_6)^-$ 、樟脑磺酸根和被 C_1-C_4 烷基取代的苯基磺酸根。

5. 权利要求 1 的辐射致敏组合物, 其中组分 (a1) 是至少一个选自环脂族环氧化合物、缩水甘油醚、氧杂环丁烷化合物、乙烯基醚、酸可交联的蜜胺树脂、酸可交联的羟基亚甲基化合物和酸可交联的烷氧基亚甲基化合物的化合物。

10 6. 权利要求 1 的辐射致敏组合物, 其中组分 (a2) 是至少一种选自环脂族共聚物、含 4-羟基苯基基团的共聚物、含马来酸酐的共聚物和含有丙烯酸、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的共聚物的化合物, 其前提是这些共聚物带有在与酸反应后增加聚合物在碱性显影剂中的溶解性的官能团, 其中所述官能团是羧酸或酚基团, 它们被酸不稳定性保护基团保护。

15 7. 权利要求 1 的辐射致敏组合物, 其中除组分 (a1) 或 (a2) 和 (b) 之外, 还含有至少一种敏化剂化合物 (d)。

20 8. 权利要求 1 的式 I 化合物作为光致潜在酸供体在阳离子或酸催化的可聚合或可交联化合物的聚合或交联中或在酸作用下增加化合物在显影剂中的溶解性的应用。

9. 一种涂布基质, 它在至少一个表面上涂布权利要求 1 的组合物。

10. 生产浮雕图象的方法, 其中将权利要求 1 的组合物应用于基质, 随后曝光成象。

25 11. 含有权利要求 1 的式 I 化合物的光致抗蚀剂, 所述化合物作为辐射致敏酸供体存在。

12. 权利要求 11 的光致抗蚀剂, 其中光致抗蚀剂是负抗蚀剂。

13. 权利要求 11 的光致抗蚀剂, 其中光致抗蚀剂是正抗蚀剂。

14. 权利要求 11 的光致抗蚀剂, 其中光致抗蚀剂是化学增进的抗蚀剂。

30 15. 权利要求 1 的式 I 化合物作为辐射致敏酸供体在生产表面涂料组合物、粉末涂料组合物、印刷油墨、印刷电路板、假牙化合物、立体平版印刷树脂、粘合剂、抗粘合涂料、有色填料、抗蚀剂材料或图

象记录材料中的应用。

16. 权利要求 1 的式 I 的化合物。

用作潜在酸供体的碘鎓盐及其用途、
包含它的光致抗蚀剂和辐射致敏组合物

5 本发明涉及选择的碘鎓盐化合物和它们作为光敏引发剂的应用。

人们已知碘鎓盐在阳离子可聚合的组合物中用作光敏引发剂,该内容可在例如 J. V. Crivello, “光引发的阳离子聚合”: UV Curing: Science and Technology, Editor S. P. Pappas, 24-77 页, Technology Marketing Corporation, Norwalk, Conn. 1980, ISBN
10 No. 0-686-23773-0; J. V. Crivello, J. H. W. Lam, Macromolecules, 10, 1307(1997)和 J. V. Crivello, Ann. Rev. Mater. Sci, 1983, 13 173-190 页和 J. V. Crivello, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 卷 37, 4241-4245(1999)中找到。W098/46647 公开了在光固化组合物中含有至少一个
15 个异丙基的 4,4'-二烷基苯基-碘鎓化合物, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1997, 17, 2463-2465 页公开了制备不对称取代的二芳基碘鎓三氟甲磺酸盐和三氟乙酸盐的具体方法, 它可分别用于制备 4-叔丁基苯基-2'-甲基苯基-碘鎓三氟甲磺酸盐和三氟乙酸盐。

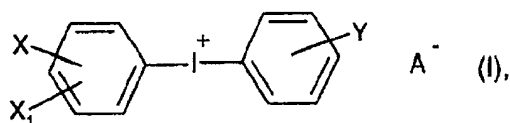
至今已知的可获得用于技术用途的含有碘鎓盐的辐射反应组合物
20 具有许多由所使用的碘鎓盐产生的缺点。例如, 二苯基碘鎓盐在制剂中有差的水溶性, 由于仅可以使用低浓度的碘鎓盐这限制了它们的实际应用, 另外, 还存在将结晶的风险。此外, 苯基碘鎓盐作为光合物释放苯, 它会从固化化合物或涂层(例如油墨)迁移到基片中或释放到环境中, 由于毒性原因这是十分不合乎需要的(例如在食品包装的印刷中)。虽然
25 用较长的链烷基或烷氧基取代基取代一个苯环可改善水溶性, 但仍存在形成苯的缺点。大的取代基通常不仅降低反应活性, 而且使得处理化合物明显更难, 因而不以结晶形式得到, 只能困难地以高纯度制备, 而高纯度在用于微电子领域中是尤其有用的。还可以看出在曝光时将产生苯的苯基芳基碘鎓盐在用于诱变电势的初步检测的 AMES 试
30 验中得到正反应, 也就是说它被怀疑具有诱变活性。

我们现在发现了辐射致敏组合物, 其含有

(a1) 阳离子或酸催化的可聚合或交联化合物, 或

(a2) 在酸作用下在显影剂中增加其水溶性的化合物；和

(b) 至少一种如下式 I 的二芳基碘鎓盐:



其中

5 X 是支链 $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_3\text{--C}_8$ 环烷基;

X_1 是 H、直链 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 烷基、支链 $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_3\text{--C}_8$ 环烷基, 其条件是在 X 和 X_1 中碳原子的总数是至少 4;

Y 是直链 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 烷基、支链 $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ 烷基或 $\text{C}_3\text{--C}_8$ 环烷基;

10 A^- 是非亲核阴离子, 其选自基团 $(\text{BF}_4)^-$ 、 $(\text{SbF}_6)^-$ 、 $(\text{PF}_6)^-$ 、 $(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5))_4^-$ 、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 烷基磺酸根、 $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ 卤代烷基磺酸根、未取代 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基磺酸根、樟脑磺酸根、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 全氟烷基磺酰基甲基化物、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 全氟烷基磺酰基亚胺和被卤素、 NO_2 、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 卤代烷基、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 烷氧基或 COOR_1 取代的 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基磺酸根; 和

15 R_1 是 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 烷基、苯基、苄基或被 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 烷氧基或卤素单或多取代的苯基;

其条件是在碘原子上的两个苯环是不相同取代的;

它具有在高敏感性、良好贮存稳定性、良好水溶性和低结晶趋势的最佳平衡。

20 直链 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 烷基是例如 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 、 $\text{C}_1\text{--C}_8$ 、 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 或 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基, 其实例甲基、乙基、丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基和正二十烷基。例如 Y 是 $\text{C}_1\text{--C}_8$ 烷基, 尤其是 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 烷基, 优选 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷基, 例如甲基或正丁基, 尤其优选甲基。

25 支链 $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ 烷基是例如 $\text{C}_3\text{--C}_{12}$ 、 $\text{C}_3\text{--C}_8$ 、 $\text{C}_3\text{--C}_6$ 或 $\text{C}_3\text{--C}_4$ 烷基, 其实例包括支链丙基, 例如异丙基、支链丁基, 例如仲丁基、异丁基或叔丁基、支链戊基, 例如 2-甲基丁基、3-甲基丁基或 1-甲基丁基、支链己基, 例如 1-甲基戊基、2-甲基戊基或 4-甲基戊基、支链庚基, 例如 1-甲基己基、1-乙基戊基、4-乙基戊基、1-甲基己基或 5-甲基

己基、支链辛基，例如 2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基或 1-甲基庚基、支链壬基、支链癸基、支链十一烷基、支链十二烷基、支链十四烷基、支链十五烷基、支链十六烷基、支链十七烷基、支链十八烷基、支链十九烷基和支链二十烷基。例如 Y 是支链 C_3-C_8 烷基，尤其是支链 C_3-C_6 烷基，优选支链 C_3-C_4 烷基，例如异丙基、仲丁基、异丁基或叔丁基。

支链 C_4-C_{20} 烷基可具有上述适于相应碳原子数目的定义，X 是例如 C_4-C_{12} -或 C_4-C_8 -烷基，例如仲丁基、异丁基、叔丁基或叔戊基，尤其是异丁基或叔戊基。

10 C_1-C_{20} 烷基是直链或支链的，并且是例如 C_1-C_{12} -、 C_1-C_8 -、 C_1-C_6 -或 C_1-C_4 -烷基，其实例包括甲基、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、十八烷基、十九烷基和二十烷基。 C_1-C_{12} 烷基同样是直链或支链的，具有上述适于相应碳原子数目的定义。

15 C_3-C_8 环烷基是例如环丙基、环戊基、环己基或环辛基，尤其是环戊基或环己基，优选环己基。

卤素是氟、氯、溴或碘，尤其是氯或氟，优选氟。

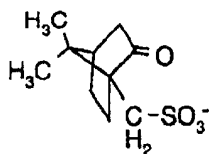
20 C_1-C_{20} -卤代烷基是单或多卤代的 C_1-C_{20} -烷基，烷基部分可以被许多相同的卤素原子或不同的卤素原子取代，当 C_1-C_{20} 烷基是单或多卤代时，在烷基部分存在例如 1-3，或 1 或 2 个卤素取代基。

C_1-C_{20} 烷基磺酸根是 RSO_3^- ，其中 R 是如上所述的直链，或支链 C_1-C_{20} 烷基，其实例包括甲基磺酸根、乙基磺酸根、丙基磺酸根、戊基磺酸根和己基磺酸根。

25 C_2-C_{20} 卤代烷基磺酸根是 RSO_3^- ，其中 R 是卤素取代的 C_2-C_{20} 烷基， C_2-C_{10} -、 C_2-C_8 -或 C_4-C_8 -烷基，其实例包括 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 和 $C_8F_{17}SO_3^-$ 。未取代的 C_6-C_{10} 芳基磺酸根是 RSO_3^- ，其中 R 是 C_6-C_{10} 芳基，例如苯基或萘基。烷基取代的芳基磺酸根是例如甲苯磺酸根、2,4,6-三甲基苯磺酸根、2,4,6-三(异丙基)苯磺酸根、4-叔丁基苯磺酸根和 4-十二烷基苯磺酸根。

30 卤代芳基磺酸根是例如 4-氯苯磺酸根、4-氟苯磺酸根、2,4,6-三氟苯磺酸根和五氟苯磺酸根。

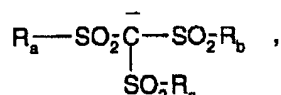
樟脑磺酸根是



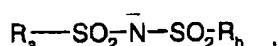
- C_1-C_{12} 烷氧基表示直链或支链基团, 是例如, C_1-C_8- , C_1-C_6- 或 C_1-C_4- 烷氧基, 其实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、2,4,4-三甲基戊氧基、2-乙基己氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基和十二烷氧基, 尤其是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基和叔丁氧基, 优选甲氧基。

单或多取代的苯基是一至五取代的, 例如一、二或三取代的, 尤其是一或二取代的。

C_1-C_{20} 全氟烷基磺酰基甲基化物是

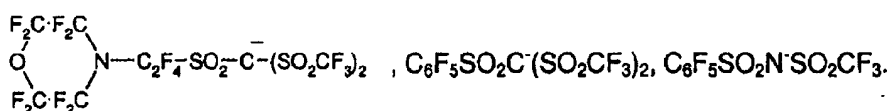
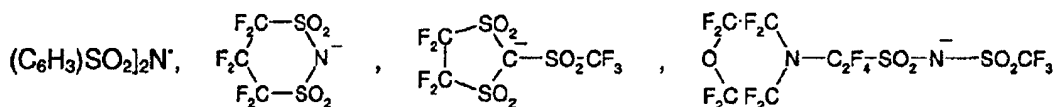
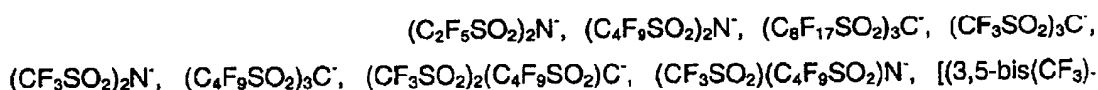


- 10 C_1-C_{20} -全氟烷基磺酰基酰胺是



- 其中 R_a 、 R_b 和 R_c 分别是未取代或被 $N(R_d)$ (R_e) 取代的 C_1-C_{20} 全氟烷基, 或 R_a 、 R_b 和 R_c 是被 CF_3 取代的苯基; 或 R_a 和 R_b 一起是 C_1-C_6 -全氟亚烷基, 它选择性地被 $-O-$ 中断; R_d 和 R_e 分别是 C_1-C_{12} 烷基或 R_d 和 R_e 一起是选择性地被 O 或 $N(C_1-C_{12}-\text{烷基})$ 中断的 C_1-C_6 全氟亚烷基。全氟烷基是完全被氟取代的烷基, 即氢原子被氟取代, 这同样适用于全氟亚烷基。

该阴离子的实例是



该阴离子是本领域技术人员已知的，阴离子及其制备在例如 US5554664 中描述。

在式 I 化合物的碘鎓盐的苯环上基团 X 和 Y 的位置是例如 4, 4'-位置、4, 2'-位置或 4, 3'-位置，尤其是 4, 4'-位置或 4, 2'-位置，优选 4, 4'-位置。

在式 I 化合物的碘鎓盐的苯环上基团 X、X₁ 和 Y 的位置是例如 2, 4, 4'-位置、2, 4, 2'-位置或 2, 4, 3'-位置，尤其是 2, 4, 4'-位置或 2, 4, 2'-位置，优选 2, 4, 4'-位置。

X 是支链 C₃-C₂₀ 烷基或 C₃-C₈ 环烷基，优选支链 C₃-C₈ 烷基、环己基或环戊基，尤其是支链 C₃-C₄ 烷基或环己基，例如异丙基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

X₁ 是 H、直链 C₁-C₂₀ 烷基、支链 C₃-C₂₀ 烷基或 C₃-C₈ 环烷基，优选 H、直链 C₁-C₁₀ 烷基、支链 C₃-C₈ 烷基，尤其是 H 或支链 C₃-C₄ 烷基，X₁ 尤其优选 H。

在本发明的化合物中取代基 X 和 X₁ 中的碳原子总数总是至少 4，即总数是 4 或大于 4，例如 4-40，4-20，4-10，4-8，5-40，6-20 等。

Y 是直链 C₁-C₂₀ 烷基、支链 C₃-C₁₀ 烷基或 C₃-C₈ 环烷基，优选直链 C₁-C₈-或直链 C₁-C₆-烷基、支链 C₃-C₈-或支链 C₃-C₆ 烷基、环己基或环戊基，例如异丙基或支链 C₁-C₄ 烷基。

A 是非亲核阴离子，选自基团 (BF₄)⁻、(SbF₆)⁻、(PF₆)⁻、(B(C₆F₅))₄⁻、C₁-C₂₀ 烷基磺酸根、C₂-C₂₀ 卤代烷基磺酸根、未取代 C₆-C₁₀ 芳基磺酸根、樟脑磺酸根、C₁-C₂₀ 全氟烷基磺酰基甲基化物、C₁-C₂₀ 全氟烷基磺酰基亚胺和被卤素、NO₂、C₁-C₁₂ 烷基、C₁-C₁₂ 卤代烷基、C₁-C₁₂ 烷氧基或 COOR₁ 取代的 C₆-C₁₀ 芳基磺酸根；例如选自 (SbF₆)⁻、(PF₆)⁻、(B(C₆F₅))₄⁻、C₂-C₂₀ 卤代烷基磺酸根、樟脑磺酸根、C₁-C₁₂ 烷基磺酸根、苯基磺酸根和对甲基苯基磺酸根；尤其选自 (SbF₆)⁻、(PF₆)⁻、(B(C₆F₅))₄⁻ 和 C₂-C₂₀ 卤代烷基磺酸根。

本发明的式 I 化合物的特性特征是碘原子上的两个苯环是不相同取代的，即它们是“不对称”的碘鎓盐。因此，在每种情况下 X 或 X₁ 和 Y 是不同的，还应注意当 X₁ 是 H 时，一个苯环总是至少被一个支链烷基或环烷基取代，支链烷基 X 至少是一个 C₄ 烷基。当 X₁ 不是 H 时，支链烷基 X 还可以是 C₃ 烷基，因此，基团 X + X₁ 的碳原子总和总是至

少 4. 本发明的化合物的另一特征是碘原子上的两个苯环必须带有取代基, 因此避免断裂形成苯。

本发明的化合物提供在非常宽范围的应用中需要的反应性(如下文和实施例中所述)和在制剂中的良好溶解性之间的最佳平衡, 并且它们避免释放苯, 同样, 由于取代的结果, 预期具有相对低的毒理学效果。

制备芳基碘鎓盐化合物的一般方法是本技术人员已知的, 在文献中描述, 本发明的式 I 光敏引发剂化合物可类似地由这些方法得到。例如式 I 化合物可根据 US4399071 和 4329300 和 DE2754853 专利说明书中描述的方法制备。例如可以通过由相应的碘鎓化合物的简单盐(例如硫酸氢盐)交换阴离子制备六氟磷酸盐, 这些方法例如由 Beringer 等在 J. Am. Chem. Soc. 81, 342(1959)中公开。制备上述简单盐的不同方法还可以在参考文献中找到。例如两个芳烃化合物与碘酰硫酸盐在硫酸中反应、两种芳烃化合物与碘酸盐在乙酸、乙酐、硫酸中反应、两种芳烃化合物与碘酰化产物在酸存在下反应或亚碘酰化合物、亚碘酰二乙酸盐或碘酰化合物与不同芳烃化合物在酸存在下缩合。在某些情况下, 还可以就地氧化芳基碘, 随后与其它芳烃化合物缩合。缩合的变型在例如稀硫酸中进行(EP119068)。

优选在式 I 化合物中 X 是支链 C_4-C_{12} 烷基或环己基的辐射致敏组合物。

其它感兴趣的组合物是在式 I 化合物中 Y 是直链 C_1-C_6 烷基或环己基。

尤其强调的是本发明的组合物, 其中在式 I 化合物中 A^- 是非亲核阴离子, 选自基团 $(PF_6)^-$ 、 $(B(C_6F_5))_4^-$ 、 C_1-C_{12} 烷基磺酸根、 C_2-C_{20} 卤代烷基磺酸根、未取代苯磺酸根、樟脑磺酸根、 C_1-C_{20} 全氟烷基磺酰基甲基化物、 C_1-C_{20} 全氟烷基磺酰基亚胺和被卤素、 NO_2 、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 卤代烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基或 $COOR_1$ 取代的苯磺酸根; 尤其 A^- 是非亲核阴离子, 选自 $(PF_6)^-$ 、 $(B(C_6F_5))_4^-$ 、 C_1-C_{12} 烷基磺酸根、 C_2-C_{12} 卤代烷基磺酸根、未取代苯磺酸根、樟脑磺酸根和被卤素、 NO_2 、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 卤代烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基或 $COOR_1$ 取代的苯磺酸根。

尤其优选是辐射致敏组合物, 其中在式 I 化合物中

X 是支链 C_4-C_6 烷基或环己基;

X_1 是 H 或支链 C_4-C_6 烷基;

Y 是直链 C_1-C_4 烷基、支链 C_3-C_4 烷基或环己基;

A^- 是非亲核阴离子, 选自 $(PF_6)^-$ 、樟脑磺酸根和 C_1-C_4 烷氧取代的苯磺酸根。

5 同样感兴趣的是组合物, 其中在式 I 化合物中

X 是支链 C_4-C_6 烷基或环己基;

Y 是直链 C_1-C_4 烷基、支链 C_3-C_4 烷基或环己基;

A^- 是非亲核阴离子, 选自基团 $(PF_6)^-$ 、 $(B(C_6F_5))_4^-$ 、 C_1-C_{20} 烷基磺酸根、 C_1-C_{20} 卤代烷基磺酸根、未取代 C_6-C_{10} 芳基磺酸根、樟脑磺酸根
10 和被卤素、 NO_2 、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 卤代烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基或 $COOR_1$ 取代的 C_6-C_{10} 芳基磺酸根; 和

