



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102056913 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 11

(21) 申请号 200980121819. 0

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(22) 申请日 2009. 06. 02

11247

代理人 林柏楠 李颖

(30) 优先权数据

08158090. 4 2008. 06. 12 EP

(51) Int. Cl.

C07D 327/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C07D 339/08 (2006. 01)

2010. 12. 10

G03F 7/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/056703 2009. 06. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02009/150074 EN 2009. 12. 17

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 西前祐一 朝倉敏景 山户齐

权利要求书 7 页 说明书 54 页

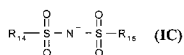
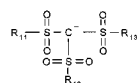
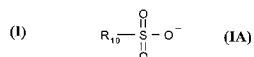
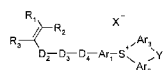
按照条约第19条的修改 5 页

(54) 发明名称

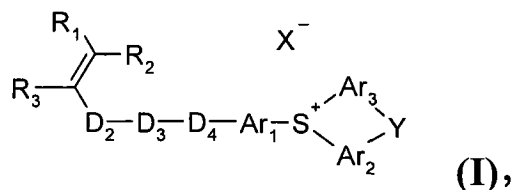
铈衍生物及其作为潜酸的用途

(57) 摘要

式 (I) 化合物可用作可聚合光潜酸, 其中, R_1 、 R_2 和 R_3 例如是氢、卤素、CN、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{10} 卤代烷基、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、或 $(CO)NR_5R_6$; Y 是 O、S 或 CO; D_2 、 D_3 和 D_4 例如是直接键、O、S、 NR_7 、CO、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $S(CO)$ 、 $(CO)S$ 、 $NR_7(CO)$ 、 $(CO)NR_7$ 、 SO 、 SO_2 或 OSO_2 、 C_1 - C_{18} 亚烷基、 C_3 - C_{30} 亚环烷基、 C_2 - C_{12} 亚烯基、 C_4 - C_{30} 亚环烯基、 Ar_1 ; Ar_1 、 Ar_2 和 Ar_3 例如是亚苯基; R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 例如是氢、 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{10} 卤代烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_4 - C_{30} 环烯基、苯基- C_1 - C_3 -烷基; X^- 是式 (IA)、(IB) 或 (IC); R_{10} 例如是 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{10} 卤代烷基、樟脑基、苯基- C_1 - C_3 -烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基; 且 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 例如是 C_1 - C_{10} 卤代烷基。



1. 式 I 化合物



其中,

R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地是氢、卤素、CN、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{10} 卤代烷基、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、或 $(CO)NR_5R_6$;

Y 是 O、S 或 CO;

D_2 、 D_3 和 D_4 彼此独立地是直接键、O、S、 NR_7 、CO、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $S(CO)$ 、 $(CO)S$ 、 $NR_7(CO)$ 、 $(CO)NR_7$ 、SO、 SO_2 或 OSO_2 、 C_1 - C_{18} 亚烷基、 C_3 - C_{30} 亚环烷基、 C_2 - C_{12} 亚烯基、 C_4 - C_{30} 亚环烯基、 Ar_1 ;

或彼此独立地是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_2 - C_{18} 亚烷基;

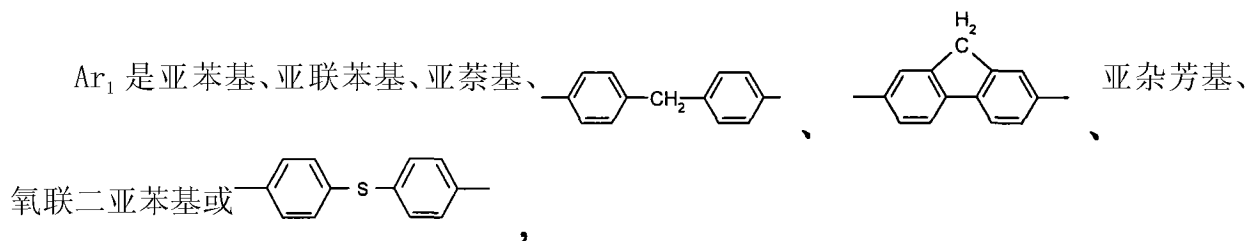
或彼此独立地是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_3 - C_{30} 亚环烷基;

或彼此独立地是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_4 - C_{30} 亚环烯基;

其中,为 C_1 - C_{18} 亚烷基、 C_3 - C_{30} 亚环烷基、 C_2 - C_{12} 亚烯基、 C_4 - C_{30} 亚环烯基、 Ar_1 、被插入的 C_2 - C_{18} 亚烷基、被插入的 C_3 - C_{30} 亚环烷基和被插入的 C_4 - C_{30} 亚环烯基的 D_2 、 D_3 和 D_4 任选被一个或多个 Ar、OH、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{10} 卤代烷基、苯基- C_1 - C_3 -烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基、卤素、 NO_2 、CN、 C_1 - C_{18} 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、 NR_5R_6 、 C_1 - C_{12} 烷硫基、 C_2 - C_{18} 烷氧基羰基、 C_2 - C_{10} 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、 C_1 - C_{18} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 C_1 - C_{18} 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 C_2 - C_{18} 烷酰基、 C_2 - C_{18} 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代;

或 R_2 和 D_2 与它们所连接的烯键式不饱和双键一起形成 5-、6- 或 7- 员环,该环任选被一个或多个 O、S、 NR_7 或 CO 插入;

或 R_3 和 D_2 与它们所连接的烯键式不饱和双键的碳一起形成 C_3 - C_{30} 环烷基,该环烷基任选被一个或多个 O、S、 NR_7 或 CO 插入;



它们所有任选被一个或多个 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{10} 卤代烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_4 - C_{30} 环烯基、苯基- C_1 - C_3 -烷基取代,

或被 C_2 - C_{18} 烷基取代,该 C_2 - C_{18} 烷基被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入;

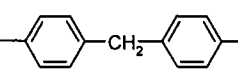
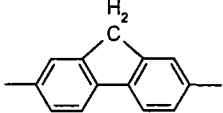
或被 C_3 - C_{30} 环烷基取代,该 C_3 - C_{30} 环烷基被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$

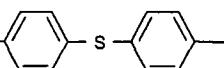
和 / 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入 ;

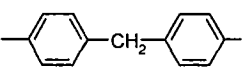
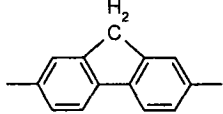
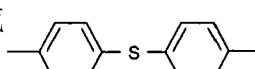
或被 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 环烯基取代, 该 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 环烯基被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 和 / 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入 ;

或被卤素、 NO_2 、 CN 、 Ar 、 $(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 $-\text{OSO}_2\text{R}_8$ 取代,

其中, 任选地, 取代基 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 $(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8

与所述亚苯基、亚联苯基、亚萘基、、 亚杂芳基、氧

联二亚苯基或上的另外的取代基或与所述亚苯基、亚联苯基、亚萘基、

、 亚杂芳基、氧联二亚苯基或的

碳原子中的一个经由基团 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 / 或 R_8 形成 5-、6- 或 7- 员环 ;

其中, 所有 Ar_1 任选额外被具有在酸作用下裂解的 $-\text{O}-\text{C}-$ 键或 $-\text{O}-\text{Si}-$ 键的基团取代 ;

Ar_2 和 Ar_3 彼此独立地是亚苯基或亚萘基,

其中, 所述亚苯基或亚萘基任选被一个或多个 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤代烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 环烯基、苯基 $-\text{C}_1\text{-C}_3-$ 烷基取代 ;

或被 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基取代, 该 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 和 / 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入 ;

或被 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基取代, 该 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 和 / 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入 ;

或被 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 环烯基取代, 该 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 环烯基被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 和 / 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入 ;

或被卤素、 NO_2 、 CN 、 Ar 、 $(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 取代,

任选地, 取代基 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 $(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 与所述亚苯基或亚萘基上的另外的取代基或与所述亚苯基或亚萘基的碳原子中的一个经由基团 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 / 或 R_8 形成 5-、6- 或 7- 员环 ;

其中, 所有 Ar_2 和 Ar_3 任选另外被具有在酸作用下裂解的 $-\text{O}-\text{C}-$ 键或 $-\text{O}-\text{Si}-$ 键的基团取代 ;

R_4 是氢、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤代烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 环烯基、苯基 $-\text{C}_1\text{-C}_3-$ 烷基 ;

或是被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 和 / 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基 ;

或是被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 和 / 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入的 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷

基；

或是被一个或多个 O、S、NR₇、O(CO)、(CO)O、(CO)NR₇ 和 / 或 NR₇(CO) 插入的 C₄-C₃₀ 环烯基；

或 R₄ 是 Ar、(CO)R₈、(CO)OR₈、(CO)NR₅R₆，和 / 或 SO₂R₈；

其中，为 C₃-C₃₀ 环烷基、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、C₂-C₁₂ 链烯基、C₄-C₃₀ 环烯基、苯基 -C₁-C₃- 烷基、被插入的 C₂-C₁₈ 烷基、被插入的 C₃-C₃₀ 环烷基、被插入的 C₄-C₃₀ 环烯基和 Ar 的 R₄ 任选被一个或多个 Ar、OH、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、苯基 -C₁-C₃- 烷基、C₃-C₃₀ 环烷基、卤素、NO₂、CN、C₁-C₁₈ 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、NR₅R₆、C₁-C₁₂ 烷硫基、C₂-C₁₈ 烷氧基羰基、C₂-C₁₀ 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、C₁-C₁₈ 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4- 甲基苯基) 磺酰基、C₁-C₁₈ 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4- 甲基苯基) 磺酰氧基、C₂-C₁₈ 烷酰基、C₂-C₁₈ 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

R₅ 和 R₆ 彼此独立地是氢、C₃-C₃₀ 环烷基、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、C₂-C₁₂ 链烯基、C₄-C₃₀ 环烯基、苯基 -C₁-C₃- 烷基；

或彼此独立地是被一个或多个 O、S、NR₇、O(CO)、(CO)O、(CO)NR₇ 和 / 或 NR₇(CO) 插入的 C₂-C₁₈ 烷基；

或彼此独立地是被一个或多个 O、S、NR₇、O(CO)、(CO)O、(CO)NR₇ 和 / 或 NR₇(CO) 插入的 C₃-C₃₀ 环烷基；

或彼此独立地是被一个或多个 O、S、NR₇、O(CO)、(CO)O、(CO)NR₇ 和 / 或 NR₇(CO) 插入的 C₄-C₃₀ 环烯基；

或 R₅ 和 R₆ 彼此独立地是 Ar、(CO)R₈、(CO)OR₄ 和 / 或 -SO₂R₈；

其中，为 C₃-C₃₀ 环烷基、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、C₂-C₁₂ 链烯基、C₄-C₃₀ 环烯基、苯基 -C₁-C₃- 烷基、被插入的 C₂-C₁₈ 烷基、被插入的 C₃-C₃₀ 环烷基、被插入的 C₄-C₃₀ 环烯基和 Ar 的 R₅ 和 R₆ 任选被一个或多个 Ar、OH、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、苯基 -C₁-C₃- 烷基、C₃-C₃₀ 环烷基、卤素、NO₂、CN、C₁-C₁₈ 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、C₁-C₁₈ 二烷基氨基、C₁-C₁₂ 烷硫基、C₂-C₁₈ 烷氧基羰基、C₂-C₁₀ 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、C₁-C₁₈ 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4- 甲基苯基) 磺酰基、C₁-C₁₈ 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4- 甲基苯基) 磺酰氧基、C₂-C₁₈ 烷酰基、C₂-C₁₈ 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

或 R₅ 和 R₆ 与它们所连接的氮原子一起形成 5-、6- 或 7- 员环，该环任选被一个或多个 O、NR₇ 或 CO 插入；

R₇ 是氢、C₃-C₃₀ 环烷基、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、C₂-C₁₂ 链烯基、C₄-C₃₀ 环烯基、苯基 -C₁-C₃- 烷基；

或是被一个或多个 O、S、O(CO) 和 / 或 (CO)O 插入的 C₂-C₁₈ 烷基；

或是被一个或多个 O、S、O(CO) 和 / 或 (CO)O 插入的 C₃-C₃₀ 环烷基；

或是被一个或多个 O、S、O(CO) 和 / 或 (CO)O 插入的 C₄-C₃₀ 环烯基；或 R₇ 是 Ar、(CO)R₈、(CO)OR₄、(CO)NR₅R₆，和 / 或 SO₂R₈；

其中，为 C₃-C₃₀ 环烷基、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、C₂-C₁₂ 链烯基、C₄-C₃₀ 环烯基、苯基 -C₁-C₃- 烷基、被插入的 C₂-C₁₈ 烷基、被插入的 C₃-C₃₀ 环烷基、被插入的 C₄-C₃₀ 环烯基和 Ar 的 R₇ 任选被一个或多个 Ar、OH、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、苯基 -C₁-C₃- 烷基、C₃-C₃₀ 环烷基、卤素、NO₂、CN、C₁-C₁₈ 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、NR₅R₆、C₁-C₁₂

烷硫基、 C_2-C_{18} 烷氧基羰基、 C_2-C_{10} 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4- 甲基苯基) 磺酰基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4- 甲基苯基) 磺酰氧基、 C_2-C_{18} 烷酰基、 C_2-C_{18} 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

R_8 是氢、 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基- C_1-C_3 - 烷基、Ar、 NR_5R_6 ；

或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_2-C_{18} 烷基；

或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_3-C_{30} 环烷基；

或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_4-C_{30} 环烯基；

其中，为 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基- C_1-C_3 - 烷基、Ar、被插入的 C_2-C_{18} 烷基、被插入的 C_3-C_{30} 环烷基和被插入的 C_4-C_{30} 环烯基的 R_8 任选被一个或多个 Ar、OH、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、苯基- C_1-C_3 - 烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、卤素、 NO_2 、CN、 C_1-C_{18} 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、 NR_5R_6 、 C_1-C_{12} 烷硫基、 C_2-C_{18} 烷氧基羰基、 C_2-C_{10} 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4- 甲基苯基) 磺酰基、 C_1-C_{18} 烷基-磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4- 甲基苯基) 磺酰氧基、 C_2-C_{18} 烷酰基、 C_2-C_{18} 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

Ar 是苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基，

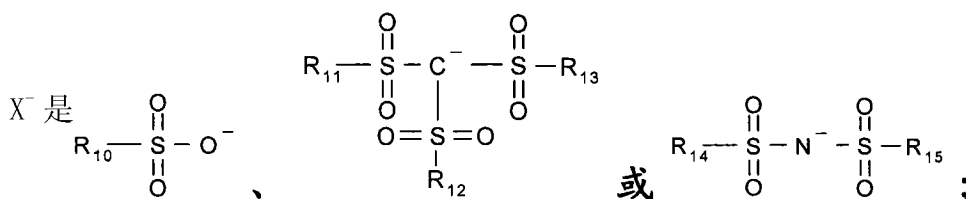
其中，该苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基任选被一个或多个 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基- C_1-C_3 - 烷基取代；

或被 C_2-C_{18} 烷基取代，该 C_2-C_{18} 烷基被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入；

或被 C_3-C_{30} 环烷基取代，该 C_3-C_{30} 环烷基被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入；

或被 C_4-C_{30} 环烯基取代，该 C_4-C_{30} 环烯基被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入；

或被卤素、 NO_2 、CN、苯基、联苯基、萘基、杂芳基、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 、 $O(CO)R_8$ 、 $O(CO)OR_4$ 、 $O(CO)NR_5R_6$ 、 $NR_7(CO)R_8$ 、 $NR_7(CO)OR_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 取代，任选地，取代基 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 、 $O(CO)R_8$ 、 $O(CO)OR_4$ 、 $O(CO)NR_5R_6$ 、 $NR_7(CO)R_8$ 、 $NR_7(CO)OR_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 与所述苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基上的另外的取代基或与苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基的碳原子中的一个经由基团 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 / 或 R_8 形成 5-、6- 或 7- 员环；



R_{10} 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、樟脑基、苯基- C_1-C_3 烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、Ar；

或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_2-C_{18} 烷基；

或是被一个或多个 O、S、NR₇、O(CO)、(CO)O、(CO)NR₇ 和 / 或 NR₇(CO) 插入的 C₂-C₁₀ 卤代烷基；

其中，为 C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、樟脑基、苯基 -C₁-C₃ 烷基、C₃-C₃₀ 环烷基、Ar、被插入的 C₂-C₁₈ 烷基或被插入的 C₂-C₁₀ 卤代烷基的 R₁₀ 任选被一个或多个卤素、NO₂、CN、Ar、(CO)R₈、(CO)OR₄、(CO)NR₅R₆、O(CO)R₈、O(CO)OR₄、O(CO)NR₅R₆、NR₇(CO)R₈、NR₇(CO)OR₄、OR₄、NR₅R₆、SR₇、SOR₈、SO₂R₈ 和 / 或 OSO₂R₈ 取代；

其中，所有 R₁₀ 任选另外被具有在酸作用下裂解的 -O-C- 键或 -O-Si- 键的基团取代；

R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃ 彼此独立地是 C₁-C₁₀ 卤代烷基、Ar；

或是被一个或多个 O、S、NR₇、O(CO)、(CO)O、(CO)NR₇ 和 / 或 NR₇(CO) 插入的 C₂-C₁₀ 卤代烷基；

其中，为 C₁-C₁₀ 卤代烷基、Ar 和被插入的 C₂-C₁₀ 卤代烷基的 R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃ 任选被一个或多个 NO₂、CN、Ar、(CO)R₈、(CO)OR₄、(CO)NR₅R₆、O(CO)R₈、O(CO)OR₄、O(CO)NR₅R₆、NR₇(CO)R₈、NR₇(CO)OR₄、OR₄、NR₅R₆、SR₇、SOR₈、SO₂R₈ 和 / 或 OSO₂R₈ 取代；

或 R₁₁ 和 R₁₂ 与它们所连接的 $\begin{array}{c} \text{—SO}_2\text{—C}^-\text{—SO}_2\text{—R}_{13} \\ | \\ \text{SO}_2 \end{array}$ 一起形成 5-、6- 或 7- 员环，该环任选

被一个或多个 O、NR₇ 或 CO 插入；

R₁₄ 和 R₁₅ 彼此独立地是 C₁-C₁₀ 卤代烷基、Ar；

或是被一个或多个 O、S、NR₇、O(CO)、(CO)O、(CO)NR₇ 和 / 或 NR₇(CO) 插入的 C₂-C₁₀ 卤代烷基；

其中，为 C₁-C₁₀ 卤代烷基、Ar 和被插入的 C₂-C₁₀ 卤代烷基的 R₁₄ 和 R₁₅ 任选被一个或多个 NO₂、CN、Ar、(CO)R₈、(CO)OR₄、(CO)NR₅R₆、O(CO)R₈、O(CO)OR₄、O(CO)NR₅R₆、NR₇(CO)R₈、NR₇(CO)OR₄、OR₄、NR₅R₆、SR₇、SOR₈、SO₂R₈ 和 / 或 OSO₂R₈ 取代；

或 R₁₄ 和 R₁₅ 与它们所连接的 -SO₂-N⁻-SO₂- 一起形成 5-、6- 或 7- 员环，该环任选被一个或多个 O、NR₇ 或 CO 插入且该环未被取代或被一个或多个卤素取代。

2. 根据权利要求 1 的式 I 化合物，其中，

R₁、R₂ 和 R₃ 彼此独立地是氢或 C₁-C₁₈ 烷基；

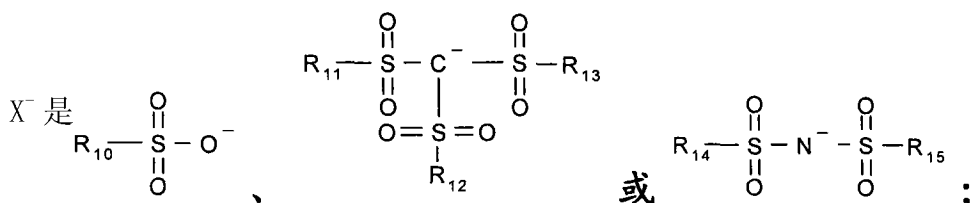
Y 是 O 或 S；

D₂、D₃ 和 D₄ 彼此独立地是 O、O(CO)、C₁-C₁₈ 亚烷基或 Ar₁；

Ar₁ 是亚苯基，

Ar₂ 和 Ar₃ 是亚苯基；

Ar 是苯基；



R₁₀ 是 C₁-C₁₀ 卤代烷基；

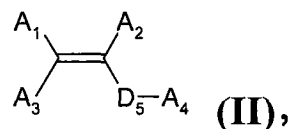
R₁₁、R₁₂ 和 R₁₃ 彼此独立地是 C₁-C₁₀ 卤代烷基；且

R₁₄ 和 R₁₅ 彼此独立地是 C₁-C₁₀ 卤代烷基；

或 R_{14} 和 R_{15} 与它们所连接的 $-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2-$ 一起形成被一个或多个卤素取代的 5-、6- 或 7- 员环。

3. 包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物。

4. 根据权利要求 3 的聚合物,除至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元外还包含一种或多种相同或不同的由式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元:



其中,

A_1 、 A_2 和 A_3 彼此独立地是氢、卤素、CN、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{10} 卤代烷基、 $(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 或被 OR_4 取代的 C_1 - C_{18} 烷基;

A_4 是 C_1 - C_{18} 烷基、被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、SO 和 / 或 SO_2 插入的 C_2 - C_{18} 烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基、被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、SO 和 / 或 SO_2 插入的 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、SO 和 / 或 SO_2 插入的 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_4 - C_{30} 环烯基、被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、SO 和 / 或 SO_2 插入的 C_4 - C_{30} 环烯基,

其中,基团 C_1 - C_{18} 烷基、被插入的 C_2 - C_{18} 烷基、 C_3 - C_{30} 环烷基、被插入的 C_3 - C_{30} 环烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、被插入的 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_4 - C_{30} 环烯基和被插入的 C_4 - C_{30} 环烯基任选被一个或多个 Ar、 OR_4 、 $(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_8$ 、卤素、 NO_2 、CN、 NR_5R_6 、 C_1 - C_{12} 烷基磺基、 C_1 - C_{18} 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基和 / 或 (4- 甲基苯基) 磺酰氧基取代;

或 A_4 是氢、卤素、 NO_2 、CN、Ar、 $(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 ;

D_5 是直接键、O、CO、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{S}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 、 SO_2 、 OSO_2 、 C_1 - C_{18} 亚烷基或 Ar_1 ;

任选地, A_3 和 D_5 与它们所连接的烯键式不饱和双键一起形成 C_3 - C_{30} 环烯基,该环烯基任选被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、SO 和 / 或 SO_2 插入;

或任选地,基团 A_2 和 D_5 与它们所连接的烯键式不饱和双键的碳原子一起形成 C_3 - C_{30} 环烷基,该环烷基任选被一个或多个 O、S、N、 NR_7 、CO、SO 和 / 或 SO_2 插入;且

R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、Ar 和 Ar_1 如权利要求 1 中所定义。

5. 一种化学放大的光致抗蚀剂组合物,其包含:

(a) 在酸作用下固化的化合物或溶解性在酸作用下增加的化合物;和 / 或

(b) 作为光敏酸供体和任选地作为溶解性在酸作用下增加的化合物的至少一种根据权利要求 1 的式 I 化合物;和 / 或包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由根据权利要求 4 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

6. 根据权利要求 5 的化学放大的光致抗蚀剂组合物,其是正型抗蚀剂。

7. 根据权利要求 5 的化学放大的光致抗蚀剂组合物,其是负型抗蚀剂。

8. 根据权利要求 5-7 中任一项的化学放大的光致抗蚀剂组合物,除组份 (b) 或组份 (a) 和 (b) 外,还包含另外的添加剂 (c)、另外的光敏酸供体化合物 (b1)、另外的光敏引发剂 (d),和 / 或敏化剂 (e)。

9. 一种制备光致抗蚀剂的方法,其包括:

(1) 将根据权利要求 5 的组合物施加于基材上;

- (2) 将该组合物于 60°C 至 160°C 之间的温度下进行施加后烘烤；
- (3) 以波长在 10nm 至 1500nm 之间的光进行图像式照射；
- (4) 任选地, 于 60°C 至 160°C 之间的温度对该组合物进行曝光后烘烤；以及
- (5) 以溶剂或水性碱性显像剂显像。

10. 一种组合物, 其包含：

(b) 作为光敏酸供体和作为溶解性在酸作用下增加的化合物的至少一种根据权利要求 1 的式 I 化合物；和 / 或包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和由根据权利要求 4 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

11. 一种组合物, 其包含：

(a) 在酸作用下固化的化合物或溶解性在酸作用下增加的化合物；和

(b) 作为光敏酸供体和任选地作为溶解性在酸作用下增加的化合物的至少一种根据权利要求 1 的式 I 化合物；和 / 或包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由根据权利要求 4 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

12. 根据权利要求 1 的式 I 化合物或包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由根据权利要求 4 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物的用途, 作为在酸作用下可被交联的组合物中的光敏酸供体和 / 或作为溶解性在酸作用下增加的组合物中的溶解增强剂。

13. 根据权利要求 1 的式 I 化合物或包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由根据权利要求 4 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物的用途, 在表面涂料、印刷墨、印刷板、齿科组合物、滤色器、抗蚀剂或图像记录材料, 或用于记录全息图像的图像记录材料的制备中作为光敏酸供体。

14. 根据权利要求 1 的式 I 化合物或包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由选自根据权利要求 4 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物的用途, 在滤色器或化学放大的抗蚀剂的制备中作为光敏酸供体。

15. 一种滤色器, 其通过如下步骤制备：提供红色、绿色和蓝色象元以及黑色基底, 它们都包含在透明基材上的光敏树脂和颜料和 / 或染料；并且在基材的表面上或在滤色器层的表面上提供透明电极, 其中所述光敏树脂包含用作光敏酸供体的聚合物, 该聚合物包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由根据权利要求 4 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元。

铈衍生物及其作为潜酸的用途

[0001] 本发明涉及带有可聚合烯键式不饱和基团的新型铈盐,包含由所述化合物衍生的重复单元的聚合物,包含所述化合物和/或所述聚合物的化学放大的光致抗蚀剂,以及所述化合物和/或聚合物作为潜酸的用途,所述化合物和/或聚合物可通过用光化电磁辐射及电子束照射而活化。

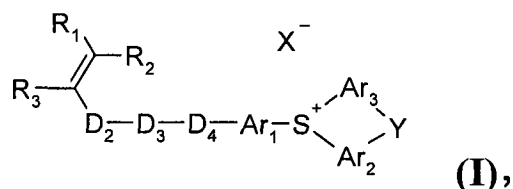
[0002] 在 EP473547 中描述了带有不饱和双键的鎔盐,例如,4- 丙烯酰氧基苯基二苯基鎔盐,和包含所述鎔盐的聚合物。在 W02002-73308 和 SPIE (2001) 记录,4345,521-527 中描述了作为化学放大的抗蚀剂的可聚合鎔盐化合物,4- 甲丙烯酰氧基苯基二甲基鎔盐,以及包含所述鎔盐的聚合物。在 JP2005-84365 中描述了 4-(甲基) 丙烯酰氧基苯基二苯基鎔盐以及含有包含所述鎔盐的聚合物的抗蚀剂。在 JP2006-259508 好 JP2006-259509 中公开了由包含三芳基鎔盐重复单元 (例如,10-[4-(甲基丙烯酰氧基) 苯基]-9H- 噻吨鎔、5-(4- 甲基丙烯酰氧基苯基) 二苯并噻吩鎔,以及 5-[4-(4- 乙基苄氧基) 苯基] 二苯并噻吩鎔盐) 的聚合物和光潜酸组成的化学放大的抗蚀剂。

[0003] 在本领域,需要热和化学稳定且在通过光、UV- 辐射、X- 射线照射或电子束活化后可用作各种酸催化反应(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)的催化剂的反应性潜酸供体。特别需要不仅在深紫外范围而且在宽的波长范围(例如,g- 线(436nm)、i- 线(365nm)、KrF(248nm)、ArF(193nm)和EUV(13.5nm;极远紫外线)具有高稳定性、高敏感性以及高分辨率的潜酸催化剂。此外,出现对于即使在通过曝光分解后也具有非除气性质的潜酸催化剂的新需求,特别是对于EUV和EB(电子束)光刻法,其中曝光在真空条件下进行。

[0004] 令人惊讶地, 现已发现如下所述的特定铈盐及经由发色团结构部分与铈盐连接的聚合物是稳定的且对于宽范围的光源具有高活性。本发明的铈盐及经由发色团结构部分与铈盐连接的聚合物特别适于作为化学放大的光致抗蚀剂应用中的前述酸催化反应的催化剂。此外, 本发明的铈盐及经由发色团结构部分与铈盐连接的聚合物由于非除气性质因此适于 EUV 及 EB 光刻术。此外, 包含本发明的铈盐经由发色团结构部分与铈盐连接的聚合物的化学放大的光致抗蚀剂组合物提供了高光速和高分辨率。

[0005] 本发明的主题是一种式 I 化合物：

[0006]



[0007] 其中,

[0008] R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地是氢、卤素、CN、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{10} 卤代烷基、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 或 $(CO)NR_5R_6$ ；

[0009] Y 是 O、S 或 CO；

[0010] D_2 、 D_3 和 D_4 彼此独立地是直接键、O、S、 NR_7 、CO、O(CO)、(CO)O、S(CO)、(CO)S、

$\text{NR}_7(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 、 SO 、 SO_2 或 OSO_2 、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 亚烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 亚环烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 亚烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 亚环烯基、 Ar_1 ；

[0011] 或彼此独立地是被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 亚烷基；

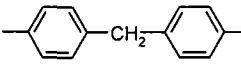
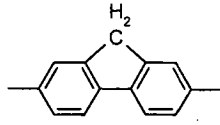
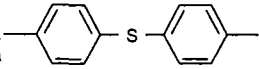
[0012] 或彼此独立地是被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入的 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 亚环烷基；

[0013] 或彼此独立地是被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入的 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 亚环烯基；

