

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94124331

※申請日期：94-7-19

※IPC 分類：G03F7/004, C07C251/32

一、發明名稱：(中文/英文)

肱衍生物及其作為潛酸之作用

OXIME DERIVATIVES AND THE USE THEROF AS LATENT ACIDS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

席巴特製品化學股份有限公司/CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 柯克 尼可利/ KERKER, NICOLE

2. 威特林 漢斯-彼得 / WITTLIN, HANS-PETER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士貝斯爾·克里貝克街141號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, Switzerland

國籍：(中文/英文)

瑞士/ Switzerland

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 大和 仁/YAMATO, HITOSHI

2. 朝倉 俊景/ASAKURA, TOSHIKAGE

3. 希特曼 托拜斯/HINTERMANN, TOBIAS

國籍：(中文/英文)

1.2. 日本/JAPAN 3. 瑞士/Switzerland

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. EPC; 2004, 07, 20; 04103453. 9

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

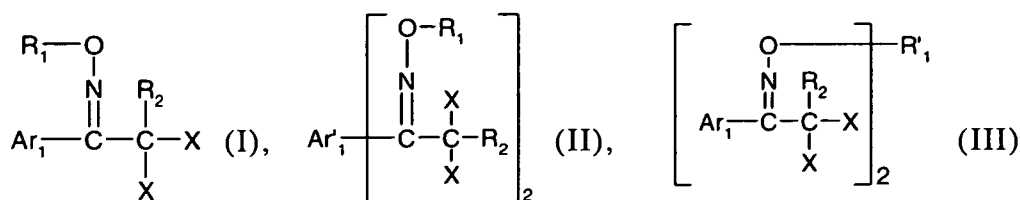
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係有關於下式I、II或III之新穎光酸產生劑化合物



其中

R_1 為，例如， C_1 至 C_{18} 烷基磺醯基或苯基磺醯基、苯基- C_1 - C_3 烷基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基，以上基團

全部可選擇性地經取代，或 R_1 為 $\begin{array}{c} \text{X}_1 \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{R}_9 \\ | \\ \text{R}_8 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{X}_1 \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{R}_9 \\ | \\ \text{X}_2-\text{R}_{10} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{X}_1 \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{X}_3-\text{R}_{11} \\ | \\ \text{X}_2-\text{R}_{10} \end{array}$

基團；

X_1 、 X_2 及 X_3 互相獨立為O或S；

R'_1 為，例如，伸苯基二磺醯基、伸萘基二磺醯基、二伸苯基二磺醯基或氧二伸苯基二磺醯基，以上基團全部可選擇性地經取代；

R_2 為鹵素或 C_1 至 C_{10} 鹵烷基；

X為鹵素；

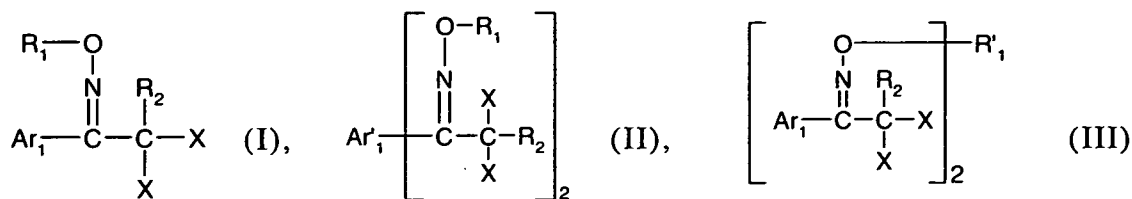
Ar_1 為，例如，聯苯基或萸基或經取代之萘基；

Ar'_1 為可選擇性地經取代之雜伸芳基；

R_8 、 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 為，例如，未經取代或經鹵素取代之 C_1 至 C_6 烷基；或 R_8 、 R_9 及 R_{10} 為未經取代或經 C_1 至 C_4 烷基或鹵素取代之苯基；或 R_{10} 及 R_{11} 一起為未經取代或經 C_1 至 C_4 烷基或鹵素取代之1,2-伸苯基或 C_2 至 C_6 伸烷基。

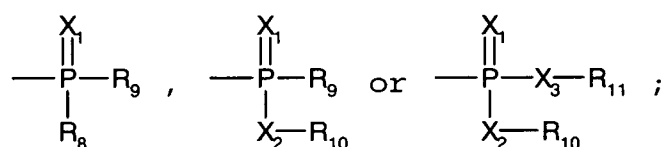
六、英文發明摘要：

The invention pertain to novel photoacid generator compounds of the formula I, II or III



wherein

R_1 is for example C_1 - C_{18} alkylsulfonyl or phenylsulfonyl, phenyl- C_1 - C_3 alkylsulfonyl, naphthylsulfonyl, anthracylsulfonyl or phenanthrylsulfonyl, all optionally substituted, or R_1 is a group



X_1 , X_2 and X_3 independently of each other are O or S;

R'_1 is e.g. phenylenedisulfonyl, naphthylenedisulfonyl, diphenylenedisulfonyl, or oxydiphenylenedisulfonyl, all optionally substituted;

R_2 is halogen or C_1 - C_{10} haloalkyl;

X is halogen;

Ar_1 is for example biphenyl or fluorenyl, or is substituted naphthyl;

Ar'_1 is heteroarylene, optionally substituted;

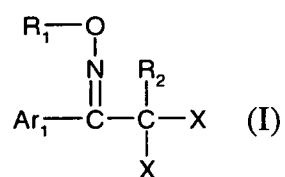
R_8 , R_9 , R_{10} and R_{11} for example are C_1 - C_6 alkyl which is unsubstituted or substituted by halogen; or R_8 , R_9 and R_{10} are phenyl which is unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl or halogen; or R_{10} and R_{11} together are 1,2-phenylene or C_2 - C_6 alkylene which is unsubstituted or substituted by C_1 - C_4 alkyl or halogen.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於新肟衍生物、含該等化合物之化學性增幅型光阻組成物及該等化合物作為潛酸之作用，該等新肟衍生物可藉由光化電磁輻射及電子束之照射而活化。

【先前技術】

在美國專利US 4540598中係揭示含光敏性磺酸肟化合物(例如，苯磺酸4-氯- α -三氟乙醯苯基肟)及習用酸固化樹脂之表面塗料組成物。在US 4736055中，2,2,2-三氟-1-苯基-乙酮肟-O-(4-羥基苯基磺酸酯)被描述成可用於製備作為正光阻中之樹脂之聚合物的組份。在US 5627011及US 5759740中，係描述 α -(4-甲苯-磺醯氧基亞胺基)-4-甲氧基氟苄及 α -(4-甲苯-磺醯氧基亞胺基)-3-噻吩基乙腈作為波長為340至390奈米(特別為此等在汞i-line(365奈米)之輻射區域內者)之化學性增幅型正及負光阻之潛酸觸媒的作用。在英國專利GB 2306958中係報告磺酸肟作為波長介於180與600奈米間(特別為此等在390奈米以上之該輻射區域內者)之正及負光阻內之潛酸供體的作用。在US 5714625中係揭示非芳香族 α -(烷基磺醯氧基亞胺基)-1-環己烯基乙腈及 α -(烷基磺醯氧基亞胺基)-1-環戊烯基乙腈。在歐洲專利241423中係使用約25%濃度之磺酸肟化合物作為非化學性增幅正光阻中之光潛酸產生劑。在Chemical Abstracts No. 97:144503, 78:97752, Synthesis(1995), 553中，一些磺酸氟酮肟化合物被描述成用於合成研究之實驗產物。在US

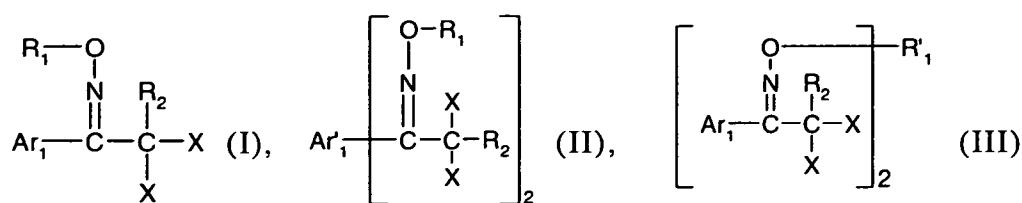
6261738及WO02/025376中，磺酸肼化合物被描述成適於深紫外線範圍內之應用之正及負光阻內的潛酸供體。在US 4566901中，1-(4-氯苯基)-1-三氯甲基磺醯氧基肼基-2,2,2-三氟乙烷、1-苯基-1-三氯甲基磺醯基肼基-2,2,2-三氟乙烷、1-(4-氯苯基)-1-三氯甲基磺醯基肼基-2,2,2-三氟乙烷，及1-(4-氯苯基)-1-氯甲基磺醯基肼基-2,2,2-三氟乙烷被描述成可用於保護栽培植物免於侵襲性除草劑之植物毒性作用之解毒劑。在J. Chem. Soc. Perkin Trans I(1989), 1172-1174中，一些磺酸氟酮肼化合物被描述成二氮丙啶之先質。

【發明內容】

在本項技藝中有需要具熱及化學安定性之反應性非離子潛酸供體，其經光、紫外線輻射、X射線照射或電子束活化後，可作為各種酸催化反應(諸如，縮聚反應、酸催化解聚反應、酸催化親電子取代反應或保護基團之酸催化移除)之觸媒。特別需要不僅於深紫外範圍而且於較長波長(諸如，i-line(365奈米))下具高安定性及高靈敏性之潛酸觸媒。

令人意外地，現在已發現如下述之特定肼衍生物具有可對抗不僅深紫外線，而且可對抗i-line之安定性及高活性。本發明內之該等肼衍生物特別適於作為化學性增幅光阻應用中之前述酸催化反應的觸媒。此外，甚至於加工期間之高烘烤溫度下，含本發明之肼衍生物之化學性增幅型光阻組成物仍具熱安定性，且可得到高感光速度。

本發明之主題為下式I、II或III化合物



其中

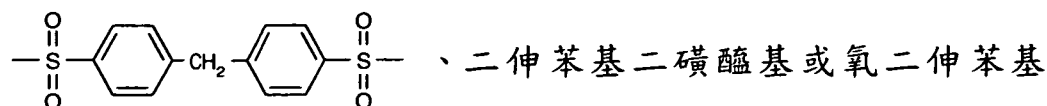
R_1 為 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯基或苯基磺醯基，其皆可選擇性地經一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基、苯基- C_1 - C_3 -烷基、 C_3 - C_{30} 環烷基取代；可穿插一或多種 O、S、 NR_6 、 $O(CO)$ 或 $NR_6(CO)$ 之 C_3 至 C_{30} 環烷基；或可經由 NO_2 、CN、 Ar_2 、 $(CO)R_7$ 、 $(CO)OR_3$ 、 $(CO)NR_4R_5$ 、 $O(CO)R_7$ 、 $O(CO)OR_3$ 、 $O(CO)NR_4R_5$ 、 $NR_6(CO)R_7$ 、 $NR_6(CO)OR_3$ 、 OR_3 、 NR_4R_5 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7 及/或 OSO_2R_7 取代；

或 R_1 為樟腦基磺醯基、苯基- C_1 - C_3 烷基磺醯基、 C_3 至 C_{30} 環烷基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基，其中該樟腦基磺醯基、苯基- C_1 - C_3 烷基磺醯基、 C_3 至 C_{30} 環烷基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基可選擇性地經一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基、苯基- C_1 - C_3 -烷基、 C_3 至 C_{30} 環烷基取代；可穿插一或多種 O、S、 NR_6 、 $O(CO)$ 或 $NR_6(CO)$ 之 C_3 至 C_{30} 環烷基；或可經由鹵素、 C_1 至 C_{10} 鹵烷基、 NO_2 、CN、 Ar_2 、 $(CO)R_7$ 、 $(CO)OR_3$ 、 $(CO)NR_4R_5$ 、 $O(CO)R_7$ 、 $O(CO)OR_3$ 、 $O(CO)NR_4R_5$ 、 $NR_6(CO)R_7$ 、 $NR_6(CO)OR_3$ 、 OR_3 、 NR_4R_5 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7 及/或 OSO_2R_7 取代；

或 R_1 為 $\begin{array}{c} X_1 \\ || \\ -P-R_9 \\ | \\ R_8 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} X_1 \\ || \\ -P-R_9 \\ | \\ X_2-R_{10} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} X_1 \\ || \\ -P-X_3-R_{11} \\ | \\ X_2-R_{10} \end{array}$ 基團；

X_1 、 X_2 及 X_3 互相獨立為O或S；

R'_1 為伸苯基二磺醯基、伸萘基二磺醯基、



二磺醯基，其中這些基團可未經取代或經 C_1 至 C_{12} 烷基取代；或 R'_1 為 C_1 至 C_{12} 伸烷基二磺醯基；

R_2 為鹵素或 C_1 至 C_{10} 鹵烷基；

X為鹵素；

Ar_1 為可選擇性經一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_1 至 C_{10} 鹵烷基、苯基- C_1 - C_3 -烷基、 C_3 - C_{30} 環烷基取代之萸基；可穿插一或多種O、S、 NR_6 、O(CO)或 NR_6 (CO)之 C_3 至 C_{30} 環烷基；或可經由鹵素、 NO_2 、CN、 Ar_2 、(CO) R_7 、(CO) OR_3 、(CO) NR_4R_5 、O(CO) R_7 、O(CO) OR_3 、O(CO) NR_4R_5 、 NR_6 (CO) R_7 、 NR_6 (CO) OR_3 、 OR_3 、 NR_4R_5 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7 、及/或 OSO_2R_7 取代，該等(CO) R_7 、(CO) OR_3 、(CO) NR_4R_5 、O(CO) R_7 、O(CO) OR_3 、O(CO) NR_4R_5 、 NR_6 (CO) R_7 、 NR_6 (CO) OR_3 、 OR_3 、 NR_4R_5 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7 ，及/或 OSO_2R_7 取代基可選擇性地藉由該等 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及/或 R_7 基團與該聯苯基或萸基環上之其它取代基或該聯苯基或萸基環中之一個碳原子一起形成5-、6-或7-員環；或該等 C_1 至 C_{18} 烷基取代基可以自該聯苯基或萸基環中之一個碳原子至該環中之另一個碳原子形成伸烷基橋基；該等伸烷基橋基可選擇性地經其它苯基環縮合；

或 Ar_1 為聯苯基或萸基，其皆可經一或多種 C_1 至 C_{18} 烷

基、 C_1 至 C_{10} 鹵烷基、苯基- C_1 - C_3 -烷基、 C_3 至 C_{30} 環烷基取代；
 可穿插一或多種O、S、 NR_6 、 $O(CO)$ 或 $NR_6(CO)$ 之 C_3 至 C_{30}
 環烷基；或可經由鹵素、 NO_2 、CN、 Ar_2 、 $(CO)R_7$ 、 $(CO)OR_3$ 、
 $(CO)NR_4R_5$ 、 $O(CO)R_7$ 、 $O(CO)OR_3$ 、 $O(CO)NR_4R_5$ 、
 5 $NR_6(CO)R_7$ 、 $NR_6(CO)OR_3$ 、 OR_3 、 NR_4R_5 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7 、
 及/或 OSO_2R_7 取代，該等 $(CO)R_7$ 、 $(CO)OR_3$ 、 $(CO)NR_4R_5$ 、
 $O(CO)R_7$ 、 $O(CO)OR_3$ 、 $O(CO)NR_4R_5$ 、 $NR_6(CO)R_7$ 、
 $NR_6(CO)OR_3$ 、 OR_3 、 $-NR_4R_5$ 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7 ，及/或
 OSO_2R_7 取代基可選擇性地藉由該等 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及/或 R_7
 10 基團與該萸基環上之其它取代基或該萸基環中之一個碳原
 子一起形成5-、6-或7-員環；或該等 C_1 至 C_{18} 烷基取代基可
 以自該萸基環中之一個碳原子至該環中之另一個碳原子形
 成伸烷基橋基；該等伸烷基橋基可選擇性地經其它苯基環
 縮合；

15 其中所有 Ar_1 基團可選擇性地另外經具有-O-C-化學鍵
 或-O-Si-化學鍵(其一旦經酸作用時可切除)之基團取代；

Ar'_1 為雜伸芳基，其可未經取代或經一或多種 C_1 至 C_{18}
 烷基、 C_1 至 C_{10} 鹵烷基、苯基- C_1 - C_3 -烷基、 C_3 - C_{30} 環烷基、
 鹵素、 NO_2 、CN、 Ar_2 、 $(CO)R_7$ 、 $(CO)OR_3$ 、 $(CO)NR_4R_5$ 、
 20 $O(CO)R_7$ 、 $O(CO)OR_3$ 、 $O(CO)NR_4R_5$ 、 $NR_6(CO)R_7$ 、
 $NR_6(CO)OR_3$ 、 OR_3 、 NR_4R_5 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7 ，及/或 OSO_2R_7
 取代；

其中所有 Ar'_1 基團可選擇性地另外經具有-O-C-化學鍵
 或-O-Si-化學鍵(其一旦經酸作用時可切除)之基團取代；

R_3 為苯基、萘基、 C_3 至 C_{30} 環烷基、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_1 至 C_{10} 鹵烷基、 C_2 至 C_{12} 烯基、 C_4 至 C_{30} 環烯基；或可穿插一或多個O之 C_2 至 C_{18} 烷基；或可穿插一或多種O、S、 NR_6 、 $O(CO)$ 或 $NR_6(CO)$ 之 C_3 至 C_{30} 環烷基；或 R_3 為 C_2 至 C_{18} 烷醯基、苯甲醯基、 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯基、苯基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基；

以上所有基團可選擇性地經一或多種 Ar_2 、OH、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_1 至 C_{10} 鹵烷基、苯基- C_1 至 C_3 烷基、 C_3 至 C_{30} 環烷基、鹵素、 NO_2 、CN、 C_1 至 C_{18} 烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、
 10 苯硫基、苯硫基羰基、 NR_4R_5 、 C_1 至 C_{12} 烷硫基、 C_2 至 C_{18} 烷氧羰基、 C_2 至 C_{10} 鹵烷醯基、鹵苯甲醯基、 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯基、苯基磺醯基、(4-甲基苯基)磺醯基、 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯氧基、苯基磺醯氧基、(4-甲基苯基)磺醯氧基、 C_2 至 C_{18} 烷醯基、 C_2 至 C_{18} 烷醯氧基、苯甲醯基及/或苯甲醯氧基取代；
 15 或 R_3 為氫；

R_4 及 R_5 互相獨立為苯基、萘基、 C_3 至 C_{30} 環烷基、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_1 至 C_{10} 鹵烷基、 C_2 至 C_{12} 烯基、 C_4 至 C_{30} 環烯基；或可穿插一或多個O之 C_2 至 C_{18} 烷基；或可穿插一或多種O、S、 NR_6 、 $O(CO)$ 或 $NR_6(CO)$ 之 C_3 至 C_{30} 環烷基；或係為 C_2 至
 20 C_{18} 烷醯基、苯甲醯基、 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯基、苯基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基；

以上所有基團可選擇性地經一或多種 Ar_2 、OH、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_1 至 C_{10} 鹵烷基、苯基- C_1 至 C_3 烷基、 C_3 至 C_{30} 環烷基、鹵素、 NO_2 、CN、 C_1 至 C_{18} 烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、

5 苯硫基、苯硫基羰基、 NR_4R_5 、 C_1 至 C_{12} 烷硫基、 C_2 至 C_{18} 烷
 氧羰基、 C_2 至 C_{10} 鹵烷醯基、鹵苯甲醯基、 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯
 基、苯基磺醯基、(4-甲基苯基)磺醯基、 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯
 氧基、苯基磺醯氧基、(4-甲基苯基)磺醯氧基、 C_2 至 C_{18} 烷
 醯基、 C_2 至 C_{18} 烷醯氧基、苯甲醯基及/或苯甲醯氧基取代；

或 R_4 及 R_5 互相獨立為氫；

或 R_4 及 R_5 一起與彼等所連接之氮原子形成可選擇性穿
 插一或多種O、 NR_6 或CO之5-、6-或7-員環；

10 R_6 為苯基、萘基、 C_3 至 C_{30} 環烷基、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_1
 至 C_{10} 鹵烷基、 C_2 至 C_{12} 烯基、 C_4 至 C_{30} 環烯基；或可穿插一
 或多個O之 C_2 至 C_{18} 烷基；或可穿插一或多種O、S、 NR_6 、
 O(CO)或 $\text{NR}_6(\text{CO})$ 之 C_3 至 C_{30} 環烷基；或 R_3 為 C_2 至 C_{18} 烷醯
 基、苯甲醯基、 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯基、苯基磺醯基、萘基磺
 醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基；

15 以上所有基團可選擇性地經一或多種 Ar_2 、OH、 C_1 至
 C_{18} 烷基、 C_1 至 C_{10} 鹵烷基、苯基- C_1 至 C_3 烷基、 C_3 至 C_{30} 環烷
 基、鹵素、 NO_2 、CN、 C_1 至 C_{18} 烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、
 苯硫基、苯硫基羰基、 NR_4R_5 、 C_1 至 C_{12} 烷硫基、 C_2 至 C_{18} 烷
 氧羰基、 C_2 至 C_{10} 鹵烷醯基、鹵苯甲醯基、 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯
 20 基、苯基磺醯基、(4-甲基苯基)磺醯基、 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯
 氧基、苯基磺醯氧基、(4-甲基苯基)磺醯氧基、 C_2 至 C_{18} 烷
 醯基、 C_2 至 C_{18} 烷醯氧基、苯甲醯基及/或苯甲醯氧基取代；

或 R_6 為氫；

R_7 為苯基、萘基、 C_3 至 C_{30} 環烷基、 C_1 至 C_{18} 烷基、 C_1

至C₁₀鹵烷基、C₂至C₁₂烯基、C₄至C₃₀環烯基；或可穿插一或多個O之C₂至C₁₈烷基；或可穿插一或多種O、S、NR₆、O(CO)或NR₆(CO)之C₃至C₃₀環烷基；

- 以上所有基團可選擇性地經一或多種Ar₂、OH、C₁至C₁₈烷基、C₁至C₁₀鹵烷基、苯基-C₁至C₃烷基、C₃至C₃₀環烷基、鹵素、NO₂、CN、C₁至C₁₈烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫基羰基、NR₄R₅、C₁至C₁₂烷硫基、C₂至C₁₈烷氧羰基、C₂至C₁₀鹵烷鹽基、鹵苯甲鹽基、C₁至C₁₈烷基磺鹽基、苯基磺鹽基、(4-甲基苯基)磺鹽基、C₁至C₁₈烷基磺鹽氧基、苯基磺鹽氧基、(4-甲基苯基)磺鹽氧基、C₂至C₁₈烷鹽基、C₂至C₁₈烷鹽氧基、苯甲鹽基及/或苯甲鹽氧基取代；或R₇為氫；

- Ar₂為苯基、萘基、蒽基、菲基或雜芳基，其全部可選擇性地經一或多種C₁至C₁₈烷基、C₁至C₁₀鹵烷基、苯基-C₁至C₃烷基、C₃至C₃₀環烷基取代；可穿插一或多種O、S、NR₆、O(CO)或NR₆(CO)之C₃至C₃₀環烷基；或可經由鹵素、NO₂、CN、苯基、(CO)R₇、(CO)OR₃、(CO)NR₄R₅、O(CO)R₇、O(CO)OR₃、O(CO)NR₄R₅、NR₆(CO)R₇、NR₆(CO)OR₃、OR₃、NR₄R₅、SR₆、SOR₇、SO₂R₇，及/或OSO₂R₇取代；選擇性地，該等取代基(CO)R₇、(CO)OR₃、(CO)NR₄R₅、O(CO)R₇、O(CO)OR₃、O(CO)NR₄R₅、NR₆(CO)R₇、NR₆(CO)OR₃、OR₃、NR₄R₅、SR₆、SOR₇、SO₂R₇，及/或OSO₂R₇可藉由R₃、R₄、R₅、R₆及/或R₇基團與該苯基、聯苯基、萘基、蒽基、菲基、雜芳基或萘基環上之其它取代基或該苯基、聯苯基、萘基、蒽

- 基、菲基、雜芳基或萸基環中之一個碳原子形成5-、6-或7-員環；或該等C₁至C₁₈烷基取代基可選擇性地自該苯基、聯苯基、萘基、蒽基、菲基、雜芳基或萸基環中之一個碳原子至該等環中之另一個碳原子形成伸烷基橋基；該等伸烷基橋基可選擇性地經其它苯基環縮合；

R₈、R₉、R₁₀及R₁₁ 互相獨立為未經取代或經鹵素取代之C₁至C₆烷基；或R₈、R₉及R₁₀為未經取代或經C₁至C₄烷基或鹵素取代之苯基；或R₁₀及R₁₁一起為未經取代或經C₁至C₄烷基或鹵基取代之1,2-伸苯基或C₂至C₆伸烷基。