R_1 是 C_1-C_{12} 烷基、苯基、苄基或被 C_1-C_4 烷基单或多取代的苯基。

适用于本发明组合物中组分 (b) 的式 I 化合物的实例是 4-异丁基
苯基-4'-甲基苯基碘鎓六氟磷酸盐、4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓
15 五氟乙基磺酸盐、4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓tresylate、4-异丁
基苯基-4'-甲基苯基碘鎓九氟丁磺酸盐(nonaflate)、4-异丁基苯基-
4'-甲基苯基碘鎓甲苯磺酸盐、4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓4-甲氧
基苯基磺酸盐、4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓4-氯苯基磺酸盐、4-
异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓4-氟苯基磺酸盐、4-异丁基苯基-4'-甲
20 基苯基碘鎓2, 4, 6-三甲基苯基磺酸盐、4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘
鎓2, 4, 6-(三异丙基)-苯基磺酸盐、4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓4-
十二烷基苯磺酸盐、4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓樟脑-10-磺酸
盐、4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓四(五氟苯基)-硼酸盐、4-(2-甲
基丁-2-基)-苯基-4'-甲基苯基碘鎓六氟磷酸盐、4-(2-甲基丁-2-基)-
25 苯基-4'-甲基苯基碘鎓五氟乙基磺酸盐、4-(2-甲基丁-2-基)-苯基-
4'-甲基苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、4-(2-甲基丁-2-基)-苯基-4'-
甲基苯基碘鎓六氟磷酸盐、4-(2-甲基丁-2-基)-苯基-4'-甲基苯基碘
鎓五氟乙基磺酸盐、4-(2-甲基丁-2-基)-苯基-4'-甲基苯基碘鎓九氟
丁基磺酸盐、4-(2-甲基丁-2-基)-苯基-4'-甲基苯基碘鎓4-三氟甲基
30 苯基磺酸盐、4-(2-甲基丁-2-基)-苯基-4'-甲基苯基碘鎓甲苯磺酸
盐、4-(2-甲基丁-2-基)-苯基-4'-甲基苯基碘鎓樟脑-10-磺酸盐、4-
环己基-4'-甲基苯基碘鎓六氟磷酸盐、4-环己基-4'-甲基苯基碘鎓五氟

乙基磺酸盐、4-环己基-4'-甲基苯基碘鎓樟脑-10-磺酸盐、4-环己基-4'-甲基苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、4-环己基-4'-甲基苯基碘鎓甲苯磺酸盐、4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓六氟磷酸盐、4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓五氟乙基磺酸盐、4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓樟脑-10-磺酸盐、4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓4-氯苯基磺酸盐、4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓4-氟苯基磺酸盐、4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓4-甲氧基苯基磺酸盐、4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓六氟磷酸盐、4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓九氟丁基磺酸盐、4-环己基-4'-甲基苯基碘鎓六氟锑酸盐、4-(2-甲基丁-2-基)-苯基-4'-甲基苯基碘鎓九氟丁基磺酸盐、4-异丁基苯基-2'-甲基苯基碘鎓六氟磷酸盐、4-异丁基苯基-4'-乙基苯基碘鎓六氟磷酸盐、4-(支链癸基)-4-甲基苯基碘鎓六氟磷酸盐。

如上所述的式 I 化合物是新的，因此本发明涉及该化合物，优选的含义同样是如上所述的。

本发明的组合物含有作为组分(a1)的例如树脂和通过含烷基或芳基阳离子或质子阳离子聚合的化合物。其实例包括环醚，尤其是环氧化物和氧杂环丁烷，以及乙烯基醚和含羟基化合物，内酯化合物和环硫醚以及乙烯基硫醚也可以使用。其它实例包括氨基塑料或酚醛树脂，尤其是蜜胺、脲、环氧、酚、丙烯酸、聚酯和醇酸树脂，但尤其是丙烯酸、聚酯或醇酸树脂与蜜胺树脂的混合物。它们还包括改性表面涂层树脂，例如丙烯酸改性的聚酯和醇酸树脂。在术语丙烯酸、聚酯和醇酸树脂中所包括的树脂的单个类型的实例在例如 Wagner, Sarx Lackkunstharze(Munich, 1971), 86-123 和 229-238 页，或在 Ullmann Encyclopädie der techn. Chemie, 4th edition, 15 卷(1978), 613-628 页或 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, 18 卷, 360ff., A19 卷, 371ff. 表面涂层优选的氨基树脂，其实例包括醚化或非醚化蜜胺、脲、脲和双缩脲树脂，其中尤其重要的是用于含有醚化氨基树脂的表面涂层，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/丁基化甘脲的表面涂层的固化的酸催化剂。

例如可以使用通常的环氧化物，例如芳香、脂族或环脂族环氧树

- 脂。它们是在分子中含有至少一个，优选至少两个环氧基团的化合物，其实例是脂族或环脂族二醇或多元醇的缩水甘油醚和代号 98\“Symbol”\s11 β -甲基缩水甘油醚，上述二醇或多元醇是例如乙二醇、丙-1,2-二醇、丙-1,3-二醇、丁-1,4-二醇、二甘醇、聚乙二醇、
- 5 聚丙二醇、甘油、三甲醇基丙烷或 1,4-二甲醇基环己烷或 2,2-二(4-羟基环己基)丙烷和 N,N-二(2-羟基乙基)苯胺；二和多苯酚，例如间苯二酚、4,4'-二羟基苯基-2,2-丙烷、酚醛清漆或 1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷的缩水甘油醚。其实例包括苯基缩水甘油醚、对叔丁基缩水甘油醚、o-icresyl 缩水甘油醚、聚四氢呋喃缩水甘油醚、正丁
- 10 基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、C_{12/15}烷基缩水甘油醚和环己烷二甲醇二缩水甘油醚。其它实例包括 N-缩水甘油基化合物，例如亚乙基脲、1,3-亚丙基脲或 5-二甲基乙内酰脲的缩水甘油基化合物或 4,4'-亚甲基-5,5'-四甲基二乙内酰脲或化合物，例如三缩水甘油基异氰尿酸酯。
- 15 用于本发明制剂的缩水甘油醚组分(a1)的其它实例是例如通过多羟基苯酚与过量氯醇，例如表氯醇反应得到的多羟基苯酚缩水甘油醚(例如 2,2-二(2,3-环丙氧基苯酚)丙烷)。可用于本发明的缩水甘油醚环氧化物的其它实例在例如 US3018262 和“环氧树脂手册”Lee 和 Neville, McGraw-hill Book Co., New York(1967)中描述。
- 20 还存在许多商业上可获得的适用作组分(a1)的缩水甘油醚环氧化物，例如甲基丙烯酸缩水甘油酯、双酚 A 的二缩水甘油醚，例如以如下商品名得到：EPON 828、EPON 825、EPON 1004 和 EOPN1010(Shell)；DER-331、DER-332 和 DER-334(Dow Chemical)；酚醛清漆的 1,4-丁二醇二缩水甘油醚，例如 DEN-431、DEN-438(Dow
- 25 Chemical)；和间苯二酚二缩水甘油醚、烷基缩水甘油醚，例如 C₈-C₁₀ 缩水甘油醚，例如 HELOXY Modifier 7、C₁₂-C₁₄ 缩水甘油醚，例如 HELOXY Modifier 8、丁基缩水甘油醚，例如 HELOXY Modifier 61、甲酚基缩水甘油醚，例如 HELOXY Modifier 62、对叔丁基苯基缩水甘油醚，例如 HELOXY Modifier 65、多官能团缩水甘油醚，例如 1,4-丁二醇
- 30 二缩水甘油醚，例如 HELOXY Modifier 67、新戊二醇二缩水甘油醚，例如 HELOXY Modifier 68、环己烷二甲醇的二缩水甘油醚，例如 HELOXY Modifier 107、三甲醇乙烷三缩水甘油醚，例如 HELOXY

Modifier 44、三甲醇丙烷三缩水甘油醚, 例如 HELOXY Modifier 48、脂族多元醇的多缩水甘油醚, 例如 HELOXY Modifier 84(所有 HELOXY 缩水甘油醚由 Shell 获得)。

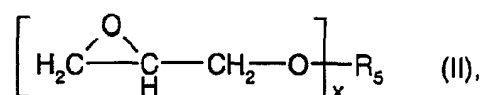
- 同样合适的是含丙烯酸酯共聚物的缩水甘油醚, 如苯乙烯-甲基
5 丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油酯。其实例包括 1:1 苯乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯、1:1 甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸缩水甘油酯、62.5:24:13.5 甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯。

- 缩水甘油醚化合物的聚合物例如还可含有其它官能团, 只要它们
10 不影响阳离子固化即可。

其它适合用作组分 (a1) 的商业上可由 Ciba Specialty Chemicals 得到的缩水甘油醚化合物聚官能团液体和固体酚醛清漆缩水甘油醚树脂, 例如 PY 307、EPN 1179、EPN 1180、EPN 1182 和 ECN 9699。

- 15 应理解不同缩水甘油醚化合物的混合物也可用作组分 (a1)。

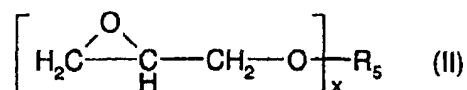
缩水甘油醚 (a1) 是例如式 I 化合物



其中 x 是 1-6 的数值; 和

- 20 R_5 是 1-6 价烷基或芳基基团。

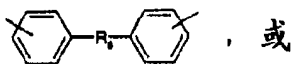
优选是例如式 II 的缩水甘油醚化合物:



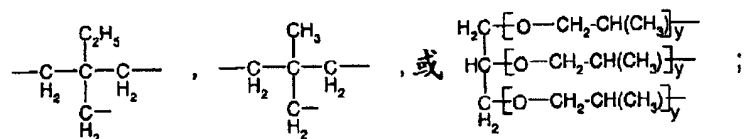
其中 x 是 1、2 或 3; 和

- 25 当 x=1 是, R_5 是未取代或 C_1 - C_{12} 烷基取代的苯基、萘基、蒽基、联苯基、 C_1 - C_{20} 烷基或被一个或多个氧原子中断的 C_2 - C_{20} 烷基, 或
当 x=2, 时, R_5 是 1, 3-亚苯基、1, 4-亚苯基、 C_6 - C_{10} 亚环烷基、未

取代或卤代取代的 C_1-C_{40} 亚烷基、被一个或多个氧原子中断的 C_2-C_{40} 亚烷基，或基团

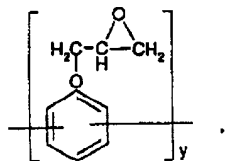


5 当 $x=3$ 时, R_5 是基团

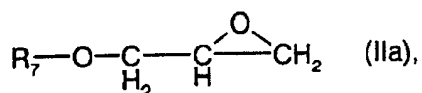


y 是 1-10 的数值; 和
 R_6 是 C_1-C_{20} 亚烷基、氧或

10

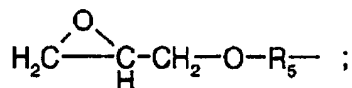


缩水甘油醚(a1)是例如式 IIa 化合物:



15 其中

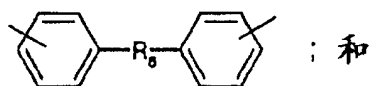
R_7 是未取代或 C_1-C_{12} 烷基取代的苯基、萘基、蒽基、联苯基、 C_1-C_{20} 烷基、被一个或多个氧原子中断的 C_2-C_{20} 烷基; 或下式的基团



20

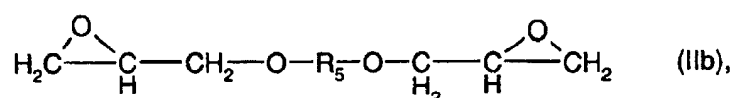
R_5 是亚苯基、 C_1-C_{20} 亚烷基、被一个或多个氧原子中断的 C_2-C_{20}

亚烷基或基团



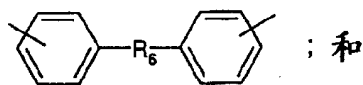
R_6 是 C_1-C_{20} 亚烷基或氧。

5 优选是式 IIb 的缩水甘油醚化合物：



其中 R_5 是亚苯基、 C_1-C_{20} 亚烷基、被一个或多个氧原子中断的 C_2-C_{20} 亚烷基或基团

10



R_6 是 C_1-C_{20} 亚烷基或氧。

组分 (a1) 的其它实例是通过每分子含有至少两个自由醇和/或酚羟基的化合物与合适的表氯醇在碱性条件下反应或在酸催化剂存在下反应并随后碱性处理得到的聚缩水甘油醚和聚(β -甲基缩水甘油基)醚，不同多元醇的混合物也可使用。

该醚可由无环醇，如乙二醇、二甘醇和高级聚氧乙烯二醇、丙-1,2-二醇和聚氧丙烯二醇、丙-1,3-二醇、丁-1,4-二醇、聚(氧四亚甲基)二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、己-2,4,6-三醇、甘油、
 20 1,1,1-三甲基丙烷、季戊四醇和山梨糖醇，由环脂族醇，如 1,3-环己二醇、对环己二醇、二(4-羟基环己基)甲烷、2,2-二(4-羟基环己基)丙烷和 1,1-二(羟基甲基)环己-3-烯，和由含有芳香核的醇，如 N,N-二(2-羟基乙基)苯胺和 p,p'-二(2-羟基乙基氨基)二苯基甲烷用聚(表氯醇)制备。它们还可由单核酚，如间苯二酚和氢醌，和多核酚，
 25 如二(4-羟基苯基)甲烷、4,4'-二羟基联苯、二(4-羟基苯基)砒、

1, 1, 2, 2-四(4-羟基苯基)乙烷、2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)和 2, 2-二(3, 5-二溴-4-羟基苯基)丙烷制备。

其它适用于制备聚缩水甘油醚和聚 β -甲基缩水甘油基醚的羟基化合物是通过缩合醛, 如甲醛、乙醛、三氯乙醛和糠醛与酚, 如苯酚、邻-甲酚、间-甲酚、对-甲酚、3, 5-二甲基苯酚、4-氯苯酚和 4-叔丁基苯酚得到的酚醛清漆。

聚(N-缩水甘油基)化合物可通过例如表氯醇与含有至少两个氨基原子的胺, 例如苯胺、正丁基胺、二(4-氨基苯基)甲烷、二(4-氨基苯基)丙烷、二(4-甲基氨基苯基)甲烷和二(4-氨基苯基)醚、砷和亚砷的反应产物的脱氯化氢作用得到。其它合适的聚 N-缩水甘油基化合物包括三缩水甘油异氰脲酸酯和环亚烷基脲, 例如亚乙基脲和 1, 3-亚丙基脲和海因, 例如 5, 5-二甲基海因的 N, N'-二缩水甘油衍生物。

聚 S-缩水甘油基化合物也是合适的, 其实例包括二硫醇, 例如乙烷-1, 2-二硫醇和二(4-巯基甲基苯基)醚的二-S-缩水甘油基衍生物。

还考虑用作组分(a1)的是环氧树脂, 其中缩水甘油基或 β -甲基缩水甘油基键合到不同类型的杂原子, 例如 4-氨基苯酚的 N, N, O-三缩水甘油基衍生物、水杨酸或对羟基苯甲酸的缩水甘油醚/缩水甘油酯、N-缩水甘油基-N'-(2-缩水甘油氧基丙基)-5, 5-二甲基-海因和 2-缩水甘油氧基-1, 3-二(5, 5-二甲基-1-缩水甘油海因-3-基)丙烷。

优选联苯酚的二缩水甘油醚, 其实例包括双酚 A 的二缩水甘油醚, 例如由 Ciba Specialty Chemicals 得到的 ARALDIT GY 250, 双酚 F 的二缩水甘油醚和双酚 S 的二缩水甘油醚, 尤其优选双酚 A 的二缩水甘油醚。

技术重要的其它缩水甘油化合物是羧酸, 尤其二和多羧酸的缩水甘油酯, 实例是琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四和六氢邻苯二甲酸, 间苯二甲酸或 1, 2, 4-苯三酸或二聚脂肪酸的缩水甘油酯。

非缩水甘油化合物的聚环氧化合物的实例是乙烯基环己烯和二环戊二烯的环氧化合物、3-(3', 4'-环氧环己基)-8, 9-环氧-2, 4-二氧杂螺-[5.5]-十一烷、3, 4-环氧环己烷羧酸的 3', 4'-环氧环己基甲

酯、(3,4-环氧环己基-甲基 3,4-环氧环己烷羧酸酯)、丁二烯二环氧化合物或异戊二烯二环氧化合物、环氧化亚油酸衍生物或环氧化聚丁二烯。

其它合适的环氧化合物是例如柠檬烯一氧化物、环氧化大豆油、
5 双酚 A 和双酚 F 环氧树脂, 例如 Araldit[®] GY 250(A)、Araldit[®] GY 282(F)、Araldit[®] GY 285(F) (Ciba Specialty Chemicals) 和含有环氧基团的光固化硅氧烷。

其它合适的阳离子可聚合或可交联组分 (a1) 还可以在 US3117099、4299938 和 4339567 中找到。

10 在脂族环氧化合物中尤其适合的是含有由 10、12、14 或 16 个碳原子组成的非支链的单官能团符号 α -烯烃环氧化合物。

由于至今有许多不同的环氧化合物是商业上可得到的, 粘合剂的性质是非常广泛的, 一种可能的变型, 例如根据所需的组合物用途, 是使用不同环氧化合物的混合物和加入增韧剂和活性稀释剂。

15 环氧树脂可用有助于应用的溶剂稀释, 例如当应用通过喷雾进行时, 环氧化合物优选以无溶剂状态使用, 在室温下粘稠至固体的树脂可加热应用。

还适合用作组分 (a1) 的是所有常规乙烯基醚, 如芳香、脂族或环脂族乙烯基醚和含硅乙烯基醚。它们是在分子中含有至少一个, 优选
20 至少两个乙烯基醚基团的化合物, 适用于本发明组合物的乙烯基醚实例包括三甘醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、亚丙基碳酸酯的丙烯醚、十二烷基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、叔戊基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、乙二醇单乙烯基醚、丁二醇单乙烯基醚、己二醇单乙烯基醚、1,4-环
25 己烷二甲醇单乙烯基醚、二甘醇单乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、乙二醇丁基乙烯基醚、丁烷-1,4-二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、三甘醇甲基乙烯基醚、四甘醇二乙烯基醚、pluriol-E-200 二乙烯基醚、聚四氢呋喃二乙烯基醚-290、三甲醇丙烷三乙烯基醚、二丙二醇二乙烯基醚、十八烷基
30 乙烯基醚、(4-环己基-亚甲基氧基乙烯)-戊二酸甲酯和(4-丁氧基乙烯)-间苯二甲酸酯。

含羟基化合物的实例包括聚酯聚醇类, 例如聚己内酯或聚酯己酸

多元醇、多元醇和聚醚多元醇、蓖麻油、羟基官能团乙烯基和丙烯酸树脂，例如纤维素乙酸酯丁酸酯和苯氧基树脂。

其它阳离子可固化制剂可以例如在 EP119425 中找到。

5 作为组分 (a1)，优选环脂族环氧化合物或基于双酚 A 的环氧化合物。

因此，本发明还涉及辐射致敏组合物，其中组分 (a1) 是至少一个选自环脂族环氧化合物、缩水甘油醚、氧杂环丁烷化合物、乙烯基醚、酸可交联的蜜胺树脂、酸可交联的羟基亚甲基化合物和酸可交联的烷氧基亚甲基化合物。

10 如果需要，本发明的化合物还可以含有游离基可聚合的组分，例如乙烯不饱和单体、齐聚物或聚合物，合适的物质含有至少一个乙烯不饱和双键，可进行加成聚合。

含有乙烯双键的合适单体的实例包括烷基和羟基烷基丙烯酸酯和异丁烯酸酯，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基、2-乙基己基和 2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、硬脂基丙烯酸酯和异龙脑基丙烯酸酯。其它合适的实例包括丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、乙烯基酯，例如乙烯基乙酸酯、乙烯基醚，例如异丁基乙烯基醚、苯乙烯、烷基和卤素取代的苯乙烯、N-乙烯基醚吡咯烷酮、氯乙烯和偏二氯乙烯。

20 含有至少两个双键的合适单体实例包括甘油二丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊基二醇二丙烯酸酯、六亚甲基二醇二丙烯酸酯、双酚 A 二丙烯酸酯、4,4'-二(2-丙烯酰氧基乙氧基)二苯基丙烷、季戊四醇三丙烯酸酯或四丙烯酸酯。季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三甲醇丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4-环己烷二醇二丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、二[1-(2-丙烯酰氧基)]-p-乙氧基苯基二甲基甲烷、二[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-p-丙氧基苯基二甲基甲烷和三羟基乙基异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯、分子量为 200-
25 500 的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸的聚乙二醇酯、二烯丙基邻苯二甲酸酯、二乙烯基琥珀酸酯、二乙烯基己二酸酯和二乙烯基邻苯二甲酸酯、乙烯基丙烯酸酯、二乙烯基苯、三烯丙基磷酸酯、三烯丙基异氰

脲酸酯和三(2-丙烯酰基乙基)异氰脲酸酯。

- 高分子量(齐聚)聚不饱和化合物的实例包括丙烯酸酯环氧树脂、丙烯酸酯或含有乙烯基醚或环氧基团的聚酯、聚氨酯和聚醚。不饱和齐聚物的其它实例是不饱和聚酯树脂,它通过由马来酸、邻苯二甲酸和一种或多种二醇制备,具有约 500-3000 的分子量。乙烯基醚单体和齐聚物和含有聚酯、聚氨酯、聚醚、聚乙烯基醚和环氧主链的马来酸终止的齐聚物也可以使用。同样,如 W090/01512 中所述的乙烯基醚和用马来酸官能团化的单体的共聚物也是非常适用的。然而同样合适的是用乙烯基醚和马来酸官能团化的单体的共聚物,该不饱和齐聚物还称为预聚物。