[0014] 其中，为 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 亚烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 亚环烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 亚烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 亚环烯基、 Ar_1 、被插入的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 亚烷基、被插入的 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 亚环烷基和被插入的 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 亚环烯基的 D_2 、 D_3 和 D_4 任选被一个或多个 Ar 、 OH 、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤代烷基、苯基、 $\text{-C}_1\text{-C}_3\text{-}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基、卤素、 NO_2 、 CN 、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、 NR_5R_6 、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷硫基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷氧基羰基、 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷酰基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

[0015] 或 R_2 和 D_2 与它们所连接的烯键式不饱和双键一起形成 5-、6- 或 7- 员环，该环任选被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 或 CO 插入；

[0016] 或 R_3 和 D_2 与它们所连接的烯键式不饱和双键的碳一起形成 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基，该环烷基任选被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 或 CO 插入；

[0017] Ar_1 是亚苯基、亚联苯基、亚萘基、、、亚杂芳基、氧联二亚苯基或，

[0018] 它们所有任选被一个或多个 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤代烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 环烯基、苯基、 $\text{-C}_1\text{-C}_3\text{-}$ 烷基取代，

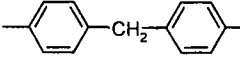
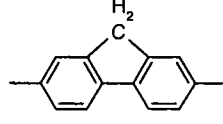
[0019] 或被 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基取代，该 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 和 / 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入；

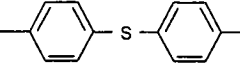
[0020] 或被 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基取代，该 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 和 / 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入；

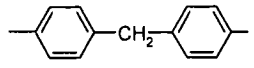
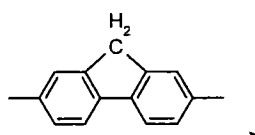
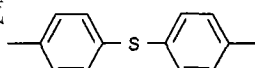
[0021] 或被 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 环烯基取代，该 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 环烯基被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 $(\text{CO})\text{O}$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_7$ 和 / 或 $\text{NR}_7(\text{CO})$ 插入；

[0022] 或被卤素、 NO_2 、 CN 、 Ar 、 $(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 $-\text{OSO}_2\text{R}_8$ 取代，

[0023] 其中，任选地，取代基 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 链烯基、 $(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或

OSO_2R_8 与亚苯基、亚联苯基、亚萘基、、、亚杂芳基、

氧联二亚苯基或  上的另外的取代基或与亚苯基、亚联苯基、亚萘基、

、、亚杂芳基、氧联二亚苯基或  的

碳原子中的一个经由基团 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 / 或 R_8 形成 5-、6- 或 7- 员环；

[0024] 其中，所有 Ar_1 任选额外被具有在酸作用下裂解的 $-O-C-$ 键或 $-O-Si-$ 键的基团取代；

[0025] Ar_2 和 Ar_3 彼此独立地是亚苯基或亚萘基，

[0026] 其中，该亚苯基或亚萘基任选被一个或多个 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基 $-C_1-C_3-$ 烷基取代；

[0027] 或被 C_2-C_{18} 烷基取代，该 C_2-C_{18} 烷基被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入；

[0028] 或被 C_3-C_{30} 环烷基取代，该 C_3-C_{30} 环烷基被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入；

[0029] 或被 C_4-C_{30} 环烯基取代，该 C_4-C_{30} 环烯基被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入；

[0030] 或被卤素、 NO_2 、 CN 、 Ar 、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 、 $O(CO)R_8$ 、 $O(CO)OR_4$ 、 $O(CO)NR_5R_6$ 、 $NR_7(CO)R_8$ 、 $NR_7(CO)OR_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 取代，

[0031] 任选地，取代基 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 、 $O(CO)R_8$ 、 $O(CO)OR_4$ 、 $O(CO)NR_5R_6$ 、 $NR_7(CO)R_8$ 、 $NR_7(CO)OR_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 与亚苯基或亚萘基上的另外的取代基或与亚苯基或亚萘基的碳原子中的一个经由基团 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 / 或 R_8 形成 5-、6- 或 7- 员环；

[0032] 其中，所有 Ar_2 和 Ar_3 任选另外被具有在酸作用下裂解的 $-O-C-$ 键或 $-O-Si-$ 键的基团取代；

[0033] R_4 是氢、 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基 $-C_1-C_3-$ 烷基；

[0034] 或是被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_2-C_{18} 烷基；

[0035] 或是被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_3-C_{30} 环烷基；

[0036] 或是被一个或多个 O 、 S 、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_4-C_{30} 环烯基；

[0037] 或 R_4 是 Ar 、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_8$ 、 $(CO)NR_5R_6$ ，和 / 或 SO_2R_8 ；

[0038] 其中，为 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基 $-C_1-C_3-$ 烷基、被插入的 C_2-C_{18} 烷基、被插入的 C_3-C_{30} 环烷基、被插入的 C_4-C_{30} 环烯基和 Ar 的 R_4 任选被一个或多个 Ar 、 OH 、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、苯基 $-C_1-C_3-$ 烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、卤素、 NO_2 、 CN 、 C_1-C_{18} 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、 NR_5R_6 、 C_1-C_{12}

烷硫基、 C_2-C_{18} 烷氧基羰基、 C_2-C_{10} 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4- 甲基苯基) 磺酰基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4- 甲基苯基) 磺酰氧基、 C_2-C_{18} 烷酰基、 C_2-C_{18} 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

[0039] R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基 - C_1-C_3 - 烷基；

[0040] 或被彼此独立地是被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO)、(CO)O、(CO) NR_7 和 / 或 NR_7 (CO) 插入的 C_2-C_{18} 烷基；

[0041] 或被彼此独立地是被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO)、(CO)O、(CO) NR_7 和 / 或 NR_7 (CO) 插入的 C_3-C_{30} 环烷基；

[0042] 或被彼此独立地是被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO)、(CO)O、(CO) NR_7 和 / 或 NR_7 (CO) 插入的 C_4-C_{30} 环烯基；

[0043] 或 R_5 和 R_6 彼此独立地是 Ar、(CO) R_8 、(CO)OR₄ 和 / 或 $-SO_2R_8$ ；

[0044] 其中，为 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基 - C_1-C_3 - 烷基、被插入的 C_2-C_{18} 烷基、被插入的 C_3-C_{30} 环烷基、被插入的 C_4-C_{30} 环烯基和 Ar 的 R_5 和 R_6 任选被一个或多个 Ar、OH、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、苯基 - C_1-C_3 - 烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、卤素、 NO_2 、CN、 C_1-C_{18} 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、 C_1-C_{18} 二烷基氨基、 C_1-C_{12} 烷硫基、 C_2-C_{18} 烷氧基羰基、 C_2-C_{10} 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4- 甲基苯基) 磺酰基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4- 甲基苯基) 磺酰氧基、 C_2-C_{18} 烷酰基、 C_2-C_{18} 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

[0045] 或 R_5 和 R_6 与它们所连接的氮原子一起形成 5-、6- 或 7- 员环，该环任选被一个或多个 O、 NR_7 或 CO 插入；

[0046] R_7 是氢、 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基 - C_1-C_3 - 烷基；

[0047] 或是被一个或多个 O、S、O(CO) 和 / 或 (CO)O 插入的 C_2-C_{18} 烷基；

[0048] 或是被一个或多个 O、S、O(CO) 和 / 或 (CO)O 插入的 C_3-C_{30} 环烷基；

[0049] 或是被一个或多个 O、S、O(CO) 和 / 或 (CO)O 插入的 C_4-C_{30} 环烯基；或 R_7 是 Ar、(CO) R_8 、(CO)OR₄、(CO) NR_5R_6 ，和 / 或 SO_2R_8 ；

[0050] 其中，为 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基 - C_1-C_3 - 烷基、被插入的 C_2-C_{18} 烷基、被插入的 C_3-C_{30} 环烷基、被插入的 C_4-C_{30} 环烯基和 Ar 的 R_7 任选被一个或多个 Ar、OH、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、苯基 - C_1-C_3 - 烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、卤素、 NO_2 、CN、 C_1-C_{18} 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、 NR_5R_6 、 C_1-C_{12} 烷硫基、 C_2-C_{18} 烷氧基羰基、 C_2-C_{10} 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4- 甲基苯基) 磺酰基、 C_1-C_{18} 烷基 - 磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4- 甲基苯基) 磺酰氧基、 C_2-C_{18} 烷酰基、 C_2-C_{18} 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

[0051] R_8 是氢、 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基 - C_1-C_3 - 烷基、Ar、 NR_5R_6 ；

[0052] 或是被一个或多个 O、S、NR、O(CO)、(CO)O、(CO) NR_7 和 / 或 NR_7 (CO) 插入的 C_2-C_{18} 烷基；

[0053] 或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、O(CO)、(CO)O、(CO) NR_7 和 / 或 NR_7 (CO) 插入的

C_3-C_{30} 环烷基；

[0054] 或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_4-C_{30} 环烯基；

[0055] 其中，为 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基- C_1-C_3 -烷基、Ar、被插入的 C_2-C_{18} 烷基、被插入的 C_3-C_{30} 环烷基和被插入的 C_4-C_{30} 环烯基的 R_8 任选被一个或多个 Ar、OH、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、苯基- C_1-C_3 -烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、卤素、 NO_2 、CN、 C_1-C_{18} 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、 NR_5R_6 、 C_1-C_{12} 烷硫基、 C_2-C_{18} 烷氧基羰基、 C_2-C_{10} 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 C_2-C_{18} 烷酰基、 C_2-C_{18} 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

[0056] Ar 是苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基，

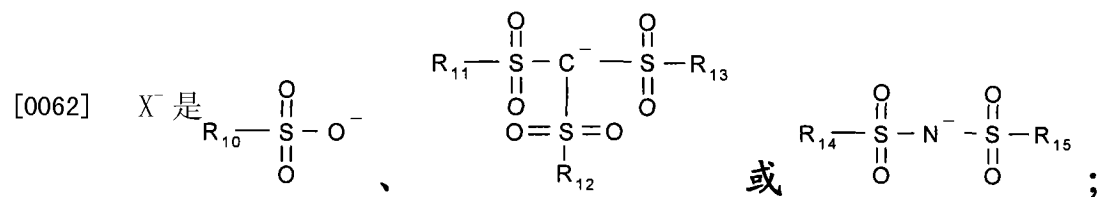
[0057] 其中，苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基任选被一个或多个 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基- C_1-C_3 -烷基取代；

[0058] 或被 C_2-C_{18} 烷基取代，该 C_2-C_{18} 烷基被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入；

[0059] 或被 C_3-C_{30} 环烷基取代，该 C_3-C_{30} 环烷基被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入；

[0060] 或被 C_4-C_{30} 环烯基取代，该 C_4-C_{30} 环烯基被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入；

[0061] 或被卤素、 NO_2 、CN、苯基、联苯基、萘基、杂芳基、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 、 $O(CO)R_8$ 、 $O(CO)OR_4$ 、 $O(CO)NR_5R_6$ 、 $NR_7(CO)R_8$ 、 $NR_7(CO)OR_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 取代，任选地，取代基 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 、 $O(CO)R_8$ 、 $O(CO)OR_4$ 、 $O(CO)NR_5R_6$ 、 $NR_7(CO)R_8$ 、 $NR_7(CO)OR_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 与苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基上的另外的取代基或与苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基的碳原子中的一个经由基团 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 / 或 R_8 形成 5-、6- 或 7- 员环；



[0063] R_{10} 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、樟脑基、苯基- C_1-C_3 烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、Ar；

[0064] 或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_2-C_{18} 烷基；

[0065] 或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_2-C_{10} 卤代烷基；

[0066] 其中，为 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、樟脑基、苯基- C_1-C_3 烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、Ar、被插入的 C_2-C_{18} 烷基或被插入的 C_2-C_{10} 卤代烷基的 R_{10} 任选被一个或多个卤素、 NO_2 、CN、Ar、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 、 $O(CO)R_8$ 、 $O(CO)OR_4$ 、 $O(CO)NR_5R_6$ 、 $NR_7(CO)R_8$ 、 $NR_7(CO)OR_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 取代；

[0067] 其中,所有 R_{10} 任选另外被具有在酸作用下裂解的 $-O-C-$ 键或 $-O-Si-$ 键的基团取代;

[0068] R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地是 C_1-C_{10} 卤代烷基、Ar;

[0069] 或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_2-C_{10} 卤代烷基;

[0070] 其中,为 C_1-C_{10} 卤代烷基、Ar 和被插入的 C_2-C_{10} 卤代烷基的 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 任选被一个或多个 NO_2 、CN、Ar、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 、 $O(CO)R_8$ 、 $O(CO)OR_4$ 、 $O(CO)NR_5R_6$ 、 $NR_7(CO)R_8$ 、 $NR_7(CO)OR_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 取代;

[0071] 或 R_{11} 和 R_{12} 与它们所连接的 $\begin{array}{c} -SO_2-C- \\ | \\ SO_2 \end{array} -SO_2-R_{13}$ 一起形成 5-、6- 或 7- 员环,该环

任选被一个或多个 O、 NR_7 或 CO 插入;

[0072] R_{14} 和 R_{15} 彼此独立地是 C_1-C_{10} 卤代烷基、Ar;

[0073] 或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_2-C_{10} 卤代烷基;

[0074] 其中,为 C_1-C_{10} 卤代烷基、Ar 和被插入的 C_2-C_{10} 卤代烷基的 R_{14} 和 R_{15} 任选被一个或多个 NO_2 、CN、Ar、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 、 $O(CO)R_8$ 、 $O(CO)OR_4$ 、 $O(CO)NR_5R_6$ 、 $NR_7(CO)R_8$ 、 $NR_7(CO)OR_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 取代;

[0075] 或 R_{14} 和 R_{15} 与它们所连接的 $-SO_2-N-SO_2-$ 一起形成 5-、6- 或 7- 员环,该环任选被一个或多个 O、 NR_7 或 CO 插入且此环未被取代或是被一个或多个卤素取代。

[0076] 式 I 化合物特征在于铈盐的两个芳基环与氧、硫或羰基形成稠环结构,且它们在生色团结构部分具有至少一个可聚合的烯键式不饱和基团。

[0077] 有意义的特别是如下式 I 化合物,其中

[0078] R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地是氢或 C_1-C_{18} 烷基;

[0079] D_2 、 D_3 和 D_4 彼此独立地是直接键、O、S、 NR_7 、CO、 $(CO)O$ 或 $(CO)NR_7$ 、 C_1-C_{18} 亚烷基、 Ar_1 ,或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_2-C_{18} 亚烷基;

[0080] 其中,为 C_1-C_{18} 亚烷基、被插入的 C_2-C_{18} 亚烷基和 Ar_1 的 D_2 、 D_3 和 D_4 任选被一个或多个 Ar、OH、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、卤素、 NO_2 、CN、 C_1-C_{18} 烷氧基和 / 或被苯氧基取代;

[0081] Ar_1 是亚苯基、亚联苯基或亚萘基,该亚苯基、亚联苯基或亚萘基任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、卤素、 NO_2 、CN、Ar、 OR_4 、 NR_5R_6 和 / 或 SR_7 取代;

[0082] 任选地,取代基 C_1-C_{18} 烷基、 OR_4 、 NR_5R_6 和 / 或 SR_7 与亚苯基、亚联苯基或亚萘基上的另外的取代基或与亚苯基、亚联苯基或亚萘基的碳原子中的一个经由基团 C_1-C_{18} 烷基、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 / 或 R_7 形成 5-、6- 或 7- 员环;

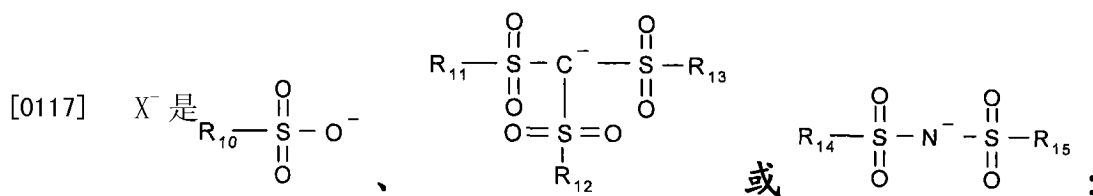
[0083] Ar_2 和 Ar_3 彼此独立地是亚苯基或亚萘基,该亚苯基或亚萘基任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、卤素、 NO_2 、CN、Ar、 OR_4 、 NR_5R_6 和 / 或 SR_7 取代;

[0084] 任选地,取代基 C_1-C_{18} 烷基、 OR_4 、 NR_5R_6 和 / 或 SR_7 与亚苯基或亚萘基的另外的取代基或与亚苯基或亚萘基的碳原子中的一个经由基团 C_1-C_{18} 烷基、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 / 或 R_7 形成 5-、6- 或 7- 员环;

[0085] R_4 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、Ar、 $(CO)R_8$ 或 SO_2R_8 ;

[0086] R_5 和 R_6 彼此独立地是氢、 C_1-C_{18} 烷基、Ar、 $(CO)R_8$ 或 SO_2R_8 ;

- [0087] R_7 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、Ar、 $(CO)R_8$ 或 SO_2R_8 ；
- [0088] R_8 是氢、 C_1-C_{18} 烷基或 Ar；
- [0089] Ar 是苯基、联苯基或萘基，此苯基、联苯基或萘基任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、卤素、 NO_2 、CN、 OR_4 、 NR_5R_6 和 / 或 SR_7 取代；任选地，取代基 C_1-C_{18} 烷基、 OR_4 、 NR_5R_6 和 / 或 SR_7 与苯基、联苯基或萘基上的另外的取代基或与苯基、联苯基或萘基的碳原子中的一个经由基团 C_1-C_{18} 烷基、 R_4 、 R_5 、 R_6 和 / 或 R_7 形成 5-、6- 或 7- 员环；
- [0090] R_{10} 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、樟脑基、苯基 - C_1-C_3 烷基、Ar；
- [0091] 或是被一个或多个 O 和 / 或 O(CO) 插入的 C_2-C_{10} 卤代烷基；
- [0092] 其中， C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、樟脑基、苯基 - C_1-C_3 烷基、Ar 或被插入的 C_2-C_{10} 卤代烷基任选被一个或多个 (CO) OR_4 、O(CO) R_8 、O(CO) OR_4 和 / 或 OR_4 取代；
- [0093] R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地是 C_1-C_{10} 卤代烷基；且
- [0094] R_{14} 和 R_{15} 彼此独立地是 C_1-C_{10} 卤代烷基；
- [0095] 或 R_{14} 和 R_{15} 与它们所连接的 $-SO_2-N-SO_2-$ 一起形成 5-、6- 或 7- 员环。
- [0096] 特别有意义的是如上所述的式 I 化合物，其中
- [0097] R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地是氢或 C_1-C_{18} 烷基；
- [0098] D_2 、 D_3 和 D_4 彼此独立地是直接键、O、S、CO、(CO)O、(CO) NR_7 、 C_1-C_{18} 亚烷基或 Ar_1 ；
- [0099] Ar_1 是亚苯基、亚联苯基或亚萘基；该亚苯基、亚联苯基或亚萘基任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、卤素和 / 或 OR_4 取代；
- [0100] Ar_2 和 Ar_3 彼此独立地是亚苯基，其任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、卤素和 / 或 OR_4 取代；
- [0101] R_4 是氢、 C_1-C_{18} 烷基、(CO) R_8 和 / 或 SO_2R_8 ；
- [0102] R_7 是氢或 C_1-C_{18} 烷基；
- [0103] Ar 是苯基，其任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、卤素、 NO_2 和 / 或 OR_4 取代；
- [0104] R_{10} 是 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、樟脑基、苯基 - C_1-C_3 烷基、Ar；
- [0105] 或是被一个或多个 O 和 / 或 O(CO) 插入的 C_2-C_{10} 卤代烷基；
- [0106] 所述 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、樟脑基、苯基 - C_1-C_3 烷基、Ar 和被插入的 C_2-C_{10} 卤代烷基任选被一个或多个 (CO) OR_4 、O(CO) R_8 、O(CO) OR_4 和 / 或 OR_4 取代；
- [0107] R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地是 C_1-C_{10} 卤代烷基；
- [0108] R_{14} 和 R_{15} 彼此独立地是 C_1-C_{10} 卤代烷基；
- [0109] 或 R_{14} 和 R_{15} 与它们所连接的 $-SO_2-N-SO_2-$ 一起形成 5-、6- 或 7- 员环。
- [0110] 本发明的一个特别主题是式 I 化合物，其中
- [0111] R_1 、 R_2 和 R_3 彼此独立地是氢或 C_1-C_{18} 烷基；
- [0112] Y 是 O 或 S；
- [0113] D_2 、 D_3 和 D_4 彼此独立地是 O、O(CO)、 C_1-C_{18} 亚烷基或 Ar_1 ；
- [0114] Ar_1 是亚苯基，
- [0115] Ar_2 和 Ar_3 是亚苯基；
- [0116] Ar 是苯基；



[0118] R_{10} 是 C_1-C_{10} 卤代烷基；

[0119] R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地是 C_1-C_{10} 卤代烷基；且

[0120] R_{14} 和 R_{15} 彼此独立地是 C_1-C_{10} 卤代烷基；

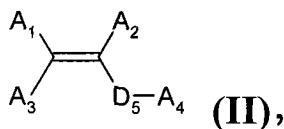
[0121] 或 R_{14} 和 R_{15} 与它们所连接的 $-SO_2-N^--SO_2-$ 一起形成被一个或多个卤素取代的 5-、6- 或 7- 员环。

[0122] 式 I 化合物可彼此间聚合或与包含烯键式不饱和可聚合基团的其它组份聚合。

[0123] 因此，本发明的主题是一种包含至少一种由如上所述的式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0124] 有意义的聚合物是除至少一种由式 I 化合物衍生的重复单元外还包含一种或多种相同或不同的由式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物；

[0125]



[0126] 其中，

[0127] A_1 、 A_2 和 A_3 彼此独立地是氢、卤素、CN、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 或被 OR_4 取代的 C_1-C_{18} 烷基；

[0128] A_4 是 C_1-C_{18} 烷基、被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、SO 和 / 或 SO_2 插入的 C_2-C_{18} 烷基、

[0129] C_3-C_{30} 环烷基、被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、SO 和 / 或 SO_2 插入的 C_3-C_{30} 环烷基、

[0130] C_2-C_{12} 链烯基、被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、SO 和 / 或 SO_2 插入的 C_2-C_{12} 链烯基、

[0131] C_4-C_{30} 环烯基、被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、SO 和 / 或 SO_2 插入的 C_4-C_{30} 环烯基、

[0132] 其中， C_1-C_{18} 烷基、被插入的 C_2-C_{18} 烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、被插入的 C_3-C_{30} 环烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、被插入的 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基和被插入的 C_4-C_{30} 环烯基任选被一个或多个 Ar、 OR_4 、 $(CO)OR_4$ 、 $O(CO)R_8$ 、卤素、 NO_2 、CN、 NR_5R_6 、 C_1-C_{12} 烷硫基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基和 / 或 (4- 甲基苯基) 磺酰氧基取代；

[0133] 或 A_4 是氢、卤素、 NO_2 、CN、Ar、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 、 $O(CO)R_8$ 、 $O(CO)OR_4$ 、 $O(CO)NR_5R_6$ 、 $NR_7(CO)R_8$ 、 $NR_7(CO)OR_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 ；

[0134] D_5 是直接键、O、CO、 $(CO)O$ 、 $(CO)S$ 、 $(CO)NR_7$ 、 SO_2 、 OSO_2 、 C_1-C_{18} 亚烷基或 Ar_1 ；

[0135] 任选地， A_3 和 D_5 与它们所连接的烯键式不饱和双键一起形成 C_3-C_{30} 环烯基，该环烯基任选被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、SO 和 / 或 SO_2 插入；

[0136] 或任选地，基团 A_2 和 D_5 与它们所连接的烯键式不饱和双键的碳原子一起形成 C_3-C_{30} 环烷基，该环烷基任选被一个或多个 O、S、N、 NR_7 、CO、SO 和 / 或 SO_2 插入；且

[0137] R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、Ar 和 Ar_1 如上定义。

[0138] R_1 和 R_2 是，例如，氢或 C_1-C_{18} 烷基，特别是氢或 C_1-C_8 烷基，特别是氢。

[0139] R_3 是，例如，氢或 C_1-C_{18} 烷基，特别是氢或 C_1-C_8 烷基，特别是氢。

[0140] Y 特别地是 S 或 O。

[0141] D_2 是, 例如, C_1-C_{18} 亚烷基、O(CO) 或 Ar_1 , 例如, C_1-C_{18} 亚烷基、O(CO) 或亚苯基, 特别是 O(CO) 或 Ar_1 , 特别是 Ar_1 , 优选亚苯基。

[0142] D_3 是, 例如, C_1-C_{18} 亚烷基, 例如, C_1-C_{12} 亚烷基, 特别是 C_1-C_4 亚烷基, 特别是亚甲基或亚乙基, 优选亚甲基。

[0143] D_4 优选地是 O。

[0144] Ar_1 是, 例如, 亚苯基、亚苯基或亚联苯基, 例如, 亚苯基或亚萘基或是亚苯基或亚联苯基, 特别是亚苯基。

[0145] Ar_2 和 Ar_3 特别地是相同的, 且例如是亚苯基或亚萘基, 优选亚苯基。优选地, Ar_2 和 Ar_3 未被取代。

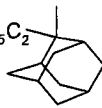
[0146] R_4 例如是被 O(CO) 插入的 C_3-C_{30} 环烷基或是 Ar; 特别是被 O(CO) 插入的 C_5-C_8 环烷基或是 Ar, 特别是被 O(CO) 插入的 C_5-C_8 环烷基或是苯基。

[0147] 式 (II) 中的 R_4 是, 例如, 氢或 C_1-C_{18} 烷基, 特别是氢。

[0148] R_5 和 R_6 彼此独立地是, 例如, 氢或 C_1-C_4 烷基或与它们所连接的 N- 原子一起形成 6- 员环, 该环任选被 O 或 NR_7 插入。 R_5 和 R_6 特别地与它们所连接的 N- 原子一起形成 6- 员环, 该环任选被 O 插入, 优选地, R_5 和 R_6 特别地与它们所连接的 N- 原子一起形成吗啉基环。

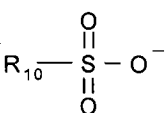
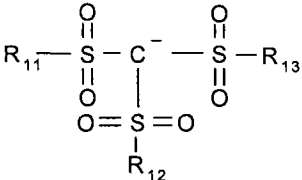
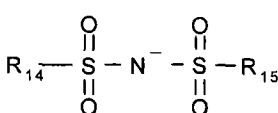
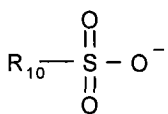
[0149] R_8 是, 例如, NR_5R_6 或被 CO 或 O(CO) 插入的 C_3-C_{30} 环烷基。

[0150] 式 (II) 中的 R_8 是, 例如, C_3-C_{30} 环烷基或 C_1-C_8 烷基 (其如下所定义, 包括被 C_1-C_{24}

烷基取代的 C_3-C_{30} 环烷基), 特别地是被 C_1-C_8 烷基取代的 C_5-C_{15} 环烷基, 优选地是  或 R_8 是 C_1-C_8 烷基。

[0151] 式 (I) 中的 Ar 特别地是苯基。

[0152] 式 (II) 中的 Ar 例如是被 O(CO) R_8 或 OR_4 取代的苯基。

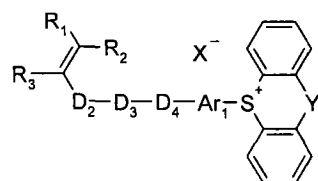
[0153] X 是 , , 或 , 特别地是 .