- 10 該等式I、II及III化合物之特徵在其所含之鹵烷基及聯苯基、萘基、萸基及雜伸芳基鄰近於該肟分子團。

- C₁至C₁₈烷基為直鏈或分支鏈烷基，且其係為，例如，C₁至C₁₆烷基、C₁至C₁₂烷基、C₁至C₈烷基、C₁至C₆烷基或C₁至C₄烷基。其實例為甲基、乙基、丙基、異丙基、正-丁基、第二-丁基、異丁基、第三-丁基、戊基、己基、庚基、2,4,4-三甲基戊基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基及十八烷基，較佳為C₁至C₄烷基，諸如，甲基，異丙基或丁基。

- 20 可穿插一或多個O之C₂至C₁₈烷基可經由非連續性O穿插，例如，自一至五次，例如，自一至三次或一次或兩次。因此，所形成之結構單位為，例如：

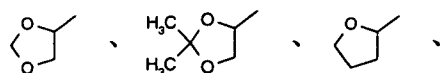
-O(CH₂)₂OH、-O(CH₂)₂OCH₃、-O(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₃、-CH₂-O-CH₃、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₃、-[CH₂CH₂O]_y-CH₃(其中y=1至5)、-(CH₂CH₂O)₅CH₂CH₃、-CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH₂CH₃

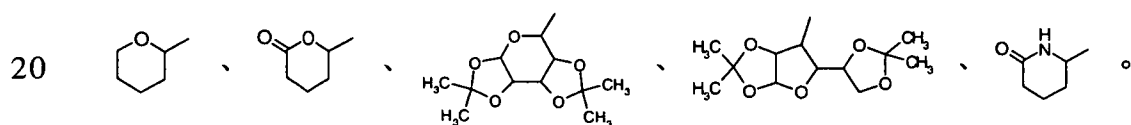
或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 。

C_3 至 C_{30} 環烷基為單一或多環系脂肪族環，例如，單-、雙-或三環系脂肪族環，諸如， C_3 至 C_{20} -、 C_3 至 C_{18} -、 C_3 至 C_{12} -、 C_3 至 C_{10} 環烷基。單環系環之實例為環丙基、環丁基、
5 環戊基、環己基或環庚基，特別為環戊基及環己基。多環系環之實例為全氫蒽基、全氫菲基、全氫萘基、全氫芐基、全氫蒾基、全氫苈基、金剛烷基、雙環[1.1.1]戊基、雙環[4.2.2]癸基、雙環[2.2.2]辛基、雙環[3.3.2]癸基、雙環[4.3.2]十二烷基、雙環[4.3.3]十二烷基、雙環[3.3.3]十一烷基、雙環
10 [4.3.1]癸基、雙環[4.2.1]壬基、雙環[3.3.1]壬基、雙環[3.2.1]辛基等。本文中之 C_3 至 C_{30} 環烷基定義亦涵蓋“螺”-環烷基化合物，例如，螺環[5.2]辛基、螺環[5.4]癸基、螺環[5.5]十一烷基。多環系環烷基(其係為本發明該等化合物中之個別定義的主題)列示在EP 878738，第11及12頁中，其中就式(1)
15 至(46)而言，為了得到該“基”，必需添加一化學鍵。

通常，該等環脂肪族環可形成重覆結構單位。

穿插一或多種O、S、 NR_6 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、 NR_6CO 之 C_3 至 C_{30} 環烷基為穿插一或多種O、S、 NR_6 、 $\text{O}(\text{CO})$ 、SCO、 NR_6CO

之單-或多環系脂肪族環，例如，



C_2 至 C_{12} 烯基可以是單-或多不飽和、直鏈或分支鏈烯基，且其係為，例如， C_2 至 C_8 -、 C_2 至 C_6 -或 C_2 至 C_4 烯基。其

實例為烯丙基、甲基烯丙基、乙烯基、1,1-二甲基烯丙基、1-丁烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1,3-戊二烯基、5-己烯基或7-辛烯基，特別為烯丙基或乙烯基。

5 C_4 至 C_{30} 環烯基為單-或多環系及多不飽和環，例如，單-、雙-或三環系多不飽和環，諸如， C_4 至 C_{20} -、 C_4 至 C_{18} -、 C_4 至 C_{12} -、 C_4 至 C_{10} 環烯基。環烯基之實例為環丁烯基、環戊烯基、環己烯基或環庚烯基，特別為環戊烯基及環己烯基。

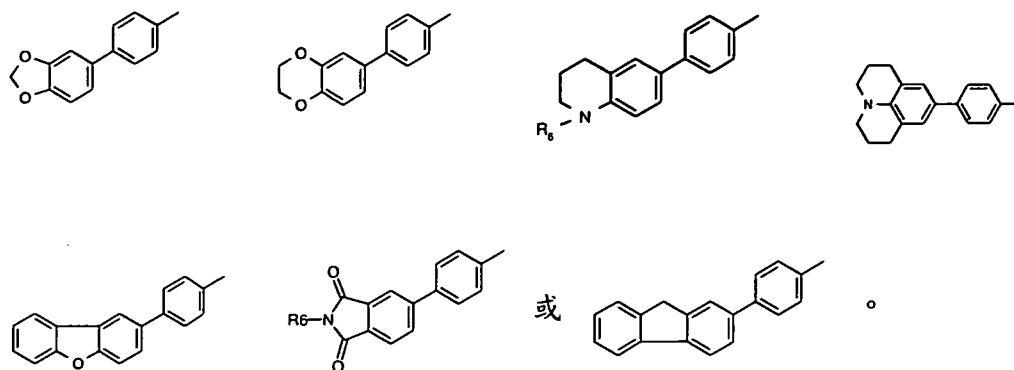
10 C_2 至 C_6 伸烷基為直鏈或分支鏈伸烷基。實例為伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基。

經取代之苯基在其苯基環上具有一至五個(例如，一、二或三個，特別為一或兩個)取代基。該取代基較佳位於該苯基環之第4-、第3,4-、第3,5-或第3,4,5-位置。

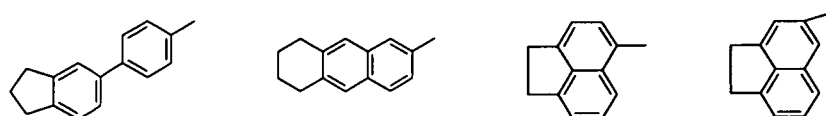
15 當該等苯基、聯苯基、萘基、蒾基、菲基、蒽基及雜芳基經由一或多種基團取代時，其係，例如，經單-至五基取代，例如，單-、二-或三基取代，特別為經單-或二基取代。

20 當 Ar_1 為藉由 $(CO)R_7$ 、 $(CO)OR_3$ 、 $(CO)NR_4R_5$ 、 $O(CO)R_7$ 、 $O(CO)OR_3$ 、 $O(CO)NR_4R_5$ 、 $NR_6(CO)R_7$ 、 $NR_6(CO)OR_3$ 、 OR_3 、 NR_4R_5 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7 及/或 OSO_2R_2 取代之聯苯基、萘基或蒾基，且該等 $(CO)R_7$ 、 $(CO)OR_3$ 、 $(CO)NR_4R_5$ 、 $O(CO)R_7$ 、 $O(CO)OR_3$ 、 $O(CO)NR_4R_5$ 、 $NR_6(CO)R_7$ 、 $NR_6(CO)OR_3$ 、 OR_3 、 NR_4R_5 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7 及 OSO_2R_7 取代基可藉由 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及/或 R_7 基團與該聯苯基、萘基或蒾基環上之其它取代基或該聯苯基、萘基或蒾基環中之一個碳原子形成5-

6-或7-員環，例如，可獲得以下結構單位



- 若 Ar_1 中該等 C_1 至 C_{18} 烷基取代基可以自該聯苯基、萘基或蒽基環中之一個碳原子至該環中之另一個碳原子形成伸烷基橋基時，則特別可形成伸乙基、伸丙基及伸丁基橋基，且可獲得例如，以下結構



關於這一點，根據本申請案之定義亦有意涵蓋分支鏈

- 10 伸烷基橋基：。倘若該等伸烷基橋基經其它

苯基環縮合，則可得到，例如，以下結構。

樟腦基、10-樟腦基為樟腦-10-基，亦即。

C_2 至 C_{18} 烷醯基為，例如， C_2 至 C_{12} -、 C_2 至 C_8 -、 C_2 - C_6 -或 C_2 至 C_4 烷醯基，其中該烷基分子團為直鏈或分支鏈分子

團。其實例為乙醯基、丙醯基、丁醯基或己醯基，特別為乙醯基。

- 5 C_1 至 C_{18} 烷氧基為，例如， C_1 至 C_{12} -、 C_1 至 C_8 -、 C_1 至 C_6 -、 C_1 至 C_4 烷氧基，且其係為直鏈或分支鏈烷氧基。其實例為甲氧基、乙氧基、丙氧基、正-丁氧基、第三-丁氧基、辛氧基及十二烷氧基。

在 C_1 至 C_{12} 烷硫基中，該烷基分子團為，例如，直鏈或分支鏈分子團。其實例為甲硫基、乙硫基、丙硫基或丁硫基。

- 10 C_2 至 C_{18} 烷氧基羰基為 $(C_1$ 至 C_{17} 烷基)-O-(CO)-，其中 C_1 至 C_{17} 烷基為直鏈或分支鏈烷基，且其如上文定義含至多該合適之碳原子數。其實例為 C_2 至 C_{10} -、 C_2 至 C_8 -、 C_2 至 C_6 -或 C_2 至 C_4 烷氧基羰基，諸如，甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基或戊氧羰基。

- 15 C_1 至 C_{10} 鹵烷基為，例如，經鹵素單-或多基取代之 C_1 至 C_8 -、 C_1 至 C_6 -或 C_1 至 C_4 烷基，該烷基分子團為，例如，如上文定義。於該烷基有，例如，自一至三個或一或兩個鹵素取代基。其實例為氯甲基、三氯甲基、三氟甲基或2-溴丙基，特別為三氟甲基或三氯甲基。較佳為 C_1 至 C_{10} 氟烷基。

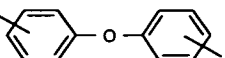
- 20 C_2 至 C_{10} 鹵烷醯基為 $(C_1$ 至 C_9 鹵烷基)-C(O)-，其中 C_1 至 C_9 鹵烷基如上文定義含至多該合適之碳原子數。其實例為氯乙醯基、三氯乙醯基、三氟乙醯基、五氟丙醯基、全氟辛醯基或2-溴丙醯基，特別為三氟乙醯基或三氯乙醯基。

鹵苯甲醯基為可經鹵素及/或 C_1 至 C_4 鹵烷基單-或多基

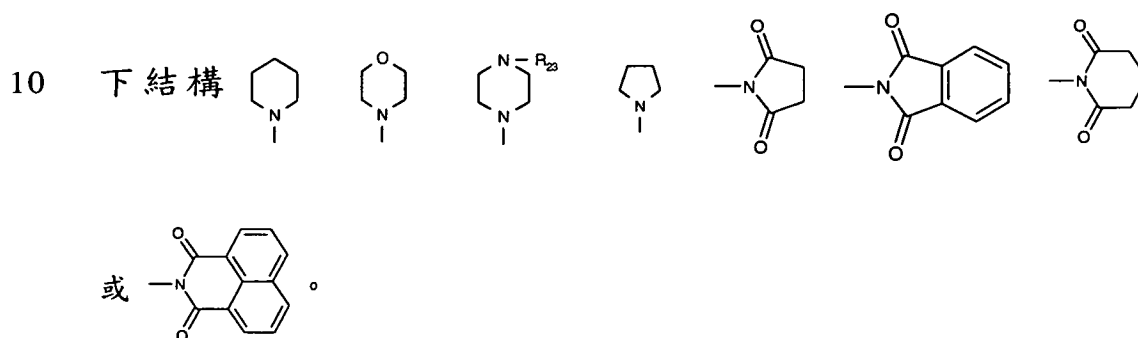
取代之鹵苯甲醯基， C_1 至 C_4 -鹵烷基係如上文定義。其實例為五氟苯甲醯基、三氯苯甲醯基、三氟甲基苯甲醯基，特別為五氟苯甲醯基。

鹵素為氟、氯、溴或碘，特別為氯或氟，較佳為氟。

- 5 苯基- C_1 至 C_3 烷基為，例如，苄基、2-苯基乙基、3-苯基丙基、 α -甲基苄基或 α,α -二甲基苄基，特別為苄基。

氧二伸苯基為  。

若 R_4 及 R_5 一起與彼等所鍵結之氮原子形成可選擇性地穿插O、 NR_6 或CO之5-、6-或7-員環，則可獲得，例如，以



- 該等 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯基、樟腦基磺醯基、苯基- C_1 至 C_3 烷基磺醯基、及 C_3 至 C_{30} 環烷基磺醯基之定義意指如上文詳述之該等 C_1 至 C_{18} 烷基、樟腦基、苯基- C_1 至 C_3 烷基、及
- 15 C_3 至 C_{30} 環烷基對應基團係與磺醯基連接。因此，苯基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基及菲基磺醯基係意指該等對應基團係與磺醯基連接。

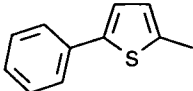
- C_2 至 C_{18} 烷醯氧基為 $(C_1$ 至 C_{17} 烷基)-C(O)-O-，其中 C_1 至 C_{17} 烷基為直鏈或分支鏈，且其如上文定義含至多該合適之
- 20 碳原子數。其實例為 C_2 至 C_{10} -、 C_2 至 C_8 -、 C_2 至 C_6 -或 C_2 至 C_4

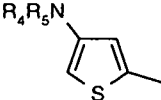
烷醯氧基，諸如，乙醯氧基、乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基或己醯氧基。

C_1 至 C_{18} 烷基磺醯氧基為(C_1 至 C_{18} 烷基)- $S(O)_2-O-$ ，其中
 C_1 至 C_{18} 烷基為直鏈或分支鏈，且如上文定義含至多該合適
 5 碳原子數。其實例為 C_1 至 $C_{10}-$ 、 C_1 至 C_8- 、 C_1 至 C_6- 或 C_1 至 C_4
 烷基磺醯氧基，諸如，甲磺醯氧基、丙磺醯氧基或己磺醯
 氧基。

因此，苯基磺醯氧基及(4-甲基苯基)磺醯氧基亦指該等
 對應基團係與 $-S(O)_2-O-$ 基團連接。

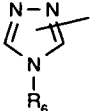
10 在本申請案中，該名詞“雜芳基”表示未經取代及經取

代基團，例如，3-噻吩基、2-噻吩基、、、

 (其中 R_4 及 R_5 如上文定義)、噻蒾基、異苯并呋喃

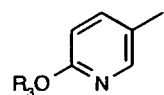
基、二苯并呋喃基、氧硫雜蒾基、或，其中Y

為S、O或 NR_6 ，且 R_6 如上文定義。彼等之實例為吡唑基、
 15 噻唑基、呋唑基、異噻唑基或異呋唑基。亦包括，例如，

呋喃基、吡咯基、1,2,4-三唑基、或於其上具有稠芳

香環之5-員環雜環，例如，苯并咪唑基、苯并噻吩基、苯
 并呋喃基、苯并呋唑基及苯并噻唑基。

“雜芳基”之其它實例為吡啶基(特別為3-吡啶基、

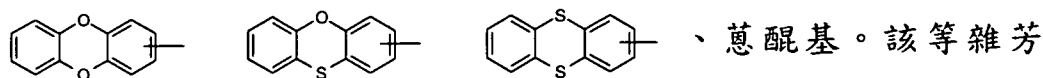
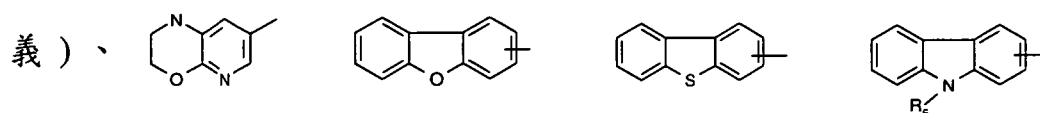


，其中 R_3 如上文定義)、噻啉基、吡嗪基、1,3,5-

三吡基、2,4-、2,2-或2,3-二吡基、吡啶基、異吡啶基、
吡啶基、吡嗪基、噻啉基、異噻啉基、噻啉基、吩嗪基
或吩吡基。在本申請案中，該名詞“雜芳基”亦表示該等基

5 團：硫二苯并呋喃基、二苯并呋喃基、 $[R_3O]_m$ 、

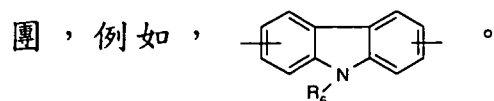
$[R_4R_5N]_m$ (其中 m 為0或1，且 R_3 、 R_4 、 R_5 如上文定



基各可具有上述或如申請專利範圍第1項中之該等取代基。

10 伸苯基為 。伸萘基為 或 。二伸

苯基為 。雜伸芳基為上述雜芳基環之二價基

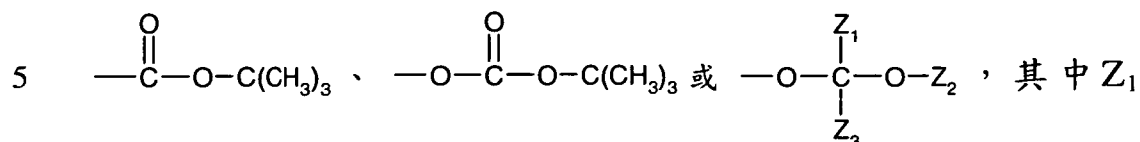


具有一旦經酸作用時可切除之-O-C-化學鍵或-O-Si-化
學鍵之基團(且其係為該等 Ar_1 及 Ar'_1 基團之取代基)為酸可
15 切除基團，其在與酸反應後，可增加式I、II、III化合物在
該鹼性顯影劑內之溶解度。該作用在，例如，US 4883740

中有描述。

適於作為此等取代基之基團實例為，例如，已知原酯、三苯甲基及苄基、羧酸之第三-丁酯、酚之碳酸第三-丁酯或

酚之甲矽烷基醚，例如， $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}_{\text{H}_2}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、



及 Z_2 互相獨立為氫、 C_1 至 C_5 烷基、 C_3 至 C_8 環烷基、苯基- C_1 至 C_3 烷基，或 Z_1 與 Z_2 一起為 C_2 至 C_5 伸烷基，且

Z_3 為未經取代或經鹵素取代之 C_1 至 C_5 烷基、未經取代或經鹵素取代之 C_3 至 C_8 環烷基或苯基- C_1 至 C_3 烷基，或，若

10 Z_1 及 Z_2 一起為非 C_2 至 C_5 伸烷基， Z_3 及 Z_2 一起可以是可穿插一個 -O- 原子或 -S- 原子之 C_2 至 C_5 伸烷基。

該申請專利範圍內及該專利說明書從頭至尾之該名詞“及/或”或“或/及”有意表示不僅可存在一種所定義替代物(取代基)，而且可一起存在幾種所定義替代物(取代基)，亦

15 即不同替代物(取代基)之混合物。

該名詞“可選擇性地經取代”意指未經取代或經取代。

該名詞“至少”意指定義一種或超過一種，例如，一或二種或三種，較佳一或二種。

引人注意的是上述式 I、II 及 III 化合物，其中

20 Ar_1 為萸基，其可選擇性地經由一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基、 OR_3 、鹵素，及/或 Ar_2 取代；或該等 C_1 至 C_{18} 烷基取代基可選擇性地自該萸基環中之一個碳原子至該環中之另一個碳原

子形成伸烷基橋基；該等伸烷基橋基可選擇性地經其它苯基環縮合；或 Ar_1 為皆可經由一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基、 OR_3 、鹵素，及/或 Ar_2 取代之聯苯基或萘基；或該等 C_1 至 C_{18} 烷基取代基可選擇性地自該聯苯基或萘基環中之一個碳原子至該環中之另一個碳原子形成伸烷基橋基；該等伸烷基橋基可選擇性地經其它苯基環縮合；

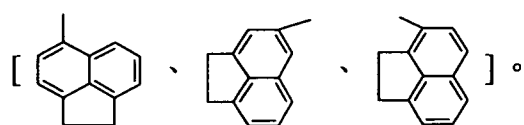
Ar'_1 為雜伸芳基，其可未經取代或經由一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基、 OR_3 、鹵素及/或 Ar_2 取代；

R_3 為 C_1 至 C_{12} 烷基；且

10 Ar_2 為苯基。

作為聯苯基之 Ar_1 為，例如，經取代聯苯基，特別為藉由苯基及選擇性地經由一或多種如上文定義之取代基取代之聯苯基。經由苯基取代之聯苯基較佳在第4位置經取代以得到聯三苯基[]。

15 作為萘基之 Ar_1 較佳為經由 C_1 至 C_{18} 烷基取代之萘基，其中該等 C_1 至 C_{18} 烷基取代基可自該萘基環中之一個碳原子至該環中之另一個碳原子形成伸烷基橋基，例如，得到茚基



20 R_1 為，例如， C_1 至 C_{18} 烷基磺醯基或苯基磺醯基，其皆可選擇性地經由一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基、苯基- C_1 至 C_3 烷基、 CN 、 Ar_2 、 $(CO)R_7$ 、 $(CO)OR_3$ 、 $(CO)NR_4R_5$ 、 $O(CO)R_7$ 、 $O(CO)OR_3$ 、 $O(CO)NR_4R_5$ 、 $NR_6(CO)R_7$ 、 $NR_6(CO)OR_3$ 、 OR_3 、

NR_4R_5 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7 及/或 OSO_2R_7 取代；

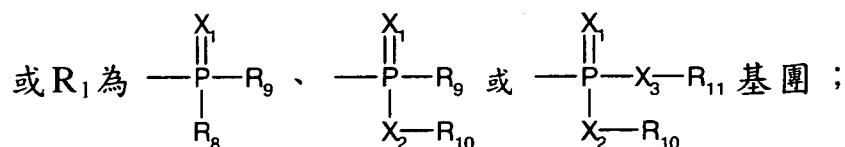
或 R_1 為樟腦基磺醯基、苯基- C_1 - C_3 烷基磺醯基、 C_3 至 C_{30} 環烷基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基，其中該樟腦基磺醯基、苯基- C_1 - C_3 烷基磺醯基、 C_3 至 C_{30} 環烷基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基可選擇性地經一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基、苯基- C_1 - C_3 -烷基、 CN 、 Ar_2 、 $(\text{CO})\text{R}_7$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_3$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_7$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{OR}_3$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$ 、 $\text{NR}_6(\text{CO})\text{R}_7$ 、 $\text{NR}_6(\text{CO})\text{OR}_3$ 、 OR_3 、 NR_4R_5 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7 及/或 OSO_2R_7 取代；

10 或 R_1 為 $\begin{array}{c} \text{X}_1 \\ \parallel \\ \text{---P---R}_9 \\ | \\ \text{R}_8 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{X}_1 \\ \parallel \\ \text{---P---R}_9 \\ | \\ \text{X}_2\text{---R}_{10} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{X}_1 \\ \parallel \\ \text{---P---X}_3\text{---R}_{11} \\ | \\ \text{X}_2\text{---R}_{10} \end{array}$ 基團；

R_1 表示，例如， C_1 至 C_{18} 烷基磺醯基或苯基磺醯基，其皆可選擇性地經由一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基、苯基、 $(\text{CO})\text{R}_7$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_3$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_7$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{OR}_3$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$ 、 $\text{NR}_6(\text{CO})\text{R}_7$ 、 $\text{NR}_6(\text{CO})\text{OR}_3$ 、 OR_3 、 NR_4R_5 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7 及/或 OSO_2R_7 取代；

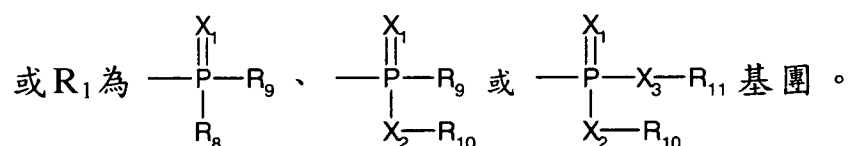
或 R_1 為樟腦基磺醯基、苯基- C_1 - C_3 烷基磺醯基、 C_3 至 C_{30} 環烷基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基，其中該樟腦基磺醯基、苯基- C_1 - C_3 烷基磺醯基、 C_3 至 C_{30} 環烷基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基可選擇性地經一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基、苯基、 $(\text{CO})\text{R}_7$ 、 $(\text{CO})\text{OR}_3$ 、 $(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{R}_7$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{OR}_3$ 、 $\text{O}(\text{CO})\text{NR}_4\text{R}_5$ 、 $\text{NR}_6(\text{CO})\text{R}_7$ 、 $\text{NR}_6(\text{CO})\text{OR}_3$ 、 OR_3 、 NR_4R_5 、 SR_6 、 SOR_7 、 SO_2R_7