- 官能团化的丙烯酸酯也是合适的,通常用于形成官能团化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物的基础聚合物(骨架)的合适单体的实例是丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、甲基甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、乙基甲基丙烯酸酯、正丁基丙烯酸酯、正丁基甲基丙烯酸酯、异丁基丙烯酸酯、异丁基甲基丙烯酸酯、2-乙基己基丙烯酸酯、2-乙基己基甲基丙烯酸酯等。此外,合适数量的官能团单体是在聚合过程中共聚以官能团聚合物。酸官能团化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物用酸官能团单体,例如丙烯酸和甲基丙烯酸得到。羟基官能团丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物由羟基官能团单体,例如 2-羟基乙基甲基丙烯酸酯、2-羟基丙基甲基丙烯酸酯和 3,4-二羟基丁基甲基丙烯酸酯获得。环氧官能团化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物用环氧官能团单体,例如缩水甘油基甲基丙烯酸酯、2,3-环氧丁基甲基丙烯酸酯、3,4-环氧丁基甲基丙烯酸酯、2,3-环氧环己基甲基丙烯酸酯、10,11-环氧癸基甲基丙烯酸酯等得到,还可以由异氰酸酯官能团化单体,例如间-异丙烯基- α, α -二甲基苄基异氰酸酯得到异氰酸酯官能团聚合物。

- 尤其合适的是例如乙烯不饱和单或多官能团羧酸和多元醇或聚环氧化合物的酯和在链或侧基中带有乙烯不饱和基团的聚合物,例如不饱和聚酯、聚酰胺和聚氨酯和它们的共聚物、醇酸树脂、聚丁二烯和丁二烯共聚物、聚异戊二烯和异戊二烯共聚物、在侧链中含有(甲基)丙烯酸基团的聚合物和共聚物和一种或多种该聚合物的混合物。

合适单或多官能团不饱和羧酸的实例是丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、衣康酸、肉桂酸、马来酸和富马酸和不饱和脂肪酸,例如亚油

酸或油酸, 优选丙烯酸和甲基丙烯酸。

然而, 不饱和二或多羧酸与不饱和羧酸的混合物也可以使用, 合适不饱和二或多羧酸的实例包括例如四氯邻苯二甲酸、四溴邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、己二酸、四氢邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1, 2, 4-苯三酸、庚二羧酸、癸二酸、十二烷二羧酸、六氢邻苯二甲酸等。

合适的多元醇是芳香和尤其是脂族和环脂族多元醇, 芳香多元醇的实例是氢醌、4, 4'-二羟基联苯、2, 2-二(4-羟基苯基)丙烷和线性酚醛清漆和酚醛树脂。聚环氧化合物的实例是基于上述多元醇的物质, 尤其是芳香多元醇和表氯醇。同样合适地用作多元醇的是在聚合物链或侧基中含有羟基的聚合物和共聚物, 例如聚乙烯醇和其共聚物或聚甲基丙烯酸羟基烷基酯或其共聚物。其它合适的多元醇是含有羟基端基的齐聚酯。

脂族和环脂族多元醇的实例是含有 2-12 个碳原子的亚烷基二醇, 如乙二醇、1, 2-或 1, 3-丙二醇、1, 2-、1, 3-或 1, 4-丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、十二烷二醇、二甘醇、三甘醇、分子量优选 200-1500 的聚乙二醇、1, 3-环戊二醇、1, 2-、1, 3-或 1, 4-环己烷二醇、1, 4-二羟基甲基环己烷、甘油、三(β -羟基乙基)胺、三甲醇乙烷、三甲醇丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨糖醇。

多元醇可被一个或被不同不饱和羧酸部分或完全酯化, 对于在部分酯中的自由羟基可以被改性, 例如醚化或被其它羧酸酯化。

酯的实例是:

三甲醇丙烷三丙烯酸酯、三甲醇乙烷三丙烯酸酯、三甲醇丙烷三甲基丙烯酸酯、三甲醇乙烷三甲基丙烯酸酯、1, 4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三季戊四醇八甲基丙烯酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、二季戊四醇三衣康酸酯、二季戊四醇五衣康酸酯、二季戊四醇六衣康酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1, 3-丁二醇

二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、季戊四醇改性的三丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、齐聚酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、甘油二和三丙烯酸酯、
5 1,4-环己烷二丙烯酸酯、分子量 200-1500 的聚乙二醇的二丙烯酸酯和甲基丙烯酸互和它们的混合物。

合适的饱和、自由基团可聚合的化合物是相同或不同饱和羧酸的酰胺和含有 2-6, 尤其是 2-4 氨基的芳香、环脂族和脂族聚胺。该聚胺的实例是乙二胺、1,2-或 1,3-丙二胺、1,2-、1,3-或 1,4-丁二
10 胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、辛二胺、十二烷二胺、1,4-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、苯二胺、联苯二胺、二- β -氨基乙基醚、二亚乙三胺、三亚乙四胺和二(β -氨基乙氧基)-或二(β -氨基丙氧基)乙烷。其它合适的聚胺是在侧链带有附加氨基聚合物和共聚物和带有氨基端基的齐聚酰胺。该饱和酰胺的实例是:亚甲基二丙烯酰胺、1,6-
15 六亚甲基二丙烯酰胺、二(甲基丙烯酰氨基丙氧基)乙烷、 β -甲基丙烯酰氨基甲基丙烯酸酯和 N-[(β -羟基乙氧基)乙基]-丙烯酰胺。

合适的饱和聚酯和聚酰胺由例如马来酸和二醇或二胺得到。马来酸可被其它二羧酸部分置换,它们可与乙烯饱和共聚单体,例如苯乙烯一起使用。聚酯和取酰胺还可由二羧酸和乙烯饱和二醇或二
20 胺,尤其由较长链,例如 6-20 个碳原子的物质得到。聚氨酯的实例是由饱和或不饱和二异氰酸酯和饱和或不饱和二醇组成的物质。

聚丁二烯和聚异戊二烯和它们的共聚物是已知的。合适的共聚单体包括例如,烯烃,例如乙烯、丙烯、丁烯、己烯、(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯和氯乙烯。在侧链中带有(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物也是已知的,它们是例如酚醛清漆基环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应产物;乙烯基醇或用(甲基)丙烯酸酯酯化的其羟基烷基衍生物的均
25 聚物或共聚物;或已被羟基烷基(甲基)丙烯酸酯酯化的(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物。

还可以使用相等地自由基和阳离子交联的化合物,该化合物同时
30 含有例如乙烯基和环脂族环氧基团,其实例在 JP-A-2-289611 和 US6048953 中描述。

两种或多种该自由基可聚合的物质的混合物也可以使用。

粘合剂也可加入本发明的组合物中，这在当光可聚合化合物是液体或粘稠物质时是尤其有利的。粘合剂的数量可以是例如基于总固体按重量计 5-95%，优选按重量计 10-90%，尤其是按重量计 40-90%。粘合剂将根据应用的领域和其所需要的性质，例如在含水和有机溶剂体系中的显影能力、对基片的附着力和对氧气的敏感性选择。

合适的粘合剂是例如分子量约为 2000-2000000，优选 5000-1000000 的聚合物。其实例是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的均-和共聚物，例如甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸的共聚物、聚甲基丙烯酸烷基酯、聚丙烯酸烷基酯、酚醛树脂、纤维素衍生物，例如纤维素酯和醚，例如纤维素乙酸酯、纤维素丁酸酯、甲基纤维素、乙基纤维素、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、聚烯烃、环化橡胶、聚醚，例如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、氯化聚烯烃、聚氯乙烯、氯乙烯/偏二氯乙烯的共聚物、偏二氯乙烯与丙烯腈的共聚物、甲基丙烯酸甲酯和乙酸乙烯基酯的共聚物、聚乙酸乙烯酯、共聚乙烯/乙酸乙烯酯、聚合物，例如聚己内酯和聚己二酰己二胺、聚酯，例如聚邻苯二甲酸乙二醇酯、和聚丁二酸己二醇酯；和聚酰胺。

上述 (C1) 所述的树脂也可用作自由基固化的组分，尤其感兴趣的是例如含有活性官能团的不饱和丙烯酸酯。活性官能团可选自例如羟基、硫醇、异氰酸酯、环氧、酐、羧基、氨基或封端氨基。含有 OH 基团的不饱和丙烯酸酯的实例是羟基乙基和羟基丁基丙烯酸酯，以及缩水甘油基丙烯酸酯。

不饱和化合物还可用于与非光聚合成膜组分混合，它们可以是例如可物理干燥的聚合物或其在有机溶剂中的溶液，例如硝基纤维素或纤维素乙酸丁酸酯。此外，它们可以是化学或热固体树脂，例如降异氰酸酯、聚环氧乙烷或蜜胺树脂。干性油，例如亚麻子油、亚麻子油改性的醇酸树脂、桐油和豆油也可以存在，对用于所谓的混合体系热固化树脂的同时使用是重要的，所述混合体系在第一步中光聚合，在第二步中通过热后处理交联。

因此，本发明的辐射固化组合物还可含有：

(A1) 含有一个或多个自由基聚合双键的化合物，它还含有至少一个其它官能团，它在加成和/或缩合反应中是活泼的（实例如上给

出),

(A2)含有一个或多个自由基聚合双键的化合物,它还含有至少一个其它官能团,它在加成和/或缩合反应中是活泼的,该附加官能团补充组分(A1)的附加官能团或与其反应。

- 5 (A3)至少一种含有至少一个官能团的单体、齐聚和/或聚合化合物,所述官能团在与组分(A1)或(A2)中除自由基聚合双键之外存在的官能团的加成和/或缩合反应中是活泼的。

在每种情况下组分(A2)带有补充组分(A1)或与其反应的基团,在组分中还可存在不同类型的官能团。组分(A3)提供含有其它官能团的
10 组分,它在加成和/或缩合反应中是活泼的,能够与组分(A1)或(A2)中除自由基聚合双键之外存在的官能团反应。组分(A3)不含有自由基聚合双键。该(A1)、(A2)、(A3)组合的实例中 W099755785 中找到,合适的官能团的实例是羟基、异氰酸酯、环氧、酐、羧基和封端氨基,实例如上所述。

- 15 热固化组分(C)的成分是例如热固化清漆或在现有技术中常用的涂料体系组分。因此组分(C)可由许多成分组成。

组分(C)的实例包括由 α , β -不饱和酸和其衍生物得到的齐聚物和/或聚合物,例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、用丙烯酸丁酯进行耐冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈。组分(C)
20 的其它实例是氨基甲酸酯、一方面由含有自由羟基的聚醚、聚酯和聚丙烯酸酯得到的,另一方面由脂族或芳香聚异氰酸酯得到的聚氨酯和它们的加合物。此外,组分(C)还包括例如由取代的丙烯酸酯,例如环氧丙烯酸酯得到的交联丙烯酸树脂、聚氨酯丙烯酸酯和聚酯丙烯酸酯。醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂和它们与蜜胺树脂、脲树脂、
25 异氰酸酯、异氰脲酸酯、聚异氰酸酯、聚异氰脲酸酯和环氧树脂交联改性的物质也可以是组分(C)的成分。

组分(C)通常是例如基于热塑性树脂或热固性树脂,尤其是热固性树脂的成膜粘合剂,其实例是醇酸、丙烯酸、聚酯、酚醛、蜜胺、环氧和聚氨酯树脂和它们的混合物。其实例可在例如 Ullmann's
30 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., 18A 卷, 368-426 页, VCH, Weinheim 1991 中找到。

组分(C)还可以是冷固化或热固化粘合剂,在该情况下加入固化

催化剂是有利的，加速粘合剂完全固化的合适催化剂可以是例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., 18A 卷, 469 页, VCH, Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991 中找到。

适合用作组分 (C) 的粘合剂的具体实例是：

- 5 1. 基于冷或热交联醇酸、丙烯酸酯、聚酯、环氧或蜜胺树脂或该树脂的混合物的表面涂料，选择性地加入固化催化剂；
2. 基于含羟基丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂和脂族或芳香异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯的双组分聚氨酯表面涂料；
3. 基于封端异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯的单组分聚氨酯表面涂料，它在加热过程中解封，根据需要，它还可加入蜜胺树脂；
- 10 4. 基于脂族或芳香氨基甲酸酯或聚氨酯和含羟基丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂的单组分聚氨酯表面涂料；
5. 基于在氨基甲酸酯结构带有自由胺基团的脂族或芳香氨基甲酸酯丙烯酸酯或聚氨酯丙烯酸酯和蜜胺树脂或聚醚树脂的单组分聚氨酯表面涂料，选择性地加入固化催化剂；
- 15 6. 基于(聚)酮亚胺和脂族或芳香异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯的双组分表面涂料；
7. 基于(聚)酮亚胺和不饱和丙烯酸酯树脂或聚乙酰基乙酸酯树脂或甲基丙烯酰氧基羟基乙酸甲酯的双组分表面涂料；
- 20 8. 基于含羧基或氨基聚丙烯酸酯和聚环氧化合物的双组分表面涂料；
9. 基于含有酐基的丙烯酸酯树脂和多羟基或多氨基组分的双组分表面涂料；
10. 基于含酐的丙烯酸和聚环氧化合物的双组分表面涂料；
- 25 11. 基于(聚)噁唑啉和含有酐基的丙烯酸酯树脂或不饱和丙烯酸酯树脂或脂族或芳香异氰酸酯、异氰脲酸酯或聚异氰酸酯的双组分表面涂料；
12. 基于不饱和聚丙烯酸酯和聚丙烯二酸酯的双组分表面涂料；
13. 基于与醚化蜜胺树脂结合的热塑性丙烯酸酯树脂或外源交联
- 30 丙烯酸酯树脂的热塑性聚丙烯酸酯表面涂料；
14. 基于含有(甲基)丙烯酰基和自由异氰酸酯基团的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和一种或多种与异氰酸酯反应的化合物，例如自由酯

化多元醇的表面涂料体系，该体系在例如 EP928800 中公开。

同样可用作组分 (C) 的封端异氰酸酯在例如 *Organischer Metallschutz: Entwicklung und Anwendung von Beschichtungsstoffen*, 159-160 页, Vincentz Verlag, Hanover(1993) 中描述。它们是其中高度
5 活泼的 NCO 基团通过与特定基团, 例如伯醇、酚、乙酸乙酯、 ϵ -戊内酰胺、邻苯二甲酰基亚胺、咪唑、脰或胺反应“封端”, 封端异氰酸酯在液体体系中和在羟基存在下是稳定的, 在加热时, 封端基团(保护基团)重新除去, 释放 NCO 基团。

1-组分 (1C) 和 2-组分 (2C) 体系可用作组分 (C), 该体系的实例在
10 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 18A 卷, “油漆和涂料” 404-407 页, VCH, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1991 中描述。

通过具体适应, 例如通过改变粘合剂/交联剂比率, 可以最佳化组合物, 该手段是本领域技术人员已知的, 在涂料技术中常用的。

15 在本发明的固化过程中, 组分 (C) 优选是基于丙烯酸酯/蜜胺(和蜜胺衍生物)的混合物、2-组分聚氨酯、1-组分聚氨酯、2-组分环氧/羧基或 1-组分环氧/羧基。该体系的混合物也是可能的, 例如在 1-组分聚氨酯中加入蜜胺(或其衍生物)。

组分 (C) 优选是基于聚丙烯酸酯与蜜胺或基于蜜胺衍生物的粘合剂或基于聚丙烯酸酯和/或聚酯与未封端聚异氰酸酯或异氰脲酸酯的
20 体系。

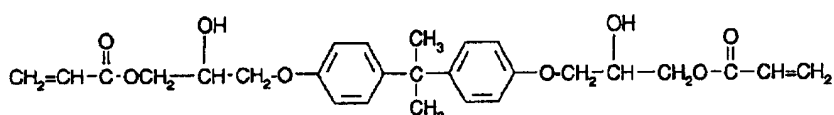
组分 (C) 还可含有带有乙烯不饱和键的单体和/或齐聚化合物(预聚物), 它附加地含有至少一个或多个能够与组分 (C) 的粘合剂和/或交联剂组分反应的 OH、 NH_2 、 COOH 、环氧或 NCO 基团(= C1)。在施用
25 和热固化后, 乙烯不饱和键通过用 UV 光辐射转化为交联高分子形式。该组分 (C) 的实例在例如上述的出版物 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed. 18A 卷, 451-453 页或由 S. Urano, K. Aoki, N. Tsuboniva 和 R. Mizuguchi 在 *Progress in Organic Coatings*, 20(1992), 471-486 或 H. Terashima 和 O. Isozaki 在
30 *JOCCA* 1992(6), 222 中描述。

(C1) 还可以是例如含有 OH 基不饱和丙烯酸酯, 例如羟基乙基或羟基丁基丙烯酸酯或缩水甘油基丙烯酸酯。组分 (C1) 可以任何所需结

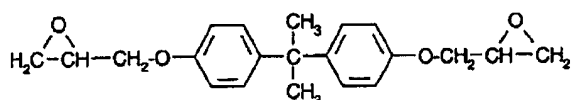
构(例如它可含有聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚等单元),其条件是它含有乙烯不饱和双键和附加的自由 OH、COOH、NH₂、环氧或 NCO 基团。

(C1)还可以是例如通过使环氧官能团齐聚物与丙烯酸或甲基丙烯酸反应得到,带有乙烯双键的 OH 官能团齐聚物的典型实例是:

5



它通过使 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 与



10 反应得到。

得到组分 (C1) 的另一种方法是例如仅含有一个环氧基团和在分子的另一位置带有自由 OH 基团的的齐聚物的反应

在 UV-和热交联制剂中的自由基辐射固化可聚合组分与热可聚合组分的质量比不是关键的。“双固化”体系是本领域技术人员已知的,因此,根据所需应用它熟悉自由基-和热交联组分的最佳混合比率。例如比率可以是 5:95-95:5, 20:80-80:20 或 30:70-70:30, 例如 40:60-60:40。

“双固化”体系,即就是同时含有辐射固化和热固化组分的体系的实例尤其在 US5922473, 6-10 栏中找到。

20 本发明的制剂还可含有作为组分 (a1) 的基于氧化干燥醇酸树脂的非水涂料混合料,所述树脂含有至少一个,优选两个或多个能够在酸存在下进行聚合或聚缩合反应的官能团。该树脂的实例是如在 W099/47617 中提出的乙烯基醚官能团化的醇酸树脂、乙缩醛官能团化的醇酸树脂和/或烷氧基硅烷官能团化的醇酸树脂。这些改性醇酸树脂可单独地或与其它醇酸树脂结合使用在非水涂料中至少部分醇酸树脂组合物是由于加入至少部分是多不饱和的大量不饱和脂族化合物而氧化干燥的。

含有这些改性醇酸树脂作为组分(a1)的制剂除了光引发剂(b)之外还可选择性地含有氧化干燥剂,合适的氧化干燥剂是例如金属干燥剂。作为合适的干燥剂可提到的是例如(环)脂族酸,例如辛酸和环酸的金属盐,所用的金属是例如钴、锰、铅、锆、钙、锌和稀土金属。

- 5 可以使用干燥剂的混合物,优选是钴、锆和钙的金属盐或它们的混合物。干燥剂(以金属计)通常在按重量计0.001-3%的数量使用。

- 在某些条件下,当使用改性醇酸树脂作为组分(a1)时,除式(I)二芳基碘鎓盐之外使用一种或多种单-或二-酰基氧化膦光引发剂同样是有利的。合适的单酰基-或二酰基-氧化膦光引发剂包括,例如单酰基氧化膦,例如(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-二苯基氧化膦(Lucirin® TPO)或(2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基乙氧基)氧化膦,或二酰基氧化膦光引发剂,例如二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,2,4-三甲基戊基-氧化膦、二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-(2,4-二戊氧基苯基)-氧化膦和二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基-氧化膦。这些单酰基-或二酰基氧化膦有利地以0.5-5%的数量使用。
- 10
- 15

当组分(a1)含有改性醇酸树脂时,除光引发剂(b)之外,它还可以使用氧化干燥剂和合适的单酰基-或二酰基-氧化膦光引发剂。

- 用作组分(a1)的醇酸树脂含有大量不饱和脂族化合物,至少其部分是多不饱和的。优选用于制备这些醇酸树脂的不饱和脂族化合物是不饱和脂族单羧酸,尤其是多不饱和脂族单羧酸。单不饱和脂肪酸的实例是肉豆蔻脑酸、棕榈酸、油酸、鳕油酸、芥酸和蓖麻油酸。优选使用含有共轭双键的脂肪酸,例如脱氢蓖麻油脂肪酸和/或桐油脂肪酸。其它合适的单羧酸包括四氢苯甲酸和氢化或未氢化松香酸或它们的异构体。如果需要,在制备醇酸树脂中,所述单羧酸可全部或部分地以甘油三酯的形式使用,例如在植物油的情况下。如果需要,可使用两种或多种该单羧酸或甘油三酯的混合物,燕选择性地存在一种或多种饱和(环脂族)或芳香单羧酸,例如新戊酸、2-乙基-己酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、4-叔丁基苯甲酸、环戊烷羧酸、环酸、环己烷羧酸、2,4-二甲基苯甲酸、2-甲基苯甲酸和苯甲酸。
- 20
- 25
- 30