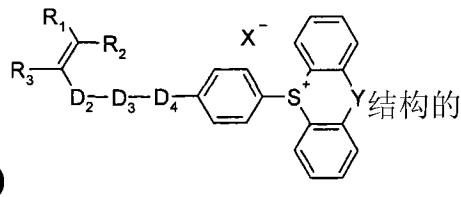
[0154] R_{10} 是, 例如, C_1-C_{10} 卤代烷基或 C_3-C_{30} 环烷基, 所述 C_1-C_{10} 卤代烷基和 C_3-C_{30} 环烷基未被取代或被例如 (CO) R_8 、(CO) OR_4 、O(CO) R_8 、 OR_4 或 SO_2R_8 取代; R_{10} 特别地是 C_1-C_{10} 卤代烷基。

[0155] R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 特别地是 C_1-C_{10} 卤代烷基。

[0156] R_{14} 和 R_{15} 是, 例如, C_1-C_{10} 卤代烷基或与它们所连接的 $-SO_2-N-SO_2-$ 一起形成未被取代或被一个或多个卤素取代的 6- 员环, 优选地, R_{14} 和 R_{15} 与它们所连接的 $-SO_2-N-SO_2-$ 一起形成未被取代或被一个或多个卤素取代的 6- 员环, 特别地形成被一个或多个卤素取代的环。

[0157] D_5 特别地是直接键或是 (CO) OR_8 , 其中, R_8

[0158] 有意义的是具有式 (Ia)  结构的此类式 (I) 化合物, 其中,

R_1 、 R_2 、 R_3 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 Ar_1 和 X 如上所定义; 以及具有式  结构的

(Ib)

此类式 (I) 化合物, 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 D_2 、 D_3 、 D_4 和 X 如上所定义。

[0159] 有意义的是如上定义的此类聚合物, 其包含:

[0160] (i) 式 I 的重复单元; 和

[0161] (ii) 式 (II) 的重复单元, 其中

[0162] A_1 、 A_2 和 A_3 是氢或 C_1 - C_4 烷基, 特别是氢,

[0163] D_5 是直接键,

[0164] A_4 是 Ar,

[0165] Ar 是被 $OCOR_8$ 或 OR_4 取代的苯基,

[0166] R_4 是氢或 C_1 - C_4 烷基, 特别是氢, 以及

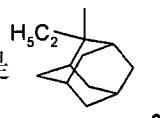
[0167] R_8 是 C_1 - C_4 烷基; 和

[0168] (iii) 式 (II) 的重复单元, 其中,

[0169] A_1 和 A_2 是氢,

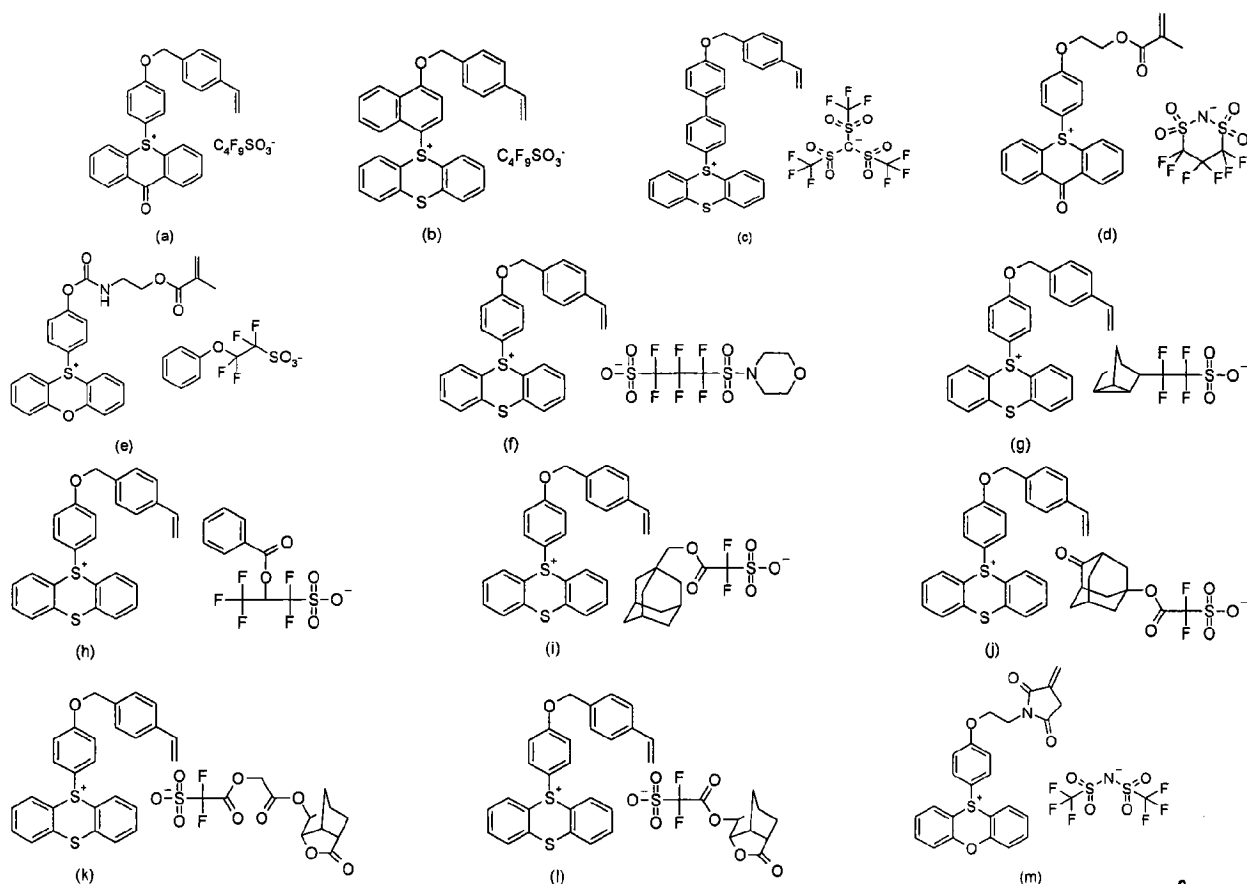
[0170] A_3 是氢或 C_1 - C_4 烷基, 特别是甲基,

[0171] D_5 是 $(CO)O$,

[0172] A_4 是 C_3 - C_{30} 环烷基 (特别是被 C_1 - C_8 烷基取代的 C_5 - C_{15} 环烷基), 尤其是 .

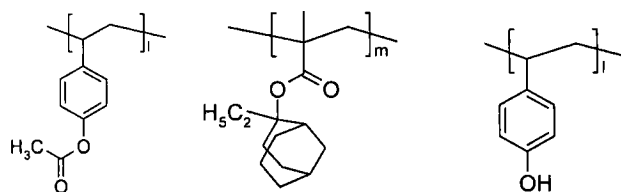
[0173] 特别有意义的是实施例 1 和 2 中所给出的式 (I) 化合物, 以及下列式 (a)-(m) 的化合物:

[0174]



[0175] 特别有意义的是在实施例 3、4 和 5 中给出的式 (II) 的重复单元：

[0176]



[0177] C_1 - C_{18} 烷基是线性或支化的, 例如是, C_1 - C_{16} -、 C_1 - C_{12} -、 C_1 - C_8 -、 C_1 - C_6 - 或 C_1 - C_4 - 烷基。实例是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2, 4, 4- 三甲基戊基、2- 乙基己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、及十八烷基, 优选 C_1 - C_4 烷基, 例如, 甲基、异丙基或丁基。

[0178] 被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO) 和 / 或 NR_7 (CO) 插入的 C_2 - C_{18} 烷基例如是被非连续的 O、S、 NR_7 、O(CO) 和 / 或 NR_7 (CO) 插入 1 至 5 次, 例如, 1 至 3 次, 或一次或二次。因此, 形成的结构单元例如是: $O(CH_2)_2OH$ 、 $O(CH_2)_2OCH_3$ 、 $O(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$ 、 CH_2-O-CH_3 、 $CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$ 、 $[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, 其中, $y = 1-5$, $(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_3$ 、 $CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ 、 $CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 、 $S(CH_2)_2SCH_3$ 、 $(CH_2)_2NHCH_3$ 、 $(CH_2)_2O(CO)CH_3$ 、 $(CH_2)_2(CO)OCH_3$ 或 $(CH_2)_2NH(CO)CH_3$ 。

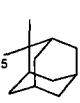
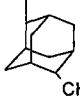
[0179] 在本发明内容中, 如果一个基团 (例如, 烷基或亚烷基) 被一个或多个定义的基团 (例如, O、S、 NR_7 、O(CO) 和 / 或 NR_7 (CO)) 插入, 此“插入”基团不仅意指位于被插入基团 (例如, 烷基或亚烷基) 中间, 还意指末端。

[0180] C_3 - C_{30} 环烷基是单或多环的脂族环, 例如, 单、二或三环的脂族环, 例如, C_3 - C_{20} -

C_3-C_{18} 、 C_3-C_{12} 、 C_3-C_{10} 环烷基。在本申请范围内， C_3-C_{30} 环烷基应理解为至少包含一个环的烷基，即，被 C_1-C_{24} 烷基取代的碳环脂族环也被此定义所涵盖。单环的实例是环丙基、环丁基、环戊基、环己基或环庚基，特别是环戊基和环己基。进一步的实例是如 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}$ 、

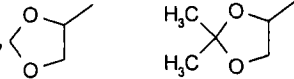
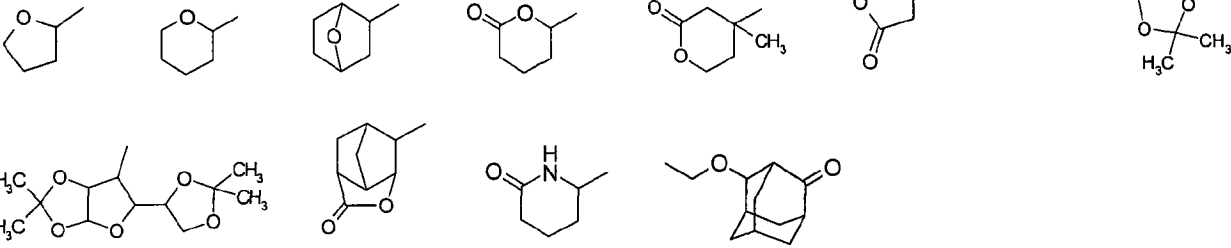
$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_3$ 、 $-\text{烷基}-\text{C}_5\text{H}_9$ 的结构，例如， $-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_9$ 或 $-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_7\text{烷基}$ 。多环的实例是全氢蒎基、

全氢菲基、全氢萘基、全氢茚基、全氢蒾基、全氢苈基、金刚烷基、二环 [1. 1. 1] 戊基、二环 [4. 2. 2] 癸基、二环 [2. 2. 2] 辛基、二环 [3. 3. 2] 癸基、二环 [4. 3. 2] 十一烷基、二环 [4. 3. 3] 十二烷基、二环 [3. 3. 3] 十一烷基、二环 [4. 3. 1] 癸基、二环 [4. 2. 1] 壬基、二环 [3. 3. 1] 壬基、二环 [3. 2. 1] 辛基、 等。此外，烷基取代的多环以及桥接的环意指被

本发明范围内的定义“环烷基”所涵盖，例如， C_2H_5 、 等。

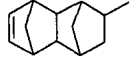
[0181] 此外，“螺”-环烷基化合物被本发明范围内的定义 C_3-C_{30} 环烷基所涵盖，例如，螺 [5. 2] 辛基、螺 [5. 4] 癸基、螺 [5. 5] 十一烷基。本发明化合物的相应定义的主体的多环环烷基的更多实例在 EP 878738，第 11 及 12 页中列举，其中，对于式 (1)-(46)，已加入形成“基”的键。本领域技术人员知道此事实。

[0182] 一般，脂环族环可形成重复结构单元。

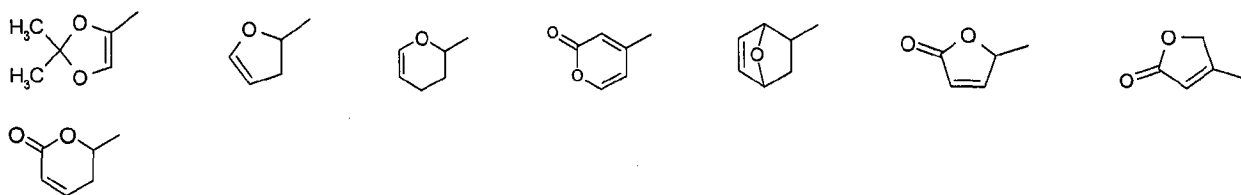
[0183] 被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO)、(CO)O、(CO) NR_7 和 / 或 NR_7 (CO) 插入的 C_3-C_{30} 环烷基是被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO)、(CO)O、(CO) NR_7 和 / 或 NR_7 (CO) 插入的单或多环的脂族环，例如， 环，例如，

[0184] C_2-C_{12} 链烯基是，例如，单或多不饱和，线性或支化的，例如是， C_2-C_8 、 C_2-C_6 或 C_2-C_4 链烯基。实例是烯丙基、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。

[0185] C_4-C_{30} 环烯基是单或多环的且是单或多不饱和的环，例如，单、二、三或四环的单或多不饱和的环，例如， C_4-C_{20} 、 C_4-C_{18} 、 C_4-C_{12} 、 C_4-C_{10} 环烯基。环烯基的实例是环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、环庚烯基。此外，桥接的烯基被如上的定义涵盖，例如， 或 

等，特别是环戊烯基、环己烯基、，和 ，被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO) 和 / 或 NR_7 (CO) 插入的 C_4-C_{30} 环烯基是被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO) 和 / 或 NR_7 (CO) 插入的单或

多环的单或多不饱和的环,例如,

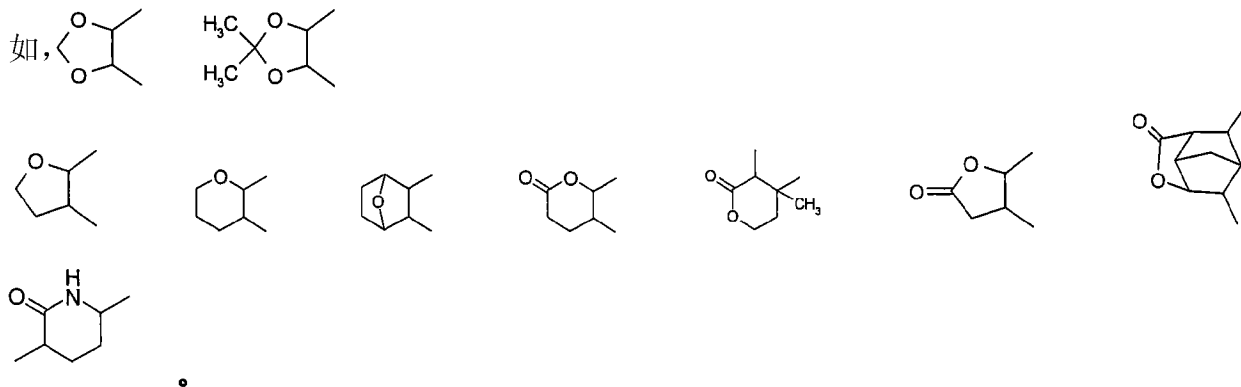


[0186] C_1-C_{18} 亚烷基是线性或支化的亚烷基。实例是亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基。

[0187] 被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO)、(CO)O、(CO) NR_7 或 NR_7 (CO) 插入的 C_2-C_{18} 亚烷基被“非连续的 O”,被 S、 NR_7 、O(CO)、(CO)O、(CO) NR_7 或 NR_7 (CO) 插入,例如,1 至 5 次,例如,1 至 3 次或一次或二次。在本申请范围内的该定义中的“插入”还意指包括具有一个或多个在所述烷基链的一端或二端连接所定义基团的 C_2-C_{18} 亚烷基。因此,形成的结构单元是,例如: $-O(CH_2)_2-$ 、 $-O(CH_2)_2OCH_2-$ 、 $-O(CH_2CH_2O)_2-$ 、 $-S(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2NH-$ 、 $-(CH_2)_2O(CO)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2NHC(=O)-$ 。

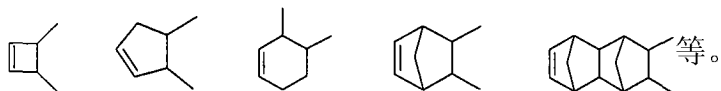
[0188] C_3-C_{30} 亚环烷基是单或多环的脂族环,例如,单、二或三环的脂族环,例如, $C_3-C_{20}-$ 、 $C_3-C_{18}-$ 、 $C_3-C_{12}-$ 、 C_3-C_{10} 亚环烷基。单环的实例是亚环丙基、亚环丁基、亚环戊基、亚环己基或亚环庚基。多环的实例是亚全氢蒎基、亚全氢菲基、亚全氢萘基、亚全氢茚基、亚全氢蒎基、亚全氢苊基、亚金刚烷基、亚二环 [1.1.1] 戊基、亚二环 [4.2.2] 癸基、亚二环 [2.2.2] 辛基、亚二环 [3.3.2] 癸基、亚二环 [4.3.2] 十一烷基、亚二环 [4.3.3] 十二烷基、亚二环 [3.3.3] 十一烷基、亚二环 [4.3.1] 癸基、亚二环 [4.2.1] 壬基、亚二环 [3.3.1] 壬基、亚二环 [3.2.1] 辛基、 等。此外,亚“螺”环烷基化合物被本申请中的 C_3-C_{30} 亚环烷基定义涵盖,例如,亚螺 [5.2] 辛基、亚螺 [5.4] 癸基、亚螺 [5.5] 十一烷基。作为本发明化合物的相应定义中的主体的多环亚环烷基的更多实例在 EP878738,第 11 及 12 页中列举,其中,对于式 (1)-(46),已加入形成“亚...基”的二键。本领域技术人员知道此事实。

[0189] 被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO)、(CO)O、(CO) NR_7 或 NR_7 (CO) 插入的 C_3-C_{30} 亚环烷基是被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO)、(CO)O、(CO) NR_7 或 NR_7 (CO) 插入的单或多环的脂族环,例

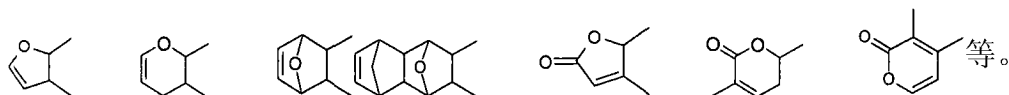


[0190] C_2-C_{12} 亚烯基是,例如,单或多不饱和,线性或支化的,例如是, C_2-C_8- 、 C_2-C_6- 或 C_2-C_4 亚烯基。实例是 $-CH=CHCH_2-$ 、 $-CH=C(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH=C(CH_3)-$ 、 $H_2C=C-$ 。

[0191] C_4 - C_{30} 亚环烯基是单或多环的单或多不饱和的环,例如,单、二、三或四环的单或多不饱和的环,例如, C_4 - C_{20} -, C_4 - C_{18} -, C_4 - C_{12} -, C_4 - C_{10} 亚环烯基。实例是



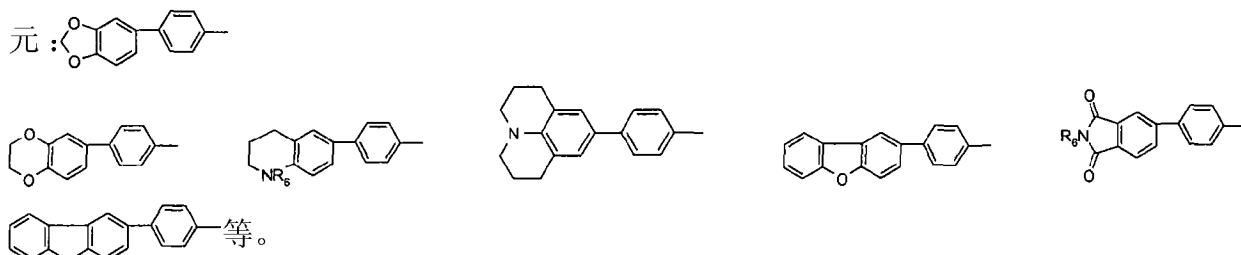
[0192] 被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO), 或 NR_7 (CO) 插入的 C_4 - C_{30} 亚环烯基是被一个或多个 O、S、 NR_7 、O(CO)、(CO)O、(CO) NR_7 或 NR_7 (CO) 插入的单或多环的单或多不饱和的环,例如,



[0193] 被取代的苯基在苯基环上带有 1 至 5 个,例如,1、2 或 3 个,特别是 1 或 2 个取代基。优选地在苯基环上的 4-、3,4-、3,5- 或 3,4,5- 位置取代。

[0194] 当苯基、联苯基、萘基、茚基、菲基、蒽基,和杂芳基是被一个或多个基团取代时,它们例如是单-至五-取代的,例如,单-、二-或三-取代,特别是单-或二-取代。

[0195] 当 Ar 是被一个或多个 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、(CO) R_8 、(CO) OR_4 、(CO) NR_5R_6 、O(CO) R_8 、O(CO) OR_4 、O(CO) NR_5R_6 、 NR_7 (CO) R_8 、 NR_7 (CO) OR_4 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 取代的苯基、联苯基、茚基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基且取代基 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、(CO) R_8 、(CO) OR_4 、(CO) NR_5R_6 、O(CO) R_8 、O(CO) OR_4 、O(CO) NR_5R_6 、 NR_7 (CO) R_8 、 NR_7 (CO) OR_4 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 与苯基、联苯基、茚基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基上的另外的取代基或与苯基、联苯基、茚基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基的碳原子中的一个经由基团 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 / 或 R_8 形成 5-、6- 或 7- 员环时,例如,获得下列结构单元:



[0196] 如果在 Ar 中,取代基 C_1 - C_{18} 烷基形成由联苯基、萘基或茚基环的一个碳原子至所述环的另一碳原子的亚烷基桥,特别地,形成亚乙基、亚丙基和亚丁基桥,则例如获得下列

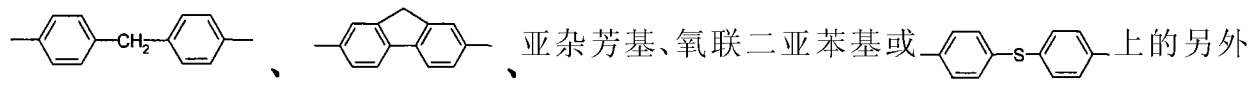
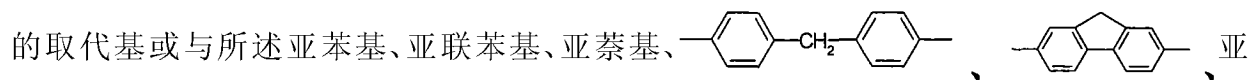
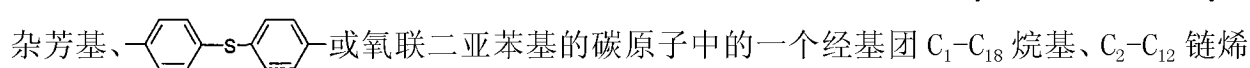
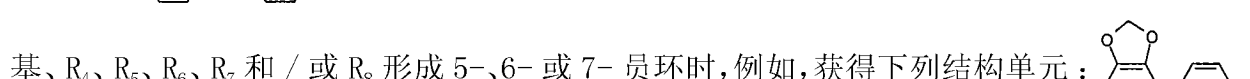
结构: 等。就此而言,根据本发明的定义

还意欲涵盖支化的亚烷基桥: 在所述亚烷基桥与另外的苯基环耦合的情

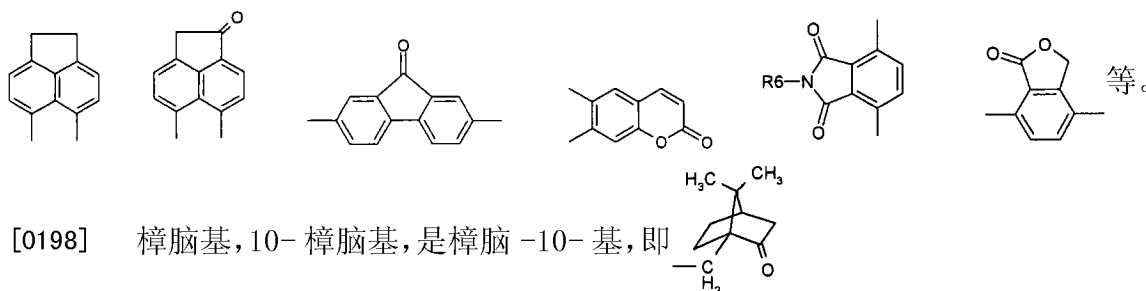
况下,例如,提供如下结构:

[0197] 当 Ar_1 是亚苯基、亚联苯基、亚萘基、、、亚杂芳基、氧联二亚苯基或 , 其中均被一个或多个 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{12} 链

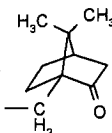
烯基、 $(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 取代, 且取代基 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 $(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{NR}_5\text{R}_6$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{R}_8$ 、 $\text{NR}_7(\text{CO})\text{OR}_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 与 所述亚苯基、亚联苯基、亚萘基、

、、 上的另外的取代基或与所述亚苯基、亚联苯基、亚萘基、、、亚

萘基、 或氧联二亚苯基的碳原子中的一个经基团 C_1 - C_{18} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 / 或 R_8 形成 5-、6- 或 7- 员环时, 例如, 获得下列结构单元:



[0198] 樟脑基, 10- 樟脑基, 是樟脑 -10- 基, 即



[0199] C_2 - C_{18} 烷酰基是, 例如, C_2 - C_{12} 、 C_2 - C_8 、 C_2 - C_6 或 C_2 - C_4 烷酰基, 其中, 烷基结构部分是线性或支化的。实例是乙酰基、丙酰基、丁酰基或己酰基, 特别是乙酰基。

[0200] C_1 - C_{18} 烷氧基是, 例如, C_1 - C_{12} 、 C_1 - C_8 、 C_1 - C_6 、 C_1 - C_4 烷氧基, 且是线性或支化的。实例是甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、辛氧基和十二烷氧基。

[0201] 在 C_1 - C_{12} 烷硫基中, 烷基结构部分例如是线性或支化的。实例是甲硫基、乙硫基、丙硫基或丁硫基。

[0202] C_2 - C_{18} 烷氧基羰基是 $(\text{C}_1$ - C_{17} 烷基)- $\text{O}-\text{C}(\text{O})-$, 其中, C_1 - C_{17} 烷基是线性或支化的且如上所定义直至适当的碳原子数。实例是 C_2 - C_{10} 、 C_2 - C_8 、 C_2 - C_6 或 C_2 - C_4 烷氧基羰基, 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。

[0203] C_1 - C_{10} 卤代烷基例如是被卤素单或多取代的 C_1 - C_8 、 C_1 - C_6 或 C_1 - C_4 烷基, 烷基结构部分例如如上所定义。烷基上具有例如 1 至 23 个卤素取代基。实例是氯甲基、三氯甲基、三氟甲基、九氟丁基或 2- 溴丙基, 特别是三氟甲基或三氯甲基。优选 C_1 - C_{10} 氟烷基。

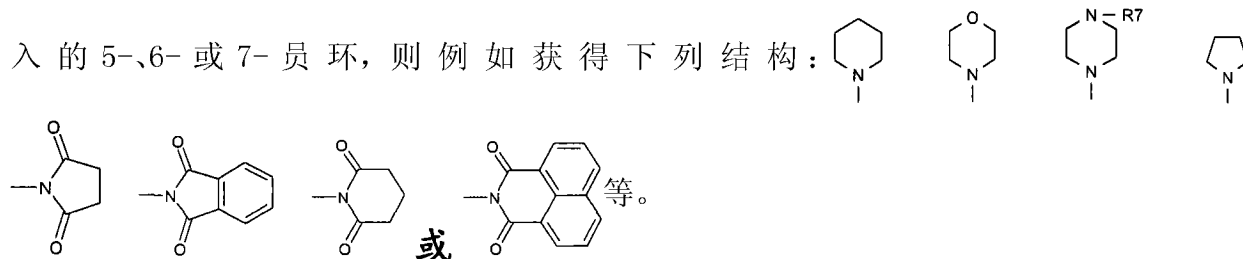
[0204] C_2 - C_{10} 卤代烷酰基是 $(\text{C}_1$ - C_9 卤代烷基)- $\text{C}(\text{O})-$, 其中, C_1 - C_9 卤代烷基如上所定义直至适当的碳原子数。实例是氯乙酰基、三氯乙酰基、三氟乙酰基、五氟丙酰基、全氟辛酰基或 2- 溴丙酰基, 特别是三氟乙酰基或三氯乙酰基。

[0205] 卤代苯甲酰基是被卤素和 / 或 C_1 - C_4 卤代烷基单或多取代的苯甲酰基, C_1 - C_4 卤代烷基如上所定义。实例是五氟苯甲酰基、三氯苯甲酰基、三氟甲基苯甲酰基, 特别是五氟苯甲酰基。

[0206] 卤素是氟、氯、溴或碘, 特别是氯或氟, 优选氟。

[0207] 苯基- C_1 - C_3 烷基是, 例如, 苄基、2- 苄基乙基、3- 苄基丙基、 α - 甲基苄基或 α , α - 二甲基苄基, 特别是苄基。

[0208] 如果 R_5 和 R_6 与它们所键合的氮原子一起形成任选被 O、 NR_7 或 CO 插入的 5-、6- 或 7- 员环, 则例如获得下列结构:



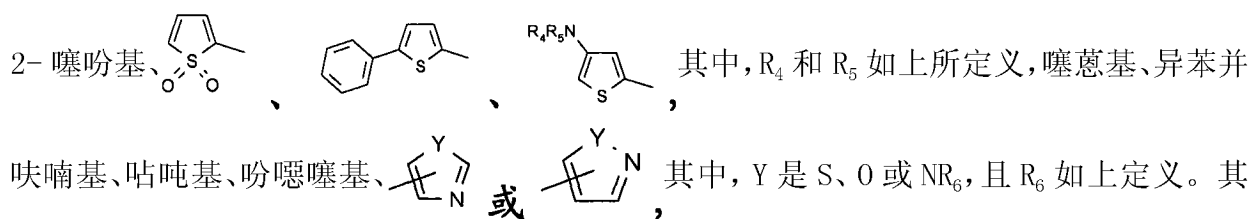
[0209] C_1 - C_{18} 烷基磺酰基的定义是指与磺酰基 ($-SO_2-$) 连接的如上详述的相应 C_1 - C_{18} 烷基。因此, 苯基磺酰基及 (4- 甲基苯基) 磺酰基也是指与磺酰基连接的相应基团。

[0210] C_2 - C_{18} 烷酰氧基是 (C_1 - C_{17} 烷基)- $C(O)-O-$, 其中, C_1 - C_{17} 烷基是线性或支化的, 且如上所定义直至适当的碳原子数。实例是 C_2 - C_{10} -、 C_2 - C_8 -、 C_2 - C_6 - 或 C_2 - C_4 烷酰氧基, 例如, 乙酰氧基、乙烷酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基或己酰氧基。

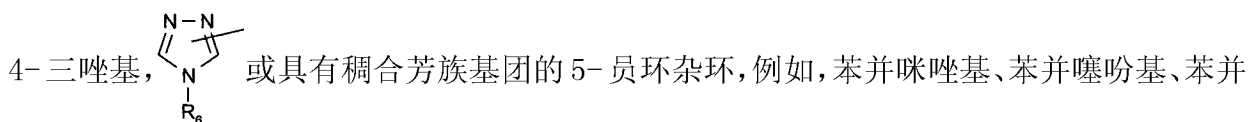
[0211] C_1 - C_{18} 烷基磺酰氧基是 (C_1 - C_{18} 烷基)- $S(O)_2-O-$, 其中, C_1 - C_{18} 烷基是线性或支化的, 且如上所定义直至适当的碳原子数。实例是 C_1 - C_{10} -、 C_1 - C_8 -、 C_1 - C_6 - 或 C_1 - C_4 烷基磺酰氧基, 例如, 甲烷磺酰氧基、丙烷磺酰氧基, 或己烷磺酰氧基。

[0212] 因此, 苯基磺酰氧基和 (4- 甲基苯基) 磺酰氧基也是指与 $-S(O)_2-O-$ 连接的相应基团。

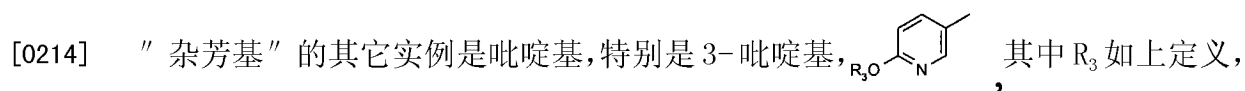
[0213] 在本申请中, 术语“杂芳基”是指未被取代和被取代的基团, 例如, 3- 噻吩基、



