

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03803305.4

[51] Int. Cl.

C07D 291/00 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

C07C 323/66 (2006.01)

C07C 309/68 (2006.01)

C07C 301/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100475798C

[22] 申请日 2003.1.28 [21] 申请号 03803305.4

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 6 [33] EP [31] 02405082.5

[86] 国际申请 PCT/EP2003/000821 2003.1.28

[87] 国际公布 WO2003/067332 英 2003.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.5

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 A·马特舒莫托 H·亚马托

T·阿萨库拉 P·穆雷尔

[56] 参考文献

US5714625A 1998.2.3

CN1153926A 1997.7.9

审查员 李 彬

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 谭明胜

权利要求书 9 页 说明书 90 页

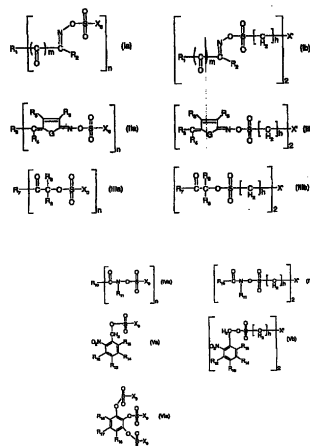
[54] 发明名称

磺酸衍生物及其作为潜酸的用途

[57] 摘要

化学放大的光致抗蚀剂组合物, 包含 (a) 在一种酸或一种其溶解度在酸的作用时增大的化合物的作用时固化的一种化合物; 和 (b) 式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb, Va、Vb、或 VIa 的化合物, 式中 n 是 1 或 2; m 是 0 或 1; X<sub>0</sub> 是 -[CH<sub>2</sub>]<sub>h</sub>-X 或 -CH=CH<sub>2</sub>; h 是 2、3、4、5 或 6; R<sub>1</sub> 当 n 是 1 时是诸如任选地有取代的苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基; R<sub>1</sub> 当 n 是 2 时是诸如任选地有取代的亚苯基或亚萘基; R<sub>2</sub> 诸如有 R<sub>1</sub> 的含义之一; X 是诸如 -OR<sub>20</sub>、-NR<sub>2</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>; X' 是 -X<sub>1</sub>-A<sub>3</sub>-X<sub>2</sub>-; X<sub>1</sub> 和 X<sub>2</sub> 是诸如 -O-、-S- 或一个直接键; A<sub>3</sub> 是诸如亚苯基; R<sub>3</sub> 有诸如对 R<sub>1</sub> 给出的含义之一; R<sub>4</sub> 有诸如对 R<sub>2</sub> 给出的含义之一; R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 是诸如氢; G i. a. 是 -S- 或 -O-; R<sub>7</sub> 当 n 是 1 时是诸如任选地有取代的苯基, 当 n 是 2 时是诸如亚苯

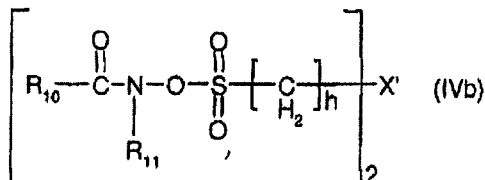
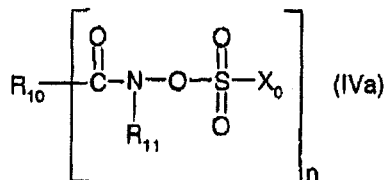
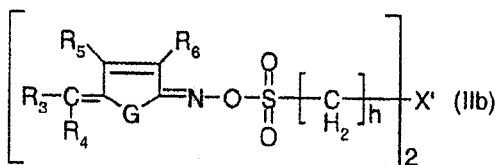
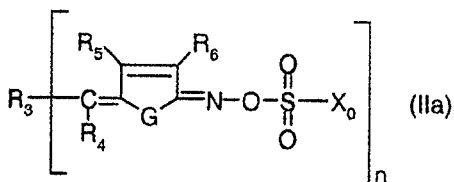
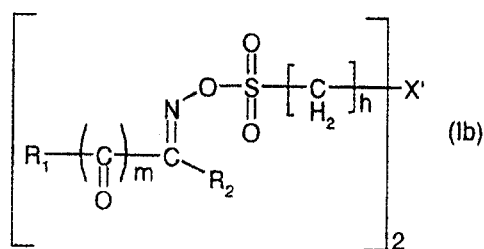
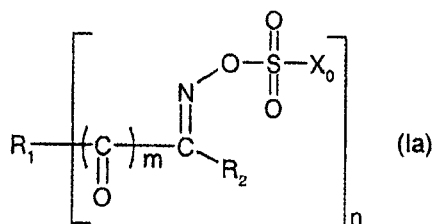
基; R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 是诸如 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基; R<sub>10</sub> 有对 R<sub>7</sub> 给出的含义之一; R<sub>11</sub> i. a. 是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基; R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub> 和 R<sub>18</sub> 是诸如氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基; R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub> 和 R<sub>23</sub> i. a. 是苯基或 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基; 给出高分辨率和良好抗蚀剂形象。



1. 一种化学放大光致抗蚀剂组合物, 包含

(a) 一种在酸的作用下固化的化合物或一种其溶解度在酸的作用下增大的化合物; 和

(b) 作为光敏性酸给体的式 Ia、Ib、IIa、IIb、IVa 或 IVb 中至少一种化合物



式中

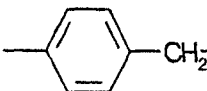
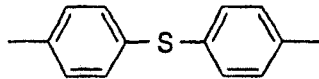
$n$  是 1 或 2;

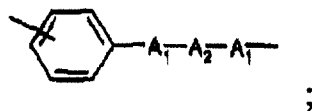
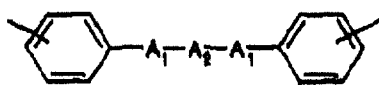
$m$  是 0;

$\text{X}_0$  是  $-\text{[CH}_2\text{]}_h\text{-X}$ ;

**h** 是 2;

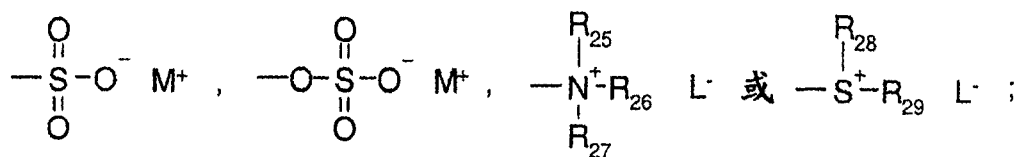
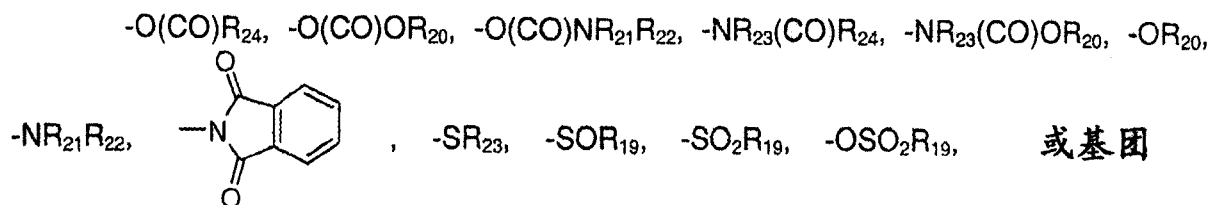
$R_1$  当  $n$  是 1 时, 在式 Ia、IIa、IVa 中, 以及在式 Ib、IIb、IVb 中的  $R_1$  是苯基、萘基、蒽基或菲基, 这些全都未经取代或被一个或多个下述基团取代:  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、 $-OR_{20}$ 、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $-SR_{23}$ 、 $SOR_{19}$ 、 $SO_2R_{19}$  和/或  $-OSO_2R_{19}$ ,

$R_1$  当  $n$  是 2 时是亚苯基、亚萘基、、亚联苯基、氧二亚苯基或 ,



$A_1$  是一个直连键、 $C_1-C_{18}$  亚烷基、 $-O-$ 或 $-S-$ ;  
 $A_2$  是  $C_1-C_{18}$  亚烷基;  
 $R_2$  是  $C_1-C_8$  卤烷基;

**X** 是



$X'$  是  $-X_1-A_3-X_2-$ ;

$X_1$  和  $X_2$  彼此独立地是  $-O-$ 或 $-S-$ ;

$A_3$  是  $-A_1-A_2-A_1-$ ;

$R_3$  有对  $R_1$  给出的含义之一;

$R_4$  是 CN;

$R_5$  和  $R_6$  彼此独立地是氢;

G 是 -S- 或 -O-;

$R_{10}$  和  $R_{11}$  一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环, 这些环不被阻断或被  $C_2-C_{12}$  亚烯基、 $C_4-C_{30}$  亚环烯基或  $-(CO)-$  阻断;

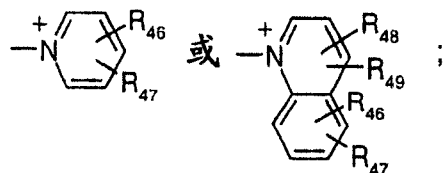
$R_{19}$  是苯基或萘基; 两者都是未经取代或被有一个或多个  $C_1-C_{18}$  烷基取代;

$R_{20}$  是  $C_1-C_{18}$  烷基或者插入了一个或多个 -O- 的  $C_2-C_{18}$  烷基;

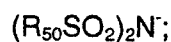
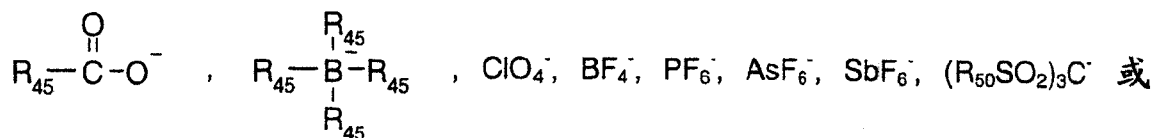
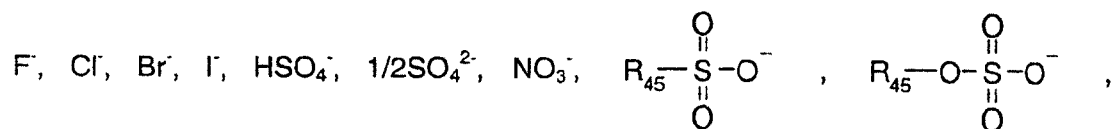
$R_{21}$ 、 $R_{22}$  和  $R_{23}$  彼此独立地是苯基、萘基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、 $C_1-C_{18}$  烷基, 它们都是未经取代的或被一个或多个 OH 取代; 或

$R_{23}$  和  $R_{24}$  与其所连接的 N 原子一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环, 这些环任选地插入了 -O-, 且任选地还稠合了一个或多个苯并环;

$R_{25}$ 、 $R_{26}$  和  $R_{27}$  与其所连接的  $N^+$  原子一起形成一个基团



$L^-$  是



$R_{45}$  是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基或  $C_1$ - $C_8$  卤烷基;

$R_{46}$  和  $R_{47}$  是氢;

$R_{48}$  和  $R_{49}$  是氢; 并且

$R_{50}$  是  $C_1$ - $C_8$  全氟烷基。

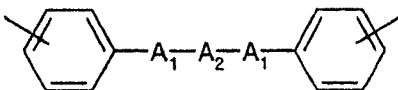
2. 按照权利要求 1 的化学放大光致抗蚀剂组合物, 包含式 Ia、Ib、IIa、IVa 化合物, 式中

$n$  是 1 或 2;

$m$  是 0;

$h$  是 2;

$R_1$  当  $n$  是 1 时是未经取代或被  $C_1$ - $C_4$  烷基或  $OR_{20}$  取代的苯基;

$R_1$  当  $n$  是 2 时是 ;

$A_1$  是直连键或  $-O-$ ;

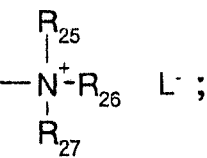
$A_2$  是  $C_1$ - $C_4$  亚烷基;

$A_3$  是  $-A_1-A_2-A_1-$ ;

$R_2$  是  $C_1$ - $C_4$  卤烷基;

$R_3$  是未经取代或被  $C_1$ - $C_4$  烷基取代的苯基;

$R_4$  是  $-CN$ ;

$X$  是  $-OR_{20}$ ,  $SR_{23}$ ,  $NR_{21}R_{22}$ ,  $-NR_{23}(CO)R_{24}$ ,  $SO_2R_{19}$  或   $L^-$ ;

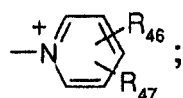
$X_1$  和  $X_2$  是  $-S-$ ;

$R_{20}$  是  $C_1$ - $C_4$  烷基、或插入了  $-O-$  的  $C_2$ - $C_8$  烷基;

$R_{21}$ 、 $R_{22}$  和  $R_{23}$  是未经取代或被  $OH$  取代的  $C_1$ - $C_4$  烷基; 或

$R_{23}$  和  $R_{24}$  与其所连接的  $N$  原子一起形成一个插入了  $-CO-$  且稠合了一个苯并环的 5 员环;

$R_{25}$ 、 $R_{26}$  和  $R_{27}$  与其所键合的  $N^+$  原子一起形成一个基团



$L^-$ 是 $SO_3R_{45}$ ;

$R_{45}$ 是  $C_1-C_8$  卤烷基; 和

$R_{46}$  和  $R_{47}$  是氢。

3. 按照权利要求 1 的化学放大光致抗蚀剂组合物, 其是一种正抗蚀剂, 其包含

(a1) 至少一种有一个能在酸的存在下分解以提高在碱性显影剂水溶液中的溶解度的酸不稳定基团的聚合物, 和/或

(a2) 至少一种有一个能在酸的存在下分解以提高在碱性显影剂水溶液中的溶解度的酸不稳定基团的单体或低聚物溶解抑制剂, 和/或

(a3) 至少一种碱可溶的单体、低聚物或聚合物化合物; 和

(b) 作为光敏酸给体的式 Ia、Ib、IIa、IIb、IVa 和/或 IVb 的至少一种化合物。

4. 按照权利要求 1 的化学放大光致抗蚀剂组合物, 是一种负抗蚀剂, 其包含:

(a4) 一种碱可溶树脂作为粘结剂,

(a5) 一种当受到一种酸催化时能与自身和/或与该粘结剂发生交联反应的成分, 和

(b) 作为一种光敏酸给体, 式 Ia、Ib、IIa、IIb、IVa 和/或 IVb 的至少一种化合物。

5. 按照权利要求 1-4 中任何一项的化学放大光致抗蚀剂组合物, 除成分 (a) 和 (b)、或成分 (a1)、(a2)、(a3) 和 (b)、或成分 (a4)、(a5) 和 (b) 外, 还包含进一步的添加剂 (c)、进一步的光敏酸给体化合物 (b1)、其它光引发剂 (d)、和/或敏化剂 (e)。

6. 一种光致抗蚀剂制备工艺, 包含

(1) 将按照权利要求 1 的组合物施用到一种基材上;

(2) 施用后在  $60^\circ\text{C}$ - $160^\circ\text{C}$  之间的温度烘烤该组合物;

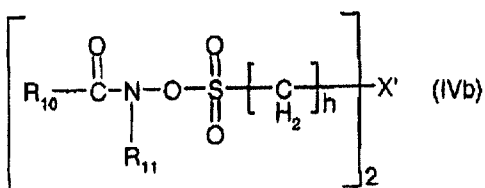
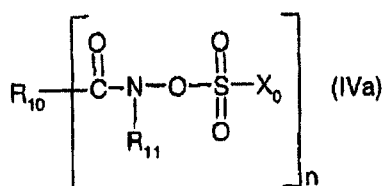
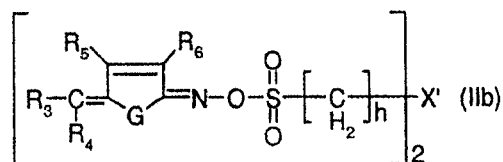
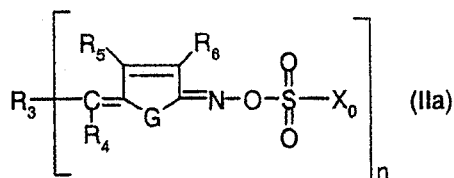
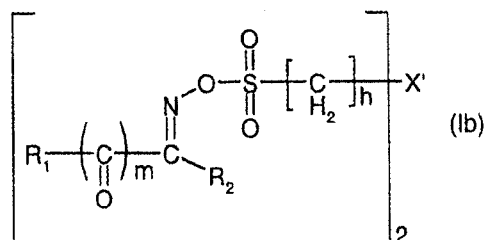
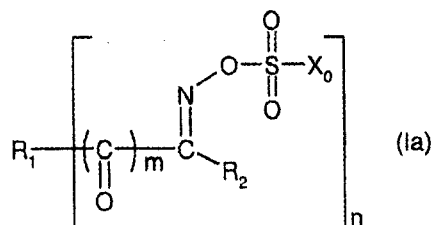
(3) 用  $150\text{ nm}$ - $1500\text{ nm}$  波长的光进行成像照射;

(4) 曝光后任选地在  $60^\circ\text{C}$ - $160^\circ\text{C}$  之间的温度烘烤该组合物;

和

(5) 用一种溶剂或用一种碱性显影剂水溶液显影。

7. 式 Ia、Ib、IIa、IIb、IVa 或 IVb 的化合物



式中

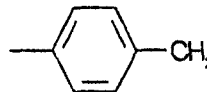
$n$  是 1 或 2;

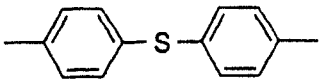
$m$  是 0;

$\text{X}_0$  是  $-\text{[CH}_2\text{]}_h\text{-X}$ ;

$h$  是 2;

$\text{R}_1$  当  $n$  是 1 时, 在式 Ia、IIa、IVa, 以及在式 Ib、IIb 和 Vb 中的  $\text{R}_1$  是苯基、萘基、蒽基或菲基, 这些全都是未取代的或被一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $\text{SOR}_{19}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代,

$\text{R}_1$  当  $n$  是 2 时是亚苯基、亚萘基、、亚

联苯基、氧二亚苯基或  ,

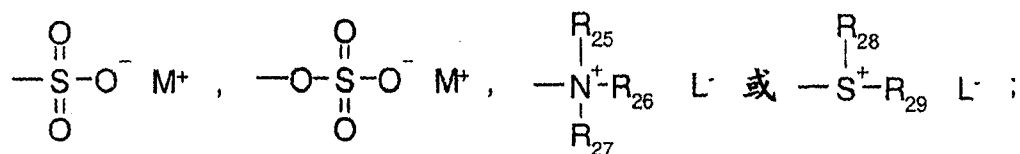
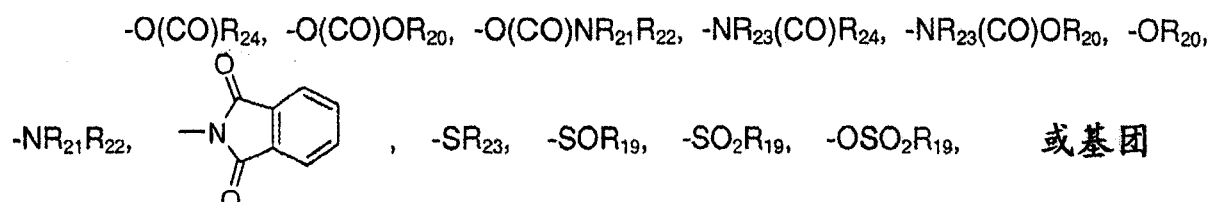