如果需要,多羧酸也可加入醇酸树脂中,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-叔丁基间苯二甲酸、1,2,4-蒎三酸、均苯四

酸、琥珀酸、己二酸、2,2,4-三己二酸、壬二酸、二聚脂肪酸、环戊烷-1,2-二羧酸、环己烷-1,2-二羧酸、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸、四氢邻苯二甲酸、桥亚甲基环己烷-1,2-二羧酸、丁烷-1,2,3,4-四羧酸、桥亚异丙基-环己烷-1,2-二羧酸、环己烷-1,2,4,5-四羧酸和丁烷-1,2,3,4-四羧酸。如果需要,所述羧酸可作为酐或酯的形式使用,例如含有1-4个碳原子的醇的酯。

此外,醇酸树脂可由二或多元羟基化合物组成,合适的二元羟基化合物的实例是乙二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,12-十二烷二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇和2-甲基-2-环己基-1,3-丙二醇。合适的三醇的实例是甘油、三甲醇基乙烷和三甲醇基丙烷。含有超过3个羟基的合适的多元醇是季戊四醇、山梨糖醇和所述化合物的醚化产物,例如二三甲醇基丙烷和二-、三-和四-季戊四醇。优选使用含有3-12个碳原子的化合物,例如甘油、季戊四醇和/或二季戊四醇。

醇酸树脂可通过组分的直接酯化得到,所选择的是部分这些组分可已经转化为酯二醇或聚酯二醇。不饱和脂肪酸也可以干性油的形式,例如亚麻子油、金枪鱼油、脱氢蓖麻油、椰子油和脱氢椰子油。最终的醇酸树脂随后通过用其它酸和二醇酯基转移得到。酯化转移有利地在115-250℃下进行,选择性地存在溶剂,例如甲苯和/或二甲苯。反应有利地在催化量的酯基转移催化剂存在下进行,合适的酯基转移催化剂的实例包括酸,例如对甲苯磺酸、碱性化合物,例如胺或化合物,例如氧化钙、氧化锌、四异丙基正钛酸酯、二丁基锡氧化物和三苯基苄基氯化磷。

用作组分(a1)的部分的乙烯基醚、乙缩醛和/或烷氧基硅烷化合物优选含有至少两个乙烯基醚、乙缩醛和/或烷氧基硅烷基团,并具有150或以上的分子量。这些乙烯基醚、乙缩醛和/或烷氧基硅烷化合物可通过例如商业可得到的带有一个乙烯基醚、乙缩醛和/或烷氧基硅烷基团和另外最多一个官能团氨基、环氧、硫醇、异氰酸酯、丙烯酸、酐或羟基的乙烯基醚、乙缩醛和/或烷氧基硅烷化合物与带有至少两个能够与氨基、环氧、硫醇、异氰酸酯、丙烯酸、酐或羟基反应的基团的化合物反应得到,作为实例可提到含有至少两个环氧、异氰酸酯、羟基和/或酯基的化合物或含有至少两个乙烯基或乙炔基不

饱和基团的化合物。

作为组分(a1)，优选其中乙烯基醚、乙缩醛和/或烷氧基硅烷化合物以活性基团，例如氨基、羟基、硫醇、酐、环氧和/或异氰酸酯基团共价键合到醇酸树脂的组合物，为此，化合物必须带有至少一个能够与醇酸树脂中存在的活性基团形成加合物的基团。

为在醇酸树脂中加入乙烯基醚基团，使用乙烯氧基烷基化合物，它的烷基被能够与醇酸树脂中存在的活性基团形成加合物的活性基团，例如羟基、氨基、环氧或异氰酸酯基团取代。

作为组分(a1)，优选其中在醇酸树脂中存在的氧化干燥基团的数量与在酸中存在的活性基团的数量比率为1/10-15/1，尤其是1/3-5/1的组合物。除了单一改性的醇酸树脂之外，还可以使用许多醇酸树脂，其中一种醇酸树脂是高度改性的，其它的是较少改性或完全未改性的。

能够共价键合到醇酸树脂的乙烯基醚化合物的实例是乙二醇单乙烯基醚、丁二醇单乙烯基醚、己二醇单乙烯基醚、三甘醇单乙烯基醚、环己烷二甲醇单乙烯基醚、2-乙基-己二醇单乙烯基醚、聚四氢呋喃单乙烯基醚、四甘醇单乙烯基醚、三甲醇丙烷二乙烯基醚和氨基丙基乙烯基醚。

加合物可通过例如使含有羟基或氨基的乙烯基醚化合物与过量二异氰酸酯反应，随后使该含有自由异氰酸酯基团的加合物与醇酸树脂的自由羟基反应形成。优选使用其中首先醇酸树脂的自由羟基与过量聚异氰酸酯反应，随后自由异氰酸酯基团与含有氨基-或羟基的乙烯基醚化合物反应的方法。在醇酸树脂中存在的羟基与过量的二酯进行酯基转移，随后其余的酯基分别与羟基官能团乙烯基醚化合物或氨基官能团乙烯基醚化合物进行酯基转移或酰氨基转移得到乙烯基醚官能团的醇酸树脂。在制备醇酸树脂过程中，还可以在醇酸树脂中加入(甲基)丙烯酸酯基团，这通过在羟基官能团的(甲基)丙烯酸酯，例如羟基乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)存在下进行制备，随后将得到的官能团醇酸树脂用Michael反应与含有乙烯基醚的化合物和含有伯氨基的化合物反应，然后与例如异氰酸酯化合物反应以得到非碱性氮原子。

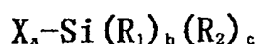
该反应的实例在例如W099/47617中描述，蓖麻碱脂肪酸与二季戊四醇进行酯化，随后自由羟基与丙二酸二乙酸和4-羟基丁基乙烯基

醚以合适的比率进行酯基转移,得到适用于组分(a1)的乙烯基醚官能团的醇酸树脂。

为制备乙缩醛官能团的醇酸树脂,通常使用带有氨基官能团的二烷基乙缩醛。合适的乙缩醛化合物的实例包括 4-氨基丁醛和 4-氨基丁醛二乙基乙缩醛。醇酸树脂通过在带有异氰酸酯、高沸点醇的酯基或(甲基)丙烯酸酯基团的官能团的醇酸树脂加入氨基乙缩醛单体改性。得到的二烷基乙缩醛改性的醇酸树脂可加入含有高固体含量和低粘度的涂料组合物中。乙缩醛官能团的醇酸树脂的制备过程还可以通过使羟基乙缩醛与醇酸树脂的羧基或使二异氰酸酯或二酯化合物与醇酸树脂的羟基反应进行。

该制备方法的实例在例如 W099/47617 中描述,用丙二酸二乙酯酯化羟基官能团的醇酸树脂,随后自由酯基与 4-氨基丁醛二甲基乙缩醛以合适的比率进行酰氨基转移,得到适用于组分(a1)的乙缩醛改性的醇酸树脂。

为在醇酸树脂中加入烷氧基硅烷,使用含有一个或多个活泼基团的硅氧烷,它随后与一种或多种成分反应制备醇酸树脂,它们是例如下式的烷氧基硅烷:



R_1 是烷氧基或氧化烯氧基或当 X 是 H 时, R_1 是卤素,

R_2 是脂族、环脂族或芳香基团,和 X 是 H 或被氨基、异氰酸酯、巯基或环氧基团取代的烷基; $a=1-3$, $b=1-3$, $c=0-2$, $a+b+c=4$ 。

R_1 优选是在烷氧基基团中含有 1-4 个碳原子的烷氧基,和 R_2 优选是含有不超过 18 个碳原子的基团。

合适硅氧烷化合物的实例是 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷、多元醇醚改性的氨基硅烷、3-氨基丙基-三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基乙氧基乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-2-氨基乙基-3-氨基丙基-三甲氧基-硅烷、N-2-氨基乙基-3-氨基丙基-甲基二甲氧基-硅烷、N-甲基-3-氨基-丙基-三甲氧基硅烷、3-脲基丙基-三乙氧基硅烷、3,4,5-二氢咪唑-1-基-丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基-三乙氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基-三甲氧基硅烷、3-巯基丙基-三甲氧基硅烷和 3-巯基丙基-甲基-二甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、二乙氧基甲基硅烷、二甲氧基甲基硅烷、三甲氧基硅烷、三

氯硅烷、三碘硅烷、三溴硅烷、二氯甲基硅烷和二溴甲基硅烷。

醇酸树脂可例如通过在使用聚异氰酸酯或低沸点醇的聚酯改性的醇酸树脂中插入氨基改性的烷氧基硅烷而改性。氢化物官能团的烷氧基硅烷可通过将含甲硅烷基氢化物基团加成到醇酸树脂中的乙烯不饱和基团直接键合到醇酸树脂，即无需用粘合分子，例如二异氰酸酯或二酯改性。该加成过程用过渡金属催化，在该方法中，优选使用卤代甲硅烷基氢化物，为终止加成反应，用低沸点醇转化为烷氧基硅烷化合物。加成反应有利地在不存在空间位阻基团下进行，当乙烯不饱和基团是端基，例如用 10-十一碳烯羧酸时以最佳方法进行。

10 烷氧基硅氧烷改性的醇酸树脂的制备方法的实例在 W099/47617 中描述。羟基官能团的醇酸树脂用丙二酸二乙酯酯化，随后自由酯基与 3-氨基丙基三乙氧基硅烷以合适的比率进行酰氨基转移，随后使自由异氰酸酯基团与 3-氨基丙基三乙氧基硅烷反应。通过所述方法制备的烷氧基硅氧烷改性的醇酸树脂适合用作组分 (a1)。

15 当自由基可聚合组分加入本发明的制剂时，有利的是还加入合适的自由基光引发剂或该光引发剂的混合物，如二苯甲酮和其衍生物，苯乙酮和其衍生物，如 α -羟基环己基苯基酮或 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮、2-羟基-1-[3-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-1,1,3-三甲基-二氢化茚-5-基]-2-甲基-丙-1-酮、 α -羟基-或 α -氨基-苯乙酮，例如 (4-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代-乙烷、(4-吗啉代苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基-丙烷、4-芳香烃酰基-1,3-二氧戊环、安息香烷基醚和苯偶酰缩酮，例如苯偶酰二甲基缩酮、苯基乙醛酯和它们的衍生物，单-或二酰基氧化膦，例如 (2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦、二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊-1-基)氧化膦、二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦或二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-(2,4-二戊氧基苯基)-氧化膦。

25 其它附加的组分可以是例如羟基官能团组分，例如醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、含羟基聚氨酯、蓖麻油等。其实例包括脂族和环脂族多元醇，例如，含有 2-12 个碳原子的亚烷基二醇，例如乙二醇、30 1,2-或 1,3-丙二醇、1,2-、1,3-或 1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、十二烷二醇、二甘醇、三甘醇、分子量优选 200-1500 的聚乙二醇、1,3-环戊二醇、1,2-、1,3-或 1,4-环己烷二醇、1,4-二羟

基甲基环己烷、甘油、三(β -羟基乙基)胺、三甲醇乙烷、三甲醇丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和山梨糖醇。多元醇可被一个或被不同不饱和羧酸部分或完全酯化,对于在部分酯中的自由羟基可以被改性,例如醚化或被其它羧酸酯化。酯的实例是:三甲醇丙烷三丙烯酸酯、三甲醇乙烷三丙烯酸酯、三甲醇丙烷三甲基丙烯酸酯、三甲醇乙烷三甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、三季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、三季戊四醇八丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三季戊四醇八甲基丙烯酸酯、季戊四醇二衣康酸酯、二季戊四醇三衣康酸酯、二季戊四醇五衣康酸酯、二季戊四醇六衣康酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、季戊四醇改性的三丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、齐聚酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、甘油二-和三丙烯酸酯、1,4-环己烷二丙烯酸酯、分子量 200-1500 的聚乙二醇的二丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯或它们的混合物。

式 I 的碘鎓盐化合物也可用作例如用于含有硅氧烷树脂的光活化硬化剂,这些树脂可例如通过酸催化水解进行自身缩合或可与第二种树脂组分,如多官能团醇、含有羟基丙烯酸或聚酯树脂、部分水解的聚乙烯基乙缩醛或聚乙烯基醇交联。这类聚硅氧烷的聚合缩合类型在如 J. J. Lebrun, J. Pode, Comprehensive Polymer Science 5 卷,593 页, Pergamon Press Oxford, 1989 中描述。

在酸(组分(a2))作用下在显影剂中增加其溶解性的化合物的实例包括齐聚物、聚合物和共聚物,它们可通过例如如下单体的共聚得到:非环或环状仲和叔烷基(甲基)丙烯酸酯,例如叔丁基丙烯酸酯、叔丁基甲基丙烯酸酯、3-氧代-环己基(甲基)丙烯酸酯、四氢吡喃基(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-2-金刚烷基(甲基)丙烯酸酯、环己基(甲基)丙烯酸酯、降冰片基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、5-降冰片烯-2-叔丁基酯、8-乙基-8-三环癸基(甲基)丙烯酸酯、

- (2-四氢吡喃基)氧基降冰片基醇丙烯酸酯、(2-四氢吡喃基)氧基甲基三环十二烷基甲醇甲基丙烯酸酯、三甲基硅烷基甲基(甲基)丙烯酸酯、(2-四氢吡喃基)氧基-降冰片基醇丙烯酸酯、(2-四氢吡喃基)氧基甲基三环十二烷基甲醇甲基丙烯酸酯、三甲基甲硅烷基甲基(甲基)丙烯酸酯、o-/m-/p-(3-氧代环己基氧基)苯乙烯、o-/m-/p-(1-甲基-1-苯基乙氧基)苯乙烯、o-/m-/p-四氢吡喃氧基苯乙烯、o-/m-/p-金刚烷基氧基苯乙烯、o-/m-/p-环己基氧基苯乙烯、o-/m-/p-降冰片基氧基苯乙烯、非环或环烷氧基羰基苯乙烯,例如 o-/m-/p-叔丁氧基羰基苯乙烯、o-/m-/p-(3-氧代环己基氧基羰基)苯乙烯、o-/m-/p-(1-甲基-1-苯基乙氧基羰基)苯乙烯、o-/m-/p-四氢吡喃氧基羰基苯乙烯、o-/m-/p-金刚烷基氧基羰基苯乙烯、o-/m-/p-环己基氧基羰基苯乙烯、o-/m-/p-降冰片基氧基羰基苯乙烯、非环或环烷氧基羰基氧基苯乙烯,例如 o-/m-/p-叔丁氧基羰基氧基苯乙烯、o-/m-/p-(3-氧代环己基氧基羰基氧基)苯乙烯、o-/m-/p-(1-甲基-1-苯基乙氧基羰基氧基)苯乙烯、o-/m-/p-四氢吡喃氧基羰基氧基苯乙烯、o-/m-/p-金刚烷基氧基羰基氧基苯乙烯、o-/m-/p-环己基氧基羰基氧基苯乙烯、o-/m-/p-降冰片基氧基羰基氧基苯乙烯、非环或环烷氧基羰基烷氧基苯乙烯,例如 o-/m-/p-叔丁氧基羰基甲氧基苯乙烯、p-叔丁氧基羰基甲氧基苯乙烯、o-/m-/p-(3-氧代环己基氧基羰基甲氧基)苯乙烯、o-/m-/p-(1-甲基-1-苯基乙氧基羰基甲氧基)苯乙烯、o-/m-/p-四氢吡喃氧基羰基甲氧基苯乙烯、o-/m-/p-金刚烷基氧基羰基甲氧基苯乙烯、o-/m-/p-环己基氧基羰基甲氧基苯乙烯、o-/m-/p-降冰片基氧基羰基甲氧基苯乙烯、三甲基甲硅烷氧基苯乙烯、二甲基(丁基)甲硅烷氧基苯乙烯、不饱和烷基乙酸酯,例如异丙烯基乙酸酯和它们的衍生物、5-降冰片烯基-2-叔丁基酯;以及带有低活化能量的酸不稳定基团的单体,例如 p-或 m-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙烯、p-或 m-(1-甲氧基-1-甲基丙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-甲氧基-1-甲基丙氧基)甲基苯乙烯、p-或 m-(1-甲氧基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-甲氧基乙氧基)-甲基苯乙烯、p-或 m-(1-乙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-乙氧基-1-甲基丙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-乙氧基-1-甲基丙氧基)-甲基苯乙烯、p-或 m-(1-乙氧基

基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-乙氧基乙氧基)-甲基苯乙烯、p-(1-乙氧基苯基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-正丙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-正丙氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙烯、p-或 m-(1-正丙氧基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-正丙氧基乙氧基)甲基苯乙烯、

5 p-或 m-(1-异丙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-异丙氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙烯、p-或 m-(1-异丙氧基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-异丙氧基乙氧基)-甲基苯乙烯、p-或 m-(1-异丙氧基-1-甲基丙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-异丙氧基-1-甲基丙氧基)-甲基苯乙烯、p-或 m-(1-异丙氧基丙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-异丙氧基丙氧基)-

10 甲基苯乙烯、p-或 m-(1-正丁氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-正丁氧基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-异丁氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-叔丁氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-正戊氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-异戊氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-正己氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-环己氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲基乙氧基)

15 氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯、p-或 m-(1-苄氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-苄氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯、p-或 m-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯、p-或 m-(1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、p-或 m-(1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯。带有酸不稳定基团的烷氧基烷基酯的聚合物的其它实例在 US5225316 和 EP829766 中找到, 带有乙缩醛保护基团的聚合物的实例在如下文献中找到, 例如 US5670299、EP780732、US5627006、US555 8976、US5558971、US5468589、EP704762、

25 EP762206、EP342498、EP553737 和 ACC Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology, 35-55 页(1995)、J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 10, No. 4(1997)/571-578 页、J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 12, no. 4(1999)591-599 页和 "Proceedings of SPIE", Advances in Resist Technology and Precessing XVII.