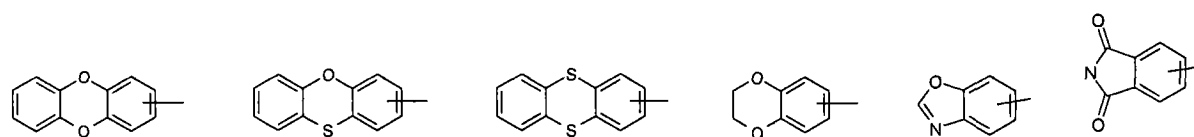
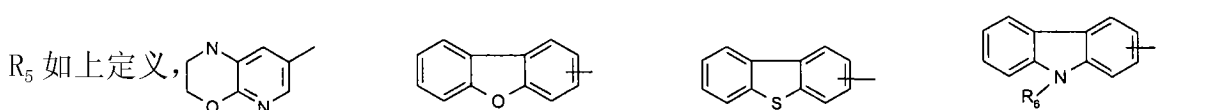
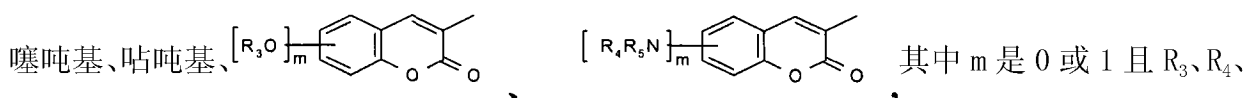
2- 噻吩基、



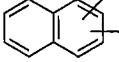
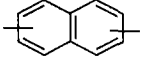
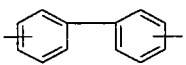
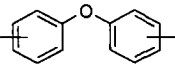
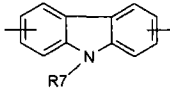
呋喃基、咕吨基、吩噻基、



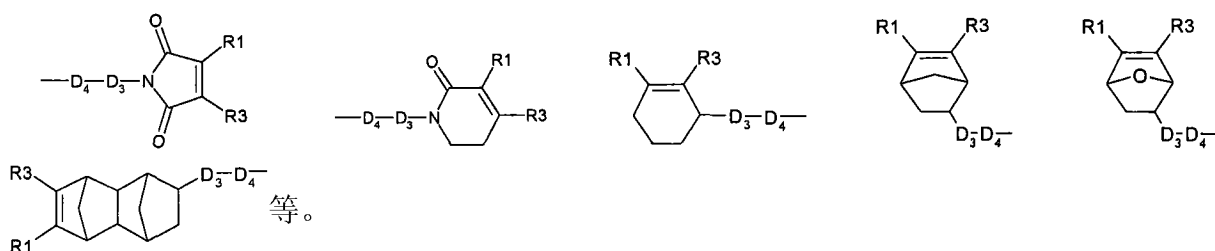
咪唑基、吡嗪基、1,3,5- 三嗪基、2,4-、2,2- 或 2,3- 二嗪基、中氮茛基、异吲哚基、吲哚基、吡唑基、嘌呤基、异喹啉基、喹啉基、吩噻基或吩噻基。在本申请案, 术语“杂芳基”还表示



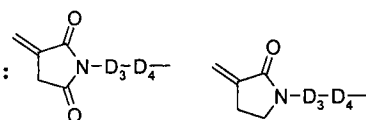
蒽醌基。每一杂芳基可带有如上所示或权利要求 1 中所示的取代基。

[0215] 亚苯基是  亚萘基是  或  亚联苯基是  氧联二亚苯基是  亚杂芳基是如上所述杂芳基的二价基团，例如，。

[0216] 如果基团 R_2 和 D_2 与它们所连接的烯键式不饱和双键一起形成任选被一个或多个 O、S、NR₇ 或 CO 插入的 5-、6- 或 7- 员环，则例如获得下列结构：



[0217] 如果基团 R_3 和 D_2 与它们所连接的烯键式不饱和双键的碳一起形成任选被一个或多个 O、S、NR₇ 或 CO 插入的 C₃-C₃₀ 环烷基，则例如获得下列结构：



等。

[0218] 具有在酸作用下裂解的 -O-C- 键或 -O-Si- 键且是基团 Ar₁、Ar₂ 和 Ar₃ 的取代基的基团是可酸裂解的基团，其在与酸反应后增加式 I 化合物在碱显像剂中的溶解性。该效果例如描述于 US 4883740。

[0219] 适于作为此类取代基的基团的实例是，例如，已知的原酯、三苯甲基和苄基、羧酸的叔丁酯、酚的叔丁基碳酸酯，或酚的甲硅烷基醚，例如，OSi(CH₃)₃、CH₂(CO)OC(CH₃)₃、

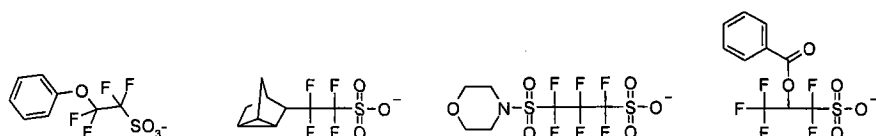
(CO)OC(CH₃)₃、O(CO)OC(CH₃)₃ 或 $\text{—O—}\overset{\text{Z}_1}{\underset{\text{Z}_3}{\text{C}}}\text{—O—Z}_2$ 其中，Z₁ 和 Z₂ 彼此独立地是氢、C₁-C₅ 烷基、

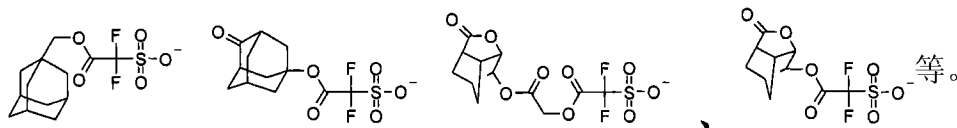
C₃-C₈- 环烷基、苯基 -C₁-C₃- 烷基或 Z₁ 和 Z₂ 一起是 C₂-C₅ 亚烷基，且

[0220] Z₃ 是未被取代或被卤素取代的 C₁-C₅ 烷基、未被取代或被卤素取代的 C₃-C₈- 环烷基或苯基 -C₁-C₃- 烷基，或，如果 Z₁ 和 Z₂ 一起不是 C₂-C₅ 亚烷基，则 Z₃ 和 Z₂ 一起可为 C₂-C₅ 亚烷基，该亚烷基可被 O 或 S 插入。

[0221] 为 $\text{R}_{10}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}\text{—O}^-$ 的阴离子 X⁻ 的实例是：卤代烷基 SO₃⁻，例如，C₄F₉SO₃⁻、(卤

代 烷 基 SO₂)₃C⁻、





[0222] 为
$$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ || & & || \\ \text{R}_{11}-\text{S}-\text{C}^--\text{S}-\text{R}_{13} \\ || & & || \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} & & \text{O} \\ | \\ \text{R}_{12} \end{array}$$
 的阴离子 X^- 的实例是, 例如, $(\text{CF}_3-\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9-\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 等。

[0223] 为
$$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ || & & || \\ \text{R}_{14}-\text{S}-\text{N}^--\text{S}-\text{R}_{15} \\ || & & || \\ \text{O} & & \text{O} \end{array}$$
 的阴离子 X^- 的实例是 。

[0224] 在权利要求及整个说明书中的表述“和/或”或“或/和”是意指表示不仅可存在所定义的备选项（取代基）中的一个, 而且所定义的备选项（取代基）中的多个可一起存在, 即, 不同备选项（取代基）的混合物。

[0225] 术语“任选被取代”意指未被取代或被取代。

[0226] 术语“任选被插入”意指未被插入或被插入。

[0227] 术语“任选”是意欲涵盖被定义的两对应选择。

[0228] 术语“至少”是意指定义一或多于一, 例如, 一或二或三, 优选一或二。

[0229] 在前文以及整个说明书全文中对于式 I 化合物所述的优选并不是仅限于化合物本身, 而是涉及所有类型权利要求。即, 涉及包含式 I 化合物的组合物, 涉及包含所述化合物的光敏引发剂混合物, 以及使用所述化合物的用途或方法。

[0230] 式 I 的铈盐一般可通过例如 J. V. Crivello 于 *Advances in Polymer Science* **62**, 1-48, (1984) 所述的各种方法制备。例如, 所需的铈盐可通过芳基化合物与硫单氯化物在氯和路易斯酸存在下的反应, 芳基格氏试剂与二芳基亚砷的反应, 二芳基亚砷与芳基化合物在酸存在下的缩合反应, 或二芳基硫化物与二芳基碘鎓盐在铜 (II) 盐存在下的反应而制备。本领域技术人员熟知适当的反应以及必须采用的反应条件。

[0231] 式 I 的铈盐具有至少一个可聚合的烯键式不饱和双键。因此, 可使用式 I 的铈盐通过文献所述的方法制备聚合物, 例如, 通过自由基聚合反应、阴离子聚合反应、阳离子聚合反应、受控自由基聚合反应等。

[0232] 自由基聚合反应通常在惰性溶剂, 如水、甲醇、2-丙醇、1,4-二噁烷、丙酮、甲基异丁基酮、甲苯、四氢呋喃 (THF)、丙二醇单甲基醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇单甲基醚 (PGME)、乳酸乙酯 (EL) 中或无溶剂下, 在无的气氛中进行。使用如下物质作为自由基聚合反应的引发剂: 过氧化物, 例如, 过氧化二苯甲酰、过氧化二乙酰、过草酸二叔丁酯, 和过氧化二枯基; 偶氮化物, 例如, 偶氮二(异丁腈) (AIBN)、1,1'-偶氮二(1-环己腈)、2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二氢氯化物、2,2'-偶氮二(异丁酸)二甲酯以及 2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]; 氧化还原体系, 例如, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 以及过氧化二苯甲酰/二甲基苯胺。此类反应是本领域技术人员所熟知的, 且一般在 -10°C 至 150°C , 优选 40°C 至 120°C 范围内的温度进行。此外, 对于自由基聚合反应, 可添加阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂, 即, 乳液聚合反应。

[0233] 阴离子聚合反应通常在惰性溶剂如甲苯、己烷、环己烷、四氢呋喃 (THF)、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、吡啶、二甲亚砜中在无氧的气氛下进行。使用碱金属,例如, Li、Na 和 K ;以及有机金属化合物,例如,丁基锂、苄基锂、三甲基甲硅烷基甲基锂、苯基溴化镁,作为阴离子聚合反应的引发剂。此类反应是本领域技术人员所熟知的,一般在 -100℃ 至 80℃,优选 -80℃ 至 50℃ 范围内的温度进行。

[0234] 阳离子聚合反应通常是在惰性溶剂如甲苯、己烷、环己烷、二氯甲烷、二噁烷中进行。使用布朗斯台德 (Brønsted) 酸,例如, HCl、硫酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、氟磺酸 ;及路易斯酸,例如, BF_3 、 AlCl_3 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 FeCl_3 , 与共催化剂,例如, HCl、 H_2O 、三氟乙酸、甲醇作为阳离子聚合反应的引发剂。此类反应是本领域技术人员熟知的,一般在 -100℃ 至 80℃,优选 -80℃ 至 50℃ 范围内的温度进行。

[0235] 通过自由基、阴离子和阳离子聚合反应制备聚合物描述于标准化学教科书,例如, G. Allen 及 J. C. Bevington, *Comprehensive Polymer Science*, Vol 3, Pergamon Press, 1989。

[0236] 包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物还可通过受控自由基聚合反应合成,例如,于 C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **101**, 3661 (2001) 中描述的确基-氧化物作为介质的自由基聚合反应 (NOR), 于 K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **101**, 2921 (2001) 中描述的原子转移自由基聚合反应 (ATRP), 于 G. Moad, Y. K. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **46** 8458 (2005) 中描述的自由基加成-片断链转移介质的聚合反应 (RAFT) 等。

[0237] 可通过上述聚合反应方法制备包含一种由式 I 化合物衍生的重复单元的均聚物 ; 及包含至少一种由式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由选自式 II 的组的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的共聚物基。

[0238] 式 I 化合物和包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物可用作光敏酸供体。

[0239] 因此,本发明的主题是一种组合物,其包含 :

[0240] (b) 至少一种包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和由如上所述的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物 ;

[0241] 以及一种组合物,其包含 :

[0242] (a) 在酸作用下固化的化合物或溶解性在酸作用下增加的化合物 ;和

[0243] (b) 至少一种如上所述的式 I 化合物 ;和 / 或包含至少一种由如上所述的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由如上所述的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0244] 式 I 化合物和包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物可用作光致抗蚀剂的光敏酸供体。它们任选还充当溶解性在酸作用下增加的化合物,作为如上定义的组份 (a) 的一部份。抗蚀剂体系可通过将包含式 I 化合物和 / 或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物的体系进行图像式照射,随后进行显像步骤而制备。

[0245] 本发明因此涉及一种化学放大的光致抗蚀剂组合物,其包含 :

[0246] (a) 在酸作用下固化的化合物 ;或溶解性在酸作用下增加的化合物 ;和 / 或

[0247] (b) 至少一种根据权利要求 1 的式 I 化合物 ;和 / 或如上所述的聚合物。

[0248] 一般地,

[0249] (i) 根据本发明的组合物包含作为组份 (a) 的在酸作用下固化的化合物 ;或溶解性在酸作用下增加的化合物,和作为组份 (b), 式 I 的光潜酸产生剂化合物 ;或

[0250] (ii) 该组合物包含如上所述的组份 (a), 和通过式 I 化合物聚合或共聚合而制备的不含有对酸不稳定的基团的聚合物 ;或

[0251] (iii) 该组合物包含如上所述的组份 (a) 和通过式 I 化合物聚合或共聚合而制备的含有对酸不稳定的基团的聚合物 ;或

[0252] (iv) 该组合物包含通过式 I 化合物聚合或共聚合而制备的含有对酸不稳定的基团的聚合物。

[0253] 在情况 (iv) 中, 所述聚合物构成组份 (a) 和组份 (b)。

[0254] 化学放大的光致抗蚀剂理解为一种抗蚀剂组合物, 其中对辐射敏感的组分提供催化量的酸, 其接着催化抗蚀剂的至少一种对酸敏感的组分的化学反应。结果会在该抗蚀剂的经照射和未经照射区域间引起溶解性差异。由于此方法的催化特性, 一个酸分子可在其由一个反应位置通过反应性聚合物基质而扩散至下一个位置时, 在多个位置上触发反应, 只要其未被任何的次级反应所困住或破坏。因此, 少量的酸浓度足以在该抗蚀剂的经曝光和未经曝光区域间引起高的溶解性差异。因此仅需要较小浓度的潜酸化合物。结果, 可以配制出在光学成像过程中的曝晒波长下具有高对比度与高透明性的抗蚀剂, 其接着在高光敏性下产生陡峭的垂直的图像轮廓。然而, 由于此催化过程, 该潜酸催化剂必需对化学与热非常稳定 (只要未被照射), 从而不会在抗蚀剂储藏期间或是在加工处理期间产生酸, 这在大部分的情形下需要曝光后的烘烤步骤, 以开始或完成该导致溶解性差异的催化反应。在该液态抗蚀剂配制剂和固体抗蚀剂膜中也需要潜在催化剂具有良好的溶解性, 以避免在微电子制造方法中产生会干扰这些抗蚀剂应用的任何颗粒。

[0255] 相对地, 不基于化学放大机制的正型抗蚀剂材料必须包含高浓度的潜酸, 因为只有曝光下从潜酸产生的酸浓度致使曝光区域在碱性显像剂中的溶解性增加。由于小的酸浓度仅会对此抗蚀剂的溶解速率的变化造成小幅影响, 并且该反应过程通常没有曝光后的烘烤, 因此对潜酸的化学与热稳定性的需求比起化学放大的正型抗蚀剂来说较少。这些抗蚀剂也需要更高得多的曝光剂量以产生足够的酸用于在曝光区域中获得在碱性显像剂中的充分溶解性, 并遭受相对低的光学透明性 (由于必须的高浓度潜酸) 并因此导致较低的分辨率与倾斜的图像。因而比起化学放大的抗蚀剂, 基于非化学放大技术的抗蚀剂组合物在光敏性、分辨率与图像质量上较差。

[0256] 由上文中清楚可知, 潜在催化剂的化学与热稳定性对于化学放大的抗蚀剂而言是重要的, 并且由于对酸扩散作用、酸强度以及热与化学稳定性的要求不同, 可以在非化学放大的抗蚀剂中作用的潜酸并不一定可以被应用于化学放大的抗蚀剂。

[0257] 在由于该抗蚀剂进行照射时或是照射之后抗蚀剂材料的酸催化反应而产生的经照射和未经照射区域之间的抗蚀剂溶解性的差异, 可以是两种类型, 根据类型更多组分存在于该抗蚀剂中。如果本发明的组合物包含在照射之后增加组合物在显像剂中的溶解性的组分, 则该抗蚀剂是正型的。

[0258] 本发明因此涉及一种化学放大的光致抗蚀剂组合物, 其为正型抗蚀剂。

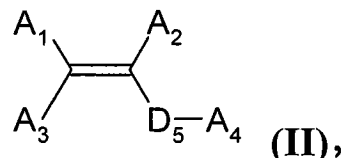
[0259] 在另一方面, 如果配制剂中的组分使得照射之后组合物的溶解性降低, 则该抗蚀剂为负型的。

[0260] 本发明因此还涉及一种化学放大的光致抗蚀剂组合物,其为负型光致抗蚀剂。

[0261] 有意义的是一种如上所述的化学放大的正型光致抗蚀剂组合物,其包含作为组份(b)的包含由如上所述的式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0262] 特别优选的是化学放大的正型光致抗蚀剂组合物,其中,组份(b)是至少一种包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元,以及至少一种由如下式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物,

[0263]



[0264] 其中,

[0265] A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 和 D_5 如上所定义。

[0266] 在未曝光的区域中减少该抗蚀剂配制剂中另外存在的碱溶性粘合剂树脂的溶解速率,并且在未曝光的区域中是基本上不可碱溶的,以使得抗蚀剂膜在碱性溶液中显像后保留在未曝光区域中,但其在酸存在下裂解,或可以以其反应产物在碱性显像剂中变得可溶的方式重排的单体型或聚合物型化合物,在下文中被称为溶解抑制剂。

[0267] 在一个特别的实施方案中,本发明包括化学放大的正型的可以碱性显像的光致抗蚀剂组合物,其包含:

[0268] (a1) 至少一种具有对酸不稳定的基团的聚合物,所述基团在酸存在下分解并增加曝光区域中抗蚀剂膜在碱性显像剂水溶液中的溶解性,和 / 或

[0269] (b) 至少一种式 I 化合物和 / 或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0270] 本发明的另一实施方案是化学放大的正型的可以碱性显像的光致抗蚀剂组合物,其包含:

[0271] (a2) 至少一种具有至少一个对酸不稳定的基团的单体型或低聚物型溶解抑制剂,所述基团在酸存在下分解并增加在碱性显像剂水溶液中的溶解性;以及至少一种碱溶性聚合物,和 / 或

[0272] (b) 至少一种式 I 化合物,和 / 或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0273] 本发明的另一具体实施方案为化学放大的正型的可以碱性显像的光致抗蚀剂组合物,其包含:

[0274] (a1) 至少一种具有对酸不稳定的基团的聚合物,所述基团在酸存在下分解并增加曝光区域在碱性显像剂中的溶解性;

[0275] (a2) 至少一种具有至少一个对酸不稳定的基团的单体型或低聚物型溶解抑制剂,所述基团在酸存在下分解并增加曝光区域中的碱溶性;

[0276] (a3) 至少一种碱溶性单体型、低聚物型或聚合物型化合物,其浓度仍使未曝光区域中的抗蚀剂膜保持为在碱性显像剂中基本不溶;和 / 或

[0277] (b) 至少一种式 I 化合物,和 / 或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0278] 因此,本发明涉及一种化学放大的光致抗蚀剂组合物,其包含:

[0279] (a1) 至少一种具有对酸不稳定的基团的聚合物,所述基团在酸存在下分解以增加在碱性显像剂水溶液中的溶解性;和 / 或

[0280] (a2) 至少一种具有对酸不稳定的基团的单体或低聚物型溶解抑制剂,所述基团在酸存在下分解以增加在碱性显像剂水溶液中的溶解性;和/或

[0281] (a3) 至少一种碱溶性的单体型、低聚物型或聚合物型化合物;和

[0282] (b) 作为光敏酸供体的至少一种式 I 化合物和/或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0283] 优选地,该组合物是化学放大的正型光致抗蚀剂组合物,其包含:

[0284] (a1) 至少一种具有对酸不稳定的基团的聚合物,所述基团在酸存在下分解以增加在碱性显像剂水溶液中的溶解性;和/或

[0285] (a2) 至少一种具有对酸不稳定的基团的单体或低聚物型溶解抑制剂,所述基团在酸存在下分解以增加在碱性显像剂水溶液中的溶解性;和/或

[0286] (a3) 至少一种碱溶性的单体型、低聚物型或聚合物型化合物;和

[0287] (b) 至少一种式 I 化合物;和/或包含至少一种由式 I 化合物衍生的重复单元和至少一种由如上所述的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0288] 所述组合物除组份 (b) 外可另外包含其它光敏酸供体和/或 (c) 其它添加剂。

[0289] 具有对酸不稳定的基团(该基团在酸存在下分解且增加在碱性显像剂中的溶解性)的聚合物可在该聚合物中包含光敏酸供体基团。该聚合物在化学放大的正型光致抗蚀剂组合物中可同时作为光敏酸供体及作为溶解性在酸作用下增加的聚合物。

[0290] 本发明涉及化学放大的正型光致抗蚀剂组合物,其包含:

[0291] (b) 作为光敏酸供体及作为溶解性在酸作用下增加的化合物的至少一种式 I 化合物;和/或包含至少一种由式 I 化合物衍生的重复单元和由如上所述的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0292] 化学放大的正型抗蚀剂体系描述于例如 E. Reichmanis、F. M. Houlihan、O. Nalamasu、T. X. Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394;或是 C. G. Willson 的“Introduction to Microlithography, 2nd. Ed.”;L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Eds. 的 Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p. 139 中。

[0293] 在酸存在下分解以产生芳族羟基基团、羧基基团、酮基基团以及醛基基团,并且增加在碱性显像剂水溶液中的溶解性的对酸不稳定的基团的适当实例例如是,烷氧基烷基醚基团、四氢呋喃基醚基团、四氢吡喃基醚基团、叔烷基酯基团、三苯甲基醚基团、甲硅烷基醚基团、碳酸烷基酯基团如叔丁氧基羰基氧基-、三苯甲基酯基团、甲硅烷基酯基团、烷氧基甲基酯基团、枯基酯基团、缩醛基团、缩酮基团、四氢吡喃基酯基团、四氢呋喃基酯基团、叔烷基醚基团、叔烷基酯基团,以及其类似物。这样的基团的实例包括烷基酯如甲基酯与叔丁基酯,缩醛型酯如甲氧基甲基酯、乙氧基甲基酯、1-乙氧基乙基酯、1-异丁氧基乙基酯、1-异丙氧基乙基酯、1-乙氧基丙基酯、1-(2-甲氧基乙氧基)乙基酯、1-(2-乙酰氧基乙氧基)乙基酯、1-[2-(1-金刚烷基氧基)乙氧基]乙基酯、1-[2-(1-金刚烷基羰基氧基)乙氧基]乙基酯、四氢-2-呋喃基酯和四氢-2-吡喃基酯,以及脂环族酯如异冰片基酯。

[0294] 具有能够通过酸的作用而分解以提高包含此聚合物的抗蚀剂膜在碱性显像溶液中的溶解性的官能团的聚合物(其可以引入本发明的正型抗蚀剂),可以在主链和/或其侧链中(优选地是位于侧链中)具有对酸不稳定的基团。

[0295] 具有适合用于本发明中的对酸不稳定的基团的聚合物,可以用其中碱溶性基团

部分或完全地转换为各自的对酸不稳定的基团的聚合物拟似反应 (polymer analogous reaction) 获得,或是直接地通过将具有已经衔接上对酸不稳定的基团的单体的(共)-聚合反应而获得,例如在 EP 254853、EP878738、EP 877293、JP-A-2-25850、JP-A-3-223860 和 JP-A-4-251259 中所公开。

[0296] 具有垂附于聚合物主链的对酸不稳定的基团的聚合物,在本发明中优选为具有例如甲硅烷基醚、缩醛、缩酮和烷氧基烷基酯基团(称为“低活化能封闭基团”)的聚合物,其在相对低的曝光后烘烤温度下(典型地为介于室温至 110℃之间的温度)完全地裂解,以及具有例如叔丁基酯基团或叔丁氧基羰基(TBOC)基团或其它在酯键的氧原子旁边含有仲或叔碳原子的酯基团(其被称为“高活化能封闭基团”)的聚合物,其需要较高的烘烤温度(典型地> 110℃)以在酸存在下完成去封闭反应。也可以运用其中高活化能封闭基团与低活化能封闭基团两者都存在于一个聚合物里的复合系统。或者,每个都运用了不同封闭基团化学的聚合物的聚合物掺合物可以被用于本发明的光敏正型抗蚀剂组合物中。

[0297] 具有对酸不稳定的基团的优选聚合物是包含下列的不同单体类型的聚合物和共聚物:

[0298] 1) 包含在酸存在下分解以增加在碱性显像剂水溶液中的溶解性的对酸不稳定的基团的单体,以及

[0299] 2) 不具有对酸不稳定的基团并且不具有有助于碱溶性的基团的单体,和/或

[0300] 3) 有助于聚合物的水性碱溶性的单体。

[0301] 类型 1) 的单体的实例有:

[0302] 非环状或环状仲与叔烷基(甲基)丙烯酸酯,例如包括丙烯酸叔丁酯的丙烯酸丁酯、包括甲基丙烯酸叔丁酯的甲基丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 3-氧代环己酯、(甲基)丙烯酸四氢吡喃酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、丙烯酸(2-四氢吡喃基)氧基降冰片醇酯、甲基丙烯酸(2-四氢吡喃基)氧基甲基三环十二烷甲醇酯、(甲基)丙烯酸三甲基甲硅烷基甲酯、丙烯酸(2-四氢吡喃基)氧基降冰片醇酯、甲基丙烯酸(2-四氢吡喃基)氧基甲基三环十二烷甲醇酯、(甲基)丙烯酸三甲基甲硅烷基甲酯、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-四氢吡喃基氧基苯基苯乙烯、o-/m-/p-金刚烷基氧基苯基苯乙烯、o-/m-/p-环己基氧基苯基苯乙烯、o-/m-/p-降冰片基氧基苯基苯乙烯,非环状或环状烷氧基羰基苯基苯乙烯如 o-/m-/p-丁氧基羰基苯基苯乙烯,其包括 p-叔丁氧基羰基苯基苯乙烯, o-/m-/p-(3-氧代环己基氧基羰基)苯基苯乙烯、o-/m-/p-(1-甲基-1-苯基乙氧基羰基)苯基苯乙烯、o-/m-/p-四氢吡喃基氧基羰基苯基苯乙烯、o-/m-/p-金刚烷基氧基羰基苯基苯乙烯、o-/m-/p-环己基氧基羰基苯基苯乙烯、o-/m-/p-降冰片基氧基羰基苯基苯乙烯,非环状或环状烷氧基羰基氧基苯基苯乙烯如 o-/m-/p-丁氧基羰基氧基苯基苯乙烯,其包括 p-叔丁氧基羰基氧基苯基苯乙烯, o-/m-/p-(3-氧代环己基氧基羰基氧基)苯基苯乙烯、o-/m-/p-(1-甲基-1-苯基乙氧基羰基氧基)苯基苯乙烯、o-/m-/p-四氢吡喃基氧基羰基氧基苯基苯乙烯、o-/m-/p-金刚烷基氧基羰基氧基苯基苯乙烯、o-/m-/p-环己基氧基羰基氧基苯基苯乙烯、o-/m-/p-降冰片基氧基羰基氧基苯基苯乙烯,非环状或环状烷氧基羰基烷氧基苯基苯乙烯如 o-/m-/p-丁氧基羰基甲氧基苯基苯乙烯、p-叔丁氧基羰基甲氧基苯基苯乙烯、o-/m-/p-(3-氧代环己基氧基羰基甲氧基)苯基苯乙烯、o-/m-/p-(1-甲基-1-苯基乙氧基羰基甲氧基)苯基苯乙烯、o-/m-/p-四氢吡喃基氧基羰基甲氧基苯基苯乙烯、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，不饱和烃基乙酸酯如乙酸异丙烯酯以及其衍生物。

[0303] 具有低活化能的对酸不稳定的基团的类型 1) 的单体包括例如 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- 甲基乙氧基)- 甲基苯乙烯、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-n- 丙氧基-1- 甲基乙氧基) 苯乙烯、p- 或 m-(1-n- 丙氧基-1- 甲基乙氧基)- 甲基苯乙烯、p- 或 m-(1-n- 丙氧基乙氧基) 苯乙烯、p- 或 m-(1-n- 丙氧基乙氧基)- 甲基苯乙烯、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)- 甲基苯乙烯、p- 或 m-(1-n- 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-n- 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-n- 己氧基-1- 甲基乙氧基) 苯乙烯、p- 或 m-(1- 环己基氧基-1- 甲基乙氧基) 苯乙烯、p- 或 m-(1- 三甲基甲硅烷基氧基-1- 甲基乙氧基) 苯乙烯、p- 或 m-(1- 三甲基甲硅烷基氧基-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- 三甲基甲硅烷基氧基-1- 甲基乙氧基) 苯乙烯、p- 或 m-(1- 三甲基甲硅烷基氧基-1- 甲基乙氧基)- 甲基苯乙烯。在 US 5225316 和 EP 829766 中提供了其它的具有烷氧基烷基酯对酸不稳定的基团的聚合物的实例。具有缩醛封闭基团的聚合物实例在 US 5670299、EP 780732、US 5627006、US 5558976、US5558971、US 5468589、EP 704762、EP 762206、EP 342498、EP 553737 中提供，并且描述于 ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology, 第 35-55 页 (1995)，以及 J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 10, No. 4 (1997)，第 571-578 页中。用于本发明中的聚合物并不限于此。