$A_1$  是一个直连键、 $C_1$ - $C_{18}$  亚烷基、-O-或-S-;

$A_2$  是  $C_1$ - $C_{18}$  亚烷基;

$R_2$  是  $C_1$ - $C_8$  卤烷基;

X 是



X' 是 -X $_1$ -A $_3$ -X $_2$ -;

X $_1$  和 X $_2$  彼此独立地是 -O-或-S-;

A $_3$  是 -A $_1$ -A $_2$ -A $_1$ -;

R $_3$  有对 R $_1$  给出的含义之一;

R $_4$  是 CN;

R $_5$  和 R $_6$  彼此独立地是氢;

G 是 -S-或-O-; R $_{10}$  和 R $_{11}$  一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环, 这些环不被阻断或被  $C_2$ - $C_{12}$  亚烯基、 $C_4$ - $C_{30}$  亚环烯基或-(CO)-阻断;

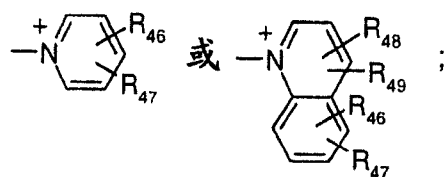
R $_{19}$  是苯基或萘基; 两者都是未经取代或被一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基取代;

R $_{20}$  是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基; 或者插入了一个或多个 -O- 的  $C_2$ - $C_{18}$  烷基;

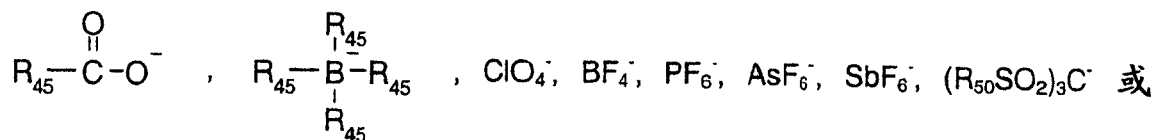
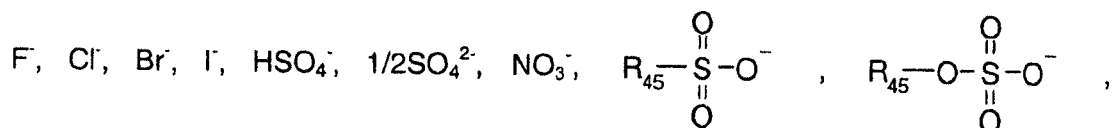
$R_{21}$ 、 $R_{22}$  和  $R_{23}$  彼此独立地是苯基、萘基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基，它们都是未经取代的或被一个或多个 OH 取代；或

$R_{23}$  和  $R_{24}$  与其所连接的 N 原子一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环，这些环任选地插入了 -O-，且任选地还稠合了一个或多个苯并环；

$R_{25}$ 、 $R_{26}$  和  $R_{27}$  与其所连接的  $N^+$  原子一起形成一个基团



$L^-$  是



$(R_{50}SO_2)_2N^-$ ;

$R_{45}$  是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基或  $C_1$ - $C_8$  卤烷基；

$R_{46}$  和  $R_{47}$  是氢；

$R_{48}$  和  $R_{49}$  是氢；以及

$R_{50}$  是  $C_1$ - $C_8$  全氟烷基。

8. 按照权利要求 7 的式 Ia、Ib、IIa、IIb、IVa 或 IVb 化合物的用途，作为能在酸的作用下交联的组合物中的光敏酸给体，和/或作为其溶解度在酸的作用下增大的组合物中的溶解增强剂。

9. 按照权利要求 7 的式 Ia、Ib、IIa、IIb、IVa 或 IVb 化合物的用途，作为光敏酸给体用于制备表面涂料、印刷墨、印刷版、牙用组合物、滤色器、抗蚀剂或影像记录材料或全息影像记录用

影像记录材料。

10. 按照权利要求 7 的式 Ia、Ib、IIa、IIb、IVa 或 IVb 化合物的用途,作为光敏酸给体用于制备滤色器或化学放大抗蚀剂。

## 磺酸衍生物及其作为潜酸的用途

### 技术领域

本发明涉及新型磺酸衍生物、包含所述化合物的化学放大光致抗蚀剂组合物、而且涉及该化合物作为可通过用光化电磁辐射和电子束照射活化的潜酸的用途。

### 背景技术

在 GB 2348644、WO 99/01429、EP 571330、JP 09-95479、和 EP 768572 中，将膈磺酸盐衍生物描述为化学放大抗蚀剂的光致潜酸发生剂。在 DE 4236068 和 DE 4139419 中，将 $\alpha$ -磺酰氧基羰基化合物描述为化学放大抗蚀剂的光致潜酸发生剂。在 JP 2000-330282、JP 2000-89459 和 JP 11-352677 中，N-磺酰氧基酰亚胺化合物描述为化学放大抗蚀剂的光致潜酸发生剂。在 EP 631188 和 EP 717319 中，将邻硝基苄基磺酸盐化合物描述为化学放大抗蚀剂的光致潜酸发生剂。在 JP 9-127697 中，将连苯三酚磺酸盐化合物描述为化学放大抗蚀剂的光致潜酸发生剂。在 JP 04-198939、US 5624777、US 5714289、US 5116710、JP 07-84379 和 JP 11-202483 中，将 2-[甲基丙烯酰氧基]乙磺酸盐化合物、3-[甲基丙烯酰氧基]丙磺酸盐化合物和 4-[甲基丙烯酰氧基]丁磺酸盐化合物描述为电子照相石印版用聚合物的一种成分的单体。在 JP 10-221852 中，将 3-[甲基丙烯酰氧基]丙磺酸盐化合物描述为正调光致抗蚀剂用聚合物的一种成分的单体。在 US 4736055 中，将 2-[丙烯酰氧基]乙磺酰氧基亚氨基-苯甲酰基-苯基甲烷、2-[甲基丙烯酰氧基]乙磺酰氧基亚氨基二苯基甲烷、2-[3-[甲基丙烯酰氧基]-2-羟基丙磺酰氧基亚氨基]己酸甲酯、2-羟基乙磺酰氧基亚氨基-[4'-氯苯甲酰基]-[4''-氯苯基]甲烷、和 2-氨基乙磺酰氧基亚氨基-[4'-甲基苯甲酰基]-[4''-甲基苯基]甲烷描述为含有可以与聚合物或与前体物反应的反应性基团的膈磺酸盐化合物，而且描述了所得到聚合物用于影像光化学生产的用途。

业内目前需要一些反应性非离子型潜酸给体，该给体是热稳定和化学稳定的，而且在使用光线、紫外线辐射、X-射线照射或电子束活化之后，可以作为催化剂用于各种各样的酸催化反应，例如缩聚反应、

酸催化解聚反应、酸催化亲电取代反应或酸催化保护基脱除。目前特别需要稳定性高、溶解性好的潜酸催化剂，尤其那些在化学放大光致抗蚀剂领域中能给出高分辨率和良好抗蚀剂形象者。

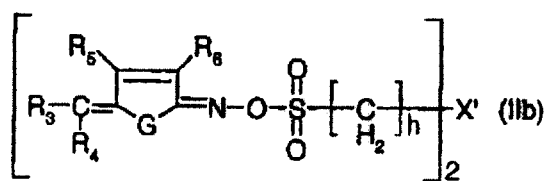
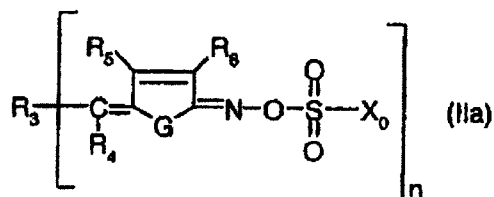
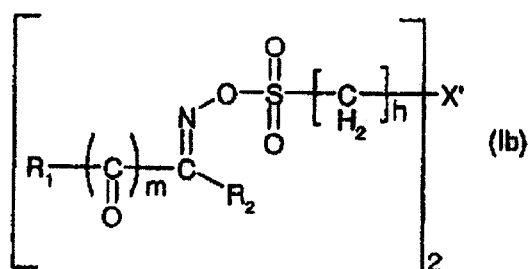
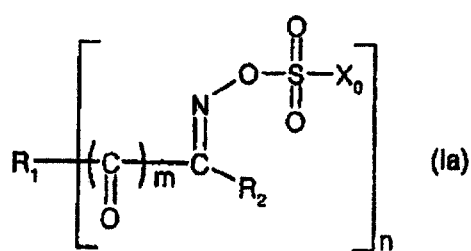
### 发明内容

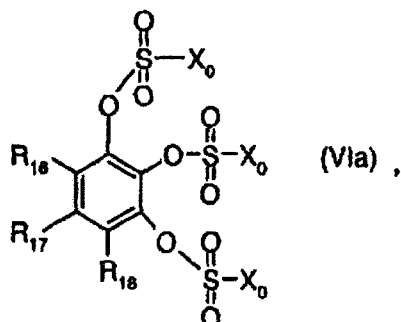
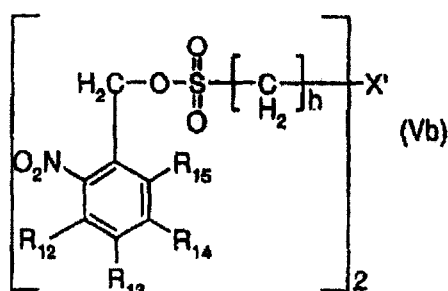
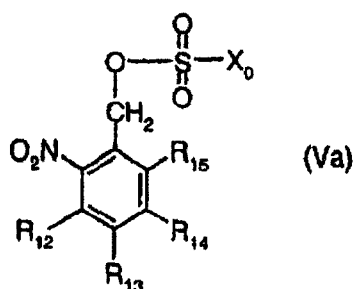
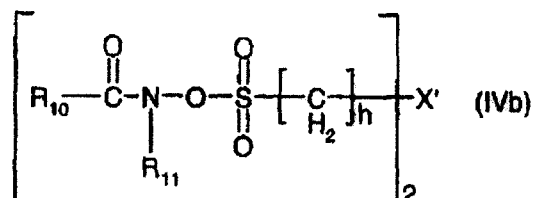
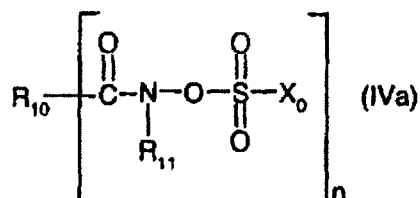
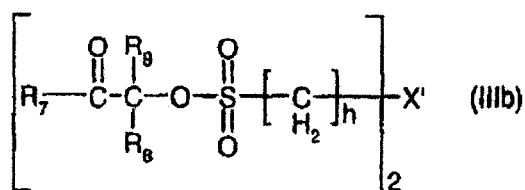
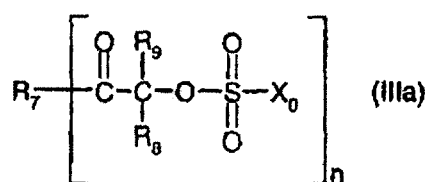
令人惊讶的是，现已发现，如以下所述的特定磺酸盐衍生物特别适合作为催化剂用于以上提到的酸催化反应。通过用光化电磁辐射和电子束照射，本发明的磺酸盐衍生物释放出在抗蚀剂配方中扩散性较低的酸，导致高分辨率和良好抗蚀剂形象。本发明的特定化合物的光吸收谱是在广阔电磁谱范围内可调的，而且特别适合于在深紫外线范围内应用。进而，包含本发明磺酸盐衍生物的化学放大光致抗蚀剂组合物即使在加工期间的高烘烤温度下也是热稳定的，而且提供高光速度。

因此，本发明涉及一种化学放大光致抗蚀剂组合物，包含

(a) 在一种酸或一种其溶解度在酸的作用时增大的化合物的作用时能固化的一种化合物；和

(b) 作为光敏性酸给体，式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 中至少一种化合物





式中

$n$  是 1 或 2;

$m$  是 0 或 1;

$X_0$  是  $-\left[\text{CH}_2\right]_h-\text{X}$  或  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ;

$h$  是 2, 3, 4, 5 或 6;

$R_1$  当  $n$  是 1 时是苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基, 这些全都任选地有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、插入了一个或多个  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$  或  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$  的  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基取代; 或者有卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})$

$\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $\text{SOR}_{19}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{19}$ 和/或 $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$ 取代,任选地取代基 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$ 和/或 $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$ 经由基团 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$ 和/或 $\text{R}_{23}$ 与该苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基环上的进一步取代基或者与该苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基环的碳原子之一形成5员环、6员环或7员环;

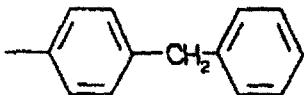
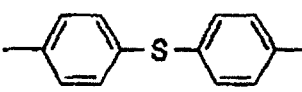
或 $\text{R}_1$ 是氢,先决条件是 $\text{R}_2$ 不同时是氢;

或 $\text{R}_1$ 是 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基;或是插入了一个或多个 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 亚环烷基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{S}(\text{CO})-$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、或 $-\text{OSO}_2-$ 的 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基;任选地基团 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基和 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烷基有一个或多个 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$ 和/或 $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$ 取代;

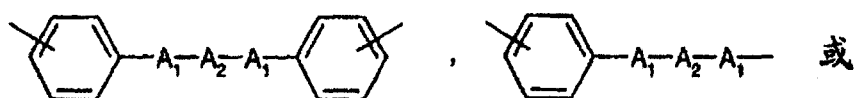
或 $\text{R}_1$ 是 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基,该环烷基任选地插入了一个或多个 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、或 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ ,而且是无取代的或者有一个或多个 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$ 和/或 $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$ 取代;

或 $\text{R}_1$ 是 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 卤烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ 烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$ 环烯基、樟脑基;

或者当 $m$ 为0时, $\text{R}_1$ 可以是 $\text{CN}$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烷氧羰基或苯氧羰基,其中, $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烷氧羰基或苯氧羰基任选地有一个或多个 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基;插入了一个或多个 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、或 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ 的 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烷基取代;或者有卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $\text{SOR}_{19}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{19}$ 和/或 $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$ 取代;

$R_1$  当  $n$  是 2 时是亚苯基、亚萘基、、亚联苯基、氧二亚苯基或, 其中, 这些基团是无取代的或者有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代,

或者  $R_1$  是一个直连键、



$-\text{A}_1-\text{A}_2-\text{A}_1-$  ;

其中, 除氢和直连键外, 所有基团  $R_1$  都还可以有一个能在酸作用时断裂的、有  $-\text{O}-\text{C}-$  键或  $-\text{O}-\text{Si}-$  键的基团取代;

$A_1$  是一个直连键、 $C_1$ - $C_{18}$  亚烷基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{S}(\text{CO})-$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$  或  $-\text{OSO}_2-$ ;

$A_2$  是一个直连键、 $C_1$ - $C_{18}$  亚烷基; 或是插入了一个或多个  $C_3$ - $C_{30}$  亚环烷基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{S}(\text{CO})-$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{OSO}_2-$  或  $-\text{Ar}_2$  的  $C_2$ - $C_{18}$  亚烷基; 任选地基团  $C_1$ - $C_{18}$  亚烷基和  $C_2$ - $C_{18}$  亚烷基有一个或多个  $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、

$-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代;

或者  $A_2$  是  $C_3$ - $C_{30}$  亚环烷基, 任选地插入了一个或多个  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、

$-\text{NR}_{23}-$ 、 $-(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、或 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ ，而且是无取代的或有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、卤素、

$-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Ar}_1$ ,  $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,

$-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  
 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{SR}_{23}$ ,  $-\text{SOR}_{19}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代;

或者  $\text{A}_2$  是亚苯基、亚萘基, 其中, 这些基团任选地有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、卤素、

$-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Ar}_1$ ,  $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,

$-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  
 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{SR}_{23}$ ,  $-\text{SOR}_{19}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代;

$\text{R}_2$  有  $\text{R}_1$  的含义之一, 或者是  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  链烷酰基; 无取代的或有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、卤素、

$-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Ar}_1$ ,  $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,

$-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  
 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{SR}_{23}$ ,  $-\text{SOR}_{19}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代的苯甲酰基;

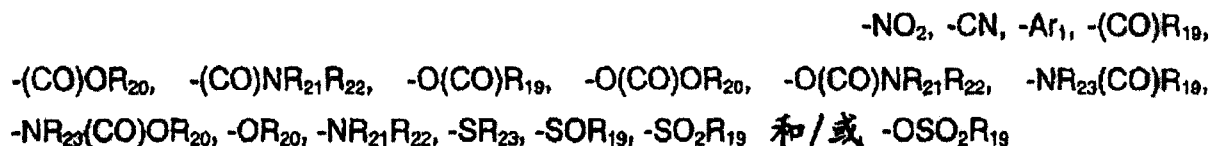
或者  $\text{R}_2$  是  $\text{NO}_2$ ; 或  $\text{R}_2$  是  $\text{S}(\text{O})_p$   $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{S}(\text{O})_p$   $-\text{C}_6\text{-C}_{12}$  芳基、 $\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_6\text{-C}_{10}$  芳基、二苯磷酰基, 这些全都任选地有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、插入了一个或多个  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、或  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$  的  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基取代; 或者有卤素、

$-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Ar}_1$ ,  $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,

$-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  
 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{SR}_{23}$ ,  $-\text{SOR}_{19}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代;

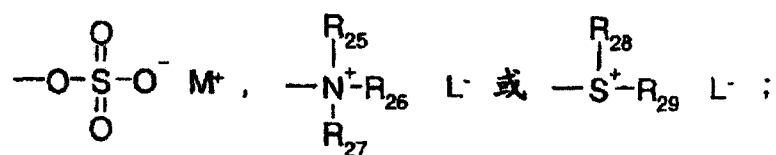
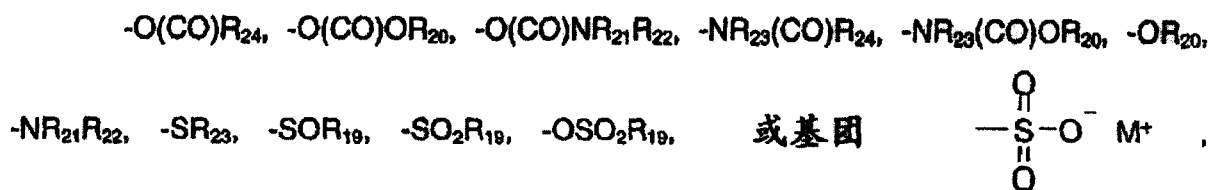
或者  $R_1$  和  $R_2$  一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环, 这些环是无取代的或者有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、插入了一个或多个  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{23}-$ 、 $-O(CO)-$ 、或  $-NR_{23}(CO)-$  的  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基取代; 或者有卤素、