30 Vol, 3999, Part One, 579-590 页, 2000 年 2 月 28 日-3 月 1 日。然而适用于本发明的组合物的聚合物并不限制于此。

如果需要, 带有酸不稳定基团的单体还可与其它不带有酸不稳定

基团的自由基可聚合的单体, 例如苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、4-羟基-苯乙烯、4-乙酰氧基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、4-乙烯基环己醇、降冰片烯、乙基降冰片烯和马来酸酐共聚, 以确定特定的溶解性性质和粘附性质。此外, 酸不稳定基团可仅在随后的类似聚合物反应中引入, 这是本领域技术人员已知的, 预聚物可在该类似聚合物反应之前以目标的方法, 例如部分氢化、部分烷基化、部分乙酰基化改性, 即, 带有酸不稳定基团的聚合物在任何情况下不必通过共聚由单体合成。

也可以如例如 H. -T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz 和 A. Medina, ACS Symp. Ser. 706(Micro- and Nanopatterning Polymers), 78-94 页, 1997; H. -T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth 和 J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Vol., (1996), 573-586 页中所述引入酸不稳定交联。考虑加热稳定性, 该酸交联体系在抗蚀应用中是优选的, 该酸不稳定交联还可通过含有苯酚基团聚合物, 例如 4-羟基苯乙烯共聚物与二和多官能团乙烯基醚反应得到。

在与酸反应在碱性显影剂中增加其溶解性的组分(a2)的其它实例是单体化合物, 例如羧酸和含酚基化合物, 其中羧酸基或酚 OH 基团分别被酸不稳定保护基团封端, 该酸不稳定封端可通过例如将羧酸转化为叔丁基酯、2-甲基-2-金刚烷基酯、8-乙基-8-三环癸基酯、四氢吡喃酯或某些其它酸可断裂的酯基团进行。酚 OH 基团可根据已知方法通过例如转化为酸可断裂的叔丁基碳酸酯、甲硅烷基醚、缩醛基团和缩酮封端。

本发明还涉及辐射致敏组合物, 其中组分(a2)是至少一种选自环脂族共聚物、含 4-羟基苯基基团的共聚物、含马来酸酐的共聚物和含有丙烯酸、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的共聚物的化合物, 其前提是这些共聚物带有在与酸反应后增加聚合物在碱性显影剂中的溶解性的官能团。

在本发明的组合物中, 基于组合物, 光引发剂(b)有利地以 0.05 % -15 %, 例如 0.5 % -10 %, 优选 0.1 % -5 % 的数量使用。

本发明的组合物可用于许多应用, 例如阳离子辐射固化的印刷油墨、阳离子辐射固化的着色或未着色的涂料化合物、阳离子辐射固化

的粘合剂、涂料和模塑，包括玻璃纤维强化的和碳纤维强化的复合材料和印刷电路板的内层和外层。

本发明的组合物还包括粘合剂，例如在数码万用盘(DVD)生产中用于粘合接头(DVD 接头)，在例如 W099/66506、W099/63017、JP11241055A2 Heisei、JP11181391A2 Heisei、W098/31765 中描述，还用于辐射固化的软包装的层压粘合剂(参见例如 US5328940)、光学粘合剂(例如 DD225985)和压敏粘合剂(例如 US4988741 和 EP115870)。

本发明的组合物在需要硬涂料、粘合接头或光聚合的尺寸稳定的三维模具(例如用于快速原模)时可有利地使用，它具有对纸、玻璃、金属、硅、聚碳酸酯、丙烯酸酯聚合物和其它聚合物基质的良好粘合力，在固化过程中仅显示轻微的收缩。

优选是如上所述的组合物，其除了组分(a1)或(a2)和(b)外，还包含其它的添加剂(c)和/或敏化剂(d)和选择性地其它光引发剂(e)。

光可聚合的混合物除光引发剂之外可含有各种添加剂(c)。其实例包括热引发剂、光稳定剂、荧光增白剂、填料和颜料、以及白色和有色颜料、染料、抗静电剂、粘合促进剂、增湿剂、流动助剂、润滑剂、石蜡、抗粘合剂、分散剂、乳化剂、抗氧化剂、填料，例如滑石、石膏、硅酸、金红石、碳黑、氧化锌、氧化铁、反应加速剂、增稠剂、消光剂、消泡剂和其它常用于例如清漆和涂料技术的助剂。

制剂还可含有染料和白色或有色颜料作为附加的添加剂(d)。根据所需的用途，可以使用无机和有机颜料，该添加剂是本领域技术人员已知的，其部分实例是二氧化钛颜料，例如金红石或锐钛矿型、碳黑、氧化锌、例如锌白、氧化铁，例如铁黄、铁红、铬黄、铬绿、镍钛黄、群青、钴兰、钒酸铋、镉黄和镉红。有机颜料的实例是单或二偶氮颜料和其金属配合物，酞菁颜料、多环颜料，例如北、蒽醌、硫代靛兰、喹吖啶酮和三苯甲烷颜料，和二酮基吡咯并吡咯、异二氢吡啶酮、例如四股异二氢吡啶、异二氢吡啶、二噁嗪、苯并咪唑酮和喹啉并 phthalone 颜料。

颜料可单独地或以混合物用于制剂中，根据所需用途，颜料以现有技术中常用的量，例如基于总重量 1-60% (wt)，或 10-30% (wt)

的数量加入制剂中。

本文还可含有各种种类的有机染料，其实例包括偶氮染料、次甲基染料、蒽醌染料和金属配合物染料。常用浓度是例如基于总重量0.1-20%，尤其是1-5%。

- 5 可选择所加入的颜料、潜在颜料或染料或该颜料和染料的不同颜色前体使得它们在由于辐射由碘鎓盐形成的酸存在下发生颜色变化。因而该组合物通过颜色改变显示它们已被辐射，可用于例如作为辐射剂量指示剂，例如用于UV辐射、电子束、X射线等。

- 添加剂的选择取决于所述应用领域和该领域所需的性质，上述添
10 加剂(c)是现有技术中常用的，因此，以现有技术中的通常用量使用。

- 光聚合的加速还可通过加入其它添加剂(d)光敏剂实现，所述光敏剂转移或加宽光谱致敏性。它们尤其是芳香羰基化合物，例如二苯酮、噻吨酮，和尤其是异丙基噻吨酮、吩噻嗪衍生物、蒽醌和3-酰基香豆素衍生物、三联苯、苯乙烯基酮和3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉、
15 樟脑醌，以及曙红、兰光碱性蕊香红和藻红染料，和蒽衍生物，例如9-甲基蒽、9,10-蒽甲醇，尤其是9,10-二甲氧基-2-乙基-蒽和9,10-二乙氧基蒽。其它合适的光敏剂在例如W09847046中提到。

- 本发明的目的还是上述辐射致敏组合物，除组分(a1)或(a2)和(b)之外，含有至少一种敏化剂化合物(d)，尤其是二苯酮、噻吨酮、蒽
20 醌或它们的衍生物。

- 在组合物中还可以使用供电子化合物，例如烷基和芳基胺供电子化合物，该化合物是例如4-二甲基氨基苯甲酸、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、3-二甲基氨基苯甲酸、4-二甲基氨基苯偶姻、4-二甲基氨基苯甲醛、4-二甲基氨基苯甲腈和1,2,4-三甲氧基苯。基于制剂，该供电
25 子化合物优选以0.01-5%的浓度，尤其是0.05-0.50%的浓度使用。

合适的光敏剂(d)的其它实例是

1. 噻吨酮类

- 噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-十二烷基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、1-甲氧基羰基噻吨酮、2-乙氧基
30 羰基噻吨酮、3-(2-甲氧基乙氧基羰基)噻吨酮、4-丁氧基羰基噻吨酮、3-丁氧基羰基-7-甲基噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、1-氯基-3-氯噻吨酮、1-乙氧基羰基-3-氯噻吨酮、1-乙氧基羰基-3-乙氧基噻

- 吨酮、1-乙氧基羰基-3-氨基噻吨酮、1-乙氧基羰基-3-苯基磺酰基噻吨酮、3,4-二[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基羰基]噻吨酮、1-乙氧基羰基-3-(1-甲基-1-吗啉代乙基)噻吨酮、2-甲基-6-二甲氧基甲基噻吨酮、2-甲基-6-(1,1-二甲氧基苄基)噻吨酮、2-吗啉代甲基噻吨酮、
- 5 2-甲基-6-吗啉代甲基噻吨酮、N-烯丙基噻吨酮-3,4-二碳酰胺、N-辛基噻吨酮-3,4-二碳酰胺、N-(1,1,3,3-三甲基丁基)噻吨酮-3,4-二碳酰胺、1-苯氧基噻吨酮、6-乙氧基羰基-2-甲氧基噻吨酮、6-乙氧基羰基-2-甲基噻吨酮、1,3-二甲基-2-羟基-9H-噻吨烯-9-酮-2-乙基己基醚、噻吨酮-2-聚乙二醇酯、2-羟基-3-(3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨酮-2-基氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙基氯化铵。
- 10

2. 二苯酮类

- 二苯酮、4-苯基二苯酮、4-甲氧基二苯酮、4,4'-二甲氧基二苯酮、4,4'-二甲基二苯酮、4,4'-二氯二苯酮、4,4'-二甲基氨基二苯酮、4,4'-二乙基氨基二苯酮、4-甲基二苯酮、2,4,6-三甲基二苯酮、4-
- 15 (4-甲硫基苯基)二苯酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯酮、甲基-2-苯甲酰基苯甲酸酯、4-(2-羟基乙硫基)二苯酮、4-(4-甲苯硫基)二苯酮、4-苯甲酰基-N,N,N-三甲基苯甲基氯化铵、2-羟基-3-(4-苯甲酰基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙基氯化铵单水合物、4-(13-芳酰基-1,4,7,10,13-五氧十三烷基)二苯酮、4-苯甲酰基-N,N-二甲基-N-
- 20 [2-(1-氧代-2-丙烯基)氧基]乙基苯甲基氯化铵。

3. 3-酰基香豆素类

- 3-苯甲酰基香豆素、3-苯甲酰基-7-甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二(丙氧基)香豆素、3-苯甲酰基-6,8-二氯香豆素、3-苯甲酰基-6-氯香豆素、3,3'-羰基-二[5,7-二(丙氧基)香豆素]、3,3'-羰基-二(7-甲氧基香豆素)、3,3'-羰基-二(7-二乙基氨基香豆素)、3-异丁酰基香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二甲氧基香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二乙氧基香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二丁氧基香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二(甲氧基乙氧基)香豆素、3-苯甲酰基-5,7-二(烯丙基氧基)香豆素、3-苯甲酰基-7-二甲基氨基香豆素、3-苯甲酰基-7-二乙基氨基香豆素、3-异丁酰基-7-二氨基氨基香豆素、5,7-二甲氧基-3-(1-苯甲酰基)香豆素、5,7-二甲氧基-3-(1-萘甲酰基)香豆素、3-苯甲酰基苯并[f]香豆素、7-二乙基氨基-3-噻吩酰基香豆素、3-(4-氯基苯甲
- 25
- 30

酰基)-5,7-二甲氧基香豆素;

4.3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉类

3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基- β -萘并噻唑啉、3-甲基-2-苯甲酰基亚甲基苯并噻唑啉、3-乙基-2-丙酰基亚甲基- β -萘并噻唑啉;

5. 其它羰基化合物

苯乙酮、3-甲氧基苯乙酮、4-苯基苯乙酮、苯偶酰、2-乙酰基-萘、2-萘甲醛、9,10-蒽醌、9-芴酮、二苯并环庚酮、占吨酮、2,5-二(4-二乙基氨基苄基)环瓦酮、 α -(对-二甲基氨基苄基)酮,例如 2-(4-二甲基氨基苄基)-二氢化茚-1-酮或 3-(4-二甲基氨基-苯基)-1-二氢化茚-5-基丙烯酸酯、2-苯甲酰基-3-(4-二甲基氨基苯基)-2-丙烯-腈、3-苯基硫基邻苯二甲酰基亚胺、N-甲基-3,5-二(乙硫基)邻苯二甲酰基亚胺、N-甲基-3,5-二(乙硫基)邻苯二甲酰基亚胺。

上述敏化剂(d)是现有技术中常用的,因此,基于组合物,以现有技术中常用的用量使用,优选为 0.05-5% 的浓度,尤其是 0.1-2% 的浓度。

本发明的组合物还可含有其它光引发剂,如阳离子光引发剂、光致酸形成剂和自由基光引发剂作为辅助引发剂,其数量为 0.01-15%,优选 0.1-5%。

阳离子光引发剂和酸形成剂的实例是磷钨盐、重氮盐、吡啶鎓盐、硫盐、ferrocenium 盐,例如(η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)-铁 II 六氟磷酸盐TMIrgacure 261、硝基苄基磺酸盐、烷基和芳基-N-磺酰基氧基酰胺和其它已知的烷基磺酸酯、卤代烷基磺酸酯、1,2-二磺、脞磺酸酯、苯偶姻甲苯磺酸酯、甲苯基磺酰氧基-2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮和其它已知的 β -酮基砜、 β -磺酰基砜、二(烷基磺酰基)重氮甲烷、二(4-叔丁基苯基磺酰基)重氮甲烷、苯甲酰基-甲苯磺酰基重氮甲烷、亚氨基磺酸酯和亚酰氨基磺酸酯和三氯甲基-s-三嗪和其它含有卤代烷基的化合物和上述(b1)的其它化合物。

作为辅助引发剂的自由基光引发剂的实例是羰基化合物,如 US4560709 中所述,1-苯甲酰基环己醇、2-苯甲酰基-2-丙醇、齐聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]和 2-羟基-1-[3-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)苯基]-1,1,3-三甲基-二氢化茚-5-基]-2-甲基丙-1-酮。

本发明的组合物可用于各种应用，例如作为印刷油墨，例如网印油墨、胶板印刷油墨、平版印刷油墨、作不透明清漆、作为有色表面涂料组合物、作为白色表面涂料组合，例如用于木材或金属、作为粉末涂料组合物、作为油漆，尤其是用于纸、羊毛、金属或塑料、作为用于建筑物和道路的日光固化油漆、用于照相复制过程、用于全息记录物料、用于图象记录过程或用于印刷电路板的生产过程中，在用于网印的蒙片生产过程中板用有机溶液或含水碱性介质显影、作为牙填充化合物、作为辐射固化粘合剂、作为压敏粘合剂、作为抗粘合涂料、作为层压树脂、作为光致抗蚀剂，例如电抗蚀剂、蚀刻抗蚀剂或永久抗蚀剂、液膜和干膜、作为光致可结构化的电介质和用作电路焊接掩蔽、在用于任何类型的屏幕或用于生产等离子体显示器和电致发光显示器中生产结构的有色填料的生产过程中、在生产光开关、光栅(干扰光栅)、在涂布或密封电子元件中，例如作为电子绝缘化合物，或作为光学纤维的涂料、用于线圈涂料、作为 UV 辐射、X 射线和电子束的指示器体系，和在生产三维制品，例如立体平版印刷过程中和生产复合材料，例如用玻璃或碳或石墨纤维加强的复合材料过程中。组合物还适用于制造光学透镜，例如隐形眼镜或 Fresnel 透镜，以及用于生产医疗设备、辅助材料或植入片。

本发明的光固化组合物适用于例如用于所有各类基质，例如羊毛、织物、纸、陶瓷、玻璃、大理石、塑料，例如聚酯、聚亚乙基邻苯二甲酸酯、聚烯烃或纤维素乙酸酯，尤其是薄膜形式，和金属，例如铝、铜、镍、铁、锌、镁或钴和镓、砷、硅或二氧化硅的涂料材料，向该基质施用涂料或通过成象曝光施加图象或向基质施用结构化抗蚀剂层。

基质的涂料可通过将液体组合物、溶液或悬浮液施用于基质进行，溶剂和浓度的选择主要通过组合物的性质和涂布方法决定。溶剂应是惰性的，即它不应与组分发生任何反应，它在涂布操作后应能够通过干燥重新除去。

合适溶剂的实例是酮、醚和酯，例如甲基乙基酮、异丁基甲基酮、环戊酮、环己酮、2-庚酮、甲基戊基酮、N-甲基吡咯烷酮、 γ -丁内酯、二噁烷、四氢呋喃、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1,2-二甲氧基乙烷、乙酸乙酯、乙酸正丁基酯、丙二醇单甲醚乙

酯、乳酸乙酯、亚丙基碳酸酯和 3-乙氧基-丙酸乙酯。

在涂布基质后，通常通过干燥除去溶剂。

通过已知涂布方法，例如旋转涂布、浸渍、刮涂、帘膜式涂布、用刷子施用或喷洒，尤其是通过静电喷洒和逆滚涂法，和通过电泳沉积法。还可以将光敏剂层施用于临时织物载体上，随后涂布到最终基

5 质上，例如铜层压印刷电路板，通过层压转移涂层。
施用数量(层厚度)和基质类型(层载体)与所需应用领域有着，层厚度范围通常为约 0.1 微米-超过 100 微米，优选 0.5 微米-50 微米。在生产三维制品中，例如立体平版印刷，可得到的制品的尺寸仅限制于曝光装置

10 的尺寸。
本发明的辐射致敏组合物用作例如负抗蚀剂，它们具有非常高的光致敏性，可无需溶胀在含水碱性介质中显影。它们适合用于电子工业的光致抗蚀剂，例如电抗蚀剂、蚀刻抗蚀剂和液膜和干膜、焊接抗蚀剂，在用于任何类型的屏幕或用于生产等离子体显示器和电致发光

15 显示器中生产结构的有色填料的生产过程中用作抗蚀剂、在生产印刷电路板中，例如平版印刷电路板，在生产用于活版印刷、平版印刷、凹版印刷、胶版印刷或网印模具的印刷模具中、在生产浮雕复印中，例如用于生产盲人用点字法的课文、生产邮票，用于胶印模具或用作集成开关电路生产中的微电阻。组合物还可用作光可结构化电介质、

20 在计算机芯片、印刷电路和其它电或电子元件生产中用作包覆材料或作为绝缘涂料，因此，用于涂布基质的可能层载体和加工条件将改变。
本发明的化合物还用于生产用于图象记录或图象再现(复印、复制、)的单层或多层材料，它可以是单色或多色的。其中包括用于信

25 息的全息贮存的材料，例如用于全息图象或三维全息数据贮存。该材料还可用于颜色测试体系，在该技术中还可以使用含有微胶囊的制剂，在曝光步骤后可进行热步骤以产生图象，该体系和技术和它们的应用在例如 US5376459 中描述。
在用于照相记录时，用于例如聚酯薄膜、纤维素乙酸酯或塑料涂

30 布纸；在用于平版印刷模具时，具体使用处理的铝；用于印刷电路生产时，使用镀铜层压板；用于生产集成开关电路时，使用硅晶片。用于照相材料和平版印刷模具的层厚度通常为约 0.5-10 微米，用于印

刷电路时为 1.0-约 100 微米。

本发明还涉及式 I 化合物作为辐射致敏酸供体在生产表面涂料组合物、印刷油墨、印刷板、假牙化合物、立体平版印刷树脂、粘合剂、抗粘合涂料、有色填料、抗蚀剂材料或图象记录材料中的应用。

- 5 本发明还涉及涂布的基质，它在至少一个表面上被本发明的组合物涂布，和涉及生产浮雕图象的方法，其中将本发明的组合物施用于基质，随后曝光成象。

术语“成象曝光”是指通过一个包含一个预定类型的蒙片，例如透明正片、金属蒙片、在透明载体上的单色蒙片通过一个用计算机控制的移动的激光束曝光辐射在涂布基质的表面，在该方法中产生一个
10 图象，和用计算机控制的电子束辐射。图象也可以通过两个光束或图象之间干扰产生，例如用于全息应用。如 A. Bertsch, J. Y. Jezequel, J. C. Andre 在 *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 1997, 107 275-281 页和如 K. -P. Nicolay 在 *Offset Printing* 1997, 6, 34-37 页中所述，还可使用液晶蒙片，它可用象素
15 驱动产生数字图象。

如上所述，式 I 化合物可尤其用作在光致抗蚀剂中的酸供体，抗蚀剂体系可通过含有式 I 化合物的制剂的成象曝光和随后的显影步骤得到。术语“光致抗蚀剂”不限制于如上详细描述的化学改进的抗蚀
20 剂，而是包括所有抗蚀剂材料，其中反应通过辐射化学产生的酸引发，在显影步骤中在曝光和未曝光区域产生溶解性的差异。例如，还包括如例如 US5998092 和在 SPIE, 3999 卷, 569-578 页 (2000) 中所述的可以含水介质中加工的抗蚀剂以及如例如 SPIE, 卷 3999, 62-73 (2000) 中所述基于 Pinacol 重排的抗蚀剂。

- 25 因此，本发明还涉及含有式 I 化合物作为辐射致敏酸供体的光致抗蚀剂。

化学改进的光致抗蚀剂应理解为抗蚀剂制剂，其中辐射致敏组分提供催化量的酸，酸随后催化抗蚀剂的至少一种酸致敏组分的化学反应，这导致抗蚀剂曝光和未曝光部分的溶解性的差异。由于该过程催化
30 性质，酸分子可在许多位置引发反应，这是因为酸通过反应聚合物基质由一个反应位置扩散到另一位置，其条件是它不被副反应截获或破坏。因此，即使低酸浓度也足以得到在抗蚀剂曝光和未曝光部分之

间溶解性的大的差异，因此仅加入少量的潜在酸化合物通常是足够的。然而，对于潜在酸供体来说，它必须是化学和热稳定的直至被辐射，同时，对于潜在酸供体，它必须是易溶解于液体抗蚀剂制剂和固体抗蚀剂膜中，以避免形成微粒，所述微粒将不利地影响抗蚀剂在微
5 电子加工过程中的应用。

由上述观点，显然潜在酸供体的化学和热稳定性对于其在化学改进的光致抗蚀剂中的应用是必须的。

由酸催化反应作用产生的抗蚀剂中曝光和未曝光区域之间的溶解性的差异取决于抗蚀剂中的其它组分，如果本发明组合物含有在辐射后并选择性地在热处理后增加组合物在显影剂中的溶解性的组
10 分，则它是正光致抗蚀剂。

因此，本发明还涉及正光致抗蚀剂。

然而，如果组合物的组分在辐射后并选择性地在热处理后降低了在显影剂中的溶解性，则它是负光致抗蚀剂。

15 因此，本发明还涉及负光致抗蚀剂。

化学改进的光致抗蚀剂的概述可以例如 H. Ito, IBM Journal of Research and Development, 卷 41, No. 1/2, 69 页 (1997); H. Ito, SPIE 卷 3678, 2 页 (1999) 中找到，对于负抗蚀剂，在 J. M. Shaw 等, IBM Journal of Research and Development, 卷 41, No. 1/2, 81
20 页 (1997) 中找到。

在未曝光部分中降低同时存在于抗蚀剂制剂中的碱溶粘合剂聚合物的溶解速率，并且在未曝光部分其本身是碱不溶解，并且由于抗蚀剂膜在碱性溶解中显影后保留在未曝光区域部分中，但在酸存在下断裂或能够重排使得反应产物变成溶解于碱性显影剂的单体、齐聚或
25 聚合化合物下文称为溶解性抑制剂。

本发明还涉及化学改进的正光致抗蚀剂组合物，它能够在碱性介质中显影，该光致抗蚀剂组合物含有：

(a3) 至少一种带有在酸存在下分解，并增加在曝光区域中抗蚀剂膜在碱性显影剂溶液中溶解性的酸不稳定基团的聚合物，和

30 (b) 至少一种式 I 化合物。

本发明还涉及化学改进的正光致抗蚀剂组合物，它能够在碱性介质中显影，该光致抗蚀剂组合物含有：

(a4)至少一种带有至少一个在酸存在下分解,并增加在含水碱性显影剂溶液中溶解性的酸不稳定基团的单体或齐聚溶解性抑制剂和至少一种碱溶聚合物,和

(b)至少一种式 I 化合物。

- 5 本发明还涉及化学改进的正光致抗蚀剂组合物,它能够在碱性介质中显影,该光致抗蚀剂组合物含有:

