



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: AT 410 262 B

(12)

PATENTSCHRIFT

- (21) Anmeldenummer: A 542/2000 (51) Int. Cl.⁷: G03F 7/039
(22) Anmeldetag: 30.03.2000
(42) Beginn der Patentdauer: 15.07.2002
(45) Ausgabetag: 25.03.2003

(30) Priorität:

31.03.1999 DE 99810273 beansprucht.
07.04.1999 DE 99810287 beansprucht.
30.08.1999 DE 99810779 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE 19644797A1 EP 241423A2 US 4540598A
US 4736055A US 5714625A

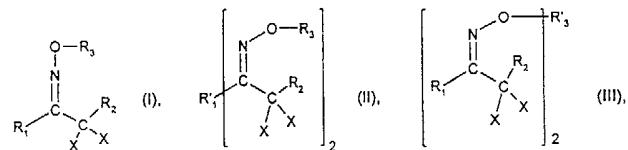
(73) Patentinhaber:

CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.
CH-4057 BASEL (CH).

(54) OXIMDERIVATE UND IHRE VERWENDUNG ALS LATENTE SÄUREN

AT 410 262 B

- (57) Verbindungen der Formeln I, II und III, worin R₁ beispielsweise Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₃₀-Cycloalkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₄-C₈-Cycloalkenyl, Phenyl, das unsubstituiert oder substituiert ist, Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl, die unsubstituiert oder substituiert sind, einen Heteroarylrest, der unsubstituiert oder substituiert ist, bedeutet; wobei sämtliche Reste R₁ mit Ausnahme von Wasserstoff zusätzlich durch eine Gruppe mit einer -O-C- Bindung oder einer -O-Si-Bindung, die unter Einwirkung einer Säure gespalten wird, substituiert sein können; R'₁ beispielsweise Phenylen, Naphthylen, Diphenylen oder Oxydiphenylen bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder substituiert sind; R₂ Halogen oder C₁-C₁₀-Halogenalkyl bedeutet; R₃ beispielsweise C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl bedeutet, wobei diese Gruppen unsubstituiert oder substituiert sind, oder R₃ beispielsweise C₂-C₆-Halogenkanoyl oder Halogenbenzoyl bedeutet, R'₃ beispielsweise Phenylendisulfonyl, Naphthylendisulfonyl, Diphenylenidisulfonyl oder Oxydiphenylenidisulfonyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder substituiert sind; und X Halogen bedeutet. Diese Verbindungen eignen sich insbesondere als lichtempfindliche Säuredonatoren in chemisch verstärkten Resistzubereitungen.



Die Erfindung betrifft neue Oximderivate, diese Verbindungen enthaltende, chemisch verstärkte Photoresist-Zusammensetzungen und die Verwendung dieser Verbindungen als latente Säuren, die durch Bestrahlen mit aktinischer elektromagnetischer Strahlung und Elektronenstrahlen aktiviert werden können.

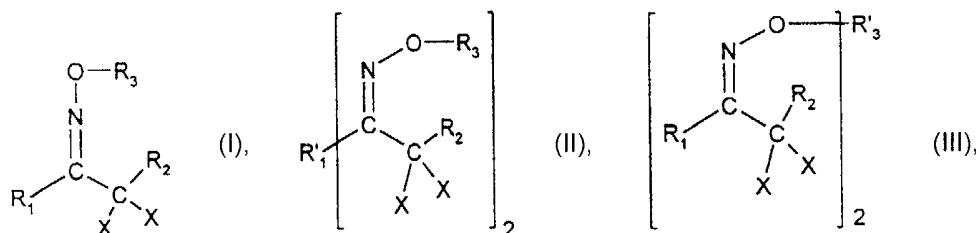
In US-4 540 598 werden Zusammensetzungen zur Oberflächenbeschichtung beschrieben, die lichtempfindliche Oximsulfonat-Verbindungen, z.B. 4-Chlor- α -trifluoracetophenonoximbenzolsulfonat, und übliche säurehärtbare Harze enthalten. In US-4 736 055 wird 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoim-O-(4-hydroxyphenylsulfonat) als Komponente für die Herstellung von Polymeren beschrieben, die als Harze in positiven Photoresists verwendet werden können. In US-5 627 011 und US-5 759 740 wird die Verwendung von α -(4-Toluolsulfonyloxyimino)-4-methoxybenzylcyanid und α -(4-Toluolsulfonyloxyimino)-3-thienylmethylcyanid als latente Säurekatalysatoren in chemisch verstärkten positiven und negativen Photoresists für Wellenlängen von 340-390 nm, insbesondere solche im Strahlungsbereich der Quecksilber-i-Linie (365 nm), beschrieben. In GB-2 306 958 wird über die Verwendung von Oximsulfonaten als latente Säuredonatoren in positiven und negativen Photoresists für Wellenlängen von 180 bis 600 nm, insbesondere für solche im Strahlungsbereich unter 390 nm, berichtet. In US-5 714 625 werden nicht-aromatische α -(Alkylsulfonyloxyimino)-1-cyclohexenylacetonitrile und α -(Alkylsulfonyloxyimino)-1-cyclopentenylacetonitrile beschrieben. In EP-241 423 werden Oximsulfonat-Verbindungen in einer Konzentration von etwa 25 % als photo-latte Säureerzeuger in nicht-chemisch verstärkten positiven Resists verwendet. In Chemical Abstract, Nr. 97:144503, 78:97752, und Synthesis (1995), S. 553, werden einige Fluorketoximsulfonat-Verbindungen als experimentelle Produkte für synthetische Untersuchungen beschrieben.

Es besteht ein Bedürfnis nach reaktiven, nicht-ionischen, latenten Säuredonatoren, die thermisch und chemisch stabil sind und nach Aktivierung mit Licht, UV-Strahlung, Röntgenstrahlung oder Elektronenstrahlen als Katalysatoren für verschiedene säurekatalysierte Reaktionen verwendet werden können, z.B. für Polykondensationsreaktionen, säurekatalysierte Depolymerisationsreaktionen, säurekatalysierte, elektrophile Substitutionsreaktionen oder die säurekatalysierte Entfernung von Schutzgruppen. Es besteht auf dem Gebiet der chemisch verstärkten Photoresists ein besonderes Bedürfnis nach latenten Säurekatalysatoren mit hoher Stabilität und guter Löslichkeit.

Es wurde nunmehr überraschenderweise festgestellt, daß spezielle Oximderivate gemäß der nachstehenden Beschreibung sich in besonderer Weise als Katalysatoren für die vorerwähnten säurekatalysierten Reaktionen eignen. Die optischen Absorptionsspektren der speziellen erfindungsgemäßen Verbindungen sind über einen breiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums abstimmbar und eignen sich insbesondere für Anwendungen im tiefen UV-Bereich. Ferner sind chemisch verstärkte Photoresist-Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäßen Oximderivate enthalten, selbst bei hohen Brenntemperaturen während der Verarbeitung thermisch stabil und ergeben eine hohe Photogeschwindigkeit.

Demgemäß betrifft die Erfindung eine chemisch verstärkte Photoresist-Zusammensetzung, die folgendes enthält:

(a) eine Verbindung, die bei Einwirkung einer Säure oder einer Verbindung, deren Löslichkeit durch die Einwirkung einer Säure erhöht wird, aushärtet; und
 (b) als lichtempfindlichen Säuredonator mindestens eine Verbindung der Formeln I, II oder III



worin

R₁ Wasserstoff, unsubstituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, das durch C₃-C₃₀-Cycloalkyl substituiert ist, bedeutet;

55 oder R₁ C₃-C₃₀-Cycloalkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, C₄-C₈-Cycloalkenyl, C₆-C₁₂-

Bicycloalkenyl, Campheryl oder

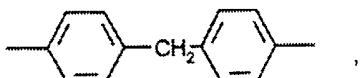
Phenyl, das unsubstituiert ist oder durch einen oder mehrere der Reste C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen, Phenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ und/oder SO₂R₇ substituiert ist, bedeutet, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR₄, SR₇ und NR₅R₆ über die Reste R₄, R₅, R₆ und/oder R₇ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden;

oder R₁ Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl bedeutet, wobei die Reste Naphthyl, Anthracyl und Phenanthryl unsubstituiert oder durch C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇, und/oder SO₂R₇ substituiert sind, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR₄, SR₇ und NR₅R₆ über die Reste R₄, R₅, R₆ und/oder R₇ mit weiteren Substituenten am Naphthyl-, Anthracyl- oder Phenanthrylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Naphthyl-, Anthracyl- oder Phenanthrylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden;

oder R₁ einen Heteroarylrest bedeutet, der unsubstituiert ist oder durch C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ und/oder SO₂R₇ substituiert ist, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR₄, SR₇ und NR₅R₆ über die Reste R₄, R₅, R₆ und/oder R₇ mit weiteren Substituenten am Heteroarylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Heteroarylringes 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden;

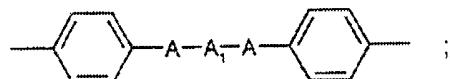
wobei sämtliche Reste R₁ mit Ausnahme von Wasserstoff zusätzlich durch eine Gruppe mit einer -O-C-Bindung oder einer -O-Si-Bindung, die bei Einwirkung einer Säure gespalten wird, substituiert sein können;

R'₁ Phenyle, Naphthylene,



25

Diphenyle oder Oxydiphenyle bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiert sind; oder R'₁ C₁-C₁₂-Alkylen oder



30

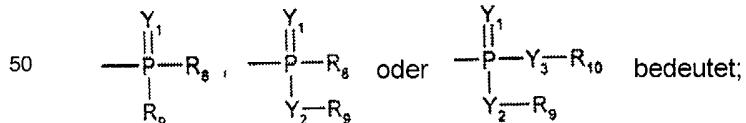
bedeutet;

35 A die Bedeutung -O-, -S-, -NR₄-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₄(CO)-, -SO-, -SO₂- oder -OSO₂- hat;
A₁ C₁-C₁₂-Alkylen oder C₂-C₁₂-Alkylen, das durch einen oder mehrere -O-Reste unterbrochen ist, bedeutet;

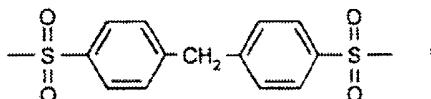
R₂ Halogen oder C₁-C₁₀-Halogenalkyl bedeutet;

40 R₃ C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl, C₁-C₁₀-Halogenalkylsulfonyl, Campherylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-alkylsulfonyl, C₃-C₁₂-Cycloalkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl bedeutet, wobei die Gruppen Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Anthracyl und Phenanthryl der Reste C₃-C₁₂-Cycloalkylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl und Phenanthrylsulfonyl unsubstituiert oder durch einen oder mehrere der Reste Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, CN, NO₂, C₁-C₁₆-Alkyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkylthio, OR₄, COOR₇, C₁-C₄-Alkyl-(OC)O-, R₇OSO₂- und/oder -NR₅R₆ substituiert sind;

45 oder R₃ C₂-C₆-Halogenalkanoyl, Halogenbenzoyl oder eine Gruppe der Formel



50 Y₁, Y₂ und Y₃ unabhängig voneinander die Bedeutung O oder S haben;
55 R'₃ Phenylendisulfonyl, Naphthylendisulfonyl,



5

Diphenyldisulfonyl oder Oxydiphenyldisulfonyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ substituiert sind; oder $\text{R}'_3\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylendisulfonyl}$ bedeutet;

X Halogen bedeutet;

R_4 Wasserstoff, Phenyl,

10 $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxycarbonyl}$, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylsulfonyl}$, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkanoyl}$ substituiert ist, bedeutet;

oder $\text{R}_4\text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ bedeutet, das durch einen oder mehrere -O-Reste unterbrochen ist, und das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxycarbonyl}$, Phenoxy, 15 Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylsulfonyl}$, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkanoyl}$ substituiert ist;

oder $\text{R}_4\text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkanoyl}$ bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxycarbonyl}$, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylsulfonyl}$, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkanoyl}$ substituiert ist;

20 oder $\text{R}_4\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkylsulfonyl}$ bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxycarbonyl}$, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylsulfonyl}$, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkanoyl}$ substituiert ist;

oder R_4 Phenylsulfonyl oder (4-Methylphenyl)-sulfonyl bedeutet;

25 R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder

$\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, das unsubstituiert oder durch OH, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxycarbonyl}$, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylsulfonyl}$, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkanoyl}$ substituiert ist, bedeuten;

30 oder R_5 und $\text{R}_6\text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ bedeuten, das durch einen oder mehrere -O-Reste unterbrochen ist und unsubstituiert oder durch OH, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxycarbonyl}$, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylsulfonyl}$, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkanoyl}$ substituiert ist;

oder R_5 und $\text{R}_6\text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkanoyl}$ bedeuten, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$,

35 $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxycarbonyl}$, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylsulfonyl}$, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkanoyl}$ substituiert ist;

oder R_5 und $\text{R}_6\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkylsulfonyl}$ bedeuten, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$,

40 $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxycarbonyl}$, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylsulfonyl}$, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkanoyl}$ substituiert ist;

oder R_5 und R_6 Phenyl, Benzoyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl bedeuten;

oder R_5 und R_6 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 45 7-gliedrigen Ring bilden, der durch -O- oder - NR_4^- unterbrochen sein kann;

R_7 Wasserstoff, Phenyl oder

$\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy-carbonyl}$, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylsulfonyl}$, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkanoyl}$ substituiert ist;

50 oder $\text{R}_7\text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$ bedeutet, das durch einen oder mehrere -O-Reste unterbrochen ist und unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxycarbonyl}$, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR_5R_6 , $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylsulfonyl}$, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkanoyl}$ substituiert ist;

oder $\text{R}_7\text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkanoyl}$ bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkoxycarbonyl}$, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR_5R_6 ,

C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₇ C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₇ Phenylsulfonyl, oder (4-Methylphenyl)-sulfonyl bedeutet;

R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist;

oder R₈, R₉ und R₁₀ Phenyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert ist;

oder R₉ und R₁₀ zusammen 1,2-Phenyle oder C₂-C₆-Alkylen bedeuten, das unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert ist.

Die Verbindungen der Formeln I, II, und III sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 15 zwei Halogenatome an einem der Kohlenstoffatome neben der Oximinogruppe enthalten. Vorzugsweise enthalten die Verbindungen drei Halogenatome an einem der Kohlenstoffatome neben der Oximinogruppe.

C₁-C₁₈-Alkyl ist linear oder verzweigt, wobei es sich beispielsweise um C₁-C₈-, C₁-C₆- oder C₁-C₄-Alkyl handelt. Beispiele hierfür sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl und Octadecyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Isopropyl oder Butyl.

C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkyl und C₁-C₄-Alkyl sind gleichermaßen linear oder verzweigt. Es handelt sich beispielsweise um die vorstehend definierten Reste bis zur entsprechenden Anzahl an Kohlenstoffatomen. Von Interesse sind beispielsweise C₁-C₈, vorzugsweise C₁-C₆ und insbesondere C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl oder Butyl. R₁ bedeutet beispielsweise C₂-C₁₂-, C₄-C₁₂-, C₈-C₁₂- oder C₄-C₈-Alkyl.

C₂-C₁₂-Alkyl, das einfach oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist, ist beispielsweise 1- bis 5-mal unterbrochen, z.B. 1- bis 3-mal oder 1-mal oder 2-mal, und zwar durch nicht-aufeinanderfolgende -O-Reste. Demgemäß handelt es sich bei den sich ergebenden Struktureinheiten beispielsweise um: -O(CH₂)₂OH, -O(CH₂)₂OCH₃, -O(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₃, -CH₂-O-CH₃, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃, -[CH₂CH₂O]_yCH₃, worin y = 1-5, -(CH₂CH₂O)₅CH₂CH₃, -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃ oder -CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂CH₃.

C₃-C₃₀-Cycloalkyl ist ein mono- oder polycyclischer aliphatischer Ring, beispielsweise ein mono-, bi- oder tricyclischer aliphatischer Ring, wie C₃-C₂₀-, C₃-C₁₈-, C₃-C₁₂- oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl. Beispiele für monocyclische Ringe sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, oder Cycloheptyl, und insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl. Beispiele für polycyclische Ringe sind Perhydroanthracyl, Perhydrophenanthryl, Perhydronaphthyl, Perhydrofluorenyl, Perhydrochrysyl, Perhydropicenyl, Adamantyl, Bicyclo[1.1.1]pentyl, Bicyclo[4.2.2]decyl, Bicyclo[2.2.2]octyl, Bicyclo[3.3.2]decyl, Bicyclo[4.3.2]undecyl, Bicyclo[4.3.3]dodecyl, Bicyclo[3.3.3]undecyl, Bicyclo[4.3.1]decyl, Bicyclo[4.2.1]nonyl, Bicyclo[3.3.1]nonyl, Bicyclo[3.2.1]octyl und dergl. Ferner sind auch "spiro"-Cycloalkylverbindungen durch die hier gegebene Definition C₃-C₃₀-Cycloalkyl abgedeckt, z.B. Spiro[5.2]octyl, Spiro[5.4]decyl, und Spiro[5.5]undecyl. Weitere Beispiele für polycyclische Cycloalkylgruppen, die unter die jeweilige Definition der erfindungsgemäßen Verbindungen fallen, sind in EP-878 738, Seiten 11 und 12 aufgeführt, wobei die Formeln (1)-(46) durch eine Bindung zu ergänzen sind, um den "yl"-Rest zu erhalten. Dem Fachmann ist diese Tatsache geläufig.

Im allgemeinen können die cycloaliphatischen Ringe wiederkehrende Struktureinheiten bilden.

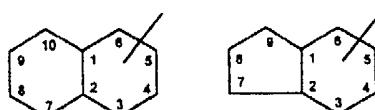
Bei den C₂-C₁₂-Alkenylresten kann es sich um mono- oder polyungesättigte, lineare oder verzweigte Reste handeln, wie C₂-C₈-, C₂-C₆- oder C₂-C₄-Alkenyl. Beispiele hierfür sind Allyl, Methallyl, Vinyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 3-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 5-Hexenyl oder 7-Octenyl, und insbesondere Allyl oder Vinyl.

C₄-C₈-Cycloalkenyl, kann eine oder mehrere Doppelbindungen aufweisen und es handelt sich beispielsweise um C₄-C₆-Cycloalkenyl oder C₆-C₈-Cycloalkenyl. Beispiele hierfür sind Cyclobutene, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl oder Cyclooctenyl, vorzugsweise Cyclopentenyl und Cyclohex-

nyl und insbesondere Cyclohexenyl.

$C_6\text{-}C_{12}$ -Bicycloalkenyl bezieht sich auf eine bicyclische Alkenylgruppe, die eine oder mehrere Doppelbindungen aufweisen kann, wobei die Doppelbindungen sich entweder im gleichen Ring befinden oder aber in unterschiedlichen Ringen liegen. Wenn mehrere Doppelbindungen im 5 Bicyklus vorhanden sind, sind die Doppelbindungen konjugiert oder unkonjugiert. Vorzugsweise sind die Doppelbindungen konjugiert. Beispiele hierfür sind Bicyclo[4.2.4]dodec-3,7-dien-5-yl, Bicyclo[4.2.4]dodec-3-en-5-yl, Bicyclo[4.2.4]dodec-4-en-6-yl, Bicyclo[4.2.3]non-3-en-5-yl, Bicyclo[4.2.3]non-4-en-6-yl, Bicyclo[4.2.3]non-7-en-8-yl, Bicyclo[4.2.3]non-8-en-7-yl, wobei sich die Beispiele auf die folgende Numerierung beziehen:

10



15

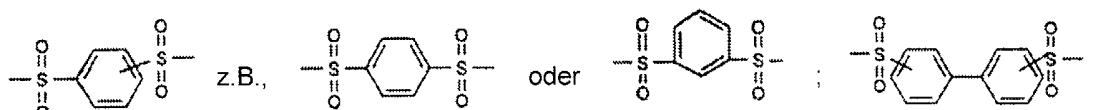
$C_2\text{-}C_{12}$ -Alkylen ist linear oder verzweigt, wie $C_2\text{-}C_8^-$, $C_2\text{-}C_6^-$ oder $C_2\text{-}C_4^-$ -Alkylen. Beispiele hierfür sind Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen und Dodecylen. Bevorzugt wird $C_1\text{-}C_8^-$ -Alkylen, insbesondere $C_1\text{-}C_6^-$ -Alkylen und ganz besonders $C_1\text{-}C_4^-$ -Alkylen, wie Methylen oder Butylen.

20

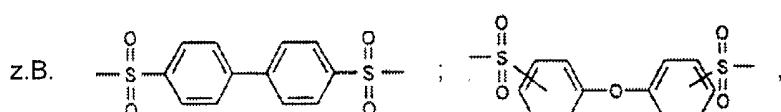
$C_2\text{-}C_{12}$ -Alkylendisulfonyl ist demgemäß ein Alkylenrest gemäß den vorstehenden Angaben, der an beiden "yl"-Resten eine Sulfonylgruppe trägt. Beispiele hierfür sind $-\text{SO}_2\text{-(CH}_2\text{CH}_2)_z\text{-SO}_2^-$, mit $z = 1\text{-}6$, z.B. $-\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_2^-$, oder $-\text{SO}_2\text{-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-SO}_2^-$.

Phenyldisulfonyl, Diphenyldisulfonyl und Oxydiphenyldisulfonyl tragen ebenfalls die Sulfonylgruppen am "yl"-Rest. Bei den sich ergebenden Strukturen handelt es sich demgemäß um

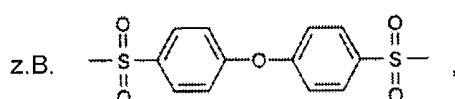
25



30



35



40

Substituiertes Phenyl trägt 1 bis 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 und insbesondere 1 oder 2 Substituenten am Phenylring. Die Substitution liegt vorzugsweise in der 4-, 3,4-, 3,5- oder 3,4,5-Position des Phenylrings vor.

Die Reste $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkyl in der $C_1\text{-}C_{18}$ -Alkylsulfonylgruppe sind linear oder verzweigt und haben die vorstehend beschriebenen Bedeutungen.

45

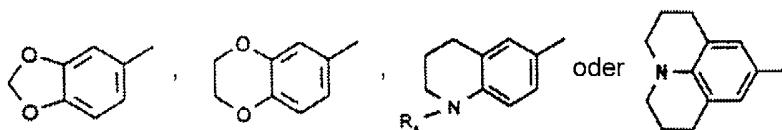
Die Reste $C_3\text{-}C_{30}$ -Cycloalkyl in der $C_3\text{-}C_{30}$ -Cycloalkylsulfonylgruppe haben die vorstehend beschriebenen Bedeutungen.

Wenn die Reste Naphthyl, Phenanthryl, Heteroaryl und Anthracyl durch einen oder mehrere Reste substituiert sind, sind sie beispielsweise mono- bis pentasubstituiert, z.B. mono-, di- oder trisubstituiert und insbesondere mono- oder disubstituiert.

50

Wenn es sich bei R_1 um einen Phenylrest handelt, der durch OR_4 , NR_5R_6 und/oder SR_7 substituiert ist und die Substituenten OR_4 , NR_5R_6 und SR_7 über die Reste R_4 , R_5 , R_6 oder R_7 mit anderen Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, werden beispielsweise die folgenden Struktureinheiten erhalten

55

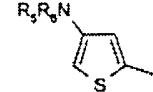
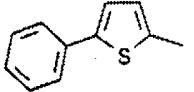


5

Erfindungsgemäß bedeutet der Ausdruck "Heteroaryl" unsubstituierte oder substituierte Reste,

10

z.B. 3-Thienyl, 2-Thienyl,

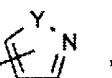


, worin R_5 und R_6

die vorstehend definierten Bedeutungen haben, Thianthrenyl, Isobenzofuranyl, Xanthenyl, Phen-

20

xanthinyl,



worin Y die Bedeutung S, O oder NR_4 hat und R_4 die vorstehend angegebene Bedeutung hat. Beispiele hierfür sind Pyrazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Isothiazolyl oder Isoxazolyl. Darunter fallen beispielsweise auch Furyl, Pyrrolyl, 1,2,4-Triazolyl,

25



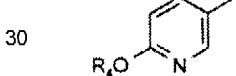
oder 5-gliedrige Heterocyclen mit einem kondensierten aromatischen Rest, z.B. Benz-

30

imidazolyl, Benzothienyl, Benzofuranyl, Benzoxazolyl und Benzothiazolyl.

Weitere Beispiele für "Heteroarylreste" sind Pyridyl, insbesondere 3-Pyridyl,

35

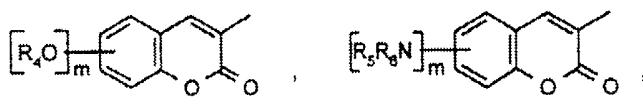


, worin R_4 die vorstehend angegebene Bedeutung hat, Pyrimidinyl,

40

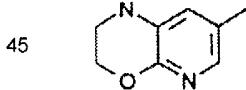
Pyrazinyl, 1,3,5-Triazinyl, 2,4-, 2,2- oder 2,3-Diazinyl, Indolizinyl, Isoindolyl, Indolyl, Indazolyl, Purinyl, Isochinolyl, Chinolyl, Phenoxyazinyl oder Phenazinyl. In der vorliegenden Anmeldung bedeutet der Ausdruck "Heteroaryl" auch die Reste Thioxanthyl, Xanthyl,

45



worin m den Wert 0 oder 1 hat und R_4 , R_5 und R_6 die vorstehend definierten Bedeutungen haben,

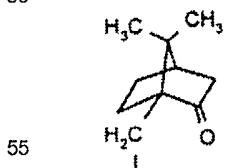
50



oder Anthrachinolyl. Die einzelnen Heteroarylreste können die vorstehend oder

im Anspruch 1 angegebenen Substituenten tragen. Bei Campheryl und 10-Campheryl handelt es sich um Campher-10-yl, nämlich

55



C₂-C₆-Alkanoyl ist beispielsweise Acetyl, Propionyl, Butanoyl oder Hexanoyl und insbesondere Acetyl.

C₁-C₄-Alkoxy ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy und Butoxy, wobei es bei Alkylresten in Alkoxygruppen mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen auch möglich ist, daß sie verzweigt sind.

C₁-C₄-Alkylthio ist beispielsweise Methylthio, Ethylthio, Propylthio und Butylthio, wobei es bei den Alkylresten in den Alkylthioresten mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen auch möglich ist, daß sie verzweigt sind.

C₂-C₆-Alkoxy carbonyl ist (C₁-C₅-Alkyl)-O-C(O)-, worin C₁-C₅-Alkyl die vorstehend definierte Bedeutung bis zur entsprechenden Anzahl von Kohlenstoffatomen hat. Beispiele hierfür sind Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl oder Pentyloxycarbonyl, wobei es bei Alkylresten in den Alkoxyresten mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen auch möglich ist, daß sie verzweigt sind.

C₁-C₁₀-Halogenalkyl und C₁-C₄-Halogenalkyl sind C₁-C₁₀- und C₁-C₄-Alkylreste, die gemäß den vorstehenden Angaben beispielsweise durch Halogen, C₁-C₁₀- und C₁-C₄-Alkyl mono- oder polystituiert sind. Es liegen beispielsweise 1 bis 3 oder 1 oder 2 Halogensubstituenten am Alkylrest vor. Beispiele hierfür sind Chlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl oder 2-Brompropyl, insbesondere Trifluormethyl oder Trichlormethyl. C₁-C₁₀-Fluoralkyl wird bevorzugt.

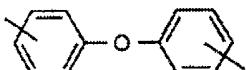
C₂-C₆-Halogenalkanoyl ist (C₁-C₅-Halogenalkyl)-C(O)-, worin C₁-C₅-Halogenalkyl der vorstehenden Definition bis zur entsprechenden Anzahl an Kohlenstoffatomen entspricht. Beispiele hierfür sind Chloracetyl, Trichloracetyl, Trifluoracetyl, Pentafluorpropionyl, Perfluoroctanoyl, oder 2-Brompropionyl und insbesondere Trifluoracetyl oder Trichloracetyl.

Bei Halogenbenzoyl handelt es sich um Benzoyl, das durch Halogen und/oder C₁-C₄-Halogenalkyl mono- oder polystituiert ist, wobei C₁-C₄-Halogenalkyl der vorstehenden Definition entspricht. Beispiele hierfür sind Pentafluorbenzoyl, Trichlorbenzoyl, Trifluormethylbenzoyl und insbesondere Pentafluorbenzoyl.

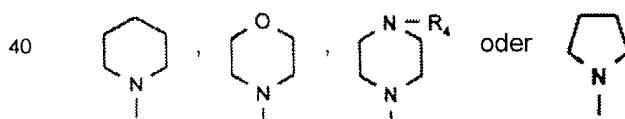
Bei Halogen handelt es sich um Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise um Chlor oder Fluor und insbesondere um Fluor.

Phenyl-C₁-C₃-alkyl ist beispielsweise Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl und insbesondere Benzyl.

Oxydiphenylen ist



Wenn R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, kann der Ring durch -O- oder -NR₄- unterbrochen sein, wobei beispielsweise die folgenden Strukturen erhalten werden:



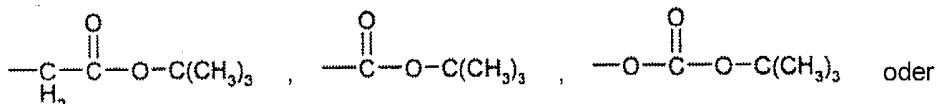
Die Definitionen C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl, Phenyl-C₁₋₃-Alkylsulfonyl, Campherylsulfonyl und C₁-C₁₀-Halogenalkylsulfonyl beziehen sich auf die entsprechenden Reste C₁-C₁₈-Alkyl, Phenyl-C₁₋₃-alkyl, Campheryl und C₁-C₁₀-Halogenalkyl gemäß den vorstehenden ausführlichen Angaben, wobei diese Reste an eine Sulfonylgruppe (-SO₂⁻) gebunden sind. Demgemäß beziehen sich Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl und Phenanthrylsulfonyl auf die entsprechenden Reste, die mit einer Sulfonylgruppe verknüpft sind. R₃ bedeutet beispielsweise C₂-C₁₈⁻, C₄-C₁₂⁻, C₆₋₁₈⁻ oder C₄-C₁₀-Alkylsulfonyl.

Gruppen mit einer -O-C-Bindung oder einer -O-Si-Bindung, die durch Einwirkung einer Säure gespalten werden und bei denen es sich um Substituenten des Restes R₁ handelt, sind durch Säure spaltbare Gruppen, die die Löslichkeit der Verbindungen der Formeln I, II oder III bzw. Ib, IIb oder IIIb (die Formeln Ib, IIb und IIIb sind nachstehend aufgeführt) im alkalischen Entwickler nach Umsetzung mit einer Säure erhöhen. Diese Wirkung ist beispielsweise in US-4 883 740

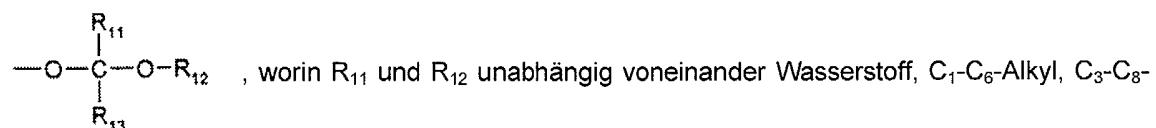
beschrieben.

Beispiele für als Substituenten am Rest R₁ geeignete Gruppen sind bekannte Orthoester-, Trityl- und Benzylgruppen, tert.-Butylester von Carbonsäuren, tert.-Butylcarbonate von Phenolen oder Silylether von Phenolen, wie -OSi(CH₃)₃,

5



10



15

Cycloalkyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl bedeuten oder R₁₁ und R₁₂ zusammen C₂-C₅-Alkylen bedeuten und

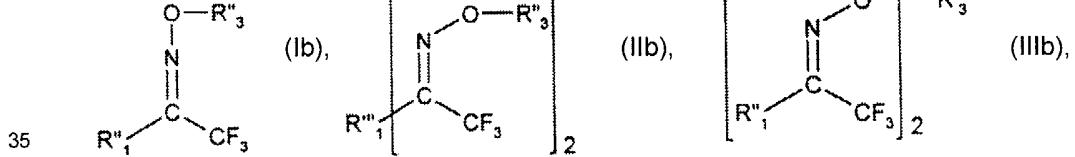
R₁₃ unsubstituiertes oder halogensubstituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, unsubstituiertes oder halogen-substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl-C₁-C₃-alkyl bedeutet oder, wenn R₁₁ und R₁₂ zusammen keinen C₂-C₅-Alkylenrest bedeuten können, R₁₃ und R₁₂ zusammen einen C₂-C₅-Alkylenrest bedeuten können, der durch ein -O-Atom oder ein -S-Atom unterbrochen sein kann.