取代; 且所述 5 员环、6 员环或 7 员环还可以插入  $C_1$ - $C_{18}$  亚烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  亚环烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤亚烷基、 $C_2$ - $C_{12}$  亚烯基、 $C_4$ - $C_{30}$  亚环烯基、亚苯基、亚萘基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{23}-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-NR_{23}(CO)-$ 、 $-S(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、或  $-OSO_2-$ , 而且任选地有一个或多个苯并基稠合到所述 5 员环、6 员环或 7 员环上;

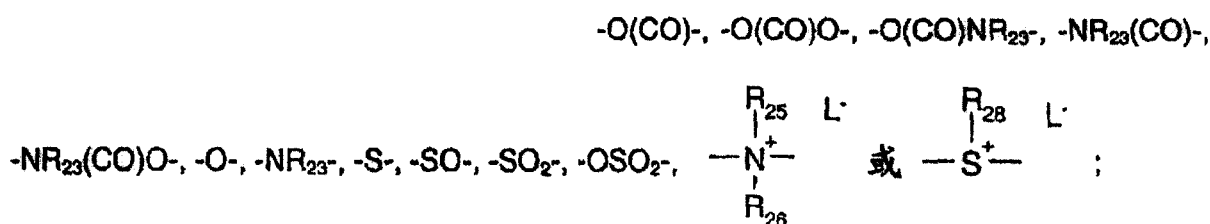
$p$  是 1 或 2;

$X$  是



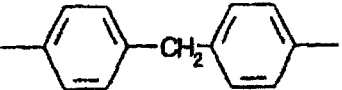
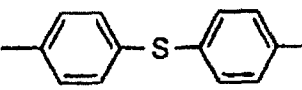
$X'$  是  $-X_1-A_3-X_2-$ ;

$X_1$  和  $X_2$  彼此独立地是



或者  $X_1$  和  $X_2$  是一个直连键, 先决条件是  $X_1$  和  $X_2$  并非同时是一个

直连键；

$A_3$  是亚苯基、亚萘基、、亚联苯基、氧二亚苯基或, 其中, 这些基团是无取代的或有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、

$-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Ar}_1$ ,  $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  
 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  
 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{SR}_{23}$ ,  $-\text{SOR}_{19}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代,

或者  $A_3$  是一个直连键,



或  $-\text{A}_1-\text{A}_2-\text{A}_1-$ ;

$R_3$  有对  $R_1$  给出的含义之一; 或者  $R_3$  是  $C_2$ - $C_{18}$  链烷酰基、任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、

$-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Ar}_1$ ,  $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  
 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  
 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{SR}_{23}$ ,  $-\text{SOR}_{19}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代;

或者  $R_3$  是  $\text{NO}_2$ ; 或  $R_3$  是  $\text{S}(\text{O})_p$   $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $\text{S}(\text{O})_p$   $-C_6$ - $C_{12}$  芳基、 $\text{SO}_2\text{O}-C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $\text{SO}_2\text{O}-C_6$ - $C_{10}$  芳基、二苯腈酰基, 这些全都任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、插入了一个或多个  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、或  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$  的  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基取代; 或者有卤素、

-NO<sub>2</sub>, -CN, -Ar<sub>1</sub>, -(CO)R<sub>19</sub>,  
 -(CO)OR<sub>20</sub>, -(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>,  
 -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>, -OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>

取代;

R<sub>4</sub>有对 R<sub>2</sub> 给出的含义之一, 或者 R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环, 这些环任选地有一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、插入了一个或多个 -O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或 -NR<sub>23</sub>(CO)- 的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基取代; 或者所述 5 员环、6 员环或 7 员环有卤素、

-NO<sub>2</sub>, -CN, -Ar<sub>1</sub>, -(CO)R<sub>19</sub>,  
 -(CO)OR<sub>20</sub>, -(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>,  
 -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>, -OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>

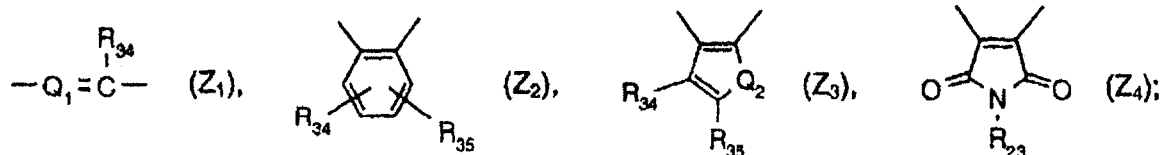
取代; 且所述 5 员环、6 员环或 7 员环任选地还可以插入 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 亚烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 亚环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤亚烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 亚烯基、C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 亚环烯基、亚苯基、亚萘基、-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-(CO)-、-O(CO)-、-NR<sub>23</sub>(CO)-、-S(CO)-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、或 -OSO<sub>2</sub>- , 而且任选地有一个或多个苯并基稠合到所述 5 员环、6 员环或 7 员环上;

R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 彼此独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、插入了一个或多个 -O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或 -NR<sub>23</sub>(CO)- 的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基; 或者 R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 是卤素、

-NO<sub>2</sub>, -CN, -Ar<sub>1</sub>, -(CO)R<sub>19</sub>,  
 -(CO)OR<sub>20</sub>, -(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>,  
 -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>, -OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> ;

或者 R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 合在一起是 -C(R<sub>30</sub>)=C(R<sub>31</sub>)-C(R<sub>32</sub>)=C(R<sub>33</sub>)- 或 -(CO)NR<sub>23</sub>(CO)-;

G 是 -S-、-O-、-NR<sub>23</sub>-、或者式 Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub> 或 Z<sub>4</sub> 的基团

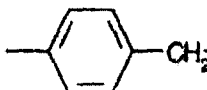


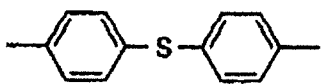
$R_7$  当  $n$  是 1 时是苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基, 这些全都任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、插入了一个或多个 -O-、-S-、- $NR_{23}$ -、-O(CO)-或- $NR_{23}$ (CO)-的  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基取代; 或者有卤素、- $NO_2$ 、-CN、- $Ar_1$ 、-(CO) $R_{19}$ 、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-O(CO) $R_{19}$ 、-O(CO)OR<sub>20</sub>、-O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、- $NR_{23}$ (CO) $R_{19}$ 、- $NR_{23}$ (CO)OR<sub>20</sub>、-OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>、SOR<sub>19</sub>、SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或-OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 取代, 任选地取代基-(CO) $R_{19}$ 、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-O(CO) $R_{19}$ 、-O(CO)OR<sub>20</sub>、-O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、- $NR_{23}$ (CO) $R_{19}$ 、- $NR_{23}$ (CO)OR<sub>20</sub>、-OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>、-SOR<sub>19</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或-OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 经由基团  $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$  和/或  $R_{23}$  与该苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基环上的进一步取代基或者与该苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基环的碳原子之一形成 5 员环、6 员环或 7 员环;

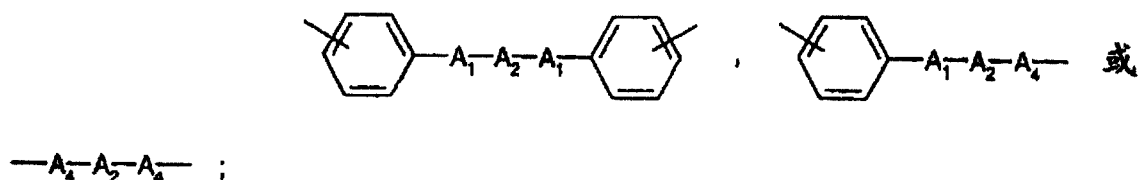
或者  $R_7$  是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基; 或是插入了一个或多个  $C_3$ - $C_{30}$  亚环烷基、-O-、-S-、- $NR_{23}$ -、-(CO)-、-O(CO)-、-S(CO)-、- $NR_{23}$ (CO)-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、或-OSO<sub>2</sub>-的  $C_2$ - $C_{18}$  烷基; 任选地基团  $C_1$ - $C_{18}$  烷基和  $C_2$ - $C_{18}$  烷基有一个或多个  $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、- $NO_2$ 、-CN、- $Ar_1$ 、-(CO) $R_{19}$ 、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-O(CO) $R_{19}$ 、-O(CO)OR<sub>20</sub>、-O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、- $NR_{23}$ (CO) $R_{19}$ 、- $NR_{23}$ (CO)OR<sub>20</sub>、-OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>、-SOR<sub>19</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或-OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 取代;

或者  $R_7$  是  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基, 该环烷基任选地插入了一个或多个 -O-、-S-、- $NR_{23}$ -、-(CO)-、-O(CO)-、或  $NR_{23}$ (CO)-, 且任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、- $NO_2$ 、-CN、- $Ar_1$ 、-(CO) $R_{19}$ 、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-O(CO) $R_{19}$ 、-O(CO)OR<sub>20</sub>、-O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、- $NR_{23}$ (CO) $R_{19}$ 、- $NR_{23}$ (CO)OR<sub>20</sub>、-OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>、-SOR<sub>19</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或-OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 取代;

或者  $R_7$  是氢、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、-OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、- $NR_{23}$ (CO) $R_{19}$ 、-SR<sub>23</sub>、 $C_2$ - $C_{12}$  烯基、 $C_4$ - $C_{30}$  环烯基、樟脑基; 和

$R_7$  当  $n$  是 2 时是亚苯基、亚萘基、、亚联苯

基、氧二亚苯基或 , 其中, 这些基团任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代, 或者  $\text{R}_7$  是一个直连键、



其中, 除氢和直连键外, 所有基团  $\text{R}_7$  都任选地还可以有一个能在酸的作用时断裂的、有  $-\text{O}-\text{C}-$  键或  $-\text{O}-\text{Si}-$  键的基团取代;

$\text{A}_4$  是一个直连键、 $C_1$ - $C_{18}$  亚烷基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$  或  $-\text{NR}_{23}-$ ;

$\text{R}_8$  和  $\text{R}_9$  彼此独立地是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基, 或者是插入了一个或多个  $C_3$ - $C_{30}$  亚环烷基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{S}(\text{CO})-$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{OSO}_2-$  或  $-\text{Ar}_2-$  的  $C_2$ - $C_{18}$  烷基; 任选地, 基团  $C_1$ - $C_{18}$  烷基和  $C_2$ - $C_{18}$  烷基有一个或多个  $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代; 或者  $\text{R}_8$  和  $\text{R}_9$  是  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基, 该环烷基任选地插入了一个或多个  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、或  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ , 且任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代;

或者  $\text{R}_8$  和  $\text{R}_9$  是氢、卤素、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、

-NO<sub>2</sub>, -CN, -Ar<sub>1</sub>, -(CO)R<sub>19</sub>,  
 -(CO)OR<sub>20</sub>, -(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>,  
 -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>, -OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>;

或者 R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 恰当时与 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基、-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-(CO)-、-O(CO)-、-NR<sub>23</sub>(CO)-一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环;

或者 R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 恰当时与 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 亚烷基、-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-(CO)-、-O(CO)-、-NR<sub>23</sub>(CO)-一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环;

R<sub>10</sub> 有对 R<sub>7</sub> 给出的含义之一;

R<sub>11</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基, 或者是插入了一个或多个 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 亚环烷基、-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-(CO)-、-O(CO)-、-S(CO)-、-NR<sub>23</sub>(CO)-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-OSO<sub>2</sub>-或-Ar<sub>2</sub>-的 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烷基; 任选地, 基团 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基和 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烷基有一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、卤素、-NO<sub>2</sub>、-CN、-Ar<sub>1</sub>、-(CO)R<sub>19</sub>、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-O(CO)R<sub>19</sub>、-O(CO)OR<sub>20</sub>、-O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>、-OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>、-SOR<sub>19</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 取代;

或者 R<sub>11</sub> 是 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基, 该环烷基任选地插入了一个或多个 -O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-(CO)-、-O(CO)-、或 -NR<sub>23</sub>(CO)-, 且任选地有一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、卤素、-NO<sub>2</sub>、-CN、-Ar<sub>1</sub>、-(CO)R<sub>19</sub>、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-O(CO)R<sub>19</sub>、-O(CO)OR<sub>20</sub>、-O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>、-OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>、-SOR<sub>19</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 取代;

或者 R<sub>11</sub> 是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、-Ar<sub>1</sub>、-(CO)R<sub>19</sub>、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub> 或 -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>;

或者 R<sub>10</sub> 和 R<sub>11</sub> 一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环, 这些环任选地有一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、插入了一个或多个 -O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或 -NR<sub>23</sub>(CO)-的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基取代; 或者所述 5 员环、6 员环或 7 员环有卤素、

-NO<sub>2</sub>, -CN, -Ar<sub>1</sub>, -(CO)R<sub>19</sub>,  
 -(CO)OR<sub>20</sub>, -(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>,  
 -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>, -OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>

取代；且所述5员环、6员环或7员环任选地还插入了C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>亚烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>亚环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>卤亚烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>亚烯基、C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>亚环烯基、亚苯基、亚萘基、-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-(CO)-、-O(CO)-、-NR<sub>23</sub>(CO)-、-S(CO)-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、或-OSO<sub>2</sub>-；而且所述5员环、6员环或7员环上任选地稠合了一个或多个苯并基；

R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>彼此独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>环烷基、插入了一个或多个-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或-NR<sub>23</sub>(CO)-的C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>环烷基；或者R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>是卤素、

-NO<sub>2</sub>, -CN, -Ar<sub>1</sub>, -(CO)R<sub>19</sub>,  
 -(CO)OR<sub>20</sub>, -(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>,  
 -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>, -OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>；

任选地，取代基R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>和/或R<sub>15</sub>经由基团R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>和/或R<sub>15</sub>与R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>和R<sub>15</sub>所结合的苯基上的进一步取代基、或与所述苯基环的碳原子之一形成5员环、6员环或7员环或稠合环；其中，除氢外，所有基团R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>和/或R<sub>15</sub>任选地还有一个有会在酸的作用时断裂的-O-C-键或-O-Si-键的基团取代；

R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>和R<sub>18</sub>彼此独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>环烷基、插入了一个或多个-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或-NR<sub>23</sub>(CO)-的C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>环烷基；或者R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>和R<sub>18</sub>是卤素、

-NO<sub>2</sub>, -CN, -Ar<sub>1</sub>, -(CO)R<sub>19</sub>,  
 -(CO)OR<sub>20</sub>, -(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>,  
 -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>, -OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>；

任选地，取代基R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、和/或R<sub>18</sub>经由基团R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、和/或R<sub>18</sub>与R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、和/或R<sub>18</sub>所结合的苯环上的进一步取代基或与所述苯基环的碳原子之一形成5员环、6员环或7员环或稠合环；

其中，除氢外，所有基团R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、和/或R<sub>18</sub>任选地还有一个有

会在酸的作用时断裂的-O-C-键或-O-Si-键的基团取代;

$R_{19}$  是苯基、萘基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_2$ - $C_{12}$  烯基、 $C_4$ - $C_{30}$  环烯基; 或者插入了一个或多个-O-的  $C_2$ - $C_{18}$  烷基; 或者插入了一个或多个-O-、-S-、- $NR_{23}$ -、-O(CO)-、或- $NR_{23}$ (CO)-的  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基; 这些全都任选地有一个或多个  $Ar_1$ 、OH、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、 $NO_2$ 、CN、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、- $NR_{21}R_{22}$ 、 $C_1$ - $C_{12}$  烷硫基、 $C_2$ - $C_{12}$  烷氧羰基、 $C_2$ - $C_8$  卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2$ - $C_{12}$  链烷酰基、 $C_2$ - $C_{12}$  链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代;

或者  $R_{19}$  是氢;

$R_{20}$  是苯基、萘基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_2$ - $C_{12}$  烯基、 $C_4$ - $C_{30}$  环烯基; 或者插入了一个或多个-O-的  $C_2$ - $C_{18}$  烷基; 或者插入了一个或多个-O-、-S-、- $NR_{23}$ -、-O(CO)-、或- $NR_{23}$ (CO)-的  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基; 或者是  $C_2$ - $C_{18}$  链烷酰基、或者是苯甲酰基、或者是  $C_1$ - $C_{18}$  烷磺酰基,

这些全都任选地有一个或多个  $Ar_1$ 、OH、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、 $NO_2$ 、CN、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、- $NR_{21}R_{22}$ 、 $C_1$ - $C_{12}$  烷硫基、 $C_2$ - $C_{12}$  烷氧羰基、 $C_2$ - $C_8$  卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2$ - $C_{12}$  链烷酰基、 $C_2$ - $C_{12}$  链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代;

或者  $R_{20}$  是氢、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基或菲磺酰基;

$R_{21}$ 、 $R_{22}$  和  $R_{23}$  彼此独立地是苯基、萘基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_2$ - $C_{12}$  烯基、 $C_4$ - $C_{30}$  环烯基; 或者插入了一个或多个-O-的  $C_2$ - $C_{18}$  烷基; 或者插入了一个或多个-O-、-S-、- $NR_{23}$ -、-O(CO)-、或- $NR_{23}$ (CO)-的  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基; 或者是  $C_2$ - $C_{18}$  链烷酰基、苯甲酰基或  $C_1$ - $C_{18}$  烷磺酰基, 这些全都任选地有一个或多个  $Ar_1$ 、OH、 $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、 $NO_2$ 、CN、 $C_1$ - $C_{12}$

烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $C_1-C_{12}$  烷硫基、 $C_2-C_{12}$  烷氧羰基、 $C_2-C_8$  卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代;

或者  $R_{21}$ 、 $R_{22}$  和  $R_{23}$  彼此独立地是氢、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基或菲磺酰基;

或者  $R_{21}$  和  $R_{22}$  与其所连接的氮原子一起形成一个任选地插入了-O-或 $-NR_{23}-$ 的5员环、6员环或7员环;

$R_{24}$  是苯基、萘基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_4-C_{30}$  环烯基;或者是插入了一个或多个-O-的 $C_2-C_{18}$  烷基,或者是插入了一个或多个-O-、-S-、 $-NR_{23}-$ 、 $-O(CO)-$ 、或 $-NR_{23}(CO)-$ 的 $C_3-C_{30}$  环烷基;