[0304] 关于具有缩醛基团作为对酸不稳定的基团的聚合物，其可以例如如 H. -T. Schacht、P. Falcigno、N. Muenzel、R. Schulz 和 A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro-and Nanopatterning Polymers)，第 78-94 页，1997；H. -T. Schacht、N. Muenzel、P. Falcigno、H. Holzwarth 和 J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, (1996)，573-586 中所述引入对酸不稳定的交联。交联系统从抗蚀剂图案的耐热性角度为优选。

[0305] 具有高活化能的对酸不稳定的基团的单体是，例如 p- 叔丁氧基羰基氧基苯乙烯、丙烯酸叔丁基酯、甲基丙烯酸叔丁基酯、甲基丙烯酸 2- 甲基-2- 金刚烷基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯。

[0306] 适合于 ArF 抗蚀剂技术的类型 1) 的单体特别地包括例如丙烯酸 2- 甲基 -2- 金刚烷基酯、丙烯酸 2- 乙基 -2- 金刚烷基酯、丙烯酸 -n- 丁基 -2- 金刚烷基酯、甲基丙烯酸 2-n- 丁基 -2- 金刚烷基酯、甲基丙烯酸 2- 甲基 -2- 金刚烷基酯, 以及甲基丙烯酸 2- 乙基 -2- 金刚烷基酯、甲基丙烯酸 2-(1- 金刚烷基) 异丙基酯、丙烯酸 2-(1- 金刚烷基) 异丙基酯、甲基丙烯酸 2-(1- 金刚烷基) 异丁基酯、丙烯酸 2-(1- 金刚烷基) 异丁基酯、甲基丙烯酸叔丁基酯、丙烯酸叔丁基酯、甲基丙烯酸 1- 甲基环己基酯、丙烯酸 1- 甲基环己基酯、甲基丙烯酸 1- 乙基环己基酯、丙烯酸 1- 乙基环己基酯、甲基丙烯酸 1-(正丙基) 环己基酯、丙烯酸 1-(正丙基) 环己基酯、四氢 -2- 甲基丙烯酰氧基 -2H- 吡喃和四氢 -2- 丙烯酰氧基 -2H- 吡喃。其它包含对酸不稳定的金刚烷基结构部分的单体公开于 JP-A-2002-1265530、JP-A-2002-338627、JP-A-2002-169290、JP-A-2002-241442、JP-A-2002-145954、JP-A-2002-275215、JP-A-2002-156750、JP-A-2002-268222、JP-A-2002-169292、JP-A-2002-162745、JP-A-2002-301161、WO 02/06901A2、JP-A-2002-311590、JP-A-2002-182393、JP-A-2002-371114、JP-A-2002-162745 中。

[0307] 具有对酸不稳定的基团的特定烯烃也适合于 ArF 抗蚀剂技术, 如在例如 JP-A-2002-308938、JP-A-2002-308869、JP-A-2002-206009、JP-A-2002-179624、JP-A-2002-161116 中所显示。

[0308] 类型 2) 的共聚单体的实例是:

[0309] 芳族乙烯基单体如苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、 α - 甲基萘、茚、乙烯基脂环族化合物如乙烯基降冰片烷、乙烯基金刚烷、乙烯基环己烷、(甲基) 丙烯酸烷基酯如(甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸腈、乙烯基环己烷、乙烯基环己醇、衣康酸酐以及马来酸酐。

[0310] 适合于 ArF 抗蚀剂技术的类型 2) 的共聚单体特别包括例如 α - 丙烯酰氧基 - γ - 丁内酯、 α - 甲基丙烯酰氧基 - γ - 丁内酯、 α - 丙烯酰氧基 - β , β - 二甲基 - γ - 丁内酯、 α - 甲基丙烯酰氧基 - β , β - 二甲基 - γ - 丁内酯、 α - 丙烯酰氧基 - α - 甲基 - γ - 丁内酯、 α - 甲基丙烯酰氧基 - α - 甲基 - γ - 丁内酯、 β - 丙烯酰氧基 - γ , β - 甲基丙烯酰氧基 - α - 甲基 - γ - 丁内酯, 5- 丙烯酰氧基 - 2,6- 降冰片烷羧内酯、5- 甲基丙烯酰氧基 - 2,6- 降冰片烷羧内酯、2- 降冰片烯、5- 降冰片烯 - 2- 羧酸甲酯、5- 降冰片烯 - 2- 羧酸叔丁酯、5- 降冰片烯 - 2- 羧酸 1- 环己基 - 1- 甲基乙酯、5- 降冰片烯 - 2- 羧酸 1-(4- 甲基环己基) - 1- 甲基乙酯、5- 降冰片烯 - 2- 羧酸 1- 甲基 - 1-(4- 氧代环己基) 乙酯、5- 降冰片烯 - 2- 羧酸 1-(1- 金刚烷基) - 1- 甲基乙酯、5- 降冰片烯 - 2- 羧酸 1- 甲基环己酯、5- 降冰片烯 - 2- 羧酸 2- 甲基 - 2- 金刚烷酯、5- 降冰片烯 - 2- 羧酸 2- 乙基 - 2- 金刚烷酯、5- 降冰片烯 - 2,3- 二羧酸酐、2(5H)- 呋喃酮、3- 乙烯基 - γ - 丁内酯、3- 甲基丙烯酰氧基二环 [4, 3, 0] 壬烷、3- 丙烯酰氧基二环 [4, 3, 0] 壬烷、甲基丙烯酸 1- 金刚烷基酯、丙烯酸 1- 金刚烷基酯、3- 甲基丙烯酰氧基甲基四环 [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] 十二烷、3- 丙烯酰氧基甲基四环 [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] 十二烷、2- 甲基丙烯酰氧基降冰片烷、2- 丙烯酰氧基降冰片烷、2- 甲基丙烯酰氧基异冰片烷、2- 丙烯酰氧基异冰片烷、2- 甲基丙烯酰氧基甲基降冰片烷、2- 丙烯酰氧基甲基降冰片烷。

[0311] 类型 3) 的共聚单体的实例是:

[0312] 乙烯基芳族化合物如羟基苯乙烯、丙烯酸化合物如甲基丙烯酸、乙基羰基氧基

苯乙烯以及其衍生物。这些聚合物描述于例如 US 5827634、US5625020、US 5492793、US 5372912、EP 660187、US 5679495、EP 813113 和 EP 831369 中。其进一步实例是巴豆酸、异巴豆酸、3-丁烯酸、丙烯酸、4-戊烯酸、丙炔酸、2-丁炔酸、马来酸、富马酸以及乙炔羧酸。用于本发明的聚合物并不限于此。

[0313] 适合于 ArF 抗蚀剂技术的类型 3) 的共聚单体特别包括例如丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷酯、甲基丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷酯、丙烯酸 3,5-二羟基-1-金刚烷酯、甲基丙烯酸 3,5-二羟基-1-金刚烷酯、2-羟基-5-降冰片烯、5-降冰片烯-2-羧酸、5-降冰片烯-2-羧酸 1-(4-羟基环己基)-1-甲基乙酯、5-降冰片烯-2-羧酸 2-羟基-1-乙酯、5-降冰片烯-2-甲醇、8-羟基甲基-4-甲基丙烯酰氧基甲基三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷、8-羟基-甲基-4-丙烯酰氧基甲基三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷、4-羟基甲基-8-甲基丙烯酰氧基甲基三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷、4-羟基甲基-8-丙烯酰氧基甲基三环 [5.2.1.0^{2,6}] 癸烷。

[0314] 适合用于 ArF 技术的包含内酯结构部分的其它单体公开于例如 JP-A-2002-6502、JP-A-2002-145955、EP 1127870A1、JP-A-2002-357905、JP-A-2002-296783。其它适合用于 ArF 技术的烯烃公开于例如 JP-A-2002-351078、JP-A-2002-234918、JP-A-2002-251009、EP 1127870A1、JP-A-2002-328475、JP-A-2002-278069、JP-A-2003-43689、JP-A-2002-202604、WO 01/86353、JP-A-2002-23371、JP-A-2002-72484、JP-A-2002-202604、JP-A-2001-330959、JP-A-2002-3537、JP-A-2002-30114、JP-A-2002-278071、JP-A-2002-251011、JP-A-2003-122010、JP-A-2002-139837、JP-A-2003-195504、JP-A-2001-264984、JP-A-2002-278069、JP-A-2002-328475、US 6379861、US 6599677、US2002/119391、US 6277538、US 2003/78354 中。

[0315] 在聚合物中的对酸不稳定的单体的含量可以在宽阔的范围内变化,并取决于其它共聚单体的量以及去保护的聚合物的碱溶性。典型地,具有对酸不稳定的基团的单体在聚合物中的含量是介于 5 与 60 摩尔%之间。如果该含量太小则会导致太低的显像速率并且在曝光区域内会出现抗蚀剂残留。如果对酸不稳定的单体的含量太高,则显像后抗蚀剂图案边界清楚性差(被侵蚀得差)而无法分辨窄的特征和/或抗蚀剂在显像期间对基材的粘合变得松散。优选具有对酸不稳定的基团的共聚物的 M_w 为大约 3000 至大约 200000,更优选大约 5000 至大约 50000,而分子量分布是大约 3 或更少,更优选分子量分布是大约 2 或更少。非酚类聚合物(例如丙烯酸烷基酯如丙烯酸叔丁酯或甲基丙烯酸叔丁基酯与乙烯基脂环族化合物如乙烯基降冰片烷基或乙烯基环己醇化合物的共聚物)也可以通过这样的自由基聚合反应或是其它已知方法来制备,并且合适地具有大约 8000 至大约 50000 的 M_w ,以及大约 3 或更少的分子量分布。

[0316] 为了控制该聚合物与其类似物的玻璃化转变温度,适当的是可以添加适当量的其它共聚单体。

[0317] 在本发明中可以使用两种或更多种具有对酸-不稳定的基团的聚合物的混合物。例如可以使用具有非常容易裂解的对酸不稳定的基团如缩醛基团或四氢吡喃基氧基基团的聚合物和具有较不容易裂解的可酸裂解的基团如叔烷基酯基团的聚合物的混合物。此外,不同大小的可酸裂解的基团可以通过将具有不同可酸裂解的基团如叔丁基酯基和 2-甲基-金刚烷基或 1-乙氧基-乙氧基基团和四氢吡喃基氧基基团的两种或更多种聚合物加以掺合而结合。也可以使用非交联树脂与交联树脂的混合物。在本发明中这些聚合物

的量基于所有固态组分的总量优选为 30 至 99 重量%，更优选为 50 至 98 重量%。碱溶性树脂或不具有对酸不稳定的基团的单体型或低聚物型化合物，可以进一步加入到该组合物中以控制碱溶性。

[0318] 具有不同的对酸不稳定的基团的聚合物的聚合物掺合物的实例提供于 EP 780732、EP 679951 和 US 5817444 中。

[0319] 优选地，在本发明中使用单体型和低聚物型溶解抑制剂 (a2)。

[0320] 用于本发明中的具有对酸不稳定的基团的单体型或低聚物型溶解抑制剂是在分子结构中具有至少一个对酸不稳定的基团的化合物，该基团在酸存在下分解以增加在碱性显像剂水溶液中的溶解性。实例为烷氧基甲基醚基团、四氢呋喃基醚基团、四氢吡喃基醚基团、烷氧基乙基醚基团、三苯甲基醚基团、甲硅烷基醚基团、碳酸烷基酯基团、三苯甲基酯基团、甲硅烷基酯基团、烷氧基甲基酯基团、氨基甲酸乙烯基酯基团、氨基甲酸叔烷基酯基团、三苯甲基氨基基团、异丙苯基酯基团、缩醛基团、缩酮基团、四氢吡喃基酯基团、四氢呋喃基酯基团、叔烷基醚基团、叔烷基酯基团，以及其类似物。用于本发明中的酸可分解的溶解抑制化合物的分子量是 3000 或更低，优选地为 100 至 3000，更优选地为 200 至 2'500。

[0321] 具有对酸不稳定的基团的单体型与低聚物型溶解抑制剂的实例在 EP0831369 中描述为式 (I) 至 (XVI)。其它具有对酸不稳定的基团的适当的溶解抑制剂显示于 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、JP-A-3-279958、JP-A-3-279959、JP-A-4-1650、JP-A-4-1651、JP-A-11260、JP-A-4-12356、JP-A-4-123567、JP-A-1-289946、JP-A-3-128959、JP-A-3-158855、JP-A-3-179353、JP-A-3-191351、JP-A-3-200251、JP-A-3-200252、JP-A-3-200253、JP-A-3-200254、JP-A-3-200255、JP-A-3-259149、JP-A-3-279958、JP-A-3-279959、JP-A-4-1650、JP-A-4-1651、JP-A-11260、JP-A-4-12356、JP-A-4-12357 以及日本专利申请 Nos. 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 以及 4-152195 中。

[0322] 该组合物也可以包含聚合物型溶解抑制剂，例如在 US 5354643 中所描述的聚缩醛类或例如在 US 5498506 中所描述的聚-N, O-缩醛类，其或者与碱溶性聚合物组合，或与含有在曝光之后增加抗蚀剂膜在显像剂中的溶解性的对酸不稳定的基团的聚合物组合，或是与这两种类型的聚合物组合。

[0323] 在具有对酸不稳定的基团的溶解抑制剂在本发明中与式 I 化合物、碱溶性聚合物和 / 或具有对酸不稳定的基团的聚合物组合使用的情况下，该溶解抑制剂的量基于光敏组合物所有固体组分的总量为 3 至 55 重量%，优选 5 至 45 重量%，最优选 10 至 35 重量%。

[0324] 一种可以溶解在碱性水溶液中的聚合物 (a3) 优选被用于本发明中。这些聚合物的实例包括酚醛清漆树脂、氢化酚醛清漆树脂、丙酮-焦赝酚树脂、聚(o-羟基苯乙烯)、聚(m-羟基苯乙烯)、聚(p-羟基苯乙烯)、氢化聚(羟基苯乙烯)类、卤素或烷基取代的聚(羟基苯乙烯)类、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)类 [例如 o-甲基化、o-(1-甲氧基)乙基化、o-(1-乙氧基)乙基化、o-2-四氢吡喃基化，以及具有 5 至 30 摩尔%的羟基基团的取代程度的 o-(叔

丁氧基羰基)甲基化聚(羟基苯乙烯类)]、o-酰基化聚(羟基苯乙烯)类[例如具有5至30摩尔%的羟基基团的取代程度的o-乙酰化与o-(叔丁氧基)羰基化聚(羟基苯乙烯)类]、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、羧酸化甲基丙烯酸树脂,以及其衍生物。进一步适合的是聚(甲基)丙烯酸[例如聚(丙烯酸)]、(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸酯共聚物[例如丙烯酸/丙烯酸甲酯共聚物、甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯共聚物,或是甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸叔丁酯共聚物]、(甲基)丙烯酸/烯类共聚物[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[例如马来酸/丙烯酸共聚物或是马来酸/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,以及马来酸/烯类共聚物[例如马来酸/乙烯共聚物以及马来酸/1-氯丙烯共聚物]。然而,用于本发明的该碱溶性聚合物不应被解释为是局限于这些实例。

[0325] 特别优选的碱溶性聚合物(a3)是酚醛清漆树脂、聚(o-羟基苯乙烯)、聚(m-羟基苯乙烯)、聚(p-羟基苯乙烯)、各羟基苯乙烯单体的共聚物(例如与p-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-丙烯酸化聚(羟基苯乙烯)、苯乙烯/羟基苯乙烯共聚物,以及 α -甲基苯乙烯/羟基苯乙烯共聚物。该酚醛清漆树脂是通过在酸催化剂存在下将作为主要成分的一种或多种给定单体与一种或多种醛进行加成缩合作用而获得。

[0326] 可以用于制备碱溶性树脂的单体的实例包括羟基化芳族化合物如酚、甲酚(也就是,m-甲酚、p-甲酚与o-甲酚)、二甲苯酚如2,5-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚与2,3-二甲基苯酚,烷氧基酚如p-甲氧基酚、m-甲氧基酚、3,5-二甲氧基酚、2-甲氧基-4-甲基酚、m-乙氧基酚、p-乙氧基酚、m-丙氧基酚、p-丙氧基酚、m-丁氧基酚、和p-丁氧基酚,二烷基酚如2-甲基-4-异丙基酚,以及其它羟基化芳族化合物,包括m-氯酚、p-氯酚、o-氯酚、二羟基联苯、双酚A、苯基酚、间苯二酚以及萘酚。这些化合物可以被单独地使用或是以其中两种或更多种的混合物来使用。酚醛清漆树脂的主要单体不应该被解释为局限于上述的实例。

[0327] 用于与酚化合物进行缩聚以得到酚醛清漆的醛类的实例包括甲醛、p-甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、苯乙醛、 α -苯丙醛、 β -苯丙醛、o-羟基苯甲醛、m-羟基苯甲醛、p-羟基苯甲醛、o-氯苯甲醛、m-氯苯甲醛、p-氯苯甲醛、o-硝基苯甲醛、m-硝基苯甲醛、o-甲基-苯甲醛、m-甲基苯甲醛、p-甲基苯甲醛、p-乙基苯甲醛、p-n-丁基苯甲醛、糠醛、氯乙醛,以及衍生自这些的缩醛如氯乙醛二乙基缩醛。其中优选甲醛。

[0328] 这些醛类可以被单独使用或其中两种或更多种组合使用。酸催化剂的实例包括盐酸、硫酸、甲酸、乙酸和草酸。

[0329] 如此获得的酚醛清漆树脂的重均分子量适当地为1000至30000。如果其重均分子量低于1000,则显像期间膜在未曝光部分的减少容易变大。如果其重均分子量超过50000,

显像速率则可能会太低。酚醛清漆树脂的分子量的特别优选的范围是 2000 至 20000。

[0330] 除了酚醛清漆树脂以外在上文中被显示为碱性聚合物的聚(羟基苯乙烯)及其衍生物和共聚物每种都具有 2000 或更高的,优选地为 4000 至 200000,更优选地为 5000 至 50000 的重均分子量。基于得到具有改进的耐热性的聚合物膜的观点,其重均分子量理想地为至少 5000 或更高。

[0331] 在本发明的上下文中的重均分子量由凝胶渗透色谱法来测定,并以聚苯乙烯标准物来校正。

[0332] 在本发明中碱性聚合物可以其两种或更多种的混合物来使用。在使用碱性聚合物以及具有会通过酸的作用而分解以提高在碱性显像溶液中的溶解性的基团的聚合物的混合物的情况中,碱性聚合物的添加量,基于光敏组合物的总量(除了溶剂以外),优选为至多 80 重量%,更优选至多 60 重量%,最优选为至多 40 重量%。超过 80%的含量是不希望的,因为该抗蚀剂图案会在厚度上显著地减少而导致较差的图像与较低的分辨率。

[0333] 在碱性聚合物与溶解抑制剂一起使用而不具有会通过酸的作用而分解的基团的聚合物以提高在碱性显像溶液中的溶解性的情况中,碱性聚合物的含量优选为 40%至 90 重量%,更优选为 50 至 85 重量%,最优选为 60 至 80 重量%。如果其含量是小于 40 重量%,将会导致例如敏感性减少的不希望的结果。另一方面,如其超过 90 重量%,则抗蚀剂图案会在膜厚度上显著地减少而导致较差的分辨率和图像再现性。

[0334] 在以由聚合物移除保护基团的原理来运作的化学放大系统中,使用根据本发明的铈盐衍生物通常产生正型抗蚀剂。特别由于它们较高的分辨率,相对于负型抗蚀剂,在许多应用中优选正型抗蚀剂。然而,以正型抗蚀剂机制产生负型图像从而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也是令人感兴趣的。这可以通过导入例如在 EP 361906 中所描述的所谓的图像反转(image-reversal)步骤来实现。对于这一目的,在进行显像步骤之前,经过图像式照射的抗蚀剂材料以例如气体碱类来处理,由此将已产生的酸图像式地中和。然后,在整体区域之上进行第二照射和热后处理,然后以常规的方式来显现负型图像。

[0335] 根据本发明的式 I 化合物和包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物特别适合用来作为在 ArF 抗蚀剂技术(也就是,一种使用 ArF 受激准分子激光(193nm)来进行该图像描绘步骤的技术)中的光潜酸。此技术需要使用特定的聚合物/共聚物。适当的配制剂以及适当的聚合物/共聚物的制备例如公开于:Proceeding of SPIE 2438, 474(1995);Proceeding of SPIE 3049,44(1997);Proceeding of SPIE 3333,144(1998);J. Photopolym. Sci. Technol. 14,631(2001);Proceeding of SPIE 3333,546(1998);J. Photopolym. Sci. Technol. 13,601(2000);JP 2001-242627A;JP 2001-290274A;JP2001-235863A;JP 2001-228612A;Proceeding of SPIE 3333,144(1998);JP 2001-5184A,可以 Lithomax alpha-7K 而自 Mitsubishi Rayon 公司取得;JP 2001-272783A;US 专利申请 No. 09/413763(1999. 10. 7 提交);EP1091249;JP 2000-292917A;JP 2003-241385A;J. Photopolym. Sci. Technol. 14,631(2001);Proceeding of SPIE 3333, 11(1998);ACS 1998(University of Texas);JP 2001-290274A;JP 2001-235863A;JP 2001-228612A;Proceeding of SPIE 3999,13(2000);JP 2001-296663A;US 专利申请第 09/567814 号(2000. 5. 9 提出申请);EP 1128213;Proceeding of SPIE 3049,104(1997);

J. Photopolym. Sci. Technol. 10, 521 (1997); JP 2001-290274A; JP2001-235863A; JP 2001-228612A; Proceeding of SPIE 4345, 680 (2001); J. Vac. Sci. Technol. B16 (6), p. 3716, 1998; Proceeding of SPIE 2724, 356 (1996); Proceeding of SPIE 4345, 67 (2001); Proceeding of SPIE 3333, 546 (1998); Proceeding of SPIE 4345, 87 (2001); Proceeding of SPIE 4345, 159 (2001); Proceeding of SPIE 3049, 92 (1997); Proceeding of SPIE 3049, 92 (1997); Proceeding of SPIE 3049, 92 (1997); Proceeding of SPIE 3999, 2 (2000); Proceeding of SPIE 3999, 23 (2000); Proceeding of SPIE 3999, 54 (2000); Proceeding of SPIE 4345, 119 (2001) 中。

[0336] 在上述文献中所公开的配方通过引用并入本文。应理解的是, 本发明的化合物特别适合在这些引述文献中所描述的所有聚合物 / 共聚物以及组合物中用来作为光潜酸。

[0337] 根据本发明的式 I 化合物和包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物适合用来作为在双层抗蚀剂中的光潜酸。此技术需要使用特定的聚合物 / 共聚物。适当的配方以及适当的聚合物 / 共聚物的制备被公开于例如 Proc. SPIE 4345, 361-370 (2001)、Proc. SPIE 4345, 406-416 (2001)、JP-A-2002-278073、JP-A-2002-30116、JP-A-2002-30118、JP-A-2002-72477、JP-A-2002-348332、JP-A-2003-207896、JP-A-2002-82437、US 2003/65101、US 2003/64321 中。

[0338] 根据本发明的式 I 化合物和包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物适合用来作为在多层抗蚀剂中的光潜酸。此技术需要使用特定的聚合物 / 共聚物。适当的配方以及适当的聚合物 / 共聚物的制备被公开于例如 JP-A-2003-177540、JP-A-2003-280207、JP-A-2003-149822、JP-A-2003-177544 中。

[0339] 为了制造细微的孔洞图案, 热流工艺, 或所谓的 RELACS (化学收缩辅助的分辨率增强光刻) 工艺, 被应用于化学放大的抗蚀剂中。根据本发明的式 I 化合物和包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物适合用来作为在热流工艺或 RELACS 工艺的抗蚀剂中的光潜酸。此技术需要使用特定的聚合物 / 共聚物。适当的配方以及适当的聚合物 / 共聚物的制备被公开于例如 JP-A-2003-167357、JP-A-2001-337457、JP-A-2003-66626、US 2001/53496、Proceeding of SPIE 5039, 789 (2003)、IEDM98, Dig., 333 (1998)、Proceeding Silicon Technology 11, 12 (1999) 中。

[0340] 根据本发明的式 I 化合物和包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物适合用来作为在 F_2 抗蚀剂技术 (也就是, 一种使用 F_2 受激准分子激光 (157nm) 来进行图像描绘步骤的技术) 中的光潜酸。此技术需要使用在 157nm 下具有高透光性的特定的聚合物 / 共聚物。适合于此应用的聚合物的实例是例如描述于以下文献的氟聚合物, Proc. SPIE 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE 3999, 357-364 (2000)、Proc. SPIE 4345, 273-284 (2001)、Proc. SPIE 4345, 285-295 (2001)、Proc. SPIE 4345, 296-307 (2001)、Proc. SPIE 4345, 327-334 (2001)、Proc. SPIE 4345, 350-360 (2001)、Proc. SPIE 4345, 379-384 (2001)、Proc. SPIE 4345, 385-395 (2001)、Proc. SPIE 4345, 417-427 (2001)、Proc. SPIE 4345, 428-438 (2001)、Proc. SPIE 4345, 439-447 (2001)、Proc. SPIE 4345, 1048-1055 (2001)、Proc. SPIE 4345, 1066-1072 (2001)、Proc. SPIE 4690, 191-199 (2002)、Proc. SPIE 4690, 200-211 (2002)、Proc. SPIE 4690, 486-496 (2002)、Proc. SPIE 4690, 497-503 (2002)、Proc. SPIE 4690, 504-511 (2002)、Proc. SPIE 4690, 522-532 (2002)、US 20020031718、

US 20020051938、US 20020055060、US20020058199、US 20020102490、US 20020146639、US 20030003379、US20030017404、WO 2002021212、WO 2002073316、WO 2003006413、JP-A-2001-296662、JP-A-2001-350263、JP-A-2001-350264、JP-A-2001-350265、JP-A-2001-356480、JP-A-2002-60475、JP-A-2002-90996、JP-A-2002-90997、JP-A-2002-155112、JP-A-2002-155118、JP-A-2002-155119、JP-A-2002-303982、JP-A-2002-327013、JP-A-2002-363222、JP-A-2003-2925、JP-A-2003-15301、JP-A-2003-2925、JP-A-2003-177539、JP-A-2003-192735、JP-A-2002-155115、JP-A-2003-241386、JP-A-2003-255544、US 2003/36016、US 2002/81499。其它适合于F₂抗蚀剂的聚合物是描述于例如Proc. SPIE3999,365-374(2000)、Proc. SPIE 3999,423-430(2000)、Proc. SPIE 4345,319-326(2001)、US 20020025495、JP-A-2001-296664、JP-A-2002-179795、JP-A-2003-20335、JP-A-2002-278073、JP-A-2002-55456、JP-A-2002-348332中的含硅聚合物。被描述于例如JP-A-2002-196495中的包含(甲基)丙烯酸腈单体单元的聚合物,也适合于F₂抗蚀剂。

[0341] 根据本发明的式I化合物和包含由式I化合物衍生的重复单元的聚合物适合用来作为在EUV抗蚀剂(也就是,一种使用极远紫外线(13nm)来进行图像描绘步骤的技术)中的光潜酸。此技术需要使用特定的聚合物/共聚物。适当的配方以及适当的聚合物/共聚物的制备被公开于例如JP-A-2002-55452、JP-A-2003-177537、JP-A-2003-280199、JP-A-2002-323758、US 2002/51932中。

[0342] 根据本发明的式I化合物和包含由式I化合物衍生的重复单元的聚合物适合用来作为在EB或X射线抗蚀剂(也就是,一种使用EB(电子束)或X射线来进行图像描绘步骤的技术)中的光潜酸。这些技术需要使用特定的聚合物/共聚物。适当的配方以及适当的聚合物/共聚物的制备被公开于例如JP-A-2002-99088、JP-A-2002-99089、JP-A-2002-99090、JP-A-2002-244297、JP-A-2003-5355、JP-A-2003-5356、JP-A-2003-162051、JP-A-2002-278068、JP-A-2002-333713、JP-A-2002-31892中。

[0343] 根据本发明的式I化合物和包含由式I化合物衍生的重复单元的聚合物适合用来作为在浸润式光刻的化学放大的抗蚀剂中的光潜酸。此技术使用位于光源和抗蚀剂之间的液体介质来减少抗蚀剂图案的最小结构特征尺寸,所述抗蚀剂描述于Proceeding of SPIE 5040,667(2003)、Proceeding of SPIE 5040,679(2003)、Proceeding of SPIE 5040,690(2003)、Proceeding of SPIE 5040,724(2003)中。

[0344] 根据本发明的式I化合物和包含由式I化合物衍生的重复单元的聚合物适合用来作为在正型和负型光敏聚酰亚胺中的光潜酸。此技术需要使用特定的聚合物/共聚物。适当的配方以及适当的聚合物/共聚物的制备被公开于例如JP-A-9-127697、JP-A-10-307393、JP-A-10-228110、JP-A-10-186664、JP-A-11-338154、JP-A-11-315141、JP-A-11-202489、JP-A-11-153866、JP-A-11-84653、JP-A-2000-241974、JP-A-2000-221681、JP-A-2000-34348、JP-A-2000-34347、JP-A-2000-34346、JP-A-2000-26603、JP-A-2001-290270、JP-A-2001-281440、JP-A-2001-264980、JP-A-2001-255657、JP-A-2001-214056、JP-A-2001-214055、JP-A-2001-166484、JP-A-2001-147533、JP-A-2001-125267、JP-A-2001-83704、JP-A-2001-66781、JP-A-2001-56559、JP-A-2001-33963、JP-A-2002-356555、JP-A-2002-356554、JP-A-2002-303977、

JP-A-2002-284875、JP-A-2002-268221、JP-A-2002-162743、JP-A-2002-122993、JP-A-2002-99084、JP-A-2002-40658、JP-A-2002-37885、JP-A-2003-26919 中。