(a3)至少一种带有在酸存在下分解,并增加在曝光区域中抗蚀剂膜在碱性显影剂溶液中溶解性的酸不稳定基团的聚合物,和

- (a4)一种带有至少一个在酸存在下分解,并增加在曝光区域中在
10 含水碱性显影剂溶液中溶解性的酸不稳定基团的单体或齐聚溶解性抑制剂;

(a5)一种碱溶单体、齐聚或聚合化合物,其浓度保持未曝光区域中的抗蚀剂膜完全不溶解于碱性显影剂中,和

(b)至少一种式 I 化合物。

- 15 本发明还涉及化学改进的光致抗蚀剂组合物,其含有:

(a3)至少一种带有在酸存在下分解,并增加在含水碱性显影剂溶液中溶解性的酸不稳定基团的聚合物,和/或

(a4)至少一种带有在酸存在下分解,并在含水碱性显影剂溶液中增加溶解性的酸不稳定基团的单体或齐聚溶解性抑制剂;和/或

- 20 (a5)至少一种碱溶单体、齐聚或聚合化合物;和

(b)至少一种作用光敏酸供体的式 I 化合物。

除了组分(b)之外,组合物可含有其它光敏酸供体和/或其它添加剂(c)和/或光敏剂(d)。

合适的添加剂(c)和光敏剂(d)是如上所述的。

- 25 该化学改进的正光致抗蚀剂体系在例如 E. Reichmanis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394; 或在 C. G. Willson, "Introduction to Microlithography" 2nd, Ed.; L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., 华盛顿 DC, 1994, 139 页中描述。

- 30 在酸存在下分解,形成芳香羟基、羧基、酮基和醛基,并增加在含水碱性显影剂溶液中的溶解性的酸不稳定基团的合适实例包括烷氧基烷基醚基、苄基醚基、四氢呋喃基醚基、四氢吡喃基醚基、叔烷

基酯基、2-甲基-2-金刚烷基酯基、8-乙基-8-三环癸基酯基、三苯基醚基、甲硅烷基醚基、烷基碳酸酯基，例如叔丁氧基羰基氧基、三联苯基酯基、甲硅烷基酯基、烷氧基甲基酯基、枯烯基酯基、缩醛基、缩酮基、四氢吡喃酯基、四氢呋喃基酯基、叔烷基醚基、叔烷基酯基等。

带有在酸作用下分解以增加含有该聚合物的抗蚀剂在碱性显影剂溶液中的溶解性，并能够加入本发明的组合物中的聚合物可在聚合物骨架和/或侧链中的酸不稳定基团，酸不稳定基团优选在聚合物的侧链上。

10 带有酸不稳定基团的合适聚合物可通过类似聚合物反应得到，其中部分或全部碱溶基团转化为所需的酸不稳定基团，还可以通过已经含有酸不稳定基团的单体的(共)聚合直接得到。该制备方法的实例在EP254853、EP878738、EP877293、JP-A-2-25850、JP-A-3-223860和JP-A-4-251259。

15 在含有例如甲硅烷基醚、缩醛、缩酮和烷基烷基酯基团(具有低活化能量的所谓低活化能量封端基团-保护基团)的聚合物中，在曝光后该保护基团在酸存在下即使在相对低的温度下加热(通常室温-110℃)也可断裂。除了酯键的氧原子外，带有叔丁基酯基团、金刚烷基酯基团和叔丁氧基羰基基团(TBOC基团)或其它带有仲或叔碳原子的酯基团(即具有高活化能量的所谓高活化能量封端基团-保护基团)的聚合物在曝光后在酸存在下需要加热以达到保护基团的完全断裂。其中在同一聚合物同时存在高活化能量保护基团和低活化能量保护基团的混合体系也可以使用，所谓的“双重模式”保护基团也是已知的，它组合一个容易断裂的键，例如缩醛基团和一个更难断裂的键，例如叔丁基酯基团，它在例如“Proceedings of SPIE”，Advances in Resist Technology and Processing XVII, 卷 3999, 第一部分，579-590页，2000年2月28日-3月1日在描述。带有不同保护基团化学的聚合物的混合物也可用于本发明的光敏组合物中。

25 带有酸不稳定保护基团的优选聚合物是含有如下不同单体类型的聚合物和共聚物：

30 1)含有在酸存在下分解，并增加在含水碱性显影剂溶液中的溶解性的酸不稳定基团的单体，和

2) 没有酸不稳定基团和没有有助于在碱性溶液中的溶解性的单体, 和/或

3) 有助于聚合物含水碱溶单体。

类型 1) 的单体的实例是上述作为合适组分 (a2) 描述的物质。

5 类型 2) 的单体的实例是:

芳香乙烯基单体, 例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、 α -甲基萘、乙酰基萘、乙烯基醚, 例如乙基乙烯基醚和 3, 4-二氢-2H-吡喃、环己基乙烯基醚、环烯烃, 例如降冰片烯、2-羟基-5-降冰片烯、2-降冰片烯-5-基-(2-羟基乙基) 羧酸酯、乙烯基脂环族化合物, 10 例如乙烯基降冰片烷、乙烯基金刚烷、乙烯基环己烷、烷基(甲基)丙烯酸酯, 例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、乙烯基环己烷、乙烯基环己醇和马来酸酐。

类型 3) 的单体的实例是:

乙烯基芳香化合物, 例如羟基苯乙烯、丙烯酸化合物, 例如甲基 15 丙烯酸、乙基羧基氧基苯乙烯和它们的衍生物和环烯酸, 例如 5-降冰片烯-2-羧酸。该聚合物在例如 US5827634、US5625020、US5492793、US5372912、EP660187、US5679495、EP813113 和 EP831369 中描述。其它实例是例如巴豆酸、异巴豆酸、3-丁烯酸、丙烯酸、4-戊烯酸、丙酸、2-丁炔酸、马来酸、富马酸和乙烯羧酸。然而, 适用于本发明 20 组合物的聚合物并不限制于如上给出的实例。

酸不稳定单体在聚合物中的含量可在宽的范围内变化, 取决于其它组分的含量和保护的聚合物的碱溶性, 通常聚合物中带有酸不稳定基团的单体的含量为 5-60 mol %。

带有酸不稳定基团的共聚物优选具有约 3000-约 200000, 尤其是 25 约 5000-约 50000 的 MW, 分子量分布为约 3 或更小, 尤其是约 2 或更小。非苯酚单体, 例如烷基丙烯酸酯, 例如叔丁基丙烯酸酯或叔丁基甲基丙烯酸酯和环脂族乙烯基化合物, 例如乙烯基降冰片基或乙烯基环己醇化合物的共聚物可通过自由基聚合或其它已知方法得到, 有利地具有约 8000-约 50000 的 M_n 值, 分子量分布为约 3 或更小。

30 其它共聚单体可有利地以合适数量加入以便例如控制玻璃化转变温度。

在本发明中还可以使用两种或多种带有酸不稳定基团的聚合物

的混合物。例如可使用带有非常容易断裂的酸不稳定基团，例如缩醛基团或四氢吡喃基氧基基团的聚合物和带有不太容易断裂的酸不稳定基团，例如叔烷基酯基团的聚合物的混合物。还可以通过混合两种或多种带有不同酸不稳定基团，例如叔丁基酯基团和 2-甲基-金刚烷基基团或 1-乙氧基-乙氧基基团和四氢吡喃基氧基基团的聚合物使用不同大小的酸不稳定基团。还可使用非交联树脂和交联树脂的混合物。根据本发明，基于固体含量，该聚合物的比例优选为按重量计约 30-99%，尤其是按重量计 50-98%。不带酸不稳定基团的碱溶树脂或碱溶单体或齐聚化合物也可以加入组合物中，以便例如碱溶性，具有不同酸不稳定基团的聚合物的混合物的实例可以在例如 EP780732、EP679951 和 US5817444 中找到。

合适单体或齐聚溶解性抑制剂 (a4) 优选用于本发明的组合物中。

在本发明的组合物中合适的单体或齐聚溶解性抑制剂 (a4) 是带有至少一个在酸存在下断裂并增加在含水碱性显影剂溶液中的溶解性的酸不稳定基团的化合物，其实例包括烷氧基甲基醚、四氢呋喃基醚基、四氢吡喃基醚基、烷氧基乙基醚基、三联苯基醚基、甲硅烷基醚基、烷基碳酸酯基团、三联苯基酯基团、甲硅烷基酯基、烷氧基甲基酯基、乙烯基氨基甲酸酯基、叔烷基氨基甲酸酯基、三联苯基氨基、枯烯基酯基、缩醛基、缩酮基、四氢吡喃基酯基团、四氢呋喃酯基团、叔烷基醚基、叔烷基酯基等。适用于本发明的酸可断裂的溶解性抑制剂的分子量为约 3000 或更小，尤其是约 100-3000，优选约 200-2500。

带有酸不稳定基团的单体和齐聚溶解性抑制剂的实例在例如 EP831369 中描述的式 (I)-(XVI) 化合物。该其它合适的实例在如下文献中描述，

US 5356752, US 5037721, US 5015554, JP-A-1-289946, JP-A-1-289947, JP-A-2-2560, JP-A-3-128959, JP-A-3-158855, JP-A-3-179353, JP-A-3-191351, JP-A-3-200251, JP-A-3-200252, JP-A-3-200253, JP-A-3-200254, JP-A-3-200255, JP-A-3-259149, JA-3-279958, JP-A-3-279959, JP-A-4-1650, JP-A-4-1651, JP-A-11260, JP-A-4-12356, JP-A-4-123567, JP-A-1-289946, JP-A-3-128959, JP-A-3-158855, JP-A-3-179353, JP-A-3-191351, JP-A-3-200251, JP-A-3-200252, JP-A-3-200253, JP-A-3-200254, JP-A-3-200255, JP-A-3-259149, JA-3-279958, JP-A-3-279959, JP-A-4-1650, JP-A-4-1651, JP-A-11260, JP-A-4-12356, JP-A-4-12357 和日本专利申请 3-33229, 3-230790, 3-320438, 4-254157, 4-52732, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889, 4-152195, 4-254157, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889

在短波 UV 范围中适用作抗蚀剂是例如尤其是化合物, 例如叔丁基胆酸盐、叔丁基脱氧胆酸盐和叔丁基胆酸盐戊二酸盐二聚体(参见例如 SPIE 卷 3999, 127 页(2000))。

本发明的组合物还可含有聚合溶解性抑制剂, 例如如 US5354643 中所述的聚缩醛, 或如 US5498506 中所述的聚-N, O-缩醛, 与碱溶聚合物结合, 还与带有增加抗蚀剂膜在曝光后在显影剂中的溶解性的酸不稳定基团的聚合物结合或与所述两种类型的聚合物结合。

10 在本发明的组合物中, 当带有酸不稳定基团的溶解性抑制剂与碱溶聚合物和/或带有酸不稳定基团聚合物结合使用时, 溶解性抑制剂的含量基于固体含量为按重量计约 3-55%, 尤其按重量计约 5-45%, 优选按重量计 10-35%。

15 优选的水溶性聚合物(a5)在含水碱性溶液中用于本发明的组合物中。其实例包括醇酸树脂、氢化醇酸树脂、丙酮连苯三酚树脂、聚邻羟基苯乙烯、聚间羟基苯乙烯、聚对羟基苯乙烯、氢化聚羟基苯乙烯、卤代或烷基取代的聚羟基苯乙烯、羟基苯乙烯/N-取代的马来酰亚胺共聚物、o-/p-和 m/p-羟基苯乙烯共聚物、部分 o-烷基化聚羟基苯乙烯, [例如具有约 5-30mol% 羟基取代比例的 o-甲基化、o-(1-20 甲氧基)乙基化、o-(1-乙氧基)乙基化、o-2-四氢吡喃基化和 o-(叔丁氧基羰基)甲基化聚羟基苯乙烯]、o-酰基化聚羟基苯乙烯[例如具有约 5-30mol% 羟基的取代比例的 o-酰基化和 o-(叔丁氧基)羰基化聚羟基苯乙烯]、苯乙烯/马来酸酐共聚物、苯乙烯/羟基苯乙烯共聚

物、 α -甲基苯乙烯/羟基苯乙烯共聚物、羧基化甲基丙烯酸树脂和它们的衍生物。同样合适的是聚(甲基)丙烯酸[例如聚丙烯酸树脂]、(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸酯共聚物[例如丙烯酸/甲基丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯共聚物或甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯甲基丙烯酸叔丁基酯共聚物]、(甲基)丙烯酸/烯烃共聚物[例如丙烯酸/乙烯共聚物](甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酰胺共聚物[例如丙烯酸/丙烯酰胺共聚物]、(甲基)丙烯酸/氯乙烯共聚物[例如丙烯酸/氯乙烯共聚物]、(甲基)丙烯酸/乙酸乙烯酯共聚物[例如丙烯酸/乙酸乙烯酯共聚物]、马来酸/乙烯基醚共聚物[例如马来酸/甲基乙烯基醚共聚物]、马来酸单酯/甲基乙烯基酯共聚物[例如，马来酸单甲酯/甲基乙烯基醚共聚物]、马来酸/(甲基)丙烯酸共聚物[马来酸/丙烯酸共聚物或马来酸/甲基丙烯酸共聚物]、马来酸/(甲基)丙烯酸酯共聚物[例如马来酸/丙烯酸甲酯共聚物]、马来酸/氯乙烯共聚物、马来酸/乙酸乙烯酯共聚物和马来酸/烯烃共聚物[马来酸/乙烯共聚物和马来酸/1-氯丙烯共聚物]。然而适用于本发明组合物的聚合物并不限制如上给出的实例。

作为碱溶聚合物(a5)尤其优选醇酸树脂、聚间羟基苯乙烯、聚对羟基苯乙烯、相应羟基苯乙烯单体，例如对乙烯基环己醇的共聚物、烷基取代的聚羟基苯乙烯，部分 o-或 m-烷基化和 o-或 m-酰基化聚羟基苯乙烯、苯乙烯/羟基苯乙烯共聚物和 α -甲基苯乙烯/羟基苯乙烯共聚物。醇酸树脂化合物通过例如一种或多种单体作为主要成分与一种或多种醛在酸催化剂存在下加成缩合反应得到。

适用于制备碱溶树脂的单体的实例是羟基化芳香化合物，例如苯酚、间甲酚，即间甲酚、对甲酚和邻甲酚、二甲基苯酚(二甲苯酚)，例如 2,5-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚和 2,3-二甲基苯酚、烷氧基苯酚，例如对甲氧基苯酚、间甲氧基苯酚、3,5-二甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-甲基苯酚、间乙氧基苯酚、对乙氧基苯酚、间丙氧基苯酚、对丙氧基苯酚、间丁氧基苯酚和对丁氧基苯酚、二烷基苯酚，例如 2-甲基-4-异丙基苯酚和其它羟基化芳香化合物，包括间氯苯酚、对氯苯酚、邻氯苯酚、二羟基联苯、双酚 A、苯基苯酚、间苯二酚和萘。该化合物可单独或以两种或多种的混合物使用，用于醇酸树脂的单体并不限制于上述实例。

在制备醇酸树脂中用于与酚化合物聚缩合的醛的合适实例是甲醛、对甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、苯基乙醛、 α -苯基丙醛、 β -苯基丙醛、邻羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛、对羟基苯甲醛、邻氯苯甲醛、间氯苯甲醛、对氯苯甲醛、邻硝基苯甲醛、间硝基苯甲醛、邻甲基苯
5 甲醛、间甲基苯甲醛、对甲苯甲醛、对乙基苯甲醛、对正丁基苯甲醛、糠醛、氯乙醛和由此衍生的缩醛，例如氯乙醛二乙基缩醛。优选甲醛。这些醛可单独或两种或多种结合使用。合适酸催化剂的实例包括盐酸、硫酸、甲酸、乙酸和草酸。

得到的醇酸树脂的平均分子量有利地是在约 1000-30000，优选约
10 2000-20000 的范围内。

作为碱溶聚合物(不同于醇酸树脂)的如上所述的聚羟基苯乙烯和其衍生物和共聚物有利地具有约 2000 或更高的平均分子量，尤其是 4000-200000，优选 5000-50000。当具有改善耐热性的聚合物产生时，平均分子量有利地是至少 5000 或更高。

15 在本发明中，“平均分子量”理解为用凝胶渗透色谱法(用聚苯乙烯标准校正)测定的摩尔质量。

在本发明的组合物中，碱溶聚合物可以两种或多种的混合物使用。

有利的是，当使用碱溶聚合物和含有在酸作用下分解以增加在碱性显影剂溶液中的溶解性的基团的聚合物的混合物时，基于制剂(排除溶剂)的固体含量，碱溶聚合物的比例高达按重量计 80%，尤其是按重量计高达 60%，优选按重量计至多 40%。

当碱溶聚合物与溶解性抑制剂一起使用而没有带有在酸作用下分解的基团的聚合物时，碱溶聚合物的比例有利地是按重量计 40-90
25 %，尤其是按重量计 50-85%，优选按重量计 60-80%。

基于光致抗蚀剂中的固体含量，在正抗蚀剂制剂中的式 I 化合物(组分(b))的比例有利地是按重量计约 0.01-20%。

在基于由聚合物中除去保护基团的原理的化学改进体系中式 I 碘镨盐的使用产生正抗蚀剂。正抗蚀剂在许多应用中优选于负抗蚀剂，
30 尤其是由于它们较好的解析。然而同样感兴趣的是用正抗蚀剂机理生产负图象，以结合正抗蚀剂良好解析与负抗蚀剂的性质。如例如 EP361906 中所述，这通过例如加入所谓的逆成象步骤实现。对此在成

象曝光后抗蚀剂物质用例如气态碱在显影之前处理，形成的酸万象成象中和，随后全体抗蚀剂被曝光，进行热处理，以常用方法显影负图象。

形成负抗蚀剂的酸致敏组分通常是化合物，在酸(例如通过本式 I 化合物曝光形成的酸)催化当，它能够本身和/或与组合物中的一种或多种其它组分进行交联反应。这种化合物是例如已知的酸固化树脂，例如丙烯酸酯、聚酯、醇酸、蜜胺、环氧和酚醛树脂或它们的混合物。氨基树脂、苯酚树脂和环氧树脂是尤其合适的。这种酸固化树脂通常是已知的，在例如“Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie”，Edition 4, 卷 15(1978)，613-628 中描述。基于负抗蚀剂制剂的固体含量，交联组分应有利地在按重量计约 2-40%，优选按重量计 5-30% 的浓度存在。

因此，本发明还包括可碱性介质中可显影的化学改进的负光致抗蚀剂，其包含：

(a6) 用作交联组分的碱溶树脂，

(a7) 在酸作用下本身和/或与交联组分进行交联反应的组分，和 (b) 作为光敏酸供体的式 I 化合物。

除组分 (b) 之外，组合物还含有光敏酸供体和/或其它添加剂 (c) 和光敏剂 (d)。合适的组分 (c) 和 (d) 上文已作了描述。

作为组分 (a7) 考虑上述组分 (a1) 中的化合物。

尤其优选的酸固化树脂 (a7) 是氨基树脂，例如未醚化或醚化蜜胺、脲、胍或缩二脲树脂，尤其是甲基化蜜胺树脂或丁基化蜜胺树脂、合适的甘脲(四氢咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5-(1H,3H)-二酮)和脲酮(urone)。在这方面，术语“树脂”是指常用技术混合物，它通常还包括齐聚物和纯和高纯度化合物。N-六(甲氧基甲基)蜜胺和四甲氧基甲基甘脲，和 N,N'-二甲氧基甲基脲酮是优选的酸固化树脂。

基于组合物的总固体含量，在负抗蚀剂中式 I 化合物的浓度有利地是按重量计约 0.1-30%，尤其至多按重量计 20%，优选按重量计 1-15%。

负抗蚀剂组合物可选择性地含有成膜聚合交联剂(粘合剂) (a6)，优选碱溶酚醛树脂。同样十分适合于该用途的是例如由醛，例如乙醛或糠醛，尤其是甲醛和由苯酚，例如未取代的苯酚、单或二

氯取代的苯酚，例如对氯苯酚、被 C_1-C_9 烷基单或二取代的苯酚，例如 o-、m-或 p-甲酚、各种二甲酚、对叔丁基苯酚、对壬基酚、对苯基苯酚、间二酚、二(4-羟基苯基甲烷)或 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷得到的醇酸树脂。同样合适的是基于乙烯不饱和苯酚的均和共聚物，
5 例如乙烯基和 1-丙烯基取代的苯酚，例如对乙烯基苯酚或对-(1-丙烯基)苯酚的均聚物或这些苯酚与一种或多种乙烯不饱和化合物，例如苯乙烯的共聚物。交联剂的比例通常为按重量计约 30-95%，尤其是按重量计 40-80%。

尤其优选的负抗蚀剂制剂含有按重量计 0.5-15% 式 I 化合物(组分(b))、按重量计 40-99% 酚醛树脂交联剂(组分(a6))和按重量计
10 0.5-30% 蜜胺树脂(组分(a7))，百分数涉及制剂的总固化含量。