及/或OSO₂R₇取代；



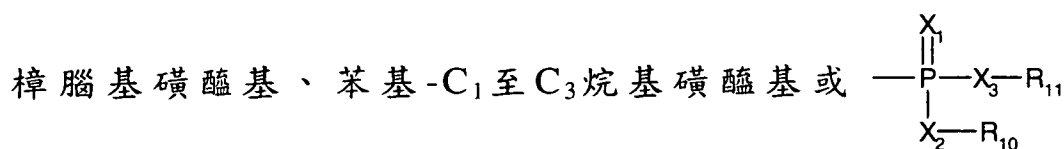
此外，R₁為皆可選擇性地經由一或多種C₁至C₁₈烷基、OR₃、NR₄R₅、SR₆、SO₂R₇取代之C₁至C₁₈烷基磺醯基或苯基磺醯基；

或R₁為樟腦基磺醯基、苯基-C₁-C₃烷基磺醯基、C₃至C₃₀環烷基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基，其中該樟腦基磺醯基、苯基-C₁-C₃烷基磺醯基、C₃至C₃₀環烷基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基可選擇性地經由一或多種C₁至C₁₈烷基、OR₃、NR₄R₅、SR₆、SO₂R₇取代；



更特佳為如上文定義之式I及II化合物。

引人注意的是如上述式I、II及III之其它化合物，其中R₁為可選擇性地經由一或多種C₁至C₁₈烷基或OR₃取代之C₁至C₁₈烷基磺醯基或苯基磺醯基，或R₁為萘基磺醯基、



基團；

X_1 、 X_2 及 X_3 為O；

R'_1 為伸苯基二磺醯基；

R_2 為鹵素或 C_1 至 C_{10} 鹵烷基；

X為鹵素；

- 5 Ar_1 為萸基；或 Ar_1 為藉由 Ar_2 取代之聯苯基或藉由 C_1 至 C_{18} 烷基取代之萘基，其中該等 C_1 至 C_{18} 烷基取代基可以自該萘基環中之一個碳原子至該環中之另一個碳原子形成伸烷基橋基；

Ar'_1 為未經取代或經由 Ar_2 取代之雜伸芳基；

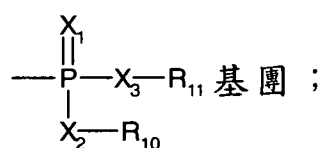
- 10 R_3 為 C_1 至 C_{18} 烷基；

Ar_2 為苯基；且

R_{10} 及 R_{11} 為苯基。

其它重要的化合物為式I、II或III化合物，其中

- 15 R_1 為可選擇性地經由一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基、 $-OR_3$ 取代之 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯基或苯基磺醯基；
- 或 R_1 為苯基- C_1 至 C_3 烷基磺醯基、萘基磺醯基、



X_1 、 X_2 及 X_3 互相獨立為O；

R'_1 為伸苯基二磺醯基；

- 20 R_2 為鹵素或 C_1 至 C_{10} 鹵烷基；

X為鹵素；

Ar_1 為皆可選擇性地經由 $-Ar_2$ 取代之聯苯基或萸基；

或 Ar_1 為萘基，該等 C_1 至 C_{18} 烷基取代基可選擇性地自該萘基環中之一個碳原子至該環中之另一個碳原子形成伸烷基橋基；

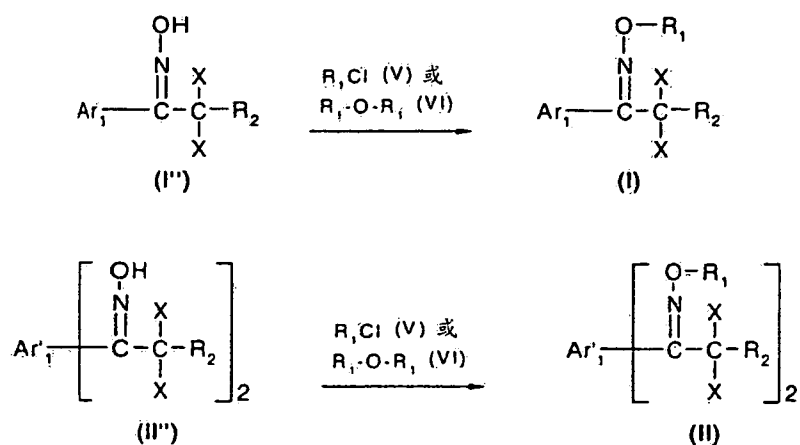
Ar'_1 為未經取代或可經由 $-Ar_2$ 取代之雜伸芳基；

5 R_3 為 C_1 至 C_{18} 烷基；

Ar_2 為苯基；且

R_{10} 及 R_{11} 為苯基。

式 I、II 及 III 之肟衍生物通常可藉由該文獻中所述之方法製得，例如，藉由使式 I' 或 II' 之合適游離態肟 ($R_1=H$) 與式
10 V 或 VI 之所欲 (例如，磺酸) 醯鹵或酸酐 (例如， R_1Cl 或 R_1-O-R_1) 反應。



R_1 、 R_2 、 X 、 Ar_1 及 Ar'_1 如上述定義。

這些反應通常於鹼 (例如，吡啶、第三胺、諸如，三乙
15 胺) 存在下，在惰性溶劑 (諸如，甲苯、二氯甲烷、四氫呋喃 (THF) 或二甲基甲醯胺 (DMF)) 中進行，或藉由肟之鹽與該所欲醯鹵反應。這些方法描述在，例如，EP 48615 中。可藉由使例如，所述之該肟與醇鈉在二甲基甲醯胺中反應而獲得該等肟之鈉鹽。此等反應為熟悉本項技藝者所熟知，且

其通常於-15至+50°C (較佳為0至20°C)範圍內之溫度下進行。

可藉由標準化學教科書(例如, J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992)或在專業專文(例如, S.R. Sandler & W. Karo, Organic functional group preparations, Vol.3, Academic Press)中所述之各種方法而獲得作為起始物質之所需肟。

一種最方便的方法為, 例如, 在極性溶劑(例如, 乙醇或水性乙醇)中酮與羥基胺或其鹽之反應。在此種情況下, 係添加鹼(諸如, 醋酸鈉)以控制該反應混合物之pH。已熟知該反應之速率具pH依賴性, 且可以於開始時或該反應期間連續添加該鹼。鹼性溶劑(諸如, 吡啶)亦可作為鹼及/或溶劑或共溶劑。一般而言, 該反應溫度為該混合物之回流溫度, 通常約60至120°C。

另一種合成肟的方便方法為“活性”亞甲基與亞硝酸或亞硝酸烷酯之亞硝酸化作用。如, 例如, 在Organic Syntheses coll. Vol. VI (J. Wiley & Sons, New York, 1988), 第199及840頁中所述之兩種鹼性條件, 及如, 例如, 在Organic Synthesis coll. vol V, 第32及373頁、coll. vol. III, 第191及513頁、coll. vol. II, 第202、204及363頁中所述之酸性條件皆適於製備該作為本發明化合物之起始材料的肟。亞硝酸通常得自亞硝酸鈉。該亞硝酸烷酯可以是, 例如, 亞硝酸甲酯、亞硝酸乙酯、亞硝酸異丙酯、亞硝酸丁酯、亞硝酸異戊酯。

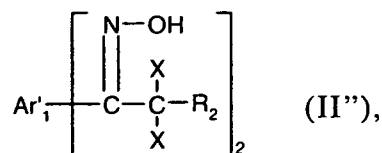
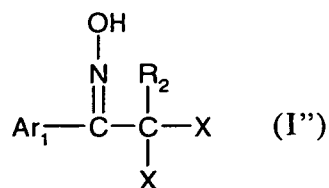
上述合成法可導致式I、II及III化合物之異構形式之形成。該肟基之雙鍵可以以同側(順式、Z)及反側(反式、E)形式或兩種幾何異構物之混合物存在。在本發明中，皆可使用個該幾何異構物及兩種幾何異構物之任何混合物。因此，本發明亦係有關於式I、II及III化合物之異構形式之混合物。

雖然可以使用各該幾何異構物(Z及E形式)之式I、II及III化合物及兩種幾何異構物之任何混合物，然而，業經發現具特定構形(暫時稱為E形式)之式I、II及III化合物比其它構形(暫時稱為Z形式)之化合物更具熱安定性。因此

作為起始物質之該等所需肟之合成法可導致異構形式混合物之形成。令人意外的是，業經發現可藉由酸處理，將作為起始物質之所需肟的異構形式混合物轉化成單一異構形式(暫時稱為Z形式)。使用這些具單一異構物(Z形式)之肟作為起始物質可獲得更具熱安定性單一異構物之式I、II及III化合物。因此，本發明亦有關於合成該式I、II及III化合物之更具熱安定性異構物的方法，其包括1)藉由經酸處理而將該等對應肟異構物混合物轉化成具單一異構形式之肟，及2)將該具單一異構式之肟與所欲鹼鹵或酸酐反應。

因此，本發明之主題為一種特別製備式I、II及III之該等肟酯化合物之熱安定性異構物的方式，其包括

(1) 使用酸以處理藉由習知方法所獲得之該對應式I'或II'游離態肟化合物之異構物混合物，



其中

R_2 、 Ar_1 、 Ar'_1 及 X 如申請專利範圍第1項之定義；及

(2) 將如此製得之單一異構性游離態肟化合物與對應

5 式V或VI鹵鹵或酸酐反應



通常於酸(諸如，鹽酸、硫酸、硝酸、三氟醋酸或三氟甲磺酸)存在下，在惰性溶劑(諸如，二氯甲烷、醋酸乙酯、甲苯、四氫呋喃、二甲基甲醯胺或醋酸酐)內進行該肟之異
10 構物混合物轉化成所欲單一異構物之反應。亦可以在酸溶劑(例如，甲酸、乙酸)內，可選擇性地於其它酸(諸如，鹽酸、硫酸、硝酸、三氟醋酸或三氟甲磺酸)存在下進行該轉化反應。此等反應通常於 -15°C 至 $+120^\circ\text{C}$ (較佳為 0°C 至 80°C ，更佳為 5°C 至 40°C)範圍內之溫度下進行。可藉由熟悉
15 本項技藝者已知之方法(例如，蒸餾、再結晶、層析法)離析該等化合物。

可獲得作為起始物質之式I'及II'肟化合物之習知方法的實例如上文所予。

該等式I、II及III化合物可作為光阻內之光敏性酸供
20 體。可藉由含式I、II及III化合物之系統之順時鐘照射，繼而進行顯像步驟而製備光阻系統。

因此，本發明係有關於一種化學性增幅型光阻組成

物，其包含

(a) 一旦經酸作用可固化之化合物或一旦經酸作用，其溶解度可增加之化合物；及

(b) 作為光敏性酸供體之至少一種式I、II或III化合物。

5 已知化學性增幅型光阻為一種光阻組成物，其中該輻射靈敏性組份可得到其後能催化該光阻中之至少一種酸敏性組份的化學反應之催化量酸。其可誘發該光阻之經照射區與未經照射區間之溶解度差異。由於該方法之催化性質，當一種酸分子經由該反應性聚合物基質擴散時，其可以於多位置(自一反應位置至下一個反應位置)引發反應，其限制條件為該酸分子並未經由次級反應收集或破壞。因此，小的酸濃度即足以誘發該光阻中之已曝光區域與未曝光區域間之高溶解度差異。所以，僅需要小濃度之該潛酸化合物。因此，可調配於光學成像之該曝光波長下具高對比及高透明度之光阻，其接著可以於高光敏性下產生陡峭、直立的影像圖。然而，由於該催化方法，所以該潛酸必需具高化學性及熱安定性(如果其未經照射)才不會於光阻貯存期間或加工期間產生酸，在大多數情況下，其需要一後曝光烘烤步驟以開始或完成能導致該溶解度差異之催化反應。該等潛觸媒在該液體光阻調配物及固體光阻膜中亦必需具有良好溶解度以避免任何顆粒產生，該顆粒產生現象會干擾這些光阻在微電子製造方法中之施用。

10

15

20

反之，並非以該化學增幅機構為主之正光阻材料必需包含高濃度之潛酸，因為於曝光下唯有得自該潛酸之酸濃

度可提供該已曝光區域在鹼性顯影劑中之增加溶解度。由於小的酸濃度對於此種光阻之溶解率之變化僅有極小的影響且該反應之進行通常不需要後曝光烘烤步驟，所以對於該潛酸之化學及熱安定性之要求不像化學性增幅型正光阻那樣地苛求。這些光阻亦需要很高的照射劑量以產生可以在該已曝光區域內之鹼性顯影劑內得到充份溶解度所需之足夠的酸以及受到該相當低光學透明度(由於所需潛酸之高濃度所致)及因此產生之較低解析度及傾斜影像之影響。因此，與化學性增幅型光阻比較，以非化學性增幅之技術為主之光阻組成物之光敏性、解析度及影像品質較差。

自上文可知，就化學性增幅型光阻而言，潛觸媒之化學及熱安定性很重要，且可在非化學性增幅型光阻內作用之潛酸並未必適用於化學性增幅型光阻，因為其具不同的光擴散需求、酸強度需求及熱與化學安定性需求。

根據存在於該光阻內之其它組份，在經照射及未經照射區段間之光阻溶解度差異(其係由於於該光阻之照射期間或其後，該光阻材料之酸催化反應所致)可具有兩種類型。若根據本發明之該等組份包含可以於照射後增加該組成物在顯影劑內之溶解度的組份，則該光阻具正性。因此，本發明係有關於化學性增幅型正光阻。

另一方面，若該調配物之組份於照射後可減少該組成物之溶解度，則該光阻為負性。

在該未曝光區域內，單體或聚合物化合物可減少該光阻調配物內另外存在之鹼性可溶結合劑樹脂之溶解率且其

在該未曝光區域內本質上具鹼不溶性，因此在鹼溶液顯像後，該樹脂膜可殘留在該未曝光區域內，但是於酸存在下，其可經去除或可再排列，其排列方式可以使其反應產物溶解在該鹼性顯影劑中，該單體或聚合物化合物在下文中稱為溶解抑制劑。

【實施方式】

本發明包括作為特殊實施例之化學性增幅型正鹼可顯像光阻組成物，其包含

(a1) 至少一種聚合物，其具有於酸存在下可分解之酸不穩定基團，且該等酸不穩定基團於已曝光區域內可增加該光阻膜在鹼性顯影劑水溶液內之溶解度，及

(b) 至少一種式I、II或III化合物。

本發明之另一實施例為化學性增幅型正鹼可顯影光阻組成物，其包含

(a2) 至少一種單體或寡聚物溶解抑制劑，其具有至少一種酸存在下可分解且可增加在鹼性顯影劑水溶液中之溶解度之酸不穩定基團及至少一種鹼可溶性聚合物，及

(b) 至少一種式I、II或III化合物。

本發明另一項特殊實施例在於化學性增幅型正鹼可顯影光阻組成物，其包含

(a1) 至少一種聚合物，其具有於酸存在下可分解且在已曝光區域內可增加在鹼性顯影劑內之溶解度之酸不穩定基團；

(a2) 一種單體或寡聚物溶解抑制劑，其具有至少一種

於酸存在下可分解且在曝光區域內可增加鹼性溶解度之酸不穩定基團；

(a3) 一種鹼可溶性單體、寡聚物或聚合物化合物，其濃度仍可以使未曝光區域內之該光阻膜在該鹼性顯影劑內

5 保持不溶性，及

(b) 至少一種式I、II或III化合物。

因此，本發明係有關於化學性增幅型光阻組成物，其包含

(a1) 至少一種聚合物，其具有於酸存在下可分解以增加在鹼性顯影劑水溶液內之溶解度之酸不穩定基團及/或

(a2) 至少一種單體或寡聚物溶解抑制劑，其具有於酸存在下可分解以增加在鹼性顯影劑水溶液內之溶解度之酸不穩定基團及/或

(a3) 至少一種鹼可溶性單體、寡聚物或聚合物化合物；及

(b) 作為光敏性酸供體之至少一種式I、II或III化合物。

該等組成物可另外包含(b)其它光敏性酸供體及/或(c)其它添加物組份。

此等化學性增幅正光阻系統在，例如，E. Reichmanis, F.M. Moulihan, O. Nalamasu, T.X. Neenan, Chem. Master. 1991, 3, 394；或 C.G. Wilson, "Introduction to Microlithography", 2nd. Ed.; L.S. Thompson, C.G. Wilson, M.J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p.139中有描述。

於酸存在下可產生芳香族羥基、羧基、酮基及醛基並可增加在鹼性顯影劑內之溶解度之酸不穩定基團的合適實例為，例如，烷氧烷基醚基團、四氫呋喃基醚基團、四氫吡喃基醚基團、第三-烷基酯基團、三苯甲基醚基團、甲矽烷基醚基團、碳酸烷基酯基團，例如，第三-丁基氧羰氧基、三苯甲基酯基團、甲矽烷基酯基團、烷氧甲基酯基團、異丙苯基酯基團、縮醛基團、縮酮基團、四氫吡喃基酯基團、四氫呋喃基酯基團、第三烷基醚基團、第三烷基酯基團等。此種基團之實例包括烷基酯，諸如，甲酯及第三-丁酯；縮

10 醛型酯，諸如，甲氧基甲酯、乙氧基甲酯、1-乙氧基乙酯、1-異丁氧基乙酯、1-異丙氧基乙酯、1-乙氧基丙酯、1-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、1-(2-醋酸基乙氧基)乙酯、1-[2-(1-金剛烷氧基)乙氧基]乙酯、1-[2-(1-金剛烷基羰氧基)乙氧基]乙酯、四氫-2-呋喃基酯及四氫-2-吡喃基酯，及脂環系酯，

15 諸如，異冰片酯。

可併入根據本發明之該正光阻內之該聚合物(其具有可藉由酸作用而分解以增強含該聚合物之光阻膜在鹼性顯影溶液內之溶解度的官能基)可以在其主鏈及/或側鏈(較佳為側鏈)中具有該等酸不穩定基團。

20 可藉由其中該等鹼可溶性基團可部份或完全轉化成個該酸不穩定基團之聚合物類似反應或直接藉由具有該等酸不穩定基團已連接於其上之單體之(共)-聚合反應以獲得適用於本發明之該具有酸不穩定基團之聚合物，該(共)-聚合反應如，例如，EP 254853、EP 878738、EP 877293、

JP-A-2-25850、JP-A-3-223860，及JP-A-4-251259中所揭示。

本發明中該等具有酸不穩定基團位於聚合物主鏈周圍之聚合物為具有，例如，甲矽烷基醚、縮醛、縮酮及烷氧烷基酯基團(稱為“低活化能保護基團”)之聚合物，其中該等

5 基團於相當低後曝光烘烤溫度(典型上介於室溫與110°C之間)下可完全經切除；及具有，例如，第三-丁基酯基團或第三-丁氧基羰基團(TBOC)或其它含第二或第三碳原子緊接於該酯鍵之氧原子之酯基團(稱為“高活化能保護基團”)之聚合物，其中該等基團需要較高烘烤溫度(典型上>110°C)

10 才能於酸存在下完成該去保護反應。亦可使用混成系統，其中，高活化能保護基團及低活化能保護基團皆存在於一種聚合物內。或者，可以使用各利用不同保護基團化學性質之聚合物的聚合摻合物在根據本發明之光敏性正光阻組成物中。

15 具有酸不穩定基團之較佳聚合物為含以下不同單體類型之聚合物及共聚物：

- 1) 含於酸存在下可分解以增加鹼性顯影劑水溶液內之溶解度之酸不穩定基團的單體，及
- 2) 不含酸不穩定基團及有助於該鹼性溶解度之基團之

20 單體及/或

3) 有助於該聚合物之水性鹼溶解度之單體。

第1)類型之單體實例為：

非環系或環系(甲基)丙烯酸第二及第三-烷酯，諸如，丙烯酸丁酯(其包括丙烯酸第三-丁酯)、甲基丙烯酸丁酯(其

- 包括甲基丙烯酸第三-丁酯)、(甲基)丙烯酸3-氧基環己酯、
 (甲基)丙烯酸四氫呋喃酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-金剛酯、(甲
 基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸原冰片酯、(2-四氫呋喃基)
 氧基原冰片烷基醇丙烯酸酯、(2-四氫呋喃基)氧甲基三環十
 二烷甲醇甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三甲基甲矽烷基甲
 酯、(2-四氫呋喃基)氧原冰片烷基醇丙烯酸酯、(2-四氫呋喃
 基)氧甲基三環十二烷甲醇甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三
 甲基甲矽烷基甲酯；鄰-/間-/對-四氫呋喃氧基苯乙烯；鄰-/
 間-/對-(1-甲基-1-苯基乙氧基)苯乙烯；鄰-/間-/對-四氫呋喃
 氧基苯乙烯；鄰-/間-/對-金剛烷氧基苯乙烯；鄰-/間-/對-環
 己氧基苯乙烯；鄰-/間-/對-原冰片烷氧基苯乙烯；非環系或
 環系烷氧羰基苯乙烯，諸如，鄰-/間-/對-丁氧羰基苯乙烯(其
 包括對-第三-丁氧羰基苯乙烯)、鄰-/間-/對-(3-氧基環己氧
 基羰基)苯乙烯、鄰-/間-/對-(1-甲基-1-苯基乙氧羰基)苯乙
 烯、鄰-/間-/對-四氫呋喃氧基羰基苯乙烯、鄰-/間-/對-金剛
 烷氧基羰基苯乙烯、鄰-/間-/對-環己氧基羰基苯乙烯、鄰-/
 間-/對-原冰片烷氧基羰基苯乙烯；非環系或環系烷氧羰基
 苯乙烯，諸如，鄰-/間-/對-丁氧基羰氧基苯乙烯(其包括對-
 第三-丁氧基羰氧基苯乙烯)、鄰-/間-/對-(3-氧基-環己氧基
 羰氧基)苯乙烯、鄰-/間-/對-(1-甲基-1-苯基乙氧基羰氧基)
 苯乙烯、鄰-/間-/對-四氫呋喃氧基羰氧基苯乙烯、鄰-/間-/
 對-金剛烷氧基羰氧基苯乙烯、鄰-/間-/對-環己氧基羰氧基
 苯乙烯、鄰-/間-/對-原冰片烷氧基羰氧基苯乙烯；非環系或
 環系烷氧羰基烷氧基苯乙烯，諸如，鄰-/間-/對-丁氧羰基甲

氧基苯乙烯、對-第三-丁氧羰基甲氧基苯乙烯、鄰-/間-/對-(3-氧基環己氧基羰基甲氧基)苯乙烯、鄰-/間-/對-(1-甲基-1-苯基乙氧基羰基甲氧基)苯乙烯、鄰-/間-/對-四氫吡喃氧基羰基甲氧基苯乙烯、鄰-/間-/對-金剛烷氧基羰基甲氧基苯乙烯、鄰-/間-/對-環己氧基羰基甲氧基苯乙烯；三甲基矽氧烷基苯乙烯；二甲基(丁基)矽氧烷基苯乙烯；不飽和醋酸烷酯，諸如，醋酸異丙烯酯及彼等之衍生物。

具有低活化能酸不穩定基團之第1)類型之單體包括，
 例如，對-或間-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基-1-甲基丙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基-1-甲基丙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基乙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-乙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-乙氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-乙氧基-1-甲基丙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-乙氧基-1-甲基丙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-乙氧基乙氧基)-甲基苯乙烯、對-(1-乙氧基苯基-乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-正-丙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-正-丙氧基-1-甲基甲氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-正-丙氧基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-正-丙氧基乙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-異丙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-異丙氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-異丙氧基乙氧基)苯乙烯、對-

或間-(1-異丙氧基乙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-異丙氧基-1-甲基丙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-異丙氧基-1-甲基丙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-異丙氧基丙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-異丙氧基丙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-正-丁氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-正-丁氧基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-異丙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-第三-丁氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-正-戊氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-異戊氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-正-己氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-環己氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-三甲基甲矽氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-三甲基甲矽氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-苄氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-苄氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙烯、對-或間-(1-三甲基甲矽氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯、對-或間-(1-三甲基甲矽氧基-1-甲基乙氧基)-甲基苯乙烯。具有烷氧基烷酯酸不穩定基團之聚合物之其它實例於US 5225316及EP 829766 中。具有縮醛保護基團之聚合物實例示於US 5670299、EP 780732、US 5627006、US 5558976、US 5558971、US 5468589、EP 704762、EP 762206、EP 342498、EP 553737 中，且描述在 ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology, pp. 35-55(1995) 及 J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 10, No. 4(1997), pp.