[0345] 在上述的文献中所公开的配方通过引用并入本文。应该要了解的是,本发明的化合物特别适用作在这些引述的文献内所述的所有聚合物/共聚物和组合物中的光潜酸。

[0346] 特征性产生负型抗蚀剂的对酸敏感的组分,特别是在以酸(例如,在照射式 I 化合物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物期间所形成的酸)加以催化时,能够与其本身和/或与该组合物中的一个或多个其它组分进行交联反应的化合物。此类型的化合物是例如已知的可酸固化的树脂,例如,丙烯酸系树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、环氧树脂以及酚醛树脂,或是其混合物。氨基树脂、酚醛树脂与环氧树脂是非常适合的。此类型的可酸固化树脂通常是已知的并且描述于,例如,“Ullmann's **Encyclopädie** der technischen Chemie”[Ullmann 化学技术百科全书], 4th Edition, Vol. 15(1978), p. 613-628 中。交联剂组分应该通常基于负型抗蚀剂组合物的总固体含量的 2 至 40 重量%,优选为 5 至 30 重量%的浓度存在。

[0347] 本发明的目的是一种化学放大的负型光致抗蚀剂组合物。

[0348] 本发明还涉及一种化学放大的负型光致抗蚀剂组合物,其包含:

[0349] (a5) 当通过酸催化时与其本身和/或其它组份进行交联反应的组份;和

[0350] (b) 作为光敏酸供体的至少一种式 I 化合物和/或包含至少一种由式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0351] 作为一个特定实施方案,本发明包括化学放大的负型碱可显像的光致抗蚀剂,其包含:

[0352] (a4) 作为粘合剂的碱溶性树脂、

[0353] (a5) 在以酸催化时与其本身和/或与粘合剂进行交联反应的组分,以及

[0354] (b) 作为光敏酸供体的至少一种式 I 化合物和/或包含至少一种由式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由选自式 II 的组的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0355] 所述组合物除组份 (b) 或组份 (a) 和 (b) [或组份 (a1)、(a2)、(a3) 和 (b),或组份 (a5) 和 (b),或组份 (a4)、(a5) 和 (b)] 外可另外包含其它的光敏酸供体 (b1)、其它光敏引发剂 (d) 和/或敏化剂 (e) 及任选的 (c) 其它添加剂。

[0356] 特别优选用来作为可酸固化树脂 (a5) 的是氨基树脂,例如非醚化或醚化三聚氰胺、尿素、脲或缩二脲树脂,特别是甲基化三聚氰胺树脂或丁基化三聚氰胺树脂、对应的甘脲类与 urones。在本文中的“树脂”应理解为常用技术的混合物,其通常也包含低聚物,以及纯与高纯度化合物。N-六(甲氧基甲基)三聚氰胺以及四甲氧基甲基 glucoril 以及 N, N'-二甲氧基甲基 urone 是最优选的可酸固化树脂。

[0357] 在负型抗蚀剂中的式 I 化合物的浓度,基于该组合物的总固体含量,通常是 0.1 至 30 重量%,优选至多 20 重量%。尤其优选 1 至 15 重量%。

[0358] 在适当时,负型组合物可以包含成膜聚合物粘合剂 (a4)。此粘合剂优选为碱溶性酚醛树脂。特别适用于此目的例如是衍生自例如乙醛或糠醛的醛类的(而特别是衍生自甲醛的),以及酚,例如未取代酚、单-或二-氯取代酚如 p-氯酚、以 C₁-C₉ 烷基单-或双取代的酚如 o-、m- 或 p-甲酚、各种不同的二甲基苯酚、p-叔丁基酚、p-壬基酚、p-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)丙烷的酚醛清漆。同样适合的是基于烯属不饱和酚类的均聚物和共聚物,例如乙烯基-和1-丙烯基-取代的酚类的均聚物,例如p-乙烯基酚或p-(1-丙烯基)酚,或是这些酚类与一种或多种烯属不饱和材料如苯乙烯的共聚物。粘合剂的含量通常应该为30至95重量%,或优选为40至80重量%。

[0359] 铈盐衍生物也可以用来作为可以被光化学活化的酸产生剂,用于酸催化交联负型抗蚀剂系统中的例如聚甲基丙烯酸(缩水甘油)酯。这样的交联反应描述于,例如,Chae等人的Pollimo 1993,17(3),292中。

[0360] 使用根据本发明的式I化合物和包含由式I化合物衍生的重复单元的聚合物的负型抗蚀剂的适当配方以及适当聚合物/共聚物的制备被公开于例如JP-A-2003-43688、JP-A-2003-114531、JP-A-2002-287359、JP-A-2001-255656、JP-A-2001-305727、JP-A-2003-233185、JP-A-2003-186195、US 6576394中。

[0361] 在一个特别的实施方案中,该主题组合物包含化学放大的负型可溶剂显像的光致抗蚀剂,其包含:

[0362] (a61) 当通过酸催化时与本身和/或与其它组份进行交联反应或聚合反应的组份,和

[0363] (b) 作为光敏酸供体的式I的铈盐。

[0364] 该组合物除组份(b)外可另外包含其它光敏酸供体(b1)、其它光敏引发剂(d)、其它添加剂(c)和/或其它粘合剂树脂(f)。

[0365] 该化学放大的负型可溶剂显像的光致抗蚀剂需要使用在以酸进行催化时可以与其本身和/或与该配制剂中的其它组分进行交联反应或聚合反应的特定组分。适当的配方被公开于例如US 4882245、US 5026624、US6391523中。

[0366] 当通过酸催化时与本身和/或其它组份进行交联反应或聚合反应的适合组份(a61)包括,例如,经环氧化的双酚A甲醛酚醛树脂及经环氧化的四溴双酚A甲醛酚醛清漆树脂。优选的环氧树脂含有平均八个环氧基团(其由双酚A及甲醛的酚醛清漆树脂缩合反应产物的缩水甘油基醚组成),和约1400克/摩尔的平均分子量,约215克/摩尔的环氧当量。这类树脂例如可以商品名EPON® Resin SU-8购自Shell Chemical。

[0367] 各种聚合物可作为化学放大的负型可溶剂显像的光致抗蚀剂中的粘合剂树脂(f)。适合实例包括苯氧基多元醇树脂,其是表氯醇及双酚A的缩合产物。这类树脂例如以商品名PKHC由Union Carbide Corporation出售。

[0368] 正型与负型抗蚀剂组合物除了式I的光敏酸供体化合物或包含由式I化合物衍生的重复单元的聚合物之外,还可以包含另外的光敏酸供体化合物(b1)、另外的添加剂(c)、其它的光敏引发剂(d)和/或敏化剂(e)。

[0369] 因此,本发明的主题也是如上所述的化学放大的抗蚀剂组合物,其除了组分(a)和(b),或组分(a1)、(a2)、(a3)和(b),或组分(a4)、(a5)和(b)之外,还包含另外的添加剂(c)、另外的光敏酸供体化合物(b1)、其它的光敏引发剂(d),和/或敏化剂(e)。

[0370] 在正型和负型抗蚀剂中的本发明的铈盐衍生物也可以与其它已知的光潜酸(b1)一起使用,例如,镧盐、6-硝基苄基磺酸酯、双磺酰基重氮甲烷化合物、含氰基的肟磺酸酯化合物,等等。已知的用于化学放大的抗蚀剂的光潜酸的实例被描述于US 5731364、US 5800964、EP 704762、US 5468589、US 5558971、US 5558976、US 6004724、GB 2348644中,

且特别地是在 EP 794457 和 EP 795786 中。

[0371] 如果光潜酸的混合物被用于根据本发明的抗蚀剂组合物中的话,在该混合物中的式 I 的铈盐衍生物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物与另一光潜酸 (b1) 的重量比优选为 1 : 99 至 99 : 1。

[0372] 适合与式 I 化合物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物混合使用的光潜酸的实例是,例如

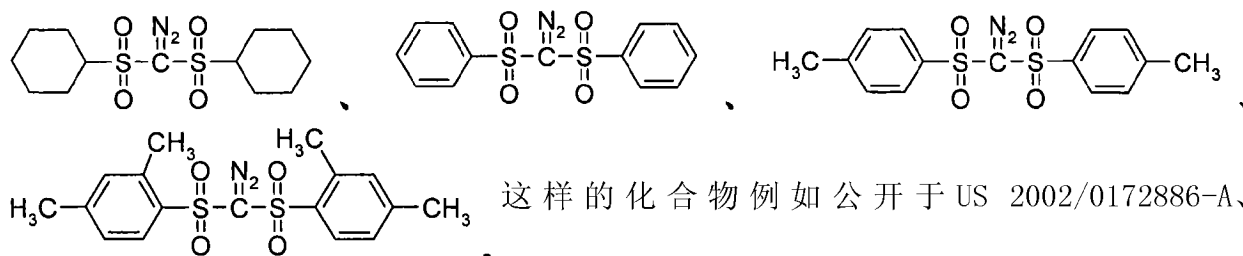
[0373] (1) 铈盐化合物,例如,

[0374] 碘铈盐、铈盐、磷盐、重氮盐、吡啶盐。优选为二苯基碘铈三氟甲磺酸盐、二苯基碘铈六氟磷酸盐、二苯基碘铈十二烷基苯磺酸盐、三苯基铈三氟甲磺酸盐、三苯基铈六氟磷酸盐、二苯基碘铈六氟磷酸盐、三苯基铈萘磺酸盐、(羟苯基)苄基甲基铈甲苯磺酸盐,双(4-叔丁基苯基)碘铈双(九氟丁烷磺酰基)酰亚胺、双(4-叔丁基苯基)碘铈三(三氟甲烷磺酰基)甲基化物、三苯基铈双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺、三苯基铈(八氟丁烷-1,4-二磺酰基)酰亚胺、三苯基铈三(三氟甲烷磺酰基)甲基化物、叔丁基二苯基铈三(三氟甲烷磺酰基)甲基化物、三苯基铈 1,3-二磺酰基六氟亚丙基酰亚胺、三芳基铈四-(五氟苯基)硼酸盐,例如,三苯基铈四-(五氟苯基)硼酸盐,二芳基碘铈四(五氟苯基)硼酸盐,例如,二苯基四(五氟苯基)硼酸盐,二苯基-[4-(苯硫基)苯基]铈三氟三(五氟乙基)磷酸盐等;碘铈阳离子还可为 4-甲基苯基-4'-异丁基苯基碘铈或 4-甲基苯基-4'-异丙基苯基碘铈。特别优选三苯基铈三氟甲磺酸盐、二苯基碘铈六氟磷酸盐。其它的实例描述于 JP-A-2002-229192、JP-A-2003-140332、JP-A-2002-128755、JP-A-2003-35948、JP-A-2003-149800、JP-A-2002-6480、JP-A-2002-116546、JP-A-2002-156750、US 6458506、US 2003/27061、US 5554664、W02007-118794 中。

[0375] (2) 含卤素化合物

[0376] 含有卤代烷基的杂环化合物、含有卤代烷基的烃类化合物等。优选地是(三氯甲基)-s-三嗪衍生物,例如苯基-双(三氯甲基)-s-三嗪、甲氧基苯基-双(三氯甲基)-s-三嗪、萘基-双(三氯甲基)-s-三嗪等;1,1-双(4-氯苯基)-2,2,2-三氯乙烷等。

[0377] (3) 砜化合物,例如式 $R_a-SO_2-C(N_2)-SO_2-R_b$ 化合物,其中 R_a 和 R_b 彼此独立地为烷基、环烷基或芳基,其各自可具有至少一个取代基,例如



JP-A-2003-192665、US 2002/9663 中。更多的实例有 β -酮砜、 β -磺酰基砜以及其 α -重氮衍生物等。优选的是苯甲酰甲基苯基砜、均三甲苯基苯甲酰甲基砜、双(苯基磺酰基)甲烷、双(苯基磺酰基)重氮甲烷。

[0378] (4) 磺酸酯化合物,例如

[0379] 烷基磺酸酯、卤代烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、亚氨基磺酸酯、酰亚胺磺酸酯等。优选

的酰亚胺磺酸酯化合物是,例如,N-(三氟甲基磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)苯二甲酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)萘酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)-二环-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)-7-氧杂二环-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)-7-氧杂二环-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)-二环-[2,2,1]-庚烷-5,6-氧基-2,3-二羧酰亚胺、N-(苄基磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(苄基磺酰氧基)苯二甲酰亚胺、N-(苄基磺酰氧基)萘酰亚胺、N-(苄基磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(苄基磺酰氧基)二环-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(苄基磺酰氧基)-7-氧杂二环-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(苄基磺酰氧基)-7-氧杂二环-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(苄基磺酰氧基)-二环-[2,2,1]-庚烷-5,6-氧基-2,3-二羧酰亚胺、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)苯二甲酰亚胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)萘酰亚胺、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-2,3-二羧酰亚胺、N-(4-甲基-苯基磺酰氧基)-7-氧杂二环-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)-二环-[2,2,1]-庚烷-5,6-氧基-2,3-二羧酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)萘酰亚胺、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-2,3-二羧酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)-7-氧杂二环-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)-二环-[2,2,1]-庚烷-5,6-氧基-2,3-二羧酰亚胺等。

[0380] 例如,其它适合的磺酸酯化合物优选为苯偶姻甲磺酸酯、焦棓酚三(三氟甲磺酸)酯、焦棓酚甲磺酸三酯、硝基苄基-9,10-二乙氧基蒽-2-磺酸酯、 α -(4-甲苯-磺酰氧基亚氨基)-苄基氰、 α -(4-甲苯-磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氰、 α -(4-甲苯-磺酰氧基亚氨基)-2-噻吩基甲基氰、 α -(甲磺酰氧基亚氨基)-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-环己-2,5-二烯亚基)-苄基-乙腈、(5-甲基磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-亚基)-苄基-乙腈、(5-甲基磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-亚基)-(2-甲基苯基)-乙腈、(5-丙基磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-亚基)-(2-甲基苯基)-乙腈、(5-(p-甲苯磺酰氧基亚氨基)-5H-噻吩-2-亚基)-(2-甲基苯基)-乙腈、(5-(10-樟脑磺酰氧基亚氨基)-5H-噻吩-2-亚基)-(2-甲基苯基)-乙腈、(5-甲基磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-亚基)-(2-氯苯基)-乙腈、2,2,2-三氟-1-{4-(3-[4-{2,2,2-三氟-1-(1-丙磺酰氧基亚氨基)-乙基}-苯氧基]-丙氧基)-苯基}-乙酮肟 1-丙磺酸酯、2,2,2-三氟-1-{4-(3-[4-{2,2,2-三氟-1-(1-p-甲苯磺酰氧基亚胺)-乙基}-苯氧基]-丙氧基)-苯基}-乙酮肟 1-p-甲苯磺酸酯、2-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟-1-(九氟丁基磺酰氧基亚氨基)-庚基]-苄基、2-[2,2,3,3,4,4,4-七氟-1-(九氟丁基磺酰氧基亚氨基)-丁基]-苄基、2-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺酰氧基亚氨基)-戊基]-苄基、8-[2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-(九氟丁基磺酰氧基亚氨基)-戊基]-苄基等。

[0381] 在本发明的对辐射敏感的树脂组合物中,特别优选的磺酸酯化合物包括焦棓酚甲磺酸三酯、N-(三氟甲基磺酰氧基)二环-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(苄基

磺酰氧基)萘酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)苯二甲酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)-二环-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(苄基磺酰氧基)萘酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)苯二甲酰亚胺等。

[0382] (5) 醌双叠氮化合物,例如

[0383] 多羟基化合物的1,2-醌双叠氮磺酸酯化合物。优选具有1,2-醌双叠氮磺酰基团如1,2-苯醌双叠氮-4-磺酰基团、1,2-萘醌双叠氮-4-磺酰基团、1,2-萘醌双叠氮-5-磺酰基团、1,2-萘醌双叠氮-6-磺酰基团等的化合物。特别优选为具有1,2-萘醌双叠氮-4-磺酰基团或1,2-萘醌双叠氮-5-磺酰基团的化合物。特别适合的是(多)羟基苯基芳基酮的1,2-醌双叠氮磺酸酯类,例如2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,4,6-三羟基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2',3,4-四羟基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2',3,4,4'-五羟基二苯甲酮、2,2'3,2,6'-五羟基二苯甲酮、2,3,3',4,4'5'-六羟基二苯甲酮、2,3',4,4',5'6-六羟基二苯甲酮等;双-[(多)羟基苯基]烷烃的1,2-醌双叠氮磺酸酯类,例如双(4-羟基苯基)乙烷、双(2,4-二羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(2,4-二羟基苯基)丙烷、2,2-双-(2,3,4-三羟基苯基)丙烷等;(多)羟基苯基烷烃的1,2-醌双叠氮磺酸酯类,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-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-(4-[1-(羟基-苯基)-1-甲基乙基]苯基)乙烷等;(多)羟基苯基黄烷类的1,2-醌双叠氮磺酸酯,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。

[0384] 适合与根据本发明的化合物混合使用的光潜酸的其它实例描述于JP-A-2003-43678、JP-A-2003-5372、JP-A-2003-43677、JP-A-2002-357904、JP-A-2002-229192中。

[0385] 本发明的正型和负型光致抗蚀剂组合物可以任选地包含一种或者多种的以本领域技术人员已知的通常含量而用于光致抗蚀剂中的添加剂(c),例如,染料、颜料、增塑剂、表面活性剂、流动性改良剂、润湿剂、粘附促进剂、触变剂、着色剂、填料、溶解加速剂、酸扩增剂(acid-amplifier)、光敏剂,以及有机碱性化合物。

[0386] 可以被用于本发明抗蚀剂组合物中的有机碱性化合物的进一步实例是比酚更强碱性的化合物,特别是含氮碱性化合物。这些化合物可能是离子性的(例如,四烷基铵盐)或是非离子性的。优选的有机碱性化合物是每分子含有两个或更多个具有不同的化学环境的氮原子的含氮碱性化合物。特别优选的化合物是同时包含至少一个取代或未取代氨基以及至少一个含氮环结构的化合物,以及具有至少一个烷基氨基基团的化合物。这样的优选化合物的实例包括胍类、氨基吡啶、氨基烷基吡啶、氨基吡咯烷、吡啶、咪唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、嘌呤、咪唑啉、吡啶啉、哌嗪、氨基吗啉,以及氨基烷基吗啉。其中这样的未取代化合物或取代衍生物都是适当的。优选的取代基包括氨基、氨基烷基基团、烷基氨基基团、氨基芳基基团、芳基氨基基团、烷基基团、烷氧基基团、酰基基团、酰氧基基团、芳基基团、芳氧基基团、硝基、羟基以及氰基。特别优选的有机碱性化合物的具体实例包括,胍、1,1-二甲基胍、1,1,3,3-四甲基胍、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)哌啶、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-哌啶基哌啶、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-p-甲基苯基吡唑、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,以及N-(2-氨基乙基)吗啉。

[0387] 适当的有机碱性化合物的其它实例描述于DE4408318、US 5609989、US 5556734、EP 762207、DE4306069、EP 611998、EP 813113、EP 611998、以及US 5498506、JP-A-2003-43677、JP-A-2003-43678、JP-A-2002-226470、JP-A-2002-363146、JP-A-2002-363148、JP-A-2002-363152、JP-A-2003-98672、JP-A-2003-122013、JP-A-2002-341522中。然而,适合于本发明的有机碱性化合物并未不局限于这些实例。

[0388] 所述含氮碱性化合物可以被单独地或是以其中两种或更多种组合使用。所述含氮碱性化合物的添加量通常是基于100重量份光敏树脂组合物(不包括溶剂)为0.001至10重量份,优选为0.01至5重量份。如果其量少于0.001重量份,便无法获得本发明的效果。另一方面,如果其量超过10重量份,将会在未曝光部分易于导致敏感性减低并损害可显像能力。

[0389] 所述组合物可以进一步包含会在光化辐射下分解的碱性有机化合物("自杀碱(suicide base)"),例如,在EP 710885、US 5663035、US 5595855、US 5525453与EP 611998中所描述的。

[0390] 适合于本发明的组合物的染料(c)的实例是油溶性染料与碱性染料,例如, Oil Yellow#101、Oil Yellow#103、Oil Pink#312、Oil Green BG、Oil Blue B0S、Oil Blue#603、Oil Black BY、Oil Black BS, Oil Black T-505(其所有均由日本的Orient Chemical Industries Ltd. 制造)、结晶紫(CI 42555)、甲基紫(CI 42535)、绕丹宁B(CI 45170B)、孔雀绿(CI 42000)和亚甲蓝(CI52015)。

[0391] 可以进一步添加光谱敏化剂(e)以敏化光潜酸而在比远紫外线更长的波长的区域中具有吸收,由此本发明的光敏组合物可以对例如i-线或g-线辐射敏感。适当的光谱敏化剂的实例包括二苯甲酮、p, p'-四甲基二氨基二苯甲酮、p, p'-四乙基乙基氨基二苯甲酮、噻吨酮、2-氯噻吨酮、蒽酮、苌、二萘嵌苯、吩噻嗪、偶苯酰、吡啶橙、苯并黄素、十六醇黄素T(cetoflavin T)、9,10-二苯基蒽、9-芴酮、苯乙酮、菲、2-硝基芴、5-硝基苌、苯醌、2-氯-4-硝基苯胺、N-乙酰基-p-硝基苯胺、p-硝基苯胺、N-乙酰基-4-硝基-1-萘基胺、苦酰胺、蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、3-甲基-1,3-重氮-1,9-苯并蒽酮、二亚苄基丙酮、1,2-萘醌、3-酰基香豆素衍生物、3,3'-羰基-双(5,7-二甲氧基羰基香豆素)、3-(芳酰基亚甲基)噻唑啉、曙红、绕丹宁、赤藓红和晕苯。然而,适当的光谱敏化剂并不局限于这些实例。

[0392] 这些光谱敏化剂能也被用来作为吸光剂以吸收由光源所发出的远紫外线。在此情况中,吸光剂减少该基材的光反射并降低抗蚀剂膜里面的多次反射的影响,由此减少驻波的干扰。

[0393] 这样的化合物的具体实例是:

[0394] 1. 噻吨酮

[0395] 噻吨酮、2- 异丙基噻吨酮、2- 氯噻吨酮、1- 氯-4- 丙氧基噻吨酮、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- 氰基-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、1,3- 二甲基-2- 羟基-9H- 噻吨-9- 酮-2- 乙基己基醚、1- 乙氧基羰基-3-(1- 甲基-1- 吗啉基乙基)- 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- 吗啉基甲基噻吨酮、2- 甲基-6- 吗啉基甲基噻吨酮、N- 烯丙基噻吨酮-3,4- 二羧酰亚胺、N- 辛基噻吨酮-3,4- 二羧酰亚胺、N-(1,1,3,3- 四甲基丁基)- 噻吨酮-3,4- 二羧酰亚胺、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、噻吨酮-2- 羧酸聚乙二醇酯、2- 羟基-3-(3,4- 二甲基-9- 氧-9H- 噻吨酮-2- 基氧)-N,N,N- 三甲基-1- 丙铵氯化物；

[0396] 2. 二苯甲酮

[0397] 二苯甲酮、4- 苯基二苯甲酮、4- 甲氧基二苯甲酮、4,4'- 二甲氧基二苯甲酮、4,4'- 二甲基二苯甲酮、4,4'- 二氯二苯甲酮、4,4'- 双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'- 双(二乙基氨基)二苯甲酮、4,4'- 双(甲基乙基氨基)二苯甲酮、4,4'- 双(对- 异丙基苯氧基)二苯甲酮、4- 甲基二苯甲酮、2,4,6- 三甲基二苯甲酮、3- 甲基-4'- 苯基- 二苯甲酮、2,4,6- 三甲基-4'- 苯基- 二苯甲酮、4-(4- 甲硫基苯基)- 二苯甲酮、3,3'- 二甲基-4- 甲氧基二苯甲酮、甲基-2- 苯甲酰基苯甲酸酯、4-(2- 羟基乙硫基)- 二苯甲酮、4-(4- 甲硫基)二苯甲酮、1-[4-(4- 苯甲酰基- 苯硫基)- 苯基]-2- 甲基-2-(甲苯-4- 磺酰基)- 丙烷-1- 酮、4- 苯甲酰基-N,N,N- 三甲基苯甲铵氯化物、2- 羟基-3-(4- 苯甲酰基苯氧基)-N,N,N- 三甲基-1- 丙铵氯化物单水合物、4-(13- 丙烯酰基-1,4,7,10,13- 五氧杂十三烷基)- 二苯甲酮、4- 苯甲酰基-N,N- 二甲基-N-[2-(1- 氧代-2- 丙烯基) 氧] 乙基- 苯甲铵氯化物；

[0398] 3. 香豆素

[0399] 香豆素 1、香豆素 2、香豆素 6、香豆素 7、香豆素 30、香豆素 102、香豆素 106、香豆素 138、香豆素 152、香豆素 153、香豆素 307、香豆素 314、香豆素 314T、香豆素 334、香豆素 337、香豆素 500、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- 双[5,7- 二(丙氧基)- 香豆素]、3,3'- 羰基- 双(7- 甲氧基香豆素)、3,3'- 羰基- 双(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- 二甲基氨基香豆素、5,7- 二甲氧基-3-(1- 萘酰基)- 香豆素、5,7- 二乙氧基-3-(1- 萘酰基)- 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- 氰基苯甲酰基)-5,7- 二甲氧基香豆素、3-(4- 氰基苯甲酰基)-5,7- 二丙氧基香豆素、7- 二甲基氨基-3- 苯基香豆素、7- 二乙基氨基-3- 苯基香豆素、JP 09-179299-A 及 JP

09-325209-A 中公开的香豆素衍生物,例如,7-[{4- 氯 -6-(二乙基氨基)-S- 三嗪 -2- 基 } 氨基]-3- 苯基香豆素 ;

[0400] 4. 3-(芳酰基亚甲基)- 噻唑啉

[0401] 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 ;

[0402] 5. 绕丹宁

[0403] 4- 二甲基氨基亚苄基绕丹宁、4- 二乙基氨基亚苄基绕丹宁、3- 乙基 -5-(3- 辛基 -2- 苯并噻唑啉亚基)- 绕丹宁、绕丹宁衍生物, JP 08-305019A 中公开的式 [1]、[2]、[7] ;

[0404] 6. 其它化合物

[0405] 苯乙酮、3- 甲氧基苯乙酮、4- 苯基苯乙酮、苯偶酰、4,4' - 双 (二甲基氨基) 苯偶酰、2- 乙酰基萘、2- 萘醛、丹酰衍生物、9,10- 蒽醌、蒽、芘、氨基芘、芘、菲、菲醌、9- 芴酮、二苯并环庚酮、姜黄素、咕吨酮、硫代米蚩酮、 α - (4- 二甲基氨基亚苄基) 酮,例如,2,5- 双 (4- 二乙基氨基亚苄基环戊酮、2-(4- 二甲基氨基 - 亚苄基 - 二氢茚 -1- 酮、3-(4- 二甲基氨基 - 苯基)-1- 二氢茚 -5- 基 - 丙烯酮、3- 苯基硫代邻苯二甲酰亚胺、N- 甲基 -3,5- 二 (乙硫基)- 邻苯二甲酰亚胺、N- 甲基 -3,5- 二 (乙硫基) 邻苯二甲酰亚胺、吩噻嗪、甲基吩噻嗪、胺,例如,N- 苯基甘氨酸、4- 二甲基氨基苯甲酸乙酯、4- 二甲基氨基苯甲酸丁氧基乙酯、4- 二甲基氨基苯乙酮、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、二甲基氨基乙醇、苯甲酸 2-(二甲基氨基) 乙基酯、聚 (丙二醇)-4-(二甲基氨基) 苯甲酸酯、吡咯次甲基,例如,1,3,5,7,9- 五甲基吡咯次甲基 BF_2 络合物、2,8- 二乙基 -1,3,5,7,9- 五甲基吡咯次甲基 BF_2 络合物、2,8- 二乙基 -5- 苯基 -1,3,7,9- 四甲基吡咯次甲基 BF_2 络合物、9,10- 双 (苯基乙炔基)-1,8- 二甲氧基蒽、苯并 [1,2,3-kl :4,5,6-k' 1'] 二咕吨。

[0406] 其它合适的添加剂 (c) 是加速酸形成或增加酸浓度的 “ 酸扩增剂 ” 。这样的化合物也可以在正型或者负型抗蚀剂中,或是在图像描绘系统中以及在所有的涂覆应用中,与根据本发明的式 I 的铈盐衍生物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物组合运用。这样的酸扩增剂描述于例如 Arimitsu, K. 等人的 J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 43 ;Kudo, K. 等人的 J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 45 ;Ichimura, K. 等人的 Chem :Letters 1995, pp 551 中。

[0407] 其它用来改善例如分辨率、图案外型、加工容许度、线条边缘粗糙度、稳定性的抗蚀剂效能的添加剂 (c), 描述于 JP-A-2002-122992、JP-A-2002-303986、JP-A-2002-278071、JP-A-2003-57827、JP-A-2003-140348、JP-A-2002-6495、JP-A-2002-23374、JP-A-2002-90987、JP-A-2002-91004、JP-A-2002-131913、JP-A-2002-131916、JP-A-2002-214768、JP-A-2001-318464、JP-A-2001-330947、JP-A-2003-57815、JP-A-2003-280200、JP-A-2002-287362、JP-A-2001-343750 中。这样的化合物也可以与在正型或负型抗蚀剂中的本发明的式 I 的铈盐衍生物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物组合使用。

[0408] 通常,为了将本发明的光敏组合物施加至基材上,将该组合物溶解于适当的溶剂中。这些溶剂的优选实例包括二氯乙烯、环己酮、环戊酮、2- 庚酮、 γ - 丁内酯、甲基乙基酮、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙酸 2- 甲氧基乙酯、乙酸 2- 乙氧基乙酯、2- 乙氧基乙

醇、二乙基二醇二甲基醚、乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N, N- 二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N- 甲基吡咯烷酮, 以及四氢呋喃。这些溶剂可以被单独地或是混合使用。溶剂的优选实例是酯, 例如乙酸 2- 甲氧基乙酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、以及乳酸乙酯。因为以根据本发明的式 I 来表示的铈盐衍生物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物与这样的溶剂具有良好的相容性和在其中具有较好的溶解性, 因此这样的溶剂的使用是有利的。