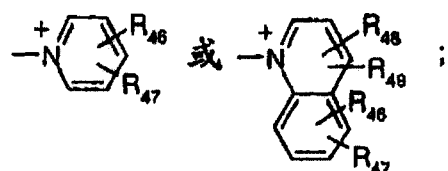
这些全都是无取代的或者有一个或多个  $Ar_1$ 、OH、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、卤素、 $NO_2$ 、 $-CN$ 、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $C_1-C_{12}$  烷硫基、 $C_2-C_{12}$  烷氧羰基、 $C_2-C_8$  卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代;

或者  $R_{24}$  是氢;

或者  $R_{23}$  和  $R_{24}$  与其所连接的 N 原子一起形成一个5员环、6员环或7员环,这些环任选地插入了-CO-或-O-,且任选地还稠合了一个或多个苯并环;

$R_{25}$ 、 $R_{26}$  和  $R_{27}$  彼此独立地是氢;或者是苯基或萘基,两者均任选地有一个或多个  $Ar_1$ 、OH、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、卤素、 $NO_2$ 、 $-CN$ 、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $C_1-C_{12}$  烷硫基、 $C_2-C_{12}$  烷氧羰基、 $C_2-C_8$  卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代;或者  $R_{25}$ 、 $R_{26}$  和  $R_{27}$  是  $C_3-C_{18}$  烯基或  $C_3-C_{18}$  炔基;或者  $R_{25}$ 、 $R_{26}$  和  $R_{27}$  是  $C_1-C_{18}$

烷基、插入了一个或多个-O-的  $C_2-C_{18}$  烷基, 其中, 基团  $C_1-C_{18}$  烷基和  $C_2-C_{18}$  烷基任选地有一个或多个  $Ar_1$ 、OH、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、卤素、 $NO_2$ 、-CN、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $C_1-C_{12}$  烷硫基、 $C_2-C_{12}$  烷氧羰基、 $C_2-C_8$  卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代; 或者  $R_{25}$  和  $R_{26}$  适当时与  $C_1-C_2$  亚烷基、-O-、-S-、或-CO-一起形成一个稠合环; 或者  $R_{25}$ 、 $R_{26}$  和  $R_{27}$  适当时与  $C_1-C_2$  亚烷基、-O-、-S-、或-CO-一起形成一个 5 员环、6 员环、或 7 员环; 或者  $R_{25}$ 、 $R_{26}$  和  $R_{27}$  与其所连接的  $N^+$  原子一起形成一个基团



$R_{28}$  和  $R_{29}$  彼此独立地是苯基, 该苯基任选地有一个或多个  $Ar_1$ 、OH、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、卤素、 $NO_2$ 、-CN、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $C_1-C_{12}$  烷硫基、 $C_2-C_{12}$  烷氧羰基、 $C_2-C_8$  卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代; 或者  $R_{28}$  和  $R_{29}$  彼此独立地是  $C_1-C_{18}$  烷基, 插入了一个或多个-O-的  $C_2-C_{18}$  烷基, 其中, 基团  $C_1-C_{18}$  烷基和  $C_2-C_{18}$  烷基任选地有一个或多个  $Ar_1$ 、OH、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、卤素、 $NO_2$ 、-CN、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $C_1-C_{12}$  烷硫基、 $C_2-C_{12}$  烷氧羰基、 $C_2-C_8$  卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代; 或者  $R_{28}$  和  $R_{29}$  适当时与  $C_1-C_2$  亚烷基、-O-、-S-、或-CO-一起形成一个稠合环; 或者  $R_{28}$  和  $R_{29}$  适当时与  $C_1-C_2$  亚烷基、-O-、-S-、

或-CO-一起形成一个5员环、6员环或7员环；

$R_{30}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 和 $R_{33}$ 彼此独立地是氢、卤素、 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基、 $C_1$ - $C_{18}$ 烷氧基、 $C_1$ - $C_8$ 卤烷基、CN、 $NO_2$ 、 $C_2$ - $C_{18}$ 链烷酰基、苯甲酰基、苯基、-S-苯基、 $OR_{20}$ 、 $SR_{23}$ 、 $NR_{21}R_{22}$ 、 $C_2$ - $C_6$ 烷氧羰基、苯氧羰基、 $S(O)_p$   $C_1$ - $C_{18}$ 烷基、无取代或有 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基取代的 $S(O)_p$ - $C_6$ - $C_{12}$ 芳基、 $SO_2O$ - $C_6$ - $C_{10}$ 芳基或 $NHCONH_2$ ；

$R_{34}$ 和 $R_{35}$ 彼此独立地有对 $R_5$ 给出的含义之一；或者 $R_{34}$ 和 $R_{35}$ 合在一起是-CO- $NR_{23}CO$ -；或者 $R_{34}$ 和 $R_{35}$ 合在一起是-C( $R_{30}$ )=C( $R_{31}$ )-C( $R_{32}$ )=C( $R_{33}$ )-；

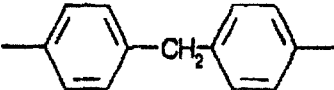
$Ar_1$ 是苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基，所有这些都任选地有一个或多个 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基、 $C_1$ - $C_8$ 卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$ 环烷基、插入了一个或多个-O-、-S-、- $NR_{23}$ -、-O(CO)-、或- $NR_{23}(CO)$ -的 $C_3$ - $C_{30}$ 环烷基取代；或有卤素、- $NO_2$ 、-CN、苯基、

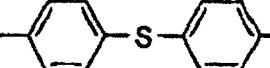
-(CO) $R_{19}$ 、-(CO) $OR_{20}$ 、  
-(CO) $NR_{21}R_{22}$ 、-O(CO) $R_{19}$ 、-O(CO) $OR_{20}$ 、-O(CO) $NR_{21}R_{22}$ 、- $NR_{23}(CO)R_{19}$ 、- $NR_{23}(CO)OR_{20}$ 、  
- $OR_{20}$ 、- $NR_{21}R_{22}$ 、- $SR_{23}$ 、-SOR $_{19}$ 、-SO $_2R_{19}$  和/或 -OSO $_2R_{19}$

取代，任选地，取代基

-(CO) $R_{19}$ 、-(CO) $OR_{20}$ 、  
-(CO) $NR_{21}R_{22}$ 、-O(CO) $R_{19}$ 、-O(CO) $OR_{20}$ 、-O(CO) $NR_{21}R_{22}$ 、- $NR_{23}(CO)R_{19}$ 、- $NR_{23}(CO)OR_{20}$ 、  
- $OR_{20}$ 、- $NR_{21}R_{22}$ 、- $SR_{23}$ 、-SOR $_{19}$ 、-SO $_2R_{19}$  和/或 -OSO $_2R_{19}$

经由基团  $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$  和/或  $R_{23}$  与苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基环上的进一步取代或与苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基环的碳原子之一形成5员环、6员环或7员环；

$Ar_2$ 是亚苯基、亚萘基、、亚联苯基、氧二亚

苯基或，其中，这些基团任选地有一个或多个  $C_1$ -

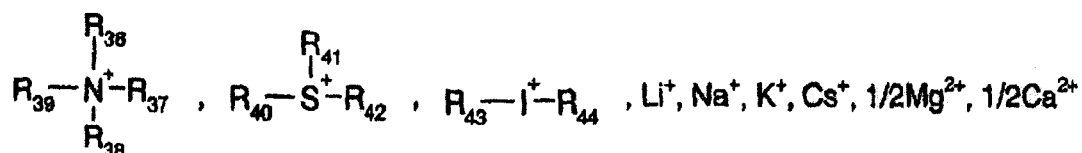
$C_{18}$ 烷基、 $C_1$ - $C_8$ 卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$ 环烷基、卤素、- $NO_2$ 、-CN、- $Ar_1$ 、-  
(CO) $R_{19}$ 、-(CO) $OR_{20}$ 、-(CO) $NR_{21}R_{22}$ 、-O(CO) $R_{19}$ 、-O(CO)

$\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代, 任选地取代基

$-(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{SR}_{23}$ ,  $-\text{SOR}_{19}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

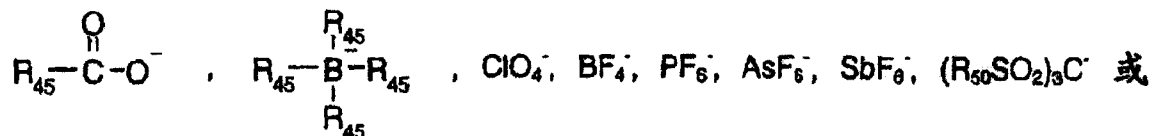
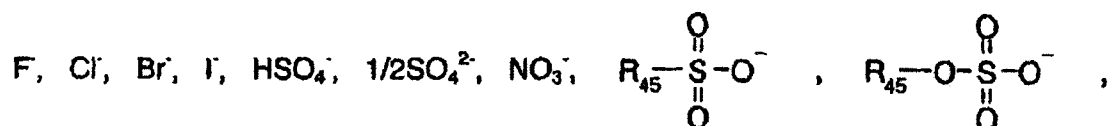
经由基团  $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$  和/或  $\text{R}_{23}$  与这些基团上的进一步取代基或与这些基团的碳原子之一形成 5 员环、6 员环或 7 员环;

$\text{M}^+$  是



或  $1/2\text{Ba}^{2+}$ ;

$\text{L}^-$  是



$(\text{R}_{50}\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ;

$\text{R}_{36}$ 、 $\text{R}_{37}$ 、 $\text{R}_{38}$  和  $\text{R}_{39}$  有对  $\text{R}_{25}$ 、 $\text{R}_{26}$  和  $\text{R}_{27}$  给出的含义之一;

$\text{R}_{40}$ 、 $\text{R}_{41}$  和  $\text{R}_{42}$  有对  $\text{R}_{28}$  和  $\text{R}_{29}$  给出的含义之一;

$\text{R}_{43}$  和  $\text{R}_{44}$  彼此独立地是苯基, 该苯基任选地有一个或多个  $\text{Ar}_1$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、卤素、 $\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$

烷硫基、 $C_2$ - $C_{12}$ 烷氧羰基、 $C_2$ - $C_8$ 卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2$ - $C_{12}$ 链烷酰基、 $C_2$ - $C_{12}$ 链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代；或  $R_{43}$  和  $R_{44}$  适当与  $C_1$ - $C_2$  亚烷基、-O-、-S-、或-CO-一起形成一个稠合环；

$R_{45}$  是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、樟脑基、苯基- $C_1$ - $C_3$  烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、 $C_4$ - $C_{30}$  环烯基、苯基、萘基、蒽基或菲基；所有这些全都任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、-NO<sub>2</sub>、-CN、-Ar<sub>1</sub>、-(CO)R<sub>19</sub>、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-O(CO)R<sub>19</sub>、-O(CO)OR<sub>20</sub>、-O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>、-OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>、-SOR<sub>19</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 取代，

$R_{46}$  和  $R_{47}$  彼此独立地有对  $R_5$  给出的含义之一；或者  $R_{46}$  和  $R_{47}$  一起是 -CO-NR<sub>23</sub>-CO- 或 -C(R<sub>30</sub>)=C(R<sub>31</sub>)-C(R<sub>32</sub>)=C(R<sub>33</sub>)-；

$R_{48}$  和  $R_{49}$  彼此独立地有对  $R_5$  给出的含义之一；或者  $R_{48}$  和  $R_{49}$  一起是 -CO-NR<sub>23</sub>-CO- 或 -C(R<sub>30</sub>)=C(R<sub>31</sub>)-C(R<sub>32</sub>)=C(R<sub>33</sub>)-；

$R_{50}$  是  $C_1$ - $C_8$  全氟烷基；

$Q_1$  是 -CR<sub>35</sub>- 或 -N-；和

$Q_2$  是 -CH<sub>2</sub>-、-S-、-O- 或 -NR<sub>23</sub>-。

式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 和 VIa 化合物的特征在于它们由光活性片段和带有官能团的线型  $C_2$ - $C_6$  烷磺酸盐或者乙烯基磺酸盐组成。

$C_1$ - $C_{18}$  烷基是线型的或支化的，是诸如  $C_1$ - $C_{16}$ -、 $C_1$ - $C_{12}$ -、 $C_1$ - $C_8$ -、 $C_1$ - $C_6$ -、或  $C_1$ - $C_4$ -烷基。实例是甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2,4,4-三甲基戊基、2-基己基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基和十八烷基，较好的是  $C_1$ - $C_4$  烷基例如甲基、异丙基或丁基。

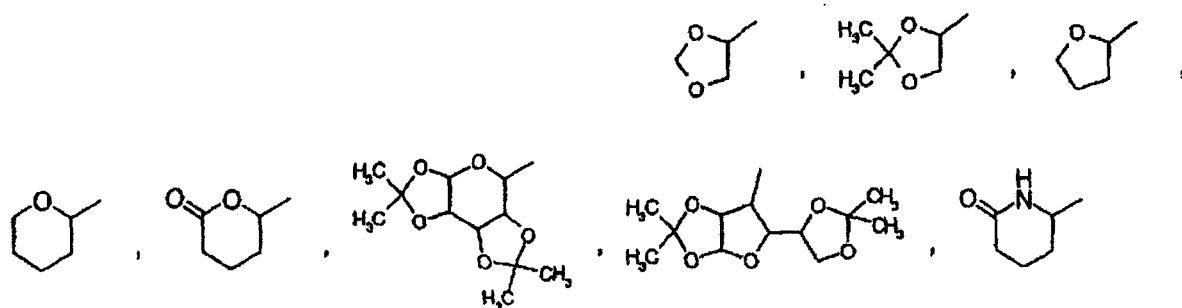
一次或若干次插入了-O-的  $C_2$ - $C_{18}$  烷基，是例如 1-5 次、如 1-3 次或 1-2 次插入了不连续的-O-。因此，所得到的结构单元是例如：

-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH,  
 -O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>y</sub>-  
 CH<sub>3</sub>, 式中 y = 1-5, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 或 -CH<sub>2</sub>-  
 CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基是一种单环或多环的脂族环, 例如单环、二环或三环的脂族环, 如 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>、C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 环烷基。单环式环的实例是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、或环庚基, 尤其环戊基和环己基。多环式环的实例是全氢蒎基、全氢菲基、全氢萘基、全氢茚基、全氢蒎基、全氢蒽基、金刚烷基、双环[1.1.1]戊基、双环[4.2.2]癸基、双环[2.2.2]辛基、双环[4.3.2]十一烷基、双环[4.3.3]十二烷基、双环[3.3.3]十一烷基、双环[4.3.1]癸基、双环[4.2.1]壬基、双环[3.3.1]壬基、双环[3.2.1]辛基等。本发明中, C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基一定义也涵盖“螺”环烷基化合物, 例如螺[5.2]辛基、螺[5.4]癸基、螺[5.5]十一烷基。成为本发明化合物中各定义的对象的多环式环烷基的更多实例详见 EP 878738 第 11 和 12 页, 其中, 式 (1) - (46) 必须加一条键才能成为“基”。业内人士是了解这一事实的。

一般来说, 环脂族环可以形成重复结构单元。

插入了一个或多个-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、-S(CO)-、-NR<sub>23</sub>CO-的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基是插入了一个或多个-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、-SCO-、-NR<sub>6</sub>CO-的单环式或多环式脂族环, 例如



C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 烯基可以是单不饱和或多不饱和的、线型的或支化的, 是例如 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>或 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烯基。实例是烯丙基、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, 尤其烯丙基或乙烯基。

C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 环烯基是单环或多环的和多不饱和的环, 例如单环式、二环

式或多环式多不饱和环，例如  $C_4-C_{20}$ -、 $C_4-C_{18}$ -、 $C_4-C_{12}$ -、 $C_4-C_{10}$  环烯基。环烯基的实例是环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、或环庚烯基，尤其环戊烯基和环己烯基。

$C_1-C_{18}$  亚烷基是线型的或支化的，是例如  $C_1-C_8$ -、 $C_1-C_6$ -或  $C_1-C_4$  亚烷基。实例是亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基和亚十二烷基。较好的是  $C_1-C_8$  亚烷基、尤其  $C_1-C_6$  亚烷基、较好  $C_1-C_4$  亚烷基，例如亚乙基或亚丁基。

$C_3-C_{30}$  亚环烷基是单环式或多环式脂族环的双基，例如单环式、二环式或三环式脂族环，如  $C_3-C_{20}$ -、 $C_3-C_{18}$ -、 $C_3-C_{12}$ -、 $C_3-C_{10}$ -亚环烷基。单环式环的实例是亚环丙基、亚环丁基、亚环戊基、亚环己基或亚环庚基、尤其亚环己基。多环式环的实例是全氢亚蒎基、全氢亚菲基、全氢亚萘基、全氢亚茛基、全氢亚蒾基、全氢亚蒽基、亚金刚基、亚双[1.1.1]戊基、亚双环[4.2.2]癸基、亚双环[2.2.2]辛基、亚双环[3.3.2]癸基、亚双环[4.3.2]十一烷基、亚双环[4.3.3]癸基、亚双环[3.3.3]十一烷基、亚双环[4.3.1]癸基、亚双环[4.2.1]壬基、亚双环[3.3.1]壬基、亚双环[3.2.1]辛基等。本发明中， $C_3-C_{30}$  亚环烷基这一定义也涵盖“螺”环烷基化合物，例如亚螺[5.2]辛基、亚螺[5.4]癸基、亚螺[5.5]十一烷基。

一般来说，环脂族环可以形成重复结构单元。

$C_1-C_8$  卤亚烷基是有卤素一取代或多取代的  $C_1-C_8$  亚烷基， $C_1-C_8$  亚烷基是例如以上所定义。例如，该亚烷基上有 1-3 个或者 1 或 2 个卤素取代基。实例是氯亚甲基、二氯亚甲基、二氟亚甲基或 2-溴亚丙基，尤其是二氟亚甲基或二氯亚甲基。

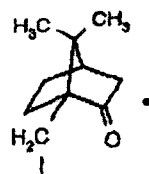
$C_2-C_{12}$  亚烯基可以是单不饱和或多不饱和的、线型或支化的，是例如  $C_2-C_8$ -、 $C_2-C_6$ -或  $C_2-C_4$ -亚烯基。实例是亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁-1-烯基、亚丁-2-烯基、亚戊-1,3-二烯基，尤其亚乙烯基。

$C_4-C_8$  亚环烯基可以有一个或多个双键，是例如  $C_4-C_6$ -亚环烯基或  $C_6-C_8$ -亚环烯基。实例是亚环丁烯基、亚环戊烯基、亚环己烯基或亚环辛烯基，尤其亚环戊烯基和亚环己烯基，较好是亚环己烯基。

有取代的苯基可以在该苯基环上带有 1-5 个、例如 1、2 或 3 个、尤其 1 或 2 个取代基。该取代较好是在苯环的 4 位、3,4-位、3,5-位、或 3,4,5-位上。