Die Ausdrücke "und/oder" oder "oder/und" in den Ansprüchen drücken aus, daß nicht nur eine der definierten Alternativen (Substituenten) vorliegen kann, sondern daß auch mehrere der definierten Alternativen (Substituenten) zusammen vorliegen können, d.h. Gemische von verschiedenen Alternativen (Substituenten).

Der Ausdruck "mindestens" bedeutet einen Wert von 1 oder mehr als 1, z.B. 1 oder 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2.

Die Erfindung betrifft auch neuartige Verbindungen der Formeln Ib, IIb oder IIIb

30



35

worin

R''₁ Phenyl bedeutet, das unsubstituiert oder einfach oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Phenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ und/oder SO₂R₇ substituiert ist, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR₄, SR₇ und NR₅R₆ über die Reste R₄, R₅, R₆ und/oder R₇ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden; oder

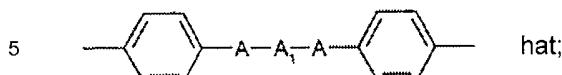
R''₁ Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl bedeutet, die jeweils unsubstituiert oder durch C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ und/oder SO₂R₇ substituiert sind, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR₄, SR₇ und NR₅R₆ über die Reste R₄, R₅, R₆ und/oder R₇ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Naphthyl-, Anthracyl- oder Phenanthrylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden;

oder R''₁ einen Heteroarylrest bedeutet, der unsubstituiert oder durch C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ und/oder SO₂R₇ substituiert ist, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR₄, SR₇ und NR₅R₆ über die Reste R₄, R₅, R₆ und/oder R₇ mit weiteren Substituenten des Heteroaryl-rings oder mit einem der Kohlenstoffatome des Heteroaryl-rings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden;

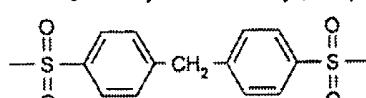
55

R'''₁ Phenyl, Naphthylen,

bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiert sind;
oder R''₁ die Bedeutung



A die Bedeutung -O-, -S-, -NR₄⁻, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₄(CO)-, -SO-, -SO₂- oder -OSO₂- hat;
A₁ C₁-C₁₂-Alkylen oder C₂-C₁₂-Alkylen, das durch einen oder mehrere -O-Reste unterbrochen
10 ist, bedeutet;
R''₃ C₁-C₁₆-Alkylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-alkylsulfonyl, Campherylsulfonyl, Naphthylsulfonyl,
Trimethylphenylsulfonyl oder Phenylsulfonyl, das ein- oder mehrfach durch C₂-C₁₆-Alkyl, C₁-C₄-
Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl und/oder Halogen substituiert ist, bedeutet; und
R''₃ Phenylendisulfonyl, Naphthylendisulfonyl,



, Diphenylendisulfonyl oder Oxydiphenylendisulfonyl bedeutet,
wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiert sind; oder R''₃ C₂-C₁₂-
20 Alkylendisulfonyl bedeutet;

R₄ Wasserstoff, Phenyl,

C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy-
carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl,
Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

25 oder R₄ C₂-C₁₂-Alkyl bedeutet, das ein- oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist und
unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy-
carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methyl-
phenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₄ C₂-C₁₂-Alkanoyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy,

30 C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-
C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₄ C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-
Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl,
NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl
35 substituiert ist;

oder R₄ Phenylsulfonyl oder (4-Methylphenyl)-sulfonyl bedeutet;

R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder

C₁-C₁₂-Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch OH, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl,
Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl,
40 C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₁-C₆-Alkanoyl substituiert
ist;

oder R₅ und R₆ C₂-C₁₂-Alkyl bedeuten, das ein- oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist und
das unsubstituiert oder durch OH, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl,
Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl,
45 Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₁-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₅ und R₆ C₂-C₁₂-Alkanoyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-
Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl,
Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl
50 und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₅ und R₆ C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-
C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl,
Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl
55 und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₅ und R₆ Phenylsulfonyl oder (4-Methylphenyl)-sulfonyl bedeuten;

oder R₅ und R₆ Phenyl, Benzoyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl

bedeuten;

oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch -O- oder -NR₄- unterbrochen ist;

R₇ Wasserstoff, Phenyl oder

5 C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

10 oder R₇ C₂-C₁₂-Alkyl bedeutet, das ein- oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist und das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

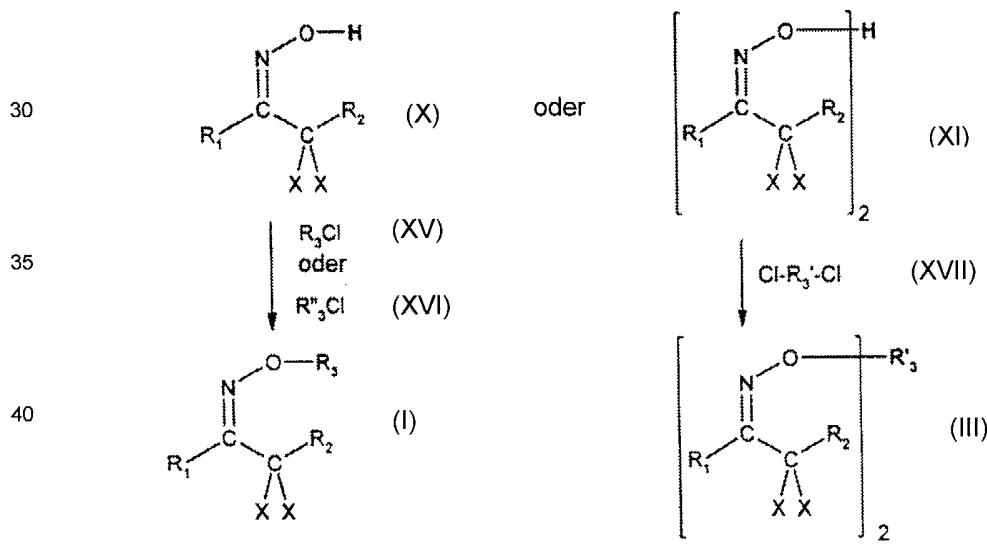
oder R₇ C₂-C₁₂-Alkanoyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

15 oder R₇ C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₇ Phenylsulfonyl oder (4-Methylphenyl)-sulfonyl bedeutet;

20 mit der Maßgabe, daß, wenn R"₁ die Bedeutung 4-Methylphenyl oder 4-Octylphenyl hat, R"₃ nicht Methansulfonyl bedeutet.

Oximderivate (der Formeln I, Ib, II, IIb, III und IIIb) lassen sich allgemein gemäß den in der Literatur beschriebenen Verfahren herstellen, indem man beispielsweise geeignete freie Oxime (R₃ und R'₃ = H) der Formeln X oder XI mit den gewünschten Säurehalogeniden (z.B. Sulfon-säurehalogeniden) der Formeln XV, XVI oder XVII (beispielsweise R₃Cl oder Cl-R'₃-Cl) umsetzt.



45 worin R₁, R₂, R₃, R'₃ und X die vorstehend definierten Bedeutungen haben.

Diese Umsetzungen werden üblicherweise in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol, Tetrahydrofuran (THF) oder Dimethylformamid (DMF), in Gegenwart einer Base, z.B. eines tertiären Amins, wie Triethylamin, oder durch Umsetzung des Salzes eines Oxims mit dem gewünschten Säurechlorid durchgeführt. Diese Verfahren sind beispielsweise in EP-48615 beschrieben. Die Natriumsalze von Oximen lassen sich beispielsweise durch Umsetzen des in Frage stehenden Oxims mit einem Natriumalkoholat in Dimethylformamid erhalten. Derartige Umsetzungen sind dem Fachmann geläufig. Sie werden im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von -15 bis +50°C und vorzugsweise von 0 bis 20°C durchgeführt.

55 Die als Ausgangsmaterialien erforderlichen Oxime lassen sich durch verschiedene Verfahren

erhalten, die in standardmäßigen chemischen Handbüchern (z.B. in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflg., Wiley Interscience, 1992) oder in speziellen Monographien, z.B. S. R. Sandler und W. Karo, Organic functional group preparations, Bd. 3, Academic Press, beschrieben sind.

Eines der zweckmäßigsten Verfahren besteht beispielsweise in der Umsetzung von Ketonen mit Hydroxylamin oder einem Salz davon in polaren Lösungsmitteln, wie Ethanol oder wäßrigem Ethanol. In diesem Fall wird eine Base, wie Natriumacetat, zugesetzt, um den pH-Wert des Reaktionsgemisches zu steuern. Es ist bekannt, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit pH-abhängig ist. Die Base kann zu Beginn der Reaktion oder kontinuierlich während der Reaktion zugesetzt werden. Basische Lösungsmittel, wie Pyridin, können als Base und/oder als Lösungsmittel oder Kolösungsmittel verwendet werden. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen bei der Rückflußtemperatur des Gemisches, üblicherweise bei etwa 60-120°C.

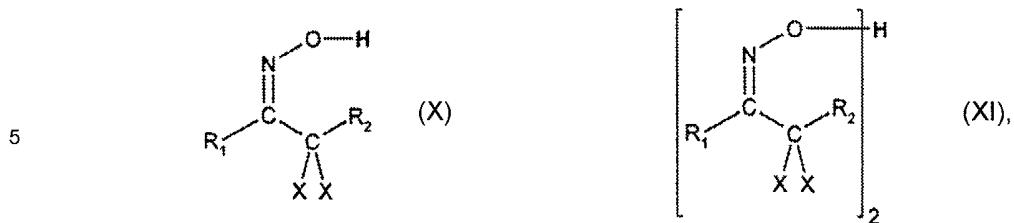
Ein weiteres zweckmäßiges Syntheseverfahren für Oxime besteht in der Nitrosierung von "aktiven" Methylengruppen mit salpetriger Säure oder einem Alkylnitrit. Sowohl alkalische Bedingungen, wie sie beispielsweise in Organic Synthesis coll., Bd. VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), S. 199 und 840, beschrieben sind, als auch saure Bedingungen, wie sie beispielsweise in Organic Synthesis coll., Bd. V, S. 32 und 373, coll. Bd. III, S. 191 und 513, coll. Bd. II, S. 202, 204 und 363 beschrieben sind, eignen sich zur Herstellung der als Ausgangsmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbindungen verwendeten Oxime. Salpetrige Säure wird im allgemeinen aus Natriumnitrit erzeugt. Beim Alkylnitrit kann es sich beispielsweise um Methylnitrit, Ethylnitrit, Isopropanilnitrit, Butylnitrit oder Isoamylnitrit handeln.

Die beschriebenen Synthesen können zur Bildung von isomeren Formen der Verbindungen der Formeln I, II und III sowie der Formeln Ib, IIb und IIIb führen. Die Doppelbindung der Oximinogruppe kann sowohl in der syn-Form (cis, Z) als auch in der anti-Form (trans, E) oder in Form von Gemischen der beiden geometrischen Isomeren vorliegen. Erfindungsgemäß können sowohl die einzelnen geometrischen Isomeren als auch beliebige Gemische von zwei geometrischen Isomeren verwendet werden. Demgemäß betrifft die Erfindung auch Gemische von isomeren Formen der Verbindungen der Formeln I, II und III sowie von Verbindungen der Formeln Ib, IIb und IIIb.

Die Verbindungen der Formeln I, II und III bzw. der Formeln Ib, IIb, und IIIb können in Form der einzelnen geometrischen Isomeren (Z- und E-Formen) und in Form von beliebigen Gemischen von zwei geometrischen Isomeren verwendet werden. Es wurde jedoch festgestellt, daß die Verbindungen der Formeln I, II und III bzw. der Formeln Ib, IIb, und IIIb mit einer speziellen Konformation (provisorisch als Z-Form bezeichnet) eine höhere thermische Stabilität als die Verbindungen der anderen Konformation (provisorisch als E-Form bezeichnet) aufweisen. Daher ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln I, II und III bzw. der Formeln Ib, IIb, und IIIb in Form des einzelnen, thermisch stabileren Isomeren (provisorisch als Z-Form bezeichnet) bevorzugt.

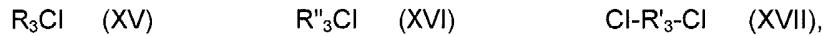
Die Synthesen der als Ausgangsmaterialien erforderlichen Oxime können zur Bildung eines Gemisches von isomeren Formen führen. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß das Gemisch von isomeren Formen der als Ausgangsmaterialien erforderlichen Oxime durch Behandlung mit einer Säure in eine einzelne isomere Form (provisorisch als Z-Form bezeichnet) umgewandelt werden kann. Unter Verwendung dieser Oxime in Form eines einzelnen Isomeren (Z-Form) als Ausgangsmaterialien werden die Verbindungen der Formeln I, II und III bzw. der Formeln Ib, IIb, und IIIb in Form des thermisch stabileren, einzelnen Isomeren erhalten. Demgemäß betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung des thermisch stabileren Isomeren der Verbindungen der Formeln I, II und III bzw. der Formeln Ib, IIb, und IIIb, indem man 1) das entsprechende isomere Gemisch von Oximen in die Oxime einer einzelnen isomeren Form durch Behandlung mit einer Säure überführt und 2) die Oxime der einzelnen isomeren Form mit den gewünschten Säurehalogeniden umsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren für die spezifische Herstellung des thermisch stabilen Isomeren der Oximesterverbindungen der Formeln I, II oder III nach Anspruch 1 oder der Oximesterverbindungen der Formeln Ib, IIb oder IIIb nach Anspruch 10, indem man (1) das isomere Gemisch der entsprechenden freien Oximverbindungen der Formeln X oder XI, die nach herkömmlichen Verfahren erhalten worden sind,



10 worin R_1 , R_2 und X die vorstehend definierten Bedeutungen haben, mit einer Säure behandelt;
und

(2) die auf diese Weise hergestellte freie Oximverbindung in einer einzelnen isomeren Form mit den entsprechenden Säurehalogeniden der Formeln XV, XVI oder XVII



15 worin R_3 und R'_3 die vorstehend definierten Bedeutungen haben und R''_3 die nachstehend angegebene Bedeutung hat, umsetzt.

Die Umwandlungsreaktionen des isomeren Gemisches von Oximen zum gewünschten einzelnen Isomeren wird üblicherweise in einem inerten Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, Essigsäureethylester, Toluol, Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid, in Gegenwart einer Säure, wie Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure oder Trifluormethansulfinsäure, durchgeführt. Derartige Reaktionen werden üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich von -15°C bis +120°C, vorzugsweise von 0°C bis 80°C und insbesondere von 5°C bis 40°C durchgeführt. Die Verbindungen werden durch dem Fachmann geläufige Verfahren, wie Destillation, Kristallisation und chromatographische Verfahren, isoliert.

Beispiele für herkömmliche Verfahren zur Herstellung der Oximverbindungen der Formeln X oder XI, die als Ausgangsmaterialien verwendet werden, sind vorstehend aufgeführt.

Von Interesse sind Verbindungen der Formeln I^b, II^b und III^b, in denen

R₁ Wasserstoff, unsubstituiertes C₂-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkyl, das durch C₃-C₃₀-Cycloalkyl substituiert ist, bedeutet:

oder R₁-C₂-C₁₂-Alkenyl, C₄-C₈-Cycloalkenyl, C₆-C₁₂-Bicycloalkenyl oder Campheryl bedeutet:

oder R_1 - C_2-C_{12} -Alkonyl-, C_4-C_8 -Cycloalkonyl-, C_6-C_{12} -Dicycloalkonyl- oder Camphoryl bedeutet, oder R_1 Phenyl bedeutet, das durch einen oder mehrere der Reste $C_{10}-C_{12}$ -Alkyl-, C_1-C_4 -Halogenalkyl-, Chlor-, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 und/oder -S-Phenyl substituiert ist, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR_4 , SR_7 und NR_5R_6 über die Reste R_4 , R_5 , R_6 und/oder R_7 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden:

oder R₁ 2-Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl bedeutet, wobei die Reste 2-Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl unsubstituiert oder durch C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇ und/-S-Phenyl substituiert sind, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR₄, SR₇ und NR₅R₆ über die Reste R₄, R₅, R₆ und/oder R₇ mit weiteren Substituenten am Naphthyl-, Anthracyl- oder Phenanthrylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Naphthyl-, Anthracyl- oder Phenanthrylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden:

oder R₁ einen Heteroarylrest bedeutet, der unsubstituiert oder durch C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇ und/oder -S-Phenyl substituiert ist, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR₄, SR₇ und NR₅R₆ über die Reste R₄, R₅, R₆ und/oder R₇ mit weiteren Substituenten des Heteroarylringes oder mit einem der Kohlenstoffatome des Heteroarylringes 5-oder 6-gliedrige Ringe bilden;

wobei sämtliche Reste R_1 mit Ausnahme von Wasserstoff zusätzlich durch eine Gruppe mit einer -O-C-Bindung oder einer -O-Si-Bindung substituiert sein können, die durch Einwirkung einer Säure gespalten wird;

50 R₄ Phenyl oder C₂-C₁₂-Alkyl, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist, bedeutet:

oder R₄ C₂-C₁₂-Alkyl bedeutet, das ein- oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist und das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

R₇ C₂-C₁₂-Alkyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch OH und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist;

oder R₇ C₂-C₁₂-Alkyl bedeutet, das ein- oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist und das unsubstituiert oder durch OH und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist;

5 und sämtliche übrige Reste gemäß den vorstehenden Ausführungen.

Von Interesse sind ferner Verbindungen der Formeln Ib, IIb und IIIb, worin

R₃ C₂-C₁₈-Alkylsulfonyl, C₁-C₁₀-Halogenalkylsulfonyl, Campherylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl-

sulfonyl, C₃-C₁₂-Cycloalkylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl bedeutet, wobei die Gruppen Cycloalkyl, Naphthyl, Anthracyl und Phenanthryl der Reste C₃-C₁₂-

10 Cycloalkylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl und Phenanthrylsulfonyl unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen, C₁-C₄-Halogen-

alkyl, CN, NO₂, C₁-C₁₆-Alkyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkylthio, OR₄, COOR₇, C₁-C₄-Alkyl-(OC)O-, R₇OSO₂-

und/oder -NR₅R₆ substituiert sind;

oder R₃ Phenyl bedeutet, das ein- oder mehrfach durch Halogen, C₁-C₄ Halogenalkyl, CN, NO₂,

15 C₂-C₁₆-Alkyl, Phenyl, C₁-Alkylthio, OR₄, COOR₇, R₇OSO₂- und/oder -NR₅R₆ substituiert ist;

oder R₃ C₂-C₆-Halogenalkanoyl, oder Halogenbenzoyl bedeutet;

R₄ Phenyl oder C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-

Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl

substituiert ist;

20 oder R₄ C₂-C₁₂-Alkyl bedeutet, das ein- oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist und das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-

Methylphenyl)-sulfonyl und/oder durch C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

und sämtliche übrigen Reste gemäß den vorstehenden Definitionen.

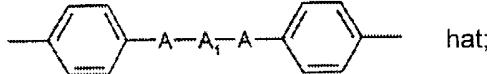
Von speziellem Interesse sind Verbindungen der Formeln I, Ib, II, IIb, III oder IIIb, worin

25 R₁ Phenyl bedeutet, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch die Reste C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ und/oder SO₂R₇ substituiert ist, wobei die Substituenten OR₄ über die Reste R₄ gegebenenfalls einen 6-gliedrigen Ring bilden;

oder R₁ Naphthyl oder Thienyl bedeutet;

R'₁ die Bedeutung

30



hat;

35

A die Bedeutung -O- oder -S- hat;

A₁ C₁-C₁₂-Alkylen bedeutet;

R₂ Halogen oder C₁-C₁₀-Halogenalkyl bedeutet;

R₃ C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl, Campherylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder Naphthylsulfonyl bedeutet, wobei die Phenylgruppe des Phenylsulfonylrestes unsubstituiert oder durch C₁-C₁₆-Alkyl oder OR₄ substituiert ist;

R'₃ Phenylendisulfonyl bedeutet;

X Fluor bedeutet;

R₄ Phenyl oder C₁-C₁₈ Alkyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl substituiert ist; oder

45

R₄ C₂-C₁₈-Alkyl bedeutet, das ein- oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist und das durch Phenyl substituiert ist;

R₅ und R₆ C₁-C₁₈-Alkyl bedeuten; und

R₇ Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkyl bedeutet.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formeln I, Ib, II, IIb, III oder IIIb, worin

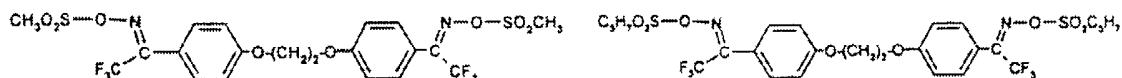
50

R₁ Phenyl bedeutet, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch die Reste C₁-C₁₂-Alkyl, Halogen, OR₄ oder SR₇ substituiert ist;

R₂ Fluor oder C₁-C₆-Fluoralkyl bedeutet;

R₃ C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Campher-10-ylsulfonyl, Naphthylsulfonyl oder Phenylsulfonyl bedeutet, wobei die Phenylgruppe dieses Restes unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₆-Alkyl oder OR₄ substituiert ist;

- X Fluor bedeutet;
 R_4 C₁-C₄-Alkyl bedeutet;
 R_7 C₁-C₄-Alkyl bedeutet;
- 5 i) wenn R_1 Phenyl, 4-Methylphenyl und (Methylthio)-phenyl bedeutet und R_2 und X beide Fluor bedeuten, dann bedeutet R_3 nicht 4-Methylphenylsulfonyl;
- ii) wenn R_1 4-Methylphenyl oder 4-Octylphenyl bedeutet und R_2 und X beide Fluor bedeuten, dann bedeutet R_3 nicht 4-Methylsulfonyl;
- iii) wenn R_1 Phenyl, 4-Methylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Chlorphenyl, Trifluormethyl oder Cyclohexyl bedeutet und R_2 und X beide Fluor bedeuten, dann bedeutet R_3 nicht Phenylsulfonyl;
- 10 iv) wenn R_1 Phenyl bedeutet, R_2 Pentafluorethyl bedeutet und X Fluor bedeutet, dann bedeutet R_3 nicht Phenylsulfonyl.
- Besonders bevorzugt sind folgende Verbindungen: 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanoxim-O-methylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanoxim-O-(10-campherylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanoxim-O-(4-methoxyphenylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanoxim-O-(1-naphthylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanoxim-O-(2-naphthylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanoxim-O-(2,4,6-trimethylphenylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campherylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-(2-methylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campherylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campherylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanoxim-O-(1-naphthylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanoxim-O-(2-naphthylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campherylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanoxim-O-(1-naphthylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanoxim-O-(2-naphthylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanoxim-O-methylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethanoxim-O-methylsulfonat; 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-phenylbutanoxim-O-(10-campherylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-(phenyl)-ethanoxim-O-methylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(phenyl)-ethanoxim-O-(10-campherylsulfonat); 2,2,2-Trifluor-1-(phenyl)-ethanoxim-O-(4-methoxyphenyl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(phenyl)-ethanoxim-ethanoxim-O-(2-naphthyl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(phenyl)-ethanoxim-O-(2,4,6-trimethylphenyl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campheryl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(2-methylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campheryl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanoxim-O-(1-naphthyl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campheryl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanoxim-O-(1-naphthyl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanoxim-O-(2-naphthyl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanoxim-O-(4-methoxyphenyl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanoxim-O-(4-dodecylphenyl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanoxim-O-octylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(4-thiomethylphenyl)-ethanoxim-O-(4-methoxyphenyl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(4-thiomethylphenyl)-ethanoxim-O-(4-dodecylphenyl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(4-thiomethylphenyl)-ethanoxim-O-octylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(4-thiomethylphenyl)-ethanoxim-O-(2-naphthyl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(2-methylphenyl)-ethanoxim-O-methylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-(4-chlorphenyl)-ethanoxim-O-phenylsulfonat; 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-(phenyl)-butanoxime-O-(10-campheryl)-sulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-naphthylethanoxim-O-methylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-2-naphthylethanoxim-O-propylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-2-naphthylethanoxim-O-propylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-[4-methylsulfonylphenyl]-ethanoxim-O-propylsulfonat; 1,3-Bis-[1-(4-phenoxyphenyl)-2,2,2-trifluorethanoxim-O-sulfonyl]-phenyl;



- 5 2,2,2-Trifluor-1-[4-methylsulfonyloxyphenyl]-ethanonoxim-O-propylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-[4-methylcarbonyloxyphenyl]-ethanonoxim-O-propylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-[6H,7H-5,8-dioxonaphth-2-yl]-ethanonoxim-O-propylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-[4-methoxycarbonylmethoxyphenyl]-ethanonoxim-O-propylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-[4-(methoxycarbonyl)-(4-amino-1-oxapent-1-yl)-phenyl]-ethanonoxim-O-propylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-[3,5-dimethyl-4-ethoxyphenyl]-ethanonoxim-O-propylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-[4-benzyloxyphenyl]-ethanonoxim-O-propylsulfonat; 2,2,2-Trifluor-1-[2-thiophenyl]-ethanonoxim-O-propylsulfonat; und 2,2,2-Trifluor-1-[1-dioxa-thiophen-2-yl])-ethanonoxim-O-propylsulfonat.
- 10 Offensichtlich können Methylsulfonyl-, Methoxy-, Ethoxy- oder Methylcarbonylgruppen auch durch andere längerkettige Alkylsulfonyl-, Alkoxy- oder Alkylcarbonylgruppen ersetzt werden.
- 15 Ferner können die Methyl- oder Propylgruppen der Oxim-O-alkylsulfonatgruppen leicht durch andere Alkylgruppen ersetzt werden.

20 Die Verbindungen der Formeln I, II oder III lassen sich als lichtempfindliche Säuredonatoren in einem Photoresist verwenden. Resistsysteme lassen sich durch bildmäßige Bestrahlung von Systemen mit einem Gehalt an den Verbindungen der Formeln I, II oder III und durch eine anschließende Entwicklungsstufe herstellen.

25 Unter einem "chemisch verstärkten Photoresist" ist eine Resistzusammensetzung zu verstehen, bei der die strahlungsempfindliche Komponente eine katalytische Menge einer Säure liefert, die anschließend eine chemische Reaktion von mindestens einer säureempfindlichen Komponente des Resists katalysiert. Als Ergebnis kommt es zur Herbeiführung einer Löslichkeitsdifferenz zwischen den bestrahlten und unbestrahlten Bereichen des Resists. Aufgrund der katalytischen Natur dieses Vorgangs kann ein Säuremolekül Reaktionen an zahlreichen Stellen auslösen, während es durch die reaktive Polymermatrix von einer Stelle zur nächsten diffundiert, so lange es nicht eingefangen oder durch eine beliebige Sekundärreaktion zerstört wird. Daher reicht eine geringe Säurekonzentration aus, eine hohe Löslichkeitsdifferenz zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen im Resist herbeizuführen. Somit ist nur eine geringe Konzentration der latenten Säureverbindung notwendig. Im Ergebnis lassen sich Resists mit hohem Kontrast und hoher Durchsichtigkeit bei der Belichtungswellenlänge bei optischer Abbildung zubereiten, die wiederum steile, vertikale Bildprofile mit hoher Lichtempfindlichkeit ergeben. Jedoch ist es als Folge dieses katalytischen Vorgangs erforderlich, daß die latenten Säurekatalysatoren chemisch und thermisch sehr stabil sind (so lange sie nicht bestrahlt werden), um keine Säure während der Resistlagerung oder während der Verarbeitung zu erzeugen, wo (in den meisten Fällen) eine Brennstufe nach der Belichtung erforderlich ist, um die katalytische Reaktion, die zu der Löslichkeitsdifferenz führt, einzuleiten oder zu beenden. Ferner ist es erforderlich, daß die latenten Katalysatoren in der flüssigen Resistzubereitung eine gute Löslichkeit aufweisen und der feste Resistfilm jegliche Teilchenbildung, die die Anwendung dieser Resists bei mikroelektronischen Fertigungsverfahren stören würde, vermeidet.

30 Im Gegensatz dazu müssen positive Resistmaterialien, die nicht auf einem chemischen Verstärkungsmechanismus beruhen, eine hohe Konzentration der latenten Säure enthalten, da nur die Säurekonzentration, die bei Belichtung aus der latenten Säure erzeugt wird, zu der erhöhten Löslichkeit der belichteten Bereiche im alkalischen Entwickler beiträgt. Da eine geringe Säurekonzentration nur einen geringen Einfluß auf die Veränderung der Auflösungsgeschwindigkeit eines derartigen Resists besitzt und die Reaktion typischerweise hier ohne eine Brennstufe nach der Belichtung abläuft, sind die Anforderungen bezüglich der chemischen und thermischen Stabilität der latenten Säure weniger groß als bei chemisch verstärkten positiven Resists. Diese Resists benötigen auch eine wesentlich höhere Belichtungsdosis, um eine ausreichende Säuremenge zu erzeugen, mit dem Ziel, eine ausreichende Löslichkeit der belichteten Bereiche im alkalischen Entwickler zu erhalten. Außerdem leiden sie an einer relativ niedrigen optischen Durchsichtigkeit (aufgrund der hohen erforderlichen Konzentration der latenten Säure) und somit auch an einer geringeren Auflösung und schrägen Bildprofilen. Resistzusammensetzungen auf der Basis der nicht-chemisch verstärkten Technologie sind somit in bezug auf Lichtempfindlichkeit, Auflösung

und Bildqualität im Vergleich zu chemisch verstärkten Resisten unterlegen.

Aus den vorstehenden Ausführungen wird klar, daß eine chemische und thermische Stabilität eines latenten Katalysators für einen chemisch verstärkten Resist von entscheidender Bedeutung ist und daß latente Säuren, die in nicht-chemisch verstärkten Resisten funktionsfähig sind, nicht notwendigerweise auf chemisch verstärkte Resisten anwendbar sind, was auf die unterschiedlichen Erfordernisse in bezug auf Säurediffusion, Säurestärke und thermische und chemische Stabilität zurückzuführen ist.

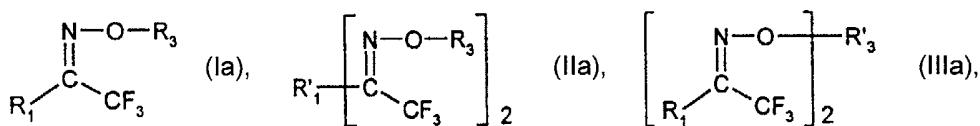
Bevorzugt werden Photoresistzusammensetzungen, bei denen in den Verbindungen der Formeln I, II und III

R_1 Phenyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch C_1-C_6 -Alkyl, Phenyl, OR_4 , SR_7 , -S-Phenyl, Halogen und/oder NR_5R_6 substituiert ist, wobei die Substituenten OR_4 und NR_5R_6 über die Reste R_4 , R_5 und/oder R_6 mit weiteren Substituenten des Phenylrings oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden.

Weitere Photoresistzusammensetzungen von Interesse sind solche, bei denen in den Verbindungen der Formeln I, II, und III

R_3 C_1-C_8 -Alkylsulfonyl, Phenyl- C_1-C_3 -alkylsulfonyl, Campherylsulfonyl, C_1-C_{10} -Halogenalkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl bedeutet, wobei die Phenyl-, Naphthyl-, Anthracyl- und Phenanthrylgruppen der Reste Phenyl- C_1-C_3 -alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl und Phenanthrylsulfonyl unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen, C_1-C_4 -Halogenalkyl, CN, NO_2 , C_1-C_{16} -Alkyl, Phenyl, C_1-C_4 -Alkylthio, OR_4 , $COOR_7$, C_1-C_4 -Alkyl-OCO-, R_7OSO_2 - und/oder $-NR_5R_6$ substituiert sind.

Bei bevorzugten chemisch verstärkten Photoresistzusammensetzungen der Erfindung handelt es sich um solche, die Verbindungen der Formeln I, II und III enthalten, worin X und R_2 beide Fluor bedeuten. Diese Verbindungen werden als Verbindungen der Formeln Ia, IIa und IIIa bezeichnet



worin R_1 , R_1' , R_3 und R_3' die vorstehend definierten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind chemisch verstärkte Photoresistzusammensetzungen, die mindestens eine Verbindung der Formel Ia enthalten, worin

R_1 unsubstituiertes Phenyl oder Phenyl, das ein- oder mehrfach durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio oder Halogen substituiert ist, bedeutet und

R_3 C_1-C_{16} -Alkylsulfonyl, C_3-C_{30} -Cycloalkylsulfonyl, Phenyl- C_1-C_3 -alkylsulfonyl, Campherylsulfonyl, Naphthylsulfonyl oder Phenylsulfonyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkylthio, NO_2 oder Halogen substituiert sind.

In weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind die Reste R_1 mit Ausnahme von Wasserstoff durch eine Gruppe mit einer -O-C-Bindung oder einer -O-Si-Bindung, die bei Einwirkung einer Säure gespalten wird, substituiert.

Die Differenz der Resistlöslichkeit zwischen bestrahlten und unbestrahlten Bereichen, die sich als Ergebnis der säurekatalysierten Reaktion des Resistmaterials während oder nach der Bestrahlung des Resisten ergibt, kann zwei Typen angehören, je nachdem welche weiteren Bestandteile im Resist vorhanden sind. Wenn die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Komponenten enthalten, die die Löslichkeit der Zusammensetzung im Entwickler nach der Bestrahlung steigern, ist der Resist positiv.

Demgemäß betrifft die Erfindung einen chemisch verstärkten positiven Photoresist.

Wenn andererseits die Komponenten der Zubereitung die Löslichkeit der Zusammensetzung nach der Bestrahlung verringern, ist der Resist negativ.

Die Erfindung betrifft demgemäß auch einen chemisch verstärkten negativen Photoresist.

Eine monomere oder polymere Verbindung, die in den unbelichteten Bereichen die Auflösungsgeschwindigkeit eines zusätzlich vorhandenen, alkalilöslichen Bindemittelharzes in der Resistzubereitung verringert und die in den unbelichteten Bereichen im wesentlichen alkaliunlöslich ist, so daß

der Resistfilm im unbelichteten Bereich nach Entwicklung in alkalischer Lösung verbleibt, die aber in Gegenwart einer Säure gespalten wird oder in der Weise umgelagert werden kann, daß ihr Reaktionsprodukt im alkalischen Entwickler löslich wird, wird nachstehend als Auflösungsinhibitor bezeichnet.

5 Die Erfindung umfaßt als spezielle Ausführungsform eine chemisch verstärkte, positive, alkali-entwickelbare Photoresistzusammensetzung, die folgendes umfasst:

(a1) mindestens ein Polymeres mit säurelabilen Gruppen, die sich in Gegenwart einer Säure zersetzen und die Löslichkeit des Resistfilms in einer wäßrigen, alkalischen Entwicklerlösung im belichteten Bereich erhöhen, und

10 (b) mindestens eine Verbindung der Formeln I, II oder III.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung besteht in einer chemisch verstärkten, positiven, alkali-entwickelbaren Photoresistzusammensetzung, die folgendes enthält:

(a2) mindestens einen monomeren oder oligomeren Auflösungsinhibitor mit mindestens einer säurelabilen Gruppe, die sich in Gegenwart einer Säure zersetzt und die Löslichkeit in einer wäßri-15 gen, alkalischen Entwicklerlösung erhöht, und mindestens ein alkalilösliches Polymeres und

(b) mindestens eine Verbindung der Formeln I, II, oder III.

Eine weitere spezielle Ausführungsform der Erfindung besteht in einer chemisch verstärkten, positiven, alkali-entwickelbaren Photoresistzusammensetzung, die folgendes umfaßt:

(a1) mindestens ein Polymeres mit säurelabilen Gruppen, die sich in Gegenwart einer Säure 20 zersetzen und die Löslichkeit in einer alkalischen Entwicklerlösung im belichteten Bereich erhöhen;

(a2) mindestens einen monomeren oder oligomeren Auflösungsinhibitor mit mindestens einer säurelabilen Gruppe, die sich in Gegenwart einer Säure zersetzt und die Alkalilöslichkeit im belichteten Bereich erhöht,

(a3) eine alkalilösliche, monomere, oligomere oder polymere Verbindung in einer Konzentration, die den Resistfilm im unbelichteten Bereich im wesentlichen in einem im alkalischen Entwick-25 ler unlöslichen Zustand hält, und

(b) mindestens eine Verbindung der Formeln I, II oder III.

Somit betrifft die Erfindung eine chemisch verstärkte Photoresistzusammensetzung, die folgen-30 des umfaßt:

(a1) mindestens ein Polymeres mit säurelabilen Gruppen, die sich in Gegenwart einer Säure zersetzen und die Löslichkeit in einer wäßrigen, alkalischen Entwicklerlösung erhöhen, und/oder

(a2) mindestens einen monomeren oder oligomeren Auflösungsinhibitor mit mindestens einer säurelabilen Gruppe, die sich in Gegenwart einer Säure zersetzt und die Löslichkeit in einer wäßri-35 gen, alkalischen Entwicklerlösung erhöht, und/oder

(a3) mindestens eine alkalilösliche, monomere, oligomere oder polymere Verbindung; und

(b) als lichtempfindlichen Säuredonator mindestens eine Verbindung der Formeln I, II oder III.

Die Zusammensetzungen können zusätzlich zur Komponente (b) andere lichtempfindliche Säuredonatoren und/oder (c) weitere Additive enthalten.

Derartige chemisch verstärkte, positive Resistsysteme werden beispielsweise von E. Reichmann, F. M. Houlahan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, Chem. Mater., Bd. 3 (1991), S. 394; oder in C. G. Willson, "Introduction to Microlithography, 2. Auflg., L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Hrsg., Amer. Chem. Soc., Washington DC, (1994), S. 139, beschrieben.

Geeignete Beispiele für säurelabile Gruppen, die sich in Gegenwart einer Säure unter Bildung von aromatischen Hydroxygruppen, Carboxylgruppen, Ketogruppen und Aldehydgruppen zersetzen und die Löslichkeit in einer wäßrigen, alkalischen Entwicklerlösung erhöhen, sind Alkoxyalkyl-45 ethergruppen, Tetrahydrofuranylethergruppen, Tetrahydropyranylethergruppen, tert.-Alkylestergruppen, Tritylethergruppen, Silylethergruppen, Alkylcarbonatgruppen, z.B. tert.-Butyloxycarbonyl-oxy, Tritylestergruppen, Silylestergruppen, Alkoxymethylestergruppen, Cumylestergruppen, Acetalgruppen, Ketalgruppen, Tetrahydropyranylestergruppen, Tetrahydrofuranylestergruppen, tert.-50 Alkylethergruppen, tert.-Alkylestergruppen und dergl.

Das Polymere mit funktionellen Gruppen, die durch Einwirkung einer Säure zur Zersetzung befähigt sind, wodurch die Löslichkeit des Resistfilms, der dieses Polymere enthält, in einer alkalischen Entwicklerlösung erhöht wird, und dem erfindungsgemäßen positiven Resist einverlebt werden kann, kann die säurelabilen Gruppen im Gerüst und/oder in seinen Seitenketten und vorzugsweise in seinen Seitenketten aufweisen.

Das Polymere mit säurelabilen Gruppen, das sich zur erfindungsgemäßen Verwendung eignet, lässt sich durch eine analoge Polymerreaktion erhalten, wobei die alkalilöslichen Gruppen partiell oder vollständig in die jeweiligen säurelabilen Gruppen umgewandelt werden, oder direkt durch (Co)-polymerisation von Monomeren, bei denen die säurelabilen Gruppen bereits gebunden sind, 5 z.B. gemäß den Angaben in EP-254853, EP-878738, EP-877293, JP-A-2-25850, JP-A-3-223860 und JP-A-4-251259.

Bei den Polymeren, die seitenständig zum Polymergerüst säurelabile Gruppen aufweisen, handelt es sich erfindungsgemäß vorzugsweise um Polymere, die z.B. Silylether-, Acetal-, Ketal- und Alkoxyalkylestergruppen (als "blockierende Gruppen mit niedriger Aktivierungsenergie" 10 bezeichnet) aufweisen, die bei relativ niedrigen Brenntemperaturen nach der Belichtung (typischerweise zwischen Raumtemperatur und 110°C) vollständig gespalten werden, sowie um Polymere, die z.B. tert.-Butylestergruppen oder tert.-Butyloxycarbonyl (TBOC)-gruppen oder andere Estergruppen mit einem sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom neben dem Sauerstoffatom der Esterbindung aufweisen (als "blockierende Gruppen mit hoher Aktivierungsenergie" bezeichnet), 15 die höhere Brenntemperaturen (typischerweise >110°C) benötigen, um die Entblockierungsreaktion in Gegenwart von Säure zu vervollständigen. Es können auch Hybridsysteme eingesetzt werden, bei denen innerhalb eines Polymeren blockierende Gruppen mit hoher Aktivierungsenergie sowie blockierende Gruppen mit niedriger Aktivierungsenergie vorhanden sind. Alternativ können Polymergemische von Polymeren, die jeweils chemisch unterschiedliche blockierende 20 Gruppen aufweisen, in den erfindungsgemäßen lichtempfindlichen, positiven Resistzusammensetzungen verwendet werden.

Bei bevorzugten Polymeren mit säurelabilen Gruppen handelt es sich um Polymere und Copolymere, die die folgenden einzelnen Monomertypen umfassen:

1) Monomere, die säurelabile Gruppen enthalten, die sich in Gegenwart einer Säure unter Erhöhung der Löslichkeit in einer wässrigen, alkalischen Entwicklerlösung zersetzen, und 25

2) Monomere, die frei von säurelabilen Gruppen und frei von Gruppen, die zur Alkalilöslichkeit beitragen, sind, und/oder

3) Monomere, die zur Löslichkeit des Polymeren in wässrigen alkalischen Lösungen beitragen.

Zu Beispielen für Monomere vom Typ 1) gehören:
 30 nicht-cyclische oder cyclische sec.- und tert.-Alkyl(meth)acrylate, wie Butylacrylat, einschließlich tert.-Butylacrylat, Butylmethacrylat, einschließlich tert.-Butylmethacrylat, 3-Oxocyclohexyl-(meth)acrylat, Tetrahydropyranyl(meth)acrylat, 2-Methyladamantyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Norbornyl(meth)acrylat, (2-Tetrahydropyranyl)-oxynorbornylalkoholacrylate, (2-Tetrahydropyranyl)-oxymethyltricyclododecanmethanolmethacrylate, Trimethylsilylmethyl(meth)acrylat, (2-Tetrahydropyranyl)-oxynorbornylalkoholacrylate, (2-Tetrahydropyranyl)-oxymethyltricyclododecanmethanolmethacrylate, Trimethylsilylmethyl(meth)acrylat, o-/m-/p-(3-Oxocyclohexyloxy)-styrol, o-/m-/p-(1-Methyl-1-phenylethoxy)-styrol, o-/m-/p-Tetrahydropyranyloxystyrol, o-/m-/p-Adamantyloxystyrol, o-/m-/p-Cyclohexyloxystyrol, o-/m-/p-Norbornyloxystyrol, nicht-cyclische oder cyclische Alkoxy carbonylstyrole, wie o-/m-/p-Butoxycarbonylstyrol, einschließlich p-tert.-Butoxycarbonylstyrol, o-/m-/p-(3-Oxocyclohexyloxy carbonyl)-styrol, o-/m-/p-(1-Methyl-1-phenylethoxy carbonyl)-styrol, o-/m-/p-Tetrahydropyranyloxycarbonylstyrol, o-/m-/p-Adamantyloxycarbonylstyrol, o-/m-/p-Cyclohexyloxycarbonylstyrol, o-/m-/p-Norbornyloxycarbonylstyrol, nicht-cyclische oder cyclische Alkoxy carbonyloxystyrole, wie o-/m-/p-Butoxycarbonyloxystyrol, einschließlich p-tert.-Butoxycarbonyloxystyrol, o-/m-/p-(3-Oxocyclohexyloxy carbonyloxy)-styrol, o-/m-/p-(1-Methyl-1-phenylethoxy carbonyloxy)-styrol, o-/m-/p-Tetrahydropyranyloxycarbonyloxystyrol, o-/m-/p-Adamantyloxycarbonyloxystyrol, o-/m-/p-Cyclohexyloxycarbonyloxystyrol, o-/m-/p-Norbornyloxycarbonyloxystyrol, nicht-cyclische oder cyclische Alkoxy carbonylalkoxystyrole, wie o/m/p-Butoxycarbonylmethoxystyrol, p-tert.-Butoxycarbonylmethoxystyrol, o-/m-/p-(3-Oxocyclohexyloxy carbonylmethoxy)-styrol, o-/m-/p-Adamantyloxycarbonylmethoxystyrol, o-/m-/p-Cyclohexyloxycarbonylmethoxystyrol, o-/m-/p-Norbornyloxycarbonylmethoxystyrol, Trimethylsiloxy styrol, Dimethyl(butyl)siloxy styrol, ungesättigte Alkylacetate, wie Isopropenylacetat, und Derivate davon.

Zu Monomeren vom Typ 1) mit säurelabilen Gruppen mit niedriger Aktivierungsenergie gehören beispielsweise p- oder m-(1-Methoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Methoxy-1-methylethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Methoxy-1-methylpropoxy)-styrol, p- oder m-(1-Methoxy-1-

methylpropoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Methoxyethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Methoxyethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Ethoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Ethoxy-1-methylethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Ethoxy-1-methylpropoxy)-styrol, p- oder m-(1-Ethoxy-1-methylpropoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Ethoxyethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Ethoxyethoxy)-methylstyrol, p-(1-Ethoxyphenylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-n-Propoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-n-Propoxy-1-methylethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-n-Propoxyethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Isopropoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Isopropoxy-1-methylethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Isopropoxyethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Isopropoxy-1-methylpropoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Isopropoxypropoxy)-styrol, p- oder m-(1-Isopropoxypropoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-n-Butoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-n-Butoxyethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Isobutoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-tert.-Butoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-n-Pentoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Isoamyloxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-n-Hexyloxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Cyclohexyloxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Benzylxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Benzylxy-1-methylethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Methoxy-1-methylethoxy)-styrol, p- oder m-(1-Methoxy-1-methylethoxy)-methylstyrol, p- oder m-(1-Trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)-styrol und p- oder m-(1-Trimethylsilyloxy-1-methylethoxy)-methylstyrol. Weitere Beispiele für Polymere mit säurelabilen Alkoxyalkylestergruppen sind in US-5 225 316 und EP-829766 aufgeführt. Beispiele für Polymere mit blockierenden Acetalgruppen sind in US-5 670 299, EP-780732, US-5 627 006, US-5 558 976, US-5 558 971, US-5 468 589, EP-704762, EP-762206, EP-342498 und EP-553737 und in ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology (1995), S. 35-55 sowie in J. Photopolymer Sci. Technol., Bd. 10, Nr. 4 (1997), S. 571-578, beschrieben. Das erfindungsgemäß verwendete Polymere ist jedoch nicht hierauf beschränkt.

In bezug auf Polymere mit Acetalgruppen als säurelabilen Gruppen ist es möglich, säurelabile Vernetzungen beispielsweise gemäß folgenden Literaturstellen einzuführen: H.-T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz und A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymers), (1997), S. 78-94; H.-T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth und J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Bd. 9 (1996), S. 573-586. Dieses vernetzte System wird im Hinblick auf die Wärmebeständigkeit der Resistmuster bevorzugt.

Bei Monomeren mit säureablen Gruppen mit hoher Aktivierungsenergie handelt es sich beispielsweise um p-tert.-Butoxycarbonyloxystyrol, tert.-Butylacrylat, tert-Butylmethacrylat, 2-Methyl-2-adamantylmethacrylat und Isobornylmethacrylat.

Nachstehend sind Beispiele für Comonomere vom Typ 2) aufgeführt:
 aromatische Vinylmonomere, wie Styrol, α -Methylstyrol, Acetoxystyrol, α -Methylnaphthalen, Acenaphthalen, vinylalicyclische Verbindungen, wie Vinylnorbornan, Vinyladamantan, Vinylcyclohexan, Alkyl(meth)acrylate, wie Methylmethacrylat, Acrylnitril, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexanol sowie Maleinsäureanhydrid.

Nachstehend sind Beispiele für Comonomere vom Typ 3) aufgeführt:
 vinylaromatische Verbindungen, wie Hydroxystyrol, Acrylsäureverbindungen, wie Methacrylsäure, Ethylcarbonyloxystyrol und Derivate davon. Diese Polymeren sind beispielsweise in US-5 827 634, US-5 625 020, US-5 492 793, US-5 372 912, EP-660187, US-5 679 495, EP-813113 und EP-831369 beschrieben. Weitere Beispiele sind Crotonsäure, Isocrotonsäure, 3-Butensäure, Acrylsäure, 4-Pentensäure, Propiolsäure, 2-Butinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Acetylencarbonsäure. Das erfindungsgemäß verwendete Polymere ist jedoch nicht hierauf beschränkt.

Der Gehalt an säureablen Monomeren im Polymeren kann innerhalb eines breiten Bereichs variieren und hängt von der Menge der übrigen Comonomeren und der Alkalilöslichkeit des von Schutzgruppen befreiten Polymeren ab. Typischerweise beträgt der Anteil der Monomeren mit säureablen Gruppen im Polymeren 5 bis 60 Mol-%. Ist der Anteil zu gering, so ergeben sich zu langsame Entwicklungsgeschwindigkeiten und Resistreste in den belichteten Bereichen. Ist der Anteil der säureablen Monomeren zu hoch, so sind die Resistmuster nach der Entwicklung schlecht definiert (erodiert) und eng benachbarte Merkmale können nicht mehr aufgelöst werden und/oder der Resist verliert während der Entwicklung seine Haftung am Substrat.

- Vorzugsweise weisen die Copolymeren mit säurelabilen Gruppen einen M_w -Wert von etwa 3000 bis etwa 200 000 und insbesondere von etwa 5000 bis etwa 50 000 bei einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 3 oder weniger und vorzugsweise einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 2 oder weniger auf. Nicht-phenolische Polymere, z.B. ein Copolymeres aus einem
 5 Alkylacrylat, wie tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmethacrylat, und einer vinylalicyclischen Verbindung, wie einer Vinylnorbornanyl-oder Vinylcyclohexanolverbindung, können ebenfalls durch eine derartige freiradikalische Polymerisation oder durch andere bekannte Verfahren hergestellt werden und weisen geeigneterweise einen M_w -Wert von etwa 8000 bis etwa 50 000 und eine Molekulargewichtsverteilung von etwa 3 oder weniger auf.
- 10 Weitere Comonomere können in geeigneter Weise in entsprechenden Mengen zugesetzt werden, um die Glasübergangstemperatur des Polymeren und dergl. zu steuern.
- Erfindungsgemäß kann ein Gemisch aus zwei oder mehr Polymeren mit säurelabilen Gruppen verwendet werden. Beispielsweise kann man sich eines Gemisches aus einem Polymeren mit säurelabilen Gruppen bedienen, die sehr leicht gespalten werden, wie Acetalgruppen oder Tetrahydropyranyloxygruppen, sowie eines Polymeren mit säurespaltbaren Gruppen, die weniger leicht gespalten werden, z.B. tert.-Alkylestergruppen. Ferner können säurespaltbare Gruppen von unterschiedlicher Größe kombiniert werden, indem man zwei oder mehr Polymere mit unterschiedlichen säurespaltbaren Gruppen, z.B. einer tert.-Butylestergruppe und einer 2-Methyladamantylgruppe oder einer 1-Ethoxyethoxygruppe und einer Tetrahydropyranyloxygruppe, vermischt. Ein Gemisch
 15 aus einem unvernetzten Harz und einem vernetzten Harz kann ebenfalls verwendet werden. Der Anteil dieser Polymeren beträgt vorzugsweise 30 bis 99 Gew.-% und insbesondere 50 bis 98 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge sämtlicher fester Komponenten. Ein alkalilösliches Harz oder eine monomere oder oligomere Verbindung ohne säurelabile Gruppen kann ferner der Zusammensetzung einverlebt werden, um die Alkalilöslichkeit zu steuern.
- 20 Beispiele für Polymergegemische mit Polymeren mit verschiedenen säurelabilen Gruppen finden sich in EP-780732, EP-679951 und US-5 817 444.
- Vorzugsweise werden erfindungsgemäß monomere und oligomere Auflösungsinhibitoren (a2) verwendet.
- Beim monomeren oder oligomeren Auflösungsinhibitor mit der säurelabilen Gruppe zur erfindungsgemäßen Verwendung handelt es sich um eine Verbindung, die mindestens eine säurelabile Gruppe in ihrer Molekülstruktur aufweist, die sich in Gegenwart von Säure unter Erhöhung der Löslichkeit in einer wässrigen, alkalischen Entwicklerlösung zersetzt. Beispiele hierfür sind Alkoxy-methylethergruppen, Tetrahydrofuranylethergruppen, Tetrahydropyranylethergruppen, Alkoxyethyl-ethergruppen, Tritylethergruppen, Silylethergruppen, Alkylcarbonatgruppen, Tritylestergruppen,
 25 Silylestergruppen, Alkoxymethylestergruppen, Vinylcarbamatgruppen, tert.-Alkylcarbamatgruppen, Tritylaminogruppen, Cumylestergruppen, Acetalgruppen, Ketalgruppen, Tetrahydropyranylestergruppen, Tetrahydrofuranylestergruppen, tert.-Alkylethergruppen, tert.-Alkylestergruppen und dergl. Das Molekulargewicht des säurezersetzbaren Auflösungsinhibititors zur erfindungsgemäßen Verwendung beträgt 3000 oder weniger, vorzugsweise 100 bis 3000 und insbesondere 200 bis 2500.
- 30 Beispiele für monomere und oligomere Auflösungsinhibitoren mit säurelabilen Gruppen sind in EP-0831369 anhand der Formeln (I) bis (XVI) beschrieben. Weitere geeignete Auflösungsinhibitoren mit säurelabilen Gruppen sind in folgenden Druckschriften aufgeführt: US-5 356 752, US-5 037 721, US-5 015 554, JP-A-1-289946, JP-A-1-289947, JP-A-2-2560, JP-A-3-128959,
 35 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,
 40 JP-A-4-1651, JP-A-11260, JP-A-4-12356, JP-A-4-12357 sowie in den japanischen Patentanmeldungen 3-33229, 3-230790, 3-320438, 4-254157, 4-52732, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889, 4-152195, 4-254157, 4-103215, 4-104542, 4-107885, 4-107889 und 4-152195.
- 45 Die Zusammensetzung kann auch polymere Auflösungsinhibitoren enthalten, z.B. Polyacetale, wie sie beispielsweise in US-5 354 643 beschrieben sind, oder Poly-N,O-acetale, wie sie beispielsweise in US-5 498 506 beschrieben sind, entweder in Kombination mit einem alkalilöslichen
 50

Polymeren oder in Kombination mit einem Polymeren, das säurelabile Gruppen enthält, die die Löslichkeit des Resistfilms im Entwickler nach der Belichtung erhöhen, oder mit einer Kombination von beiden Typen von Polymeren.

Für den Fall, daß erfindungsgemäß der Auflösungsinhibitor mit säurelabilen Gruppen in Kombination mit den Oximderivaten der Formeln I, II oder III, dem alkalilöslichen Polymeren und/oder dem Polymeren mit säurelabilen Gruppen verwendet wird, beträgt der Anteil des Auflösungsinhibitors 3 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-% und insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge sämtlicher fester Komponenten der lichtempfindlichen Zusammensetzung.

Ein Polymeres, das in einer wässrigen Alkalilösung löslich ist, (a3) wird vorzugsweise erfindungsgemäß verwendet. Zu Beispielen für diese Polymeren gehören Novolakharze, hydrierte Novolakharze, Aceton-Pyrogallol-Harze, Poly-(o-hydroxystyrol), Poly-(m-hydroxystyrol), Poly-(p-hydroxystyrol), hydrierte Poly-(hydroxystyrole), halogen- oder alkylsubstituierte Poly-(hydroxystyrole), Hydroxystyrol/N-substituiertes Maleinimid-Copolymere, o/p- und m/p-Hydroxystyrol-Copolymere, partiell o-alkylierte Poly-(hydroxystyrole), [z.B. o-methylierte, o-(1-methoxy)-ethylierte, o-(1-ethoxy)-ethylierte, o-2-tetrahydropyranlierte und o-(tert.-butoxycarbonyl)-methylierte Poly-(hydroxystyrole) mit einem Substitutionsgrad der Hydroxylgruppen von 5-30 Mol-%], o-acylierte Poly-(hydroxystyrole) [z.B. o-acetylierte und o-(tert.-butoxy)-carbonylierte Poly-(hydroxystyrole) mit einem Substitutionsgrad der Hydroxylgruppen von 5-30 Mol-%], Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Styrol/Hydroxystyrol-Copolymere, α -Methylstyrol/Hydroxystyrol-Copolymere, carboxylierte Methacrylharze und Derivate davon. Ferner sind geeignete Poly-(meth)acrylsäure [z.B. Poly-(acrylsäure)], (Meth)acrylsäure/(Meth)acrylat-Copolymere [z.B. Acrylsäure/Methylacrylat-Copolymere, Methacrylsäure/Methylmethacrylat-Copolymere oder Methacrylsäure/Methylmethacrylat/tert.-Butylmethacrylat-Copolymere], (Meth)acrylsäure/Alken-Copolymere [z.B. Acrylsäure/Ethylen-Copolymere], (Meth)acrylsäure/(Meth)acrylamid-Copolymere [z.B. Acrylsäure/Acrylamid-Copolymere], (Meth)acrylsäure/Vinylchlorid-Copolymere [z.B. Acrylsäure/Vinylchlorid-Copolymere], (Meth)acrylsäure/Vinylacetat-Copolymere [z.B. Acrylsäure/Vinylacetat-Copolymere], Maleinsäure/Vinylether-Copolymere [z.B. Maleinsäure/Methylvinylether-Copolymere], Maleinsäuremonoester/Methylvinylester-Copolymere [z.B. Maleinsäuremonoester/Methylvinylester-Copolymere], Maleinsäure/(Meth)acrylsäure-Copolymere [z.B. Maleinsäure/Acrylsäure-Copolymere oder Maleinsäure/Methacrylsäure-Copolymere], Maleinsäure/(Meth)acrylat-Copolymere [z.B. Maleinsäure/Methylacrylat-Copolymere], Maleinsäure/Vinylchlorid-Copolymere, Maleinsäure/Vinylacetat-Copolymere und Maleinsäure/Alken-Copolymere [z.B. Maleinsäure/Ethylen-Copolymere und Maleinsäure/1-Chlorpropen-Copolymere]. Jedoch ist das alkalilösliche Polymere zur erfindungsgemäßen Verwendung nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Besonders bevorzugte alkalilösliche Polymere (a3) sind Novolakharze, Poly-(o-hydroxystyrol), Poly-(m-hydroxystyrol), Poly-(p-hydroxystyrol), Copolymere der jeweiligen Hydroxystyrol-Monomeren, wie p-Vinylcyclohexanol, alkylsubstituierte Poly-(hydroxystyrole), partiell o- oder m-alkylierte oder o- oder m-acylierte Poly-(hydroxystyrole), Styrol/Hydroxystyrol-Copolymere, und α -Methylstyrol/Hydroxystyrol-Copolymere. Die Novolakharze werden durch Additionskondensation von einem oder mehreren gegebenen Monomeren als Hauptbestandteil mit einem oder mehreren Aldehyden in Gegenwart eines Säurekatalysators erhalten.

Zu Beispielen für Monomere, die sich zur Herstellung der alkalilöslichen Harze eignen, gehören hydroxylierte aromatische Verbindungen, wie Phenol, Cresole, d.h. m-Cresol, p-Cresol, und o-Cresol, Xylenole, z.B. 2,5-Xylenol, 3,5-Xylenol, 3,4-Xylenol und 2,3-Xylenol, Alkoxyphenole, z.B. p-Methoxyphenol, m-Methoxyphenol, 3,5-Dimethoxyphenol, 2-Methoxy-4-methylphenol, m-Ethoxyphenol, p-Ethoxyphenol, m-Propoxyphenol, p-Propoxyphenol, m-Butoxyphenol und p-Butoxyphenol, Dialkylphenole, z.B. 2-Methyl-4-isopropylphenol. Zu weiteren hydroxylierten aromatischen Verbindungen gehören m-Chlorphenol, p-Chlorphenol, o-Chlorphenol, Dihydroxybiphenyl, Bisphenol A, Phenylphenol, Resorcin und Naphthol. Diese Verbindungen können allein oder in Form eines Gemisches aus zwei oder mehr Bestandteilen verwendet werden. Die Hauptmonomeren für die Novolakharze sind nicht auf die vorstehenden Beispiele beschränkt.

Zu Beispielen für die Aldehyde für die Polykondensation mit phenolischen Verbindungen zur Bildung von Novolakharzen gehören Formaldehyd, p-Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd, α -Phenylpropionaldehyd, β -Phenylpropionaldehyd, o-Hydroxy-

benzaldehyd, m-Hydroxybenzaldehyd, p-Hydroxybenzaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd, m-Chlorbenzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, o-Methylbenzaldehyd, m-Methylbenzaldehyd, p-Methylbenzaldehyd, p-Ethylbenzaldehyd, p-n-Butylbenzaldehyd, Furfural, Chloracetaldehyd und davon abgeleitete Acetale, wie Chloracetaldehyddiethylacetal. Darunter wird

5 Formaldehyd bevorzugt.

Diese Aldehyde können allein oder in Kombination aus zwei oder mehr Bestandteilen verwendet werden. Zu Beispielen für den Säurekatalysator gehören Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des auf diese Weise erhaltenen Novolakharzes 10 beträgt geeigneterweise 1000 bis 30 000. Liegt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts davon unter 1000, so kommt es leicht während der Entwicklung zu einer starken Filmdickenverringerung in unbelichteten Bereichen. Übersteigt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts den Wert 50 000, so kann sich eine zu langsame Entwicklungsgeschwindigkeit ergeben. Der besonders bevorzugte Bereich für das Molekulargewicht des Novolakharzes beträgt 2000 bis 20 000.

15 Die vorstehend aufgeführten Poly-(hydroxystyrole) und Derivate und Copolymeren davon, die als von Novolakharzen abweichende alkalilösliche Polymere angegeben sind, weisen jeweils ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von 2000 oder mehr, vorzugsweise von 4000 bis 200 000 und insbesondere von 5000 bis 50 000 auf. Im Hinblick auf die Bildung eines Polymerfilms mit verbesselter Wärmebeständigkeit ist es wünschenswert, daß das Gewichtsmittel des Molekulargewichts mindestens 5000 oder mehr beträgt.

20 Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ist unter dem "Gewichtsmittel des Molekulargewichts" der durch Gelpermeationschromatographie und mit Polystyrol-Standards geeichte Wert zu verstehen.

25 Erfindungsgemäß können die alkalilöslichen Polymeren in Form eines Gemisches aus zwei oder mehr Bestandteilen verwendet werden. Sofern ein Gemisch aus einem alkalilöslichen Polymeren und dem Polymeren mit Gruppen, die sich durch Einwirkung einer Säure zur Verstärkung der Löslichkeit in einer alkalischen Entwicklerlösung zersetzen, verwendet wird, beträgt die Zugabemenge des alkalilöslichen Polymeren vorzugsweise bis zu 80 Gew.-%, insbesondere bis zu 60 Gew.-% und ganz besonders bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der lichtempfindlichen Zusammensetzung (ohne Lösungsmittel). Ein Anteil von mehr als 80 Gew.-% ist unerwünscht, da dann das Resistmuster eine beträchtliche Dickenverringerung erleidet und es zu mangelhaften Bildern und einer geringen Auflösung kommt.

30 Sofern ein alkalilösliches Polymeres zusammen mit einem Auflösungsinhibitor verwendet wird, ohne daß dieses Polymere Gruppen aufweist, die sich durch Einwirkung einer Säure zur Verstärkung der Löslichkeit in einer alkalischen Entwicklerlösung zersetzen, beträgt der Anteil dieses alkalilöslichen Polymeren vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 bis zu 85 Gew.-% und ganz besonders 60 bis 80 Gew.-%. Liegt der Anteil unter 40 Gew.-%, so kann es zu unerwünschten Ergebnissen, z.B. einer verringerten Empfindlichkeit kommen. Übersteigt der Anteil andererseits 90 Gew.-%, so unterliegt das Resistmuster einer erheblichen Verringerung der Filmdicke und es ergibt sich eine schlechte Auflösung und schlechte Bildreproduktion.

40 Der Anteil der Oximderivate der Formeln I, II, oder III (Komponente (b)) im erfindungsgemäßen positiven Resist beträgt vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge sämtlicher fester Komponenten des Photoresists.