571-578中。用於本發明之該聚合物並不受其限制。

就具有縮醛基團作為酸不穩定基團之聚合物而言，可併入如，例如，H.-T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz，及 A. Medina, ACS Symp. Ser. 706(Micro-and Nanopatterning Polymers), p. 78-94, 1997; H.-T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth，及 J. Schneider, J. Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, (1996), 573-586中所述之酸不穩定交聯劑。自該熱光阻圖案之抗熱性觀點而言，該交聯系統較佳。

10 具高活化能酸不穩定基團之單體為，例如，對-第三-丁氧基羧氧基苯乙烯、丙烯酸第三-丁酯、甲基丙烯酸第三-丁酯、甲基丙烯酸2-甲基-2-金剛酯、甲基丙烯酸異原冰片酯。

適於ArF光阻技術之第1)類型之單體特別包括，例如，
15 丙烯酸2-甲基-2-金剛酯、丙烯酸2-乙基-2-金剛酯、丙烯酸2-正-丁基-2-金剛酯、甲基丙烯酸2-正-丁基-2-金剛酯、甲基丙烯酸2-甲基-2-金剛酯及甲基丙烯酸2-乙基-2-金剛酯。
含酸不穩定金剛烷基分子團之其它單體揭示在
JP-A-2002-1265530、JP-A-2002-338627、JP-A-2002-169290、
20 JP-A-2002-241442、JP-A-2002-145954、JP-A-2002-275215、JP-A-2002-156750、JP-A-2002-268222、JP-A-2002-169292、JP-A-2002-162745、JP-A-2002-301161、WO 02/06901A2、JP-A-2002-311590、JP-A-2002-182393、JP-A-2002-371114、JP-A-2002-162745中。

亦適於ArF光阻技術之具有酸不穩定基團之特殊烯烴
如，例如，JP-A-2002-308938、JP-A-2002-308869、
JP-A-2002-206009、JP-A-2002-179624、JP-A-2002-161116
中所示。

5 根據第2)類型之共單體實例為：

芳香族乙烯基單體，諸如， α -甲基苯乙烯、乙醯氧基
苯乙烯； α -甲基萘；茚烯；乙烯基脂環系化合物，諸如，
乙烯基原冰片烷、乙烯基金剛烷、乙烯基環己烷；(甲基)
丙烯酸烷酯，諸如，甲基丙烯酸甲酯；(甲基)丙烯腈；乙乙
10 烯基環己烷；乙烯基環己醇；衣康酸酐(itaconic
anhydride)；以及順丁烯二酸酐。

適於ArF光阻技術之第2)類型之共單體特別包括，例
如， α -丙烯氧基氧- γ -丁內酯、 α -甲基丙烯氧基氧- γ -丁
內酯、 α -丙烯氧基氧- β 、 β -二甲基- γ -丁內酯、 α -甲基
15 丙烯氧基氧- β 、 β -二甲基- γ -丁內酯、 α -丙烯氧基氧- α -
甲基- γ -丁內酯、 α -甲基丙烯氧基氧- α -甲基- γ -丁內酯、
 β -丙烯氧基氧- γ 、 β -甲基丙烯氧基氧- α -甲基- γ -丁內
酯、5-丙烯氧基氧-2,6-原冰片烷碳化內酯、5-甲基丙烯氧基
氧-2,6-原冰片烷碳化內酯、2-原冰片烯、5-原冰片烯-2-羧
20 酸甲酯、5-原冰片烯-2-羧酸第三-丁酯、1-環己基-1-甲基乙
基-5-原冰片烯-2-羧酸酯、5-原冰片烯-2-羧酸1-(4-甲基環己
基)-1-甲基乙酯、5-原冰片烯-2-羧酸1-甲基-1-(4-氧基環己
基)乙酯、5-原冰片烯-2-羧酸1-(1-金剛烷基)-1-甲基乙酯、
5-原冰片烯-2-羧酸1-甲基環己酯、5-原冰片烯-2-羧酸2-甲

基-2-金剛酯、5-原冰片烯-2-羧酸2-乙基-2-金剛酯、5-原冰片烯-2,3-二羧酸酐、2(5H)-呋喃酮、3-乙基- γ -丁內酯。

根據第3)類型之共單體實例為：

乙烯基芳香族化合物，諸如，羥基苯乙烯；丙烯酸化
 5 合物，諸如，甲基丙烯酸、乙基羧氧基苯乙烯及彼等之衍
 生物。這些聚合物描述在，例如，US 5827634、US 5625020、
 US 5492793、US 5372912、EP 660187、US 5679495、EP
 813113及EP 831369中。其它實例為巴豆酸、異巴豆酸、3-
 10 丁烯酸、丙烯酸、4-戊烯酸、丙炔酸、2-丁炔酸、順-丁烯
 二酸、反-丁烯二酸，及乙炔羧酸。用於本發明之該聚合物
 並不受其限制。

適於ArF光阻技術之第3)類型之共單體特別包括，例
 如，丙烯酸3-羥基-1-金剛酯、甲基丙烯酸3-羥基-1-金剛酯、
 丙烯酸3,5-二-羥基-1-金剛酯、甲基丙烯酸3,5-二羥基-1-金
 15 剛酯、2-羥基-5-原冰片烯、5-原冰片烯-2-羧酸、5-原冰片
 烯-2-羧酸1-(4-羥基環己基)-1-甲基乙酯、5-原冰片烯-2-羧
 酸2-羥基-1-乙酯、5-原冰片烯-2-甲醇。

適於ArF技術之含內酯分子團之其它單體揭示在，例
 如，JP-A-2002-6502、JP-A-2002-145955、EP 1127870A1、
 20 JP-A-2002-357905、JP-A-2002-296783中。適於ArF技術之
 其它烯烴公佈在，例如，JP-A-2002-351078、
 JP-A-2002-234918、JP-A-2002-251009、EP 1127870A1、
 JP-A-2002-328475、JP-A-2002-278069、JP-A-2003-43689、
 JP-A-2002-202604、WO01/86353、JP-A-2002-23371、

JP-A-2002-72484、JP-A-2002-202604、JP-A-2001-330959、
JP-A-2002-3537、JP-A-2002-30114、JP-A-2002-278071、
JP-A-2002-251011、JP-A-2003-122010、JP-A-2002-139837、
JP-A-2003-195504、JP-A-2001-264984、JP-A-2002-278069、
5 JP-A-2002-328475、US 6379861、US 6599677、US
2002/119391、US 6277538、US 2003/78354中。

該聚合物中之該等酸不穩定單體之含量可廣範圍地不同，且取決於其它共單體之含量及該脫除保護基團之聚合物之鹼性溶解度。典型上，該聚合物內之具有酸不穩定基
10 團之單體的含量在5與60莫耳%之間。若含量太少，則顯像率太低且該曝光區域內形成該光阻之殘留物。若該等酸不穩定單體之含量太高，則顯像後，光阻圖案經拙劣地界定(侵蝕)，且不能夠再解析窄部份及/或於顯像期間該光阻會失去其對該基板之黏著性。具有酸不穩定基團之該等共聚
15 物之Mw較佳為自約3,000至約200,000，更佳為自約5,000至約50,000，且分子量分佈為約3或更小，更佳為約2或更小。亦可藉由此種游離自由基聚合反應或其它已知程度製備非
20 酚系聚合物，例如，丙烯酸烷酯(諸如，丙烯酸第三-丁酯或甲基丙烯酸第三-丁酯)及乙烯基脂環系化合物(諸如，乙烯基原冰片烷基或乙烯基環己醇化合物)之共聚物，且其Mw最佳為自約8,000至約50,000，而分子量分佈為約3或更小。

最好添加合適數量之其它共單體以控制該聚合物之玻璃轉移溫度及諸如此類。

在本發明中可使用具有酸不穩定基團之二或多種聚合

物之混合物。例如，可以使用具有很容易經切除之酸不穩定基團(諸如，縮醛基團或四氫呋喃氧基團)之聚合物及具有較不容易經切除之酸可切除基團(諸如，第三烷基酯基團)之聚合物。亦可藉由摻合二或多種具有不同酸可切除基團(諸如，第三-丁基酯基團及2-甲基-金剛烷基團或1-乙氧基-乙氧基團及四氫呋喃氧基團)之聚合物而組合具不同大小之酸可切除基團。亦可使用非交聯樹脂及交聯樹脂之混合物。以所有固體組份之總量為基準計，本發明中之這些聚合物之含量較佳為自30至99重量%，更佳自50至98重量%。

10 可進一步將不具有酸不穩定基團之鹼可溶性樹脂或單體或寡聚物化合物併入該組成物內以控制鹼溶解度。

具有不同酸不穩定基團之聚合物之聚合物摻合物實例示於EP 780732、EP 679951及US 5817444內。

本發明較佳使用單體及寡聚物溶解抑制劑(a2)。

15 用於本發明之具有酸不穩定基團之該單體或寡聚物溶解抑制劑為具有至少一種酸不穩定基團在分子結構內之化合物，於酸存在下該酸不穩定基團可分解以增加在鹼性顯影劑水溶液內之溶解度。其實例為烷氧基甲基醚基團、四氫呋喃基醚基團、四氫呋喃基醚基團、烷氧乙基醚基團、三苯甲基醚基團、甲矽烷基醚基團、碳酸烷酯基團、三苯甲基酯基團、甲矽烷基酯基團、烷氧甲基酯基團、胺基甲酸乙烯酯基團、胺基甲酸第三烷基酯基團、三苯甲基胺基團、異丙苯基酯基團、縮醛基團、縮酮基團、四氫呋喃基酯基團、四呋喃基酯基團、第三烷基醚基團、第三烷基酯基團、

20

及諸如此類。用於本發明之該酸可分解之溶解抑制劑化合物之分子量為3,000或更低，較佳為自100至3,000，更佳為自200至2,500。

具有酸不穩定基團之單體及寡聚物溶解抑制劑實例在
5 EP 0831369中被稱為式(I)至(XVI)。具有酸不穩定基團之其它合適溶解抑制劑示於以下專利中：US 5356752、US 5037721、US 5015554、JP-A-1-289946、JP-A-1-289947、JP-A-2-2560、JP-A-3-128959、JP-A-3-158855、JP-A-3-179353、JP-A-3-191351、JP-A-3-200251、
10 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、
15 JP-A-3-191351、JP-A-3-200251、JP-A-3-200252、JP-A-3-200253、JP-A-3-200254、JP-A-3-200255、JP-A-3-259149、JP-A-3-279958、JP-A-3-279959、JP-A-4-1650、JP-A-4-1651、JP-A-11260、JP-A-4-12356、JP-A-4-12357及日本專利申請案序號第3-33229號、第
20 3-230790號、第3-320438號、第4-254157號、第4-52732號、第4-103215號、第4-104542號、第4-107885號、第4-107889號、第4-152195號、第4-254157號、第4-103215號、第4-104542號、第4-107885號、第4-107889號，及第4-152195號。

該組成物亦可包含聚合物溶解抑制劑，例如，如美國專利US 5354643中所述之聚縮醛或例如，如US 5498506中所述之聚-N,O-縮醛，其可以與鹼可溶性聚合物組合或與含酸不穩定基團(於曝光後，其可增加該光阻膜在顯影劑內之溶解度)之聚合物組合或與這兩種聚合物組合。

就在本發明中併用式I、II或III之磺酸酯衍生物、該鹼可溶性聚合物及/或該具有酸不穩定基團之聚合物之具有酸不穩定基團的該溶解抑制劑而言，以該光敏性組成物之所有固體組份總量而言，該溶解抑制劑之含量為自3至55重量%，較佳為自5至45重量%，最佳為自10至35重量%。

本發明較佳使用可溶於鹼水溶液(a3)之聚合物。這些聚合物之實例包括清漆型酚醛樹脂、氫化清漆型酚醛樹脂、丙脂-焦五倍子酚樹脂、聚(鄰-羥基苯乙烯)、聚(間-羥基苯乙烯)、聚(對-羥基苯乙烯)、氫化聚(羥基苯乙烯)、經鹵素-或烷基取代之聚(羥基苯乙烯)、羥基苯乙烯/經N-取代之順丁烯二醯亞胺共聚物、鄰/對-及間/對-羥基苯乙烯共聚物、局部性鄰-烷化聚(羥基苯乙烯)、[例如，鄰-甲基化、鄰-(1-甲氧基)乙基化、鄰-(1-乙氧基)乙基化、鄰-2-四氫吡喃基化，及鄰-(第三-丁氧基羰基)甲基化聚(羥基苯乙烯)，其羥基取代度為自5至30莫耳%]、苯乙烯/順丁烯二酸酐共聚物、羧基化甲基丙烯酸樹脂，及彼等之衍生物。其它合適之聚合物為聚(甲基)丙烯酸[例如，聚(丙烯酸)]、(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸酯共聚物[例如，丙烯酸/丙烯酸甲酯共聚物、甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯共聚物或甲基丙烯酸/甲基

- 丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸第三-丁酯共聚物]、(甲基)丙烯酸/烯烴共聚物[例如，丙烯酸/乙烯共聚物]、(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯醯胺共聚物[例如，丙烯酸/丙烯醯胺共聚物]、(甲基)丙烯酸/氯乙烯共聚物[例如，丙烯酸/氯乙烯共聚物]、(甲基)
- 5 丙烯酸/醋酸乙烯酯共聚物[例如，丙烯酸/醋酸乙烯酯共聚物]、順丁烯二酸/乙烯醚共聚物[例如，順丁烯二酸/甲基乙烯基醚共聚物]、順丁烯二酸單酯/甲基乙烯酯共聚物[例如，順丁烯二酸單甲基酯/甲基乙烯酯共聚物]、順丁烯二酸/(甲基)丙烯酸共聚物[例如，順丁烯二酸/丙烯酸共聚物或順
- 10 丁烯二酸/甲基丙烯酸共聚物]、順丁烯二酸/(甲基)丙烯酸酯共聚物[例如，順丁烯二酸/丙烯酸甲酯共聚物]、順丁烯二酸/氯乙烯共聚物、順丁烯二酸/醋酸乙烯酯共聚物及順丁烯二酸/烯烴共聚物[例如，順丁烯二酸/乙烯共聚物及順丁烯二酸/1-氯丙烯共聚物]。然而，用於本發明之該鹼可溶性聚
- 15 合物不應被推斷為受限於這些實例。

更特佳之鹼可溶性聚合物(a3)為清漆型酚醛樹脂、聚(鄰-羥基苯乙烯)、聚(間-羥基苯乙烯)、聚(對-羥基苯乙烯)、個該羥基苯乙烯單體與，例如，對-乙烯基環己醇之共聚物、經烷基取代之聚(羥基苯乙烯)、局部性鄰-或間-烷化及

20 鄰-或間-醯化聚(羥基苯乙烯)、苯乙烯/羥基苯乙烯共聚物，及 α -甲基苯乙烯/羥基苯乙烯共聚物。該等清漆型酚醛樹脂係於酸觸媒存在下藉由使一或多種作為主要成份之上述單體與一或多種醛進行加成縮合反應而製得。

可用以製備鹼可溶性樹脂之單體實例包括羥基化芳香

族化合物，諸如，酚；甲酚，亦即，間-甲酚、對-甲酚，及鄰-甲酚；二甲基苯酚，例如，2,5-二甲基苯酚、3,5-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚，及2,3-二甲基苯酚；烷氧基酚，例如，對-甲氧基酚、間-甲氧基苯酚、3,5-二甲氧基酚、2-甲氧基-4-甲基酚、間-乙氧基酚、對-乙氧基酚、間-丙氧基酚、對-丙氧基酚、間-丁氧基酚，及對-丁氧基酚；二烷基酚，例如，2-甲基-4-異丙基酚；及其它羥基化芳香族化合物，其包括間-氯酚、對-氯酚、鄰-氯酚、二羥基聯苯、雙酚A(bisphenol A)、苯基酚、間苯二酚，及萘酚。可單獨或以二或多種彼等化合物之混合物使用這些化合物。清漆型酚醛樹脂之主要單體不應被推斷為受限於上述實例。

與酚系化合物進行縮聚反應以獲得清漆型酚醛樹脂之該等醛實例包括甲醛、對-甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、苯基乙醛、 α -苯基丙醛、 β -苯基丙醛、鄰-羥基苯甲醛、間-羥基苯甲醛、對-羥基苯甲醛、鄰-氯苯甲醛、間-氯苯甲醛、對-氯苯甲醛、鄰-硝基苯甲醛、間-硝基苯甲醛、鄰-甲基苯甲醛、間-甲基苯甲醛、對-甲基苯甲醛、對-乙基苯甲醛、對-正-丁基苯甲醛、糠醛、氯乙醛，及衍生自彼等之縮醛，諸如，氯乙醛二乙基縮醛。較佳為甲醛。

可單獨或以二或多種彼等化合物之組合使用這些醛。該酸觸媒之實例包括鹽酸、硫酸、甲酸、乙酸，及草酸。

如此獲得之清漆型酚醛樹脂之重量平均分子量最好為自1,000至30,000。低其重量平均分子量低於1,000，則於顯像期間於未曝光部件之膜縮小容易變大。若其重量平均分

子量超過50,000，則顯像率會太慢。該清漆型酚醛樹脂之分子量更特佳為自2,000至20,000。上述作為鹼可溶性聚合物而非清漆型酚醛樹脂之該等聚(羥基苯乙烯)及彼等之衍生物與共聚物之重量平均分子量各為2,000或更高，較佳為自4,000至200,000，更佳為自5,000至50,000。自獲得具有改良抗熱性之聚合物膜之觀點而言，其重量平均分子量最好至少5,000或更高。就本發明而言，重量平均分子量係意指藉由凝膠滲透層析法測得並經聚苯乙烯標準物校準之重量平均分子量。

10 在本發明中，該等鹼可溶聚合物可以以二或多種彼等聚合物之混合物使用。就使用鹼可溶性聚合物及具有可經由酸作用而分解以增加在鹼性顯影溶液內之溶解度之基團之聚合物的混合物而言，以該光敏性組成物之總量(其不包括溶劑)為基準計，該鹼可溶性聚合物之添加量較佳為至高15 80重量%，更佳為至高60重量%，最佳為至高40重量%。超過80重量%之數量並非所欲，因為該光阻圖案之厚度會相當大地降低，因而導致劣影像及低解析度。

就使用鹼可溶性聚合物及溶解抑制劑而言，由於未使用具有可藉由酸作用而分解以增加在鹼性顯像溶液中之溶解度之基團的聚合物，所以該鹼可溶性聚合物之含量較佳為自40至90重量%，更佳為自50至85重量%，最佳為60至80重量%。若其含量小於40重量%，則會導致非所欲結果，諸如，減少的靈敏性。另一方面，若其含量超過90重量%，則該光阻圖案之膜厚會相當大地降低，因而導致劣解析度

及影像再現。

以該光阻內之所有固體組份之總量為基準計，在根據本發明之正光阻內之式I、II或III磺酸酯衍生物(組份(b))的含量較佳在0.01至20重量%之間。

5 根據本發明之該等磺酸酯衍生物在化學性增幅型系統(其係根據自聚合物移除保護基團之原則而操作)之用途通常可產生正光阻。在許多應用上，正光阻優於負光阻；特別為由於其較高解析度。然而，為了結合該正光阻之高解析度及負光阻之特性的優點，亦可使用該正光阻機制以製
10 備負影像。可藉由導入如，例如，在EP 361906中所述之所謂影像反轉步驟而達成該目的。據此，在影像步驟之前，以，例如，氣態鹼處理該經成影像照射之光阻材料藉以成影像地中和該業經產生之酸。然後，進行在所有區域上之第二次照射，及熱後處理，並以習用方式將該負影像顯像。

15 本發明之式I、II及III化合物特別適於作為ArF光阻技術(亦即使用ArF激元雷射(193奈米)以進行影像步驟之技術)中之光潛酸。該技術要求使用特殊聚合物/共聚物。合適調配物及製備合適聚合物/共聚物之方法公告在，例如以下資料中：

20 Proceeding of SPIE 2438, 474(1995); Proceeding of SPIE 3049, 44(1997); Proceeding of SPIE 3333, 144(1998); J. Photopolym. Sci. Technol. 14, 631(2001); Proceeding of SPIE 3333, 546(1998); J. Photopolym. Sci. Technol. 13, 601(2000); JP2001-242627A; JP2001-290274A; JP2001-235863A;

JP2001-228612A; Proceeding of SPIE **3333**, 144(1998);
JP2001-5184A, commercially available as Lithomax
alpha-7K from Mitsubishi Rayon; JP2001-272783A; US
Patent Application No. 09/413763(filed 1999.10.7); EP
5 1091249; JP2000-292917A; JP2003-241385A; J. Photopolym.
Sci. Technol. **14**, 631(2001); Proceeding of SPIE **3333**,
11(1998); ACS 1998(University of Texas); JP2001-290274A;
JP2001-235863A; JP2001-228612A; Proceeding of SPIE
3999, 13(2000); JP2001-296663A; US Patent Application No.
10 09/567814(filed 2000.5.9); EP 1128213; Proceeding of SPIE
3049, 104(1997); J. Photopolym. Sci. Technol. **10**, 521(1997);
JP2001-290274A; JP2001-235863A; JP2001-228612A;
Proceeding of SPIE **4345**, 680(2001); J. Vac Sci. Technol.
B**16**(6), p. 3716, 1998; Proceeding of SPIE **2724**, 356(1996);
15 Proceeding of SPIE **4345**, 67(2001); Proceeding of SPIE
3333, 546(1998); Proceeding of SPIE **4345**, 87(2001);
Proceeding of SPIE **4345**, 159(2001); Proceeding of SPIE
3049, 92(1997); Proceeding of SPIE **3049**, 92(1997);
Proceeding of SPIE **3049**, 92(1997); Proceeding of SPIE
20 **3999**, 2(2000); Proceeding of SPIE **3999**, 23(2000);
Proceeding of SPIE **3999**, 54(2000); Proceeding of SPIE
4345, 119(2001)。

揭示於上述公開案中之該等調配物在此併入本案以為
參考資料。已知本發明化合物特別適於作為這些列舉公開

案中所描述之所有聚合物/共聚物中之光潛酸。

本發明之式I、II及III化合物適於作為雙層光阻中之光潛酸。該技術要求使用特殊聚合物/共聚物。合適調配物及製備合適聚合物/共聚物之方法公告在，例如，Proc. SPIE 4345, 361-370(2001)、Proc. SPIE 4345, 406-416(2001)、JP-A-2002-278073、JP-A-2002-30116、JP-A-2002-30118、JP-A-2002-72477、JP-A-2002-348332、JP-A-2003-207896、JP-A-2002-82437、US2003/65101、US2003/64321中。

本發明之式I、II及III化合物適於作為多層光阻中之光潛酸。該技術要求使用特殊聚合物/共聚物。合適調配物及製備合適聚合物/共聚物之方法公告在，例如，JP-A-2003-177540、JP-A-2003-280207、JP-A-2003-149822、JP-A-2003-177544中。

就化學性增幅型光阻而言，為了製備微細電洞圖案，施用熱流法或化學收縮技術(所謂RELACS(藉由化學收縮而協助解析度增強之微影蝕劑))。本發明之式I、II及III化合物適於作為用於熱流法或RELACA法之該等光阻內之光潛酸。這些技術要求使用特殊聚合物/共聚物。合適調配物及製備合適聚合物/共聚物之方法公告在，例如，JP-A-2003-167357、JP-A-2001-337457、JP-A-2003-66626、US2001/53496、Proceeding of SPIE 5039, 789(2003)、IEDM98, Dig., 333(1998)、Proceeding Silicon Technology 11, 12(1999)中。

本發明之式I、II及III化合物適於作為F₂光阻技術(亦即

使用F₂激元雷射(157奈米)以進行影像步驟之技術)內之光潛酸。該技術要求使用具有高透明度於157奈米處之特殊聚合物/共聚物。適用於本申請案之聚合物實例為氟聚合物，其在，例如，以下資料中有描述：

- 5 例如，Proc. SPIE 3999, 330-334(2000)、Proc. SPIE 3999, 357-364(2000)、Proc. SPIE 4345, 273-284(2001)、Proc. SPIE 4345, 285-295(2001)、Proc. SPIE 4345, 296-307(2001)、Proc. SPIE 4345, 327-334(2001)、Proc. SPIE 4345, 350-360 (2001)、Proc. SPIE 4345, 379-384(2001)、Proc. SPIE 4345, 10
10 385-395(2001)、Proc. 4345, 417-427(2001)、Proc. SPIE 4345, 428-438(2001) Proc. SPIE 4345, 439-447(2001)、Proc. SPIE 4345, 1048-1055(2001)、Proc. SPIE 4345, 1066-1072 (2001)、Proc. SPIE 4690, 191-199(2002)、Proc. SPIE 4690, 200-211(2002)、Proc. SPIE 4690, 486-496(2002)、Proc. SPIE 15 4690, 497-503(2002)、Proc. SPIE 4690, 504-511(2002)、Proc. SPIE 4690, 522-532(2002)、US 20020031718、US 20020051938、US 20020055060、US 20020058199、US 20020102490、US 20020146639、US 20030003379、US 20030017404、WO 2002021212、WO 2002073316、WO 20 2003006413、JP-A-2001-296662、JP-A-2001-350263、JP-A-2001-350264、JP-A-2001-350265、JP-A-2001-356480、JP-A-2002-60475、JP-A-2002-90996、JP-A-2002-90997、JP-A-2002-155112、JP-A-2002-155118、JP-A-2002-155119、JP-A-2002-303982、JP-A-2002-327013、JP-A-2002-363222、