当基团萘基、菲基和蒽基有一个或多个基团取代时，它们是例如一-五取代的、例如一、二或三取代的、尤其一或二取代的。

樟脑基即 10-樟脑基是樟脑-10-基，即



$C_2-C_{18}$  链烷酰基是例如  $C_2-C_{12}$ -、 $C_2-C_8$ -、 $C_2-C_6$ -或  $C_2-C_4$ -链烷酰基，其中，烷基部分是线型或支化的。实例是乙酰基、丙酰基、丁酰基或己酰基，尤其乙酰基。

$C_1-C_{18}$  烷氧基是例如  $C_1-C_{12}$ -、 $C_1-C_8$ -、 $C_1-C_6$ -、 $C_1-C_4$ -烷氧基，是线型或支化的。实例是甲氧基、乙氧基、丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、辛氧基和十二烷氧基。

在  $C_1-C_{12}$  烷硫基中，烷基部分是例如线型或支化的。实例是甲硫基、乙硫基、丙硫基或丁硫基。

$C_2-C_{12}$  烷氧羰基是  $(C_1-C_{11} \text{ 烷基})-O-C(O)-$ ，其中， $C_1-C_{11}$  烷基是线型或支化的，且如以上所定义，可多达适当碳原子数。实例是  $C_2-C_{10}$ -、 $C_2-C_8$ -、 $C_2-C_6$ -或  $C_2-C_4$ -烷氧羰基，例如甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基或戊氧羰基。

$C_1-C_8$  卤烷基是例如有卤素一取代或多取代的  $C_1-C_8$ -、 $C_1-C_6$ -或  $C_1-C_4$ -烷基，烷基部分是例如如以上所定义。该烷基上有例如一~三个或者一或两个卤素取代基。实例是氯甲基、三氯甲基、三氟甲基或 2-溴丙基，尤其三氟甲基或三氯甲基。较好的是  $C_1-C_{10}$  氟烷基。

$C_1-C_8$  全氟烷基是线型或支化的全氟化  $C_1-C_8$  烷基，是例如  $C_1-C_6$ -、 $C_1-C_4$ -、 $C_4-C_8$ -全氟烷基。实例是三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、七氟异丙基、八氟正丁基、八氟仲丁基、八氟异丁基、八氟叔丁基、十氟戊基、十二氟己基、十三氟庚基或十七氟辛基。

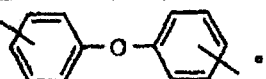
$C_2-C_8$  卤链烷酰基是  $(C_1-C_5 \text{ 卤烷基})-C(O)-$ ，其中  $C_1-C_5$  卤烷基如以上所定义，可多达适当碳原子数。实例是氯乙酰基、三氯乙酰基、三氟乙酰基、五氟丙酰基、全氟辛酰基、或 2-溴丙酰基，尤其三氟乙酰基或三氯乙酰基。

卤苯甲酰基是有卤素和/或  $C_1-C_4$  卤烷基一取代或多取代的苯甲酰基， $C_1-C_4$  卤烷基的定义同上。实例是五氟苯甲酰基、三氟苯甲酰基、

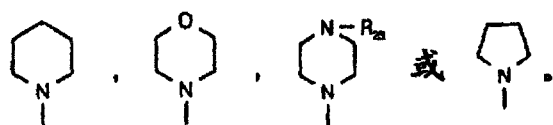
三氟甲基苯甲酰基, 尤其五氟苯甲酰基。

卤素是氟、氯、溴或碘, 尤其氯或氟, 较好氟。

苯基  $C_1$ - $C_3$  烷基是例如苄基、2-苯基乙基、3-苯基丙基、 $\alpha$ -甲基苄基或 $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基, 尤其苄基。

氧二亚苯基是 .

当  $R_{21}$  和  $R_{22}$  与其所连接的氮原子一起形成一个任选地插入了-O-或-NR<sub>23</sub>-的 5 员环、6 员环或 7 员环时, 得到例如下列结构:



当  $R_{23}$  和  $R_{24}$  与其所连接的氮原子一起形成一个任选地插入了-CO-和/或任选地稠合了苯并环的 5 员环、6 员环或 7 员环时, 得到例如下列结构:

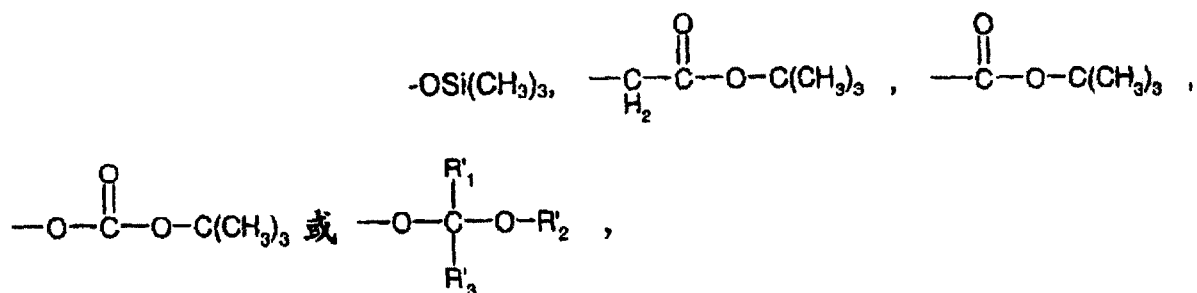


$C_1$ - $C_{18}$  烷磺酰基、苯基- $C_1$ - $C_3$  烷磺酰基、樟脑磺酰基、 $C_1$ - $C_{10}$  卤烷磺酰基这些定义系指与一个磺酰基 ( $-\text{SO}_2-$ ) 连接的、如以上详细描述的对应该基团  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、苯基- $C_1$ - $C_3$  烷基、樟脑基和  $C_1$ - $C_{10}$  卤烷基。因此, 苯磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基和菲磺酰基也系指与一个磺酰基连接的对应基团。 $R_6$  是例如  $C_2$ - $C_{18}$ 、 $C_4$ - $C_{12}$ 、 $C_6$ - $C_{18}$ 、 $C_4$ - $C_{10}$  烷磺酰基。

$C_6$ - $C_{12}$  芳基是例如苯基、联苯基或萘基, 且  $C_6$ - $C_{10}$  芳基是苯基或萘基。

当  $R_{10}$  和  $R_{11}$  一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环, 该环是无取





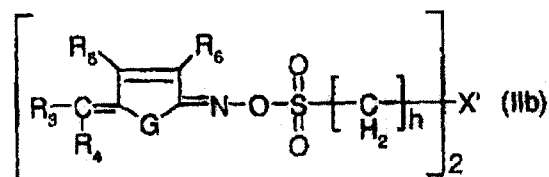
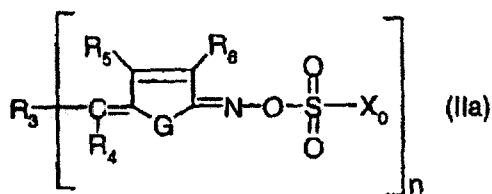
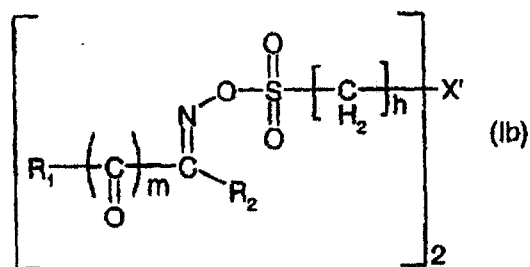
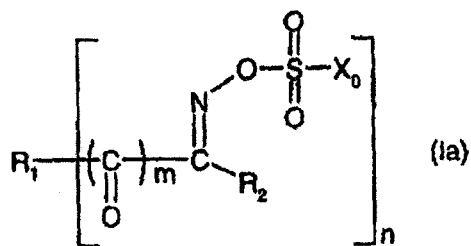
式中  $\text{R}'_1$  和  $\text{R}'_2$  彼此独立地是氢、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  烷基、 $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$  环烷基、苯基- $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  烷基，或者  $\text{R}'_1$  和  $\text{R}'_2$  合在一起是  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  亚烷基， $\text{R}'_3$  是无取代的或有卤素取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  烷基、无取代的或有卤素取代的  $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$  环烷基、或苯基- $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  烷基，或者当  $\text{R}'_1$  和  $\text{R}'_2$  合在一起不是  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  亚烷基时  $\text{R}'_3$  和  $\text{R}'_2$  合在一起可以是可以插入了 -O- 原子或 -S- 原子的  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$  亚烷基。

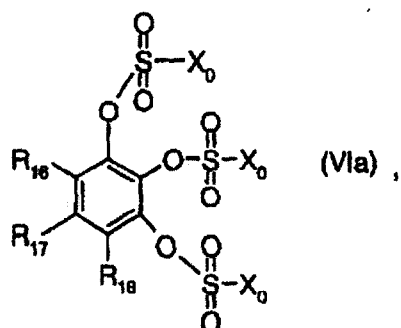
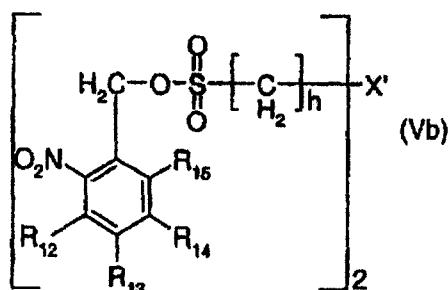
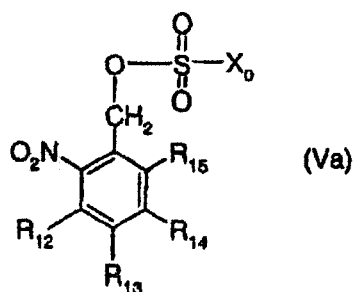
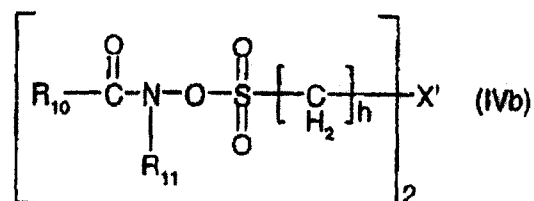
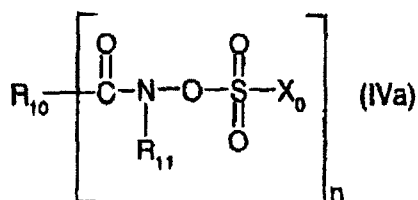
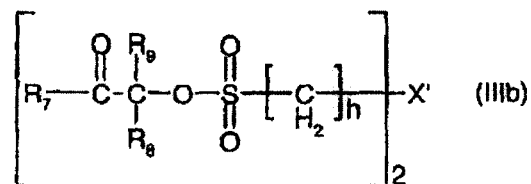
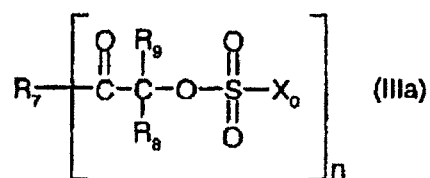
权利要求书中和本说明书全文中“和/或”或者“或/和”这些术语系指不仅可以存在所定义替代物（取代基）中的一种，而且也可以一起存在所定义替代物（取代基）中的若干种，即不同替代物（取代基）的混合物这样一种表达。

“任选地有取代”这一术语系指无取代或有取代。

“至少”这一术语系指定义一种或不止一种，例如一种或两种或三种，较好一种或两种。

本发明也涉及式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的新颖化合物





式中

$n$  是 1 或 2;

$m$  是 0 或 1;

$X_0$  是  $-\text{[CH}_2\text{]}_h\text{-X}$  或  $-\text{CH=CH}_2$ ;

$h$  是 2, 3, 4, 5 或 6;

$R_1$  当  $n$  是 1 时是苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基, 这些全都任选地有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、插入了一个或多个  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$  或  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$  的  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基取代; 或者有卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})$

$\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $\text{SOR}_{19}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代, 任选地取代基  $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  经由基团  $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$  和/或  $\text{R}_{23}$  与该苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基环上的进一步取代基或者与该苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基环的碳原子之一形成 5 员环、6 员环或 7 员环;

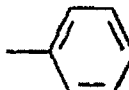
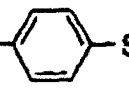
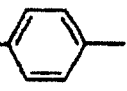
或  $\text{R}_1$  是氢, 先决条件是  $\text{R}_2$  不同时是氢;

或  $\text{R}_1$  是  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基; 或是插入了一个或多个  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  亚环烷基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{S}(\text{CO})-$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、或  $-\text{OSO}_2-$  的  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  烷基; 任选地基团  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基和  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  烷基有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代;

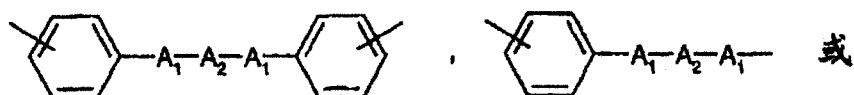
或  $\text{R}_1$  是  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基, 该环烷基任选地插入了一个或多个  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、或  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ , 而且是无取代的或者有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代;

或  $\text{R}_1$  是  $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  烯基、 $\text{C}_4\text{-C}_{30}$  环烯基、樟脑基;

或者当  $m$  为 0 时,  $\text{R}_1$  可以是  $\text{CN}$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_6$  烷氧羰基或苯氧羰基, 其中,  $\text{C}_2\text{-C}_6$  烷氧羰基或苯氧羰基任选地有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基; 插入了一个或多个  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、或  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$  的  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基取代; 或者有卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $\text{SOR}_{19}$ 、 $\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代;

$R_1$  当  $n$  是 2 时是亚苯基、亚萘基、-CH<sub>2</sub>-、亚联苯基、氧二亚苯基或-S-，其中，这些基团是无取代的或者有一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、卤素、-NO<sub>2</sub>、-CN、-Ar<sub>1</sub>、-(CO)R<sub>19</sub>、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-O(CO)R<sub>19</sub>、-O(CO)OR<sub>20</sub>、-O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>、-OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>、-SOR<sub>19</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 取代，

或者  $R_1$  是一个直连键、



-A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>-A<sub>1</sub>；

其中，除氢和直连键外，所有基团  $R_1$  都还可以有一个能在酸作用时断裂的、有-O-C-键或-O-Si-键的基团取代；

$A_1$  是一个直连键、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 亚烷基、-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、-S(CO)-、-NR<sub>23</sub>(CO)-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-或-OSO<sub>2</sub>-；

$A_2$  是一个直连键、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 亚烷基；或是插入了一个或多个 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 亚环烷基、-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-(CO)-、-O(CO)-、-S(CO)-、-NR<sub>23</sub>(CO)-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-OSO<sub>2</sub>-或-Ar<sub>2</sub>-的 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 亚烷基；任选地基团 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 亚烷基和 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 亚烷基有一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、卤素、

-NO<sub>2</sub>、-CN、-Ar<sub>1</sub>、-(CO)R<sub>19</sub>、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-O(CO)R<sub>19</sub>、-O(CO)OR<sub>20</sub>、-O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>、-OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>、-SOR<sub>19</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>

取代；

或者  $A_2$  是 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 亚环烷基，任选地插入了一个或多个-O-、-S-、

$-\text{NR}_{23}-$ 、 $-(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、或 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ ，而且是无取代的或有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、卤素、

$-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、  
 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、  
 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代；

或者  $\text{A}_2$  是亚苯基、亚萘基，其中，这些基团任选地有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、卤素、

$-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、  
 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、  
 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代；

$\text{R}_2$  有  $\text{R}_1$  的含义之一，或者是  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  链烷酰基；无取代的或有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、卤素、

$-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、  
 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、  
 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代的苯甲酰基；

或者  $\text{R}_2$  是  $\text{NO}_2$ ；或  $\text{R}_2$  是  $\text{S}(\text{O})_p$   $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{S}(\text{O})_p$   $-\text{C}_6\text{-C}_{12}$  芳基、 $\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_6\text{-C}_{10}$  芳基、二苯腈酰基，这些全都任选地有一个或多个  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$  烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基、插入了一个或多个  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、或  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$  的  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  环烷基取代；或者有卤素、

$-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、  
 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、  
 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代；

或者  $R_1$  和  $R_2$  一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环, 这些环是无取代的或者有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、插入了一个或多个  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{23}-$ 、 $-O(CO)-$ 、或  $-NR_{23}(CO)-$  的  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基取代; 或者有卤素、

$-NO_2$ ,  $-CN$ ,  $-Ar_1$ ,  $-(CO)R_{19}$ ,  
 $-(CO)OR_{20}$ ,  $-(CO)NR_{21}R_{22}$ ,  $-O(CO)R_{19}$ ,  $-O(CO)OR_{20}$ ,  $-O(CO)NR_{21}R_{22}$ ,  $-NR_{23}(CO)R_{19}$ ,  
 $-NR_{23}(CO)OR_{20}$ ,  $-OR_{20}$ ,  $-NR_{21}R_{22}$ ,  $-SR_{23}$ ,  $-SOR_{19}$ ,  $-SO_2R_{19}$  和/或  $-OSO_2R_{19}$

取代; 且所述 5 员环、6 员环或 7 员环还可以插入  $C_1$ - $C_{18}$  亚烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  亚环烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤亚烷基、 $C_2$ - $C_{12}$  亚烯基、 $C_4$ - $C_{30}$  亚环烯基、亚苯基、亚萘基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{23}-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-NR_{23}(CO)-$ 、 $-S(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、或  $-OSO_2-$ , 而且任选地有一个或多个苯并基稠合到所述 5 员环、6 员环或 7 员环上;

$p$  是 1 或 2;

$X$  是

$-O(CO)R_{24}$ ,  $-O(CO)OR_{20}$ ,  $-O(CO)NR_{21}R_{22}$ ,  $-NR_{23}(CO)R_{24}$ ,  $-NR_{23}(CO)OR_{20}$ ,  $-OR_{20}$ ,  
 $-NR_{21}R_{22}$ ,  $-SR_{23}$ ,  $-SOR_{19}$ ,  $-SO_2R_{19}$ ,  $-OSO_2R_{19}$ , 或基团  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S-O^- \\ || \\ O \end{array} M^+$ ,

$\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-S-O^- \\ || \\ O \end{array} M^+$ ,  $\begin{array}{c} R_{25} \\ | \\ -N^+-R_{26} \\ | \\ R_{27} \end{array} L^-$  或  $\begin{array}{c} R_{28} \\ | \\ -S^+-R_{29} \\ | \\ L^- \end{array}$ ;

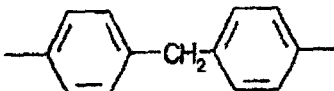
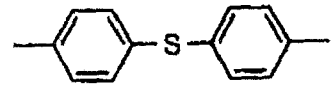
$X'$  是  $-X_1-A_3-X_2-$ ;