45 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Oximderivate in chemisch verstärkten Systemen, die auf dem Prinzip der Entfernung einer Schutzgruppe aus einem Polymeren beruhen, liefert im allgemeinen einen positiven Resist. Positive Resists werden gegenüber negativen Resists bei zahlreichen Anwendungen bevorzugt, und zwar insbesondere aufgrund ihrer höheren Auflösung. Es besteht jedoch auch ein Interesse an der Herstellung von negativen Bildern unter Verwendung des positiven Resistmechanismus, um die Vorteile des hohen Auflösungsgrads des positiven 50 Resists mit den Eigenschaften des negativen Resists zu kombinieren. Dies kann durch Einführung einer sogenannten Bildumkehrstufe erreicht werden, wie es beispielsweise in EP-361906 beschrieben ist. Zu diesem Zweck wird das bildmäßig bestrahlte Resistmaterial vor der Entwicklungsstufe beispielsweise mit einer gasförmigen Base behandelt, wodurch eine bildmäßige Neutralisation der erzeugten Säure erreicht wird. Anschließend werden eine zweite Bestrahlung im gesamten Bereich 55 und eine thermische Nachbehandlung durchgeführt. Anschließend wird das negative Bild auf

übliche Weise entwickelt.

Bei säureempfindlichen Komponenten, die einen negativen Resist bilden, handelt es sich in charakteristischer Weise insbesondere um Verbindungen, die bei Katalyse durch eine Säure (z.B. die während der Bestrahlung der Verbindungen der Formeln I, II oder III gebildete Säure) zu einer Vernetzungsreaktion mit sich selbst und/oder mit einer oder mehreren weiteren Komponenten der Zusammensetzung befähigt sind. Zu Verbindungen dieses Typs gehören beispielsweise die bekannten säurehärtbaren Harze, z.B. Acryl-, Polyester-, Alkyd-, Melamin-, Harnstoff-, Epoxy- und Phenolharze oder Gemische davon. Aminoharze, Phenolharze und Epoxyharze sind sehr gut geeignet. Säurehärtbare Harze dieses Typs sind allgemein bekannt und beispielsweise in "Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie" 4. Auflg. Bd. 15 (1978), S. 613-628, beschrieben. Die vernetzenden Komponenten sollen im allgemeinen in einer Konzentration von 2 bis 40 Gew.-% und vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffanteil der negativen Resistzusammensetzung vorliegen.

Die Erfindung umfaßt somit als eine spezielle Ausführungsform chemisch verstärkte, negative, alkalientwickelbare Photoresists, die folgendes umfassen:

(a4) ein alkalilösliches Harz als Bindemittel,

(a5) eine Komponente, die bei Katalyse durch eine Säure, einer Vernetzungsreaktion mit sich selbst und/oder mit dem Bindemittel unterliegt, und

(b) als lichtempfindlicher Säuredonorator ein Oximderivat der Formeln I, II oder III.

Die Zusammensetzung kann zusätzlich zur Komponente (b) weitere lichtempfindliche Säuredonatoren und/oder (c) andere Additive enthalten.

Besonders bevorzugt als säurehärtbare Harze (a5) sind Aminoharze, wie nicht-veretherte oder veretherte Melamin-, Harnstoff-, Guanidin- oder Biuretharze, insbesondere methylierte Melaminharze oder butylierte Melaminharze, entsprechend den Glycolurilen und Uronen. Unter dem Ausdruck "Harze" sind in diesem Zusammenhang sowohl herkömmliche technische Gemische, die im allgemeinen auch Oligomere enthalten, als auch reine und hochreine Verbindungen zu verstehen. N-Hexa-(methoxymethyl)-melamin, Tetramethoxymethylglucoril und N,N'-Dimethoxymethyluron sind besonders bevorzugte säurehärtbare Harze.

Die Konzentration der Verbindung der Formeln I, II oder III in negativen Resisten beträgt im allgemeinen 0,1 bis 30 und vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der Zusammensetzungen. Eine Konzentration von 1 bis 15 Gew.-% wird besonders bevorzugt.

Sofern angebracht, können die negativen Zusammensetzungen ein filmbildendes, polymeres Bindemittel (a4) enthalten. Bei diesem Bindemittel handelt es sich vorzugsweise um ein alkalilösliches Phenolharz. Für diesen Zweck gut geeignet sind beispielsweise: Novolakharze, die sich ableiten von einem Aldehyd, z.B. Acetaldehyd oder Furfuraldehyd, insbesondere von Formaldehyd, und einem Phenol, z.B. von unsubstituiertem Phenol, mono- oder dichlorsubstituiertem Phenol, wie p-Chlorphenol, durch C₁-C₉-Alkyl mono- oder disubstituiertes Phenol, wie o-, m- oder p-Cresol, die verschiedenen Xylenole, p-tert.-Butylphenol, p-Nonylphenol, p-Phenylphenol, Resorcin, Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan. Ferner geeignet sind Homo- und Copolymeren auf der Basis von ethylenisch ungesättigten Phenolen, z.B. von Homopolymeren von vinyl- und 1-propenylsubstituierten Phenolen, wie p-Vinylphenol oder p-(1-Propenyl)-phenol, oder von Copolymeren dieser Phenole mit einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Materialien, z.B. Styrolen. Der Anteil des Bindemittels soll im allgemeinen 30 bis 95 Gew.-% oder vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% betragen.

Eine besonders bevorzugte negative Resistzusammensetzung umfaßt 0,5 bis 15 Gew.-% eines Oximderivats der Formeln I, II oder III (Komponente (b)), 40 bis 99 Gew.-% eines phenolischen Harzes als Bindemittel (Komponente (a4)), beispielsweise eines der vorerwähnten Harze, und 0,5 bis 30 Gew.-% eines Melaminharzes (Komponente (a5)) als Vernetzungsmittel, wobei die Prozentangaben sich auf den Feststoffgehalt der Zusammensetzung beziehen. Mit einem Novolakharz oder insbesondere mit Polyvinylphenol als Bindemittel wird ein negativer Resist mit besonders günstigen Eigenschaften erhalten.

Oximderivate können auch als Säuregeneratoren, die auf photochemischem Wege aktiviert werden können, für die säurekatalysierte Vernetzung von beispielsweise Poly-(glycidyl)-methacrylaten in negativen Resistsystemen verwendet werden. Derartige Vernetzungsreaktionen werden

beispielsweise von Chae et al. in Pollimo, Bd. 17(3) (1993), S. 292 beschrieben.

Die positiven und die negativen Resistzusammensetzungen können zusätzlich zu der lichtempfindlichen Säuredonorverbindung der Formeln I, II und III weitere lichtempfindliche Säuredonorverbindungen (b1), weitere Additive (c), andere Photoinitiatoren (d) und/oder Sensibilisatoren (e) enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch chemisch verstärkte Resistzusammensetzungen gemäß den vorstehenden Ausführungen, die neben den Komponenten (a) und (b) oder den Komponenten (a1), (a2), (a3) und (b) oder den Komponenten (a4), (a5) und (b) weitere Additive (c), weitere lichtempfindliche Säuredonorverbindungen (b1), andere Photoinitiatoren (d) und/oder Sensibilisatoren (e) enthalten.

Erfindungsgemäße Oximderivate können in den positiven und negativen Resists auch zusammen mit anderen, bekannten photolatenten Säuren (b1) verwendet werden, z.B. mit Oniumsalzen, 6-Nitrobenzylsulfonaten, Bissulfonyldiazomethanverbindungen, Cyanogruppen enthaltenden Oxi-sulfonatverbindungen und dergl. Beispiele für bekannte photolatente Säuren für chemisch verstärkte Resists sind in US-5 731 364, US-5 800 964, EP-704762, US-5 468 589, US-5 558 971, US-5 558 976 und insbesondere in EP-794457 und EP-795786 beschrieben.

Wenn ein Gemisch von photolatenten Säuren in den erfindungsgemäßen Resistzusammensetzungen verwendet wird, beträgt das Gewichtsverhältnis der Oximderivate der Formeln I, II oder III zu der weiteren photolatenten Säure (b1) im Gemisch vorzugsweise 1:99 bis 99:1.

Beispiele für photolatente Säuren, die im Gemisch mit den Verbindungen der Formeln I, II und III verwendet werden können, sind:

(1) Oniumsalzverbindungen,

wie Iodoniumsalze, Sulfoniumsalze, Phosphoniumsalze, Diazoniumsalze und Pyridiniumsalze. Bevorzugt werden Diphenyliodoniumtriflat, Diphenyliodoniumpyrensulfonat, Diphenyliodoniumdo-decylbenzolsulfonat, Triphenylsulfoniumtriflat, Triphenylsulfoniumhexafluorantimonat, Diphenyliodoniumhexafluorantimonat, Triphenylsulfoniumnaphthalinsulfonat, (Hydroxyphenyl)-benzylmethylsulfoniumtoluolsulfonat und dergl. Besonders bevorzugt werden Triphenylsulfoniumtriflat und Diphenyliodoniumhexafluorantimonat.

(2) Halogenhaltige Verbindungen,

wie Halogenalkylgruppen enthaltende heterocyclische Verbindungen, Halogenalkylgruppen enthaltende Kohlenwasserstoffverbindungen und dergl. Bevorzugt werden (Trichlormethyl)-s-triazinderivate, wie Phenyl-bis-(trichlormethyl)-s-triazin, Methoxyphenyl-bis-(trichlormethyl)-s-triazin, Naphthyl-bis-(trichlormethyl)-s-triazin und dergl.; 1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethan; und dergl.

(3) Sulfonverbindungen,

wie β -Ketosulfone, β -Sulfonylsulfone und deren α -Diazoderivate und dergl. Bevorzugt werden Phenacylphenylsulfon, Mesitylphenacylsulfon, Bis-(phenylsulfonyl)-methan, Bis-(phenylsulfonyl)-diazomethan.

(4) Sulfonatverbindungen,

wie Alkylsulfonsäureester, Halogenalkylsulfonsäureester, Arylsulfonsäureester, Iminosulfonate, Imidosulfonate und dergl. Bevorzugte Imidosulfonatverbindungen sind z.B. N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-succinimid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-phthalimid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-naphthylimid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-diphenylmaleinimid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]heptan-5,6-oxy-2,3-dicarboximid, N-(Camphanyl sulfonyloxy)-succinimid, N-(Camphanyl sulfonyloxy)-phthalimid, N-(Camphanyl sulfonyloxy)-naphthylimid, N-(Camphanyl sulfonyloxy)-diphenylmaleinimid, N-(Camphanyl sulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Camphanyl sulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Camphanyl sulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]heptan-5,6-oxy-2,3-dicarboximid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-succinimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-phthalimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-naphthylimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-diphenylmaleinimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]heptan-5,6-oxy-2,3-dicarboximid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-phthalimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-naphthylimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-diphenylmaleinimid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(4-Methylphenylsulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]heptan-5,6-oxy-

2,3-dicarboximid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-succinimid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-naphthylimid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-diphenylmaleinimid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]heptan-5,6-oxy-2,3-dicarboximid und dergl.

Weitere bevorzugte geeignete Sulfonatverbindungen sind beispielsweise Benzointosylat, Pyrogalloltriflafat, Pyrogallolmethansulfonsäuretriester, Nitrobenzyl-9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonat, α -(4-Toluol-sulfonyloxyimino)-benzylcyanid, α -(4-Toluol-sulfonyloxyimino)-4-methoxybenzylcyanid, α -(4-Toluol-sulfonyloxyimino)-2-thienylmethylcyanid, α -(Methansulfonyloxyimino)-1-cyclohexenylacetonitril, α -(Butylsulfonyloxyimino)-1-cyclopentenylacetonitril, (4-Methylsulfonyloxyimino-cyclohexa-2,5-dienyliden)-phenylacetonitril, (5-Methylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-phenylacetonitril, (5-Methylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-(2-methylphenyl)-acetonitril, (5-Methylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-yliden)-(2-chlorphenyl)-acetonitril und dergl.

Zu den in der erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Harzzusammensetzung besonders bevorzugten Sulfonatverbindungen gehören Pyrogallolmethansulfonsäuretriester, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Camphanyl sulfonyloxy)-naphthylimid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-phthalimid, N-(Trifluormethylsulfonyloxy)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid, N-(Camphanyl sulfonyloxy)-naphthylimid, N-(2-Trifluormethylphenylsulfonyloxy)-phthalimid und dergl.

(5) Chinondiazidverbindungen, wie

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

Die erfindungsgemäße positive und negative Photoresistzusammensetzung kann gegebenenfalls ein oder mehr Additive (c), die üblicherweise in Photoresists verwendet werden, in dem Fachmann geläufigen Mengen enthalten, z.B. Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher, oberflächenaktive Mittel, Mittel zur Verbesserung des Fließverhaltens, Netzmittel, Adhäsionspromotoren, thixotrope Mittel, farbgebende Mittel, Füllstoffe, Auflösungsbeschleuniger, Säureverstärker, Photosensibilisatoren und organische basische Verbindungen.

Zu weiteren Beispielen für organische basische Verbindungen, die in der erfindungsgemäßen Resistzusammensetzung verwendet werden können, gehören Verbindungen, die stärkere Basen als Phenol darstellen, insbesondere stickstoffhaltige basische Verbindungen. Diese Verbindungen können ionisch (z.B. Tetraalkylammoniumsalze) oder nicht-ionisch sein. Bevorzugte organische basische Verbindungen sind stickstoffhaltige basische Verbindungen, die pro Molekül zwei oder mehr Stickstoffatome mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen enthalten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die mindestens eine substituierte oder unsubstituierte Aminogruppe und mindestens eine stickstoffhaltige Ringstruktur enthalten, sowie Verbindungen mit mindestens einer Alkyaminogruppe. Zu Beispielen für derartige bevorzugte Verbindungen gehören Guanidin, Amino-

pyridin, Aminoalkylpyridine, Aminopyrrolidin, Indazol, Imidazol, Pyrazol, Pyrazin, Pyrimidin, Purin, Imidazolin, Pyrazolin, Piperazin, Aminomorpholin und Aminoalkylmorpholine. Geeignet sind sowohl unsubstituierte Verbindungen als auch substituierte Derivate davon. Zu bevorzugten Substituenten gehören Aminogruppen, Aminoalkylgruppen, Alkylaminogruppen, Aminoarylgruppen, Arylaminogruppen, Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Acylgruppen, Acyloxygruppen, Arylgruppen, Aryloxygruppen, Nitrogruppen, Hydroxygruppen und Cyanogruppen. Zu speziellen Beispielen für besonders bevorzugte organische basische Verbindungen gehören Guanidin, 1,1-Dimethylguanidin, 1,1,3,3-Tetramethylguanidin, 2-Aminopyridin, 3-Aminopyridin, 4-Aminopyridin, 2-Dimethylaminopyridin, 4-Dimethylaminopyridin, 2-Diethylaminopyridin, 2-(Aminomethyl)-pyridin, 2-Amino-3-methylpyridin, 2-Amino-4-methylpyridin, 2-Amino-5-methylpyridin, 2-Amino-6-methylpyridin, 3-Aminoethylpyridin, 4-aminoethylpyridin, 3-Aminopyrrolidin, Piperazin, N-(2-Aminoethyl)-piperazin, N-(2-Aminoethyl)-piperidin, 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Piperidinopiperidin, 2-Lminopiperidin, 1-(2-Aminoethyl)-pyrrolidin, Pyrazol, 3-Amino-5-methylpyrazol, 5-Amino-3-methyl-1-p-tolylpyrazol, Pyrazin, 2-(Aminomethyl)-5-methylpyrazin, Pyrimidin, 2,4-Diaminopyrimidin, 4,6-Dihydroxypyrimidin, 2-Pyrazolin, 3-Pyrazolin, N-Aminomorpholin und N-(2-Aminoethyl)-morpholin.

Weitere Beispiele für geeignete organische basische Verbindungen sind in DE-4 408 318, US-5 609 989, US-5 556 734, EP-762207, DE-4 306 069, EP-611998, EP-813113, EP-611998 und US-5 498 506 beschrieben. Jedoch sind die erfindungsgemäß geeigneten organischen basischen Verbindungen nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Die stickstoffhaltigen basischen Verbindungen können allein oder in Kombination aus zwei oder mehr Verbindungen verwendet werden. Die Zugabemenge der stickstoffhaltigen basischen Verbindungen beträgt üblicherweise 0,001 bis 10 Gew.-teile und vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-teile auf 100 Gew.-teile der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung (ohne Lösungsmittel). Liegt die Menge unter 0,001 Gew.-teilen, so lassen sich die Wirkungen der vorliegenden Erfindung nicht erreichen. Übersteigt die Menge andererseits 10 Gew.-teile, so kommt es leicht zu einer verminderten Empfindlichkeit und zu einer beeinträchtigten Entwickelbarkeit in unbelichteten Bereichen.

Die Zusammensetzung kann ferner eine basische organische Verbindung enthalten, die sich unter aktinischer Strahlung zersetzt ("Selbstmordbase"), wie sie beispielsweise in EP-710885, US-5 663 035, US-5 595 855, US-5 525 453 und EP-611 998 beschrieben sind.

Beispiele für Farbstoffe (c), die sich für die erfindungsgemäß geeigneten Farbstoffe eignen, sind öllösliche Farbstoffe und basische Farbstoffe, wie Oil Yellow #101, Oil Yellow #103, Oil Pink #312, Oil Green BG, Oil Blue BOS, Oil Blue #603, Oil Black BY, Oil Black BS, Oil Black T-505 (alles Produkte der Fa. Orient Chemical Industries Ltd., Japan), Kristall-violett (CI 42555), Methylviolett (CI 42535), Rhodamin B (CI 45170B), Malachitgrün (CI 42000) und Methylenblau (CI 52015).

Ferner können spektrale Sensibilisatoren (e) zugegeben werden, um die photolabile Säure zu sensibilisieren, so daß sie eine Absorption in einem Bereich von im Vergleich zum fernen Ultraviolettlängeren Wellenlängen aufweist, wodurch die erfindungsgemäß lichtempfindliche Zusammensetzung beispielsweise empfindlich gegenüber einer i-Linien- oder g-Linien-Strahlung gemacht werden kann. Zu Beispielen für geeignete spektrale Sensibilisatoren gehören Benzophenon, p,p'-Tetramethyldiaminobenzophenon, p,p'-Tetraethylaminobenzophenon, Thioxanthon, 2-Chlor-thioxanthon, Anthron, Pyren, Perylen, Phenothiazin, Benzil, Acridinorange, Benzoflavin, Cetoflavin T, 9,10-Diphenylanthracen, 9-Fluoren, Acetophenon, Phenanthren, 2-Nitrofluoren, 5-Nitroacenaphthen, Benzochinon, 2-Chlor-4-nitroanilin, N-Acetyl-p-nitroanilin, p-Nitroanilin, N-Acetyl-4-nitro-1-naphthylamin, Picramid, Anthrachinon, 2-Ethylanthrachinon, 2-tert.-Butylanthrachinon, 1,2-Benzanthrachinon, 3-Methyl-1,3-diaza-1,9-benzanthron, Dibenzalaceton, 1,2-Naphthochinon, 3-Acyl-cumarinderivate, 3,3'-Carbonyl-bis-(5,7-dimethoxycarbonylcumarin), 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Eosin, Rhodamin, Erythrosin und Coronen. Jedoch sind die geeigneten spektralen Sensibilisatoren nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Diese spektralen Sensibilisatoren können auch als Lichtabsorptionsmittel zur Absorption des von einer Lichtquelle emittierten fernen UV-Licht verwendet werden. In diesem Fall vermindert das Lichtabsorptionsmittel die Lichtreflexion vom Substrat und schwächt den Einfluß einer Mehrfachreflexion innerhalb des Resistfilms, wodurch der Einfluß von stehenden Wellen vermindert wird.

Zu weiteren geeigneten Additiven (c) gehören "Säureverstärker", d.h. Verbindungen, die die Säurebildung beschleunigen oder die Säurekonzentration erhöhen. Derartige Verbindungen

können auch in Kombination mit den erfindungsgemäßen Oximderivaten der Formeln I, II, oder III in positiven oder negativen Resists oder in Abbildungssystemen sowie bei sämtlichen Beschichtungsanwendungen verwendet werden. Derartige Säureverstärker werden beispielsweise von K. Arimitsu et al., J. Photopolym. Sci. Technol., Bd. 8 (1995), S. 43; K. Kudo et al., J. Photopolym. Sci. Technol., Bd. 8 (1995), S. 45; und K. Ichimura et al., Chem. Letters, (1995), S. 551, beschrieben.

Üblicherweise wird für das Auftragen der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung auf ein Substrat die Zusammensetzung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Zu bevorzugten Beispielen für derartige Lösungsmittel gehören Ethylenchlorid, Cyclohexanon, Cyclopentanon, 2-Heptanon, γ -Butyrolacton, Methylethylketon, Ethylethylglykolanomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 2-Methoxyethylacetat, 2-Ethoxyethylacetat, 2-Ethoxyethanol, Diethylglykoldimethylether, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Toluol, Ethylacetat, Methyllactat, Ethyllactat, Methylmethoxypropionat, Ethylethoxypropionat, Methylpyruvat, Ethylpyruvat, Propylpyruvat, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon und Tetrahydrofuran. Diese Lösungsmittel können allein oder in Form von Gemischen verwendet werden. Zu bevorzugten Beispielen für die Lösungsmittel gehören Ester, wie 2-Methoxyethylacetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Methylmethoxypropionat, Ethylethoxypropionat und Ethyllactat. Die Verwendung von derartigen Lösungsmitteln ist vorteilhaft, da die erfindungsgemäßen Oximderivate der Formeln I, II oder III mit diesen Lösungsmitteln gut verträglich sind und darin eine bessere Löslichkeit aufweisen.

Das Lösungsmittel kann mit einem oberflächenaktiven Mittel versetzt werden. Zu Beispielen für geeignete oberflächenaktive Mittel gehören nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, wie Polyoxyethylenalkylether, z.B. Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethylenacetylather und Polyoxyethylenoleylether; Polyoxyethylenalkylarylether, z.B. Polyoxyethylenoctylphenolether und Polyoxyethylennonylphenolether; Polyoxyethylen/Polyoxypropylene-Blockcopolymere, Sorbitanfetsäureester, z.B. Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonooleat und Sorbitantrioleat; fluorochemische oberflächenaktive Mittel, z.B. F-top EF301, EF303 und EF352 (Produkte der Fa. New Akita Chemical Company, Japan), Megafac F171 und F17.3 (Produkte der Fa. Dainippon Ink & Chemicals, Inc., Japan), Fluorad FC 430 und FC431 (Produkte der Fa. Sumitomo 3M Ltd., Japan), Asahi Guard AG710 und Surfion S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105 und SC106 (Produkte der Fa. Asahi Glass Co. Ltd., Japan); Organosiloxan-Polymer KP341 (Produkt der Fa. Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Japan); und Acryl- oder Methacryl-(Co)-polymere, wie Poly-flow Now.75 und NO.95 (Produkte der Fa. Kyoeisha Chemical Co., Ltd., Japan). Die Zugabemenge des oberflächenaktiven Mittels beträgt üblicherweise 2 Gew.-teile oder weniger und vorzugsweise 0,5 Gew.-teile oder weniger auf 100 Gew.-teile der festen Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Die oberflächenaktiven Mittel können allein oder in Kombination aus zwei oder mehr Bestandteilen zugesetzt werden.

Die Lösung wird gleichmäßig auf ein Substrat mittels bekannter Beschichtungsverfahren aufgebracht, beispielsweise durch Schleuderbeschichtung, Tauchbeschichtung, Messerbeschichtung, Lackgießbeschichtung, Bürstenauftrag, Sprühbeschichtung und Walzenauftrag. Ferner ist es möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger aufzubringen und anschließend durch Übertragung der Schicht (Lamination) auf das endgültige Substrat aufzutragen.

Die aufgetragene Menge (Beschichtungsdicke) und die Art des Substrats (Beschichtungssubstrat) hängen von dem gewünschten Anwendungsgebiet ab. Der Bereich der Beschichtungsdicken kann im Prinzip Werte von etwa 0,01 μm bis mehr als 100 μm umfassen.

Nach dem Beschichtungsvorgang wird im allgemeinen das Lösungsmittel durch Erwärmen entfernt, wodurch man eine Schicht des Photoresists auf dem Substrat erhält. Die Trocknungs temperatur muß selbstverständlich unter der Temperatur liegen, bei der bestimmte Komponenten des Resists reagieren oder zerfallen könnten. Im allgemeinen liegen die Trocknungstemperaturen im Bereich von 60 bis 160°C.

Anschließend wird die Resistbeschichtung bildmäßig bestrahlt. Der Ausdruck "bildmäßige Bestrahlung" umfaßt die Bestrahlung mit einem vorbestimmten Muster unter Verwendung aktinischer Strahlung, d.h. sowohl Bestrahlung durch eine Maske mit einem vorbestimmten Muster, beispielsweise eine Folie, eine Chrommaske oder ein Retikel, als auch die Bestrahlung unter

Verwendung eines Laserstrahls oder eines Elektronenstrahls, der direkt auf die Resistoberfläche schreibt, z.B. unter Steuerung eines Computers. Auf diese Weise wird ein Bild erzeugt. Eine andere Möglichkeit zur Erzeugung eines Musters besteht in der Interferenz von zwei Strahlen oder Bildern, wie es beispielsweise bei holographischen Anwendungen der Fall ist. Ferner ist es möglich, Masken aus Flüssigkristallen zu verwenden, die pixelweise zur Erzeugung von digitalen Bildern adressiert werden können, wie es beispielsweise von A. Bertsch, J. Y. Jezequel und J. C. Andre in Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Bd. 107 (1997), S. 275-281, und von K. P. Nicolay in Offset Printing, Bd. 6 (1997), S. 34-37, beschrieben wird.

Nach der Bestrahlung und gegebenenfalls nach der thermischen Behandlung werden die bestrahlten Stellen (im Fall von positiven Resists) oder die unbestrahlten Stellen (im Fall von negativen Resists) der Zusammensetzung auf an sich bekannte Weise unter Verwendung eines Entwicklers entfernt.

Um die katalytische Reaktion und damit die Entwicklung einer ausreichenden Löslichkeitsdifferenz zwischen den bestrahlten und unbestrahlten Abschnitten der Resistbeschichtung im Entwickler zu beschleunigen, wird die Beschichtung vor der Entwicklung vorzugsweise erwärmt. Die Erwärmung kann auch während der Bestrahlung durchgeführt oder eingeleitet werden. Temperaturen von 60 bis 160°C werden vorzugsweise herangezogen. Die Zeitdauer hängt vom Erwärmungsverfahren ab. Gegebenenfalls kann die optimale Zeitdauer vom Fachmann leicht durch einige Routineversuche ermittelt werden. Im allgemeinen beträgt die Zeitdauer einige Sekunden bis mehrere Minuten. Beispielsweise ist eine Zeitdauer von 10 bis 300 Sekunden bei Verwendung einer Heizplatte gut geeignet, während bei Verwendung eines Konvektionsofens eine Zeitdauer von 1 bis 30 Minuten gut geeignet ist. Es ist wichtig, daß die erfundungsgemäßen latenten Säuredonatoren an den unbelichteten Stellen des Resists unter diesen Verarbeitungsbedingungen stabil sind.

Anschließend wird die Beschichtung entwickelt, wobei die Bereiche der Beschichtung, die nach Bestrahlung im Entwickler besser löslich sind, entfernt werden. Gegebenenfalls kann durch leichte Bewegung des Werkstücks, durch vorsichtiges Bürsten des Überzugs im Entwicklerbad oder durch Sprühentwicklung diese Verfahrensstufe beschleunigt werden. Auf dem Gebiet der Reaktionsgemischtechnologie übliche wäßrig-alkalische Entwickler können beispielsweise für die Entwicklung verwendet werden. Derartige Entwickler umfassen beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, die entsprechenden Carbonate, Hydrogencarbonate, Silicate oder Metasilicate, wobei es sich aber vorzugsweise um metallfreie Basen handelt, z.B. Ammoniak oder Amine, wie Ethylamin, n-Propylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Triethylamin, Methyldiethylamin, Alkanolamine, z.B. Dimethylethanolamin, Triethanolamin, quaternäre Ammoniumhydroxide, z.B. Tetramethylammoniumhydroxid oder Tetraethylammoniumhydroxid. Die Entwicklerlösungen weisen im allgemeinen eine Konzentration bis zu 0,5 N auf, werden aber üblicherweise in geeigneter Weise vor der Anwendung verdünnt. Beispielsweise sind Lösungen mit einer Normalität von etwa 0,1 bis 0,3 gut geeignet. Die Wahl des Entwicklers hängt von der Art der photohärtbaren Oberflächenbeschichtung, insbesondere von der Art des verwendeten Bindemittels oder der sich ergebenden Produkte der Photolyse, ab. Die wäßrigen Entwicklerlösungen können gegebenenfalls auch relativ geringe Mengen an Netzmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln enthalten. Typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerflüssigkeiten zugesetzt werden können, sind beispielsweise Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton, Isopropanol und Gemische aus zwei oder mehr dieser Lösungsmittel. Ein typisches wäßriges/organisches Entwicklersystem beruht auf Butylcellosolve^R/Wasser.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Photoresists durch
(1) Auftragen einer Zusammensetzung gemäß den vorstehenden Ausführungen auf ein Substrat;

(2) nach dem Auftragen Brennen der Zusammensetzung bei Temperaturen von 60 bis 160°C;

(3) bildmäßiges Bestrahlen mit Licht von Wellenlängen von 150 bis 1500 nm;

(4) gegebenenfalls nach der Belichtung Brennen der Zusammensetzung bei Temperaturen von 60 bis 160°C; und

(5) Entwickeln mit einem Lösungsmittel oder mit einem wäßrigen alkalischen Entwickler.

Bevorzugt wird ein Verfahren, bei dem die bildmäßige Bestrahlung mit monochromatischer oder polychromatischer Strahlung im Wellenlängenbereich von 190 bis 450 nm und insbesondere im Bereich von 190 bis 260 nm durchgeführt wird.

Die erfindungsgemäßen Photoresists weisen hervorragende lithographische Eigenschaften auf, insbesondere eine hohe Empfindlichkeit und eine hohe Resist-Transparenz für die bildmäßige Bestrahlung.

Mögliche Anwendungsbereiche für die erfindungsgemäße Zusammensetzung sind nachstehend aufgeführt: Verwendung als Photoresists für elektronische Zwecke, wie Ätzresists, Elektroplattierresists oder Lötresists, Herstellung von integrierten Schaltungen oder Dünnfilm-Transistorresists (TFT), Herstellung von Druckplatten, wie Offset-Druckplatten oder Siebdruckschablonen, Verwendung bei der Ätzung von Formkörpern oder bei Stereolithographie- und Holographie-Techniken. Die Beschichtungssubstrate und die Bearbeitungsbedingungen können dementsprechend variieren.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich in hervorragender Weise als Beschichtungszusammensetzungen für Substrate sämtlicher Typen, einschließlich Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe, wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, aber insbesondere zur Beschichtung von Metallen, wie Ni, Fe, Zn, Mg, Co oder insbesondere Cu und Al, sowie Si, Siliciumoxide oder -nitride, auf die ein Bild durch bildmäßige Bestrahlung aufzubringen ist.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von Verbindungen der Formeln Ib, IIb oder IIIb als photolitative Säuredonatoren in Zusammensetzungen, die unter der Einwirkung einer Säure vernetzt werden können, und/oder als Auflösungsverstärker in Zusammensetzungen, in denen die Löslichkeit unter der Einwirkung einer Säure verstärkt wird.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Vernetzung von Verbindungen, die unter Einwirkung einer Säure vernetzt werden können, wobei das Verfahren das Zugeben einer Verbindung der Formeln Ib, IIb und/oder IIIb zu den vorerwähnten Verbindungen und die Bestrahlung in bildmäßiger Weise oder über den gesamten Bereich mit Licht mit einer Wellenlänge von 150-1500 nm umfaßt.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der Verbindungen der Formeln Ib, IIb oder IIIb als lichtempfindliche Säuredonatoren bei der Herstellung von Oberflächenbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen, Farbfiltern, Resists oder Bildaufzeichnungsmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterialien zur Aufzeichnung von holographischen Bildern, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen, Farbfiltern, Resists oder Bildaufzeichnungsmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterialien zur Aufzeichnung von holographischen Bildern.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formeln I, II oder III als lichtempfindliche Säuredonatoren bei der Herstellung von Farbfiltern oder chemisch verstärkten Resistmaterialien.

Wie vorstehend erwähnt, wirken in photovernetzbaren Zusammensetzungen Oximderivate als latente Härtungskatalysatoren: wenn sie mit Licht bestrahlt werden, setzen sie eine Säure frei, die die Vernetzungsreaktion katalysiert. Ferner kann die durch die Bestrahlung freigesetzte Säure beispielsweise die Entfernung von geeigneten säureempfindlichen Schutzgruppen aus einer Polymerstruktur oder die Spaltung von Polymeren, die säureempfindliche Gruppen im Polymergerüst enthalten, katalysieren. Zu weiteren Anwendungen gehören beispielsweise Farbveränderungssysteme, die auf einer Veränderung des pH-Werts oder der Löslichkeit beispielsweise eines mit säureempfindlichen Schutzgruppen geschützten Pigments beruhen.