JP-A-2003-2925 、 JP-A-2003-15301 、 JP-A-2003-2925 、
JP-A-2003-177539、JP-A-2003-192735、JP-A-2002-155115、
JP-A-2003-241386 、 JP-A-2003-255544 、 US2003/36016 、
US2002/81499。其它適於F₂光阻之聚合物為描述在，例如，
5 Proc. SPIE 3999, 365-374(2000) 、 Proc. SPIE 3999,
423-430(2000) 、 Proc. SPIE 4345, 319-326(2001) 、 US
20020025495 、 JP-A-2001-296664 、 JP-A-2002-179795 、
JP-A-2003-20335 、 JP-A-2002-278073 、 JP-A-2002-55456 、
JP-A-2002-348332 中之含矽聚合物。描述在，例如，
10 JP-A-2002-196495 中之含(甲基)丙烯酸單體單位之聚合物
亦適用於F₂光阻。

本發明之式I、II及III化合物適於作為EUV光阻(亦即，
使用極外紫外線(13奈米)以進行影像步驟之技術)內之光潛
酸。該技術要求使用特殊聚合物/共聚物。合適調配物及製
15 備合適聚合物/共聚物之方法公告在，例如，
JP-A-2002-55452、JP-A-2003-177537、JP-A-2003-280199、
JP-A-2002-323758、US2002/51932中。

本發明之式I、II及III化合物適於作為EB(電子束)或X
射線光阻(亦即使用EB或X射線以進行影像步驟之技術)內
20 之光潛酸。這些技術要求使用特殊聚合物/共聚物。合適調
配物及製備合適聚合物/共聚物之方法公告在，例如，
JP-A-2002-99088 、 JP-A-2002-99089 、 JP-A-2002-99090 、
JP-A-2002-244297 、 JP-A-2003-5355 、 JP-A-2003-5356 、
JP-A-2003-162051、JP-A-2002-278068、JP-A-2002-333713、

JP-A-2002-31892 中。

本發明之式I、II及III化合物適於作為用於浸入式微影蝕劑之化學性增幅型光阻內之光潛酸。如Proceeding of SPIE 5040, 667(2003)、Proceeding of SPIE 5040, 679(2003)、Proceeding of SPIE 5040, 690(2003)、Proceeding of SPIE 5040, 724(2003)中所述，該技術可使用介於該光源與光阻間之液體介質以減少光阻圖案之最低特徵大小。

本發明之式I、II及III化合物適於作為正及負光敏性聚醯亞胺內之光潛酸。該技術要求使用特殊聚合物/共聚物。合適調配物及製備合適聚合物/共聚物之方法公告在，例如，以下資料中：JP-A-9-127697、JP-A-10-307393、JP-A-10-228110、JP-A-10-186664、JP-A-11-338154、JP-A-11-315141、JP-A-11-202489、JP-A-11-153866、JP-A-11-84653、JP-A-2000-241974、JP-A-2000-221681、JP-A-2000-34348、JP-A-2000-34347、JP-A-2000-34346、JP-A-2000-26603、JP-A-2001-290270、JP-A-2001-281440、JP-A-2001-264980、JP-A-2001-255657、JP-A-2001-214056、JP-A-2001-214055、JP-A-2001-166484、JP-A-2001-147533、JP-A-2001-125267、JP-A-2001-83740、JP-A-2001-66781、JP-A-2001-56559、JP-A-2001-33963、JP-A-2002-356555、JP-A-2002-356554、JP-A-2002-303977、JP-A-2002-284875、JP-A-2002-268221、JP-A-2002-162743、JP-A-2002-122993、JP-A-2002-99084、JP-A-2002-40658、JP-A-2002-37885、JP-A-2003-26919。揭示在上述公開案內之調配物在此併入

本案以為參考資料。已知本發明該等化合物特別適於作為這些列舉公開案內所描述所有聚合物/共聚物內之光潛酸。

可產生負光阻之酸敏性組份在特徵上特別為當經酸(例如，於該式I、II或III化合物經照射期間所形成之酸)催化時可以與其本身及/或該組成物中之一或多種其它組份進行交聯反應之化合物。此等化合物為，例如，已知酸可固化樹脂，諸如，丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、酸醇樹脂、蜜胺樹脂、尿素樹脂、環氧樹脂及酚系樹脂或彼等之混合物。最合適為胺基樹脂、酚系樹脂及環氧樹脂。此等酸可固化樹脂係為普遍已知，且描述在，例如：“Ullmann’s Encyclopädie der technischen Chemie” [Ullmanns Enceclopedia of Technical Chemistry]，第4版，Vol. 15(1978)，第613至628頁中。以該負光阻組成物之總固體含量為基準計，該等交聯劑組份之存在濃度通常應該為自2至40(較佳自5至30)重量%。

因此，本發明包括作為特別實施例之化學性增幅型負、鹼可顯像光阻，其包含：

(a4) 作為結合劑之鹼可溶性樹脂，

(a5) 當經酸催化時可以與其本身及/或該結合劑進行交聯反應之組份，及

(b) 作為光敏性酸供體之式I、II或III磺酸酯衍生物。

除了組份(b)外，該組成物可包含其它光敏性酸供體(b1)、其它光起始劑(d)及/或(c)其它添加物。

更特佳之酸可固化樹脂(a5)為胺基樹脂，諸如，非醚化

或酯化蜜胺樹脂、尿素樹脂或縮二脲樹脂，特別為甲基化蜜胺樹脂或丁基化蜜胺樹脂、對應的甘脲及脲酮(urone)。本文中“樹脂”兼指習用工業級混合物，其通常亦包含寡聚物、及純與高純度化合物。最佳為N-六(甲氧基甲基)蜜胺及四甲氧基甲基甘脲與N,N'-二甲氧基甲基脲酮。

以該組成物之總固體含量為基準計，負光阻中之式I、II或III化合物之濃度通常為自0.1至30(較佳至高20)重量%。更特佳為自1至15重量%。

若合適，該等負組成物可包含成膜型聚合物結合劑(a4)。該結合劑較佳為鹼可溶性酚系樹脂。最適於本目的之結合劑，例如，衍生自醛(例如，乙醛或糠醛，但是尤佳為甲醛)之清漆型酚醛樹脂；及酚，例如，未經取代之酚、單-或二-氯取代之酚(，諸如，對-氯酚)、經C₁至C₉烷基單-或二基取代之酚(諸如，鄰-、間-或對-甲酚)、各種二甲基苯酚、對-第三-丁基酚、對-壬基酚、對-苯基酚、間苯二酚；雙(4-羥基苯基)甲烷或2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷。亦合適為主要含乙烯系不飽和酚之均-及共-聚物，例如，具有經乙烯基-及1-丙烯基-取代之酚(諸如，對-乙烯基酚或對-(1-丙烯基)酚)之均聚物或具有這些酚與一或多種乙烯系不飽和物質(例如，苯乙烯)之共聚物。該結合劑之含量通常應該為自30至95重量%或較佳為自40至80重量%。

更特佳負光阻組成物包含自0.5至15重量%之式I、II或III磺酸酯衍生物(組份(b))、作為例如上述之一的結合劑(組份(a4))之自40至99重量%之酚系樹脂，及作為交聯劑之自

0.5至30重量%之蜜胺樹脂(組份(a5))，其中該等百分比係以該組成物之固體含量為基準計。使用清漆型酚醛樹脂或特別使用聚乙烯酚作為結合劑，可獲得具有尤佳性質之負光阻。

- 5 磺酸酯衍生物亦可作為酸產生劑，其可以經光化學性活化以用於負光阻系統內之，例如，聚(縮水甘油基)甲基丙烯酸酯之酸催化交聯反應。此等交聯反應，例如，Chae等人描述在Pollimo 1993, 17(3), 292中。

合適調配物及使用本發明之式I、II及III化合物以製備
10 用於該負光阻之合適聚合物/共聚物公告在，例如，JP-A-2003-43688、JP-A-2003-114531、JP-A-2002-287359、JP-A-2001-255656、JP-A-2001-305727、JP-A-2003-233185、JP-A-2003-186195、US 6576394中。

除了式I、II或III光敏性酸供體化合物外，該等正及負
15 光阻組成物可包含其它光敏性酸供體化合物(b1)、其它添加劑(c)、其它光起始劑(d)，及/或敏化劑(e)。因此，本發明之主題亦為除了組份(a)及(b)，或組份(a1)、(a2)、(a3)及(b)或組份(a4)、(a5)及(b)外，包含其它添加劑(c)、其它光敏性酸供體化合物(b1)、其它光起劑(d)，及/或敏化劑(e)之化學
20 性增幅型光阻組成物。

該正及負光阻中之本發明磺酸酯衍生物亦可以併用其它已知光潛酸(b1)，例如，鎘鹽、6-硝基苄基磺酸酯、雙-磺醯基重氮甲烷化合物、含氰基之肟磺酸酯化合物等。用於化學性增幅型光阻之已知光潛酸實例描述在US

5731364、US 5800964、EP 704762、US 5468589、US 5558971、US 5558976、US 6004724、GB 2348644及特別在EP 794457與EP 795786中。

5 若本發明之光阻組成物使用光潛酸之混合物，則該混合物中之式I、II或III磺酸酯衍生物對該其它光潛酸(b1)之重量比較佳為自1：99至99：1。

適用於與式I、II或III化合物摻合之光潛酸實例為

(1) 鎰鹽化合物，例如，

鎰鹽、銻鹽、磷鹽、重氮鹽、吡錠鹽。較佳為三氟甲
 10 烷磺酸二苯基鎰、苊磺酸二苯基鎰、十二烷基苯磺酸二苯基鎰、三氟甲烷磺酸三苯基銻、六氟銻酸三苯基銻、六氟銻酸二苯基鎰、苯磺酸三苯基銻、苯磺酸(羥基苯基)苄基甲基銻及諸如此類；該鎰陽離子亦可以是4-甲基苯基-4-異丁基苯基鎰或4-甲基苯基-4-異丙基苯基鎰。更特佳為三氟甲
 15 烷磺酸三苯基銻、六氟銻酸二苯基鎰。其它實例描述在JP-A-2002-229192、JP-A-2003-140332、JP-A-2002-128755、JP-A-2003-35948、JP-A-2003-149800、JP-A-2002-6480、JP-A-2002-116546、JP-A-2002-156750、US 6458506、US2003/27061、US 5554664中。

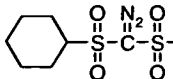
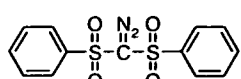
20 (2) 含鹵素之化合物

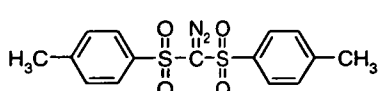
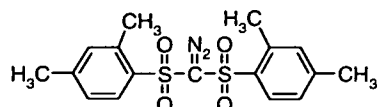
含鹵烷基之雜環系化合物、含鹵烷基之烴化合物及諸如此類。較佳為(三氟甲基)-s-三吡啶衍生物，諸如，苯基-雙(三氟甲基)-s-三吡啶、甲氧基苯基-雙(三氟甲基)-s-三吡啶、萘基-雙(三氟甲基)-s-三吡啶及諸如此類；1,1-雙(4-氯苯基)-2,2,2-

三氯乙烷；及諸如此類。

(3) 磺化合物，例如，該式 $R_a-S(=O)_2-C(=O)-N_2-C(=O)-S(=O)_2-R_b$ ，其中 R_a 及

R_b 互相獨立為烷基、環烷基或芳基，其可各具有至

少一種取代基，例如，、、

5 、。此等化合物

揭示在，例如，US 2002/0172886-A、JP-A-2003-192665、

US2002/9663 中。進一步之實例為 β -酮基磺、 β -磺醯基磺

及彼等之 α -重氮衍生物及諸如此類。較佳為苯甲醛甲基苯

基磺、苯基苯甲醛甲基磺、雙(苯基磺醯基)甲烷、雙(苯基

10 磺醯基)重氮甲烷。

(4) 磺酸酯化合物，例如，

烷基磺酸酯、鹵烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、亞胺基磺

酸酯、醯亞胺基磺酸酯及諸如此類。較佳之醯亞胺基磺酸

酯化合物為，例如，N-(三氟甲基磺醯氧基)琥珀醯亞胺、

15 N-(三氟甲基磺醯氧基)酞醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)

萘醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)二苯基順丁烯二醯亞胺、

N-(三氟甲基磺醯氧基)-雙環-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二碳化草

醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)-7-呋雙環-[2,2,1]-庚-5-烯

-2,3-二碳化草醯亞胺、N-(三氟甲基磺醯氧基)-雙環-[2,2,1]-

20 庚烷-5,6-氧基-2,3-二碳化草醯亞胺、N-(苄烷基磺醯氧基)

琥珀醯亞胺、N-(苄烷基磺醯氧基)酞醯亞胺、N-(苄烷基磺

醯氧基)萘醯亞胺、N-(苄烷基磺醯氧基)二苯基順丁烯二醯
 亞胺、N-(苄烷基磺醯氧基)雙環-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二碳化
 草醯亞胺、N-(苄烷基磺醯氧基)-7-喹雙環-[2,2,1]-庚-5-烯
 -2,3-二碳化草醯亞胺、N-(苄烷基磺醯氧基)-雙環-[2,2,1]-
 5 庚-5,6-氧基-2,3-二碳化草醯亞胺、N-(4-甲基苯基磺醯氧基)
 琥珀醯亞胺、N-(4-甲基苯基磺醯氧基)酞醯亞胺、N-(4-甲
 基苯基磺醯氧基)萘醯亞胺、N-(4-甲基苯基磺醯氧基)萘醯
 亞胺、N-(4-甲基苯基磺醯氧基)二苯基順丁烯二醯亞胺、
 N-(4-甲基苯基磺醯氧基)-雙環-[2,2,1]-庚-烯-2,3-二碳化草
 10 醯亞胺、N-(4-甲基苯基磺醯氧基)-7-喹雙環-[2,2,1]-庚-5-
 烯-2,3-二碳化草醯亞胺、N-(4-甲基苯基磺醯氧基)-雙環
 -[2,2,1]-庚烷-5,6-氧基-2,3-二碳化草醯亞胺、N-(2-三氟甲基
 苯基磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯基磺醯氧基)
 萘醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯基磺醯氧基)二苯基順丁烯二醯
 15 亞胺、N-(2-三氟甲基苯基磺醯氧基)-雙環-[2,2,1]-庚-5-烯
 -2,3-二碳化草醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯基磺醯氧基)-7-喹
 雙環-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二碳化草醯亞胺、N-(2-三氟甲基
 苯基磺醯氧基)-雙環-[2,2,1]-庚烷-5,6-氧基-2,3-二碳化草醯
 亞胺及諸如此類。

20 其它合適的磺酸酯化合物較佳為，例如，安息香甲苯
 磺酸酯、五倍子酚參三氟甲烷磺酸酯、五倍子酚甲磺酸三
 酯、硝基苄-9,10-二乙氧基蒽-2-磺酸酯、 α -(4-甲苯-磺醯氧
 基亞胺基)-苄基氰、 α -(4-甲苯-磺醯氧基亞胺基)-4-甲氧基
 苄基氰、 α -(4-甲苯-磺醯氧基亞胺基)-2-噻吩基甲基氰、

2-(甲烷磺醯氧基亞胺基)-1-環己烯基乙腈、 α -(丁基磺醯氧基亞胺基)-1-環戊烯基乙腈、(4-甲基磺醯氧基亞胺基-環亞己-2,5-二烯基)-苯基-乙腈、(5-甲基磺醯氧基亞胺基-5H-亞硫基-2-基)-苯基-乙腈、(5-甲基磺醯氧基亞胺基-5H-亞硫基-2-基)-(2-甲基苯基)-乙腈、(5-丙基磺醯氧基亞胺基-5H-亞硫基-2-基)-(2-甲基苯基)-乙腈、(5-(對-甲苯磺醯氧基亞胺基)-5H-亞硫基-2-基)-(2-甲基苯基)-乙腈、5-(10-樟腦磺醯氧基亞胺基)-5H-亞硫基-2-基)-(2-甲基苯基)-乙腈、(5-甲基磺醯氧基亞胺基-5H-亞硫基-2-基)-(2-氯-苯基)-乙腈、2,2,2-三氟-1-{4-(3-[4-{2,2,2-三氟-1-(1-丙烷磺醯氧基亞胺基)-乙基}-苯氧基]-丙氧基)-苯基}-乙酮肟1-丙磺酸酯、2,2,2-三氟-1-{4-(3-[4-{2,2,2-三氟-1-(1-對-甲苯磺醯氧基亞胺基)-乙基}-苯氧基]-丙氧基)-苯基}-乙酮肟1-對-甲苯磺酸酯及諸如此類。

15 在本發明之輻射靈敏性樹脂組成物中，更特佳磺酸酯化合物包括五倍子酚甲磺酸三酯、N-(三氟甲磺醯氧基)雙環-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二碳化草醯亞胺、N-(苄烷基磺醯氧基)萘醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯基磺醯氧基)酞醯亞胺、N-(三氟甲磺醯氧基)-雙環-[2,2,1]-庚-5-烯-2,3-二碳化草醯亞胺、N-(苄烷基磺醯氧基)萘醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯基磺醯氧基)酞醯亞胺及諸如此類。

(5) 醌二疊氮化合物，例如

多羥基化合物之1,2-醌二疊氮磺酸酯化合物。較佳為具有1,2-醌二疊氮磺醯基(例如，1,2-苯并醌二疊氮-4-磺醯

基、1,2-萘醌二疊氮-4-磺醯基、1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯基、
 1,2-萘醌二疊氮-6-磺醯基或諸如此類)之化合物。更特佳為
 具有1,2-萘醌二疊氮-4-磺醯基或1,2-萘醌二疊氮-5-磺醯基
 之化合物。特別合適者為(多)羥基苯基芳基酮(諸如，2,3,4-
 5 三羥基二苯基酮、2,4,6-三羥基二苯基酮、2,3,4,4'-四羥基
 二苯基酮、2,2',3,4-四羥基二苯基酮、2,2',4,4'-四羥基二苯
 基酮、2,2',3,4,4'-五羥基二苯基酮、2,2',3,2,6'-五羥基二苯
 基酮、2,3,3',4,4',5'-六羥基二苯基酮、2,3',4,4',5'-6-六羥基
 二苯基酮為諸如此類)之1,2-醌二疊氮磺酸酯；雙-[(多)羥基
 10 苯基]烷烴(諸如，雙(4-羥基苯基)乙烷、雙(2,4-二羥基苯基)
 乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、2,2-雙(2,4-二羥基苯基)丙
 烷、2,2-雙-(2,3,4-三羥基苯基)丙烷及諸如此類)之1,2-醌二
 疊氮磺酸酯；(多)羥基苯基烷烴(諸如，4,4'-二羥基三苯基
 甲烷、4,4',4'-三羥基三苯基甲烷、4,4',5,5'-四甲基-2,2',2'-
 15 三羥基三苯基甲烷、2,2,5,5'-四甲基-4,4',4'-三羥基三苯基
 甲烷、1,1,1-參(4-羥基苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-苯
 基乙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-(4-[1-(羥基苯基)-1-甲基乙基]
 苯基)乙烷及諸如此類)之1,2-醌二疊氮磺酸酯；(多)羥基苯基
 黃烷(諸如，2,4,4-三甲基-2',4',7-三羥基-2-苯基黃烷、2,4,4-
 20 三甲基-2',4',5',6,7-五羥基-2-苯基黃烷及諸如此類)之1,2-
 醌二疊氮磺酸酯。

適用於與本發明之化合物摻合之光潛酸之其它實例描
 述在JP-A-2003-43678、JP-A-2003-5372、JP-A-2003-43677、
 JP-A-2002-357904、JP-A-2002-229192中。

本發明該正及負光阻組成物可選擇性地包含一或多種以熟悉本項技藝者所知之習用量習用於光阻內之添加劑(c)，例如，染料、顏料、增塑劑、表面活化劑、流動改良劑、濕潤劑、黏著促著劑、減黏劑、著色劑、填料、溶解

5 加促劑、酸增強劑、光敏劑及有機鹼性化合物。

可用於本發明該光阻組成物中之有機鹼性化合物之其它實例為比酚之鹼性還強之化合物，特別為含氮之鹼性化合物。這些化合物可以是離子化合物如同，例如，四烷基銨鹽或非離子化合物。較佳有機鹼性化合物為每分子具有

10 二或多氮原子(其具有不同化學環境)之含氮鹼性化合物。更特佳為兼含至少一種經取代或未經取代之胺基及至少一種含氮之環結構之化合物，及具有至少一種烷胺基之化合物。此等較佳化合物之實例包括胍、胺基吡啶、胺基烷基吡啶、胺基吡咯烷、吡啶、咪唑、吡唑、吡啶、吡啶、嘧啶、嘧啶、咪唑啉、吡啶啉、哌啶、胺基嗎啉，及胺基烷基嗎啉。

15 最佳為彼等之未經取代化合物或經取代衍生物。較佳取代基包括胺基、胺烷基、烷胺基、胺芳基、芳胺基、烷基、烷氧基、鹼基、鹼氧基、芳基、芳氧基、硝基、羥基，及氰基。更特佳有機鹼性化合物之特定實例包括胍、1,1-二甲

20 基胍、1,1,3,3-四甲基胍、2-胺基吡啶、3-胺基吡啶、4-胺基吡啶、2-二甲胺基吡啶、4-二胺基吡啶、2-二乙胺基吡啶、2-(胺基甲基)吡啶、2-胺基-3-甲基吡啶、2-胺基-4-甲基吡啶、2-胺基-5-甲基吡啶、2-胺基-6-甲基吡啶、3-胺基乙基吡啶、4-胺基乙基吡啶、3-胺基吡咯烷、哌啶、N-(2-胺基

乙基)哌啶、N-(2-氨基乙基)哌啶、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-哌啶基哌啶、2-亞氨基哌啶、1-(2-氨基乙基)吡咯烷、吡唑、甲基吡啶、嘧啶、2,4-二氨基嘧啶、4,6-二羥基嘧啶、2-吡唑啉、3-吡唑啉、N-氨基嗎啉，及N-(2-氨基乙基)嗎啉。

5 合適之有機鹼性化合物之其它實例描述在DE 4408318、US 5609989、US 5556734、EP 762207、DE 4306069、EP 611998、EP 813113、EP 611998，及US 5498506、JP-A-2003-43677、JP-A-2003-43678、JP-A-2002-226470、JP-A-2002-363146、JP-A-2002-363148、
10 JP-A-2002-363152、JP-A-2003-98672、JP-A-2003-122013、JP-A-2002-341522中。然而，適於本發明之該等有機鹼性化合物並不限於這些實例。

可單獨使用該等含氮鹼性化合物或與2或多種彼等化合物一起使用。每100重量份該光敏性樹脂組成物(不包括
15 溶劑)中該等含氮鹼性化合物之添加量通常為自0.001至10重量份，較佳為自0.01至5重量份。若其添加量小於0.001重量份，則不能獲得本發明之效果。另一方面，若其超過10重量份，則於未曝光部份容易導致減低的靈敏性及損壞的顯影性。

20 該組成物可進一步包含於，諸如在EP 710885、US 5663035、US 5595855、US 5525453，及EP 611998中所述之光化輻射下可分解之鹼性有機化合物(自滅鹼“suicide base”)。

適於本發明該等組成物之染料(c)之實例為油可溶性染

料及鹼性染料，例如，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(以上全部由日本Orient Chemical Industries Ltd.製造)、晶紫(CI 42555)、甲基紫(CI 42535)、薔薇紅B(CI 45170B)、孔雀綠(CI 42000)，及亞甲藍(CI 52015)。

可進一步添加光譜敏化劑(e)以敏化該光潛酸而使其在比遠紫外線更長之波長區域內具吸收性，藉以使，例如，本發明該光敏性組成物對i-線或g-線輻射具靈敏性。合適之光譜敏化劑之實例包括二苯基酮、p,p'-四甲基二胺基二苯基酮、p,p'-四乙基乙胺基二苯基酮、硫二苯并呋喃酮、2-氯硫二苯并呋喃酮、蔥酮、芘、al,bl-二苯并蔥、吩噻吡、苯偶醌、吡啶橙、苯并黃素、鯨蠟黃素T、9,10-二苯基蔥、9-萸酮、乙醌苯、菲、2-硝基萸、5-硝基芘、苯并醌、2-氯-4-硝基苯胺、N-乙醌基-對-硝基苯胺、對-硝基苯胺、N-乙醌基-4-硝基-1-萸基胺、苦味胺(picramide)、蔥醌、2-乙基蔥醌、2-第三-丁基蔥醌、1,2-苯并蔥醌、3-甲基-1,3-二氮雜-1,9-苯并蔥酮、二亞苳丙酮、1,2-萸醌、3-醌基薰草素衍生物、3,3'-羰基雙(5,7-二甲氧基羰基薰草素)-3-(芳香烴醌基亞甲基)噻唑啉、曙紅、若丹明(rhodamine)、赤蘚紅，及暈苯。然而，該等合適之光譜敏化劑並不受限於這些實例。