[0409] 表面活性剂可以被添加至溶剂中。适当的表面活性剂的实例包括非离子表面活性剂, 如聚氧乙烯烷基醚类如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯乙酰基醚以及聚氧乙烯油基醚; 聚氧乙烯烷基芳基醚, 如聚氧乙烯辛基酚醚以及聚氧乙烯壬基酚醚; 聚氧乙烯 / 聚氧丙烯嵌段共聚物, 脱水山梨醇 / 脂肪酸酯类, 如脱水山梨醇单月桂酸酯、脱水山梨醇单棕榈酸酯、脱水山梨醇单硬脂酸酯、脱水山梨醇单油酸酯、脱水山梨醇三油酸酯; 氟化学表面活性剂, 例如 F-top EF301、EF303 与 EF352 (由日本的 New Akita Chemical Company 制造)、Megafac F171 与 F17.3 (由日本的 Dainippon Ink & Chemicals, Inc 制造)、Fluorad FC 430 与 FC 431 (由日本的 Sumitomo 3M Ltd. 制造)、Asahi Guard AG 710 以及 Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105 与 SC106 (由日本的 Asahi Grass Col, Ltd. 制造); 有机硅氧烷聚合物 KP341 (由日本的 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 公司所制造); 以及丙烯酸或甲基丙烯酸 (共) 聚合物 Poly-flow Now. 75 与 NO. 95 (由日本的 Kyoisha Chemical Co., Ltd. 制造)。其它的实例描述于 JP-A-2001-318459、JP-A-2002-6483 中。每 100 重量份本发明的组合物的固体组分添加表面活性剂的量是 2 重量份或更少, 优选 0.5 重量份或更少。该表面活性剂可以被单独地或以其中两种或更多种的组合来添加。

[0410] 溶液通过已知的涂覆方法而均匀地施加至基材, 例如, 旋涂、浸渍、刮涂、幕式倾倒技术、刷涂、喷涂与辊涂。也可以将该光敏层施加至暂时的挠性支持物上, 并然后通过将涂层转移 (层合) 而涂覆该最终的基材。

[0411] 所施加的量 (涂层厚度) 与基材 (涂覆基材) 的性质根据其所需应用领域而定。涂层厚度原则上可包括大约 $0.01\ \mu\text{m}$ 至超过 $100\ \mu\text{m}$ 的数值。

[0412] 在涂覆作业之后, 溶剂通常会通过加热来移除以在基材上形成光致抗蚀剂层。干燥温度当然必须要比抗蚀剂的某些组分可反应或分解的温度要低。一般来说, 干燥温度落在 60 至 160°C 的范围内。

[0413] 然后对抗蚀剂涂层进行图像式照射。" 图像式照射 " 这个术语包括以预定图案使用光化辐射来进行照射, 也就是, 通过含有预定图案的掩模 (例如透明的、单色掩模或标线) 来进行照射, 以及使用可以直接地在抗蚀剂表面上进行描绘 (例如在计算机的控制下) 并因此产生图像的激光束或电子束的照射。另一种产生图案的方法是通过两个束或两图像的干涉作用来进行, 例如用于全息应用 (holographic applications)。也可以使用由液晶制成的掩模, 可以一个像素接着一个像素来加以设置以产生数字图像, 如同在例如由 A. Bertsch ; J. Y. Jezequel ; J. C. Andre 在 Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 1997, 107 pp. 275-281 中, 以及由 K. P. Nicolay 在 Offset Printing 1997,

6, pp. 34-37 中所描述的。

[0414] 在照射和如果有需要的话热处理作用之后,组合物的照射位置(在正型抗蚀剂的情况中)或是未经照射位置(在负型抗蚀剂的情况中),以本身是已知的方法使用显像剂来移除。

[0415] 为了要加速催化反应并因此在抗蚀剂涂层的经照射与未经照射区域之间产生足够的在显像剂中的溶解性差异,该涂层优选在被显像之前被加热。加热作用也可以在照射期间进行或开始。其优选使用 60 到 160°C 的温度。时间区段取决于加热方法,并且如果有需要的话,该最适的时间区段可以由本领域技术人员通过一些例行的实验来确定。其通常为数秒至数分钟。例如,在使用热板时 10 至 300 秒的时间区段,而在使用对流烘箱时 1 至 30 分钟的时间区段是非常适合的。根据本发明的光潜酸供体在抗蚀剂的未经照射位置在那些加工处理条件下稳定是重要的。

[0416] 然后将涂层显像,在照射之后该涂层在该显像剂中更加可溶的部分被移除。如果有需要的话,稍微搅动工件、在显像剂浴中温和地刷涂层或喷涂显像可以加速该加工步骤。例如,在抗蚀剂技术中常用的水性碱性显像剂可以被用于显像。这样的显像剂包含,例如,氢氧化钠或钾、对应的碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐或是偏硅酸盐,但优选为无金属碱,例如氨或胺,如乙基胺、n-丙基胺、二乙胺、二-n-丙基胺、三乙胺、甲基二乙胺,烷醇胺如二甲基乙醇胺、三乙醇胺,氢氧化季铵如氢氧化四甲基铵或氢氧化四乙基铵。显像剂溶液通常是高至 0.5N,但是其通常是在使用前以适当的方式来加以稀释。例如,具有大约为 0.1-0.3 当量浓度的溶液非常适合。显像剂的选择取决于可光固化表面涂层的特性,特别取决于所使用的粘合剂或所产生的光分解产物的特性。如果有需要的话,显像剂水溶液也可能包含相对少量的润湿剂和/或有机溶剂。可以被添加至显像剂液体中的典型的有机溶有,例如,环己酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、丙酮、异丙醇,以及这些溶剂的两种或更多种的混合物。典型的水/有机显像剂体系基于 ButylcellosolveTM/水。

[0417] 本发明的主题也是一种用于制备光致抗蚀剂的方法,其通过以下步骤进行:

[0418] (1) 将上述的组合物施加于基材上;

[0419] (2) 将该组合物于 60°C 至 160°C 之间的温度下进行施加后烘烤;

[0420] (3) 以波长在 10nm 至 1500nm 之间的光进行图像式照射;

[0421] (4) 任选地,于 60°C 至 160°C 之间的温度对该组合物进行曝光后烘烤;以及

[0422] (5) 以溶剂或水性碱性显像剂显像。

[0423] 优选这样的方法:其中图像式照射以 10 到 450nm 波长范围,特别是 10 至 260nm 范围内的单色或多色辐射进行。

[0424] 光致抗蚀剂组合物可以本领域技术人员已知的所有曝光技术而用于所有的基材上。例如,可以使用半导体基材如硅、砷化镓、锗、铟化镓;此外还有氧化物或氮化物如二氧化硅、氮化硅、氮化钛,硅氧烷的层覆盖的基材,以及金属基材和以金属如铝、铜、钨等涂覆的基材。基材也可以用聚合物材料来涂覆,例如,在用光致抗蚀剂涂覆之前以源自于聚合物材料的有机抗反射涂层、绝缘层以及介电质涂层来涂覆。

[0425] 光致抗蚀剂层可以通过所有常用技术来曝光,例如直接描绘作用,也就是以激光束或是步进模式和重复模式或扫描模式投影光刻术来进行,或是通过掩模的接触印刷来进行。

[0426] 在投影光刻术的情况中可以使用宽范围的光学条件,例如相干、部分相干或非相干照射。其包括偏轴照射技术,例如其中照射作用仅被允许通过透镜的特定区域(不包括透镜中心)的环形照射和四极照射。

[0427] 用来复制图案的掩模可以是硬质掩模或挠性掩模。掩模可以包括透明、半透明与不透明的图案。该图案尺寸也可以包括在投射光学组件的分辨率极限以下的图案,并以特定的方式设置于掩模上以在照射通过掩模之后调整其空间图像、强度以及相位调变。这包括相位变化掩模和半色调相位变化掩模。

[0428] 光致抗蚀剂组合物的图案化工艺可以被用来产生具有任何所需的几何构形与形状的图案,例如,密集和分离的线段、接触孔、沟槽、接点,等等。

[0429] 根据本发明的光致抗蚀剂具有优良的光刻特性,特别是对于显像辐射具有高敏感性以及高抗蚀剂透光性。

[0430] 根据本发明的组合物的可能使用领域是如下所述:用来作为电子学的光致抗蚀剂,例如抗蚀刻剂、抗离子植入剂、抗电镀剂或是阻焊剂,制造集成电路或薄膜晶体管-抗蚀剂(TFT),制造印刷板,例如平板印刷板或丝网印刷模板,用于蚀刻模制品或用于立体光刻法或全息摄影技术中,其应用于各种不同应用中,例如在 J. Photochem. Photobio. A, 158, 163 (2003), Chem. Mater. 14, 3656 (2002) 中所描述的 3D 光学信息储存。

[0431] 根据本发明的组合物也适合用于制造半导体装置的被动外覆层、金属间介电层、缓冲层,并且适合用来制造光电子组件的波导。对于 MEMS(微机电系统)的应用来说,根据本发明的组合物可以用来作为抗蚀刻剂、物质沉积的模具,以及装置本身的三维对象。涂覆基材以及加工条件可以相应改变。这样的实例描述于 US 6391523 中。

[0432] 根据本发明的式 I 化合物和包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物与上述的敏化剂化合物的组合,也可以如在 WO 03/021358 中所描述的被用于全息图像数据储存(HDS)系统中。

[0433] 根据本发明的组合物也特别适合用来作为通过图像式照射作用来施加图像的所有类型的基材的涂料组合物,所述基材包括木材、纺织品、纸张、陶瓷、玻璃、塑料,例如,聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚烯烃或乙酸纤维素,特别是为膜的形式,而特别是用于涂覆金属,例如 Ni、Fe、Zn、Mg、Co,或特别是 Cu 和 Al,以及 Si、硅氧化物或氮化物。

[0434] 本发明还涉及将式 I 化合物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物用来在可以在酸的作用下进行交联的组合物中作为光潜酸供体和/或作为其中溶解性在酸的作用下增加的组合物中的溶解增强剂的用途。

[0435] 本发明的主题进一步是一种用于将可以在酸的作用下进行交联的化合物交联的方法,该方法包含将式 I 化合物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物添加至上述组合物中,并且以波长为 10-1500nm 的光来进行图像式照射或是在整个区域上照射。

[0436] 本发明还涉及式 I 化合物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物作为光敏酸供体在以下产品的制备中的用途:着色和未着色的表面涂料、胶粘剂、层合胶粘剂、结构胶粘剂、压敏胶粘剂、印刷墨、印刷板、凸版印刷板、平版印刷板、凹版印刷板、无加工印刷板(processless printing plate)、丝网印刷模板、齿科组合物、滤色器、间隔装置、电致发光显示器和液晶显示器(LCD)、波导、光学开关、彩色打样系统、抗蚀剂、电子件的光致抗蚀剂、抗电镀剂、湿式与干式膜的抗蚀刻剂、阻焊剂、紫外线与可见激光直接图像描绘系统

的光致抗蚀剂材料、用于在印刷电路板的顺序形成的层内形成介电层的光致抗蚀剂材料、图像记录材料、用于记录全息图像、光学信息储存或全息数据储存的图像记录材料、脱色材料、用于图像记录材料的脱色材料、使用微胶囊的图像记录材料、磁记录材料、微机械部件、镀敷掩模、蚀刻掩模、玻璃纤维缆线涂料、微电子电路；特别是式 I 化合物；或包含至少一种由式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由选自式 II 的组的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物的用途，其作为表面涂料、印刷墨、印刷板、齿科组合物、滤色器、抗蚀剂或图像记录材料，或用于记录全息图像的图像记录材料的制备的光敏酸供体；以及本发明还涉及制备如下产品的方法：着色和未着色的表面涂料、胶粘剂、层合胶粘剂、结构胶粘剂，压敏胶粘剂、印刷墨、印刷板、凸版印刷板、平版印刷板、凹版印刷板、无加工印刷板、丝网印刷模板、齿科组合物、滤色器、间隔装置、电致发光显示器和液晶显示器 (LCD)、波导、光学开关、彩色打样系统、抗蚀剂、电子件的光致抗蚀剂、抗电镀剂、湿式与干式膜的抗蚀刻剂、阻焊剂、紫外线与可见激光直接图像描绘系统的光致抗蚀剂材料、用于在印刷电路板的顺序形成的层内形成介电层的光致抗蚀剂材料、图像记录材料、用于记录全息图像、光学信息储存或全息数据储存的图像记录材料、脱色材料、用于图像记录材料的脱色材料、使用微胶囊的图像记录材料、磁记录材料、微机械部件、镀敷掩模、蚀刻掩模、玻璃纤维缆线涂料、微电子电路。特别是一种用以制备表面涂料、印刷墨、印刷板、齿科组合物、滤色器、抗蚀剂，或图像记录材料，或用于记录全息图像的图像记录材料的方法。

[0437] 本发明的主题还是式 I 化合物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物作为光敏酸供体在滤色器或化学放大的抗蚀剂材料的制备中的用途；以及制备滤色器或化学放大的抗蚀剂材料的方法。

[0438] 本发明还涉及通过如下步骤制备的制备的滤色器：提供红色、绿色和蓝色象元 (picture element) 以及黑色基底 (black matrix)，它们都包含在透明基材上的光敏树脂和颜料和 / 或染料，并且在基材的表面上或在滤色器层的表面上提供透明电极，其中所述光敏树脂包含用作光敏酸供体的式 I 化合物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0439] 本领域技术人员了解提供彩色元素以及黑色基底的适当的颜料或染料和相应的适当树脂，如例如 JP-A-9-203806、JP-A-10-282650、JP-A-10-333334、JP-A-11-194494、JP-A-10-203037、JP-A-2003-5371 中所示。

[0440] 如同上文已经提到的，在可光交联组合物中铈盐衍生物用作潜在的固化催化剂：在以光进行照射时其会释放催化交联反应的酸。除此之外，例如，由辐射所释放的酸可以催化由聚合物结构移除适当的对酸敏感的保护基团，或裂解在聚合物主链中含有对酸敏感的基团的聚合物。例如，其它应用是以 pH 值变化或是以例如对酸敏感的基团保护的颜料的溶解性的变化为基础的颜色改变系统。

[0441] 在根据本发明的铈盐衍生物与会在 pH 值改变时改变颜色的着色剂一起使用时，如在 JP Hei 4 328552-A 中或是在 US 5237059 中所描述的，根据本发明的铈盐衍生物也可以用于产生所谓的“印出 (print-out)”图像。此颜色 - 改变系统也可以如 EP 199672 所述用来监测对于热或辐射敏感的物品。

[0442] 除了颜色变化之外，在溶解性颜料分子的酸催化去保护作用（如在例如 EP 648770、EP 648817 和 EP 742255 中所述）期间，颜料晶体可能会沉淀；在潜在颜料前体的

颜色与沉淀的颜料晶体的颜色不同时,其可以用于生产如在 EP 654711 中所述的滤色器或是打印出图像以及用于指示剂应用中。

[0443] 与铈盐衍生物组合地使用对 pH 值敏感的染料或潜在颜料的组合物可以用来作为例如 γ 射线、电子束、紫外线 - 或可见光的电磁辐射的指示剂,或是简单的丢弃式剂量计。特别是用于例如 UV- 或 IR- 光的人类肉眼不可见的光来说,这样的剂量计是有意义的。

[0444] 最后,有限地溶解于水性碱性显像剂中的铈盐衍生物,可以通过光诱发转化为游离酸的作用而溶解在显像剂中,因此其可以用作与适当的成膜树脂组合的溶解性增强剂。

[0445] 可通过酸催化并因此通过根据本发明的式 I 的光潜酸或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物交联的树脂是,例如,多官能醇或含羟基的丙烯酸系和聚酯树脂,或部份水解的聚乙烯缩醛或聚乙烯醇与多官能缩醛衍生物的混合物。在某些条件下,例如,还可以是缩醛官能化的树脂的酸催化自缩合反应。

[0446] 适合的可酸固化的树脂一般是固化可通过酸催化剂加速的所有树脂,例如,氨基塑料或酚醛树脂。这些树脂是,例如,三聚氰胺树脂、尿素树脂、环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸系树脂、聚酯树脂及醇酸树脂,但特别是丙烯酸系、聚酯或醇酸树脂与三聚氰胺树脂的混合物。还包括改性的表面涂料树脂,例如,丙烯酸改性的聚酯树脂和醇酸树脂。包括在术语丙烯酸系树脂、聚酯树脂和醇酸树脂中的各类树脂的实例描述于例如 Wagner, Sarx/Lackkunstharze (Munich, 1971), pp. 86-123 和 pp. 229-238, 或 Ullmann/ **Encyclopädie der techn. Chemie**, 第四版, Vol. 15 卷 (1978), pp. 613-628, 或 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, p. 360 ff., Vol. A19, p. 371 ff. 中。

[0447] 在涂覆应用中,表面涂料优选包含氨基树脂。其实例包括醚化和未醚化的三聚氰胺、脲、脲和缩二脲 (biuret) 树脂。例如,酸催化在表面涂料的固化中特别重要,所述表面涂料包含醚化的氨基树脂,例如甲基化或丁基化三聚氰胺树脂 (N- 甲氧基甲基 - 或 N- 丁氧基甲基 - 三聚氰胺) 或甲基化 / 丁基化甘脲。其它树脂组合物的实例是多官能醇或含羟基基团的丙烯酸系和聚酯树脂,或部份水解的聚乙酸乙烯酯或聚乙烯基醇与多官能二氢丙烷基衍生物 (例如, 3,4- 二氢 -2H- 吡喃 -2- 羧酸的衍生物) 的混合物。聚硅氧烷也可使用酸催化交联。这些含硅氧烷基团的树脂可例如通过酸催化水解进行自缩合,或与树脂的第二组份 (例如,多官能醇、含羟基基团的丙烯酸系或聚酯树脂、部份水解的聚乙烯缩醛或聚乙烯醇) 交联。该类型的聚硅氧烷缩聚反应描述于,例如, J. J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science, Vol. 5, p. 593, Pergamon Press, Oxford, 1989。适于制备表面涂料的其它可阳离子聚合的材料是可通过阳离子机制聚合的烯键式不饱和化合物,例如,乙烯基醚,例如,甲基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、环状乙烯基醚,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,例如,乙酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯,单 - 和二 - 烯烃,例如, α - 甲基苯乙烯、N- 乙烯基吡咯烷酮或 N- 乙烯基咪唑。

[0448] 对于某些目的而言,使用具有含有可聚合不饱和基团的单体型或低聚物型组份的树脂混合物。此类表面涂料还可使用式 I 化合物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物固化。在该方法中,可另外使用自由基聚合反应引发剂或光敏引发剂。前者是在热处理期间,后者是在 UV 照射期间引发不饱和基团的聚合反应。

[0449] 本发明还涉及一种组合物,其包含:

[0450] (b) 作为光敏酸供体和作为溶解性在酸作用下增加的化合物的至少一种式 I 化合物和 / 或包含至少一种由式 I 化合物衍生的重复单元和由式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0451] 本发明进一步涉及一种组合物,其包含:

[0452] (a) 在酸作用下固化的化合物或溶解性在酸作用下增加的化合物;和

[0453] (b) 作为光敏酸供体的至少一种式 I 化合物和 / 或包含至少一种由式 I 化合物衍生的重复单元和由选自式 II 的组的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

[0454] 根据本发明,式 I 化合物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物可与另外的光敏酸供体化合物 (b1)、另外的光敏引发剂 (d)、敏化剂 (e) 和 / 或添加剂 (c) 一起使用。

[0455] 适合的光敏酸供体化合物 (b1)、敏化剂 (e) 及添加剂 (c) 如上所述。

[0456] 额外的光敏引发剂 (d) 的实例是自由基光敏引发剂,例如,樟脑醌;二苯甲酮、二苯甲酮衍生物;缩酮化合物,例如,苯偶酰二甲基缩酮 (IRGACURE[®] 651);苯乙酮、苯乙酮衍生物,例如,α-羟基环烷基苯基酮或 α-羟基烷基苯基酮,例如,2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮 (DAROCUR[®] 1173)、1-羟基-环己基-苯基-酮 (IRGACURE[®] 184)、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-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮 (IRGACURE[®] 2959);2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)-苄基]-苯基]-2-甲基-丙-1-酮 (IRGACURE[®] 127);2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯氧基]-苯基]-2-甲基-丙-1-酮;二烷氧基苯乙酮、α-羟基-或 α-氨基苯乙酮,例如,(4-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉基乙烷 (IRGACURE[®] 907)、(4-吗啉基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷 (IRGACURE[®] 369)、(4-吗啉基苯甲酰基)-1-(4-甲基苄基)-1-二甲基氨基丙烷 (IRGACURE[®] 379)、(4-(2-羟基乙基)氨基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷)、(3,4-二甲氧基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷;4-芳酰基-1,3-二氧环戊烷、苯偶姻烷基醚及苯偶酰缩酮,例如,二甲基苯偶酰缩酮、苯基乙醛酸酯及其衍生物,例如,氧代-苯基-乙酸 2-(2-羟基-乙氧基)-乙基酯、二聚苯基乙醛酸酯,例如,氧代-苯基-乙酸 1-甲基-2-[2-(2-氧代-2-苯基-乙酰氧基)-丙氧基]-乙基酯 (IRGACURE[®] 754);脞酯,例如,1,2-辛烷二酮 1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰基脞) (IRGACURE[®] OXE01)、乙酮 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-1-(0-乙酰基脞) (IRGACURE[®] OXE02)、9H-噻吨-2-甲醛 9-氧代-2-(0-乙酰基脞),过酯,例如,在 EP 126541 中所述的二苯甲酮四羧酸过酯,单酰基膦氧化物,例如,(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基膦氧化物 (DAROCUR[®] TP0)、(2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基)次膦酸乙酯;双酰基膦氧化物,例如,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)-苯基膦氧化物 (IRGACURE[®] 819)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4-二戊氧基苯基膦氧化物、三酰基膦氧化物,卤代甲基三嗪,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,与 2-巯基苯并噻唑混合的邻-氯六苯基-双咪唑,茚蒽化合物,或二茂钛,例如,双(环戊二烯基)-双(2,6-二氟-3-吡咯基-苯基)钛 (IRGACURE[®] 784)。此外还有硼酸盐化合物,例如 US 4772530、EP775706、GB

2307474、GB 2307473 和 GB 2304472 中所述。硼酸盐化合物优选地与电子受体化合物（例如，染料阳离子或噻吨酮衍生物）组合使用。

[0457] DAROCUR®及 IRGACURE®化合物可得自 Ciba Inc.。

[0458] 额外光敏引发剂的进一步实例是过氧化物化合物，例如，过氧化苯甲酰（其它适合的过氧化物描述于 US 4950581, col. 19, 17-25 行）或阳离子光敏引发剂，例如，芳族硫或碘鎓盐，例如，在 US 4950581, col. 18, 1.60 至 col. 19, 1.10 中描述的那些，或环戊二烯基-芳烃-铁(II)络合物盐，例如，(η^6 -异丙基苯)(η^5 -环戊二烯基)-铁(II)六氟磷酸盐。

[0459] 表面涂料可以是表面涂料树脂在有机溶剂或水中的溶液或分散体，但其还可是无溶剂的。特别有意义的是具有低溶剂含量的表面涂料，所谓的“高固体表面涂料”，和粉末涂覆组合物。表面涂料可为透明漆，例如，在汽车工业中作为多层涂层的面漆。其它还包含颜料和/或填料，其可为无机或有机化合物，和用于金属效果面漆的金属粉末。

[0460] 表面涂层还可包含相对较小量的在表面涂覆技术中常用的特别添加剂，例如，流动性改良剂、触变剂、匀化剂、消泡剂、润湿剂、粘附促进剂、光稳定剂、抗氧化剂或敏化剂。

[0461] UV 吸收剂，例如，羟基苯基-苯并三唑、羟基苯基-二苯甲酮、草酸酰胺或羟基苯基-s-三嗪型 UV 吸收剂可添加至根据本发明的组合物作为光稳定剂。个别的化合物或那些化合物的混合物可在添加或未添加位阻胺(HALS)的情况下使用。

[0462] 此类 UV 吸收剂和光稳定剂的实例是：

[0463] 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'-叔丁基-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-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-辛氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-(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。

[0464] 2. 2-羟基二苯甲酮，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。

[0465] 3. 未被取代或被取代的苯甲酸的酯，例如，水杨酸 4-叔丁基-苯基酯、水杨酸苯基

酯、水杨酸辛基苯基酯、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。

[0466] 4. 丙烯酸酯,例如, α -氰基- β , β -二苯基丙烯酸乙基酯或异辛基酯、 α -碳-甲氧基-肉桂酸甲基酯、 α -氰基- β -甲基-对-甲氧基-肉桂酸甲基酯或丁基酯、 α -甲氧甲酰基-对-甲氧基-肉桂酸甲基酯、N-(b-甲氧甲酰基- β -氰基乙烯基)-2-甲基-吡啶。

[0467] 5. 位阻胺,例如,癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-哌啶基)酯、琥珀酸双(2,2,6,6-四甲基-哌啶基)酯、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)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-羟基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸的缩合产物、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-叔辛基氨基-2,6-二氯-1,3,5-s-三嗪的缩合产物、次氨基三乙酸三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、1,2,3,4-丁烷四酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、1,1'-(1,2-乙烷二基)-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-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、癸二酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯、琥珀酸双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)酯、N,N'-双(2,2,6,6-四-甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺与4-吗啉基-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)-1,3,5-三嗪与1,2-双(3-氨基丙基氨基)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)-1,3,5-三嗪及1,2-双(3-氨基丙基氨基)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]癸烷-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、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。

[0468] 6. 草酸二酰胺,例如,4,4'-二辛氧基-草酰二苯胺、2,2'-二乙氧基-草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基-草酰二苯胺、2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二叔丁基-草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基-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'-乙基草酰二苯胺及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基-草酰二苯胺的混合物、邻-和对-甲氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物以及邻-和对-乙氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物。

[0469] 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-/十三烷氧基-(2-羟基丙基)氧基-2-羟基-苯

基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

[0470] 8. 亚磷酸酯及亚膦酸酯,例如,亚磷酸三苯基酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二硬脂基-季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)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、三硬脂基-山梨糖醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-二亚苯基二亚膦酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂辛英、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂辛英、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯。

[0471] 所述光稳定剂也可添加至例如相邻的表面涂覆层,而由此逐渐扩散到要被保护的烤漆层内。该相邻的表面涂覆层可为在烤漆下的底漆或在烤漆上的面漆。

[0472] 还可在该树脂中例如添加使光谱敏感性移动或增加以使照射期可被降低和/或其它光源可被使用的光敏化剂。光敏化剂的实例是芳族酮或芳族醛(例如,US 4017652中所述)、3-酰基-香豆素(例如,US 4366228、EP 738928、EP 22188中所述)、酮-香豆素(例如,US 5534633、EP 538997、JP 8272095-A中所述)、苯乙烯基-香豆素(例如,EP 624580中所述)、3-(芳酰基亚甲基)-噻唑啉、噻吨酮、稠合的芳族化合物(例如,茈)、芳族胺(例如,US 4069954或WO 96/41237中所述)或阳离子和碱性的着色剂(例如,US 4026705中所述),例如,曙红、绕丹宁及赤藓红着色剂,以及例如JP 8320551-A、EP747771、JP 7036179-A、EP 619520、JP 6161109-A、JP 6043641、JP6035198-A、WO 93/15440、EP 568993、JP 5005005-A、JP 5027432-A、JP 5301910-A、JP 4014083-A、JP 4294148-A、EP 359431、EP 103294、US 4282309、EP 39025、EP 5274、EP 727713、EP 726497或DE 2027467中所述的染料及颜料。

[0473] 取决于实际用途,其它常规添加剂是荧光增白剂、填料、颜料、着色剂、润湿剂或流动性改良剂及粘附促进剂。

[0474] 对于固化厚的着色涂层,添加如US 5013768中所述的微玻璃珠或粉末状玻璃纤维是适合的。

[0475] 铈盐衍生物还可用于例如混杂体系。这些体系基于通过两种不同反应机制完全固化的配方。其实例是包含能进行酸催化交联反应或聚合反应的组份,还包含通过第二机制交联的另外组份的体系。第二机制的实例是自由基完全固化、氧化交联或湿度引发的交联。第二固化机制可仅通过热引发,如果需要使用适合催化剂,或还可通过光使用第二光敏引发剂引发。适合的额外光敏引发剂如前所述。

[0476] 如果组合物包含可自由基交联的组份,固化方法,特别是着色(例如,以二氧化钛着色)的组合物的固化方法还可通过添加在热条件下形成自由基的组份而辅助,例如,偶氮化物,例如,2,2'-偶氮二(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,氢过氧化物或过碳酸酯,例如,氢过氧化叔丁基,如EP 245639中所述。氧化还原引发剂(例如,钴盐)的添加能使固化反应通过与来自空气的氧的氧化交联反应而辅助。

[0477] 表面涂料还可通过本领域常规的方法中的一个而施加,例如,通过喷涂、粉刷或浸渍。当使用适合的表面涂料时,还可电施加(例如,通过阳极电泳沉积)。干燥后,表面涂料膜被照射。如果需要,然后将表面涂料膜通过热处理完全固化。

[0478] 式 I 化合物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物还可用于固化由复合材料制成的模制品。复合材料包含以光固化配制剂浸渍的自支撑基底材料,例如,玻璃纤维织物。

[0479] 由 EP 592139 已知,磺酸酯衍生物可在适于表面处理及清理玻璃、铝及钢表面的组合物中用作可通过光活化的酸产生剂。在有机硅烷体系中使用此类化合物使得组合物具有比使用游离酸时获得的贮存稳定性显著更好的贮存稳定性。式 I 化合物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物的组合也适于此应用。

[0480] 本发明的铈盐衍生物也可以用来对聚合物成形,聚合物经受酸诱发的转化,转化成具有运用光刻术所需特性的状态。例如,铈盐衍生物可以用来图案化例如在 M. L. Renak ; C. Bazan ; D. Roitman ; Advanced materials 1997, 9, 392 中所描述的共轭发光聚合物。这样的经图案化的发光聚合物可以用来制造微米级图案化的发光二极管(LED),其可以用来制造显示器和数据储存媒介。通过类似的方式,聚酰亚胺的前体(例如,具有对酸不稳定的保护基团的在显像剂中会改变溶解性的聚酰亚胺前体)可以被照射以形成具图案的聚酰亚胺层,其可以用来作为在微芯片与印刷电路板的生产中的保护涂层、绝缘层以及缓冲层。