Die erfindungsgemäßen Oximderivate können auch zur Herstellung von sogenannten "Print-out"-Bildern verwendet werden, wenn die Verbindung zusammen mit einem farbgebenden Mittel verwendet wird, das seine Farbe verändert, wenn sich der pH-Wert ändert, wie es beispielsweise in JP-Hei-4-328552-A oder in US-5 237 059 beschrieben ist. Derartige Farbveränderungssysteme können gemäß EP-199672 zur Überwachung von Materialien, die gegenüber Wärme oder Strahlung empfindlich sind, eingesetzt werden.

Zusätzlich zu einer Farbänderung ist es während der säurekatalysierten Schutzgruppenentfernung von löslichen Pigmentmolekülen (wie in EP-648770, EP-648817 und EP-742255 beschrieben) möglich, daß die Pigmentkristalle ausgefällt werden. Dies kann bei der Herstellung von Farbfiltern, wie es beispielsweise in EP-654711 beschrieben ist, oder zum Ausdrucken von Bildern und für Indikatoranwendungen, wenn die Farbe des latenten Pigmentvorläufers sich von der Farbe des ausgefallenen Pigmentkristalls unterscheidet, herangezogen werden.

Zusammensetzungen, die sich pH-empfindlicher Farbstoffe oder latenter Pigmente in Kombination mit Oximderivaten bedienen, können als Indikatoren für elektromagnetische Strahlungen, z.B. gamma-Strahlung, Elektronenstrahlen, UV- oder sichtbares Licht, oder als einfache Wegwerf-Dosimeter verwendet werden. Derartige Dosimeter sind insbesondere für Licht, das für das

5 menschliche Auge unsichtbar ist, wie UV- oder IR-Licht, von Interesse.

Schließlich können Oximderivate, die in einem wäßrigen, alkalischen Entwickler schwach löslich sind, im Entwickler löslich gemacht werden, indem man eine lichtinduzierte Umwandlung in die freie Säure vornimmt, mit dem Ergebnis, daß sie als Löslichkeitsverstärker in Kombination mit geeigneten filmbildenden Harzen verwendet werden können.

10 Bei Harzen, die durch saure Katalyse und demgemäß durch die erfindungsgemäßen photolistenten Säuren der Formeln I, II oder III und insbesondere durch die Verbindungen der Formeln Ib oder IIIb vernetzt werden können, handelt es sich beispielsweise um Gemische von polyfunktionellen Alkoholen oder Hydroxygruppen enthaltenden Acryl- und Polyesterharzen oder um partiell hydrolysierte Polyvinylacetale von Polyvinylalkoholen mit polyfunktionellen Acetalderivaten. Unter 15 bestimmten Bedingungen ist beispielsweise auch die säurekatalysierte Selbstkondensation von Harzen mit funktionellen Acetalgruppen möglich.

Bei geeigneten säurehärtbaren Harzen handelt es sich im allgemeinen um sämtliche Harze, deren Härtung durch Säurekatalysatoren beschleunigt werden kann, z.B. um Aminoplaste oder Phenolresolharze. Bei diesen Harzen handelt es sich beispielsweise um Melamin-, Harnstoff-, 20 Epoxy-, Phenol-, Acryl-, Polyester- und Alkydharze, aber insbesondere um Gemische aus Acryl-, Polyester- oder Alkydharzen mit einem Melaminharz. Darunter fallen auch modifizierte Oberflächenbeschichtungsharze, wie acrylmodifizierte Polyester- und Alkydharze. Beispiele für einzelne Harztypen, die unter den Ausdruck Acryl-, Polyester- und Alkydharze fallen, werden beispielsweise von Wagner, Sarx, Lackkunstharze (München, 1971), S. 86-123 und S. 229-238, oder in Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflg. Bd. 15 (1978), S. 613-628, oder Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Bd. 18, S. 360 ff., Bd. A19, S. 371 ff., beschrieben.

Bei Beschichtungsanwendungen umfaßt die Oberflächenbeschichtung vorzugsweise ein Aminohaarz. Beispiele hierfür sind veretherte oder unveretherte Melamin-, Harnstoff-, Guanidin- oder Biuretharze. Eine Säurekatalyse ist besonders wichtig bei der Härtung von Oberflächenbeschichtungen, die veretherte Aminoarze, wie methylierte oder butylierte Melaminharze (N-Methoxymethyl- oder N-Butoxymethylmelamin) oder methylierte/butylierte Glycolurile, umfassen. Beispiele für weitere Harzzusammensetzungen sind Gemische von polyfunktionellen Alkoholen oder Hydroxygruppen enthaltenden Acryl- und Polyesterharzen, partiell hydrolysiertem Polyvinylacetat oder Polyvinylalkohol mit polyfunktionellen Dihydropropoxylderivaten, wie Derivate von 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-carbonsäure. Auch Polysiloxane können unter Anwendung von Säurekatalyse vernetzt werden. Diese Siloxangruppen enthaltenden Harze können beispielsweise entweder einer Selbstkondensation mittels einer säurekatalysierten Hydrolyse unterliegen oder mit einer zweiten Komponente des Harzes, z.B. einem polyfunktionellen Alkohol, einem Hydroxygruppen enthaltenden Acryl- oder Polyesterharz, einem partiell hydrolysierten Polyvinylacetat oder einem Polyvinylalkohol, vernetzt werden. Diese Art von Polykondensation von Polysiloxanen wird beispielsweise von J. J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science, Bd. 5 (1989), Pergamon Press, Oxford, S. 593, beschrieben. Zu weiteren kationisch polymerisierbaren Materialien, die zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen geeignet sind, gehören ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die 35 nach einem kationischen Mechanismus polymerisierbar sind, z.B. Vinylether, wie Methylvinylether, Isobutylvinylether, Trimethylolpropantrivinylether und Ethylenglycoldivinylether; cyclische Vinylether, wie 3,4-Dihydro-2-formyl-2H-pyran (dimeres Acrolein) oder der 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-carbonsäureester von 2-Hydroxymethyl-3,4-dihydro-2H-pyran; Vinylester, wie Vinylacetat und Vinylstearat, Mono- und Diolefine, wie α -Methylstyrol, N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcarbazol.

40 Für bestimmte Zwecke können Harzgemische mit monomeren oder oligomeren Bestandteilen mit einem Gehalt an polymerisierbaren ungesättigten Gruppen verwendet werden. Derartige Oberflächenbeschichtungen können auch unter Verwendung von Verbindungen der Formeln I, II oder III gehärtet werden. In einem derartigen Verfahren können zusätzlich radikalische Polymerisationsinitiatoren oder Photoinitiatoren verwendet werden. Die erstgenannten Produkte leiten die Polymerisation der ungesättigten Gruppen während der Wärmebehandlung ein, während dies bei den letzt-

genannten Verbindungen während der UV-Bestrahlung erfolgt.

Die Erfindung betrifft auch eine Zusammensetzung, die folgendes umfaßt:

(a) eine Verbindung, die bei Einwirkung einer Säure oder einer Verbindung, deren Löslichkeit durch Einwirkung einer Säure erhöht wird, härtet; und

5 (b) als lichtempfindlichen Säuredonator mindestens eine Verbindung der Formeln Ib, IIb oder IIIb gemäß den vorstehenden Angaben.

Die Verbindungen der Formeln I, II oder III bzw. der Formeln Ib, IIb oder IIIb werden im allgemeinen den Zusammensetzungen in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, beispielsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-% zugesetzt.

10 Erfindungsgemäß können die Verbindungen der Formeln I, Ib, II, IIb, III oder IIIb zusammen mit weiteren lichtempfindlichen Säuredonatorverbindungen (b1), weiteren Photoinitiatoren (d), Sensibilisatoren (e) und/oder Additiven (c) verwendet werden.

Geeignete lichtempfindliche Säuredonatorverbindungen (b1), Sensibilisatoren (e) und Additive (c) sind die vorstehend angegebenen Produkte.

15 Beispiele für zusätzliche Photoinitiatoren (d) sind radikalische Photoinitiatoren, z.B. aus der Klasse der Benzophenone, Acetophenonderivate, wie α -Hydroxycycloalkylphenylketon, Dialkoxyacetophenon, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenon, 4-Aroyl-1,3-dioxolane, Benzoinalkylether und Benzilketale, Monoacylphosphinoxide, Bisacylphosphinoxide oder Titanocene. Beispiele für besonders geeignete zusätzliche Photoinitiatoren sind: 1-(4-Dodecylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methylethan, 1-(4-Isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-methylethan, 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methylethan, 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)-benzoyl]-1-hydroxy-1-methylethan, 1-[4-(Acryloyloxyethoxy)-benzoyl]-1-hydroxy-1-methylethan, Diphenylketon, Phenyl-1-hydroxy-cyclohexylketon, (4-Morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-dimethylaminopropan, 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-benzyl-2-dimethylaminobutan-1-on, (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholinoethan, Benzildimethylketal, Bis-(cyclopentadienyl)-bis-(2,6-difluor-3-pyrrylphenyl)-titan, Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Bis-(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethylpentyl)-phosphinoxid, Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-2,4-dipentyloxyphenylphosphinoxid oder Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid. Weitere geeignete Photoinitiatoren finden sich in US-4 950 581, Spalte 20, Zeile 35 bis Spalte 21, Zeile 35. Weitere Beispiele sind Trihalogenmethyltriazinderivate oder Hexaarylbisimidazolylverbindungen. Weitere Beispiele für zusätzliche Photoinitiatoren sind Boratverbindungen, wie sie z.B. in US-4 772 530, EP-775706, GB-2 307 474, GB-2 307 473 und GB-2 304 472 beschrieben sind. Die Boratverbindungen werden vorzugsweise in Kombination mit Elektronenakzeptorverbindungen, z.B. mit Farbstoffkationen oder Thioxanthonderivaten, verwendet.

35 Weitere Beispiele für zusätzliche Photoinitiatoren sind Peroxidverbindungen, z.B. Benzoylperoxid (weitere geeignete Peroxide sind in US-4 950 581, Spalte 19, Zeilen 17-25 beschrieben) oder kationische Photoinitiatoren, wie aromatische Sulfonium- oder Iodoniumsalze, wie sie beispielsweise in US-4 950 581, Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10, beschrieben sind, oder Cyclopentadienylareneisen(II)-Komplexsalze, wie (η^6 -Isopropylbenzol)-(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat.

40 Bei den Oberflächenbeschichtungen kann es sich um Lösungen oder Dispersionen des Oberflächenbeschichtungsharzes in einem organischen Lösungsmittel oder in Wasser handeln, oder diese Produkte können auch lösungsmittelfrei vorliegen. Von besonderem Interesse sind Oberflächenbeschichtungen mit einem geringen Lösungsmittelgehalt, sogenannte "Oberflächenbeschichtungen mit hohem Feststoffgehalt" und Pulverbeschichtungszusammensetzungen. Bei den Oberflächenbeschichtungen kann es sich um klare Lacke handeln, wie sie beispielsweise in der Kraftfahrzeugindustrie als Endlacke für mehrschichtige Überzüge verwendet werden. Sie können auch Pigmente und/oder Füllstoffe, bei denen es sich um anorganische oder organische Verbindungen handelt, sowie Metallpulver zur Erzielung metallischer Effekte umfassen.

45 Die Oberflächenbeschichtungen können auch relativ geringe Mengen an speziellen Additiven enthalten, die auf dem Gebiet der Oberflächenbeschichtungstechnik üblich sind, z.B. Fließverbeserungsmittel, thixotrope Mittel, Verlaufmittel, Antischäummittel, Netzmittel, Haftungsförderer, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, oder Sensibilisatoren.

50 UV-Absorber, wie Hydroxyphenylbenzotriazol, Hydroxyphenylbenzophenon, Oxalsäureamid oder Hydroxyphenyl-s-triazin, können den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Lichtschutzmittel zugesetzt werden. Einzelne Verbindungen oder Gemische dieser Verbindungen

können mit oder ohne Zugabe von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

Beispiele für derartige UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind:

1. **2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole**, wie 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert.-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert.-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 5 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert.-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec.-Butyl-5'-tert.-butyl-2'-(hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benzotriazol, 10 2-(3',5'-Di-tert.-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Gemische aus 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 15 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert.-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-tert.-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)-phenylbenzotriazol, 2,2'-Methylen-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; sowie das Umesterrungsprodukt von 2-[3'-tert.-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglykol 300 [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂₋, worin R = 3'-tert.-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl.
2. **2-Hydroxybenzophenone**, wie das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- oder 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxyderivat.
3. **Ester von unsubstituierten oder substituierten Benzoësäuren**, wie 4-tert.-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.-Butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzosäure-2,4-di-tert.-butylphenylester, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzosäurehexadecylester, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzosäureoctadecylester, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzosäure, 2-Methyl-4,6-di-tert.-butylphenylester.
4. **Acrylate**, wie α -Cyano- β,β -diphenylacrylsäureethylester oder -isoctylester, α -Carbomethoxymitsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxymitsäuremethylester oder -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxymitsäuremethylester und N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.
5. **Sterisch gehinderte Amine**, wie Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt von 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert.-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiy)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert.-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan, Kondensationsprodukt von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan, 45 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion und 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.
6. **Oxalsäurediamide**, wie 4,4'-Diocetylxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Diocetylxy-5,5'-di-tert.-butyloxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert.-butyloxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamide, 2-Ethoxy-5-tert.-butyl-2'-ethyloxanilid und ein Gemisch davon mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert.-butyloxanilid sowie Gemische von o- und p-Methoxy- und o- und p-Ethoxy-di-subst.-oxaniliden.
7. **2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine**, wie 2,4,6-Tris-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxy-

phenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)-phenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropoxy)-phenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-Dodecyl-/tridecyloxy-(2-hydroxypropyl)-oxy-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, wie Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaeurythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaeurythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-pentaeurythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenyl)-pentaeurythritdiphosphit, Bis-isodecyloxpentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl)-pentaeurythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)-pentaeurythritdiphosphit, Tristearylsorbitriphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylenediphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert.-butyl-12H-dibenzo[d,g]1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert.-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g]1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit und Bis-(2,4-di-tert.-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

Derartige Lichtschutzmittel können beispielsweise auch einer benachbarten Oberflächenbeschichtungsschicht zugesetzt werden, aus der sie allmählich in die zu schützende Einbrennschicht diffundieren. Bei der benachbarten Oberflächenüberzugsschicht kann es sich um einen Primer unter der Einbrennschicht oder einen Überzugslack über der Einbrennlackschicht handeln.

Ferner ist es möglich, dem Harz beispielsweise Photosensibilisatoren zuzusetzen, die die spektrale Empfindlichkeit verschieben oder verstärken, so daß die Strahlungsdauer verringert und/oder eine andere Lichtquelle verwendet werden kann. Beispiele für Photosensibilisatoren sind aromatische Ketone oder aromatische Aldehyde (beispielsweise gemäß US-4 017 652), 3-Acylcumarine (beispielsweise gemäß US-4 366 228, EP-738928 und EP-22188), Ketocumarine (beispielsweise gemäß US-5 534 633, EP-538997, JP-8272095-A), Styrylcumarine (z.B. gemäß EP-624580), 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Thioxanthone, kondensierte aromatische Verbindungen, wie Perylen, aromatische Amine (z.B. gemäß US-4 069 954 oder WO-96/41237) oder kationische und basische farbgebende Mittel (beispielsweise gemäß US-4 026 705), wie farbgebende Mittel auf der Basis von Eosin, Rhodanin und Erythrosin, sowie Farbstoffe und Pigmente gemäß JP-8320551-A, EP-747771, JP-7036179-A, EP-619520, JP-6161109-A, JP-6043641, JP-6035198-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-4 282 309, EP-39025, EP-5274, EP-727713, EP-726497 oder DE-2 027 467.

Weitere übliche Additive sind je nach dem vorgesehenen Anwendungszweck optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, farbgebende Mittel, Netzmittel oder Fließverbesserungsmittel und Haftungspromotoren.

Zur Härtung von dicken und pigmentierten Überzügen eignet sich die Zugabe von Mikroglaskügelchen oder pulverförmigen Glasfasern, wie es in US-5 013 768 beschrieben ist.

Oximderivate können beispielsweise auch in Hybridsystemen eingesetzt werden. Diese Systeme beruhen auf Zubereitungen, die durch zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen vollständig gehärtet werden. Beispiele hierfür sind Systeme, die Komponenten enthalten, die einer säure-katalysierten Vernetzungsreaktion oder einer Polymerisationsreaktion unterliegen können, die aber auch weitere Komponenten enthalten, die eine Vernetzung nach einem zweiten Mechanismus herbeiführen. Beispiele für den zweiten Mechanismus sind eine radikalische vollständige Härtung, eine oxidative Vernetzung oder eine durch Feuchtigkeit eingeleitete Vernetzung. Der zweite Härtungsmechanismus kann rein thermisch eingeleitet werden, gegebenenfalls zusammen mit einem geeigneten Katalysator, oder auch mittels Licht unter Verwendung eines zweiten Photoinitiators. Geeignete weitere Photoinitiatoren entsprechen den vorstehenden Ausführungen.

Wenn die Zusammensetzung eine radikalisch vernetzbare Komponente enthält, kann der Härtungsvorgang, insbesondere von Zusammensetzungen, die pigmentiert sind (z.B. mit Titandioxid), auch durch Zugabe einer Komponente unterstützt werden, die unter thermischen Bedingungen Radikale bildet, z.B. einer Azoverbindung, wie 2,2'-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), einem Triazin, einem Diazosulfid, einem Pentazadien oder einer Peroxyverbindung, wie einem Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z.B. tert.-Butylhydroperoxid, wie es beispielsweise in

EP-245639 beschrieben ist. Die Zugabe von Redoxinitiatoren, wie Kobaltsalzen, macht es möglich, daß die Härtung durch eine oxidative Vernetzung mit Sauerstoff aus der Luft unterstützt wird.

Die Oberflächenbeschichtung kann durch ein übliches Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Spritzen, Streichen oder Tauchen. Bei Verwendung von geeigneten Oberflächenbeschichtungen ist auch ein elektrischer Auftrag möglich, beispielsweise durch eine anodische elektrophoretische Abscheidung. Nach dem Trocknen wird der Oberflächenbeschichtungsfilm bestrahlt. Gegebenenfalls wird dann der Oberflächenbeschichtungsfilm mittels einer Wärmebehandlung vollständig ausgehärtet.

Die Verbindungen der Formeln I, II oder III können auch zum Härteln von Formkörpern aus Verbundstoffen verwendet werden. Ein Verbundstoff besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z.B. einem Glasfasergewebe, das mit der photohärtenden Zubereitung imprägniert ist.

Aus EP-592139 ist es bekannt, daß Oximderivate als Säuregeneratoren verwendet werden können, die durch Licht in Zusammensetzungen, die zur Oberflächenbehandlung und Reinigung von Glas-, Aluminium- und Stahloberflächen geeignet sind, aktiviert werden können. Die Verwendung von derartigen Verbindungen in Organosilan-Systemen führt zu Zusammensetzungen, die eine erheblich bessere Lagerstabilität als unter Verwendung von freier Säure hergestellte Produkte aufweisen. Die Verbindungen der Formeln I, II oder III eignen sich auch für diese Anwendungsmöglichkeit.

Die erfindungsgemäßen Oximderivate können auch zur Formgebung von Polymeren verwendet werden, die einem säureinduzierten Übergang in einen Zustand unterliegen, wo sie bei Anwendung von Lithographie die erforderlichen Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise können die Oximderivate zur Bemusterung von konjugierten, emittierenden Polymeren verwendet werden, wie es beispielsweise von M. L. Renak, C. Bazan und D. Roitman in Advanced materials, Bd. 9 (1997), S. 392, beschrieben wird. Derartige bemusterte, emittierende Polymere können zur Herstellung von bemusterten lichtemittierenden Dioden (LED) im Mikromäßstab verwendet werden. Diese Dioden können zur Herstellung von Anzeigevorrichtungen und Datenspeicherungsmedien eingesetzt werden. Auf ähnliche Weise können Vorläufer für Polyimide (z.B. Polyimid- Vorläufer mit säurelabilen Schutzgruppen, die die Löslichkeit im Entwickler verändern) bestrahlt werden, um bemusterte Polyimid-Schichten zu bilden, die als Schutzüberzüge, Isolierschichten und Pufferungsschichten bei der Herstellung von Mikrochips und Leiterplatten dienen können.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können auch als gleichmäßige Überzüge, photoabbildbare Isolierschichten und Dielektrika verwendet werden, wie sie bei sequenziellen Aufbausystemen für gedruckte Leiterplatten und Spannungspufferschichten bei der Herstellung von integrierten Schaltungen verwendet werden.

Es ist bekannt, daß konjugierte Polymere, z.B. Polyaniline, mittels Protonendotierung von einem halbleitenden in einen leitenden Zustand umgewandelt werden können. Die erfindungsgemäßen Oximderivate können zur bildmäßigen Bestrahlung von Zusammensetzungen verwendet werden, die derartige konjugierte Polymere enthalten, um leitende Strukturen (belichtete Bereiche) zu bilden, die in isolierendes Material (unbelichtete Bereiche) eingebettet sind. Diese Materialien können als Leiter und Verbindungsteile für die Herstellung von elektrischen und elektronischen Vorrichtungen verwendet werden.

Geeignete Strahlungsquellen für die Zusammensetzungen mit einem Gehalt an den Verbindungen der Formeln I, II oder III sind Strahlungsquellen, die eine Strahlung mit einer Wellenlänge von etwa 150 bis 1500 nm, z.B. 180 bis 1000 nm, oder vorzugsweise 190 bis 700 nm emittieren, sowie eine Strahlung mit Elektronenstrahlen und eine hochenergetische elektromagnetische Strahlung, wie Röntgenstrahlen. Es eignen sich sowohl punktförmige Quellen als auch flächenmäßige Projektoren ("Lampenteppiche"). Beispiele hierfür sind: Kohlebogenlampen, Xenonbogenlampen, Mitteldruck-, Hochdruck- und Niederdruck-Quecksilberlampen, die gegebenenfalls mit Metallhalogeniden dotiert sind (Metallhalogenidlampen), durch Mikrowellen angeregte Metalldampflampen, Excimerlampen, superaktinische fluoreszierende Röhren, fluoreszierende Lampen, Argonfädellampen, elektronische Blitzlampen, photographisches Flutlicht, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, die mittels Synchrotronvorrichtungen oder Laserplasma erzeugt werden. Der Abstand zwischen der Strahlungsquelle und dem zu bestrahlenden erfindungsgemäßen Substrat kann beispielsweise von 2 bis 150 cm variieren, je nach dem vorgesehenen Anwendungszweck und dem Typ und/oder der Stärke der Strahlungsquelle. Geeignete Strahlungsquellen sind insbeson-

dere Quecksilberdampflampen, insbesondere Mittel- und Hochdruck-Quecksilberlampen, aus deren Strahlung Emissionslinien mit anderen Wellenlängen gegebenenfalls herausgefiltert werden können. Dies ist insbesondere der Fall für Strahlung von relativ kurzer Wellenlänge. Es ist jedoch auch möglich, Niederenergielampen (z.B. fluoreszierende Röhren) zu verwenden, die zur Emission im geeigneten Wellenlängenbereich befähigt sind. Ein Beispiel hierfür ist die Philips TL03-Lampe. Ein weiterer Typ einer Strahlungsquelle, die verwendet werden kann, sind lichtemittierende Dioden (LED), die bei verschiedenen Wellenlängen über das gesamte Spektrum emittieren, entweder als eine Quelle mit einer schmalen Emissionsbande oder eine Quelle mit einer breiten Bande (weißes Licht). Ferner geeignet sind Laserstrahlungsquellen, wie Excimerlaser, z.B. Kr-F-Laser für eine Strahlung bei 248 nm, Ar-F-Laser bei 193 nm oder F₂-Laser bei 157 nm. Es können auch Laser im sichtbaren Bereich und im IR-Bereich verwendet werden. Besonders geeignet ist die Strahlung der Quecksilber-i-, -h- und -g-Linien bei Wellenlängen von 365, 405 und 436 nm. Eine geeignete Laserstrahlquelle ist beispielsweise der Argonionenlaser, der Strahlung mit Wellenlängen von 454, 458, 466, 472, 478, 488 und 514 nm emittiert. Nd-YAG-Laser, die Licht mit 1064 nm emittieren und deren zweite und dritte harmonische Oberwellen (532 nm bzw. 355 nm) können ebenfalls verwendet werden. Geeignet sind ferner beispielsweise Helium/Cadmium-Laser mit einer Emission bei 442 nm oder Laser, die um den UV-Bereich emittieren. Mit diesem Strahlungstyp ist es nicht unbedingt wesentlich, eine Photomaske in Kontakt mit der Photopolymer-Beschichtung zu verwenden, um einen positiven oder negativen Resist zu erzeugen, da der gesteuerte Laserstrahl zum direkten Schreiben auf dem Überzug befähigt ist. Für diesen Zweck ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemäßen Materialien sehr vorteilhaft, da sie hohe Schreibgeschwindigkeiten bei relativ niedrigen Intensitäten erlaubt. Bei Bestrahlung zersetzen sich die Oximderivate in der Zusammensetzung in den bestrahlten Bereichen der Oberflächenbeschichtung unter Bildung von Säuren.

Im Gegensatz zur üblichen UV-Härtung mit hochintensiver Strahlung wird mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eine Aktivierung unter Einwirkung einer Strahlung von relativ niedriger Intensität erreicht. Zu derartigen Strahlungen gehören beispielsweise Tageslicht (Sonnenlicht) und mit Tageslicht gleichwertige Strahlungsquellen. Sonnenlicht unterscheidet sich in seiner spektralen Zusammensetzung und Intensität vom Licht künstlicher Strahlungsquellen, die üblicherweise bei der UV-Härtung verwendet werden. Die Absorptionseigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen sind für die Ausnutzung von Sonnenlicht sowie von natürlichen Strahlungsquellen für die Härtung gut geeignet. Als mit Tageslicht gleichwertige künstliche Lichtquellen, die zur Aktivierung der erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden können, sind Projektoren von niedriger Intensität zu verstehen, z.B. bestimmte fluoreszierende Lampen, wie die Spezialfluoreszenzlampe Philips TL05 und die Spezialfluoreszenzlampe Philips TL09. Lampen mit einem hohen Tageslichtanteil und Tageslicht selbst sind insbesondere dazu geeignet, eine Oberflächenüberzugsschicht in zufriedenstellender Weise in einem Zustand frei von Klebrigkeits zu härteten. In diesem Fall sind teure Härtungsvorrichtungen überflüssig, und die Zusammensetzungen können insbesondere für Endüberzüge im Freien herangezogen werden. Die Härtung mit Tageslicht oder mit Lichtquellen, die mit Tageslicht gleichwertig sind, stellt ein energiesparendes Verfahren dar und verhindert Emissionen von flüchtigen organischen Komponenten bei Anwendungen im Freien. Im Gegensatz zum Förderbandverfahren, das sich für flache Komponenten eignet, kann eine Tageslichthärtung auch für Endüberzüge im Freien auf statischen oder fixierten Gegenständen und Strukturen herangezogen werden.

Die zu härtende Oberflächenbeschichtung kann direkt mit Sonnenlicht oder mit Lichtquellen, die mit Tageslicht gleichwertig sind, gehärtet werden. Die Härtung kann jedoch auch hinter einer durchsichtigen Schicht (z.B. einer Glasplatte oder einer Kunststofffolie) stattfinden.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen ausführlich erläutert. Teil- und Prozentangaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht, was auch für die übrige Beschreibung und die Ansprüche gilt. Sofern Alkylreste mit mehr als drei Kohlenstoffatomen ohne Hinweis auf bestimmte Isomere erwähnt werden, sind jeweils die n-Isomeren gemeint.

Beispiel 1

2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-methylsulfonat

1.1: 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim

25 g (0,144 Mol) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanon werden in 40 ml Ethanol von 80°C gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit 10,5 g (0,151 Mol) Hydroxylammoniumchlorid und 20,1 g (0,245 Mol)

Natriumacetat, die in 20 ml Wasser gelöst sind, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rückfluß erwärmt. Sodann wird das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer abgedampft. Der Rückstand wird in Wasser gegossen. Der weiße Niederschlag wird mit Wasser gespült und unter Vakuum getrocknet. Man erhält 24,4 g 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim. Das 5 rohe Produkt wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

1.2: 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-methylsulfonat

2,0 g (10,6 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim werden in 40 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 1,3 g (11,7 mMol) Methylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,6 g (15,9 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei 0°C gerührt, in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umfällung unter Verwendung von Methanol und Wasser gereinigt. Man erhält 2,3 g (8,6 mMol, 81 %) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-(methansulfonat) in Form eines weißen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt (F.) von 51-64°C. Die Struktur 10 wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 3,26 (s, 3H), 7,47-7,63 (m, 5H).

Beispiel 2

2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-(10-campherylsulfonat)

2,0 g (10,6 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim (hergestellt gemäß Beispiel 1.1) werden 20 in 40 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,9 g (11,6 mMol) 10-Campherylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,6 g (15,9 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Gemisch wird 2,5 Stunden bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von Ethylacetat und Hexan (1:9) als Elutionsmittel gereinigt. Man 25 erhält 2,2 g (5,5 mMol, 52 %) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-(10-campherylsulfonat) in Form einer blaßgelben Flüssigkeit. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 0,92 (s, 3H), 1,14(Z)/1,18(E) (s, 3H), 1,40-1,50 (m, 1H), 1,66-1,75 (m, 1H), 1,92-2,19 (m, 3H), 2,34-2,55 (m, 2H), 3,28(E)/3,33(Z) (d, 1H), 3,87(Z)/3,97(E) (d, 1H), 7,48-7,65 (m, 5H). Das ¹H-NMR-Spektrum ergibt, daß es sich bei dem Produkt um ein 9:1-Gemisch aus Z- und E-Isomeren handelt. Die Signale werden provisorisch den E- und Z-Konformationen 30 zugeordnet.

Beispiel 3

2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-(4-methoxyphenylsulfonat)

2,0 g (10,6 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim (hergestellt gemäß Beispiel 1.1) werden 35 in 40 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,4 g (11,7 mMol) 4-Methoxyphenylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,6 g (15,9 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation 40 aus Methanol gereinigt. Man erhält 2,3 g (6,5 mMol, 61 %) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-(4-methoxyphenylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 69-73°C. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 3,92 (s, 3H), 7,05 (d, 2H), 7,38-7,58 (m, 5H), 7,95 (d, 2H).

Beispiel 4

2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-(1-naphthylsulfonat)

2,0 g (10,6 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim (hergestellt gemäß Beispiel 1.1) werden 45 in 40 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,6 g (11,6 mMol) 1-Naphthylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,6 g (15,9 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umfällung unter Verwendung 50 von Aceton und Wasser gereinigt. Man erhält 3,7 g (9,8 mMol, 92 %) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-(1-naphthylsulfonat) als weißen Feststoff vom F. 96-104°C. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt δ [ppm]: 7,23-7,38 (m, 2H), 7,43-7,85 (m, 6H), 7,95-8,05 (m, 1H), 8,18-8,27 (m, 1H), 8,37-8,83 (m, 2H).

Beispiel 5**2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-(2-naphthylsulfonat)**

5 2,0 g (10,6 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim (hergestellt gemäß Beispiel 1.1) werden in 40 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,6 g (11,6 mMol) 2-Naphthylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,6 g (15,9 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Man erhält 2,8 g (7,4 mMol, 70 %) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-(2-naphthylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 117-120°C. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 7,37-7,58 (m, 5H), 7,64-7,78 (m, 2H), 7,92-8,09 (m, 4H), 8,63 (s, 1H).

Beispiel 6**2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-(2,4,6-trimethylphenylsulfonat)**

15 2,0 g (10,6 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim (hergestellt gemäß Beispiel 1.1) werden in 40 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,5 g (11,6 mMol) 2,4,6-Trimethylphenylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,6 g (15,9 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 4,5 Stunden bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umfällung unter Verwendung von Methanol und Wasser gereinigt. Man erhält 3,2 g (8,6 mMol, 81 %) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethanonoxim-O-(1,2,4,6-trimethylphenylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 90-103°C. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 2,34(E)/2,36(Z) (s, 3H), 2,60(Z)/2,68(E) (s, 6H), 7,00 (m, 2H), 7,40 (s, 2H), 7,47-7,58 (m, 3H). Das ¹H-NMR-Spektrum ergibt, daß es sich bei dem Produkt um ein 4:1-Gemisch von Z- und E-Isomeren handelt. Die Signale werden provisorisch den E- und Z-Konformationen zugeordnet.