這些光譜敏化劑亦可作為用於吸收經由光源發射之遠紫外線之光吸收劑。在該情況下，該光吸收劑可減少自該基板之光反射，並減少該光阻膜內之多反射之影響，藉以

減少駐波之影響。

此等化合物之特定實例為

1. 硫二苯并哌喃酮

- 硫二苯并哌喃酮、2-異丙基硫二苯并哌喃酮、2-氯硫二
 5 苯并哌喃酮、1-氯-4-丙氧基硫二苯并哌喃酮、2-十二烷基
 硫二苯并哌喃酮、2,4-二乙基硫二苯并哌喃酮、2,4-二甲基
 硫二苯并哌喃酮、1-甲氧基羰基硫二苯并哌喃酮、2-乙氧基
 羰基硫二苯并哌喃酮、3-(2-甲氧基乙氧基羰基)-硫二苯并哌
 喃酮、4-丁氧基羰基硫二苯并哌喃酮、3-丁氧基羰基-7-甲
 10 基二苯并哌喃酮、1-氰基-3-氯硫二苯并哌喃酮、1-乙氧基
 羰基-3-氯硫二苯并哌喃酮、1-乙氧基羰基-3-乙氧基硫二苯
 并哌喃酮、1-乙氧基羰基-3-胺基硫二苯并哌喃酮、1-乙氧
 基羰基-3-苯基磺醯基硫二苯并哌喃酮、3,4-二[2-(2-甲氧基
 乙氧基)乙氧基羰基]-硫二苯并哌喃酮、1,3-二甲基-2-羥基
 15 -9H-硫二苯并哌喃-9-酮2-乙基己醚、1-乙氧基羰基-3-(1-甲
 基-1-嗎啉基乙基)-硫二苯并哌喃酮、2-甲基-6-二甲氧基甲
 基-硫二苯并哌喃酮、2-甲基-6-(1,1-二甲氧基苄基)-硫二苯
 并哌喃酮、2-嗎啉基甲基硫二苯并哌喃酮、2-甲基-6-嗎啉
 基甲基硫二苯并哌喃酮、N-烯丙基硫二苯并哌喃酮-3,4-二
 20 碳化草醯亞胺、N-辛基硫二苯并哌喃酮-3,4-二碳化草醯亞
 胺、N-(1,1,3,3-四甲基丁基)-硫二苯并哌喃酮-3,4-二碳化草
 醯亞胺、1-苯氧基硫二苯并哌喃酮、6-乙氧基羰基-2-甲氧
 基硫二苯并哌喃酮、6-乙氧基羰基-2-甲基硫二苯并哌喃酮、
 硫二苯并哌喃酮-2-羧酸聚乙二醇酯、2-羥基-3-(3,4-二甲基

-9-氧基-9H-硫二苯并呋喃酮-2-基氧)-N,N,N-三甲基-1-丙基氯化銨；

2. 二苯基酮

- 二苯基酮、4-苯基二苯基酮、4-甲氧基二苯基酮、4,4'-二甲氧基二苯基酮、4,4'-二甲基二苯基酮、4,4'-二氯二苯基酮、4,4'-雙(二甲胺基)二苯基酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯基酮、4,4'-雙(甲基乙胺基)二苯基酮、4,4'-雙(對-異丙基苯氧基)二苯基酮、4-甲基二苯基酮、2,4,6-三甲基二苯基酮、3-甲基-4'-苯基-二苯基酮、2,4,6-三甲基-4'-苯基-二苯基酮、4-(4-甲基硫苯基)-二苯基酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯基酮、甲基-2-苯甲醯基苯甲酸酯、4-(2-羥基乙基硫)-二苯基酮、4-(4-甲苯基硫)二苯基酮、1-[4-(4-苯甲醯基-苯基硫基)-苯基]-2-甲基-2-(甲苯-4-磺醯基)-丙-1-酮、4-苯甲醯基-N,N,N-三甲基苯甲基氯化銨、2-羥基-3-(4-苯甲醯基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙基氯化銨單水合物、4-(13-丙烯醯基-1,4,7,10,13-五噁十三烷基)-二苯基酮、4-苯甲醯基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧基-2-丙烯基)氧基]乙基-苯甲基氯化銨；

3. 薰草素

- 薰草素1、薰草素2、薰草素6、薰草素7、薰草素30、薰草素102、薰草素106、薰草素138、薰草素152、薰草素153、薰草素307、薰草素314、薰草素314T、薰草素334、薰草素337、薰草素500、3-苯甲醯基薰草素、3-苯甲醯基-7-甲氧基薰草素、3-苯甲醯基-5,7-二甲氧基薰草素、3-苯甲醯基-5,7-二丙氧基薰草素、3-苯甲醯基-6,8-二氯薰草素、3-

- 苯甲醯基-6-氯-薰草素、3,3'-羰基-雙[5,7-二(丙氧基)-薰草素]、3,3'-羰基-雙(7-甲氧基薰草素)、3,3'-羰基-雙(7-二乙胺基-薰草素)、3-異丁醯基薰草素、3-苯甲醯基-5,7-二甲氧基-薰草素、3-苯甲醯基-5,7-二乙氧基-薰草素、3-苯甲醯基-5,7-二丁氧基薰草素、3-苯甲醯基-5,7-二(甲氧基乙氧基)-薰草素、3-苯甲醯基-5,7-二(烯丙氧基)薰草素、3-苯甲醯基-7-二甲胺基薰草素、3-苯甲醯基-7-二乙胺基薰草素、3-異丁醯基-7-二甲胺基薰草素、5,7-二甲氧基-3-(1-萘醯基)-薰草素、5,7-二乙氧基-3-(1-萘醯基)-薰草素、3-苯甲醯基苯并[f]薰草素、7-二乙胺基-3-噻吩醯基薰草素、3-(4-氰基苯甲醯基)-5,7-二甲氧基薰草素、3-(4-氰基苯甲醯基)-5,7-二丙氧基薰草素、7-二甲胺基-3-苯基薰草素、7-二乙胺基-3-苯基薰草素、揭示在JP 09-179299-A及JP 09-325209-A中之該等薰草素衍生物，例如，7-[[4-氯-6-(二乙胺基)-S-三吡啶-2-基]胺基]-3-苯基薰草素；

4. 3-(芳香烴醯基亞甲基)-噻唑啉

3-甲基-2-苯甲醯基亞甲基-β-萘并噻唑啉、3-甲基-2-苯甲醯基亞甲基-苯并噻唑啉、3-乙基-2-丙醯基亞甲基-β-萘并噻唑啉；

20 5. 繞丹寧(rhodanine)

4-二甲胺基苯亞甲基繞丹寧、4-二乙胺基苯亞甲基繞丹寧、3-乙基-5-(3-辛基-2-苯并亞噻唑啉基)-繞丹寧、揭示在JP 08-305019 A中之該等繞丹寧衍生物(式[1]、[2]、[7])。

6. 其它化合物

乙醯苯、3-甲氧基乙醯苯、4-苯基乙醯苯、苯偶醯、4,4'-
 雙(二甲胺基)苯偶醯、2-乙醯基萘、二萘醛、丹磺醯酸(dansyl
 acid)衍生物、9,10-蒽醌、蒽、芘、胺基芘、al,bl-二苯并蒽、
 菲、菲醌、9-蒽酮二苯并環庚酮、薑黃素、二苯并哌喃酮、
 5 西麥克勒氏酮(thiomichler's ketone)、 α -(4-二甲胺基亞苄基)
 酮(例如，2,5-雙(4-二乙胺基亞苄基)環戊酮、2-(4-二甲胺基
 -亞苄基)-茚滿-1-酮、3-(4-二甲胺基-苯基)-1-茚滿-5-基-丙
 酮)、3-苯基硫酞醯亞胺、N-甲基-3,5-二(乙硫基)-酞醯亞
 胺、N-甲基-3,5-二(乙硫基)-酞醯亞胺、吩噻吡、甲基吩噻
 10 吡、胺(例如，N-苯基甘胺酸)、4-二甲胺基苯甲酸乙酯、4-
 二甲胺基苯甲酸丁氧基乙酯、4-二甲胺基乙醯苯、三乙醇
 胺、甲基二乙醇胺、二甲胺基乙醇、苯甲酸2-(二甲胺基)
 乙酯、聚(丙二醇)-4-(二甲胺基)苯甲酸酯、吡咯亞甲基
 (pyrromethene)，例如，1,3,5,7,9-五甲基吡咯亞甲基BF₂複
 15 合物、2,8-二乙基-1,3,5,7,9-五甲基吡咯亞甲基BF₂複合物、
 2,8-二乙基-5-苯基-1,3,7,9-四基吡咯亞甲基BF₂複合物、
 9,10-雙(苯基乙炔基)-1,8-二甲氧基蒽、苯并
 [1,2,3-k':4,5,6-k'l']二苯并哌喃。

其它合適的添加劑(c)為“酸增強劑”，其係為可加速酸
 20 形成或增加酸濃度之化合物。此等化合物亦可以與本發明
 式I、II或III磺酸酯衍生物一起使用於正或負光阻或影像系
 統以及所有塗層應用中。此等酸增強劑描述在Arimitsu, K.
 等人. J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 43; Kudo, K.
 等人. J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 45; Ichimura,

K. 等人. Chem: Letters 1995, pp 551 中。

可改良光阻效能(諸如, 解析度、圖案外形、製程範圍、線緣粗糙度、安定性)之其它添加劑(c)描述在 JP-A-2002-122992、JP-A-2002-303986、JP-A-2002-278071、
5 JP-A-2003-57827、JP-A-2003-140348、JP-A-2002-6495、JP-A-2002-23374、JP-A-2002-90987、JP-A-2002-91004、JP-A-2002-131913、JP-A-2002-131916、JP-A-2002-214768、JP-A-2001-318464、JP-A-2001-330947、JP-A-2003-57815、JP-A-2003-280200、JP-A-2002-287362、JP-A-2001-343750
10 中。此等化合物亦可以與本發明式I、II或III磺酸酯衍生物一起使用於正或負光阻內。

通常, 就對本發明該光敏組成物之施用而言, 係將該組成物溶解在合適溶劑中。這些溶劑之較佳實例包括二氯
15 乙烯、環己酮、環戊酮、2-庚酮、 γ -丁內酯、甲基乙基酮、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、醋酸2-甲氧基乙酯、磺酸2-乙氧基乙酯、2-乙氧基乙醇、二乙二醇二甲醚、乙二醇單乙醚醋酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚醋酸酯、甲苯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸甲酯、甲氧基丙酸
20 甲酯、乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞碲、N-甲基吡咯酮、及四氫呋喃。可單獨或混合使用這些溶劑。該等溶劑之較佳實例為酯, 諸如, 醋酸2-甲氧基乙酯、乙二醇單乙醚醋酸酯、丙二醇單甲醚醋酸酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯, 及乳酸乙酯。最好使用此等溶劑, 因為可以使由

本發明式I、II或III代表之磺酸酯衍生物具有良好相容性及更佳溶解度。

可添加表面活化劑至該溶劑內。合適之表面活化劑實例包括非離子表面活化劑，諸如，聚氧乙烯烷基醚，例如，
 5 聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯乙醯醚，及聚氧乙烯油醚；聚氧乙烯烷基芳基醚，例如，聚氧乙烯辛基酚醚及聚氧乙烯壬基酚醚；聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物、山梨糖醇酐/脂肪酸酯，例如，山梨糖醇酐單月桂酸酯、
 10 山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、氟化學表面活化劑，諸如，F-top EF301、EF303，及EF352(由日本New Akita Chemical Company製造)、Megafac F171及F17.3(由日本Dainippon Ink & Chemicals, Inc.製造)、Fluorad FC 430及FC
 15 431(由日本Sumitomo 3M Ltd.製造)、Asahi Guard AG 710及Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105，及SC106(由日本Asahi Grass Col, Ltd.製造)；有機矽氧烷聚合物KP341(由日本Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造)；及丙烯酸或甲基丙烯酸(共)聚物Poly-Flow Now.75及NO.95(由日本Kyoisha Chemical Co., Ltd.製造)。其它實例描述在
 20 JP-A-2001-318459、JP-A-2002-6483中。以每100重量份之本發明組成物之該等固體組份為基準計，該表面活化劑之添加量通常為2重量份或較低，最好為0.5重量份或更低。該等表面活化劑可單獨或與彼等之二或多種一起添加。

可藉由已加塗佈方法(例如，旋塗法、浸漬法、刀塗法、

簾幕式澆注技術、刷塗法、噴塗法及滾輪塗佈法)將該溶液均勻地施用至基板。亦可施用該光敏層至暫時、可撓性載體上，然後藉由塗料轉移(層合)而塗佈該最終基板。

該施用量(塗層厚度)及基板(塗覆基板)之性質係取決於所欲應用領域。原則上塗層厚度之範圍為自約0.01微米至超過100微米。

該塗佈操作後，通常藉由加熱以移除溶劑而在該基板上形成光阻層。乾燥溫度當然必需低於該光阻中之一些組份可反應或分解之溫度。通常，乾燥溫度在自60至160°C之範圍內。

然後成影像地照射該光阻塗層。該名詞“成影像的照射”包括使用光化輻射以預定圖案照射，亦即藉由含預定圖案之光罩(例如，透明、鉻光罩或分度鏡)而照射及使，例如，在電腦控制下使用可直接寫在光阻表面上之雷射光束或電子束之輻射，因此可產生影像。另一種產生圖案之方式為藉由如，例如，在全像應用中所使用之兩光束或影像之干擾。亦可使用由液晶製成之光罩，如，例如藉由A.Betsch; J.Y. Jezeeuel; J.C. Andre 在 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1997, 107第275至281頁及藉由 K.P. Nicolay在 Offset Printing 1997, 6第34及37頁中所描述之方法，藉由逐像素(pixel by pixel)處理以產生數位影像。

照射及若必要，熱處理後，以本質上已知之方法利用顯影劑移除組成物之經照射部位(就正光阻而言)或非經照射部位(就負光阻而言)。

為了加速催化反應，因而使該顯影劑內該光阻塗層之已照射及未照射區段間之溶解度產生充份的差異，較佳在顯像前將該塗層加熱。亦可以於照射期間進行或開始加熱。較佳使用自60至160°C之溫度。加熱時間取決於加熱方法且若必要，可藉由熟悉本項技藝者利用一些例行實驗很容易地測定最佳加熱時間。其通常自幾秒至幾分鐘。例如，當使用熱板時，自10至300秒很合適，而當使用對流烘箱時，則為自1至30秒。重要的是於此等加工條件下在該光阻上該未照射部份中之本發明該等潛酸供體具安定性。

10 然後使該塗層顯像，在照射後，移除更溶於該顯影劑內之該部份塗層。若必要，輕微攪動工作部件、溫和地刷塗該顯影劑浴內之塗料或噴塗顯影可加速加工步驟。該顯像法可使用，例如，光阻技術中習用之水性鹼性顯影劑。此等顯影劑包括，例如，氫氧化鈉或氫氧化鉀、該等對應

15 碳酸鹽、碳酸氫鹽、矽酸鹽或偏矽酸鹽，但是較佳為無金屬鹼，諸如，氨水或胺，例如，乙胺、正-丙胺、二乙胺、二-正-丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、烷醇胺，例如，二甲基乙醇胺、三乙醇胺、第四級氫氧化銨，例如，四甲基氫氧化銨或四乙基氫氧化銨。該顯影劑溶液濃度通常至高

20 0.5N，但是通常在使用前以合適方式烯釋。顯影劑之選用係取決於光可固化表面塗料之性質，特別為取決於所使用結合劑或所形成光解產物之性質。若必要，該顯影劑水溶液亦可包含相當少量之濕潤劑及/或有機溶劑。可添加至該等顯影劑流體之一般有機溶劑為，例如，環己酮、2-乙氧

基乙醇、甲苯、丙酮、異丙醇及二或多種這些溶劑之混合物。一般水性/有機顯影劑系統以ButylcellosolveTM/水為主。

本發明之主題亦為製備光阻之方法，其係藉由

- (1) 施用如上述之組成物至基板；
- 5 (2) 於介於60°C與160°C間之溫度下進行該組成物之施用後烘烤；
- (3) 以介於10奈米與1500奈米間之波長之光成影像地照射；
- (4) 可選擇性地於介於60°C與160°C間之溫度下進行該
- 10 阻成物之曝光後烘烤；及
- (5) 以溶劑或水性鹼性顯影劑顯像。

較佳為使用自150至450奈米之波長範圍內，特別為在自190至260奈米之範圍內之單色或多色輻射以進行該成影像的照射之方法。

- 15 該等光阻組成物可使用在所有基板上且可使用熟悉本項技藝者已知之所有曝光技術。例如，可使用半導體基板，諸如，矽、砷化鎵、鍺、銻化銮；藉由氧化物或氮化物層(諸如，二氧化矽、氮化矽、氮化鈦、矽氧烷)覆蓋之其它基板；以及金屬基板及經金屬(諸如，鋁、銅、鎢等)塗覆之金屬覆
- 20 膜基板。該基板亦可在經該光阻塗佈前，經聚合物材料(例如，有機抗反射塗料、絕緣層及得自聚合物材料之介電質塗料)塗佈。

可藉由一般技術將該光阻層曝光，這些技術包括，諸如，直接寫入，亦即以逐步-及重覆模式或掃描模式使用雷

射光束或投射式微影術或藉由光罩之接觸式印刷法。

就投射式微影術而言，可使用廣範圍之光學條件，諸如，同調、部份同調或不同調照射。其包括離軸照明技術(例如，環形照明及四極照明)，其中係使該輻射僅通過該透鏡之特定區域(不包括透鏡中央)。

用以複製該圖案之光罩可以是硬光罩或可撓性光罩。該光罩可包括透明、半透明及不透明圖案。該圖案大小亦可包括在該投影光學之解析限制內或低於該解析限制之圖案及以特定方式放在該光罩上以修飾、已通過該光罩後之該照射之空間影像、強度及相位調制。其包括相移光罩及半色調相移光罩。

可使用該光阻組成物之圖案化方法以產生任何所欲形貌及形狀之圖案，例如，緻密及孤立線條、接觸孔、渠槽、點等。

本發明之光阻具有優異微影蝕刻性質，特別為適於影像輻射之高靈敏性及高光阻透明性。

本發明該組成物之可能用途如下：作為電子產品之光阻、積體電路或薄膜電晶體-光阻(TFT)之製造；用於模製品或立體微影術或全像技術(其可利用於各種應用，例如，在J. Photochem. Photobio. A, **158**, 163(2003), Chem. Mater. **14**, 3656(2002)中所描述之3D光學資訊貯存)中之印刷板(諸如，膠板印刷板或網版印刷孔板)的製造。本發明該組成物亦適於製造半導體之金屬間之介電質層、緩衝層、鈍化塗層及適於製備光電產品之波導管。就MEMS(微電子機械系

統)應用而言，本發明組成物可作為蝕劑光阻、材料沉積之模具，及裝置本身之立體物件。該塗覆基板及加工條件因此可變化。此種實例描述在US 6391523中。

5 本發明該等組成物亦可顯著地作為所有類型之基板之塗料組成物，這些基板包括木材、織物、紙、陶瓷、玻璃、塑膠，諸如，聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚烯烴或醋酸纖維素，特別為以薄膜形式，但是特別為可藉由成影像的照射施用至影像之塗覆金屬，諸如，鎳、鐵、鋅、鎂、鈷或特別為銅及鋁與矽、氧化矽或氮化矽。

10 本發明亦係有關於式I、II或III化合物作為組成物內中之光潛酸之用途，其於酸作用下可經交聯及/或可作為組成物中之溶解增強劑，其中於酸之作用下該溶解度可增加。

15 本發明之主題進一步為交聯化合物(其可以於酸之作用下經交聯)之方法，該方法包括添加式I、II或III化合物至上述化合物，並使用波長為10至1500奈米之光成影像地或在全部區域上照射。

20 本發明亦係有關於式I、II或III化合物作為製備以下各物之光敏性酸供體之用途：著色及未著色表面塗料、黏著劑、層合黏著劑、結構黏著劑、壓敏性黏著劑、印刷油墨、印刷板、凸板印刷板、平板印刷板、凹板印刷板、無處理印刷板、網版印刷孔板、牙科用組成物、色彩濾光片、間隔物、電致發光顯示器及液晶顯示器(LCD)、波導管、光學開關、保色系統、光阻、電子用品之光阻、電鍍光阻、用於液體及乾膜之蝕刻光阻、阻焊劑、用於紫外線及可見光

雷射直接影像系統之光阻材料、用於在印刷電路板之逐次增層中之介電質層之光阻材料、影像記錄材料、用於記錄全像影像、光學資訊貯存或全像資料貯存之影像記錄材料、脫色材料、用於影像記錄材料之脫色材料、使用微膠囊之影像記錄材料、磁性記錄材料、微機械零件、電鍍光罩、蝕刻光罩、玻璃纖維電纜塗料、微電子電路；以及製備以下各物之方法：

- 5 著色及未著色表面塗料、黏著劑、層合黏著劑、結構黏著劑、壓敏性黏著劑、印刷油墨、印刷板、凸板印刷板、
- 10 平板印刷板、凹板印刷板、無處理印刷板、網版印刷孔板、牙科用組成物、色彩濾光片、間隔物、電致發光顯示器及液晶顯示器(LCD)、波導管、光學開關、保色系統、光阻、電子用品之光阻、電鍍光阻、用於液體及乾膜之蝕刻光阻、阻焊劑、用於紫外線及可見光雷射直接影像系統之光阻材
- 15 料、用於在印刷電路板之逐次增層中之介電質層之光阻材料、影像記錄材料、用於記錄全像影像、光學資訊貯存或全像資料貯存之影像記錄材料、脫色材料、用於影像記錄材料之脫色材料、使用微膠囊之影像記錄材料、磁性記錄材料、微機械零件、電鍍光罩、蝕刻光罩、玻璃纖維電纜
- 20 塗料、微電子電路。

本發明之主題亦為式I、II或III化合物作為製備色彩濾光片或化學性增幅型光阻材料之光敏性酸供體之用途；以及製備色彩濾光片或化學性增幅型光阻材料之方法。

本發明進一步係關於藉由提供紅、綠及藍像素及黑色

矩陣(其全部包含光敏性樹脂及顏料及/或染料)在透明基板上並提供透明電極在該基板之表面上或該色彩濾光層之表面上以製備色彩濾光片，其中該光敏性樹脂包含作為光敏酸供體之如申請專利範圍第1項之式I、II或III化合物。

- 5 熟悉本項技藝者知道可得到該等色彩元素以及黑色矩陣之合適顏料或染料及如，例如，JP-A-9-203806、JP-A-10-282650、JP-A-10-333334、JP-A-11-194494、JP-A-10-203037、JP-A-2003-5371所示之其對應合適樹脂。

- 如前述，在光可交聯組成物中，磺酸酯衍生物可作為
10 潛固化觸媒：當經光照射時，其可釋放能催化該交聯反應之酸。此外，藉由該反應所釋放之酸可，例如，催化自聚合物結構移除合適酸敏性保護基團之反應或催化含酸敏性基團在聚合物主鏈之聚合物切除反應。其它應用為，例如，以藉由例如，酸敏性保護基團保護之顏料之pH或溶解度的
15 改變為主之色彩改變系統。

- 亦可使用本發明之磺酸酯衍生物以製備所謂“印刷輸出(print-out)”影像，其中該化合物係與可隨pH改變而改變色彩之著色劑(如，例如，在JP Hei 4 328552-A或US 5237059中所述)一起使用。根據EP 199672，亦可使用此等色彩變化
20 系統以監測具熱敏性或輻射靈敏性之物品。

除了色彩變化外，於可溶性顏料分子(如，例如在EP 648770、EP 648817及EP 742255中所述)之酸催化脫除保護作用期間，可沉澱該等顏料結晶；其可用於製備如，例如在EP 654711中所述之色彩濾光片或印刷輸出影像及指示

劑應用，其中該潛顏料先質之色彩與該沉澱顏料結晶之色彩不同。

使用pH靈敏性染料或潛顏料以及磺酸酯衍生物之組成物可作為電磁輻射(諸如， γ 輻射)、電子束、紫外線-或可見光或簡單的拋棄式劑量器之指示劑。尤其就人眼看不到之光(例如，紫外線或紅外線)而言，此等劑量器很重要。

最後，可藉由光誘化作用轉化成游離態酸以使很難溶於水性鹼性顯影劑之磺酸酯衍生物可溶於該顯影劑內，因此其可以與合適成膜樹脂一起作為溶解增強劑。

10 可藉由酸催化，因而可藉由本發明之式I、II或III該等光潛酸交聯之樹脂可以是，例如，多官能性醇或含羥基丙烯酸及聚酯樹脂之混合物或經部份水解之聚乙烯基縮醛或聚乙醇與多官能性縮醛衍生物之混合物。於特定條件下，例如，該等縮醛官能性化之樹脂亦可進行酸催化自縮合反應。