式 I 化合物还可用作酸供体，它可被负抗蚀剂体系中的例如聚缩水甘油甲基丙烯酸酯光化学交联活化，该交联反应由例如 Chae 等在 Pollimo 1993, 17(3) 292 中公开。

15 除组分(b)之外，正和负光致抗蚀剂制剂还可含有其它光敏酸供体(b1)、其它添加剂(c)、敏化剂(d)和/或其它光引发剂(e)。

因此，本发明还涉及如上所述的化学改进的抗蚀剂组合物，除了组分(a1)或(a2)和(b)或组分(a3)、(a4)、(a5)和(b)或组分(a6)、(a7)和(b)之外，还含有其它添加剂(c)、其它光敏酸供体(b1)、其它
20 光引发剂(e)和/或敏化剂(d)。

式 I 化合物可与其它已知的光潜在酸供体(b1)，例如其它镧盐、6-硝基苄基磺酸、二磺酰基重氮甲烷化合物、胍磺酸盐等结合用于本发明的组合物中。用于化学改进光致抗蚀剂的已知光潜在酸的实例在例如 US5731364、US5800964、EP704762、US5468589、US5558971、
25 US5558976，尤其在 EP794457 和 EP795786 中找到。

当使用式 I(b)化合物与其它光潜在酸(b1)的混合物时，(b)与(b1)的比率是例如 1:99-99:1。

合适的光潜在酸(b1)的实例包括：

(1)镧盐化合物，例如

30 其它碘镧盐、硫镧盐、磷镧盐、重氮盐、吡啶镧盐，优选二苯基三氟乙酸碘镧盐、二苯基苄基磺酸碘镧盐、二苯基十二烷基苯磺酸碘镧盐、三苯基三氟乙酸硫盐、三苯基六氟锑酸硫、二苯基六氟锑酸碘镧盐、

三苯基苯磺酸硫酸盐、(羟基苯基)苄基甲基甲苯磺酸硫酸盐等。

(2)含卤代化合物

含有卤代烷基的杂环化合物,含有卤代烷基的烃化合物等,优选
(三氯甲基)-s-三嗪衍生物,如苯基-二(三氯甲基)-s-三嗪、甲氧基
5 苯基-二(三氯甲基)-s-三嗪、萘基-二(三氯甲基)-s-三嗪等,1,1-
二(4-氯苯基)-2,2,2-三氯乙烷等;

(3)砜化合物,例如

β -酮基砜、 β -磺酰基砜和它们的 α -重氮衍生物等,优选苯甲酰基
甲基苯基砜、三甲苯基苯甲酰基甲基砜、二(苯基磺酰基)甲烷、二(苯
10 基磺酰基)重氮甲烷。

(4)磺酸酯化合物,例如

烷基磺酸酯、卤代烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、亚氨基磺酸盐、亚
酰氨基磺酸酯等,优选亚酰氨基磺酸酯,例如N-(三氯甲基磺酰氧基)
琥珀酰亚胺、N-(三氯甲基磺酰氧基)邻苯二甲酰基亚胺、N-(三氯甲
15 基磺酰氧基)萘二甲酰基亚胺、N-(三氯甲基磺酰氧基)二苯基马来酰
亚胺、N-(三氯甲基磺酰氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳酰胺、
N-(三氯甲基磺酰氧基)-7-氧代二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳酰
胺、N-(三氯甲基磺酰氧基)-7-氧代二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳酰
胺、N-(三氯甲基磺酰氧基)二环[2.2.1]庚烷-5,6-氧代-2,3-二碳酰
20 胺、N-(萘基磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(萘基磺酰氧基)邻苯二甲酰基
亚胺、N-(萘基磺酰氧基)萘二甲酰基亚胺、N-(萘基磺酰氧基)二苯基
马来酰亚胺、N-(萘基磺酰氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳酰
胺、N-(萘基磺酰氧基)-7-氧代二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳酰
胺、N-(萘基磺酰氧基)-7-氧代二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳酰
25 胺、N-(萘基磺酰氧基)二环[2.2.1]庚烷-5,6-氧代-2,3-二碳酰
胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)邻苯二甲
酰基亚胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)萘二甲酰基亚胺、N-(4-甲基苯
基磺酰氧基)萘二甲酰基亚胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)二苯基马来
酰亚胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳酰
30 胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)-7-氧代二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳
酰胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)二环[2.2.1]庚烷-5,6-氧代-2,3-二
碳酰胺、N-(2-三氯甲基苯基磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(2-三氯甲基

- 苯基磺酰氧基)萘二甲酰基亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳酰胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)-7-氧代二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳酰胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)二环[2.2.1]庚烷-5,6-氧代-2,3-二碳酰胺等。

- 其它合适的磺酸盐化合物是例如苯偶姻甲磺酸酯、三羟基苯三三氟乙酸酯、三羟基苯甲磺酸三酯、硝基苄基-9,10-二乙氧基蒽基-2-磺酸酯、 α -(4-甲磺酰氧基亚氨基)-苄基氯化物、 α -(4-甲磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氯化物、 α -(4-甲磺酰氧基亚氨基)-2-噻吩基甲基氯化物、 α -(甲基磺酰氧基亚氨基)-1-环己烯基乙腈、 α -(丁基磺酰氧基亚氨基)-1-环戊烯基-乙腈、(4-甲基磺酰氧基亚氨基-次环己-2,5-二烯基)-苄基乙腈、(5-甲基磺酰氧基亚氨基-5H-次噻吩-2-基)-苄基乙腈、(5-甲基磺酰氧基亚氨基-5H-次噻吩-2-基)-(2-甲基苄基)乙腈、(5-甲基磺酰氧基亚氨基-5H-次噻吩-2-基)-(2-氯苄基)乙腈等。

- 在本发明的组合物中，尤其优选的是磺酸酯化合物，例如三羟基苯甲磺酸三酯、N-(三氟甲基磺酰氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳酰胺、N-(苄基磺酰氧基)萘二甲酰基亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)邻苯二甲酰基亚胺、N-(三氟甲基苯基磺酰氧基)二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二碳酰胺、N-(苄基磺酰氧基)萘二甲酰基亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)邻苯二甲酰基亚胺等。

(5) 醌二叠氮化物化合物

- 例如多羟基化合物的1,2-醌二叠氮化物磺酸酯化合物。优选带有1,2-醌二叠氮化物磺酰基，例如1,2-苯醌二叠氮化物-4-磺酰基、1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰基、1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酰基、1,2-萘醌二叠氮化物-6-磺酰基等的化合物。尤其优选带有1,2-萘醌二叠氮化物-4-磺酰基或1,2-萘醌二叠氮化物-5-磺酰基的化合物。尤其合适的是(多)羟基苯基烷基酮，例如2,3,4-三羟基二苯酮、2,4,6-三羟基二苯酮、2,3,4,4'-四羟基二苯酮、2,2',3,4-四羟基二苯酮、2,3,4,4'-四羟基二苯酮、2,2',4,4'-四羟基二苯酮、2,2',3,4,4'-五羟基二苯酮、2,2',3,2,6'-五羟基二苯酮、2,3,3',4,4',5'-六羟基二苯酮、2,3',4,4',5',6-六羟基二苯酮等的1,2-醌二叠氮化物磺酸酯；

二[(多)羟基苯基]烷烃, 例如二(4-羟基苯基)乙烷、二(2,4-二羟基苯基)乙烷、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(2,4-二羟基苯基)丙烷、2,2-二(2,3,4-三羟基苯基)丙烷等的1,2-醌二叠氮化物磺酸酯;(多)羟基苯基烷烃, 例如4,4'-二羟基三苯基甲烷、4,4',4''-三羟基三苯基甲烷、4,4',5,5'-四甲基-2,2',2''-三羟基三苯基甲烷、2,2,5,5'-四甲基-4,4',4''-三羟基三苯基甲烷、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、1,1-二(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-二(4-羟基苯基)-1-(4-[1-(羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基)乙烷等的1,2-醌二叠氮化物磺酸酯;(多)羟基苯基黄烷, 例如2,4,4-三甲基-2',4',7-三羟基-2-苯基黄烷、2,4,4-三甲基-2',4',5',6,7-五羟基-2-苯基黄烷等的1,2-醌二叠氮化物磺酸酯。

其它合适的添加剂(c)如上所述。

可用于本发明的抗蚀剂组合物的碱性有机化合物的其它实例是比苯酚强的碱, 尤其是含氮碱, 该化合物可以是离子, 例如四烷基铵盐或非离子的。优选含氮碱, 其每个分子含有两个或多个在不同化学环境下的氮原子。尤其优选是含有至少一个取代或未取代氨基和至少一个含氮环结构的化合物, 以及含有至少一个烷基氨基的化合物。其实例包括脒、氨基吡啶、氨基烷基吡啶、氨基吡咯烷、吡唑、咪唑、吡唑、吡嗪、嘧啶、嘌呤、咪唑、吡唑啉、哌嗪、氨基吗啉和氨基烷基吗啉。其未取代和取代衍生物均是合适的。优选的取代基是氨基、氨基烷基、烷基氨基、氨基芳基、芳基氨基、烷基、烷氧基、酰基、酰氧基、芳基、芳氧基、硝基、羟基和氰基。尤其优选的碱性化合物的具体实例是脒、1,1-二甲基脒、1,1,3,3-四甲基脒、2-氨基吡啶、3-氨基吡啶、4-氨基吡啶、2-二甲基氨基吡啶、4-二甲基氨基吡啶、2-二乙基氨基吡啶、2-(氨基甲基)吡啶、2-氨基-3-甲基吡啶、2-氨基-4-甲基吡啶、2-氨基-5-甲基吡啶、2-氨基-6-甲基吡啶、3-氨基-乙基吡啶、4-氨基乙基吡啶、3-氨基吡咯烷、哌嗪、N-(2-氨基乙基)-哌嗪、N-(2-氨基乙基)哌嗪、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌嗪、4-哌啶并哌啶、2-亚氨基哌啶、1-(2-氨基乙基)吡咯烷、吡唑、3-氨基-5-甲基吡唑、5-氨基-3-甲基-1-对甲苯基吡唑、吡嗪、2-(氨基甲基)-5-甲基-吡嗪、嘧啶、2,4-二氨基嘧啶、4,6-二羟基嘧啶、2-吡唑啉、3-吡唑啉、N-氨基吗啉和N-(2-氨基乙基)吗啉。

由 Kudo, K 等在 J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, 45 页;
由 W. Huang 等在 SPIE, 3999 卷, 591-597 页 (2000) 和由 Lchimura, K
等在 Chem: Letters 1995, 551 页中描述。

通常在施用于基质之前本发明的组合物溶解于合适的溶剂中, 该
5 溶剂的实例包括二氯乙烷、环己酮、环戊酮、2-庚酮、 γ -丁内酯、甲
基乙基酮、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、2-甲氧基乙基乙酸酯、2-
乙氧基乙基乙酸酯、2-乙氧基乙醇、二甘醇二甲醚、乙二醇单乙基醚
乙酸酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、甲苯、乙酸乙酯、
乙酸甲酯、乳酸乙酯、甲基甲氧基丙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯、丙酮
10 酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、
N-甲基吡咯烷酮和四氢呋喃。该溶剂可单独或结合使用, 其优选实例
是酯, 如 2-甲氧基乙基乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚
乙酸酯、甲基甲氧基丙酸酯、乙基乙氧基丙酸酯和乳酸乙酯。

表面活性剂可加入溶剂中, 合适的表面活性剂的实例是非离子表
15 面活性剂, 例如聚氧乙烯烷基醚, 例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯
硬脂基醚、聚氧乙烯乙酰基醚和聚氧乙烯油基; 聚氧乙烯烷基芳基
酯, 例如聚氧乙烯辛基苯酚醚和聚氧乙烯壬基苯酚醚; 聚氧乙烯/聚
氧丙烯嵌段共聚物、山梨糖醇/脂肪酸酯, 例如山梨糖醇单月桂酸酯、
山梨糖醇单棕榈酸酯、山梨糖醇单硬脂酸酯、山梨糖醇单油酸酯、山
20 梨糖醇三油酸酯; 氟化学表面活性剂, 例如 F-top EF 301、EF303 和
EF352 (New Akita Chemical Company, Japan)、Megafac F171 和
F17.3 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Japan); Fluorad FC 430
和 FC431 (Sumitomo # M Ltd., Japan)、Asahi Guard AG 710 和 Surflon
S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105 和 SC106 (Asahi Grass
25 Col, Ltd., Japan); 有机硅氧烷聚合物 KP341 (Shin-Etsu Chemical
Co., Ltd. Japan) 和丙烯酸或甲基丙烯酸(共)聚合物 Poly-flow Now.
75 和 NO.95 (Kyoeisha Chemical Co., Ltd., Japan)。通常表面活
性剂在组合物中的比例为以每 100 份组合物中的固体含量的重量计,
按重量计约 2 份或更少, 例如按重量计 0.1 份或更少。

30 本发明的组合物的溶液通过上述常用已知方法均匀地施用于基
质, 合适的层厚度已在上文中说明。

在涂布后, 通常通过加热除去溶剂, 光致抗蚀剂的层保留在基质

上, 当然, 干燥温度必须低于抗蚀剂制剂的组分会分解或反应的温度, 通常干燥温度为约 60-160℃。

涂布基质的曝光已在上文中描述。

在曝光后, 和如果需要在加热处理后, 组合物的曝光位置(在正抗蚀剂的情况下)或组合物的未曝光位置(在负抗蚀剂的情况下)以本领域技术人员已知的方法用显影剂除去。

为加速催化反应和因而确保产生在抗蚀剂涂层的曝光和未曝光区域之间溶解性的足够的显影差异, 优选在显影之间加热涂层, 也可以在曝光过程中加热, 通常采用 60-160℃ 的温度。加热的最佳时间取决于所使用的加热方法, 本领域的技术人员通过简单的实验即可确定。当使用加热板时, 加热时间通常为几秒钟-几分钟, 例如 10-300 秒, 而在使用循环空气烘箱时例如为 1-30 分钟。

随后进行显影, 其中除去溶解于显影剂中的涂层部分。如果需要, 显影步骤可通过缓慢移动样品、在显影剂槽中仔细涂刷涂层或在喷洒显影装置中显影加速。现有技术中常用的含水碱性显影剂溶液可用于该用途。其实例包括氢氧化钠和钾、相应的碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐和偏硅酸盐、无金属碱, 例如铵化合物或胺, 例如乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙基胺、三乙胺、甲基二乙基胺、链烷醇胺, 例如二甲基乙醇胺、三乙醇胺、季铵氢氧化物, 例如四甲基氢氧化铵或四乙基氢氧化铵。显影剂溶液通常至多为 0.5N, 但通过在使用前用合适方法稀释。例如当量浓度为约 0.1-0.3 的溶剂的非常合适的, 显影剂的选择将取决于光固化涂层的性质, 尤其取决于交联剂的性质或产生的光解产物的性质。如果需要, 含水显影剂溶液还可含有少量增湿剂和/或有机溶剂, 可加入显影剂溶液中的典型有机溶剂的实例包括环己酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、丙酮、异丙醇和两种或多种这些溶剂的混合物。典型的含水/有机显影剂体系是基于 ButylcellosolveTM/水的体系。

本发明还涉及制造光致抗蚀剂的方法, 其包括

- (1) 将上述组合物施用于基质;
- (2) 加热组合物至 60℃-160℃ 的温度;
- (3) 用波长 150nm-1500nm 的光进行成象曝光;
- (4) 选择性地加热组合物至 60℃-160℃ 的温度; 和

(5)用溶剂或含水碱性显影剂显影。

光致抗蚀剂可用于所有类型的基质，用本领域技术人员已知的所有辐射技术，例如可使用半导体基质，例如硅、砷化镓、锗、铋化铟；以及被氧化物或氮化物覆盖的基质，例如二氧化硅、氮化硅、氮化钛、硅氧烷和金属基质和涂布金属的金属涂层基质，例如铝、铜、钨等。5 基质还可涂布聚合物，例如用聚合物制备的有机减反射涂层、绝缘层和电介质涂层。

光致抗蚀剂层可通过所有常用技术，例如直接书写，即用激光束或发射平版印刷以分步重复方式或扫描方法或通过蒙片接触印刷。

10 在发射平版印刷的情况下，可选择许多选择性条件，例如相干辐射、部分相干辐射或不相干辐射。这包括非轴向辐射，例如环形照明和四极照明，其中光线仅允许通过除透镜中心之外的某些区域。

用于产生图案的蒙片可以是硬蒙片或软蒙片，蒙片可包括透明、半透明和遮光图案。图案尺寸还可包括在或低于发射光学的分辨极限的图案和以一定方式排列在图案中以便在光线通常蒙片后修正光线的投影、强度和相位调制，它包括相移蒙片和网膜版相移蒙片。15

在光致抗蚀剂组合物中形成图象的过程可用于产生任何所需几何和形状的图案，例如密集或分开的线、接触孔、通道、缺口、圆点等。

20 优选其中成象曝光通过在 190-450nm，尤其 190-260nm 的波长范围的单色或多色辐射进行的方法。

本发明还涉及如上所述的式 I 化合物作为光学潜在酸供体在阳离子或酸催化可聚合或可交联化合物的聚合或交联，或增加在酸作用下化合物在显影剂中的溶解性中的应用，还涉及在电磁辐射作用下阳离子或酸催化可聚合或可交联化合物的光致聚合或交联方法，在该方法25 中式 I 化合物用作光潜在酸供体。

用于释放酸的 UV 辐射通常用波长 157-600nm 的光进行，合适的辐射例如存在于日光或人工光源的光线中。可以使用许多不同类型的光源，点光源和平面辐射器(灯毯)是合适的。其实例包括：碳弧灯、30 氙弧灯、中、高和低压汞灯，如果需要掺杂金属卤化物(金属卤化物灯)、微波发射的放电灯、激发态原子灯、超光化荧光灯、荧光灯、氩气白炽灯、闪光灯、照相泛光照明、电子束和 X 射线。

灯和所曝光的基质之间的距离可根据所需的用途、灯的类型**的强度变化**，可以是例如 2cm-150cm，激光光源，例如激态原子激光也是合适的，也可以使用在可视范围内的激光。

如下实施例进一步说明本发明。在其它的描述部分和专利权利要求书中，所给出的份数或百分数涉及重量，除非另有说明。当超过 3 个碳原子的烷基或烷氧基在实施例中说明，而未提到它们的异构体形式时，数据涉及各自的正异构体。

实施例 1: 制备 (4-异丁基苯基)-p-甲苯基碘镧六氟磷酸盐

将在 326g 75% 硫酸中的 45.22g (0.21mol) 加入带有回流冷凝器、温度计、搅拌器和氮气源的 750ml 烧瓶中，加入 29.2g (0.22mol) 异丁基苯，将均匀混合物冷却到 10℃。分批加入 94.7g (0.41mol) 过氧硫酸氢铵使得温度不超过 15℃。反应混合物在室温下搅拌 5 小时。随后将反应混合物在 40 分钟内在 5-10℃ 下加入充分搅拌的 38.18g (0.21mol) 六氟磷酸钾在 600ml 水和 500ml 乙酸乙酯中的悬浮液中，将混合物保持在室温下 1.5 小时，分相。有机相用水和 5% 碳酸氢钠洗涤，真空除去溶剂，得到 89g (0.18mol; 86%) (p-异丁基苯基)-p-甲苯基六氟磷酸碘镧盐，为棕色树脂形式。产物用色谱法(二氯甲烷: 甲醇 95:5, 二氧化硅)或由氯仿/己烷中重结晶进一步纯化。

分析纯样品具有如下物理性质: 白色粉末，熔点 90-92℃。¹H-NMR 谱(CDCl₃)显示在如下数值δ下的转移单峰[ppm]: 7.9 (4H, m, ArH), 7.23 (4H, m, ArH) 2.45 (2H, d, J=6.2Hz, CH₂), 1.81 (1H, m, CH(CH₃)₂), 0.85 (6H, d, J=6.2Hz, 2CH₃)。