Beispiel 7**2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campherylsulfonat)****7.1: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanon**

30 50,0 g (0,543 Mol) Toluol und 66,3 g (0,543 Mol) 4-Dimethylaminopyridin werden in 700 ml CH₂Cl₂ vermischt und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird tropfenweise mit 114,0 g (0,543 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid versetzt, wonach 167 g (1,25 Mol) AlCl₃ portionsweise zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in Eiswasser gegossen und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird bei 90°C/15 mmHg destilliert. Man erhält 49,5 g Produkt in Form einer farblosen Flüssigkeit.

7.2: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanoxim

40 49,5 g (0,263 Mol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanon werden bei 80°C in 250 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit 19,2 g (0,276 Mol) Hydroxylammoniumchlorid und 36,7 g (0,447 Mol) Natriumacetat, die in 125 ml Wasser gelöst sind, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3,5 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Sodann wird das Gemisch in Eiswasser gegossen, wodurch man einen weißen Feststoff erhält. Die Filtration ergibt 39,2 g 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanoxim in Form eines weißen Feststoffes vom F. 54-68°C. Das Rohprodukt wird in der nächsten Stufe ohne weitere Reinigung verwendet.

7.3: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campherylsulfonat)

45 3,0 g (14,8 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanoxim werden in 30 ml THF gelöst und mit einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 4,1 g (16,2 mMol) 10-Campherylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 2,3 g (22,2 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 90 Minuten bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Ethylacetat und Hexan (1:9) als Elutionsmittel gereinigt. Man erhält 3,2 g (7,7 mMol, 52 %) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campherylsulfonat) in Form einer farblosen Flüssigkeit. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 0,92 (s, 3H), 1,14(Z)/1,18(E) (s, 3H), 1,42-1,50 (m, 1H), 1,64-1,74 (m, 1H), 1,93-2,18 (m, 3H), 2,35-2,56 (m, 5H), 3,28(E)/3,33(Z)

(d, 1H), 3,87(Z)/3,94(E) (d, 1H), 7,27-7,32 (m, 2H), 7,43(Z)/7,53(E) (d, 2H). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt, daß es sich bei dem Produkt um ein 4:1-Gemisch von Z- und E-Isomeren handelt. Die Signale werden provisorisch den E- und Z-Konformationen zugeordnet.

Beispiel 8

2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanoxim-O-(methylsulfonat)

5 3,0 g (14,8 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanoxim (hergestellt gemäß Beispiel 7.2) werden in 30 ml THF gelöst und mit einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 1,9 g (16,2 mMol) Methylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 2,3 g (22,2 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Ethylacetat und Hexan (15:85) als Elutionsmittel gereinigt. Man erhält 2,6 g (9,2 mMol, 62 %) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylphenyl)-ethanoxim-O-(methylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 56-67°C. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 2,42 (s, 3H), 3,27 (s, 3H), 7,26-7,53 (m, 4H).

Beispiel 9

2,2,2-Trifluor-1-(2-methylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campherylsulfonat)

9.1: 2,2,2-Trifluor-1-(2-methylphenyl)-ethanon

Ein Grignard-Reagenz wird aus 25,0 g (0,146 Mol) 2-Bromtoluol und 4,3 g (0,175 Mol) Magnesium in 100 ml Diethylether hergestellt. Das Grignard-Reagenz wird tropfenweise bei -78°C zu einer Lösung von 22,8 g (0,161 Mol) Ethyltrifluoracetat in 120 ml Diethylether gegeben. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt es 1 weitere Stunde. 300 ml $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{aq}$ und 100 ml 1N HCl werden sodann zu dem Gemisch gegeben. Die wäßrige Phase wird entfernt. Die organische Phase wird mit $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{aq}$ und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie mit Kieselgel mit Hexan als Elutionsmittel gereinigt. Man erhält 6,3 g 2,2,2-Trifluor-1-(2-methylphenyl)-ethanon in Form einer farblosen Flüssigkeit.

9.2: 2,2,2-Trifluor-1-(2-methylphenyl)-ethanoxim

3,7 g (0,020 Mol) 2,2,2-Trifluor-1-(2-methylphenyl)-ethanon werden bei 80°C in 20 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit 1,4 g (0,020 Mol) Hydroxylammoniumchlorid und 2,7 g (0,033 Mol) Natriumacetat, die in 10 ml Wasser gelöst sind, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden unter Rückfluß erwärmt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Man erhält 2,7 g 2,2,2-Trifluor-1-(2-methylphenyl)-ethanoxim in Form eines weißen Feststoffes. Das rohe Produkt wird in der nächsten Reaktionsstufe ohne weitere Reinigung eingesetzt.

9.3: 2,2,2-Trifluor-1-(2-methylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campherylsulfonat)

1,2 g (5,9 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(2-methylphenyl)-ethanoxim werden in 30 ml THF gelöst und mit einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 1,6 g (6,5 mMol) 10-Campherylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 0,90 g (8,9 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Nach 3-stündigem Rühren des Reaktionsgemisches bei 0°C wird es in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Ethylacetat und Hexan (1:9) als Elutionsmittel gereinigt. Man erhält 1,2 g (2,9 mMol, 49 %) 2,2,2-Trifluor-1-(2-methylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campherylsulfonat) in Form einer farblosen Flüssigkeit. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 0,92 (s, 3H), 1,12(Z)/1,18(E) (s, 3H), 1,38-1,50 (m, 1H), 1,55-1,75 (m, 1H), 1,90-2,18 (m, 3H), 2,28-2,53 (m, 5H), 3,25-3,38 (m, 1H), 3,84(Z)/3,90(E) (d, 1H), 7,15-7,46 (m, 4H). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt, daß es sich bei dem Produkt um ein 7:3-Gemisch von Z- und E-Isomeren handelt. Die Signale werden provisorisch den E- und Z-Konformationen zugeordnet.

Beispiel 10

2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanoxim-O-(10-campherylsulfonat)

10.1: 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanon

30,4 g (0,286 Mol) m-Xylool und 34,9 g (0,286 Mol) 4-Dimethylaminopyridin werden in 400 ml CH_2Cl_2 vermischt und mit einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 87,6 g (0,657 Mol) AlCl_3

versetzt, wonach tropfenweise 60 g (0,286 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in Eiswasser gegossen und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser, $\text{NaHCO}_3\text{-aq}$ und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird bei $100^\circ\text{C}/15 \text{ mmHg}$ destilliert. Man erhält 12,6 g Rohprodukt in Form einer farblosen Flüssigkeit. Dieses Rohprodukt wird in der nächsten Reaktionsstufe ohne weitere Reinigung eingesetzt.

10.2: 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanonoxim

12,6 g (0,062 Mol) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanon werden bei 80°C in 30 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit 4,6 g (0,066 Mol) Hydroxylammoniumchlorid und 8,7 g (0,106 Mol) Natriumacetat, die in 15 ml Wasser gelöst sind, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rückfluß erwärmt, wodurch sich ein weißer Niederschlag ergibt. Das Gemisch wird in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser, $\text{NH}_4\text{Cl}\text{-aq}$ und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Man erhält 11,9 g rohes 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanonoxim als farblose Flüssigkeit. Das rohe Produkt wird in der nächsten Stufe ohne weitere Reinigung eingesetzt.

10.3: 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanonoxim-O-(10-campherylsulfonat)

2,0 g (9,2 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanonoxim werden in 20 ml THF gelöst und mit einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,5 g (10,1 mMol) 10-Campherylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,4 g (13,8 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 50 Minuten bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von Ethylacetat und Hexan (3:7) als Elutionsmittel gereinigt. Man erhält 2,2 g (5,0 mMol, 54 %) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanonoxim-O-(10-campherylsulfonat) in Form einer farblosen Flüssigkeit. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 0,92 (s, 3H), 1,12(Z)/1,18(E) (s, 3H), 1,38-1,50 (m, 1H), 1,54-1,80 (m, 1H), 1,90-2,58 (m, 11 H), 3,25-3,38 (m, 1H), 3,83(Z)/3,88(E) (d, 1H), 7,03-7,28 (m, 3H). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt, daß es sich bei dem Produkt um ein 3:2-Gemisch von Z- und E-Isomeren handelt. Die Signale werden provisorisch den E- und Z-Konformationen zugeordnet.

Beispiel 11

2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanonoxim-O-(1-naphthylsulfonat)

2,0 g (9,2 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanonoxim (hergestellt gemäß Beispiel 10.2) werden in 30 ml THF gelöst und mit einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,3 g (10,1 mMol) 1-Naphthylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,4 g (13,8 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Nach 60-minütigem Rühren des Reaktionsgemisches bei 0°C wird es in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von Ethylacetat und Hexan (3:7) als Elutionsmittel gereinigt. Man erhält 3,0 g (7,3 mMol; 80 %) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanonoxim-O-(1-naphthylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. $85-124^\circ\text{C}$. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 1,71(E)/2,03(Z) (s, 3H), 2,28(E)/2,39(Z) (s, 3H), 6,77-7,13 (m, 3H), 7,54-7,78 (m, 3H), 7,95-8,03 (m, 1H), 8,15-8,23 (m, 1H), 8,35-8,70 (m, 2H). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt, daß es sich bei dem Produkt um ein 7:3-Gemisch von Z- und E-Isomeren handelt. Die Signale werden provisorisch den E- und Z-Konformationen zugeordnet.

Beispiel 12

2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanonoxim-O-(2-naphthylsulfonat)

2,0 g (9,2 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanonoxim (hergestellt gemäß Beispiel 10.2) werden in 30 ml THF gelöst und mit einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,3 g (10,1 mMol) 2-Naphthylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,4 g (13,8 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 60 Minuten bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von Ethylacetat und Hexan (3:7) als Elutionsmittel gereinigt. Man erhält 2,1 g (5,3 mMol, 57 %) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4-dimethylphenyl)-ethanonoxim-O-(2-naphthylsulfonat) in Form einer farblosen Flüssigkeit. Die Struktur wird durch das

¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 2,05(E)/2,10(Z) (s, 3H), 2,31(E)/2,35(Z) (s, 3H), 6,92-7,13 (m, 3H), 7,61-7,77 (m, 2H), 7,88-8,08 (m, 4H), 8,61 (s, 1H). Das ¹H-NMR-Spektrum ergibt, daß es sich bei dem Produkt um ein 7:3-Gemisch von Z- und E-Isomeren handelt. Die Signale werden provisorisch den E- und Z-Konformationen zugeordnet.

5 **Beispiel 13**

2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanonoim-O-(10-campherylsulfonat)

13.1: 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanon

50,0 g (0,416 Mol) Mesitylen und 50,8 g (0,416 Mol) 4-Dimethylaminopyridin werden in 600 ml CH_2Cl_2 vermischt und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird tropfenweise mit 87,4 g (0,416 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid versetzt, wonach 128 g (0,957 Mol) AlCl_3 portionsweise zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in Wasser gegossen und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird bei 100°C/1 mmHg destilliert. Man erhält 44,6 g rohes Produkt in Form einer farblosen Flüssigkeit. Dieses rohe Produkt wird in der nächsten Stufe ohne weitere Reinigung eingesetzt.

10 **13.2: 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanonoim**

6,3 g (0,029 Mol) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanon werden bei 80°C in 30 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit 2,0 g (0,029 Mol) Hydroxylammoniumchlorid und 4,1 g (0,050 Mol) Natriumacetat, die in 15 ml Wasser gelöst sind, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rückfluß erwärmt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus 20 ml Hexan gereinigt. Man erhält 1,9 g 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanonoim in Form von weißen Kristallen vom F. 119-125°C.

15 **13.3: 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanonoim-O-(10-campherylsulfonat)**

1,8 g (7,8 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanonoim werden in 20 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,2 g (8,6 mMol) 10-Camphersulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,2 g (11,7 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 50 Minuten bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von Ethylacetat und Hexan (1:4) als Elutionsmittel gereinigt. Man erhält 3,4 g (7,6 mMol, 97 %) 2,2,2-Trifluoro-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanonoim-O-(10-campherylsulfonat) in Form einer farblosen Flüssigkeit. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 0,92 (s, 3H), 1,14 (s, 3H), 1,40-1,49 (m, 1H), 1,65-1,75 (m, 1H), 1,93-2,47 (m, 14H), 3,35 (d, 1H), 3,84 (d, 1H), 7,12 (s, 2H).

20 **Beispiel 14**

2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanonoim-O-(1-naphthylsulfonat)

2,0 g (8,7 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanonoim (hergestellt gemäß Beispiel 13.2) werden in 40 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,2 g (9,5 mMol) 1-Naphthylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,3 g (13,0 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 150 Minuten bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus 5 ml Methanol gereinigt. Man erhält 1,5 g (3,6 mMol, 41 %) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanonoim-O-(1-naphthylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 137-145°C. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 1,88-2,39 (m, 9H), 6,49-7,12 (m, 2H), 7,56-7,72 (m, 3H), 8,00 (t, 1H), 8,22 (d, 1H), 8,37-8,54 (m, 2H).

25 **Beispiel 15**

2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanonoim-O-(2-naphthylsulfonat)

2,0 g (8,7 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanonoim (hergestellt gemäß Beispiel 13.2) werden in 50 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,2 g (9,5 mMol) 2-Naphthylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,4 g (14,3 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 210 Minuten bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalz-

lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus einer Lösung in Hexan und Ethylacetat (9:1) gereinigt. Man erhält 1,5 g (3,6 mMol, 41 %) 2,2,2-Trifluor-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-ethanonoxim-O-(2-naphthylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 106-113°C. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt.
 5 δ [ppm]: 2,21 (s, 3H), 2,30 (s, 6H), 7,01 (s, 2H), 7,63-7,76 (m, 2H), 7,96 (t, 2H), 8,03 (d, 2H), 8,62 (s, 1H).

Beispiel 16

2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanonoxim-O-methylsulfonat

16.1: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanon

10 29,0 g (0,268 Mol) Anisol und 32,8 g (0,268 Mol) 4-Dimethylaminopyridin werden in 300 ml CH_2Cl_2 vermischt und mit einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird tropfenweise mit 56,3 g (0,268 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid versetzt, wonach portionsweise 82,2 g (0,616 Mol) AlCl_3 zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in Eisswasser gegossen und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Ethylacetat und Hexan (5:95) gereinigt. Man erhält 37,8 g Produkt in Form einer bräunlichen Flüssigkeit.
 15

16.2: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanonoxim

20 37,2 g (0,182 Mol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanon werden bei 80°C in 150 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit 13,3 g (0,191 Mol) Hydroxylammoniumchlorid und 25,4 g (0,309 Mol) Natriumacetat, die in 75 ml Wasser gelöst sind, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Das Gemisch wird in Eisswasser gegossen. Der Niederschlag wird abfiltriert. Man erhält 30,0 g 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanonoxim in Form eines blaßgelben Feststoffes. Das Rohprodukt wird in der nächsten Stufe ohne weitere Reinigung eingesetzt.
 25

16.3: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanonoxim-O-(methylsulfonat)

30 6,5 g (30,0 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanonoxim werden in 25 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 3,8 g (33,0 mMol) Methansulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 4,6 g (45,0 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei 0°C gerührt, in Eisswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus 15 ml Ethanol gereinigt. Man erhält 5,9 g (20,0 mMol, 67 %) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanonoxim-O-(methylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 47-51°C. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt. δ [ppm]: 3,27 (s, 3H), 3,88 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,55 (d, 2H).

Beispiel 17

2,2,2-Trifluor-1-(4-methylthiophenyl)-ethanonoxim-O-methylsulfonat

17.1: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylthiophenyl)-ethanon

40 50,0 g (0,403 Mol) Thioanisol und 49,2 g (0,403 Mol) 4-Dimethylaminopyridin werden in 500 ml CH_2Cl_2 vermischt und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird tropfenweise mit 84,6 g (0,403 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid versetzt, wonach 123,0 g (0,926 Mol) AlCl_3 portionsweise zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in Eisswasser gegossen und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Man erhält 50,0 g 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylthiophenyl)-ethanon in Form eines gelben Feststoffes. Das Rohprodukt wird in der nächsten Reaktionsstufe ohne weitere Reinigung eingesetzt.
 45

17.2: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylthiophenyl)-ethanonoxim

50 49,3 g (0,224 Mol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylthiophenyl)-ethanon werden bei 80°C in 250 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit 16,3 g (0,235 Mol) Hydroxylammoniumchlorid und 31,2 g (0,381 Mol) Natriumacetat, die in 125 ml Wasser gelöst sind, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 6,5 Stunden unter Rückfluß erwärmt und in Eisswasser gegossen. Durch Filtration des Niederschlags erhält man 51,1 g 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylthiophenyl)-ethanonoxim in Form eines gelben Feststoffes. Das Rohprodukt wird in der nächsten Reaktionsstufe ohne weitere Reinigung eingesetzt.

55 17.3: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylthiophenyl)-ethanonoxim-O-(methylsulfonat)

5 5,9 g (25,0 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylthiophenyl)-ethanonoxim werden in 30 ml THF gelöst und mit einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 3,2 g (28,0 mMol) Methylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 3,8 g (38,0 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus 30 ml Ethanol gereinigt. Man erhält 3,9 g (12,4 mMol, 50 %) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methylthiophenyl)-ethanonoxim-O-(methylsulfonat) in Form eines blaß gelbstichigen Feststoffes vom F. 87-90°C. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 2,52 (s, 3H), 3,26 (s, 3H), 7,31 (d, 2H), 7,47 (d, 2H).

10 **Beispiel 18**

2,2,2-Trifluor-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethanonoxim-O-methylsulfonat

18.1: 2,2,2-Trifluor-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethanon

15 13,8 g (0,10 Mol) 1,2-Dimethoxybenzol und 12,2 g (0,10 Mol) 4-Dimethylaminopyridin werden in 75 ml CH₂Cl₂ vermischt und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird tropfenweise mit 21,0 g (0,10 Mol) Trifluoressigsäureanhydrid versetzt, wonach 32,0 g (0,24 Mol) AlCl₃ portionsweise zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, in Eiswasser gegossen und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Ethylacetat und Hexan (1:9) gereinigt. Man erhält 2,9 g Produkt in Form eines weißen Feststoffes.

20 **18.2: 2,2,2-Trifluor-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethanonoxim**

25 2,9 g (9,7 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethanon werden bei 80°C in 12 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit 0,83 g (12,0 mMol) Hydroxylammoniumchlorid und 1,2 g (15,0 mMol) Natriumacetat, die in 6 ml Wasser gelöst sind, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 7,5 Stunden unter Rückfluß erwärmt, in Eiswasser gegossen und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Man erhält 2,3 g 2,2,2-Trifluor-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethanonoxim. Das Rohprodukt wird in der nächsten Reaktionsstufe ohne weitere Reinigung eingesetzt.

30 **18.3: 2,2,2-Trifluor-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethanonoxim-O-methylsulfonat**

35 2,3 g (9,0 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethanonoxim werden in 20 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 1,2 g (10,0 mMol) Methylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,5 g (15,0 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus 15 ml Ethanol gereinigt. Man erhält 2,2 g (6,7 mMol, 74 %) 2,2,2-Trifluor-1-(3,4-dimethoxyphenyl)-ethanonoxim-O-(methylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 105-107°C. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 3,27 (s, 3H), 3,91 (s, 3H), 3,95 (s, 3H), 6,96 (d, 1H), 7,05 (s, 1H), 7,20 (d, 1H),

40 **Beispiel 19**

2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-phenylbutanonoxim-O-(10-campherylsulfonat)

19.1: 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-phenylbutanonoxim

45 10 g (0,037 Mol) 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-phenylbutanon werden bei 80°C in 30 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird tropfenweise mit 2,6 g (0,038 Mol) Hydroxylammoniumchlorid und 5,1 g (0,062 Mol) Natriumacetat, die in 15 ml Wasser gelöst sind, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Das Gemisch wird in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus 5 ml Hexan gereinigt. Man erhält 4,7 g 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-phenylbutanonoxim in Form eines weißen Feststoffes vom F. 57-60°C.

50 **19.2: 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-phenylbutanonoxim-O-(10-campherylsulfonat)**

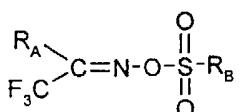
55 2,0 g (10,6 mMol) 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-phenylbutanonoxim werden in 40 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,9 g (11,6 mMol) 10-Campherylsulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,6 g (16,0 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Gemisch wird 4,5 Stunden bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und

eingeengt. Der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie an Kieselgel unter Verwendung von Ethylacetat und Hexan (1:9) als Elutionsmittel gereinigt. Man erhält 2,3 g (4,6 mMol, 43 %) 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-phenylbutanonoxim-O-(10-campherylsulfonat) in Form einer blaßgelben Flüssigkeit. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 0,92 (s, 3H), 1,12(Z)/1,18(E) (s, 3H), 1,40-1,50 (m, 1H), 1,66-1,73 (m, 1H), 1,92-2,18 (m, 3H), 2,31-2,54 (m, 2H), 3,28(Z)/3,33(E) (d, 1H), 3,83(Z)/3,93(E) (d, 1H), 7,37-7,63 (m, 5H). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt, daß es sich bei dem Produkt um ein 3:2-Gemisch von Z- und E-Isomeren handelt. Die Signale werden provisorisch den E- und Z-Konformationen zugeordnet.

Beispiele 20-36

Die Verbindungen der Beispiele 20 bis 36 werden dem gemäß dem in Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahren unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsmaterialien erhalten. Die Strukturen und die physikalischen Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

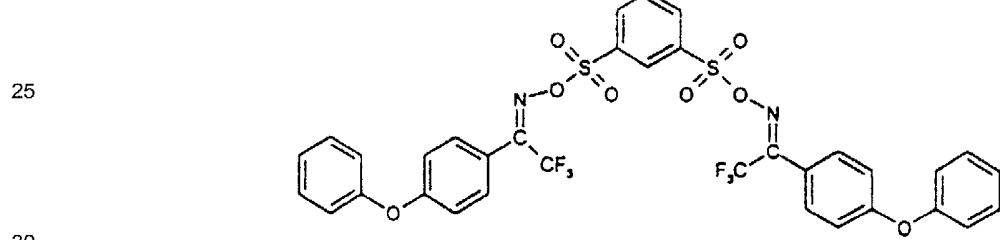


Bsp.	R_A	Struktur	Reinigung	Daten: F.(°C) / $^1\text{H-NMR}$ [δ (ppm)]
20	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\text{---C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	Umkristallisation aus Ethanol	weißer Feststoff 112-115 / 2,48 (s, 3H), 3,87 (s, 3H), 6,97 (d, 2H), 7,38 (d, 2H), 7,46 (d, 2H), 7,90 (d, 2H)
21	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\text{---C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	Umkristallisation aus Methanol	weißer Feststoff, 94-97 / 3,85 (s, 3H), 3,90 (s, 3H), 6,97 (d, 2H), 7,03 (d, 2H), 7,46 (d, 2H), 7,95 (d, 2H)
22	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\text{---C}_6\text{H}_4-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 95:5)	blaßgelbe Flüssigkeit / 0,73-1,79 (m, 23H), 2,48-2,85 (m, 2H), 3,85 (s, 3H), 6,97 (d, 2H), 7,30-7,39 (m, 2H), 7,45 (d, 2H), 7,88-7,95 (m, 2H)
23	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	$-\text{C}_8\text{H}_{17}$	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 9:1)	blaßgelbe Flüssigkeit / 0,87 (t, 3H), 1,21-1,52 (m, 10H), 1,82-1,92 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 3,37 (s, 3H), 6,99 (d, 2H), 7,54 (d, 2H)
24	$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\text{---C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	Umkristallisation aus Hexan/Ethylacetat	weißer Feststoff 85-86 / 2,51 (s, 3H), 3,91 (s, 3H), 7,04 (d, 2H), 7,28 (d, 2H), 7,37 (d, 2H), 7,95 (d, 2H)

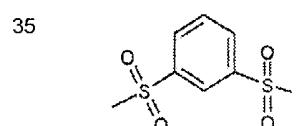
Bsp.	R _A	Struktur	Reinigung	Daten: F.(°C) / ¹H-NMR [δ(ppm)]
	R _B			
5	25			Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 95:5) gelbe Flüssigkeit/ 0,75-1,78 (m, 23H), 2,52(E) (s, 3H), 2,54- 2,85 (m, 2H), 7,02- 7,43 (m, 6H), 7,88- 7,95 (m, 2H)
10	26		-C ₈ H ₁₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 95:5) weißer Feststoff, 40- 41 /0,82 (t, 3H), 1,13- 1,31 (m, 8H), 1,33- 1,43 (m, 2H), 1,74- 1,84 (m, 2H), 2,45 (s, 3H), 3,33 (t, 2H), 7,24 (d, 2H), 7,38 (d, 2H)
15	27			Umkristallisation aus Toluol weißer Feststoff, 122-128 /2,52 (s, 3H), 7,28 (d, 2H), 7,37 (d, 2H), 7,65-7,77 (m, 2H), 7,92-8,07 (m, 4H), 8,62 (s, 1 H)
20	28		-CH ₃	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 4:1) weißer Feststoff, 58- 60 /2,19(E)/2,38(Z) (s, 3H), 3,25 (s, 3H), 7,17-7,47 (m, 4H), Z:E = 1:1
25	29		-C ₆ H ₅	Umkristallisation aus Ethanol weißer Feststoff, 63- 75 /2,40 (s, 3H), 7,20- 7,35 (m, 4H), 7,53- 7,76 (m, 3H), 8,03 (d, 2H)
30	30		-C ₆ H ₅	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 9:1) weißer Feststoff, 68- 76 /7,33-7,78 (m, 7H), 7,97-8,08 (m, 2H)
35	31	Gemisch aus α- und β-Naphthyl	-CH ₃	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1) bräunlich gelber Feststoff, 55-57 / 3,25/3,27/3,30 (s, 3H), 7,47-8,05(m,7H); Gemisch aus α-,β-E, Z-Isomeren
40	32		-CH ₃	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1) gelbes Öl /3,24 (s, 3H), 4,04 (s, 2H), 7,19 (m, 9H)
45	33		-CH ₃	Chromatographie CH ₂ Cl ₂ weißer Feststoff, 92- 96 /3,24 (s, 3H), 4,31- 4,40 (m, 4H), 6,92- 7,07 (m, 5H), 7,28- 7,33 (m, 2H), 7,51- 7,61 (m, 2H)
50				

Bsp.	R _A	Struktur	Reinigung	Daten: F.(°C) / ¹ H-NMR [δ(ppm)]
	R _A	R _B		
5	34	Gemisch aus α- und β-Naphthyl	-C ₃ H ₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1) gelbes Öl / 1,11 (t, 3H), 1,99 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 7,44-8,02 (m, 7H); Gemisch von α-, β-, E-, Z-Isomerens
10	35		-C ₃ H ₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1) gelbes Öl / 1,08 (t, 3H), 1,90 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 7,19-7,43 (m, 9H)
15	36		-C ₃ H ₇	Fällung mit C ₂ H ₅ OH/H ₂ O weißer Feststoff, 130.

20 Beispiel 37

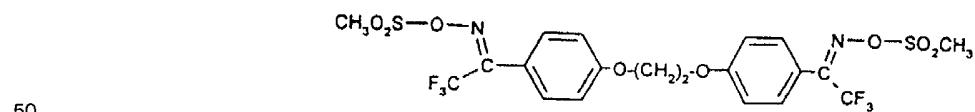


Verbindung der Formel III: R₁ bedeutet ; R₂ bedeutet F; R₃' bedeutet



40 Die Verbindung von Beispiel 37 wird hergestellt, indem man 2 Mol des entsprechenden Oxims mit 1 Mol des entsprechenden Dichlorids gemäß dem in Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahren umsetzt. Bei der Verbindung handelt es sich um einen weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 111-112°C. ¹H-NMR-Daten [ppm]: 7,00-7,13 (m, 8H), 7,20-7,28 (m, 2H), 7,38-7,48 (m, 8H), 7,87 (t, 1H), 8,36 (d, 2H), 8,63 (s, 1H),

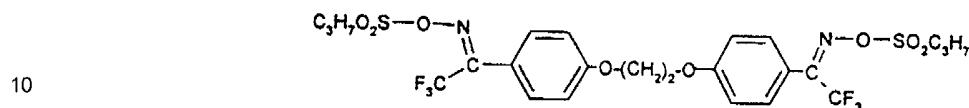
45 Beispiel 38



55 Verbindung der Formel II: R₁' bedeutet ; R₂ bedeutet F; R₃ bedeutet -SO₂CH₃.

Die Verbindung von Beispiel 38 wird hergestellt, indem man 1 Mol des entsprechenden Bisoxims mit 2 Mol des entsprechenden Chlorids gemäß dem in Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahren umsetzt. Die Verbindung wird chromatographisch mit Hexan: Ethylacetat (5:1) isoliert. Es handelt sich um eine blaßgelbe Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ppm]: 3,25/3,27 (s, 6H), 4,43 (s, 4H), 7,02-7,08 (m, 4H), 7,53-7,62 (m, 4H).

5 **Beispiel 39**



15 Verbindung der Formel II: R₁' bedeutet ; R₂ bedeutet F; R₃ bedeutet $-\text{SO}_2\text{CH}_3$.

20 Die Verbindung von Beispiel 39 wird gemäß Beispiel 38 hergestellt. Die Verbindung wird chromatographisch mit Hexan: Ethylacetat (5:1) isoliert. Es handelt sich um eine orangefarbene Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ -Daten [ppm]: 1,12 (t, 6 H), 1,88-2,02 (m, 4H), 3,34-3,43 (m, 4H), 4,43 (s, 4H), 7,00-7,07 (m, 4H), 7,51-7,61 (m, 4H).