[0481] 本发明的配制剂也可以被用来作为保形涂层,可光显像绝缘层以及介电质,而其可以在集成电路的制造中用在印刷电路板、应力缓冲层的顺序形成系统中。

[0482] 已知例如聚苯胺的共轭聚合物可以通过质子掺杂的方式由半导体转变为导体状态。本发明的铈盐衍生物也可以用来将包含这样的共轭聚合物的组合物进行图像式照射,以形成被嵌入绝缘材料(未经曝光区域)内的导电结构(经曝光区域)。这些材料可以用来作为导线和用作电气和电子装置生产中的连接部件。

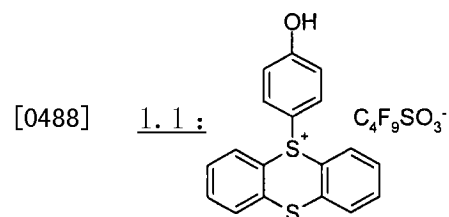
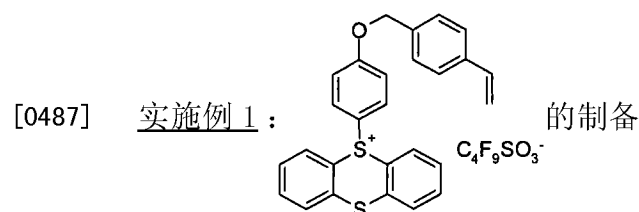
[0483] 用于包含式 I 化合物或包含由式 I 化合物衍生的重复单元的聚合物的组合物的适当辐射源是发射波长大约为 10 至 1500,例如为 10 至 1000,或优选为 10 至 700 纳米的辐射的辐射源,以及电子束辐射和例如 X 射线的高能电磁辐射。点来源和平面投影(灯幕)两者都是适当的。其实例有:碳弧光灯、氙弧光灯、中压、高压和低压水银灯,任选掺杂有金属卤化物(金属卤素灯)、微波激发金属蒸气灯、受激准分子灯、超级光化荧光灯管、荧光灯、氙白炽灯、电子闪光灯、摄影泛光灯、由同步加速器或激光等离子体所产生的电子束和 X 射线。在辐射源与根据本发明的要进行照射的基材之间的距离可以按照所希望的用途和/或辐射源的强度和/或类型而在例如 2cm 至 150cm 之间变化。适当的辐射源特别是水银蒸气灯,特别是中压与高压水银灯,如果有需要的话,在其它的波长下的来自该辐射的发光可以被滤掉。特别是在针对于相对较短波长辐射的情况下尤其如此。然而,其也可以使用能够在适当的波长范围发射的低能量灯具(例如,荧光灯管)。其实例有 Philips TL03 灯。另一种可以使用的辐射源类型是可以在整个光谱中发出不同波长的窄频带光源或宽频带(白光)光源的发光二极管(LED)。激光辐射源也是适当的,例如受激准分子激光,如 248nm 的 Kr-F 激光、193nm 的 Ar-F 激光、157nm 的 F₂ 激光。在可见光范围以及在红外线范围中的激光也可以使用。特别适合的是波长为 365、405 与 436 纳米的水银的 i、h 与 g 线的辐射。作为光源,13nm 的 EUV(极远紫外线)也是适合的。例如,适当的激光束源是发射波长为 454、

458、466、472、478、488 与 514 纳米的辐射的氩离子激光。发出波长为 1064nm 的光以及其第二与第三谐波（分别为 532nm 和 355nm）的 Nd-YAG- 激光也可以使用。例如，具有 442nm 的发射的氦 / 镉激光或是在紫外线范围内发射的激光也是适合的。在该照射类型下，并不是一定要使用与光聚合涂层接触的光掩模来产生正型或负型抗蚀剂；经调控的激光束可以直接地在涂层上进行描绘。为此，根据本发明的材料的高敏感性非常有利，其允许在相对较低的强度下进行快速的描绘。在照射时，在表面涂层的经照射部分中的组合物内的铈盐衍生物分解形成酸。

[0484] 相较于常规的高强度辐射紫外线固化作用，使用本发明的化合物的活化作用在相对较低强度的辐射的作用下实现。这样的辐射包括例如日光（太阳光）以及等同于日光的辐射源。日光与通常用于紫外线固化作用中的人工辐射源在光谱组成与强度上不同。根据本发明的化合物的吸收特性也同样适合于使用太阳光作为固化的天然辐射源。可以用来活化根据本发明的化合物的等效于日光的人工光源可理解为低强度投影灯，例如某些荧光灯，如 Philips TL05 特殊荧光灯和 Philips TL09 特殊荧光灯。具有高日光含量和日光本身的灯特别地能够令人满意地以无粘附方式来固化表面涂覆层的表面。在该情况下将不需要昂贵的固化仪器，并且该组合物可以特别地用于外部最后处理中。以日光或日光等效光源来进行固化是可以节省能源的方法并避免了挥发性有机组分在外部施用作业中的散发。相较于适合于扁平组件的传送带方法，日光固化作用也可以用于静止或固定的对象和结构的外部最后处理。

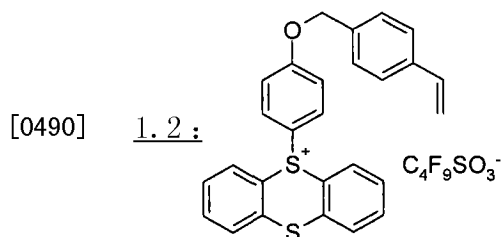
[0485] 要固化的表面涂层可以直接地曝露于太阳光或日光等效光源下。然而，固化作用可以发生在透明层（例如，玻璃板或塑料板）后面。

[0486] 下列的这些实施例更详细地说明本发明。除非有另外说明，在说明书的其余部分与权利要求中的份数和百分比都是基于重量。在具有超过三个碳原子的烷基基团未指明任何特定的异构体时，在每一种情况下都是代表 n- 异构体。

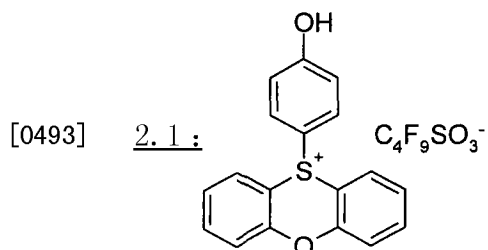
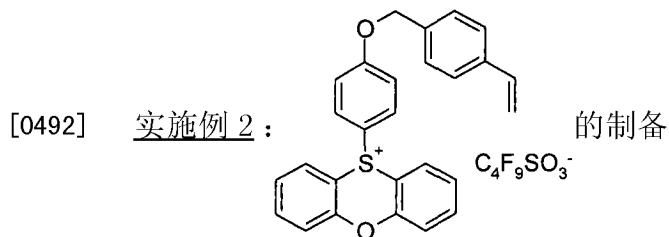


[0489] 将 6.12 克甲磺酸添加至 625 毫克氧化磷，将混合物搅拌 1 小时直至氧化磷溶解为止。在室温下向该溶液添加 1.12 克苯酚，将反应混合物搅拌 30 分钟。添加 2.02 克噻蒎-9-氧化物。反应混合物于室温搅拌过夜，然后，倒至九氟丁磺酸钾 (potassium nonaflate) 水溶液 (4.05 克 / 80 毫升) 中。产物以二氯甲烷萃取，有机层用盐水清洗，用无水硫酸镁干燥。通过过滤移除硫酸镁后，将有机萃取液浓缩得到米色固体。将固体溶于二氯甲烷-甲醇 (10 : 1) 的混合物，通过以二氯甲烷-甲醇 (12 : 1) 的混合物作为溶剂洗脱的柱层析法纯化得到 3.43 克实施例 1.1 的化合物，为灰白色粉末。结构通过 $^1\text{H-NMR}$

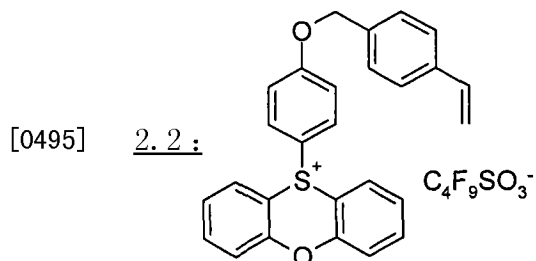
确认。 δ [ppm] : (DMSO- d_6) . δ [ppm] : 6.88 (d, 2H) , 7.14 (d, 2H) , 7.76 (td, 2H) , 7.84 (td, 2H) , 8.05 (dd, 2H) , 8.39 (dd, 2H) , 10.70 (br, 1H) 。



[0491] 将 3.08 克实施例 1.1 的化合物溶于 20 毫升丙酮, 将 932 毫克碳酸钾添加至该溶液中。反应混合物于室温搅拌 1 小时后, 添加 915 毫克 4- 乙烯基苯甲氯, 且使反应混合物回流过夜。冷却至室温后, 固体通过过滤移除, 将滤液浓缩得到棕色树脂。将其溶于 20 毫升 THF (四氢呋喃), 将该溶液添加至 400 毫升正己烷中, 得到 3.22 克实施例 1.2 的化合物, 为白色粉末。结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{19}\text{F-NMR}$ 谱 (DMSO- d_6) 确认。 δ [ppm] : 5.07 (s, 2H) , 5.22 (dd, 1H) , 5.78 (dd, 1H) , 6.66 (dd, 1H) , 7.12-7.22 (m, 4H) , 7.32 (d, 2H) , 7.42 (d, 2H) , 7.78 (td, 2H) , 7.85 (td, 2H) , 8.02 (dd, 2H) , 8.46 (dd, 2H) , -81.41 (t, 3F) , -115.04 (t, 2F) , -122.22 (s, 2F) , -126.24 (d, 2F)



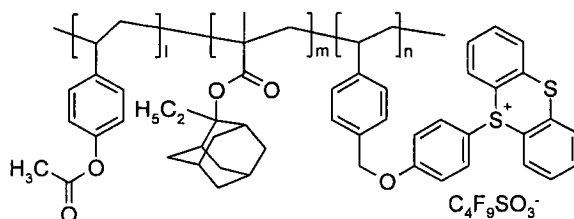
[0494] 将 7.39 克甲磺酸添加至 761 毫克氧化磷, 将混合物搅拌 1 小时直至氧化磷溶解为止。在室温下向该溶液中添加 1.36 克苯酚, 将反应混合物搅拌 30 分钟。添加 2.595 克吩噻噁-10-氧化物, 在反应混合物于室温搅拌过夜后, 将其倒至九氟丁磺酸钾水溶液 (4.86 克 / 80 毫升) 中。产物以二氯甲烷萃取, 有机层用盐水清洗, 用无水硫酸镁干燥。在过滤移除硫酸镁后, 有机萃取液被浓缩得到米色固体。将固体溶于二氯甲烷-甲醇 (10 : 1) 的混合物, 通过二氯甲烷-甲醇 (12 : 1) 的混合物作为溶剂洗脱的柱层析法纯化得到 6.61 克实施例 2.1 的化合物, 作为白色粉末。结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 确认。 δ [ppm] : (CDCl $_3$) . δ [ppm] : 6.90 (dd, 2H) , 7.38-7.44 (m, 4H) , 7.56 (dd, 2H) , 7.76 (td, 2H) , 7.90 (dd, 2H) 。



[0496] 将 2.96 克实施例 2.1 的化合物溶于 20 毫升丙酮, 将 929 毫克碳酸钾添加至该溶液。反应混合物于室温搅拌 1 小时后, 添加 913 毫克 4- 乙烯基苯甲氯, 且反应混合物回流过夜。冷却至室温后, 固体通过过滤移除, 将滤液浓缩得到棕色树脂。将其溶于 20 毫升 THF, 将溶液添加至 400 毫升正己烷中, 获得 3.17 克实施例 2.2 的化合物, 作为白色粉末。结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 谱 (DMSO-d_6) 确认。 δ [ppm]: 5.12 (s, 2H), 5.23 (dd, 1H), 5.80 (dd, 1H), 6.68 (dd, 1H), 7.19 (dd, 4H), 7.35 (d, 2H), 7.42 (d, 2H), 7.49 (td, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.83 (td, 2H), 8.18 (dd, 2H), -81.41 (t, 3F), -115.04 (t, 2F), -121.82 (s, 2F), -125.66 (d, 2F)。

[0497] 实施例 3: (AcOSty/EAMA/ 实施例 1 = 11 : 5 : 1)

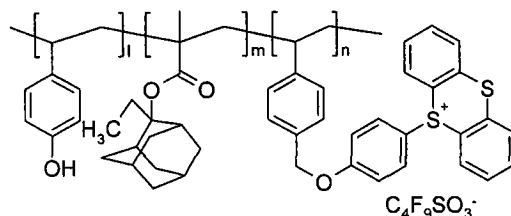
[0498]



[0499] 将 9.73 克 4- 乙酰氧基苯乙烯 (AcOSty)、9.72 克甲基丙烯酸 2- 乙基 -2- 金刚烷基酯 (EAMA)、3.62 克实施例 1 的化合物 (PAG), 和 1.21 克 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 生产的 V601 (作为引发剂) 溶于 120 毫升 2- 丁酮。在将氮气引入该体系 20 分钟后, 使溶液回流 15 小时。将反应混合物倒至 2.4 升的正己烷得到白色固体。将获得的粉末溶于 50 毫升 THF 中, 且溶液倒至 400 毫升水及 400 毫升甲醇的混合溶液得到白色固体。固体通过过滤收集, 减压干燥获得 9.87 克实施例 2 的聚合物。通过使用聚苯乙烯标准的 GPC 测量, 获得的聚合物的重均分子量 (Mw) 和数均分子量 (Mn) 分别是 3650 和 2720。

[0500] 实施例 4: (HOSty/EAMA/ 实施例 1 = 14 : 7 : 1)

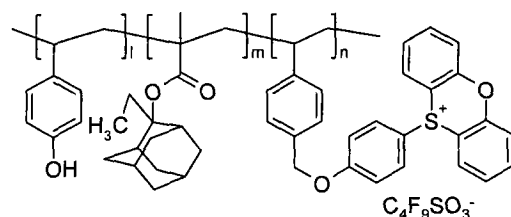
[0501]



[0502] 将 1.02 克实施例 3 的聚合物溶于 8 毫升乙腈, 然后, 添加 1.54 克乙酸铵。将混合物回流过夜。冷却至室温后, 将反应混合物倒至九氟丁磺酸钾水溶液 (1.62 克 /100 毫升) 中, 获得白色粉末, 其通过过滤收集。将粉末减压干燥, 获得 520 毫克实施例 4 的聚合物。通过使用聚苯乙烯标准的 GPC 测量, 获得的聚合物的重均分子量 (Mw) 和数均分子量 (Mn) 分别是 3640 和 2750。

[0503] 实施例 5 (HOSty/EAMA/ 实施例 2 = 10 : 7 : 1)

[0504]



[0505] 实施例 5 的化合物根据实施例 3 和 4 所述的方法通过使用实施例 2 的不饱和钽化合物替代实施例 1 的钽化合物而制备。

[0506] 应用实施例

[0507] 实施例 A1 :EUV 微光刻术

[0508] 通过将表 1 所示的组份混合并溶解而制备正型光致抗蚀剂组合物。通过以如下所公开的程序形成光抗蚀剂图案而评估正型光致抗蚀剂组合物的光刻术性质。

[0509] 表 1

	组份:		
	光酸产生剂	添加剂	溶剂
[0510] 配制剂 1	实施例 4 [100]	(c)-1 [0.2]	(s)-1 [3000]

[0511] (c)-1 :三乙醇胺

[0512] (s)-1 :丙二醇甲基醚乙酸酯 (PGMEA)

[0513] [] 内的数值是指组份量,以重量份表示

[0514] 四英寸半导体晶片用四甲基二硅氮烷 (TMDS) 处理以改良晶片的表面疏水性质。在涂层上,通过使用旋转器涂覆正型抗蚀剂组合物,随后干燥并在 110℃ 的热板上涂覆后烘烤 (PAB) 处理 60 秒而形成 60nm 厚的光致抗蚀剂层。该光致抗蚀剂层图像式曝光于 Paul Scherrer Institute 的通过针孔空间滤波器的 Swiss 光源 13.5nm 波长的极远紫外线,获得空间上连贯以及均匀的掩模图案照明。

[0515] 然后,将该层在 110℃ 的热板上进行曝光后烘烤 (PEB) 60 秒,于 23℃ 以 2.38 重量%的四甲基氢氧化铵水溶液显像 60 秒,其后以水冲洗 30 秒并干燥,形成抗蚀剂图案。

[0516] 敏感性

[0517] 测定形成 1 : 1 线和空间的抗蚀剂图案 (L/S 图案) 的最佳 L/S 图案 (线宽度 : 50nm, 间距 : 100nm) 曝光剂量 (光敏性 : E_{op} , mJ/cm^2)。

[0518] 数值愈低,抗蚀剂配制剂越敏感。

[0519] 分辨率

[0520] 光致抗蚀剂的最精细特征尺寸通过改变先前的 E_{op} 测定的掩模图案的尺寸而测定。

[0521] 数值愈低,抗蚀剂配制剂的分辨率愈好。

[0522] 结果是收集于下的表 2。

[0523] 表 2

	E_{op} (mJ/cm^2)	分辨率 (nm)
	配制剂 1	45
[0524]	16.3	

[0525] 由如上所示结果明显确认的是,可以本发明的正型光致抗蚀剂组合物形成超精细

的抗蚀剂图案。

[0526] 实施例 A2 :通过 EB 曝光和 DUV 测量敏感性

[0527] 通过混合和溶解表 3 中所示的组份制备正型光致抗蚀剂组合物。

[0528] 表 3

	组份:		
	光酸产生剂	添加剂	溶剂
[0529] 配制剂 2	实施例 4 [100]	(c)-1 [0.2]	(s)-1 [1700]

[0530] (c)-1 :三乙醇胺

[0531] (s)-1 :PGMEA

[0532] [] 内的数值是指组份量,以重量份表示

[0533] 重复与前面在实施例 A1 中所述的程序相同的程序,不同的是抗蚀剂厚度是 120nm 而不是 60nm,对于 PAB/PEB 施用 120℃ 而不是 110℃,施用借助 Hitachi JBX-5000SI 的电子束 (EB) 以及借助通过具有 Canon 掩模校正器 PLA 521FA 的 254nm 带通 (band-pass) 滤波器的 DUV 光的整片曝光 (flood exposure) 而不是极远紫外线。

[0534] 敏感性

[0535] 用以清除的最小曝光剂量 (E_0 : $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 或 mJ/cm^2) 作为敏感性的量度。数值愈低,抗蚀剂配制剂愈敏感。

[0536] 结果总结在表 4 中。

[0537] 表 4

	E_0 , EB ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_0 , DUV (mJ/cm^2)
[0538] 配制剂 2	2	1.7

基；

或是被一个或多个 O、S、NR₇、O(CO)、(CO)O、(CO)NR₇ 和 / 或 NR₇(CO) 插入的 C₄-C₃₀ 环烯基；

或 R₄ 是 Ar、(CO)R₈、(CO)OR₈、(CO)NR₅R₆ 和 / 或 SO₂R₈；

其中，为 C₃-C₃₀ 环烷基、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、C₂-C₁₂ 链烯基、C₄-C₃₀ 环烯基、苯基 -C₁-C₃- 烷基、被插入的 C₂-C₁₈ 烷基、被插入的 C₃-C₃₀ 环烷基、被插入的 C₄-C₃₀ 环烯基和 Ar 的 R₄ 任选被一个或多个 Ar、OH、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、苯基 -C₁-C₃- 烷基、C₃-C₃₀ 环烷基、卤素、NO₂、CN、C₁-C₁₈ 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、NR₅R₆、C₁-C₁₂ 烷硫基、C₂-C₁₈ 烷氧基羰基、C₂-C₁₀ 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、C₁-C₁₈ 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4- 甲基苯基) 磺酰基、C₁-C₁₈ 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4- 甲基苯基) 磺酰氧基、C₂-C₁₈ 烷酰基、C₂-C₁₈ 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

R₅ 和 R₆ 彼此独立地是氢、C₃-C₃₀ 环烷基、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、C₂-C₁₂ 链烯基、C₄-C₃₀ 环烯基、苯基 -C₁-C₃- 烷基；

或彼此独立地是被一个或多个 O、S、NR₇、O(CO)、(CO)O、(CO)NR₇ 和 / 或 NR₇(CO) 插入的 C₂-C₁₈ 烷基；

或彼此独立地是被一个或多个 O、S、NR₇、O(CO)、(CO)O、(CO)NR₇ 和 / 或 NR₇(CO) 插入的 C₃-C₃₀ 环烷基；

或彼此独立地是被一个或多个 O、S、NR₇、O(CO)、(CO)O、(CO)NR₇ 和 / 或 NR₇(CO) 插入的 C₄-C₃₀ 环烯基；

或 R₅ 和 R₆ 彼此独立地是 Ar、(CO)R₈、(CO)OR₄ 和 / 或 -SO₂R₈；

其中，为 C₃-C₃₀ 环烷基、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、C₂-C₁₂ 链烯基、C₄-C₃₀ 环烯基、苯基 -C₁-C₃- 烷基、被插入的 C₂-C₁₈ 烷基、被插入的 C₃-C₃₀ 环烷基、被插入的 C₄-C₃₀ 环烯基和 Ar 的 R₅ 和 R₆ 任选被一个或多个 Ar、OH、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、苯基 -C₁-C₃- 烷基、C₃-C₃₀ 环烷基、卤素、NO₂、CN、C₁-C₁₈ 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、C₁-C₁₈ 二烷基氨基、C₁-C₁₂ 烷硫基、C₂-C₁₈ 烷氧基羰基、C₂-C₁₀ 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、C₁-C₁₈ 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4- 甲基苯基) 磺酰基、C₁-C₁₈ 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4- 甲基苯基) 磺酰氧基、C₂-C₁₈ 烷酰基、C₂-C₁₈ 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

或 R₅ 和 R₆ 与它们所连接的氮原子一起形成 5-、6- 或 7- 员环，该环任选被一个或多个 O、NR₇ 或 CO 插入；

R₇ 是氢、C₃-C₃₀ 环烷基、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、C₂-C₁₂ 链烯基、C₄-C₃₀ 环烯基、苯基 -C₁-C₃- 烷基；

或是被一个或多个 O、S、O(CO) 和 / 或 (CO)O 插入的 C₂-C₁₈ 烷基；

或是被一个或多个 O、S、O(CO) 和 / 或 (CO)O 插入的 C₃-C₃₀ 环烷基；

或是被一个或多个 O、S、O(CO) 和 / 或 (CO)O 插入的 C₄-C₃₀ 环烯基；或 R₇ 是 Ar、(CO)R₈、(CO)OR₄、(CO)NR₅R₆ 和 / 或 SO₂R₈；

其中，为 C₃-C₃₀ 环烷基、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、C₂-C₁₂ 链烯基、C₄-C₃₀ 环烯基、苯基 -C₁-C₃- 烷基、被插入的 C₂-C₁₈ 烷基、被插入的 C₃-C₃₀ 环烷基、被插入的 C₄-C₃₀ 环烯基和 Ar 的 R₇ 任选被一个或多个 Ar、OH、C₁-C₁₈ 烷基、C₁-C₁₀ 卤代烷基、苯基 -C₁-C₃- 烷基、C₃-C₃₀ 环烷基、卤素、NO₂、CN、C₁-C₁₈ 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、NR₅R₆、C₁-C₁₂ 烷硫基、C₂-C₁₈ 烷氧基羰基、C₂-C₁₀ 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、C₁-C₁₈ 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4- 甲基苯基) 磺酰基、C₁-C₁₈ 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4- 甲基苯基) 磺酰氧基、C₂-C₁₈ 烷酰基、C₂-C₁₈ 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

基、(4-甲基苯基)磺酰基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 C_2-C_{18} 烷酰基、 C_2-C_{18} 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；

R_8 是氢、 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基- C_1-C_3 -烷基、Ar、 NR_5R_6 ；

或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_2-C_{18} 烷基；

或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、CO、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_3-C_{30} 环烷基；

或是被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入的 C_4-C_{30} 环烯基；

其中，为 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基- C_1-C_3 -烷基、Ar、被插入的 C_2-C_{18} 烷基、被插入的 C_3-C_{30} 环烷基和被插入的 C_4-C_{30} 环烯基的 R_8 任选被一个或多个 Ar、OH、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、苯基- C_1-C_3 -烷基、 C_3-C_{30} 环烷基、卤素、 NO_2 、CN、 C_1-C_{18} 烷氧基、苯氧基、苯氧基羰基、苯硫基、苯硫基羰基、 NR_5R_6 、 C_1-C_{12} 烷硫基、 C_2-C_{18} 烷氧基羰基、 C_2-C_{10} 卤代烷酰基、卤代苯甲酰基、 C_1-C_{18} 烷基磺酰基、苯基磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 C_1-C_{18} 烷基-磺酰氧基、苯基磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 C_2-C_{18} 烷酰基、 C_2-C_{18} 烷酰氧基、苯甲酰基和 / 或苯甲酰氧基取代；和

Ar 是苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基，

其中，该苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基任选被一个或多个 C_3-C_{30} 环烷基、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_4-C_{30} 环烯基、苯基- C_1-C_3 -烷基取代；

或被 C_2-C_{18} 烷基取代，该 C_2-C_{18} 烷基被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入；

或被 C_3-C_{30} 环烷基取代，该 C_3-C_{30} 环烷基被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入；

或被 C_4-C_{30} 环烯基取代，该 C_4-C_{30} 环烯基被一个或多个 O、S、 NR_7 、 $O(CO)$ 、 $(CO)O$ 、 $(CO)NR_7$ 和 / 或 $NR_7(CO)$ 插入；

或被卤素、 NO_2 、CN、苯基、联苯基、萘基、杂芳基、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 、 $O(CO)R_8$ 、 $O(CO)OR_4$ 、 $O(CO)NR_5R_6$ 、 $NR_7(CO)R_8$ 、 $NR_7(CO)OR_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 取代，任选地，取代基 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 $(CO)R_8$ 、 $(CO)OR_4$ 、 $(CO)NR_5R_6$ 、 $O(CO)R_8$ 、 $O(CO)OR_4$ 、 $O(CO)NR_5R_6$ 、 $NR_7(CO)R_8$ 、 $NR_7(CO)OR_4$ 、 OR_4 、 NR_5R_6 、 SR_7 、 SOR_8 、 SO_2R_8 和 / 或 OSO_2R_8 与上述苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基上的另外的取代基或与苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基、菲基或杂芳基的碳原子中的一个经由基团 C_1-C_{18} 烷基、 C_2-C_{12} 链烯基、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 / 或 R_8 形成 5-、6- 或 7- 员环。

4. 一种化学放大的光致抗蚀剂组合物，其包含：

(a) 在酸作用下固化的化合物或溶解性在酸作用下增加的化合物；和 / 或

(b) 作为光敏酸供体和任选地作为溶解性在酸作用下增加的化合物的至少一种根据权利要求 1 的式 I 化合物；和 / 或包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由根据权利要求 3 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

5. 根据权利要求 4 的化学放大的光致抗蚀剂组合物，其是正型抗蚀剂。

6. 根据权利要求 4 的化学放大的光致抗蚀剂组合物，其是负型抗蚀剂。

7. 根据权利要求 4-6 中任一项的化学放大的光致抗蚀剂组合物,除组份 (b) 或组份 (a) 和 (b) 外,还包含另外的添加剂 (c)、另外的光敏酸供体化合物 (b1)、另外的光敏引发剂 (d),和 / 或敏化剂 (e)。

8. 一种制备光致抗蚀剂的方法,其包括:

- (1) 将根据权利要求 4 的组合物施加于基材上;
- (2) 将该组合物于 60℃ 至 160℃ 之间的温度下进行施加后烘烤;
- (3) 以波长在 10nm 至 1500nm 之间的光进行图像式照射;
- (4) 任选地,于 60℃ 至 160℃ 之间的温度对该组合物进行曝光后烘烤;以及
- (5) 以溶剂或水性碱性显像剂显像。

9. 一种组合物,其包含:

(b) 作为光敏酸供体和作为溶解性在酸作用下增加的化合物的至少一种根据权利要求 1 的式 I 化合物;和 / 或包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和由根据权利要求 3 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

10. 一种组合物,其包含:

(a) 在酸作用下固化的化合物或溶解性在酸作用下增加的化合物;和

(b) 作为光敏酸供体和任选地作为溶解性在酸作用下增加的化合物的至少一种根据权利要求 1 的式 I 化合物;和 / 或包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由根据权利要求 3 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物。

11. 根据权利要求 1 的式 I 化合物或包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由根据权利要求 3 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物的用途,作为在酸作用下可被交联的组合物中的光敏酸供体和 / 或作为溶解性在酸作用下增加的组合物中的溶解增强剂。

12. 根据权利要求 1 的式 I 化合物或包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由根据权利要求 3 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物的用途,在表面涂料、印刷墨、印刷板、齿科组合物、滤色器、抗蚀剂或图像记录材料,或用于记录全息图像的图像记录材料的制备中作为光敏酸供体。

13. 根据权利要求 1 的式 I 化合物或包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由选自根据权利要求 3 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元的聚合物的用途,在滤色器或化学放大的抗蚀剂的制备中作为光敏酸供体。

14. 一种滤色器,其通过如下步骤制备:提供红色、绿色和蓝色象元以及黑色基底,它们都包含在透明基材上的光敏树脂和颜料和 / 或染料;并且在基材的表面上或在滤色器层的表面上提供透明电极,其中所述光敏树脂包含用作光敏酸供体的聚合物,该聚合物包含至少一种由根据权利要求 1 的式 I 化合物衍生的重复单元和任选地由根据权利要求 3 的式 II 的烯键式不饱和化合物衍生的重复单元