15 合適之酸可固化樹脂通常為可藉由酸觸媒加速固化之所有樹脂，諸如，胺基塑料或酚系可溶性酚醛樹脂(resole resin)。這些樹脂為，例如，蜜胺樹脂、尿素樹脂、環氧樹脂、酚系樹脂、丙烯酸樹脂、聚酯樹脂及酸醇樹脂，但是
20 較佳為丙烯酸樹脂、聚酯樹脂或酸醇樹脂及蜜胺樹脂之混合物。亦包括經改質的塗覆樹脂，諸如，經丙烯酸改質之聚酯樹脂及酸醇樹脂。藉由該名詞“丙烯酸樹脂、聚酯樹脂及酸醇樹脂”涵蓋之各種樹脂實例描述在，例如，Wagner, Sarx, Lackkunstharze(Munich, 1971)，第86至123頁及第229

至238頁或在Ullmann, Encyclopädie der techn. Chemie, 第4版, 第15冊(1978), 第613至628頁或Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, 第18冊, 第360頁及其下述, 第A19冊, 第371頁及其下述中。

- 5 在塗料應用中, 該表面塗料較佳包含胺基樹脂。其實例為醚化或未醚化蜜胺樹脂、尿素樹脂、胍樹脂或縮二脲樹脂。在含醚化胺基樹脂(諸如, 甲基化或丁基化蜜胺樹脂(N-甲氧基甲基-或N-丁氧基甲基-蜜胺)或甲基化/丁基化甘脲)之表面塗料之固化中, 酸催化作用特別重要。其它樹脂
- 10 組成物之實例為多官能性醇或含羥基丙烯酸樹脂及聚酯樹脂之混合物或經部份水解之聚乙烯醋酸酯或聚乙烯醇與多官能性二氫丙醯基衍生物(諸如, 3,4-二氫-2H-哌喃-2-羧酸之衍生物)之混合物。亦可使用酸催化作用以交聯聚矽氧烷。這些含矽氧烷基團之樹脂可, 例如, 藉由酸催化水解
- 15 或與該樹脂之第二組份(諸如, 多官能性醇、含羥基之丙烯酸或聚酯樹脂、部份水解之聚乙烯縮醛或聚乙烯醇)交聯而進行自縮合反應。聚矽氧烷之此種縮聚反應描述在, 例如, J.J. Lebrun, H. Pöde, Comprehensive Polymer Science, Vol.5, p.593(Pergamon Press, Oxford, 1989)中。適於製備表面塗料
- 20 之其它陽離子性可聚合材料為可藉由陽離子機制而聚合之烯系不飽和化合物, 諸如, 乙烯醚, 例如, 甲基乙烯醚、異丁基乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚、乙二醇二乙烯醚; 環系乙烯醚, 例如, 3,4-二氫-2-甲醯基-2H-哌喃(二聚丙烯酸)或2-羥甲基-3,4-二氫-2H-哌喃之3,4-二氫-2H-哌喃-2-羧

酸酯；乙烯酯，諸如，醋酸乙烯酯及硬脂酸乙烯酯；單-及二-烯烴，諸如， α -甲基苯乙烯、N-乙烯吡咯酮或N-乙烯吡唑。

就特定用途而言，係使用具有含可聚合不飽和基團之單體或寡聚物組份之樹脂混合物。亦可以使用式I、II或III化合物固化此等表面塗料。在該方法中，可另外使用自由基聚合起始劑或光起始劑。前者可引發熱處理期間之該等不飽和基團之聚合反應，後者則於紫外線照射期間可誘發該等不飽和基團之聚合反應。

10 本發明亦係有關於一種組成物，其包含

(a) 一旦經酸作用可固化之化合物或一旦經酸作用其溶解度可增加之化合物；及

(b) 可作為光敏性酸供體之至少一種如上述之式I、II或III化合物。

15 通常以自0.1至30重量%(例如，自0.5至10重量%，特別為自1至5重量%)之數量分別添加式I、II或III化合物至該組成物內。

根據本發明，式I、II或III化合物可以與其它光敏性酸供體化合物(b1)、其它光起始劑(d)、敏化劑(e)及/或添加劑

20 (c)一起使用。

合適之光敏性酸供體化合物(b1)、敏化劑(e)及添加劑(c)如上述。

附加光起始劑(d)之實例為自由基光起始劑，諸如，此等得自二苯基酮、乙醯苯衍生物，諸如， α -羥基環烷基苯

基酮、二烷氧基乙醯苯、 α -羥基-或 α -胺基-乙醯基、4-芳香烴醯基-1,3-二氧伍圓、安息香烷基酯及苯偶醯縮酮；苯基乙醛酸酯、二聚苯基乙醛酸酯；單醯基氧化膦、雙醯基氧化膦或二茂鐵者。特別合適之附加光起始劑實例為：

5 1-(4-十二烷基苯甲醯基)-1-羥基-1-甲基-乙烷、1-(4-異丙基苯甲醯基)-1-羥基-1-甲基-乙烷、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙酮(DAROCUR[®]1173)、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙-1-酮(IRGACURE[®]2959)、1-[4-(丙烯醯氧基乙氧基)苯甲醯基]-1-羥基-1-甲基-乙烷、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮(

10 IRGACURE[®]127)、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苯氧基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮、二苯基酮、苯基-1-羥基環己基酮(IRGACURE[®]184)、(4-嗎啉基苯甲醯基)-1-苄基-1-二甲胺基-丙烷(

15 IRGACURE[®]369)、(4-嗎啉基苯甲醯基)-1-(4-甲基苄基)-1-二甲胺基-丙烷(IRGACURE[®]379)、1-(3,4-二甲氧基苯基)-2-苄基-2-二甲胺基-丁-1-酮、(4-(2-羥基乙基)胺基苯甲醯基)-1-苄基-1-二甲胺基丙烷、(4-甲基硫苯甲醯基)-1-甲基-1-嗎啉基-乙烷(

20 IRGACURE[®]907)、苯偶醯二甲基縮酮(IRGACURE[®]651)、雙(環戊二烯基)-雙(2,6-二氟-3-吡咯基-苯基)鈦、氧基-苯基-乙酸2-(2-羥基-乙氧基)-乙酯、氧基-苯基-乙酸1-甲基-2-[2-(2-氧基-2-苯基-醋酸基)-丙氧基]-乙酯(

IRGACURE[®]754)、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦(DAROCUR[®]TPO)、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基乙氧基-氧化膦、雙(2,6-二甲氧基-苯甲醯基)-(2,4,4-三甲基-

戊基)-氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-2,4-二戊氧基苯基-氧化膦或雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基-氧化膦(IRGACURE[®]819)、肟酯，例如1,2-辛二酮1-[4-(苯基硫)苯基]-2-(O-苯甲醯基肟)(IRGACURE[®]OXE01)、乙酮1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1-(O-乙醯基肟)(IRGACURE[®]OXE02)、9H-硫二苯并呋喃-2-碳化乙二醛9-氧基-2(O-乙醯基肟)。其它合適的附加光起始劑可以在美國專利US第4950581號，第20欄、第35行至第21欄、第35行中找到。其它實例為三鹵甲基三吡啶衍生物或六芳基雙咪唑基化合物。附加光起始劑之其它實例為如，例如，在US 4772530、EP 775706、GB 2307474、GB 2307473及GB 2304472中所述之硼酸鹽化合物。該等硼酸鹽化合物較佳與電子受體化合物(諸如、染料陽離子或硫二苯并呋喃酮衍生物一起使用)。

15 附加光起始劑之其它實例為過氧化物化合物，例如，苯甲醯基過氧化物(其它合適之過氧化物在US 4950581第19欄、第17至25行中有描述)；或陽離子光起始劑，諸如，芳香族鎢或鎳鹽，諸如，此等在US 4950581第18欄、第60行至第19欄、第10行所找到者；或環戊二烯基-芳香烴-鐵(II)錯合物鹽，例如，(η^6 -異丙基苯)(η^5 -環戊二烯基)-六氟磷酸鐵(II)。

該表面塗料可以是該表面塗覆樹脂在有機溶劑或水中之溶液或分散液，但是其亦可以無溶劑。具有低溶劑含量之表面塗料(所謂“高固體表面塗料”)及粉末塗料組成物特

別重要。該等表面塗料可以是如使用在，例如，汽車工業中以作為多層塗層之精飾漆的透明漆。其亦可包含顏料及/或填料(其可以是無機或有機化合物)、及用於金屬效果飾層之金屬粉末。

- 5 該等表面塗料亦可包含相當少量之習用於表面塗覆技術之特殊添加劑，例如，流動改進劑、減黏劑、均染劑、消泡劑、濕潤劑、黏著促進劑、光安定劑、抗氧化劑或敏化劑。

- 10 可添加紫外線吸收劑(諸如，此等具有羥苯基苯并三唑、羥苯基-二苯基酮、草酸醯胺或羥苯基-s-三吡類型者)至本發明該等組成物內以作為光安定劑。此等化合物之個別化合物或混合物可以未與或與立體上受遮蔽的胺(HALS)一起使用。

此等紫外線吸收劑及光安定劑之實例為

- 15 1. 2-(2'-羥基苯基)-苯并三唑，諸如，2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二-第三-丁基-2'-羥基苯基)-苯并三唑、2-(5'-第三-丁基-2'-羥基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二-第三-丁基-2'-羥基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-第二-丁基-5'-第三-丁基-2'-羥基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羥基-4'-辛氧基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二-第三-戊基-2'-羥基苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-雙-(a,a-二甲基苄基)-2'-羥基苯基)-苯并三唑；
20 2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯

- 苯并三唑、2-(3'-第三-丁基-5'-[2-(2-乙基-己氧基)-羰基乙基]-2'-羥基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(3'-第三-丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羥基苯基)-苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-苯并三唑及2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-異辛氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2,2'-二亞甲基-雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基-酚]之混合物；2-[3'-第三-丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羥基-苯基]-苯并三唑與聚乙二醇300之酯基交換反應產物； $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ ，其中R=3'-第三-丁基-4'-羥基-5'-2H-苯并三唑-2-基-苯基。

2. 2-羥基二苯基酮，諸如，4-羥基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羥基或2'-羥基-4,4'-二甲氧基衍生物。

3. 未經取代或經取代苯甲酸之酯，諸如，水楊酸4-第三-丁基苯酯、水楊酸苯酯、水楊酸辛基苯酯、二苯甲醯基間苯二酚、雙(4-第三-丁基苯甲醯基)間苯二酚、苯甲醯基間苯二酚、3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸2,4-二-第三-丁基苯酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸十六烷酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸十八烷酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸2-甲基-4,6-二-第三-丁基苯酯。

4. 丙烯酸酯，諸如，a-氰基-b,b-二苯基丙烯酸乙酯或

異辛酯、a-甲氧羰基-桂皮酸甲酯、a-氰基-b-甲基-p-甲氧基-桂皮酸甲酯或丁酯、a-甲氧羰基-p-甲氧基-桂皮酸甲酯、N-(b-甲氧羰基-b-氰基乙烯基)-2-甲基-吡啶。

5. 立體上受遮蔽的胺，諸如，雙(2,2,6,6-四甲基-哌啶基)癸二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-哌啶基)琥珀酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)癸二酸酯、正-丁基-3,5-二-第三-丁基-4-羥基苄基-丙二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯；1-羥基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶與琥珀酸之縮合產物、N,N-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺及4-第三-辛胺
- 10 基-2,6-二氯-1,3,5-s-三吡之縮合產物、參(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氮基三乙酸酯、肆(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁四酸酯、1,1'-(1,2-乙二基)-雙(3,3,5,5-四甲基-哌啶酮)、4-苯甲醯基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、雙(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-2-正-丁基
- 15 -2-(2-羥基-3,5-二-第三-丁基苄基)丙二酸酯、3-正-辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮雜螺環[4.5]癸烷-2,4-二酮、雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)癸二酸酯、雙(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)琥珀酸酯；N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)己二胺及4-嗎啉基-2,6-二氯-1,3,5-三吡之縮合產物、2-氯-4,6-二(4-正-丁胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三吡及1,2-雙(3-胺基丙胺基)乙烷之縮合產物、2-氯-4,6-二(4-正-丁胺基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三吡與1,2-雙(3-胺基丙胺基)乙烷之縮合產物、8-乙醯基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮雜螺環[4.5]癸烷-2,4-二酮、3-十
- 20

二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-吡咯烷-2,5-二酮。

6. 草酸二醯胺，諸如，4,4'-二辛氧基-草醯基苯胺、2,2'-二乙氧基-草醯基苯胺、2,2'-二-辛氧基-5,5'-二-第三-丁基-草醯基苯胺、2,2'-二十二烷氧基-5,5'-二-第三-丁基-草醯基苯胺、2-乙氧基-2'-乙基-草醯基苯胺、N,N'-雙(3-二甲胺基丙基)草醯基醯胺、2-乙氧基-5-第三-丁基-2'-乙基草醯基苯胺及其與2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-第三-丁基-草醯基苯胺之混合物、鄰-與對-甲氧基-及鄰-與對-乙氧基-二-取代之草醯基苯胺。
- 10

7. 2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡，諸如，2,4,6-參(2-羥基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2,4-二羥基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2,4-雙(2-羥基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4,6-雙(4-甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-丁氧基-丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基-苯基)-1,3,5-三吡、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-辛氧基-丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-[4-十二烷基-/十三烷基-氧基-(2-羥基丙基)氧基-2-羥基-苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡。
- 15
- 20

8. 亞磷酸酯及亞膦酸酯，諸如，亞磷酸二苯酯、亞磷酸二苯基烷酯、亞磷酸苯基二烷酯、參(壬基苯基)亞磷酸

- 酯、亞磷酸三月桂酯、亞磷酸三硬脂酯、二亞磷酸二硬脂基異戊四醇酯、參(2,4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯、二亞磷酸二異癸基異戊四醇酯、二亞磷酸雙(2,4-二-第三-丁基苯基)異戊四醇酯、二亞磷酸雙(2,6-二-第三-丁基-4-甲基苯基)異戊四醇酯、二亞磷酸雙異癸氧基異戊四醇酯、二亞磷酸雙(2,4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)異戊四醇酯、二亞磷酸雙-(2,4,6-三-第三-丁基苯基)異戊四醇酯、三亞磷酸三硬脂基山梨糖醇酯、二亞磷酸肆(2,4-二-第三-丁基苯基)-4,4'-伸聯苯酯、6-異辛氧基-2,4,8,10-四-第三-丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二噁磷星(dioxaphosphocine)、6-氟-2,4,8,10-四-第三-丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二噁磷星、亞磷酸雙(2,4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)甲酯、亞磷酸雙(2,4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)乙酯。

- 亦可添加此等光安定劑至，例如，鄰接的表面塗層，此等光安定劑可以自該表面塗層逐漸擴散入欲經保護之烤漆層內。該鄰接的表面塗層可以是在該烤漆下面之底漆或該烤漆上之修整漆。

- 例如，亦可添加光敏化劑至該樹脂以轉移或增加該光譜靈敏度，藉此可減少該照射時間及/或可使用其它光源。光敏化劑之實例為芳香酮或芳香醛(如，例如，在US 4017652中所述)、3-醯基-薰草素(如，例如，在US 4366228、EP 738928、EP 22188中所述)、酮基-薰草素(如，例如，在US 5534633、EP 538997、JP 8272095-A中所述)、苯乙烯基-薰草素(如，例如，在EP 624580中所述)、3-(芳香烴醯基亞

甲基)-噻唑啉、硫二苯并呋喃酮、縮合芳香族化合物(諸如，
 al,bl-二苯并蔥)、芳香胺(如，例如，在US 4069954或
 WO96/41237中所述)或陽離子及鹼性著色劑(如，例如，US
 4026705中所述)，例如，曙紅(eosin)、繞丹寧(rhodanine)
 5 及赤蘚紅(erythrosine)著色劑，以及如，例如，在JP
 8320551-A、EP 747771、JP 7036179-A、EP 619520、JP
 6161109-A、JP 6043641、JP 6035198-A、WO93/15440、EP
 568993、JP 5005005-A、JP 5027432-A、JP 5301910-A、JP
 4014083-A、JP 4294148-A、EP 359431、EP 103294、US
 10 4282309、EP 39025、EP 5274、EP 727713、EP 726497或
 DE2027467。

根據預定用途，其它習用添加劑為光學增亮劑、填料、
 顏料、著色劑、濕潤劑或流動改良劑及黏著促進劑。

就固化厚及已著色塗層而言，最好添加如US 5013768
 15 中所述之微玻璃珠或粉末狀玻璃纖維。

亦可以在，例如，混成系統中使用磺酸酯衍生物。這
 些系統以完全可藉由兩種不同反應機制而固化之調配物為
 主。彼等之實例為包含可進行酸催化交聯反應或聚合反應
 之組份，而且亦進一步包含可藉由第二反應機制而交聯之
 20 組份之系統。該第二反應機制之實例為自由基完全固化、
 氧化交聯反應或濕度誘發之交聯反應。該第二固化機制可
 完全藉由熱誘發，若必要可使用合適觸媒，或亦可使用第
 二光起始劑藉由光而誘發。合適之附加光起始劑如上述。

若該組成物(特別為經，例如，二氧化鈦著色之組成物)

包含自由基性可交聯組份，則亦可藉由添加於熱條件下具
自由基形成性之組份(諸如，偶氮化合物，例如，2,2'-偶氮
雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、三吡、重氮硫化物、五氮雜
二烯或過氧化化合物，諸如，氮過氧化物或過氧化碳酸酯，
5 如，例如，在EP 254639中所述之第三-丁基氮過氧化物)而
協助該固化方法。氧化還原起始劑(諸如，鈷鹽)之添加有助
於該固化反應，其係藉由與得自空氣之氧進行氧化交聯反
應。

可藉由本項技藝習用方法中之一種(例如，噴塗法、塗
10 刷法或浸漬法)以施用該表面塗料。當使用合適表面塗料
時，亦可使用電氣塗佈法，例如，陽極電泳沉積法。乾燥
後，照射該表面塗膜。若必要，接著藉由熱處理將該表面
塗膜完全固化。

式I、II或III化合物亦可用於固化由複合物製成之模製
15 品。複合物係由經該光固化調配物浸漬之自承載基質材料
(例如，玻璃纖維織物)組成。

自EP 592139已知磺酸酯衍生物可作為酸產生劑，其在
適用於玻璃、鋁及鋼表面之表面處理及洗淨的組成物中可
藉由光而活化。此等化合物在有機矽烷系統內之用途可以
20 使組合物之貯存安定性顯著地優於此等使用游離態酸所獲
得者。式I、II或III化合物亦適於此種應用。

亦可使用本發明該等磺酸酯衍生物以將聚合物成形，
使用光蝕刻法可以使該等聚合物進行酸誘發反應而使其具
有所欲性質。如，例如，M.L. Renak; C. Bazan; D. Roitman

在Advanced materials 1997, 9, 392中所述，可使用該等磺酸酯衍生物以將共軛發射聚合物圖案化。可使用此等圖案化發射聚合物以製備可用以製造顯示器及資料貯存媒體之微純量圖案化發光二極體(LED)。同樣，聚醯胺之先質(例如，
5 具有在顯影劑內可改變溶解度之酸不穩定保護基團之聚醯亞胺先質)可經照射以形成圖案化聚醯亞胺層，其可作為微晶片及印刷電路板製程中之保護塗層、絕緣層及緩衝層。

當用於積體電路製程中之印刷電路板、應力緩衝層所使用的逐次組合系統中，本發明該等調配物亦可作為保形
10 塗層、光可成像絕緣層及介電質。

已知可藉由質子摻雜作用將共軛聚合物(例如，聚苯胺)自半導體性轉變成電導性。亦可使用本發明該等磺酸酯衍生物以成影像地照射含此等共軛聚合物之組成物以形成嵌在絕緣材料(未曝光區域)內之導電結構(已曝光區域)。可使用
15 這些材料以作為電子及電機裝置製程中之線路及連接零件。

用於含式I、II或III化合物之該等組成物之合適輻射源為可發射波長為約自150至1500(例如，自180至1000或較佳自190至700)奈米之輻射及電子束輻射與高能電磁輻射(諸
20 如，X射線)之輻射源。最好為點源及扁平式投影機(燈射頻脈衝)。其實例為：碳弧燈、氬弧燈、中壓、高壓及低壓汞燈(其可選擇性地摻雜金屬鹵化物)(金屬鹵化物燈)、經微波激發之金屬蒸氣燈、激元燈、超光化螢光燈管、螢光燈、氬燈絲燈、電子閃光燈、攝影落地燈、藉由同步加速器或

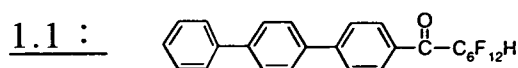
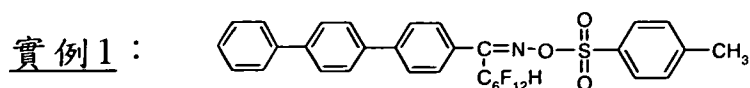
雷射電漿產生之電子束或X射線光束。根據預定用途與該輻射源之類型及/或強度，該輻射源與本發明之基板間之距離可不同，例如，自2厘米至150厘米。合適之輻射源特別為汞蒸氣燈，特別為中及高壓汞燈，若必要可過濾掉於其它波長之發射譜線產生之輻射。就相當短波長輻射而言，特別需要。然而，亦可使用能在合適波長範圍內發射之低能燈，例如，螢光燈管。其實例為Philips TL03燈。可使用之另一種輻射源為發光二極體(LED)，其可以在全部光譜從頭至尾之不同波長發射以作為小譜帶發光源或寬譜帶(白光)源，亦合適之輻射源為雷射輻射源，例如，激元雷射，諸如用於248奈米處照射之Kr-F雷射、於193奈米之Ar-F雷射或於157奈米之F₂雷射。亦可以使用在可見光範圍及紅外線範圍內之雷射。特別合適之輻射為於365、405及436奈米波長之該汞i、h及g線之輻射。於13奈米之另外EUV(Extreme Ultra Violet)亦適於作為光源。合適之雷射光束源為，例如，氬離子雷射，其可以於454、458、466、472、478、488及514奈米之波長發射輻射。亦可使用於1064奈米發光之Nd-YAG-雷射及其第二及第三諧波(分別為532奈米及355奈米)。亦合適為，例如，於442奈米發射之氬/鎘雷射或在紫外線範圍內發射之雷射。根據照射類型，使用光罩與該光聚合物塗層接觸以產生正或負光阻，並非絕對必要；該受控雷射光束可直接寫至該塗層上。據此，本發明該材料之高靈敏性很有用，其可以於相當低強度下得到高記錄速度。一旦照射時，該表面塗層之經照射區段中之該組成物

內的磺酸酯衍生物可分解以形成該等酸。

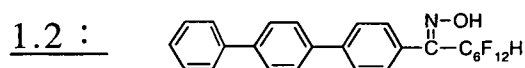
與使用高強度輻射之習用紫外線固化法大不相同，使用本發明之化合物可以於相當低強度之輻射作用下達成活化作用。此種輻射包括，例如，日光(陽光)、及相當於日光之輻射源。陽光之光譜組成及強度與習用於紫外線固化法之人工輻射源之光不同。本發明該等化合物之吸收特徵很適於利用陽光作為固化使用之天然輻射源。可使用以活化本發明該等化合物之陽光同等的人工光源欲被理解為具低強度之投影器，諸如，特定螢光燈，例如Philips TL05特殊螢光燈或Philips TL09特殊螢光燈。具有高日光含量之燈及日光本身特別可以以乾黏性之方式令人滿意地固化表面塗層之表面。在該情況下，昂貴的固化裝置為多餘，且該等組成物可特別用於外部精整。使用日光或日光同等之光源進行固化之方法為節省能源之方法，且可避免外部應用中揮發性有機組份之排放。與適於扁平組件之輸送皮帶方法大不相同，日光固化法亦可用於靜態或固定物件及結構體之外部精整。

可直接將欲固化之該表面塗層曝露於陽光或日光同等之光源下。然而，亦可以在透明層(例如，一片玻璃或一層塑膠)之後面進行固化。

以下實例更詳細說明本發明。除非另有指定，如在本說明文其餘部份及申請專利範圍中之份數及百分比為重量比。於各情況中，具有超過三個碳原子之烷基在未提及特殊異構物之情況下係指該等正-異構物。

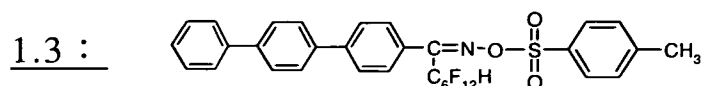


添加 63.1 克 (0.27 莫耳) 之對-聯三苯至 550 毫升之 CH_2Cl_2 內。並藉由冰浴冷卻。添加 40.1 克 (0.30 莫耳) 之 AlCl_3 至該溶液內，繼而添加 100 克 (0.27 莫耳) 之 7H-十二氟庚醯基氯。於室溫下攪拌該反應混合物，費時一夜，將其倒入冰水中，並經 CH_2Cl_2 萃取。以水洗滌該有機相，在 MgSO_4 上乾燥，並濃縮。不需進一步純化，該粗產物即可使用該下一步驟中。藉由 $^1\text{H-NMR}$ 光譜 (CDCl_3) 確認該結構。 δ [ppm]: 6.07(tt, 1H)、7.39(t, 1H)、7.48(t, 2H)、7.65(d, 2H)、7.74(s, 4H)、7.81(d, 2H)、8.17(d, 2H)。