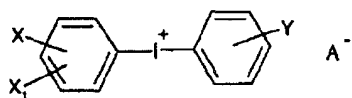
C₁₇H₂₀F₆IP (496.21) 的元素分析

	C [%]	H [%]	F [%]	P [%]
25 计算值:	41.15	4.06	22.97	6.24
实验值:	41.15	4.19	22.82	5.95

实施例 2-13

以类似于实施例 1 中所述的方法由合适取代的芳香化合物制备实施例 2-13 的化合物，结构和物理数据在表 1 中给出。

表 1



Ex.	X / X ₁	Y	A	物理性质	元素分析		
					理论值[%]	实测值[%]	
					C	H	F
2	4-C(CH ₃) ₃ / H	4-CH ₃	PF ₆	白色粉末 m.p. 105-108°C	41.15 41.27	4.06 4.23	22.97 22.81
3	4-C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ / H	4-CH ₃	PF ₆	发白粉末 m.p. 94-98°C	42.37 42.73	4.35 4.59	22.34 20.44
4	4-环己基 / H	4-CH ₃	PF ₆	玻璃, 棕色树脂	43.70 46.41	4.25 4.66	21.83 19.84
5	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	2-CH ₃	PF ₆	发白粉末 m.p. 120°C	41.15 40.99	4.06 4.00	22.97 22.80
6	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	3-CH ₃	PF ₆	玻璃, 棕色树脂	41.15 41.66	4.06 3.87	22.97 22.64
7	4-C(CH ₃) ₃ / H	3-CH ₃	PF ₆	黄色结晶 m.p. 104-106°C	41.15 41.53	4.06 4.27	22.97 22.07
8	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	4-C ₂ H ₅	PF ₆	玻璃, 棕色树脂	42.37 43.02	4.35 4.32	22.34 21.70
9	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	4-CH ₃	SbF ₆	粘性油	34.79 34.75	3.43 3.47	19.42 19.29
10	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	4-CH- (CH ₃) ₂	PF ₆	黄色树脂	43.53 43.55	4.61 4.77	21.74 20.63
11	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	4-CH ₃	4-CH ₃ -Ph- SO ₃	玻璃, 棕色树脂	55.18 54.75	5.21 5.43	- -
12	4-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂ / H	4-CH ₃	(±) camphor sulfonate	玻璃, 棕色树脂	55.67 55.71	6.06 6.21	- -
13	4-CH(CH ₃) ₂ / 2-CH(CH ₃) ₂	4-CH ₃	PF ₆	米色粉末 m.p. 137-141°C	43.53 43.68	4.61 4.71	21.74 21.24

实施例 14: (4-甲基苯基) (4'-异丁基苯基) 碘鎓九氟丁基磺酸盐

将 4.5g 九氟丁磺酸钾悬浮在 15ml 水中, 向该溶液中加入 4.93g 溶解在 10ml 甲醇中的粗 (4-甲基苯基) (4'-异丁基苯基) 硫酸氢碘鎓盐, 混合物在室温下搅拌 1 小时。加入 15ml 二氯甲烷, 在室温下搅拌过夜。产物用二氯甲烷提取, 有机相用水洗涤, 用硫酸镁干燥并浓缩。残余物在硅胶上用快速色谱法纯化, 用二氯甲烷和乙醇 (95:5) 作为洗脱剂, 得到 2.46g (3.8mmol; 34%) (4-甲基苯基) (4'-异丁基苯基) 碘鎓九氟丁基磺酸盐。

基)九氟丁酸碘鎓盐, 为棕色树脂。结构用 $^1\text{H-NMR}$ 谱(CDCl_3)证实, $\delta[\text{ppm}]: 0.88(\text{d}, 6\text{H}), 1.84(\text{m}, 1\text{H}), 2.41(\text{s}, 3\text{H}), 2.50(\text{d}, 2\text{H}), 7.21-7.26(\text{m}, 4\text{H}), 7.84(\text{d}, 4\text{H})$ 。

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{F}_9\text{SI}$ 的元素分析

5	C[%]	H[%]	F[%]
	计算值:38.78	3.10	26.29
	实验值:38.80	3.09	26.17

实施例 15: 白色颜料的环氧树脂组合物的光固化

通过混合如下组分制备光固化制剂

- 10 36.0 份双酚 A 环氧树脂 ($^{\text{RTM}}$ Araldit GY 250, Vantico)
 14.4 份三甲醇丙烷三缩水甘油醚 ($^{\text{RTM}}$ Grinolit V51-31, Emschemie)
 9.6 份 $\text{C}_{12/14}$ 烷基缩水甘油醚 ($^{\text{RTM}}$ Grinolit Epoxid 8, Emschemie), 和
 15 40.0 份金红石二氧化钛 ($^{\text{RTM}}$ R-TC2, Tioxide)

将制剂加热到 50°C , 在玻璃珠作为助剂存在下搅拌 20 分钟均匀混合。加入 1.5% 实施例 1 的化合物和 0.5% 2-异丙基噻吨酮和 4-异丙基噻吨酮的混合物 ($^{\text{RTM}}$ Quantacure ITX), 通过搅拌溶解在制剂中。将制剂以 12 微米的层厚度施用于刷过的铝片上, 在曝光装置 (Foerdertechnik) 中用熔融 M-灯 ($120\text{W}/\text{cm}$) 辐射, 为此, 将样品在传送带上以 $10\text{m}/\text{分钟}$ 的移动速度通过灯下, 完全固化后, 得到无粘性表面, 以 60° 的入射角测量表面的光彩, 为 97。

实施例 16

方法类似于实施例 15, 但用实施例 7 的化合物代替实施例 1 的化合物, 完全固化后, 得到无粘性表面, 以 60° 的入射角测量表面的光彩, 为 96。

实施例 17 在阳离子可固化的环氧组合物中光致交联反应活性的测定

通过将如下组分溶解在 60 份丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中制备组合物:

- 30 30.0 份环氧甲酚醇酸树脂 ($^{\text{RTM}}$ Araldit ECN 9699, Vantico)
 10.0 份 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯 ($^{\text{RTM}}$

Araldit CY 179, Vantico).

向该溶液中加入 1.6 份碘镨盐和 0.4 份 2-异丙基噻吨酮和 4-异丙基噻吨酮的混合物 (RTM Quantacure ITX), 通过搅拌溶解在制剂中。

通过用 Convac Spincoater 以每分钟 500 转将组合物在阴极氧化的铝片上旋转涂布 30 秒钟, 至 0.5mm 厚度, 随后在加热板上在 110℃ 下加热 60 秒钟, 形成固体, 5 微米厚的膜。膜随后在 Suess 接触曝光装置 MJB 55 中用高压汞灯通过 15 步石英灰色刻度透射蒙片 (“Photoresist Multi Density Step Tablet”) 用接触方法在铝基质上曝光 120 秒, 随后在加热板上在 140℃ 下加热, 随后在二醇甲醚乙酸酯中 (PGMEA) 显影 30 秒, 随后用 2-丙醇漂洗 10 秒, 随后用压缩空气吹干。随后测定在蒙片的相应透射区域下膜未溶解的最低透射数值, 在其它相同的组合物和相同的加工条件, 该数值表征交联反应活性, 即所用的光引发剂的光敏性。由于曝光能量通过如下公式计算:

$$\text{曝光能量 [mJ/cm}^2\text{]} = \text{透射} \times \text{曝光时间 [s]} \times \text{辐射强度 [mW/cm}^2\text{]}$$

因此用相同的曝光时间和恒定的辐射强度, 完全交联 (光敏性) 所需的曝光剂量与最小透射数值成正比, 在最小透射数值下膜仍充分交联, 不溶解在显影剂中。在所有试验中, 辐射强度恒定在 7.1mW/cm² 用 OAI400 探针和 OAI 动量计测定。

由于在所用的 Süess 接触曝光装置中的曝光通过在辐射过程中实际上没有加热作用于基质上的这样的事实是有区别的, 通过光化学产生的阳离子的环氧交联热活化可与辐射分开地在随后的温度控制加热板上以高度可重复的方式发生。在加热温度和时间相同条件下, 在显影过程中膜仍未从基质上溶解的测量的透射级的差异因而可直接认为是所使用的碘镨盐或敏化剂的不同光敏性或光反应活性引起的。

因此, 透射值可直接用作所需的曝光能量的相对测量结果, 所且的光引发剂 (碘镨盐) 或敏化剂体系的低的数值相应于高的光反应活性 (高光敏性), 高的数值相应于低光反应活性 (低光敏性)。

用于交联所需的所测定的最小透射值在表 2 (用于本发明的碘镨盐的实施例) 和表 2a (用于比较实施例) 中在 “实施例 17” 栏中给出。

实施例 18 在酸催化可固化的蜜胺树脂-酚醛树脂组合物中光致交联反应活性的测定

通过将如下组分溶解在 72.2 份丙二醇甲醚乙酸酯 (PGMEA) 中制备

组合物：

18.0 份聚(4-羟基苯乙烯) (VP 8000, Nisso)

8.3 份六甲氧基甲基蜜胺树脂 (^{RTM}Cymel 301, Dyno Cyanamid)

1.2 份本发明的碘鎓盐光引发剂，和

5 0.3 份 2-异丙基噻吨酮和 4-异丙基噻吨酮的混合物 (^{RTM}Quantacure ITX)

以类似于实施例 17 施用。在旋转涂布和层干燥后组合物层的厚度为 5 微米。在显影前，在 140℃ 下在加热板上进行曝光后的烘烤，持续 120 秒。层在含水 2.38% 四甲基氢氧化铵溶液中显影 60 秒，用水漂洗，
10 用压缩空气吹干。如实施例 17 中所述测定交联所需的最小透射值。结果同样在表 2 (用于本发明的化合物) 和表 a2 (用于比较实施例) 中在“实施例 18” 栏中给出。

本发明的组合物在环氧固化和酸催化蜜胺树脂固化中同时具有用于有效完全交联的高光敏性(低最小透射值)和在曝光时不产生任
15 何有害健康的苯。

表 2

在每种情况下使用 4% 本发明的光引发剂和 1% ^{RTM} Quantacure
ITX

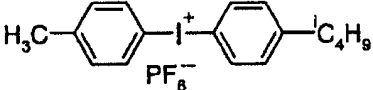
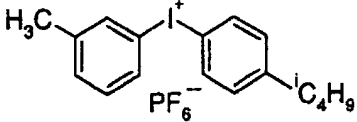
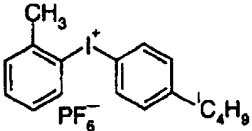
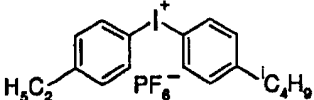
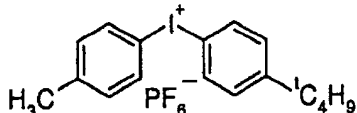
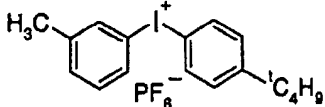
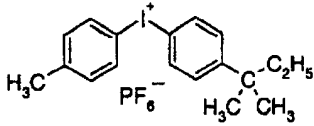
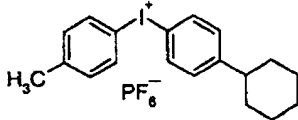
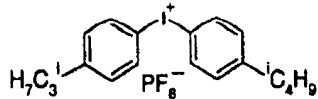
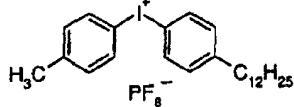
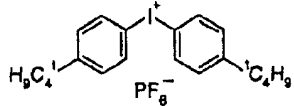
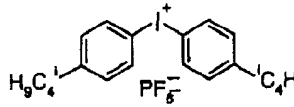
实施例的光引发剂	最小相对曝光剂量[I% 透射]	
	实施例17	实施例18
1 	12	10
6 	14	5
5 	12	5
8 	22	5
2 	14	20
7 	12	5
3 	20	5
4 	22	14
10 	25	14

表 2a-使用非本发明的碘鎓盐的比较实施例

在每种情况下使用 4% 本发明的光引发剂和 1% ^{RTM} Quantacure ITX

比较化合物	结构式	最小相对曝光剂量 [% 透射]	
		实施例17	实施例18
A		40	40
B		25	40
C		30	50

5

实施例 19

根据实施例 17, 用实施例 9 的 (4-异丁基苯基)-p-甲苯基碘鎓六氟磷酸盐代替实施例 1 的碘鎓盐制备制剂, 如实施例 17 中所述进行应用和评价, 交联所需的最小透射仅为 1%。

10

实施例 20

根据实施例 17, 用实施例 1 的碘鎓盐制备制剂, 但 2-异丙基噻吨酮和 4-异丙基噻吨酮的混合物 (^{RTM} Quantacure ITX) 的敏化剂混合物完全用相同数量 (1 份) 1-氯-4-丙氧基噻吨烯-9-酮 (^{RTM} Quantacure CPTX) 代替, 如实施例 17 中所述进行应用和评价, 所测量的交联所需的最小透射为 12%。

15

实施例 21

根据实施例 17, 用实施例 1 的碘鎓盐制备制剂, 但 2-异丙基噻吨酮和 4-异丙基噻吨酮的混合物 (^{RTM} Quantacure ITX) 的敏化剂混合物完全用相同数量 (1 份) 3, 3'-羰基-二 (7-二乙基氨基香豆素) 代替, 如实施例 17 中所述进行应用和评价, 所测量的交联所需的最小透射为 10%。

20

实施例 22

根据实施例 17, 用实施例 1 的碘鎓盐制备制剂, 但 2-异丙基噻吨酮和 4-异丙基噻吨酮的混合物 (™ Quantacure ITX) 的敏化剂混合物完全用相同数量 (1 份) 9, 10-二甲氧基-2-乙基蒽 (Aldrich) 代替, 如

5 实施例 17 中所述进行应用和评价, 所测量的交联所需的最小透射为 5 %。

实施例 23 基于环氧化大豆油的阳离子透明清漆

将 2% 碘鎓盐光引发剂加入每个 100 份的环氧化大豆油 (Edenol D81, Cognis) 中。

10 将混合物施用 100 微米的刮刀施用于白色蜜胺涂布的刨花板板条, 以 3x5m/分钟的带速在 2x120W/cm 中压汞灯下辐射, 所使用的引发剂和固化结果在如下表 3 (本发明的引发剂) 和 3a (非本发明的碘鎓盐) 中给出。

表 3

15

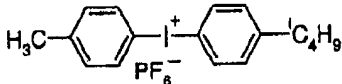
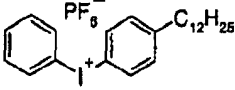
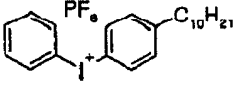
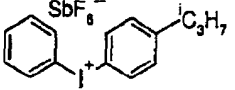
实施例的光引发剂	辐射后的观察结果
1 	良好固化膜

表 3a-用非本发明的碘鎓盐的比较实施例

光引发剂	辐射后的观察结果
D 	未固化
E 	未固化
F 	未固化

实施例 24

5 通过紧密研磨如下组分制备兰色多功能印刷油墨:

73.2 份 ^{RTM}Cyacure UVR-6105 (3,4-环氧环己基甲基羧酸酯, Union Carbide)

10.5 份 ^{RTM}Cyacure UVR-6000 (3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷, Union Carbide)

10 5.3 份 ^{RTM} TONE 0301 (ε-己内酰胺-三醇, Union Carbide)

0.5 份 ^{RTM}BYK 307 (聚醚改性的二甲基聚硅氧烷共聚物, Byk)

10.5 份 RTM Irgalite Blue GLO (酞菁铜, Ciba Specialty Chemicals)

和附加和 6% (4-异丁基苯基)-p-甲苯基碘鎓六氟磷酸盐 (实施例 1 的化合物) 和 0.5% 2-异丙基噻吨酮和 4-异丙基噻吨酮的混合物 (^{RTM} Quantacure ITX).

阳离子印刷油墨在 K-bar 涂布机以 4 微米的层厚度用于铝箔上, 在带有 120W/cm 中压汞灯的 IST 曝光装置中固化. 印刷的基质随后在烘箱中在 100℃ 下加热 5 分钟, 表面耐擦试坚牢度和固化印刷油墨的抗性通过各种双重摩擦试验用未除去印刷油墨的充满甲乙酮 (MEK) 的纤维素测定.

在该实验中, 以 100m/分钟的固化速度的印刷油墨对擦试是牢固

的, 承受 12 次 MEK 双重摩擦试验。

实施例 25

以类似于实施例 24 制备多功能印刷油墨和测试, 但实施例 1 的光引发剂被 (4-异丁基苯基)-p-乙基苯基碘鎓六氟磷酸盐(实施例 8 的化合物)代替。

以 20m/分钟的固化速率, 印刷油墨对擦试是牢固的, 承受超过 50 次 MEK 双重摩擦试验。

实施例 26

以类似于实施例 24 制备多功能印刷油墨和测试, 但实施例 1 的光引发剂被 4-叔丁基苯基-p-甲基苯基碘鎓六氟磷酸盐(实施例 2 的化合物)代替。

以 70m/分钟的固化速率, 印刷油墨对擦试是牢固的, 承受 43 次 MEK 双重摩擦试验。

实施例 27

以类似于实施例 24 制备多功能印刷油墨和测试, 但实施例 1 的光引发剂被 4-[2-(2-甲基)-丁基苯基]碘鎓六氟磷酸盐(实施例 3 的化合物)代替。

以 20m/分钟的固化速率, 印刷油墨对擦试是牢固的, 承受 48 次 MEK 双重摩擦试验。

化合物 B 的比较实施例

以类似于实施例 24 制备多功能印刷油墨和测试, 但实施例 1 的光引发剂被二(4-叔丁基苯基)碘鎓六氟磷酸盐(B)代替。

即使以 5m/分钟的固化速率, 印刷油墨对擦试仍是不牢固的, 不能承受 1 次 MEK 双重摩擦试验。

化合物 C 的比较实施例

以类似于实施例 24 制备多功能印刷油墨和测试, 但实施例 1 的光引发剂被二(4-异丁基苯基)碘鎓六氟磷酸盐(C)代替。

印刷油墨对擦试是不牢固的, 直至 20m/分钟的固化速率, 承受 9 次 MEK 双重摩擦试验。

化合物 E 的比较实施例

以类似于实施例 24 制备多功能印刷油墨和测试, 但实施例 1 的光引发剂被正癸基苯基-苯基碘鎓六氟磷酸盐(E)代替。

印刷油墨对擦试是不牢固的，直至 30m/分钟的固化速率，承受 2 次 MEK 双重摩擦试验。

实施例 28 正光致抗蚀剂

通过将以 31 摩尔 % 比例的 4-四氢吡喃基氧基苯乙烯和 69 摩尔 % 比例的 4-羟基苯乙烯的 37.5 份聚[(4-四氢吡喃基氧基苯乙烯)-共-(4-羟基苯乙烯)]溶解在 120 份丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)中，随后在每种情况下以基于存在的聚合物的数量 2.0% 的浓度溶解 1 份如下的碘鎓盐制备组合物，以类似于实施例 17 所述，以 1 微米的层厚度通过旋转涂布(每分钟 2000 转)施用于铝片上。在加热板上在 110℃ 干燥 60 秒后，以类似于实施例 17 的方法，用接触方法，用高压汞灯和渗透 UV 曝光装置 Oriel 型 7800 通过多重密度的铬蒙片曝光 120 秒。用 OAI220 测量探头测量辐射强度为 $1.4\text{mW}/\text{cm}^2$ 。用 OAI400 测量探头测量为 $2.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 。在显影之前在加热板上在 100℃ 下进行曝光后烘烤 60 秒。涂层在 2.38% 含水四甲基氢氧化铵溶液中显影 60 秒，用水漂洗 10 秒，用压缩空气吹干。如实施例 17 中所述测量最小相对曝光剂量，但在这种情况下，测定正抗蚀剂在显影剂中完全除去的第一透射区域。

得到如下结果：

a) (4-异丁基苯基)-p-甲苯基碘鎓六氟磷酸盐，实施例 1 的化合物，作为碘鎓盐：

抗蚀剂完全显影的最小透射值是 16%，相当于 $26.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光能量(用 OAI 220 探头)。

b) (4-异丁基苯基)-m-甲苯基碘鎓六氟磷酸盐，实施例 6 的化合物，作为碘鎓盐：

抗蚀剂完全显影的最小透射值也是 16%，相当于 $26.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光能量(用 OAI 220 探头)。

c) (4-异丁基苯基)-m-甲苯基碘鎓对甲苯磺酸盐，实施例 11 的化合物：

抗蚀剂完全显影的最小透射值也是 16%，相当于 $26.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 曝光能量(用 OAI 220 探头)。

实施例 29 化学放大的正光致抗蚀剂

通过混合如下组分制备化学放大的正抗蚀剂制剂：

100.00 份树脂粘合剂(22mol % 苯乙烯、69mol % 对羟基苯乙烯和 9mol % 叔丁基丙烯酸酯的共聚物:Mw9850; RTMMaruzen MARUKA LYNCUR PHS/STY/TBA, Maruzen Oil Company, Japan 提供)

0.48 份拉平剂(FC-430, 由 3M 提供)

- 5 475.00 份丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)(由 Tokyo Kasei, Japan 提供)

4.0 份实施例 14 的光致酸发生剂。

- 10 将抗蚀剂制剂旋转涂布在六甲基二甲基甲硅烷处理的硅晶片中(3000rpm, 45 秒), 在热板上在 140℃下温和烘烤 90 秒得到 800nm 的膜厚度。用 Ushio's 高压汞灯、UXM-501MD 和蒙片对准器 Canon PLA-521 通过窄带干扰滤波器和多重密度石英蒙片以 254nm 波长的 UV 辐射深度曝光抗蚀剂膜。样品随后在热板上在 140℃下进行曝光后烘烤, 将显影。用 Unimeter UIT-150(Ushio)测量曝光强度, 由对比曲线测定透明剂量(E_0), 它是在 1.79% 含水四甲基氢氧化铵显影剂中以
- 15 60 秒钟浸渍显影刚好完全除去抗蚀剂膜的剂量, 透明剂量(E_0)是 0.68mJ/cm²。