$X_1$  和  $X_2$  彼此独立地是

$-O(CO)-$ ,  $-O(CO)O-$ ,  $-O(CO)NR_{23}-$ ,  $-NR_{23}(CO)-$ ,  
 $-NR_{23}(CO)O-$ ,  $-O-$ ,  $-NR_{23}-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-OSO_2-$ ,  $\begin{array}{c} R_{25} \\ | \\ -N^+- \\ | \\ R_{26} \end{array} L^-$  或  $\begin{array}{c} R_{28} \\ | \\ -S^+- \\ | \\ L^- \end{array}$ ;

或者  $X_1$  和  $X_2$  是一个直连键, 先决条件是  $X_1$  和  $X_2$  并非同时是一个

直连键;

$A_3$  是亚苯基、亚萘基、、亚联苯基、氧二亚苯基或, 其中, 这些基团是无取代的或有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、

$-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Ar}_1$ ,  $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  
 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  
 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{SR}_{23}$ ,  $-\text{SOR}_{19}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代,

或者  $A_3$  是一个直连键、



或  $-\text{A}_1-\text{A}_2-\text{A}_1-$ ;

$R_3$  有对  $R_1$  给出的含义之一; 或者  $R_3$  是  $C_2$ - $C_{18}$  链烷酰基、任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、

$-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Ar}_1$ ,  $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  
 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ ,  
 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{OR}_{20}$ ,  $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{SR}_{23}$ ,  $-\text{SOR}_{19}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$

取代;

或者  $R_3$  是  $\text{NO}_2$ ; 或  $R_3$  是  $\text{S}(\text{O})_p$   $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $\text{S}(\text{O})_p$   $-\text{C}_6$ - $\text{C}_{12}$  芳基、 $\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$  烷基、 $\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  芳基、二苯磷酰基, 这些全都任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、插入了一个或多个  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、或  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$  的  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基取代; 或者有卤素、

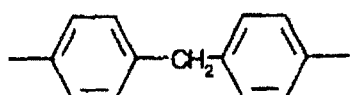


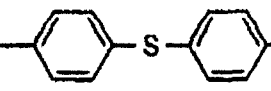
$R_7$  当  $n$  是 1 时是苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基, 这些全都任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、插入了一个或多个  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{23}-$ 、 $-O(CO)-$  或  $-NR_{23}(CO)-$  的  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基取代; 或者有卤素、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-Ar_1$ 、 $-(CO)R_{19}$ 、 $-(CO)OR_{20}$ 、 $-(CO)NR_{21}R_{22}$ 、 $-O(CO)R_{19}$ 、 $-O(CO)OR_{20}$ 、 $-O(CO)NR_{21}R_{22}$ 、 $-NR_{23}(CO)R_{19}$ 、 $-NR_{23}(CO)OR_{20}$ 、 $-OR_{20}$ 、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $-SR_{23}$ 、 $SOR_{19}$ 、 $SO_2R_{19}$  和/或  $-OSO_2R_{19}$  取代, 任选地取代基  $-(CO)R_{19}$ 、 $-(CO)OR_{20}$ 、 $-(CO)NR_{21}R_{22}$ 、 $-O(CO)R_{19}$ 、 $-O(CO)OR_{20}$ 、 $-O(CO)NR_{21}R_{22}$ 、 $-NR_{23}(CO)R_{19}$ 、 $-NR_{23}(CO)OR_{20}$ 、 $-OR_{20}$ 、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $-SR_{23}$ 、 $-SOR_{19}$ 、 $-SO_2R_{19}$  和/或  $-OSO_2R_{19}$  经由基团  $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$  和/或  $R_{23}$  与该苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基环上的进一步取代基或者与该苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基环的碳原子之一形成 5 员环、6 员环或 7 员环;

或者  $R_7$  是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基; 或是插入了一个或多个  $C_3$ - $C_{30}$  亚环烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{23}-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-S(CO)-$ 、 $-NR_{23}(CO)-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、或  $-OSO_2-$  的  $C_2$ - $C_{18}$  烷基; 任选地基团  $C_1$ - $C_{18}$  烷基和  $C_2$ - $C_{18}$  烷基有一个或多个  $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-Ar_1$ 、 $-(CO)R_{19}$ 、 $-(CO)OR_{20}$ 、 $-(CO)NR_{21}R_{22}$ 、 $-O(CO)R_{19}$ 、 $-O(CO)OR_{20}$ 、 $-O(CO)NR_{21}R_{22}$ 、 $-NR_{23}(CO)R_{19}$ 、 $-NR_{23}(CO)OR_{20}$ 、 $-OR_{20}$ 、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $-SR_{23}$ 、 $-SOR_{19}$ 、 $-SO_2R_{19}$  和/或  $-OSO_2R_{19}$  取代;

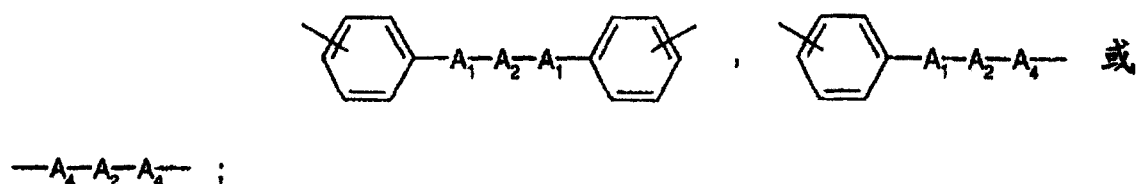
或者  $R_7$  是  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基, 该环烷基任选地插入了一个或多个  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_{23}-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-O(CO)-$ 、或  $-NR_{23}(CO)-$ , 且任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-Ar_1$ 、 $-(CO)R_{19}$ 、 $-(CO)OR_{20}$ 、 $-(CO)NR_{21}R_{22}$ 、 $-O(CO)R_{19}$ 、 $-O(CO)OR_{20}$ 、 $-O(CO)NR_{21}R_{22}$ 、 $-NR_{23}(CO)R_{19}$ 、 $-NR_{23}(CO)OR_{20}$ 、 $-OR_{20}$ 、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $-SR_{23}$ 、 $-SOR_{19}$ 、 $-SO_2R_{19}$  和/或  $-OSO_2R_{19}$  取代;

或者  $R_7$  是氢、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $-OR_{20}$ 、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $-NR_{23}(CO)R_{19}$ 、 $-SR_{23}$ 、 $C_2$ - $C_{12}$  烯基、 $C_4$ - $C_{30}$  环烯基、樟脑基; 和

$R_7$  当  $n$  是 2 时是亚苯基、亚萘基、、亚联苯

基、氧二亚苯基或 , 其中, 这些基团任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代,

或者  $\text{R}_7$  是一个直连键、



其中, 除氢和直连键外, 所有基团  $\text{R}_7$  都任选地还可以有一个能在酸的作用时断裂的、有  $-\text{O}-\text{C}-$  键或  $-\text{O}-\text{Si}-$  键的基团取代;

$\text{A}_4$  是一个直连键、 $C_1$ - $C_{18}$  亚烷基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$  或  $-\text{NR}_{23}-$ ;

$\text{R}_8$  和  $\text{R}_9$  彼此独立地是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基, 或者是插入了一个或多个  $C_3$ - $C_{30}$  亚环烷基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、 $-\text{S}(\text{CO})-$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{OSO}_2-$  或  $-\text{Ar}_2-$  的  $C_2$ - $C_{18}$  烷基; 任选地, 基团  $C_1$ - $C_{18}$  烷基和  $C_2$ - $C_{18}$  烷基有一个或多个  $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代; 或者  $\text{R}_8$  和  $\text{R}_9$  是  $C_3$ - $C_{30}$  环烷基, 该环烷基任选地插入了一个或多个  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_{23}-$ 、 $-(\text{CO})-$ 、 $-\text{O}(\text{CO})-$ 、或  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})-$ , 且任选地有一个或多个  $C_1$ - $C_{18}$  烷基,  $C_1$ - $C_8$  卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$  环烷基、卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Ar}_1$ 、 $-(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{19}$ 、 $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代;

或者  $\text{R}_8$  和  $\text{R}_9$  是氢、卤素、 $C_1$ - $C_8$  卤烷基、

-NO<sub>2</sub>, -CN, -Ar<sub>1</sub>, -(CO)R<sub>19</sub>,  
 -(CO)OR<sub>20</sub>, -(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>,  
 -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>, -OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>;

或者 R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 恰当时与 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基、-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-(CO)-、-O(CO)-、-NR<sub>23</sub>(CO)-一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环;

或者 R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 恰当时与 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 亚烷基、-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-(CO)-、-O(CO)-、-NR<sub>23</sub>(CO)-一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环;

R<sub>10</sub> 有对 R<sub>7</sub> 给出的含义之一;

R<sub>11</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基, 或者是插入了一个或多个 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 亚环烷基、-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-(CO)-、-O(CO)-、-S(CO)-、-NR<sub>23</sub>(CO)-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-OSO<sub>2</sub>-或-Ar<sub>2</sub>-的 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烷基; 任选地, 基团 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基和 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烷基有一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、卤素、-NO<sub>2</sub>、-CN、-Ar<sub>1</sub>、-(CO)R<sub>19</sub>、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-O(CO)R<sub>19</sub>、-O(CO)OR<sub>20</sub>、-O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>、-OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>、-SOR<sub>19</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 取代;

或者 R<sub>11</sub> 是 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基, 该环烷基任选地插入了一个或多个 -O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-(CO)-、-O(CO)-、或 -NR<sub>23</sub>(CO)-, 且任选地有一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、卤素、-NO<sub>2</sub>、-CN、-Ar<sub>1</sub>、-(CO)R<sub>19</sub>、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-O(CO)R<sub>19</sub>、-O(CO)OR<sub>20</sub>、-O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>、-OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>、-SOR<sub>19</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 取代;

或者 R<sub>11</sub> 是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、-Ar<sub>1</sub>、-(CO)R<sub>19</sub>、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub> 或 -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>;

或者 R<sub>10</sub> 和 R<sub>11</sub> 一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环, 这些环任选地有一个或多个 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、插入了一个或多个 -O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或 -NR<sub>23</sub>(CO)- 的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基取代; 或者所述 5 员环、6 员环或 7 员环有卤素、

-NO<sub>2</sub>, -CN, -Ar<sub>1</sub>, -(CO)R<sub>19</sub>,  
 -(CO)OR<sub>20</sub>, -(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>,  
 -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>, -OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>

取代; 且所述 5 员环、6 员环或 7 员环任选地还插入了 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 亚烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 亚环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤亚烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 亚烯基、C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 亚环烯基、亚苯基、亚萘基、-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-(CO)-、-O(CO)-、-NR<sub>23</sub>(CO)-、-S(CO)-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、或 -OSO<sub>2</sub>-; 而且所述 5 员环、6 员环或 7 员环上任选地耦合了一个或多个苯并基;

先决条件是

(1) 当 h 是 2、X' 是 -X<sub>1</sub>-A<sub>3</sub>-X<sub>2</sub>- 且 X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> 和 A<sub>3</sub> 都是直连键时, R<sub>10</sub> 和 R<sub>11</sub> 不形成有 -CO- 插入的环;

(2) 当 X<sub>0</sub> 是 -CH=CH<sub>2</sub> 且 R<sub>11</sub> 是甲基时, R<sub>10</sub> 不是苯基或萘基; 和

(3) 当 X<sub>0</sub> 是 -CH=CH<sub>2</sub> 时或当 X<sub>0</sub> 是 -[CH<sub>2</sub>]<sub>h</sub>-X、X 是 OR<sub>20</sub> 且 R<sub>20</sub> 是甲基时, R<sub>10</sub> 和 R<sub>11</sub> 一起不形成有 -CO- 插入的 5 员环、6 员环或 7 员环;

R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 和 R<sub>15</sub> 彼此独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、插入了一个或多个 -O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或 -NR<sub>23</sub>(CO)- 的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基; 或者 R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 和 R<sub>15</sub> 是卤素、

-NO<sub>2</sub>, -CN, -Ar<sub>1</sub>, -(CO)R<sub>19</sub>,  
 -(CO)OR<sub>20</sub>, -(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>,  
 -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>, -OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> ;

任选地, 取代基 R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 和/或 R<sub>15</sub> 经由基团 R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 和/或 R<sub>15</sub> 与 R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 和 R<sub>15</sub> 所结合的苯基上的进一步取代基、或与所述苯基环的碳原子之一形成 5 员环、6 员环或 7 员环或耦合环; 其中, 除氢外, 所有基团 R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub> 和/或 R<sub>15</sub> 任选地还有一个有会在酸的作用时断裂的 -O-C- 键或 -O-Si- 键的基团取代;

R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub> 和 R<sub>18</sub> 彼此独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、插入了一个或多个 -O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或 -NR<sub>23</sub>(CO)- 的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基; 或者 R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub> 和 R<sub>18</sub> 是卤素、

-NO<sub>2</sub>, -CN, -Ar<sub>1</sub>, -(CO)R<sub>19</sub>,  
 -(CO)OR<sub>20</sub>, -(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>,  
 -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>, -OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> ;

任选地, 取代基 R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、和/或 R<sub>18</sub> 经由基团 R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、和/或 R<sub>18</sub> 与 R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、和/或 R<sub>18</sub> 所结合的苯环上的进一步取代基或与所述苯基环的碳原子之一形成 5 员环、6 员环或 7 员环或稠合环;

其中, 除氢外, 所有基团 R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、和/或 R<sub>18</sub> 任选地还有一个有会在酸的作用时断裂的-O-C-键或-O-Si-键的基团取代;

先决条件是

(4) R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub> 和 R<sub>18</sub> 当 X<sub>0</sub> 是 -CH=CH<sub>2</sub> 时并非全部同时是氢;

R<sub>19</sub> 是苯基、萘基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 烯基、C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 环烯基; 或者插入了一个或多个-O-的 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烷基; 或者插入了一个或多个-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或-NR<sub>23</sub>(CO)-的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基; 这些全都任选地有一个或多个 Ar<sub>1</sub>、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、卤素、NO<sub>2</sub>、CN、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧羰基、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 卤链烷酰基、卤苯甲酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 链烷酰基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代;

或者 R<sub>19</sub> 是氢;

R<sub>20</sub> 是苯基、萘基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 烯基、C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> 环烯基; 或者插入了一个或多个-O-的 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烷基; 或者插入了一个或多个-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或-NR<sub>23</sub>(CO)-的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基; 或者是 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 链烷酰基、或者是苯甲酰基、或者是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷磺酰基,

这些全都任选地有一个或多个 Ar<sub>1</sub>、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、卤素、NO<sub>2</sub>、CN、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧羰基、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 卤链烷酰基、卤苯甲酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺

酰氧基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代；

或者  $R_{20}$  是氢、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基或菲磺酰基；

$R_{21}$ 、 $R_{22}$  和  $R_{23}$  彼此独立地是苯基、萘基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_2-C_{12}$  烯基、 $C_4-C_{30}$  环烯基；或者插入了一个或多个-O-的  $C_2-C_{18}$  烷基；或者插入了一个或多个-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或-NR<sub>23</sub>(CO)-的  $C_3-C_{30}$  环烷基；或者是  $C_2-C_{18}$  链烷酰基、苯甲酰基或  $C_1-C_{18}$  烷磺酰基，这些全都任选地有一个或多个 Ar<sub>1</sub>、OH、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、卤素、NO<sub>2</sub>、CN、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、 $C_1-C_{12}$  烷硫基、 $C_2-C_{12}$  烷氧羰基、 $C_2-C_8$  卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代；

或者  $R_{21}$ 、 $R_{22}$  和  $R_{23}$  彼此独立地是氢、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、萘磺酰基、蒽磺酰基或菲磺酰基；

或者  $R_{21}$  和  $R_{22}$  与其所连接的氮原子一起形成一个任选地插入了-O-或-NR<sub>23</sub>-的 5 员环、6 员环或 7 员环；

先决条件是

(5) 当  $m$  是 1、 $X_0$  是  $-[CH_2]_h-X$ 、 $X_1$  是 OR<sub>20</sub> 或 NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub> 且  $R_{20}$  是氢、或者  $R_{21}$  和  $R_{22}$  均为氢时， $R_1$  和  $R_2$  并非同时都是对甲苯基或对氯苯基；

(6) 当  $m$  是 0、 $X_0$  是  $-[CH_2]_h-X$ 、 $X$  是 NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、 $R_{21}$  和  $R_{22}$  两者相同且均为插入了 O 的烷基时， $R_1$  不是噻吩基；

(7) 当  $X_0$  是  $-[CH_2]_h-X$ 、 $X$  是 OR<sub>20</sub>、 $R_{20}$  是乙基且  $R_8$  和  $R_9$  两者都是氢时， $R_7$  不是丙基；

(8) 当  $X_0$  是  $-CH=CH_2$ 、 $R_8$  和  $R_9$  两者都是氢、 $n$  是 1、 $R_7$  是 NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub> 且  $R_{21}$  是氢时， $R_{22}$  不是正丙基、异丙基或环己基，且  $R_{21}$  和  $R_{22}$  并非同是都是烯基；

$R_{24}$  是苯基、萘基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_4-C_{30}$  环烯基；或者是插入了一个或多个-O-的  $C_2-C_{18}$  烷基，或者是插

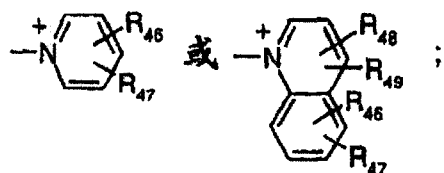
入了一个或多个-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或-NR<sub>23</sub>(CO)-的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基；

这些全都是无取代的或者有一个或多个 Ar<sub>1</sub>、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、卤素、NO<sub>2</sub>、-CN、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧羰基、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 卤链烷酰基、卤苯甲酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 链烷酰基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代；

或者 R<sub>24</sub> 是氢；

或者 R<sub>23</sub> 和 R<sub>24</sub> 与其所连接的 N 原子一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环，这些环任选地插入了-CO-或-O-，且任选地还稠合了一个或多个苯并环；

R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub> 和 R<sub>27</sub> 彼此独立地是氢；或者是苯基或萘基，两者均任选地有一个或多个 Ar<sub>1</sub>、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、卤素、NO<sub>2</sub>、-CN、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧羰基、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 卤链烷酰基、卤苯甲酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 链烷酰基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代；或者 R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub> 和 R<sub>27</sub> 是 C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> 烯基或 C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> 炔基；或者 R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub> 和 R<sub>27</sub> 是 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基，插入了一个或多个-O-的 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烷基，其中，基团 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基和 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> 烷基任选地有一个或多个 Ar<sub>1</sub>、OH、C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、卤素、NO<sub>2</sub>、-CN、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧羰基、C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> 卤链烷酰基、卤苯甲酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 链烷酰基、C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> 链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代；或者 R<sub>25</sub> 和 R<sub>26</sub> 适当与 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 亚烷基、-O-、-S-、或-CO-一起形成一个稠合环；或者 R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub> 和 R<sub>27</sub> 适当与 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 亚烷基、-O-、-S-、或-CO-一起形成一个 5 员环、6 员环、或 7 员环；或者 R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub> 和 R<sub>27</sub> 与其所连接的 N<sup>+</sup> 原子一起形成一个基团