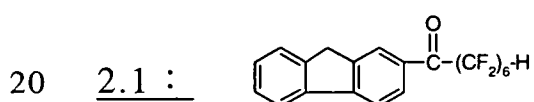
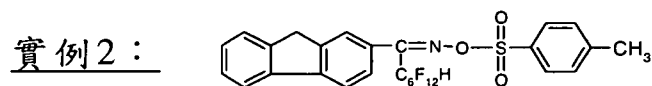


將 123 克 (0.22 莫耳) 之實例 1.1 化合物溶解在 650 毫升之乙醇中。添加 76.6 克 (1.10 莫耳) 之羥基氯化銨及 209.2 克 (2.64 莫耳) 之吡啶至該溶液內。使該反應混合物回流一夜，並藉由旋轉蒸發器蒸餾出該溶劑。將殘留物倒入水中，並經 CH_2Cl_2 萃取。以 1N HCl 、水、鹽水洗滌該有機相，並在 MgSO_4 上乾燥。 MgSO_4 藉由過濾移除後，添加 220 毫升之 1M $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 至該溶液內，並於室溫下攪拌一夜。以水及鹽水洗滌該反應混合物，在 MgSO_4 上乾燥，並濃縮。藉由自甲苯再晶化以純化該殘留物，得到 65.7 克 (0.115 莫耳; 52%)

如黃色固體之實例 1.2 標題化合物。藉由 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{19}\text{F-NMR}$ 光譜(CDCl_3)確認該結構。 δ [ppm]: 6.05(tt, 1H)、7.35至7.52(m, 5H)、7.63至7.77(m, 8H)、8.55(br s, 1H)、-137.45(d, 2F)、-129.92(s, 2F)、-123.87(s, 2F)、-121.64(s, 2F)、-120.43(s, 2F)、-110.13(s, 2F)。該光譜顯示該化合物為單一異構物，其暫時稱為E-構形。



將2.0克(3.49毫莫耳)之實例1.2化合物溶解在40毫升之 CH_2Cl_2 中，並冷卻在冰浴內。添加0.53克(5.23毫莫耳)之三乙胺至該溶液內，繼而一滴滴添加0.73克(3.84毫莫耳)之對-甲苯磺醯氯溶解在5毫升 CH_2Cl_2 之溶液。於 0°C 下攪拌該反應混合物，費時1.5小時，將其倒入冰水中，並經 CH_2Cl_2 萃取。以 1N HCl 及水洗滌該有機相，在 MgSO_4 上乾燥，並濃縮。藉由自2-丙醇再晶化而純化殘留物，得到1.91克(2.63毫莫耳；75%)如灰褐色固體之實例1.3標題化合物，其溶點為 138 至 140°C 。藉由 $^1\text{H-NMR}$ 光譜(CDCl_3)確認該結構。 δ [ppm]: 2.48(s, 3H)、6.03(tt, 1H)、7.36至7.41(m, 5H)、7.48(t, 2H)、7.63至7.75(m, 8H)、7.89(d, 2H)。

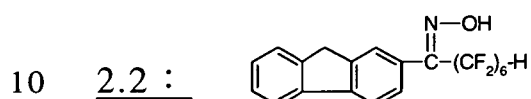


將45.5克(0.27莫耳)萘添加至400毫升之 CH_2Cl_2 內，並藉

由冰浴冷卻。添加40.1克(0.30莫耳)之 AlCl_3 至該溶液內，繼而一滴一滴添加100克(0.27莫耳)之7H-十氟庚醯氯溶解在50毫升 CH_2Cl_2 之溶液。於室溫下攪拌該反應混合物一夜，將其倒入冰水內，並經 CH_2Cl_2 萃取。以水洗滌該有機相，在

5 MgSO_4 上乾燥並濃縮。不需要進一步純化，該粗產物即可使用於下一步驟。藉由 $^1\text{H-NMR}$ 光譜(CDCl_3)確認該結構。

δ [ppm]: 4.00(s, 2H)、6.07(tt, 1H)、7.41至7.48(m, 2H)、7.60至7.65(m, 1H)、7.87至7.92(m, 2H)、8.13(d, 1H)、8.25(s, 1H)。

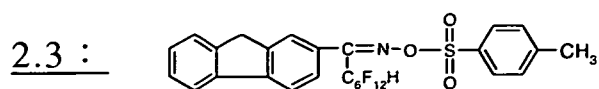


將130克(0.26莫耳)之實例2.1化合物溶解在500毫升之乙醇中。添加43.9克(0.63莫耳)之羥基氯化銨及124.8克(1.58莫耳)之吡啶至該溶液內。使該反應混合物回流一夜，並藉由旋轉蒸發器蒸餾出該溶劑。將殘留物倒入水中，並經

15 CH_2Cl_2 萃取。以1N HCl 、水、鹽水洗滌該有機相，並在 MgSO_4 上乾燥。 MgSO_4 藉由過濾移除後，添加260毫升之1M $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 至該溶液內，並於室溫下攪拌一夜。以水及鹽水洗滌該反應混合物，在 MgSO_4 上乾燥，並濃縮。藉由自甲苯再晶化以純化該殘留物，得到114克(0.22莫耳; 862%)

20 如灰褐色固體之實例2.2標題化合物，其溶點為120至121 $^\circ\text{C}$ 。藉由 $^1\text{H-NMR}$ 光譜(CDCl_3)確認該結構。 δ [ppm]: 3.93(s, 2H)、6.03(tt, 1H)、7.31至7.43(m, 3H)、7.53至7.58(m, 2H)、7.80(d, 1H)、7.84(d, 1H)。該光譜顯示該化合物為單一異構

物，其暫時稱為E-構形。

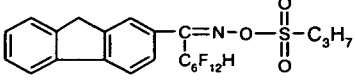
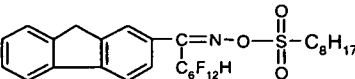
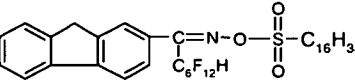


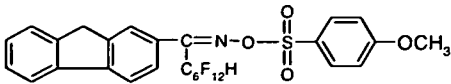
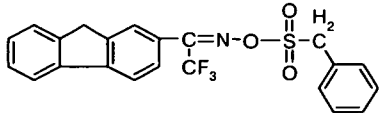
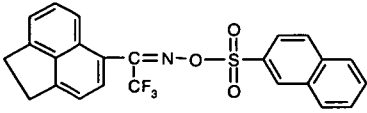
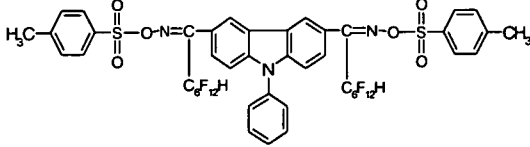
將2.0克(3.49毫莫耳)之實例2.2化合物溶解在40毫升之CH₂Cl₂中，並冷卻在冰浴內。添加0.44克(4.32毫莫耳)之三乙胺至該溶液內，繼而一滴一滴添加1.12克(5.89毫莫耳)之對-甲苯磺醯氯溶解在5毫升CH₂Cl₂之溶液。於室溫下攪拌該反應混合物，費時一夜，將其倒入冰水中，並經CH₂Cl₂萃取。以1N HCl及水洗滌該有機相，在MgSO₄上乾燥，並濃縮。藉由自2-丙醇再晶化而純化殘留物，得到2.04克(3.07毫莫耳；78%)如淺黃色固體之實例2.3標題化合物，其溶點為167至168°C。藉由¹H-NMR及¹⁹F-光譜(CDCl₃)確認該結構。δ [ppm]: 2.43(s, 3H)、3.95(s, 2H)、6.03(tt, 1H)、7.30(d, 1H)、7.35至7.44(m, 4H)、7.47(s, 1H)、7.58(d, 1H)、7.80至7.90(m, 4H)、-137.45(d, 2F)、-129.90(s, 2F)、-123.88(s, 2F)、-121.55(s, 2F)、-120.29(s, 2F)、-109.57(s, 2F)。該光譜顯示該化合物為單一聚合物，其暫時稱為E-構形。

實例3至12：

根據實例1或2所述之方法，利用該等對應離析物而獲得實例3至12之化合物。該等中間物及產物之結構及物理資料列於表1中。

表 1

實例	結 構	純化, 物理性質
3		自 2-丙醇再晶化 $^1\text{H-NMR}$ and $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 1.10 (t, 3H), 1.87-1.98 (m, 2H), 3.39 (t, 2H), 3.98 (s, 2H), 6.05 (tt, 1H), 7.33-7.43 (m, 3H), 7.54-7.62 (m, 2H), 7.84 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), -137.40 (d, 2F), -129.74 (s, 2F), -123.80 (s, 2F), -121.43 (s, 2F), -120.55 (s, 2F), -109.83 (s, 2F), 暫時稱為 E-構形 白色固體, 熔點: 66-68°C
4		自 2-丙醇再晶化 $^1\text{H-NMR}$ and $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3). δ [ppm]: 0.89 (t, 3H), 1.20-1.50 (m, 10H), 1.83-1.96 (m, 2H), 3.40 (t, 2H), 3.98 (s, 2H), 6.05 (tt, 1H), 7.33-7.48 (m, 3H), 7.53-7.63 (m, 2H), 7.88 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), -137.47 (d, 2F), -129.75 (s, 2F), -123.81 (s, 2F), -121.45 (s, 2F), -120.02 (s, 2F), -109.81 (s, 2F), 暫時稱為 E-構形 白色固體, 熔點: 78-79°C
5		自 甲醇再晶化 $^1\text{H-NMR}$ and $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3). δ [ppm]: 0.88 (t, 3H), 1.20-1.50 (m, 26H), 1.83-1.91 (m, 2H), 3.40 (t, 2H), 3.98 (s, 2H), 6.05 (tt, 1H), 7.34-7.46 (m, 3H), 7.53-7.62 (m, 2H), 7.82 (d, 1H), 7.87 (d, 1H), -137.41 (d, 2F), -129.75 (s, 2F), -123.81 (s, 2F), -121.45 (s, 2F), -120.02 (s, 2F), -109.83 (s, 2F), 暫時稱為 E-構形 白色固體, 熔點: 51-54°C

實例	結 構	純化, 物理性質
6		自 2-丙醇再晶化 $^1\text{H-NMR}$ and $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 3.91 (s, 3H), 3.95 (s, 2H), 6.03 (tt, 1H), 7.03 (d, 2H), 7.30 (d, 1H), 7.35-7.44 (m, 2H), 7.47 (s, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.83 (t, 2H), 7.93 (d, 2H), -137.39 (d, 2F), -129.88 (s, 2F), -123.86 (s, 2F), -121.52 (s, 2F), -120.24 (s, 2F), -109.51 (s, 2F), 暫時稱為 E-構形 白色固體, 熔點: 123-124°C
7		自 2-丙醇再晶化 $^1\text{H-NMR}$ and $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 3.91 (s, 2H), 4.69 (s, 2H), 7.33-7.48 (m, 9H), 7.57 (d, 1H), 7.81 (d, 2H), -66.43 (s, 3F), 暫時稱為 E-構形 灰褐色固體, 熔點: 160-162°C
8		自 甲醇再晶化 $^1\text{H-NMR}$ and $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 3.44 (s, 4H), 6.89-6.94 (m, 1H), 7.30-7.36 (m, 4H), 7.766-7.77 (m, 2H), 7.89 (d, 1H), 7.99 (d, 1H), 8.02-8.07 (m, 2H), 8.57 (s, 1H), -68.52 (s, 3F), 暫時稱為 E-構形 白色固體, 熔點: 180-181°C
9		層析法(醋酸乙酯:己烷=1:3) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]: 2.48 (s, 6H), 6.04 (tt, 2H), 7.36-7.41 (m, 6H), 7.44 (d, 2H), 7.52-7.59 (m, 3H), 7.67 (t, 2H), 7.88 (d, 4H), 8.04 (s, 2H), 暫時稱為 E-構形 白色固體, 熔點: 56-59°C

實例	結 構	純化， 物理性質
10		自第三-丁基甲醚再晶化 ¹ H-NMR and ¹⁹ F-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]: 3.92 (s, 4H), 6.02 (tt, 2H), 7.30 (d, 2H), 7.34-7.43 (m, 4H), 7.46 (s, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.77-7.89 (m, 5H), 8.35 (d, 2H), 8.58 (s, 1H), -137.52 (d, 4F), -129.81 (s, 4F), -123.84 (s, 4F), -121.55 (s, 4F), -120.19 (s, 4F), -109.62 (s, 4F), 暫時稱為E-構形 白色固體，熔點: 149-150°C
11		層析法(醋酸乙酯:己烷=1:3) ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]: 3.90 (s, 2H), 6.03 (tt, 1H), 7.17-7.44 (m, 14H), 7.59 (d, 1H), 7.81 (t, 2H), 暫時稱為E-構形 黃色樹脂
12		層析法(醋酸乙酯:己烷=1:7) ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]: 0.92 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.40-1.47 (m, 1H), 1.65-1.74 (m, 1H), 1.93-2.16 (m, 3H), 2.32-2.45 (m, 2H), 3.36 (d, 1H), 3.84 (d, 1H), 3.97 (s, 2H), 6.06 (tt, 1H), 7.35-7.46 (m, 3H), 7.56-7.60 (m, 2H), 7.83 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), 暫時稱為E-構形 黃色樹脂

實例13：

藉由混合以下組份以製備化學性增幅型正光阻調配物：

- 50.00份之樹脂結合劑A(62莫耳%對-羥基苯乙烯及38
5 莫耳%對-(1-乙氧基乙氧基)苯乙烯之共聚物，其係衍生自由
日本Nisso提供之VP 8000(Mw：11900))

50.00份之樹脂結合劑B(Mw為6592之間-甲酚清漆型酚醛樹脂；EP0010A，其係由日本Asahi Organic Chemicals Industry Co.提供)

400.00份之丙二醇甲基醚醋酸酯(PGMEA)(其係由日本
5 Tokyo Kasei提供)

4.00份之該欲測試之光酸產生器

以旋塗法將該光阻劑調配物塗佈在聚矽氧晶圓上。(已預先施用底抗反射塗料(XHRiC-11，其係由日本Nissan Chemical Industries提供)於該晶圓上)，並於90℃下在熱板上軟烘烤60秒以獲得1000奈米之膜厚。然後藉由窄譜帶干擾濾波器及使用Ushio之高壓汞燈、HB-25106AP、及光罩對準器Canon PLA-501F之多密度石英光罩使該光阻膜曝露於365奈米波長之i-線輻射下。接著於90℃下在熱板上使該等試樣經曝光後烘烤60秒並顯像。自該測得之對比曲線測定該清除劑量(E_0)，其係為在2.38%水性四甲基氫氧化銨顯影劑(NMD-3，由TOK提供)中經60秒浸漬顯影而剛好足以完全移除該光阻膜之劑量。所需劑量愈小，該光阻調配物之靈敏性愈高。

表2

實例之化合物	清除劑量(E_0) [毫焦耳/厘米 ²]
1	2.7
2	14.2
3	4.6
9	0.9

實例 14：

藉由混合以下組份以製備化學性增幅型正光阻調配物：

100.00份之樹脂結合劑(61莫耳%對-羥基苯乙烯及39
5 莫耳%丙烯酸第三-丁酯之共聚物，其Mw為19460；
RTM Maruzen MARUKA LYN CUR PHS/TBA，由日本 Maruzen
Oil Company供應)

0.05份之均染劑(FC-430，由3M提供)

500.00份之丙二醇甲基醚醋酸酯(PGMEA)(由日本
10 Tokyo Kasei提供)

4.0份之欲測試之該光酸產生劑

使用旋塗法以3000rpm將該光阻調配物塗佈在經六甲
基二甲基矽烷處理之聚矽氧晶圓上，費時45秒，並於120℃
下在熱板上軟烘烤60秒以獲得800奈米之膜厚度。然後藉由
15 窄譜帶干擾處理器及及使用 Ushio 之高壓汞燈、
UXM-501MD、及光罩對準器 Canon PLA-521之多密度石英
光罩使該光阻膜曝露於254奈米波長之深紫外線輻射下。接
著於120℃下在熱板上使該等試樣經曝光後烘烤60秒並顯
像。該曝光強度係經得自 Ushio 之 Unimeter UIT-150測定。
20 自該測得之對比曲線測定該清除劑量(E_0)，其係為在1.79%
水性四甲基氫氧化銨顯影劑中經60秒浸漬顯影而剛好足以
完全移除該光阻膜之劑量。所需劑量愈小，該光阻調配物
之靈敏性愈高。結果收集在表3中，並証明該等組成物適於
製備正光阻。

表3

實例之化合物	清除劑量(Eo) [毫焦耳/厘米 ²]
1	1.2
2	0.81
3	1.4
4	1.1
5	3.2
6	1.3
7	1.2
8	1.6
9	2.0
10	4.7

【圖式簡單說明】

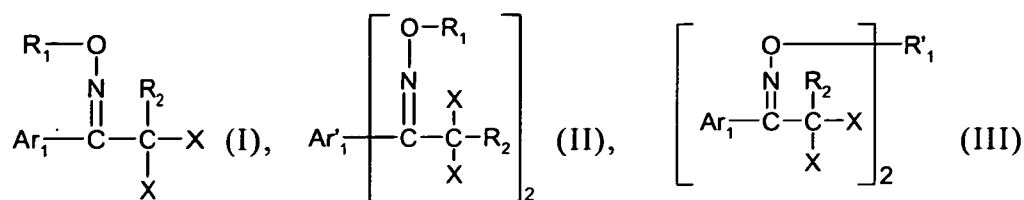
(無)

5 【主要元件符號說明】

(無)

十、申請專利範圍：

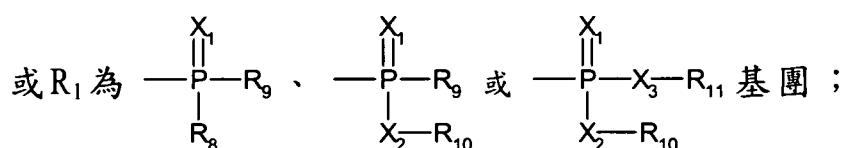
1. 一種式I、II或III化合物



其中

5 R_1 為 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯基或苯基磺醯基，其皆可選擇性地經一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基、苯基- C_1 - C_3 -烷基、 C_3 - C_{30} 環烷基或 OR_3 取代；

或 R_1 為樟腦基磺醯基、苯基- C_1 - C_3 烷基磺醯基、 C_3 至 C_{30} 環烷基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基，其中該樟腦基磺醯基、苯基- C_1 - C_3 烷基磺醯基、 C_3 至 C_{30} 環烷基磺醯基、萘基磺醯基、蒽基磺醯基或菲基磺醯基可選擇性地經一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基取代，



X_1 、 X_2 及 X_3 為 O ；

15 R'_1 為伸苯基二磺醯基；

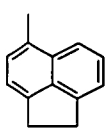
R_2 為鹵素或 C_1 至 C_{10} 鹵烷基；

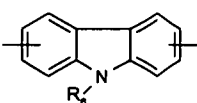
X 為鹵素；

Ar_1 為可選擇性經一或多種 C_1 至 C_4 烷基取代之第基；

或 Ar_1 為聯苯基，其可經一或多種 C_1 至 C_4 烷基或 Ar_2 取代；或該等 C_1 至 C_4 烷基取代基可以自該聯苯基環中之一個碳原子至該環中之另一個碳原子形成伸乙基、伸丙基或伸丁基橋基；

5

或者 Ar_1 是  ;

Ar'_1  ;

R_3 為 C_1 至 C_{18} 烷基；

Ar_2 是苯基；

R_6 為苯基；及

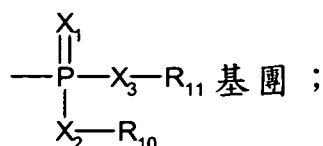
10

R_8 、 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 互相獨立為未經取代或經鹵素取代之 C_1 至 C_6 烷基；或 R_8 、 R_9 及 R_{10} 為未經取代或經 C_1 至 C_4 烷基或鹵素取代之苯基；或 R_{10} 及 R_{11} 一起為未經取代或經 C_1 至 C_4 烷基或鹵基取代之 1,2-伸苯基或 C_2 至 C_6 伸烷基。

15

2. 如申請專利範圍第 1 項之式 I、II 或 III 化合物，其中

R_1 為可選擇性地經由一或多種 C_1 至 C_{18} 烷基或 OR_3 取代之 C_1 至 C_{18} 烷基磺醯基或苯基磺醯基，或 R_1 為萘基磺醯基、樟腦基磺醯基、苯基- C_1 至 C_3 烷基磺醯基或

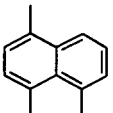


X_1 、 X_2 及 X_3 為O；

R_2 為鹵素或 C_1 至 C_{10} 鹵烷基；

X 為鹵素；

Ar_1 為苄基；或 Ar_1 為藉由 Ar_2 取代之聯苯基，或藉由

5 C_1 至 C_4 烷基取代之  萘基，其中該等 C_1 至 C_4 烷基取

代基可以自該萘基環中之一個碳原子至該環中之另一個碳原子形成伸乙基、伸丙基或伸丁基橋基；

R_3 為 C_1 至 C_{18} 烷基；

Ar_2 為苯基；且

10 R_{10} 及 R_{11} 為苯基。

3. 一種化學性增幅型光阻組成物，其包含

(a) 一旦經酸作用可固化之化合物或一旦經酸作用，其溶解度可增加之化合物；及

15 (b) 作為光敏性酸供體之至少一種如申請專利範圍第1項式I、II或III化合物。

4. 如申請專利範圍第3項之化學性增幅型光阻組成物，除了組份(a)及(b)以外，其包含其它添加劑(c)、其它光敏性酸供體化合物(b1)、其它光起始劑(d)，及/或敏化劑(e)。

20 5. 一種製備光阻之方法，其係藉由

(1) 施用如申請專利範圍第3項之組成物至基板；

(2) 於介於 60°C 與 160°C 間之溫度下進行該組成物

之施用後烘烤；

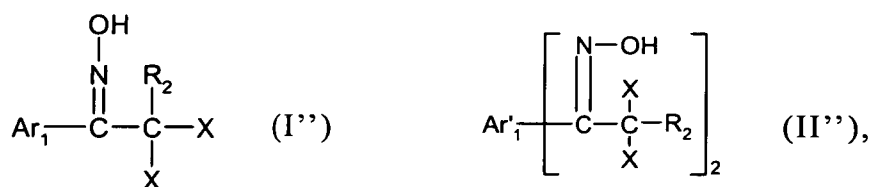
(3) 以介於10奈米與1500奈米間之波長之光成影像地照射；

(4) 可選擇性地於介於60°C與160°C間之溫度下進行該組成物之曝光後烘烤；及

(5) 以溶劑或水性鹼性顯影劑顯像。

6. 一種製備如申請專利範圍第1項之式I、II或III肟酯化合物之熱安定異構物的特有方法，其係藉由

(1) 以酸處理藉由習知方法獲得之該等對應式I'或II'游離態肟化合物之異構物混合物



其中

R_2 、 Ar_1 、 Ar'_1 及X如申請專利範圍第1項之定義；

及

(2) 使如此製得之單一異構性游離態肟化合物與該等對應下式V或VI之鹵鹵或酸酐反應



7. 一種交聯可以於酸之作用下經交聯之化合物之方法，該方法包括添加如申請專利範圍第1項之式I、II或III化合物至可以於酸之作用下經交聯之化合物內，並使用波長為10至1500奈米之光成影像地或在全部區域上照射。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其係用以製備：著色及

- 未著色表面塗料、黏著劑、層合黏著劑、結構黏著劑、
壓敏性黏著劑、印刷油墨、印刷板、凸板印刷板、平板
印刷板、凹板印刷板、無處理印刷板、網版印刷孔板、
牙科用組成物、色彩濾光片、間隔物、電致發光顯示器
5 及液晶顯示器(LCD)、波導管、光學開關、保色系統、
光阻、電子用品之光阻、電鍍光阻、用於液體及乾膜之
蝕刻光阻、阻焊劑、用於紫外線及可見光雷射直接影像
系統之光阻材料、用於在印刷電路板之逐次增層中之介
電質層之光阻材料、影像記錄材料、用於記錄全像影
10 像、光學資訊貯存或全像資料貯存之影像記錄材料、脫
色材料、用於影像記錄材料之脫色材料、使用微膠囊之
影像記錄材料、磁性記錄材料、微機械零件、電鍍光罩、
蝕刻光罩、玻璃纖維電纜塗料、微電子電路；用於製備
色彩濾光片或化學性增幅型光阻。
- 15 9. 一種色彩濾光片，其係藉由提供紅、綠，及藍像素及黑
色矩陣(其全部包含光敏性樹脂及顏料及/或染料)在透
明基板上並提供透明電極在該基板之表面上或該色彩
濾光層之表面上以製備色彩濾光片，其中該光敏性樹脂
包含作為光敏酸供體之如申請專利範圍第1項之式I、II
20 或III化合物。