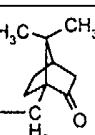
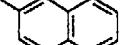
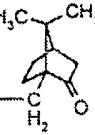
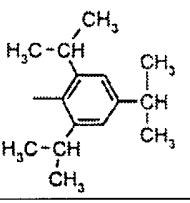
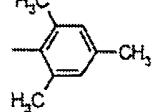
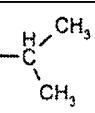
25 **Beispiele 40-74**

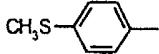
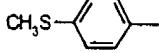
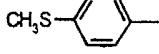
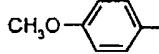
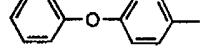
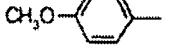
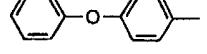
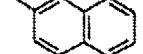
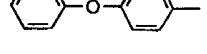
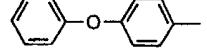
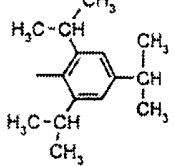
Die Verbindungen der Beispiele 40 bis 74 werden gemäß dem in Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahren unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsmaterialien erhalten. Die Strukturen und die physikalischen Daten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

25 **Tabelle 2**



Bsp.	R _A	Struktur	Reinigung	Daten: F.(°C)/ $^1\text{H-NMR}$ [δ(ppm)]
35 40	$\text{CH}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$		Umkristallisation aus Methanol/Ethylacetat	weißer Feststoff, 126-127 / 2,34 (s, 3H), 2,52 (s, 3H), 2,60 (s, 6H), 7,04 (s, 2H), 7,29 (d, 2H), 7,38 (d, 2H)
40 41	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$		Umkristallisation aus Methanol	weißer Feststoff, 101-102 / 2,34 (s, 3H), 2,60 (s, 6H), 3,87 (s, 3H), 6,96-7,03 (m, 4H), 7,46 (d, 2H)
45 42	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	-CH ₃	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 4:1)	weißer Feststoff, 71-73 / 3,26(s, 3H), 7,06 (d, 2H), 7,11 (d, 2H), 7,24 (t, 1H), 7,43 (t, 2H), 7,53 (d, 2H)

	Bsp.	R _A	Struktur R _B	Reinigung	Daten: F.(°C)/ ¹H-NMR [δ(ppm)]
5	43	<chem>CS(c1ccccc1)C</chem>		Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 85:15)	blaßgelbe Flüssigkeit /0,93 (t, 3H), 1,13 (s, 3H), 1,40-1,48 (m, 1H), 1,67-1,75 (m, 1H), 1,93-2,18 (m, 3H), 2,33-2,46 (m, 2H), 2,52 (s, 3H), 3,34 (d, 1H), 3,85 (d, 1H), 7,32 (d, 2H), 7,47 (d, 2H)
10	44	<chem>COc1ccccc1</chem>		Umkristallisation aus Methanol	weißer Feststoff, 85-87 /3,87 (s, 3H), 6,98 (d, 2H), 7,46 (d, 2H), 7,63-7,76 (m, 2H), 7,93-8,00 (m, 2H), 8,03 (d, 2H), 8,63 (s, 1H)
15	45	<chem>COc1ccccc1</chem>		Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 3:1)	farblose Flüssigkeit/ 0,93 (s, 3H), 1,14 (s, 3H), 1,40-1,49 (m, 1H), 1,68-1,77 (m, 1H), 1,93-2,18 (m, 3H), 2,35-2,46 (m, 2H), 3,35 (d, 1H), 3,85 (d, 1H), 3,88 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,54 (d, 2H)
20	46	<chem>COc1ccccc1</chem>		Umkristallisation aus Hexan/Ethylacetat	weißer Feststoff, 81-82 /3,84 (s, 3H), 4,68 (s, 2H), 6,93 (d, 2H), 7,36 (d, 2H), 7,42 (s, 5H)
25	47	<chem>COc1ccccc1</chem>		Umkristallisation aus Hexan	weißer Feststoff, 87-88 /1,21 (d, 12H), 1,28 (d, 6H), 2,93 (m, 1H), 3,88 (s, 3H); 4,06 (m, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,19 (s, 2H), 7,49 (d, 2H)
30	48	<chem>Oc1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>		Umkristallisation aus Hexan	weißer Feststoff, 78-80 /2,35 (s, 3H), 2,60 (s, 6H), 6,98-7,07 (m, 4H), 7,10 (d, 2H), 7,23 (t, 1H), 7,39-7,47 (m, 4H)
35	49	<chem>COc1ccccc1</chem>		Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1)	blaßgelbe Flüssigkeit /1,47 (d, 6H), 3,81 (m, 1H), 3,87 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,53 (d, 2H)

	Bsp.	R _A	Struktur	Reinigung	Daten: F.(°C)/ ¹ H-NMR [δ(ppm)]
		R _A	R _B		
5	50		-C ₃ H ₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1)	weißer Feststoff, 69-70 / 1,12 (t, 3H), 1,94 (m, 2H), 2,53 (s, 3H), 3,39 (t, 2H), 7,30 (d, 2H), 7,45 (d, 2H)
10	51			Umkristallisation aus Hexan/Ethylacetat	weißer Feststoff, 51-52 / 1,47(d, 6H), 2,52 (s, 3H), 3,80 (m, 1H), 7,32 (d, 2H), 7,46 (d, 2H)
15	52		-C ₄ H ₉	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1)	farblose Flüssigkeit/ 0,96 (t, 3H), 1,49 (m, 2H), 1,87 (m, 2H), 2,53 (s, 3H), 3,40 (t, 2H), 7,32 (d, 2H), 7,46 (d, 2H)
20	53		-C ₄ H ₉	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1)	bräunlich gelbe Flüssigkeit / 0,97 (t, 3H), 1,50 (m, 2H), 1,87 (m, 2H), 3,42 (t, 2H), 3,87 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,54 (d, 2H)
25	54			Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1)	weißer Feststoff, 90-91 / 3,93 (s, 3H), 6,98-7,12 (m, 6H, 7,22 (t, 1H), 7,38-7,46 (m, 4H), 7,95 (d, 2H)
30	55			Umkristallisation aus 2-Propanol	weißer Feststoff, 147-148 / 7,03 (d, 2H), 7,09 (d, 2H), 7,21 (t, 1H), 7,38-7,45 (m, 4H), 7,63-7,77 (m, 2H), 7,92-8,04 (m, 4H), 8,63 (s, 1H)
35	56		-C ₈ H ₁₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 9:1)	braune Flüssigkeit / 0,84-0,93 (m, 3H), 1,20-1,40 (m, 8H), 1,40-1,54 (m, 2H), 1,88(Z)/2,05(E) (m, 2H), 3,42(Z)/3,65(E) (t, 2H), 7,00-7,12 (m, 4H), 7,22 (t, 1H), 7,40 (t, 2H), 7,50 (d, 2H), E:Z=1:3, Signale werden provisorisch den E- und Z-isomeren zugeordnet
40	57			Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 6:1)	weißer Feststoff, 70-72 / 1,17-1,30 (m, 18H), 2,93 (m, 1H), 4,05 (m, 2H), 6,98-7,12 (m, 4H), 7,15-7,27 (m, 3H), 7,37-7,48 (m, 4H)
45					
50					
55					

Bsp.	R _A	Struktur	R _B	Reinigung	Daten: F.(°C)/ ¹H-NMR [δ(ppm)]
5 58				Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1)	weißer Feststoff, 67-68 / 1,48 (d, 6H), 3,82 (m, 1H), 6,98-7,12 (m, 4H), 7,22 (t, 1H), 7,43 (t, 2H), 7,50 (d, 2H)
10 59			-C ₄ H ₉	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 8:1)	farblose Flüssigkeit/ 0,98 (t, 3H), 1,50 (m, 2H), 1,88 (m, 2H), 3,41 (t, 2H), 7,00-7,14 (m, 4H), 7,22 (t, 1H), 7,42 (t, 2H), 7,51 (d, 2H)
15 60			-CH ₃	Chromatographie (Hexan:Methylenchlorid = 1:1)	weißer Feststoff, 101-103 / 3,25 (s, 3H), 7,23 (d, 2H), 7,37-7,58 (m, 7H)
20 61			-CH ₃	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1)	weißer Feststoff, 54-55 / 0,90 (t, 3H), 1,22-1,40 (m, 8H), 1,40-1,52 (m, 2H), 1,83 (m, 2H), 3,27 (s, 3H), 4,00 (t, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,54 (d, 2H)
25 62			-CH ₃	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 6:1)	gelbe Flüssigkeit / 3,25 (s, 3H), 4,05 (s, 2H), 7,18-7,35 (m, 7H), 7,45 (d, 2H)
30 63			-C ₃ H ₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 9:1)	farblose Flüssigkeit/ 0,89 (t, 3H), 1,11 (t, 3H), 1,24-1,40 (m, 8H), 1,41-1,52 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 1,94 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 4,00 (t, 3H), 6,98 (d, 2H), 7,53 (d, 2H)
40 64			-CH ₃	Umkristallisation aus 2-Propanol	weißer Feststoff, 52-53 / 0,99 (t, 3H), 1,51 (m, 2H), 1,79 (m, 2H), 3,26 (s, 3H), 4,03 (t, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,53 (d, 2H)
45 65			-C ₃ H ₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1)	blaßgelbe Flüssigkeit / 0,98 (t, 3H), 1,10 (t, 3H), 1,49 (m, 2H), 1,78 (m, 2H), 1,92 (m, 2H), 3,38 (t, 2H), 4,02 (t, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,52 (d, 2H)
50 66			-C ₃ H ₇	Umkristallisation aus Ethanol	weißer Feststoff, 98 / 1,11 (t, 3H), 1,92 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 4,32 (m, 4H), 6,97 (d, 1H), 7,05 (m, 2H)

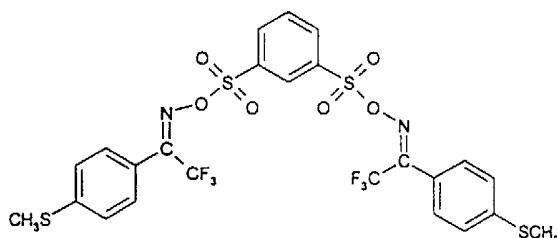
Bsp.	R _A	Struktur R _B	Reinigung	Daten: F.(°C)/ ¹ H-NMR [δ(ppm)]
5	67		-C ₃ H ₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 5:1) gelbe Flüssigkeit / 1,12 (t, 3H), 1,98 (m, 2H), 3,45 (t, 2H), 7,22-7,27 (m, 1H), 7,77-7,85 (m, 2H)
10	68		-C ₃ H ₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 20:1) gelbe Flüssigkeit / 0,88 (t, 3H), 1,12 (t, 3H), 1,18-1,43 (m, 22H), 1,44-1,53 (m, 2H), 1,83 (m, 2H), 1,95 (m, 2H), 3,28- 3,42 (m, 3H), 4,01 (t, 2H), 6,84-6,90 (m, 1H), 7,38-7,42 (m, 2H)
15	69		-C ₃ H ₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 3:1) farblose Flüssigkeit/ 1,17 (t, 3H), 1,92 (m, 2H), 2,80 (s, 3H), 3,42 (t, 2H), 7,65 (d, 2H), 7,78 (d, 2H)
20	70		-C ₃ H ₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 3:1) farblose Flüssigkeit/ 1,10 (t, 3H), 1,27 (t, 3H), 1,92 (m, 2H), 2,82 (t, 2H), 3,39 (t, 2H), 4,20 (q, 2H), 4,30 (m, 4H), 7,02 (d, 2H), 7,51 (d, 2H)
25	71		-C ₃ H ₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 13:1) weißer Feststoff, 38- 40 / 0,88 (t, 3H), 1,10 (t, 3H), 1,22-1,42 (m, 24H), 1,42-1,53 (m, 2H), 1,78-1,86 (m, 2H), 1,88-1,98 (m, 2H), 2,25 (s, 3H), 3,38 (t, 2H), 4,02 (t, 2H), 6,88 (d, 1H), 7,32 (s, 1H), 7,40 (d, 1H)
30	72		-C ₃ H ₇	Chromatographie (Methylenchlorid) blaßgelbe Flüssigkeit / 0,89 (t, 3H), 1,12 (t, 3H), 1,20-1,41 (m, 16H), 1,42-1,53 (m, 2H), 1,83 (m, 2H), 1,94 (m, 2H), 2,24 (s, 3H), 3,40 (t, 2H), 4,01 (t, 2H), 6,87 (d, 1H), 7,33 (s, 1H), 7,40 (d, 1H)
35	73		-C ₃ H ₇	Umkristallisation aus Ethanol weißer Feststoff, 73- 74 / 1,08-1,18 (m, 6H), 1,94 (m, 2H), 2,07 (m, 2H), 3,32 (t, 2H), 3,40 (t, 2H), 6,94 (d, 2H), 7,57 (d, 2H)
40				
45				
50				
55				

Bsp.	R _A	Struktur	Reinigung	Daten: F.(°C)/ ¹ H-NMR [δ(ppm)]
	R _A	R _B		
5 74		-C ₃ H ₇	Chromatographie (Hexan:Ethylacetat = 3:1)	gelber Feststoff, 105 /1,08 (t, 3H), 1,90 (m, 2H), 3,04 (s, 6H), 3,38 (t, 2H), 6,69 (d, 2H), 7,58 (d, 2H)

10

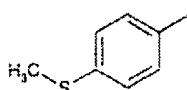
Beispiel 75

15



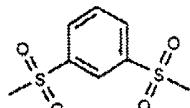
20

Verbindung der Formel III: R₁ bedeutet



; R₂ bedeutet F; R_{3'} bedeutet

25

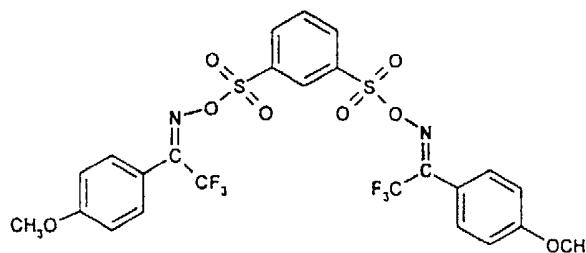


30

Die Verbindung von Beispiel 75 wird durch Umsetzung von 2 Mol des entsprechenden Oxims mit 1 Mol des entsprechenden Dichlorids gemäß dem in Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Verbindung wird durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt. Es handelt sich um einen weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 135-137°C. ¹H-NMR-Daten δ [ppm]: 2,53 (s, 6H), 7,32 (d, 4H), 7,39 (d, 4H), 7,88 (t, 1H), 8,36 (d, 2H), 8,63 (s, 1H).

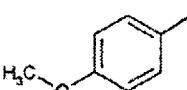
Beispiel 76

35



40

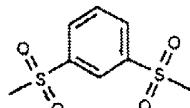
Verbindung der Formel II: R₁ bedeutet



; R₂ bedeutet F; R_{3'} bedeutet

45

50



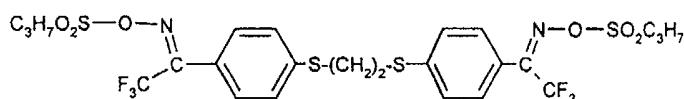
55

Die Verbindung von Beispiel 76 wird hergestellt, indem man 2 Mol des entsprechenden Oxims mit 1 Mol des entsprechenden Dichlorids gemäß dem in Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahren umsetzt. Die Verbindung wird durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Es handelt sich um

einen weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 127-128°C. $^1\text{H-NMR}$ -Daten δ [ppm]: 3,88 (s, 6H), 6,98 (d, 4H), 7,47 (d, 4H), 7,87 (t, 1H), 8,35 (d, 2H), 8,62 (s, 1H).

Beispiel 77

5



10

Verbindung der Formell II: R_1' bedeutet ; R_2 bedeutet F; R_3

bedeutet $-\text{SO}_2\text{CH}_3\text{H}_7$.

15

Die Verbindung von Beispiel 77 wird durch Umsetzung von 1 Mol des entsprechenden Bisoxims mit 2 Mol des entsprechenden Chlorids gemäß dem in Beispiel 1.2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Die Verbindung wird durch Umkristallisation aus Methanol isoliert. Es handelt sich um einen weißen Feststoff mit einem F. von 84-86°C. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CDCl_3), δ [ppm]: 1,11 (t, 6H), 1,93 (m, 4H), 3,24 (s, 4H), 3,40 (t, 4H), 7,37 (d, 4H), 7,44 (d, 4H).

Beispiel 78

20

2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanoxim-O-(1-propylsulfonat) (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

78.1: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanoxim (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

25

10 g (49,0 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanon werden in 100 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird mit 4,1 g (58,8 mMol) Hydroxylammoniumchlorid und 11,9 ml (147 mMol) Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Das Lösungsmittel wird mit einem Rotationsverdampfer abgedampft. Der Rückstand wird in 50 ml Wasser gegossen und mit 100 ml sowie mit 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit einer wäßrigen Kaliumhydrogensulfatlösung, Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird chromatographisch mit Methylenechlorid gereinigt. Man erhält 5,3 g 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanoxim in Form eines weißen Feststoffes mit einem F. von 62-80°C. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 3,84 (s, 3H), 6,93(E)/6,99(Z) (d, 2H), 7,45(E)/7,55(Z) (d, 2H), 8,78 (br s, 1H). Die Signale werden provisorisch den E- und Z-Konformationen zugeordnet. Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein Gemisch von E- und Z-Isomeren handelt. Das Verhältnis des Gemisches wird geschätzt als E:Z=1:1.

30

78.2: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanoxim-O-(1-propylsulfonat) (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

35

3,7 g (17,0 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanonoxim (Gemisch von Isomeren) werden in 20 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,7 g (18,7 mMol) 1-Propansulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 3,6 ml (25,5 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird chromatographisch mit Methylenechlorid gereinigt. Man erhält 5,4 g (16,5 mMol, 97 %) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanoxim-O-(1-propylsulfonat) in Form einer blaßgelben Flüssigkeit. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 1,11 (t, 3H), 1,88-2,02 (m, 2H), 3,34-3,43 (m, 2H), 3,88 (s, 3H), 6,95-7,03 (m, 2H), 7,52-7,58 (m, 2H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein Gemisch von E- und Z-Isomeren handelt.

Beispiel 79

40

2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanoxim-O-(1-propylsulfonat) (einzelnes Isomeres)

79.1: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanoxim (einzelnes Isomeres)

45

118,5 g (0,58 Mol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanon werden in 470 ml Ethanol gelöst und auf 80°C erwärmt. Die Lösung wird mit 42,4 g (0,61 Mol) Hydroxylammoniumchlorid und 80,9 g (0,99 Mol) Natriumacetat, die in 240 ml Wasser gelöst sind, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Das Lösungsmittel wird mit einem Rotationsverdampfer

abdestilliert. Der Rückstand wird in 500 ml Wasser gegossen, wobei ein weißer Feststoff ausgefällt wird. Der Feststoff wird durch Filtration abfiltriert, mit Wasser gespült und durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt. Man erhält 73,1 g 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanonoxim in Form eines weißen Feststoffes. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt. δ [ppm]: 3,84 (s, 3H), 6,99 (d, 2H), 7,55 (d, 2H), 9,11 (br s, 1H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein einzelnes Isomeres handelt, das provisorisch der Z-Konformation zugeordnet wird.

79.2: 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) (einzelnes Isomeres)

12,0 g (54,8 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanonoxim (einzelnes Isomeres) werden in 100 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 9,4 g (65,7 mMol) 1-Propansulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 8,3 g (82,1 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird chromatographisch mit Methylenechlorid gereinigt. Man erhält 15,8 g (48,6 mMol, 89 %) 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) in Form einer blaßgelben Flüssigkeit. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 1,11 (t, 3H), 1,94 (m, 2H), 3,39 (t, 2H), 3,88 (s, 3H), 7,00 (d, 2H), 7,54 (d, 2H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein einzelnes Isomeres handelt, dem provisorisch die Z-Konformation zugeordnet wird.

Beispiel 80

2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

80.1: 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanonoxim (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

122 g (0,46 Mol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanon werden in 370 ml Ethanol gelöst und auf 80°C erwärmt. Die Lösung wird mit 33,3 g (0,48 Mol) Hydroxylammoniumchlorid und 63,7 g (0,78 Mol) Natriumacetat, die in 190 ml Wasser gelöst sind, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5,5 Stunden unter Rückfluß erwärmt und in Wasser gegossen. Es wird ein blaßgelber Feststoff ausgefällt. Der Feststoff wird durch Filtration isoliert, mit Wasser gespült, in Hexan gegeben und 20 Minuten auf 60°C erwärmt. Nach Abkühlen wird der Feststoff isoliert und mit Hexan gespült. Man erhält 109 g 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanonoxim in Form eines weißen Feststoffes. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 7,00-7,10 (m, 4H), 7,18 (t, 1H), 7,39 (t, 2H), 7,55 (d, 2H), 9,35 (br s, 1H)

80.2: 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

10 g (35,6 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanonoxim (Gemisch von Isomeren) werden in 70 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 7,2 g (50,2 mMol) 1-Propansulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 6,3 g (62,7 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird chromatographisch mit Hexan/Ethylacetat (5:1) gereinigt. Man erhält 8,0 g (20,7 mMol, 58 %) 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 48-53°C. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 1,07-1,18 (m, 3H), 1,92(Z)/2,10(E) (m, 2H), 3,40(Z)/3,67(E) (t, 2H), 7,00-7,12 (m, 4H), 7,15-7,28 (m, 1H), 7,34-7,45 (m, 2H), 7,51 (d, 2H). Die Signale werden provisorisch den E- und Z-Konformationen zugeordnet. Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein Gemisch von E- und Z-Isomeren handelt. Das Verhältnis des Gemisches wird als E:Z = 1:5 geschätzt.

Beispiel 81

2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) (einzelnes Isomeres)

81.1: 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanonoxim (einzelnes Isomeres)

35 g (124 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanonoxim (Gemisch von E- und Z-Isomeren) (hergestellt gemäß dem in Beispiel 80.1 beschriebenen Verfahren) werden in 300 ml Methylenchlorid gelöst. Die Lösung wird mit 1,1 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und 4,5

Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Man erhält 33,4 g 2,2,2-Trifluor-1-(4-methoxyphenyl)-ethanoxim (einzelnes Isomeres) in Form eines weißen Feststoffes. Die Struktur wird durch das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt. δ [ppm]: 7,00-7,12 (m, 4H), 7,19 (t, 1H), 7,39 (t, 2H), 7,57 (d, 2H), 8,95 (s, 1H).

81.2: 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanoxim-O-(1-propylsulfonat) (einzelnes Isomeres)

10,0 g (35,6 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanoxim (einzelnes Isomeres) werden in 80 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 5,6 g (39,1 mMol) 1-Propansulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 5,4 g (53,3 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Hexan gereinigt. Man erhält 12,6 g (32,5 mMol, 91 %) 2,2,2-Trifluor-1-(4-phenoxyphenyl)-ethanoxim-O-(1-propylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes mit einem F. von 63-64°C. Die Struktur wird durch das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt. δ [ppm]: 1,11 (t, 3H), 1,92 (m, 2H), 3,40 (t, 2H), 7,05 (d, 2H), 7,11 (d, 2H), 7,23 (t, 1H), 7,42 (t, 2H), 7,51 (d, 2H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein einzelnes Isomeres handelt, das provisorisch der Z-Konformation zugeordnet wird.

Beispiel 82

2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanoxim-O-(1-propylsulfonat) (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

82.1: 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanoxim (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

32 g (89,3 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanon werden in 200 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird mit 7,4 g (107 mMol) Hydroxylammoniumchlorid und 21,2 g (268 mMol) Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1,5 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Sodann wird das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit einer wäßrigen Kaliumhydrogensulfatlösung, Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Hexan/Toluol gereinigt. Man erhält 8,4 g 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanoxim in Form eines weißen Feststoffes vom F. 70-72°C. Die Struktur wird durch das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt. δ [ppm]: 0,89 (t, 3H), 1,20-1,40 (m, 16H), 1,40-1,50 (m, 2H), 1,79 (m, 2H), 3,86-4,03 (m, 2H), 6,93(E)/6,97(Z) (d, 2H), 7,44(E)/7,53(Z) (d, 2H), 8,59(Z)/8,61(E) (br s, 1H). Die Signale werden provisorisch den E- und Z-Konformationen zugeordnet. Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein Gemisch von E- und Z-Isomeren handelt. Das Verhältnis des Gemisches wird als E:Z = 1:4 geschätzt.

82.2: 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanoxim-O-(1-propylsulfonat) (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

8,0 g (21,4 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanoxim (Gemisch von E- und Z-Isomeren) werden in 50 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 3,4 g (23,6 mMol) 1-Propansulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 3,3 g (32,1 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Man erhält 9,1 g (19,0 mMol, 89 %) 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanoxim-O-(1-propylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 40-41 °C. Die Struktur wird durch das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt. δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,10 (t, 3H), 1,20-1,40 (m, 16H), 1,40-1,50 (m, 2H), 1,75-1,85 (m, 2H), 1,87-1,98 (m, 2H), 3,32-3,42 (m, 2H), 4,00 (t, 2H), 6,93-7,00 (m, 2H), 7,48-7,57 (m, 2H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein Gemisch von E- und Z-Isomeren handelt.

Beispiel 83

2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanoxim-O-(1-propylsulfonat) (einzelnes Isomeres)

83.1: 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanoxim (einzelnes Isomeres)

15 g (41,8 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanon werden in 100 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird mit 3,5 g (50,2 mMol) Hydroxylammoniumchlorid und 10,1 ml (125,4 mMol) Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Das Lösungsmittel wird mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Wasser gegossen und mit 100 ml und anschließend mit 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit wäßriger Kaliumhydrogensulfatlösung, Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird in 100 ml Methylenechlorid gelöst. Die Lösung wird mit 4,2 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und in Wasser gegossen. Nach Entfernen der wäßrigen Phase wird die organische Phase mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Hexan gereinigt. Man erhält 9,7 g 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanonoxim in Form eines weißen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 75-76°C. Die Struktur wird durch das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt. δ [ppm]: 0,89 (t, 3H), 1,21-1,40 (m, 16H), 1,40-1,52 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 3,99 (t, 2H), 6,97 (d, 2H), 7,53 (d, 2H), 8,43 (s, 1H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein einzelnes Isomeres handelt, dem provisorisch die Z-Konformation zugeordnet wird. Bei Verwendung von Schwefelsäure anstelle von HCl erhält man ebenfalls 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanonoxim in Form eines einzelnen Isomeren.

83.2: 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) (einzelnes Isomeres)

7,0 g (18,7 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanonoxim (einzelnes Isomeres) werden in 50 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,9 g (20,6 mMol) 1-Propansulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 3,9 ml (28,1 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Man erhält 7,6 g (15,9 mMol, 85 %) 2,2,2-Trifluor-1-(4-dodecyloxyphenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 42-44°C. Die Struktur wird durch das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt. δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,10 (t, 3H), 1,20-1,40 (m, 16H), 1,40-1,50 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 1,94 (m, 2H), 3,48 (t, 2H), 4,00 (t, 2H), 6,97 (d, 2H), 7,53 (d, 2H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein einzelnes Isomeres handelt, dem provisorisch die Z-Konformation zugeordnet wird.

Beispiel 84

2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

84.1: 2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanonoxim (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

27 g (65,1 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanon werden in 100 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird mit 4,5 g (65,1 mMol) Hydroxylammoniumchlorid und 12,9 g (163 mMol) Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Sodann wird das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit wäßriger Kaliumhydrogensulfatlösung, Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Hexan/Toluol gereinigt. Man erhält, 13,5 g 2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanonoxim in Form eines beigefarbenen Feststoffes vom F. 76-80°C. Die Struktur wird durch das 1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) bestätigt. δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,20-1,40 (m, 24H), 1,40-1,50 (m, 2H), 1,75-1,84 (m, 2H), 3,96-4,02 (m, 2H), 6,89(E)/6,95(Z) (d, 2H), 7,43(E)/7,52(Z) (d, 2H), 8,28(Z)/8,43(E) (br s, 1H). Die Signale werden provisorisch den E- und Z-Konformationen zugeordnet. Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein Gemisch von E- und Z-Isomeren handelt. Das Verhältnis des Gemisches wird auf E:Z = 7:3 geschätzt.

84.2: 2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) (Gemisch von E- und Z-Isomeren)

8,0 g (18,6 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanonoxim (Gemisch von E- und Z-Isomeren) werden in 50 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 2,9 g

(20,5 mMol) 1-Propansulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 2,8 g (27,9 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Man erhält 8,9 g (16,6 mMol, 89 %) 2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxy-phenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 56-57°C. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,12 (t, 3H), 1,18-1,40 (m, 24H), 1,40-1,50 (m, 2H), 1,76-1,85 (m, 2H), 1,88-2,02 (m, 2H), 3,32-3,44 (m, 2H), 4,02 (t, 2H), 6,93-7,00 (m, 2H), 7,48-7,56 (m, 2H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein Gemisch von E- und Z-Isomeren handelt.

Beispiel 85

2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) (einzelnes Isomeres)

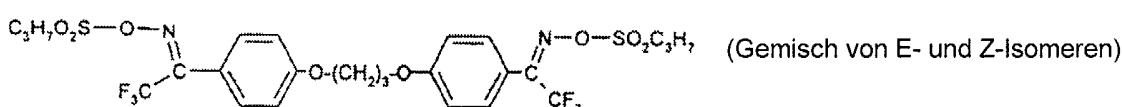
85.1: 2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanonoxim (einzelnes Isomeres)

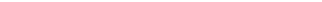
15 5,3 g (12,3 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanoxim (Gemisch von E- und Z-Isomeren) (hergestellt gemäß dem in Beispiel 84.1 beschriebenen Verfahren) werden in 100 ml Methylenechlorid gelöst. Die Lösung wird mit 1,0 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Man erhält 5,3 g 2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanoxim (einzelnes Isomeres) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 84-85°C.
 20 Die Struktur wird durch das ^1H -MMR-Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,20-1,40 (m, 24H), 1,40-1,50 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 4,00 (t, 2H), 6,95 (d, 2H), 7,52 (d, 2H), 8,06 (s, 1H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein einzelnes Isomeres handelt, dem provisorisch die Z-Konformation zugeordnet wird.

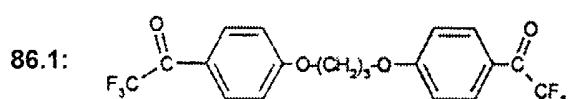
85.2: 2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanonoim-O-(1-propylsulfonat) (einzelnes Isomeres)

30 5,2 g (12,2 mMol) 2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanonoxim (einzelnes Isomeres) werden in 50 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 1,9 g (13,3 mMol) 1-Propansulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 1,84 g (18,2 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Man erhält 5,8 g (10,8 mMol, 89 %) 2,2,2-Trifluor-1-(4-hexadecyloxyphenyl)-ethanonoxim-O-(1-propylsulfonat) in Form eines weißen Feststoffes vom F. 59-60°C. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 0,88 (t, 3H), 1,12 (t, 3H), 1,23-1,41 (m, 24H), 1,41-1,50 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 1,93 (m, 2H), 3,40 (t, 2H), 4,02 (t, 2H), 6,97 (d, 2H), 7,53 (d, 2H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein einzelnes Isomeres handelt, dem provisorisch die Z-Konformation zugeordnet wird.

Beispiel 86

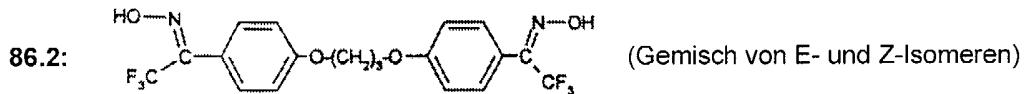


Verbindung der Formel II: R₁' bedeutet  ; R₂ bedeutet F; R₃ bedeutet $\text{SO}_2\text{CH}_3\text{H}_7$.



Die Verbindung von Beispiel 86.1 wird durch Umsetzung von 1 Mol 1,3-Diphenoxipropan mit 2 Mol 4-Dimethylaminopyridin, 2 Mol Trifluoressigsäureanhydrid und 5 Mol AlCl_3 gemäß dem in Beispiel 7.1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt.

5

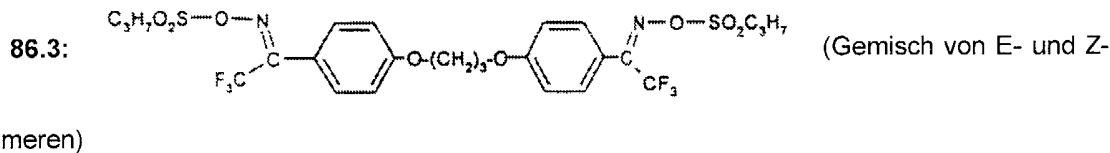


10 18,0 g (42,8 mMol) der Verbindung von Beispiel 86.1 werden in 100 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird mit 6,0 g (85,7 mMol) Hydroxylammoniumchlorid und 16,9 g (214 mMol) Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Sodann wird das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit wäßriger Kaliumhydrogensulfatlösung, Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt. Man erhält 16,1 g der Verbindung von Beispiel 86.2 in Form eines weißen Feststoffes. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO-d_6) bestätigt. δ [ppm]: 2,22-2,34 (m, 2H), 4,22-4,32 (m, 4H), 7,06-7,17 (m, 4H), 7,47/7,52 (d, 4H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein Gemisch von E- und Z-Isomeren handelt.

15

20

25

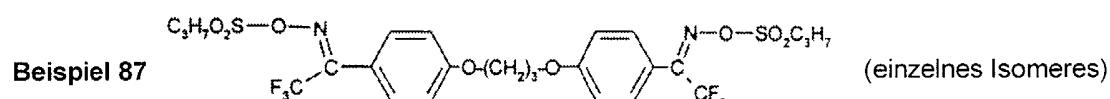


30

35

8,0 g (17,8 mMol) der Verbindung von Beispiel 86.2 (Gemisch von E- und Z-Isomeren) werden in 80 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 5,6 g (39,1 mMol) 1-Propansulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 5,4 g (53,3 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Chromatographie mit Hexan/Ethylacetat (2:1) gereinigt. Man erhält 10,7 g (16,1 mMol, 91 %) der Verbindung von Beispiel 86.3 in Form eines blaßgelben Feststoffes vom F. 80-84°C. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) bestätigt. δ [ppm]: 1,12 (t, 6H), 1,97 (m, 4H), 2,36 (m, 2H), 3,35-3,45 (m, 4H), 4,25 (t, 4H), 6,98-7,06 (m, 4H), 7,54-7,58 (d, 4H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein Gemisch von E- und Z-Isomeren handelt.

40



45

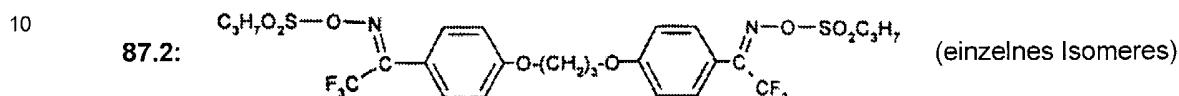
50

55



21,0 g (50,0 mMol) der Verbindung von Beispiel 86.1 werden in 150 ml Ethanol gelöst. Die Lösung wird mit 8,4 g (120 mMol) Hydroxylammoniumchlorid und 23,8 g (300 mMol) Pyridin, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1,5 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Sodann wird das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit wäßriger Kaliumhydrogensulfatlösung, Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der

Rückstand wird in 150 ml Ethylacetat gelöst. Die Lösung wird mit 0,43 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Toluol gereinigt. Man erhält 21,4 g der Verbindung von Beispiel 87.1 in Form eines weißen Feststoffes. Die Struktur wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO-d_6) bestätigt. δ [ppm]: 2,43 (m, 2H), 4,42 (t, 4H), 7,30 (d, 4H), 7,70 (d, 4H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein einzelnes Isomeres handelt, dem provisorisch die Z,Z-Konformation zugeordnet wird.