$R_{28}$  和  $R_{29}$  彼此独立地是苯基, 该苯基任选地有一个或多个  $Ar_1$ 、 $OH$ 、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、卤素、 $NO_2$ 、 $-CN$ 、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $C_1-C_{12}$  烷硫基、 $C_2-C_{12}$  烷氧羰基、 $C_2-C_8$  卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代; 或者  $R_{28}$  和  $R_{29}$  彼此独立地是  $C_1-C_{18}$  烷基、插入了一个或多个  $-O-$  的  $C_2-C_{18}$  烷基, 其中, 基团  $C_1-C_{18}$  烷基和  $C_2-C_{18}$  烷基任选地有一个或多个  $Ar_1$ 、 $OH$ 、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、卤素、 $NO_2$ 、 $-CN$ 、 $C_1-C_{12}$  烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $C_1-C_{12}$  烷硫基、 $C_2-C_{12}$  烷氧羰基、 $C_2-C_8$  卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1-C_{12}$  烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰基、 $C_2-C_{12}$  链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代; 或者  $R_{28}$  和  $R_{29}$  适当时与  $C_1-C_2$  亚烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、或  $-CO-$  一起形成一个稠合环; 或者  $R_{28}$  和  $R_{29}$  适当时与  $C_1-C_2$  亚烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、或  $-CO-$  一起形成一个 5 员环、6 员环或 7 员环;

$R_{30}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$  和  $R_{33}$  彼此独立地是氢、卤素、 $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_{18}$  烷氧基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $C_2-C_{18}$  链烷酰基、苯甲酰基、苯基、 $-S-$  苯基、 $OR_{20}$ 、 $SR_{23}$ 、 $NR_{21}R_{22}$ 、 $C_2-C_6$  烷氧羰基、苯氧羰基、 $S(O)_p$ 、 $C_1-C_{18}$  烷基、无取代或有  $C_1-C_{18}$  烷基取代的  $S(O)_p$ 、 $C_6-C_{12}$  芳基、 $SO_2O$ 、 $C_6-C_{10}$  芳基或  $NHCONH_2$ ;

$R_{34}$  和  $R_{35}$  彼此独立地有对  $R_5$  给出的含义之一; 或者  $R_{34}$  和  $R_{35}$  合在一起是  $-CO-NR_{23}CO-$ ; 或者  $R_{34}$  和  $R_{35}$  合在一起是  $-C(R_{30})=C(R_{31})-C(R_{32})=C(R_{33})-$ ;

$Ar_1$  是苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基, 所有这些都任选地有一个或多个  $C_1-C_{18}$  烷基、 $C_1-C_8$  卤烷基、 $C_3-C_{30}$  环烷基、插入了一个或

多个-O-、-S-、-NR<sub>23</sub>-、-O(CO)-、或-NR<sub>23</sub>(CO)-的 C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基取代；或有卤素、-NO<sub>2</sub>、-CN、苯基、

-(CO)R<sub>19</sub>, -(CO)OR<sub>20</sub>,

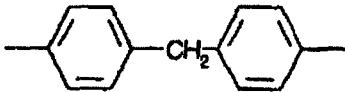
-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>,  
-OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>

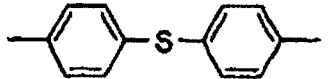
取代，任选地，取代基

-(CO)R<sub>19</sub>, -(CO)OR<sub>20</sub>,

-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>,  
-OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>

经由基团 R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub> 和/或 R<sub>23</sub> 与苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基环上的进一步取代或与苯基、萘基、蒽基、菲基、或杂芳基环的碳原子之一形成 5 员环、6 员环或 7 员环；

Ar<sub>2</sub> 是亚苯基、亚萘基、、亚联苯基、氧二亚

苯基或, 其中，这些基团任选地有一个或多个 C<sub>1</sub>-

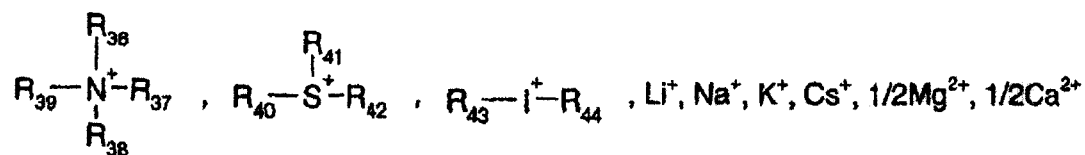
C<sub>18</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 卤烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> 环烷基、卤素、-NO<sub>2</sub>、-CN、-Ar<sub>1</sub>、-  
(CO)R<sub>19</sub>、-(CO)OR<sub>20</sub>、-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-O(CO)R<sub>19</sub>、-O(CO)  
OR<sub>20</sub>、-O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>、-NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>、-  
OR<sub>20</sub>、-NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、-SR<sub>23</sub>、-SOR<sub>19</sub>、-SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或-OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 取代，任选  
地取代基

-(CO)R<sub>19</sub>, -(CO)OR<sub>20</sub>,

-(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -O(CO)R<sub>19</sub>, -O(CO)OR<sub>20</sub>, -O(CO)NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)R<sub>19</sub>, -NR<sub>23</sub>(CO)OR<sub>20</sub>,  
-OR<sub>20</sub>, -NR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>, -SR<sub>23</sub>, -SOR<sub>19</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>19</sub> 和/或 -OSO<sub>2</sub>R<sub>19</sub>

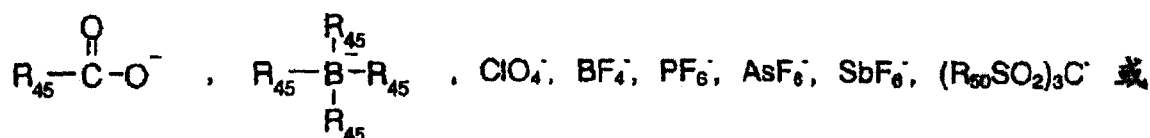
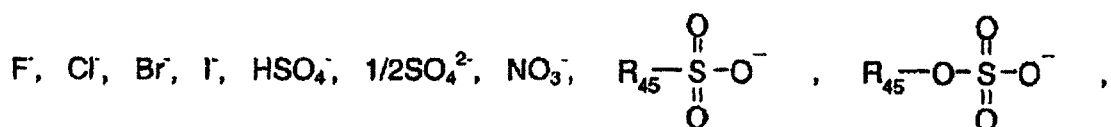
经由基团 R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub> 和/或 R<sub>23</sub> 与这些基团上的进一步取代基  
或与这些基团的碳原子之一形成 5 员环、6 员环或 7 员环；

$M^+$ 是



或  $1/2Ba^{2+}$ ;

$L^-$ 是



$(R_{60}SO_2)_2N^-$ ;

$R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ 和 $R_{39}$ 有对 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 和 $R_{27}$ 给出的含义之一;

$R_{40}$ 、 $R_{41}$ 和 $R_{42}$ 有对 $R_{28}$ 和 $R_{29}$ 给出的含义之一;

$R_{43}$ 和 $R_{44}$ 彼此独立地是苯基, 该苯基任选地有一个或多个  $Ar_1$ 、 $OH$ 、 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基、 $C_1$ - $C_8$ 卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$ 环烷基、卤素、 $NO_2$ 、 $-CN$ 、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷氧基、苯氧基、苯氧羰基、苯硫基、苯硫羰基、 $-NR_{21}R_{22}$ 、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷硫基、 $C_2$ - $C_{12}$ 烷氧羰基、 $C_2$ - $C_8$ 卤链烷酰基、卤苯甲酰基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷磺酰基、苯磺酰基、(4-甲基苯基)磺酰基、 $C_1$ - $C_{12}$ 烷磺酰氧基、苯磺酰氧基、(4-甲基苯基)磺酰氧基、 $C_2$ - $C_{12}$ 链烷酰基、 $C_2$ - $C_{12}$ 链烷酰氧基、苯甲酰基和/或苯甲酰氧基取代; 或 $R_{43}$ 和 $R_{44}$ 适当与 $C_1$ - $C_2$ 亚烷基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、或 $-CO-$ 一起形成一个稠合环;

$R_{45}$ 是 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基、 $C_1$ - $C_8$ 卤烷基、樟脑基、苯基- $C_1$ - $C_3$ 烷基、 $C_3$ - $C_{30}$ 环烷基、 $C_4$ - $C_{30}$ 环烯基、苯基、萘基、蒽基或菲基; 所有这些全都任选地有一个或多个 $C_1$ - $C_{18}$ 烷基、 $C_1$ - $C_8$ 卤烷基、 $C_3$ - $C_{30}$ 环烷基、卤素、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-Ar_1$ 、 $-(CO)R_{19}$ 、 $-(CO)OR_{20}$ 、 $-(CO)NR_{21}R_{22}$ 、 $-O(CO)R_{19}$ 、 $-O(CO)OR_{20}$ 、 $-O(CO)NR_{21}R_{22}$ 、 $-NR_{23}(CO)R_{19}$ 、

$-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ 、 $-\text{SR}_{23}$ 、 $-\text{SOR}_{19}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_{19}$  和/或  $-\text{OSO}_2\text{R}_{19}$  取代,

$\text{R}_{46}$  和  $\text{R}_{47}$  彼此独立地有对  $\text{R}_5$  给出的含义之一; 或者  $\text{R}_{46}$  和  $\text{R}_{47}$  一起是  $-\text{CO}-\text{NR}_{23}-\text{CO}-$  或  $-\text{C}(\text{R}_{30})=\text{C}(\text{R}_{31})-\text{C}(\text{R}_{32})=\text{C}(\text{R}_{33})-$ ;

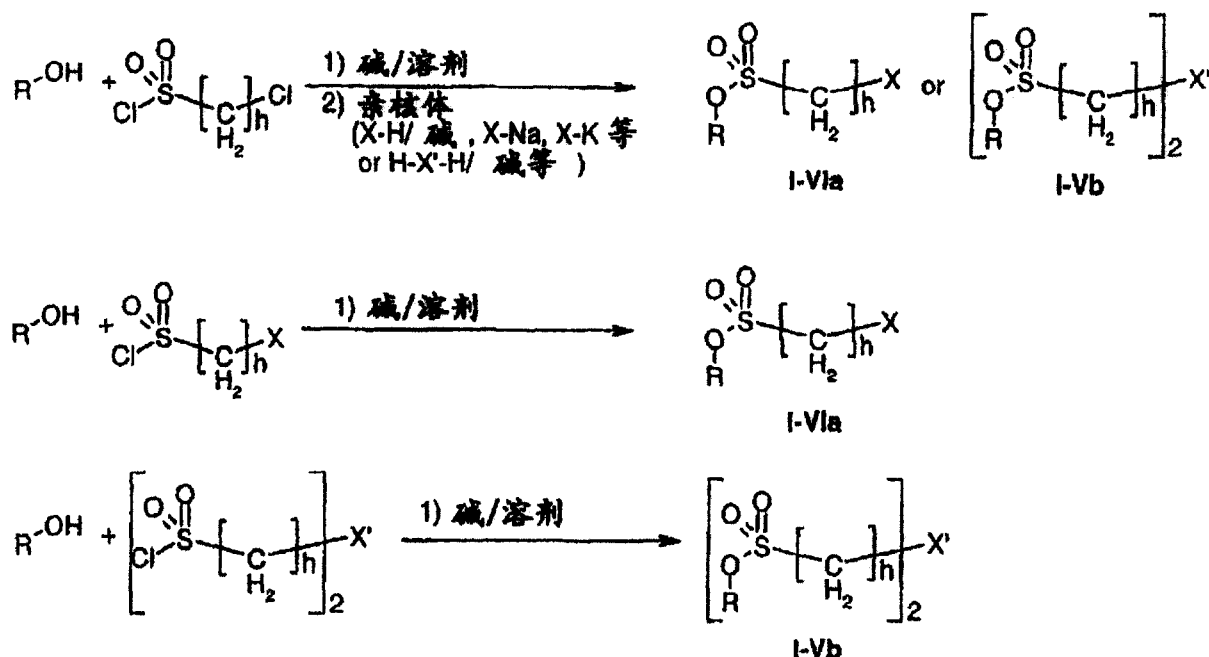
$\text{R}_{48}$  和  $\text{R}_{49}$  彼此独立地有对  $\text{R}_5$  给出的含义之一; 或者  $\text{R}_{48}$  和  $\text{R}_{49}$  一起是  $-\text{CO}-\text{NR}_{23}-\text{CO}-$  或  $-\text{C}(\text{R}_{30})=\text{C}(\text{R}_{31})-\text{C}(\text{R}_{32})=\text{C}(\text{R}_{33})-$ ;

$\text{R}_{50}$  是  $\text{C}_1-\text{C}_8$  全氟烷基;

$\text{Q}_1$  是  $-\text{CR}_{35}-$  或  $-\text{N}-$ ; 和

$\text{Q}_2$  是  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  或  $-\text{NR}_{23}-$ .

式中  $\text{X}_0$  是  $-\text{[CH}_2\text{]}_h\text{-X}$  的式 Ia、IIa、IIIa、IVa、Va 和 VIa 的磺酸衍生物, 以及式 Ib、IIb、IIIb、IVb 或 Vb 的化合物, 一般可以用文献上记载的方法制备, 例如, 使所述式的对应游离醇或肟 ( $\text{R-OH}$ ) 与氯烷基磺酰氯在碱的存在下反应, 随后与亲核体 (例如  $\text{X-H}$ 、 $\text{X-Na}$ , 如 Angew.Chem.Int.Ed.1965,4,300 中所述) 或与适当磺酰氯反应.



游离肟或醇 ( $\text{R-OH}$ ) 与以上提到的磺酰氯的反应通常在非质子溶剂例如甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃 (THF)、丙酮、或二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 在碱例如吡啶、叔胺例如三乙胺的存在下进行, 或者通过使一种肟或醇的盐与所希望的磺酰氯反应进行. 这些方法公开于例如 EP 48615 中. 例如, 使所讨论的肟与一种醇钠在二甲基甲酰胺中反

应,可以得到肟的钠盐。这样的反应是业内人士众所周知的,一般在-15 - +50℃、较好 0℃-20℃范围内的温度进行。随后与亲核体的反应可以在例如以上提到的非质子溶剂或质子溶剂例如水、甲醇、乙醇、或2-丙醇中进行。亲核体例如游离醇、硫醇、伯胺或仲胺(X-H)可以与碱例如叔胺如三乙胺或吡啶一起添加,或者可以采用亲核体例如醇盐、硫醇盐、亚磺酸盐、磺酸盐、羧酸盐、酰胺或酰亚胺的钠盐或钾盐(X-Na、X-K)。这样的反应是业内人士众所周知的,通常在-80 - +150℃、较好-20 - 80℃范围内的温度进行。

氯烷基磺酰氯是商业上可得到的,或者一般可以用文献上记载的方法制备,例如,使卤代醇与 NaSO<sub>3</sub> 或 NaHSO<sub>3</sub> 反应,随后用 PCl<sub>5</sub> 或亚硫酸二氯处理,如 Chem.Ber.1955,88,201 上记载的,或者使α,ω-二卤代烷与 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 或 NaHSO<sub>3</sub> 反应,如 Org.Syn., 1943, II, 558 上记载的,随后用 PCl<sub>5</sub> 或亚硫酸二氯处理。以上所述的适用磺酰氯(X(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>2</sub>Cl)可以用文献上记载的方法制备,例如使氯烷基磺酸或其盐与亲核体(X-H、X-Na)反应、随后与 PCl<sub>5</sub> 或亚硫酸二氯反应,或者使1,3-丙烷磺与亲核体(X-H、X-Na)反应、随后与 PCl<sub>5</sub> 或亚硫酸二氯反应,例如,如 Industrial and Engineering Chemistry, 1964,56,41 和 Chem.Ber.1955,88,201 上记载的。这些反应是业内人士众所周知的。

式中 X<sub>0</sub> 是 -CH=CH<sub>2</sub> 的式 Ia、IIa、IIIa、IVa、Va 和 VIa 的磺酸衍生物一般可以用文献上记载的方法制备,例如,使所述式的对应游离醇或肟(R-OH)与2-氯乙烷磺酰氯在碱的存在下反应,如 Angew.Chem.Int.Ed.1965,4,300 上记载的:



以上提到的这种游离肟或醇(R-OH)与2-氯乙烷磺酰氯的反应通常在非质子溶剂例如甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃(THF)、丙酮、或二甲基甲酰胺(DMF)中在一种碱例如吡啶、叔胺如三乙胺的存在下进行,或者通过使一种肟或醇的盐与所希望的磺酰氯反应进行。这样的反应是业内人士众所周知的,一般在-15 - +50℃、较好 0-20℃范围内的温度进行。

对应的游离肟和醇 (R-OH) 是商业上可得到的, 或者可以按照例如 US 6004724、WO 00/10972、GB 2348644、US 4540598 中所述的程序制备。这些反应是业内人士众所周知的。

肟的合成会导致式 Ia、Ib、IIa 和 IIb 化合物的异构体形式的生成。肟基的双键可以呈顺式 (顺, Z) 和反式 (反, E), 也可以呈这两种几何异构体的混合物。在本发明中, 各个体几何异构体以及这两种几何异构体的任何混合物均可使用。因此, 本发明也涉及式 Ia、Ib、IIa 和 IIb 化合物的异构体形式的混合物。如果愿意, 这些异构体化合物可以用业内人士已知的通常方法分离。

令人感兴趣的是式 Ia、Ib、IIa 和/或 IIb 化合物, 式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、X、X'、m、n、h 和 G 的定义同上。

令人感兴趣的是式 Ia、Ib、IIa 和/或 IIb 的进一步化合物, 式中 m 是 0;

$R_2$  是  $C_1$ - $C_8$  卤烷基或 -CN;

$R_4$  是 -CN;

G 是 S 或式  $Z_1$  的基团;

$R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、X、X'、n、h、 $Q_1$  和  $R_{34}$  的定义同上。

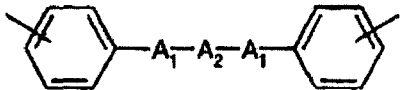
其它令人感兴趣的化合物有式 Ia、Ib、IIa、IVa, 式中

n 是 1 或 2;

m 是 0;

h 是 2;

$R_1$  当 n 是 1 时是任选地有  $C_1$ - $C_4$  烷基或  $OR_{20}$  取代的苯基;

$R_1$  当 n 是 2 时是  ;