15 8,0 g (17,8 mMol) der Verbindung von Beispiel 87.1 (einzelnes Isomeres) werden in 80 ml THF gelöst und in einem Eisbad gekühlt. Die Lösung wird mit 5,6 g (39,1 mMol) 1-Propansulfonylchlorid versetzt, wonach tropfenweise 5,4 g (53,3 mMol) Triethylamin zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 0°C gerührt, in Eiswasser gegossen und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Man erhält 9,1 g (13,7 mMol, 77 %) der Verbindung von Beispiel 87.2 in Form eines weißen Feststoffes vom F. 60-62°C. Die Struktur wird durch das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) bestätigt. δ [ppm]: 1,12 (t, 6H), 1,97 (m, 4H), 2,36 (m, 2H), 3,39 (t, 4H), 4,25 (t, 4H), 7,02 (d, 4H), 7,53 (d, 4H). Das Spektrum zeigt, daß es sich bei der Verbindung um ein einzelnes Isomeres handelt, dem provisorisch die Z,Z-Konformation zugeordnet wird.

Beispiel 88

Eine chemisch verstärkte, positive Resistzubereitung wird durch Vermischen der folgenden Komponenten hergestellt:

100,0 Teile eines Harzbindemittels (ein Copolymeres aus 22 Mol-% Styrol, 69 Mol-% p-Hydroxystyrol und 9 Mol-% tert.-Butylacrylat mit einem Mw-Wert von 9850 (Maruzen MARUKA LYNCUR PHS/STY/TBA^R, Produkt der Fa. Maruzen Oil Company, Japan)

0.4 Teile Verlaufmittel (FC-430, Produkt der Fa. 3M)

400,0 Teile Propylenglykolmethyletheracetat (PGMEA) (Produkt der F. Tokyo Kasei, Japan)

4.0 Teile des zu testenden Photosäuregenerators

Die Resistzubereitung wird durch eine 60 Sekunden dauernde Schleuderbeschichtung von 35 6500 U/min auf einen mit Hexamethyldimethylsilan behandelten Silicium-Wafer aufgebracht und 90 Sekunden bei 140°C auf einer Heizplatte einem milden Brennvorgang unterworfen, wodurch sich eine Filmdicke von 800 nm ergibt. Der Resistfilm wird sodann einer Belichtung im tiefen UV-Bereich mit einer Wellenlänge von 254 nm durch einen Schmalband-Interferenzfilter und eine Mehrfachdichten-Quarzmaske unter Verwendung einer Ushio-Hochdruck-Quecksilberlampe (UXM-40 501MD) und einer Maskenabgleichvorrichtung (Canon PLA-521) belichtet und nach der Belichtung 90 Sekunden bei 140°C mit einer Heizplatte gebrannt und anschließend entwickelt. Die Belichtungsintensität wird mit dem Gerät Unimeter UIT-150 der Fa. Ushio gemessen. Die Klärungsdosis (E₀), d.h. die Dosis, die gerade zur vollständigen Entfernung des Resistfilms bei einer Tauchentwicklung von 90 Sekunden Dauer in einem 2,38-%igen wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-45 Entwickler ausreicht, wird anhand der gemessenen Kontrastkurve (Kennlinie) gemäß R. Dammel, "Diazonaphthoquinone-based Resists", SPIE Tutorial Text Series Vol. TT 11, Optical Engineering Press, (1993), S. 10-11, bestimmt. Je geringer die erforderliche Dosis ist, desto empfindlicher ist die Resistzubereitung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Sie zeigen, daß die Zusammensetzungen sich zur Herstellung von positiven Photoresists eignen.

Tabelle 3

	Verbindung von Beispiel	Klärungsdosis (E_0) (mJ/cm ²)
5	2	0,18
	3	0,18
	5	0,10
	6	0,23
10	13	1,14
	16	0,19
	17	0,24
	20	0,16
15	21	0,16
	26	0,25
	27	0,15
	29	0,07

Beispiel 89

25 Eine chemisch verstärkte negative Resistzubereitung wird durch Vermischen der folgenden Komponenten hergestellt:
 100,0 Teile eines Harzbindemittels (ein Poly-(p-hydroxystyrol) mit einem Mw-Wert von 11900 (VP-8000^R, Produkt der Fa. Nisso, Japan))
 30 10,0 Teile eines Melaminhamstoffharzes als Vernetzungsmittel (N,N'-dimethoxymethylharnstoff, MX-290^R, Produkt der Fa. Sanwa Chemical Co., LTD)
 0,5 Teile eines Verlaufmittels (FC-430^R, Produkt der Fa. 3M)
 7,7 Teile eines zu testenden Photosäuregenerators (PAG)
 50,0 Teile Propylenglykolmethyletheracetat (PGMEA) (Produkt der Fa. Tokyo Kasei, Japan)
 Die Resistzubereitung wird durch eine 60 Sekunden dauernde Schleuderbeschichtung von
 35 6500 U/min auf einen mit Hexamethyldimethylsilan behandelten Silicium-Wafer in einer Dicke von 800 nm aufgebracht. Nach einer Brenndauer von 60 Sekunden bei 110°C unter milden Bedingungen mit einer Vakuum-Heizplatte wird ein nicht-klebriger Resistfilm erhalten. Der Resistfilm wird sodann mit einer Wellenlänge von 254 nm durch ein Schmalband-Filter und eine Mehrdichten-Quarzmaske unter Verwendung einer Ushio-Hochdruck-Quecksilberlampe (UXM-501MD) und
 40 einer Maskenabgleichvorrichtung (Canon PLA-521) in der angegebenen Reihenfolge belichtet, um die Geldosis (D_0) zu bestimmen, die in analoger Weise wie in Beispiel 88 erhalten wird, mit der Ausnahme, daß der Resistfilm nach der Belichtung 60 Sekunden bei 110°C und vor der 60 Sekunden dauernden Tauchbehandlung in 2,38-%igem wäßrigem Tetramethylammoniumhydroxid gebrannt wird. Die Geldosis wird als die Dosis ermittelt, die gerade ausreicht, daß nach der
 45 Entwicklung auf dem Substrat ein dünner Film des vernetzten Resists verbleibt. Kontrastkurven (Kennlinien) sowohl für positive als auch für negative Resists werden mit Bezug auf die Klärungsdosis (für positive Resists) und die Geldosis (für negative Resists) erörtert in E. Reichmanis und L. F. Thompson, ACS Symp. Ser. 412, Polymers in Microlithography, S. 4-5, American Chemical Society, Washington, DC, 1989). Die erhaltenen Empfindlichkeiten von negativen Resists sind in
 50 Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	Verbindung von Beispiel	Geldosis (D_0) (mJ/cm ²)
5	1	0,96
	2	3,74
	3	0,57
	6	0,43
10	7	1,50
	13	3,81
	15	0,52
	16	0,10
15	17	0,32
	22	2,58
	23	1,65
	24	0,42
20	25	2,53
	26	0,79
	27	0,57

Beispiel 90

25 Eine chemisch verstärkte positive Resistzubereitung wird durch Vermischen der folgenden Komponenten hergestellt:

100,00 Teile des gleichen Harzbindemittels wie in Beispiel 88

0,48 Teile eines Verlaufmittels (FC-430, Produkt der Fa. 3M)

475,00 Teile Propylenglykolmethyletheracetat (PGMEA) (Produkt der Fa. Tokyo Kasei, Japan)

30 4,0 Teile des zu testenden Photosäuregenerators

Die Resistzubereitung wird durch Schleuderbeschichtung von 45 Sekunden mit 3000 U/min auf einen mit Hexamethyldimethylsilan behandelten Silicium-Wafer aufgebracht und anschließend 90 Sekunden bei 140°C mit einer Heizplatte einem milden Brennvorgang unterworfen, wodurch man eine Filmdicke von 800 nm erhält. Der Resistfilm wird sodann im tiefen UV-Bereich mit einer Wellenlänge von 254 nm durch ein Schmalband-Interferenzfilter und eine Mehrdichten-Quarzmaske unter Verwendung einer Ushio-Hochdruck-Quecksilberlampe (UXM-501MD) und einer Masken-Abgleichvorrichtung (Canon PLA-521) belichtet. Die Proben werden nach der Belichtung 90 Sekunden bei 140°C auf einer Heizplatte gebrannt und entwickelt. Die Belichtungsintensität wird mit einem Unimeter UIT-150 der Fa. Ushio gemessen. Die Klärungsdosis (E_0), d.h. die Dosis, die gerade zur vollständigen Entfernung des Resistfilms bei einer Tauchentwicklung von 60 Sekunden in einem 1,79-%igen wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Entwickler ausreicht, wird durch Messung der Kontrastkurve bestimmt. Je kleiner die erforderliche Dosis ist, desto empfindlicher ist die Resistzubereitung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Sie zeigen, daß die Zusammensetzungen sich zur Herstellung von positiven Photoresists eignen.

45

Tabelle 5

	Verbindung von Beispiel	Klärungsdosis (E_0) [mJ/cm ²]
50	40	1,79
	41	1,63
	42	1,32
	43	1,50

	Verbindung von Beispiel	Klärungsdosis (E_0) [mJ/cm ²]
5	44	0,91
10	45	4,61
15	46	0,72
20	47	4,16
25	48	1,63
30	49	0,99
35	50	1,22
40	51	1,22
45	52	0,99
	53	0,56
	54	0,69
	55	0,69
	56	1,17
	57	5,01
	58	2,02
	59	1,47
	61	3,07
	62	1,51
	63	2,77
	64	2,66
	65	1,57
	66	2,90
	67	1,11
	69	1,33
	70	2,20
	72	4,25
	75	0,89
	76	1,30
	79	1,21
	80	1,54
	81	1,55
	83	5,00
	85	7,27
	87	1,73

Beispiel 91

Die Abbautemperatur (T_d) der photolatenten Säuregeneratorverbindung in Gegenwart der gleichen Menge (in bezug auf das Gewicht) an Poly-(4-hydroxystyrol), das einen Mw-Wert von 5100 aufweist und bei dem es sich um ein handelsübliches Produkt mit der Handelsbezeichnung Maruzen MARUKA LYNCUR PHMC der Fa. Maruzen Oil Company, Tokyo, Japan, handelt, wird durch DSC-Analyse (Differential-Scanning-Calorimetrie) bestimmt. Je höher die Werte sind, umso größer ist die Wärmestabilität der getesteten photolatenten Säureverbindungen. Die Ergebnisse

sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

	Verbindung von Beispiel	Td (°C)
	1	>200
	2	>200
10	3	180
	5	183
	6	>200
15	8	>200
	13	197
	15	173
	16	186
20	17	192
	18	175
	20	196
	21	176
25	22	180
	23	219
	25	197
	27	188
30	40	174
	41	170
	42	>200
	43	185
35	44	186
	45	174
	46	198
	47	>200
40	48	>200
	49	172
	50	193
	51	>200
45	52	>200
	53	186
	54	190
50	55	184
	56	>200
	57	>200
	58	>200
55	59	191

	Verbindung von Beispiel	Td (°C)
5	61	>200
	62	193
	63	>200
	64	>200
	65	>200
10	66	186
	67	187
	69	173
	70	175
	72	>200
15	75	175
	76	175
	79	190
	80	188
	81	>200
20	83	>200
	85	197
	87	188

Beispiel 92

Die Abbautemperatur (Td) der photolatenten Säuregeneratorverbindung in Gegenwart der gleichen Menge (in bezug auf das Gewicht) an Poly-(4-hydroxystyrol) wird auf die gleiche Weise wie in Beispiel 91 gemessen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

	Verbindung von Beispiel	Td (°C)
35	78 (Gemisch von Isomeren)	116, 185 ¹⁾
	79 (einzelnes Isomeres von Beispiel 78)	190
	80 (Gemisch von Isomeren)	185, >200 ¹⁾
	81 (einzelnes Isomeres von Beispiel 80)	>200
	82 (Gemisch von Isomeren)	151, >200 ¹⁾
40	83 (einzelnes Isomeres von Beispiel 82)	>200
	84 (Gemisch von Isomeren)	150, 197 ¹⁾
	85 (einzelnes Isomeres von Beispiel 84)	197
	86 (Gemisch von Isomeren)	140, 188 ¹⁾
	87 (einzelnes Isomeres von Beispiel 86)	188
45		
50		
55		

¹⁾ Bei der DSC-Messung treten zwei Peaks auf.

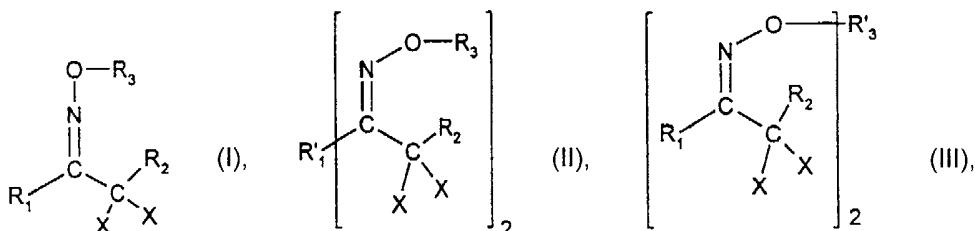
Die Werte werden als Beginn der Zersetzungstemperatur bestimmt.

5

PATENTANSPRÜCHE:

1. Chemisch verstärkte Photoresistzusammensetzung, umfassend:
 - (a) eine Verbindung, die bei Einwirkung einer Säure oder einer Verbindung, deren Löslichkeit durch die Einwirkung einer Säure erhöht wird, aushärtet; und
 - (b) als lichtempfindlichen Säuredonator mindestens eine Verbindung der Formeln I, II oder III

15



20

worin

R_1 Wasserstoff, unsubstituiertes C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_{12} -Alkyl, das durch C_3-C_{30} -Cycloalkyl substituiert ist, bedeutet;

oder $R_1 C_3-C_{30}$ -Cycloalkyl, C_1-C_8 -Halogenalkyl, C_2-C_{12} -Alkenyl, C_4-C_8 -Cycloalkenyl, C_6-C_{12} -Bicycloalkenyl, Campheryl oder

25

Phenyl, das unsubstituiert ist oder durch einen oder mehrere der Reste C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, Phenyl- C_1-C_3 -alkyl, Halogen, Phenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 und/oder SO_2R_7 substituiert ist, bedeutet, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR_4 , SR_7 und NR_5R_6 über die Reste R_4 , R_5 , R_6 und/oder R_7 mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden;

30

oder R_1 Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl bedeutet, wobei die Reste Naphthyl, Anthracyl und Phenanthryl unsubstituiert oder durch C_1-C_6 -Alkyl, Phenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 , und/oder SO_2R_7 substituiert sind, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR_4 , SR_7 und NR_5R_6 über die Reste R_4 , R_5 , R_6 und/oder R_7 mit weiteren Substituenten am Naphthyl-, Anthracyl- oder Phenanthrylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Naphthyl-, Anthracyl- oder Phenanthrylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden;

35

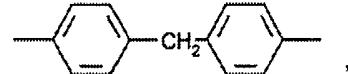
oder R_1 einen Heteroarylrest bedeutet, der unsubstituiert ist oder durch C_1-C_6 -Alkyl, Phenyl, OR_4 , NR_5R_6 , SR_7 , SOR_7 und/oder SO_2R_7 substituiert ist, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR_4 , SR_7 und NR_5R_6 über die Reste R_4 , R_5 , R_6 und/oder R_7 mit weiteren Substituenten am Heteroarylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Heteroarylring 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden;

40

wobei sämtliche Reste R_1 mit Ausnahme von Wasserstoff zusätzlich durch eine Gruppe mit einer -O-C-Bindung oder einer -O-Si-Bindung, die bei Einwirkung einer Säure gespalten wird, substituiert sein können;

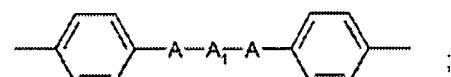
R'_1 Phenyl, Naphthyl,

45



50

Diphenylen oder Oxydiphenylen bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiert sind; oder $R'_1 C_1-C_{12}$ -Alkylen oder



55

bedeutet;

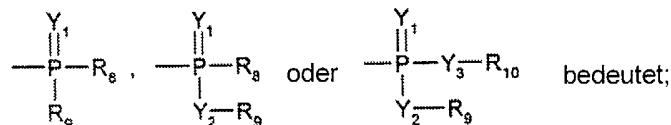
A die Bedeutung -O-, -S-, -NR₄-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₄(CO)-, -SO-, -SO₂- oder -OSO₂- hat;

A₁ C₁-C₁₂-Alkylen oder C₂-C₁₂-Alkylen, das durch einen oder mehrere -O-Reste unterbrochen ist, bedeutet;

R₂ Halogen oder C₁-C₁₀-Halogenalkyl bedeutet;

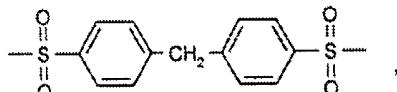
R₃ C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl, C₁-C₁₀-Halogenalkylsulfonyl, Campherylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-alkylsulfonyl, C₃-C₁₂-Cycloalkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl bedeutet, wobei die Gruppen Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Anthracyl und Phenanthryl der Reste C₃-C₁₂-Cycloalkylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl und Phenanthrylsulfonyl unsubstituiert oder durch einen oder mehrere der Reste Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, CN, NO₂, C₁-C₁₆-Alkyl, Phenyl, C₁-C₄-Alkylthio, OR₄, COOR₇, C₁-C₄-Alkyl-(OC)O-, R₇OSO₂- und/oder -NR₅R₆ substituiert sind;

oder R₃ C₂-C₆-Halogenalkanoyl, Halogenbenzoyl oder eine Gruppe der Formel



20 Y₁, Y₂ und Y₃ unabhängig voneinander die Bedeutung O oder S haben;

R'₃ Phenylendisulfonyl, Naphthylendisulfonyl,



Diphenylendisulfonyl oder Oxydiphenylendisulfonyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiert sind; oder R'₃ C₂-C₁₂-Alkylendisulfonyl bedeutet;

X Halogen bedeutet;

R₄ Wasserstoff, Phenyl,

C₁-C₁₈-Alkyl, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxycarbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist, bedeutet;

oder R₄ C₂-C₁₈-Alkyl bedeutet, das durch einen oder mehrere -O-Reste unterbrochen ist, und das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxycarbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₄ C₂-C₁₈-Alkanoyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxycarbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₄ C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxycarbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₄ Phenylsulfonyl oder (4-Methylphenyl)-sulfonyl bedeutet;

R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder

C₁-C₁₈-Alkyl, das unsubstituiert oder durch OH, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxycarbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylamino carbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₁-C₆-Alkanoyl substituiert ist, bedeuten;

oder R₅ und R₆ C₂-C₁₈-Alkyl bedeuten, das durch einen oder mehrere -O-Reste unterbrochen ist und unsubstituiert oder durch OH, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxycarbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₁-C₆-Alkanoyl

substituiert ist;

oder R₅ und R₆ C₂-C₁₈-Alkanoyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthio carbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₅ und R₆ C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthio carbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₅ und R₆ Phenyl, Benzoyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl bedeuten;

oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der durch -O- oder -NR₄- unterbrochen sein kann;

R₇ Wasserstoff, Phenyl oder

C₁-C₁₈-Alkyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₇ C₂-C₁₈-Alkyl bedeutet, das durch einen oder mehrere -O-Reste unterbrochen ist und unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₇ C₂-C₁₈-Alkanoyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₇ C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl, und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

oder R₇ Phenylsulfonyl, oder (4-Methylphenyl)-sulfonyl bedeutet;

R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch Halogen substituiert ist;

oder R₈, R₉ und R₁₀ Phenyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert ist;

oder R₉ und R₁₀ zusammen 1,2-Phenyle oder C₂-C₆-Alkylen bedeuten, das unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert ist.

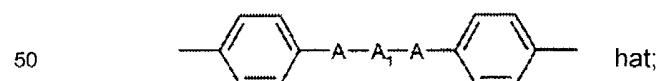
2. Chemisch verstärkte Photoresistzusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend Verbindungen der Formeln I, II und III, worin X und R₂ beide Fluor bedeuten.

40 3. Chemisch verstärkter Photoresist nach Anspruch 1, wobei in den Verbindungen der Formeln I, II und III, worin:

R₁ Phenyl bedeutet, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch die Reste C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl, Halogen, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ und/oder SO₂R₇ substituiert ist, wobei die Substituenten OR₄ über die Reste R₄ gegebenenfalls einen 6-gliedrigen Ring bilden;

45 oder R₁ Naphthyl oder Thienyl bedeutet;

R'₁ die Bedeutung



A die Bedeutung -O- oder -S- hat;

A₁ C₁-C₁₂-Alkylen bedeutet;

R₂ Halogen oder C₁-C₁₀-Halogenalkyl bedeutet;

55 R₃ C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl, Campherylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl

oder Naphthylsulfonyl bedeutet, wobei die Phenylgruppe des Phenylsulfonylrestes unsubstituiert oder durch C₁-C₁₆-Alkyl oder OR₄ substituiert ist; R'₃ Phenylendisulfonyl bedeutet; X Fluor bedeutet;

R₄ Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl substituiert ist; oder

R₄ C₂-C₁₈-Alkyl bedeutet, das ein- oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist und das durch Phenyl substituiert ist;

R₅ und R₆ C₁-C₁₈-Alkyl bedeuten; und

R₇ Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkyl bedeutet.

10 4. Chemisch verstärkte Photoresistzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der es sich um einen positiven Resist handelt.

5 5. Chemisch verstärkte positive Photoresistzusammensetzung nach Anspruch 4, umfassend
(a1) mindestens ein Polymeres mit einer säurelabilen Gruppe, die sich in Gegenwart einer Säure zersetzt, um die Löslichkeit in einer wäßrigen, alkalischen Entwicklerlösung zu erhöhen; und/oder

15 (a2) mindestens einen monomeren oder oligomeren Auflösungsinhibitor mit einer säurelabilen Gruppe, die sich in Gegenwart einer Säure zersetzt, um die Löslichkeit in einer wäßrigen, alkalischen Entwicklerlösung zu erhöhen; und/oder

20 (a3) mindestens eine alkalilösliche, monomere, oligomere oder polymere Verbindung; und
(b) mindestens eine Verbindung der Formeln I, II oder III.

6. Chemisch verstärkte Photoresistzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der es sich um einen negativen Resist handelt.

7. Chemisch verstärkte negative Photoresistzusammensetzung nach Anspruch 6, umfassend:

25 (a4) ein alkalilösliches Harz als Bindemittel;

(a5) eine Komponente, die bei Katalyse mit einer Säure einer Vernetzungsreaktion mit sich selbst und/oder mit dem Bindemittel unterliegt; und

(b) als lichtempfindlichen Säuredonorator mindestens eine Verbindung der Formeln I, II, oder III.

30 8. Chemisch verstärkte Photoresistzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der zusätzlich zu den Komponenten (a) und (b) oder zu den Komponenten (a1), (a2), (a3) und (b) oder zu den Komponenten (a4), (a5) und (b) weitere Additive (c), weitere lichtempfindliche Säuredonoratorverbindungen (b1), andere Photoinitiatoren (d), und/oder Sensibilisatoren (e) enthalten sind.

35 9. Verfahren zur Herstellung eines Photoresists durch

(1) Auftragen einer Zusammensetzung gemäß den vorstehenden Ausführungen auf ein Substrat;

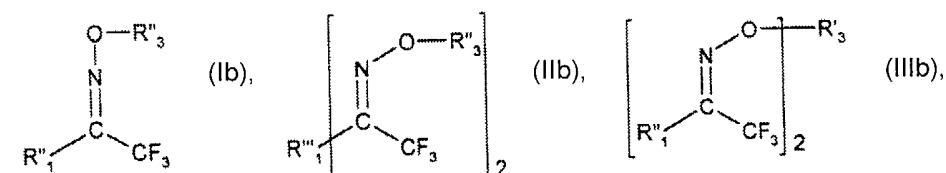
(2) nach dem Auftragen Brennen der Zusammensetzung bei Temperaturen von 60 bis 160°C;

40 (3) bildmäßiges Bestrahlen mit Licht von Wellenlängen von 150 bis 1500 nm;

(4) gegebenenfalls nach der Belichtung Brennen der Zusammensetzung bei Temperaturen von 60 bis 160°C; und

(5) Entwickeln mit einem Lösungsmittel oder mit einem wäßrigen alkalischen Entwickler.

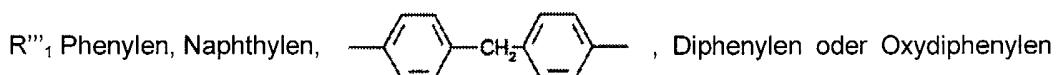
45 10. Verbindung der Formeln Ib, IIb oder IIIb



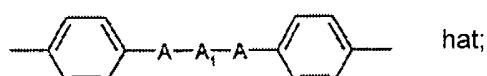
worin

R''₁ Phenyl bedeutet, das unsubstituiert oder einfach oder mehrfach durch C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Phenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ und/oder SO₂R₇ substituiert ist, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR₄, SR₇ und NR₅R₆ über die Reste R₄, R₅, R₆ und/oder R₇ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit

5 einem der Kohlenstoffatome des Phenylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden; oder
 R"₁ Naphthyl, Anthracyl oder Phenanthryl bedeutet, die jeweils unsubstituiert oder durch C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ und/oder SO₂R₇ substituiert sind, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR₄, SR₇ und NR₅R₆ über die Reste R₄, R₅, R₆ und/oder R₇ mit weiteren Substituenten am Phenylring oder mit einem der Kohlenstoffatome des Naphthyl-, Anthracyl- oder Phenanthrylrings 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden;
 10 oder R"₁ einen Heteroarylrest bedeutet, der unsubstituiert oder durch C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, OR₄, NR₅R₆, SR₇, SOR₇ und/oder SO₂R₇ substituiert ist, wobei gegebenenfalls die Substituenten OR₄, SR₇ und NR₅R₆ über die Reste R₄, R₅, R₆ und/oder R₇ mit weiteren Substituenten des Heteroarylringes oder mit einem der Kohlenstoffatome des Heteroarylringes 5- oder 6-gliedrige Ringe bilden;



bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C₁-C₁₂-Alkyl substituiert sind;
 oder R'"₁ die Bedeutung



A die Bedeutung -O-, -S-, -NR₄-, -O(CO)-, -S(CO)-, -NR₄(CO)-, -SO-, -SO₂- oder -OSO₂-
 hat;
 A₁ C₁-C₁₂-Alkylen oder C₂-C₁₂-Alkylen, das durch einen oder mehrere -O-Reste unterbrochen ist, bedeutet;
 25 R'"₃ C₁-C₁₆-Alkylsulfonyl, Phenyl-C₁-C₃-alkylsulfonyl, Campherylsulfonyl, Naphthylsulfonyl,
 Trimethylphenylsulfonyl oder Phenylsulfonyl, das ein- oder mehrfach durch C₂-C₁₆-Alkyl,
 C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl und/oder Halogen substituiert ist, bedeutet; und
 R'₃ Phenylendisulfonyl, Naphthylendisulfonyl,



35 oder R'₃ C₂-C₁₂-Alkylendisulfonyl bedeutet;
 R₄ Wasserstoff, Phenyl,
 C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-
 Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-
 C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl
 40 substituiert ist;

oder R₄ C₂-C₁₂-Alkyl bedeutet, das ein- oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist und
 unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy,
 Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl,
 (4-Methylphenyl)sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;

45 oder R₄ C₂-C₁₂-Alkanoyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-
 Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl,
 NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)sulfonyl und/oder C₂-C₆-
 Alkanoyl substituiert ist;

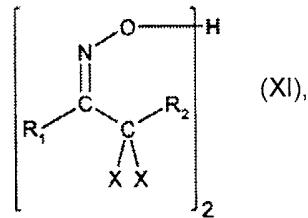
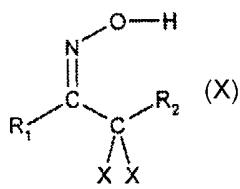
50 oder R₄ C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-
 Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl,
 NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)sulfonyl und/oder C₂-C₆-
 Alkanoyl substituiert ist;

oder R₄ Phenylsulfonyl oder (4-Methylphenyl)sulfonyl bedeutet;

R₅ und R₆ unabhängig voneinander Wasserstoff oder

55 C₁-C₁₂-Alkyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch OH, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl

- bonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₁-C₆-Alkanoyl substituiert ist;
- 5 oder R₅ und R₆ C₂-C₁₂-Alkyl bedeuten, das ein- oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist und das unsubstituiert oder durch OH, C₁-C₄-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₁-C₆-Alkanoyl substituiert ist;
- 10 oder R₅ und R₆ C₂-C₁₂-Alkanoyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;
- 15 oder R₅ und R₆ C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl bedeuten, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, Phenylamino, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;
- 20 oder R₅ und R₆ Phenylsulfonyl oder (4-Methylphenyl)-sulfonyl bedeuten;
- oder R₅ und R₆ Phenyl, Benzoyl, Naphthylsulfonyl, Anthracylsulfonyl oder Phenanthrylsulfonyl bedeuten;
- oder R₅ und R₆ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, der gegebenenfalls durch -O- oder -NR₄- unterbrochen ist;
- R₇ Wasserstoff, Phenyl oder
- C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;
- 25 oder R₇ C₂-C₁₂-Alkyl bedeutet, das ein- oder mehrfach durch -O- unterbrochen ist und das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;
- 30 oder R₇ C₂-C₁₂-Alkanoyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;
- 35 oder R₇ C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl bedeutet, das unsubstituiert oder durch Phenyl, OH, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₂-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Phenoxy, Phenoxy carbonyl, Phenylthio, Phenylthiocarbonyl, NR₅R₆, C₁-C₁₂-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (4-Methylphenyl)-sulfonyl und/oder C₂-C₆-Alkanoyl substituiert ist;
- 40 oder R₇ Phenylsulfonyl oder (4-Methylphenyl)-sulfonyl bedeutet;
- mit der Maßgabe, daß, wenn R'₁ die Bedeutung 4-Methylphenyl oder 4-Octylphenyl hat, R'₃ nicht Methansulfonyl bedeutet.
11. Verfahren zur spezifischen Herstellung des thermisch stabilen Isomeren der Oximesterverbindungen der Formeln I, II oder III nach Anspruch 1 oder der Oximesterverbindungen der Formeln Ib, IIb oder IIIb nach Anspruch 10, wobei man
- 45 (1) das isomere Gemisch der entsprechenden Oximverbindungen der Formeln X oder XI, die nach herkömmlichen Verfahren erhalten worden sind,



55 worin R₁, R₂ und X die in Anspruch 1 definierten Bedeutungen haben, mit einer Säure

behandelt; und

(2) die auf diese Weise hergestellte einzelne isomere Oximverbindung mit den entsprechenden Säurehalogeniden der Formeln XV, XVI oder XVII



worin R_3 und R'_3 die in Anspruch 1 definierten Bedeutungen haben und R''_3 die in Anspruch 10 definierte Bedeutung hat, umsetzt.

12. Zusammensetzung, umfassend

- 10 (a) eine Verbindung, die bei Einwirkung einer Säure oder einer Verbindung, deren Löslichkeit bei Einwirkung einer Säure erhöht wird, härtet; und
- (b) als lichtempfindlichen Säuredonator mindestens eine Verbindung der Formeln Ib, IIb oder IIIb nach Anspruch 10.
- 15 13. Verwendung der Verbindungen der Formeln Ib, IIb oder IIIb nach Anspruch 10 als lichtempfindliche Säuredonatoren in Zusammensetzungen, die unter Einwirkung einer Säure vernetzt werden können, und/oder als Auflösungsverstärker in Zusammensetzungen, deren Löslichkeit unter Einwirkung einer Säure erhöht wird.
- 20 14. Verfahren zur Vernetzung von Verbindungen, die unter Einwirkung einer Säure vernetzt werden können, umfassend das Zugeben einer Verbindung der Formeln Ib, IIb und/oder IIIb nach Anspruch 10 zu den vorerwähnten Verbindungen und das Bestrahlen in bildmäßiger Weise oder über den gesamten Bereich mit Licht mit einer Wellenlänge von 150-1500 nm.
- 25 15. Verwendung von Verbindungen der Formeln Ib, IIb oder IIIb nach Anspruch 10 als lichtempfindliche Säuredonatoren bei der Herstellung von Oberflächenbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen, Farbfiltern, Resists, Bildaufzeichnungsmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterialien für die Aufzeichnung von holographischen Bildern.
- 30 16. Verfahren nach Anspruch 14 zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen, Druckfarben, Druckplatten, Dentalmassen, Farbfiltern, Resists, Bildaufzeichnungsmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterialien für die Aufzeichnung von holographischen Bildern.
- 17. Verwendung von Verbindungen der Formeln I, II oder III nach Anspruch 1 als lichtempfindliche Säuredonatoren bei der Herstellung von Farbfiltern oder chemisch verstärkten Resistmaterialien.

35

KEINE ZEICHNUNG

40

45

50

55