$A_1$  是直连键或 -O-;

$A_2$  是  $C_1$ - $C_4$  亚烷基;

$A_3$  是 - $A_1$ - $A_2$ - $A_1$ -;

$R_2$  是  $C_1$ - $C_4$  卤烷基;

$R_3$  是任选地有  $C_1$ - $C_4$  烷基取代的苯基;

$R_4$  是 -CN;

X 是  $-\text{OR}_{20}$ ,  $\text{SR}_{23}$ ,  $\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ,  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{24}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}_{19}$  或  $-\text{N}^+\text{R}_{25}\text{R}_{26}\text{R}_{27} \text{L}^-$ ;

$\text{X}_1$  和  $\text{X}_2$  是  $-\text{S}-$ ;

$\text{R}_{20}$  是  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基、或插入了  $-\text{O}-$  的  $\text{C}_2\text{-C}_8$  烷基;

$\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$  和  $\text{R}_{23}$  是任选地有  $\text{OH}$  取代的  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基; 或

$\text{R}_{23}$  和  $\text{R}_{24}$  与其所连接的  $\text{N}$  原子一起形成一个插入了  $-\text{CO}-$  且稠合了一个苯并环的 5 员环;

$\text{R}_{25}$ 、 $\text{R}_{26}$  和  $\text{R}_{27}$  与其所键合的  $\text{N}^+$  原子一起形成一个基团  $-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}_{46}\text{R}_{47})$ ;

$\text{Ar}_1$  是任选地有  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基或  $\text{OR}_{20}$  取代的苯基;

$\text{L}^-$  是  $\text{SO}_3\text{R}_{45}$ ;

$\text{R}_{45}$  是  $\text{C}_1\text{-C}_8$  卤烷基; 和

$\text{R}_{46}$  和  $\text{R}_{47}$  是氢。

进一步令人感兴趣的是式 Ia 化合物, 式中

$n$  是 1 或 2;

$m$  是 0;

$h$  是 2;

$\text{R}_1$  当  $n$  是 1 时是任选地有  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基或  $\text{OR}_{20}$  取代的苯基;

$\text{R}_1$  当  $n$  是 2 时是  $-\text{A}_1\text{-A}_2\text{-A}_1-$ ;

$\text{A}_1$  是  $-\text{O}-$ ;

$\text{A}_2$  是  $\text{C}_1\text{-C}_4$  亚烷基;

$\text{R}_2$  是  $\text{C}_1\text{-C}_4$  卤烷基;

$\text{X}$  是  $-\text{OR}_{20}$ 、 $-\text{SR}_{23}$  或  $-\text{NR}_{23}(\text{CO})\text{R}_{24}$ ;

$\text{R}_{20}$  是  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基、或是插入了  $-\text{O}-$  的  $\text{C}_2\text{-C}_8$  烷基;

$\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$  和  $\text{R}_{23}$  是任选地有  $\text{OH}$  取代的  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基; 或

$\text{R}_{23}$  和  $\text{R}_{24}$  与其所连接的  $\text{N}$ -原子一起形成一个插入了  $-\text{CO}-$  且稠合了一个苯并环的 5 员环; 和

$\text{Ar}_1$  是任选地有  $\text{C}_1\text{-C}_4$  烷基或  $\text{OR}_{20}$  取代的苯基。

式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 和 VIa 化合物可以用来作为光致抗蚀剂中的光敏酸给体。抗蚀剂体系可以制备如下: 包含式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、或 VIa

化合物的体系的成像照射，随后一个显影步骤。

化学放大光致抗蚀剂要理解为一种抗蚀剂组合物，其中，辐射敏感成分提供催化量的酸，该酸随后催化该抗蚀剂的至少一种酸敏感成分的化学反应。结果是诱发该抗蚀剂的照射区与非照射区之间的溶解性差异。由于这一过程的催化性质，一个酸分子当它经由反应性聚合物基体从一个反应部位扩散到下一个反应部位时，只要它不被任何次级反应截留或破坏，就会触发多个部位上的反应。因此，小的酸浓度就足以诱发该抗蚀剂中曝光区与未曝光区之间溶解性的高度差异。因此，只需要低浓度的潜酸化合物。结果，可以配制在光学成像中在曝光波长上有高反差和高透明度的抗蚀剂，该抗蚀剂又以高光敏度产生陡峭、垂直的影像轮廓。然而，作为这种催化过程的结果，要求该潜酸催化剂是化学上和热学上非常稳定的（只要不被照射），以期在抗蚀剂贮存期间或在加工期间不发生酸，这在大多数情况下需要一个曝光后烘烤步骤来启动或完成催化反应从而导致溶解性差异。也要求该潜催化剂在液体抗蚀剂配方中和固体抗蚀剂薄膜中有良好溶解性，以避免任何微粒发生，否则会干扰这些抗蚀剂在微电子制造工艺中的应用。

成鲜明对照的是，不以化学放大机理为依据的正抗蚀剂材料必须含有高浓度潜酸，因为只有在曝光下从该潜酸发生的酸浓度才有助于提高该曝光区在碱性显影剂中的溶解度。由于小的酸浓度只对此类抗蚀剂的溶解速率变化产生微小影响而且该反应在此典型地无需曝光后烘烤就能进行，因而，关于该潜酸的化学稳定性和热稳定性的要求不如对化学放大正抗蚀剂那样大的需求。这些抗蚀剂也需要高得多的曝光剂量才能发生足够的酸来达到曝光区在碱性显影剂中的足够溶解度，而且也困扰于相对低的光学透明度（由于需要高浓度潜酸所致），因而也困扰于较低的分辨率和倾斜的影像。因此，基于非化学放大技术的抗蚀剂组合物，与化学放大抗蚀剂相比，是光敏度、分辨率和影像品质较差的。

从以上所述显而易见的是，潜催化剂的化学稳定性和热稳定性对于化学放大抗蚀剂是至关重要的，而且在非化学放大抗蚀剂中可以起作用的潜酸不一定适用于化学放大抗蚀剂，这是由于不同的酸扩散要求、酸强度要求、以及热稳定性和化学稳定性要求的缘故。

作为该抗蚀剂照射期间或之后该抗蚀剂材料的酸催化反应的结果而发生的照射部分与非照射部分之间抗蚀剂溶解性差异可能有两种类型，因类型而异，该抗蚀剂中存在进一步的成分。当按照本发明的组合物包含能使该组合物照射后在显影剂中的溶解度提高的成分时，该抗蚀剂是正的。因此，本发明涉及一种化学放大的正光致抗蚀剂。

另一方面当，当该配方的成分能使该组合物照射后的溶解度降低时，该抗蚀剂是负的。因此，本发明也涉及一种化学放大的负光致抗蚀剂。

在未曝光区中能使抗蚀剂配方中另外存在的碱性可溶粘结剂树脂的溶解速率降低、而且在未曝光区中是基本上碱不可溶的从而抗蚀剂薄膜在用碱性溶液显影之后仍留在未曝光区中、但在酸的存在下裂解或能进行重排从而使其反应产物变得在碱性显影剂中可溶的单体或聚合物化合物，在下文中称为溶解抑制剂。

本发明，作为一种特定实施方案，包括一种化学放大的碱性可显影光致抗蚀剂组合物，包含

(a1) 至少一种有能在酸的存在下分解并能提高曝光区中抗蚀剂薄膜在碱性显影剂水溶液中的溶解度的酸不稳定基团的聚合物，和

(b) 式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的至少一种化合物。

本发明的一种进一步实施方案是一种化学放大的正碱性可显影光致抗蚀剂组合物，包含

(a2) 至少一种有至少一个能在酸的存在下分解并能提高在碱性显影剂水溶液中的溶解度的酸不稳定基团的单体或低聚物溶解抑制剂和至少一种碱可溶聚合物，和

(b) 式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的至少一种化合物。

本发明的另一种特定实施方案寓于一种化学放大的正碱性可显影光致抗蚀剂组合物，包含

(a1) 至少一种有能在酸的存在下分解并能提高曝光区在碱性显影剂中的溶解度的酸不稳定基团的聚合物；

(a2) 有至少一个酸不稳定基团、能在酸的存在下分解并能提高曝光区的碱性溶解度的单体或低聚物溶解抑制剂；

(a3) 呈仍能保持未曝光区抗蚀剂薄膜基本上不溶于碱性显影剂中的浓度的碱可溶单体、低聚物或聚合物化合物；和

(b) 式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的至少一种化合物。

因此，本发明涉及一种化学放大光致抗蚀剂组合物，包含

(a1) 至少一种有一个能在酸的存在下分解以提高在碱性显影剂水溶液中的溶解度的酸不稳定基团的聚合物，和/或

(a2) 至少一种有一个能在酸的存在下分解以提高在碱性显影剂水溶液中的溶解度的酸不稳定基团的单体或低聚物溶解抑制剂，和/或

(a3) 至少一种碱可溶的单体、低聚物或聚合物化合物；和

(b) 作为光敏酸给体的式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的至少一种化合物。

该组合物，除成分 (b) 外，还可以包含其它光敏酸给体和/或 (c) 其它添加剂。

这样的化学放大正抗蚀剂体系的描述见例如

E. Reich-

manis, F. M. Houlihan, O. Nalamasu, T. X. Neenan, Chem. Mater. 1991, 3, 394; 或 C. G. Willson, "Introduction to Microlithography, 2nd. Ed.; L. S. Thompson, C. G. Willson, M. J. Bowden, Eds., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1994, p. 139.

能在酸的存在下分解而产生芳香族羟基、羧基、酮基和醛基并能提高在碱性显影剂水溶液中的溶解度的酸不稳定基团的适用实例是例如烷氧烷基醚基、四氢呋喃醚基、四氢吡喃醚基、叔烷酯基、三苯甲基醚基、甲硅烷基醚基、烷基碳酸酯基例如叔丁氧羰氧基、三苯甲基酯基、甲硅烷基酯基、烷氧甲基酯基、苄基酯基、缩醛基、缩酮基、四氢吡喃基酯基、四氢呋喃基酯基、叔烷基醚基、叔烷基酯基等。

有能通过酸的作用分解以提高包含该聚合物的抗蚀剂薄膜在碱性显影溶液中的溶解度的官能团、可以掺入按照本发明的正抗蚀剂中的聚合物，可以有酸不稳定基团在其主链和/或侧链上，较好在其侧链上。

适合于在本发明中使用的、有酸不稳定基团的聚合物可以用一种聚合物类似反应获得，其中，碱性可溶基团部分地或完全地转化成各自的酸不稳定基团，也可以通过有已经附着的酸不稳定基团的单体的

(共)聚合直接获得, 如例如

EP 254853, EP 878738, EP 877293, JP-A-2-25850, JP-A-3-223860, 和 JP-A-4-251259

中所公开的。

在本发明中, 有悬挂到聚合物主链上的酸不稳定基团的聚合物, 较好是有诸如能在相对低曝光后烘烤温度(典型地在室温-110℃之间)就完全断裂的甲硅烷基醚、缩醛、缩酮和烷氧烷酯基(称为“低活化能保护基”)的聚合物, 和有诸如需要较高烘烤温度(典型地>110℃)才能在酸的存在下完成脱保护反应的、在酯键氧原子的邻位含有仲碳原子或叔碳原子的叔丁基酯基、叔丁氧羰基(TBOC)或其它酯基(称为“高活化能保护基”)的聚合物。也可以应用混合体系, 其中, 在一种聚合物内既存在高活化能保护基也存在低活化能保护基。替而代之, 在按照本发明的光敏正抗蚀剂组合物中, 可以使用各自利用不同保护基化学的聚合物的聚合物共混物。

有酸不稳定基团的较好聚合物是包含下列各异单体类型的聚合物和共聚物:

1) 含有能在酸的存在下分解以提高在碱性显影剂水溶解中的溶解度的酸不稳定基团的单体, 和

2) 既没有酸不稳定基团也没有能对碱性溶解度做出贡献的基团的单体, 和/或

3) 能对该聚合物的碱性水溶解度做出贡献的单体。

类型1)单体的实例是:

(甲基)丙烯酸非环状或环状仲烷酯和叔烷酯, 例如丙烯酸丁酯、包括丙烯酸叔丁酯, 甲基丙烯酸丁酯、包括甲基珠途同归烯酸叔丁酯, (甲基)丙烯酸3-氧代环己酯, (甲基)丙烯酸四氢吡喃酯, (甲基)丙烯酸2-甲基金刚烷酯, (甲基)丙烯酸环己酯, (甲基)丙烯酸降冰片酯, 丙烯酸(2-四氢吡喃基)氧降冰片醇酯, 甲基丙烯酸(2-四氢吡喃基)氧甲基三环十二烷甲醇酯, (甲基)丙烯酸三甲基甲硅烷基甲酯, 丙烯酸(2-四氢吡喃基)氧降冰片醇酯, 甲基丙烯酸(2-四氢吡喃基)氧甲基三环十二烷甲醇酯, (甲基)丙烯酸三甲基甲硅烷基甲酯, 邻/间/对(3-氧代环己氧基)苯乙烯, 邻/间/对(1-甲基-1-苯基乙

氧基)苯乙烯, 邻/间/对四氢吡喃氧基苯乙烯, 邻/间/对金刚烷氧基苯乙烯, 邻/间/对环己氧基苯乙烯, 邻/间/对降冰片氧基苯乙烯, 非环状或环状烷氧羰基苯乙烯, 例如邻/间/对丁氧羰基苯乙烯, 包括对叔丁氧羰基苯乙烯, 邻/间/对(3-氧代环己氧羰基)苯乙烯, 邻/间/对(1-甲基-1-苯基乙氧羰基)苯乙烯, 邻/间/对四氢吡喃氧羰基苯乙烯, 邻/间/对金刚烷氧羰基苯乙烯, 邻/间/对环己氧羰基苯乙烯, 邻/间/对降冰片氧羰基苯乙烯, 非环状或环状烷氧羰氧基苯乙烯, 例如邻/间/对丁氧羰氧基苯乙烯, 包括对叔丁氧羰氧基苯乙烯, 邻/间/对(3-氧代环己氧羰氧基)苯乙烯, 邻/间/对(1-甲基-1-苯基乙氧羰氧基)苯乙烯, 邻/间/对四氢吡喃氧羰氧基苯乙烯, 邻/间/对金刚烷氧羰氧基苯乙烯, 邻/间/对环己氧羰氧基苯乙烯, 邻/间/对降冰片氧羰氧基苯乙烯, 非环状或环状烷氧羰烷氧基苯乙烯, 例如邻/间/对丁氧羰甲氧基苯乙烯, 叔丁氧羰甲氧基苯乙烯, 邻/间/对(3-氧代环己氧羰甲氧基)苯乙烯, 邻/间/对(1-甲基-1-苯基乙氧羰甲氧基)苯乙烯, 邻/间/对四氢吡喃氧羰甲氧基苯乙烯, 邻/间/对金刚烷氧羰甲氧基苯乙烯, 邻/间/对环己氧羰甲氧基苯乙烯, 邻/间/对降冰片氧羰甲氧基苯乙烯, 三甲基甲硅烷氧基苯乙烯, 二甲基(丁基)甲硅烷氧基苯乙烯, 乙酸不饱和烷酯, 例如乙酸异丙烯酯及其衍生物。

带有低活化能酸不稳定基团的类型1)单体包括, 例如, 对或间(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-甲氧基-1-甲基丙氧基)苯乙烯, 对或间(1-甲氧基-1-甲基丙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-甲氧基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-甲氧基乙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-乙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-乙氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-乙氧基-1-甲基丙氧基)苯乙烯, 对或间(1-乙氧基-1-甲基丙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-乙氧基己氧基)苯乙烯, 对或间(1-乙氧基乙氧基)甲基苯乙烯, 对(1-乙氧基苯基-乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-正丙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-正丙氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-正丙氧基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-正丙氧基乙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-异丙氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-异丙氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-异丙氧基乙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-

异丙氧基-1-甲基丙氧基)苯乙烯, 对或间(1-异丙氧基-1-甲基丙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-异丙氧基丙氧基)苯乙烯, 对或间(1-异丙氧基丙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-正丁氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-正丁氧基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-异丁氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-叔丁氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-正戊氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-异戊氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-正己氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-环己氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-苄氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-苄氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-甲氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯, 对或间(1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲基乙氧基)苯乙烯, 对或间(1-三甲基甲硅烷氧基-1-甲基乙氧基)甲基苯乙烯。有烷氧烷基酯酸不稳定基团的聚合物的其它实例见 US 5225316 和 EP 829766。有缩醛保护基的聚合物的实例见

US 5670299, EP 780732, US 5627006, US 5558976, US 5558971, US 5468589, EP 704762, EP 762206, EP 342498, EP 553737 以及 ACS Symp. Ser. 614, Microelectronics Technology, pp. 35-55 (1995) 和 J. Photopolymer Sci. Technol. Vol. 10, No. 4 (1997), pp. 571-578。

本发明中使用的聚合物是不受限制的。

关于有缩醛基作为酸不稳定基团的聚合物, 可以包括酸不稳定交联, 见例如

H.-T. Schacht, P. Falcigno, N. Muenzel, R. Schulz, 和 A. Medina, ACS Symp. Ser. 706 (Micro- and Nanopatterning Polymers), p. 78-94, 1997; H.-T. Schacht, N. Muenzel, P. Falcigno, H. Holzwarth, 和 J. Schneider, J. Photopolymer Science 和 Technology, Vol.9, (1996), 573-586。

从抗蚀剂图案的耐热性的观点来看, 这种交联体系是较好的。

有高活化能酸不稳定基团的单体是例如对叔丁氧羰氧基苯乙烯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷酯、

甲基丙烯酸异冰片酯。

按照类型 2) 的共聚单体的实例是:

芳香族乙烯基单体例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基萘、茚、乙烯基脂环化合物例如乙烯基降冰片烷、乙烯基金刚烷、乙烯基环己烷、(甲基)丙烯酸烷酯例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、乙烯基环己烷、乙烯基环己醇、以及马来酸酐。

按照类型 3) 的共聚单体的实例是:

乙烯基芳香族化合物例如羟基苯乙烯, 丙烯酸化合物例如甲基丙烯酸, 乙基羰氧基苯乙烯及其衍生物。这些聚合物的描述见例如

US 5827634, US 5625020, US 5492793, US 5372912, EP 660187, US 5679495, EP 813113 和 EP 831369。

进一步实例是巴豆酸、异巴豆酸、3-丁烯酸、丙烯酸、4-戊烯酸、丙炔酸、2-丁炔酸、马来酸、富马酸、和乙炔羧酸。本发明中使用的聚合物没有限定。

聚合物中酸不稳定单体的含量可以在广阔范围内变化, 并取决于其它共聚体的数量和脱保护聚合物的碱性溶解度。典型地说, 该聚合物中有酸不稳定基团的单体的含量是 5-60 mol%。若含量太小, 则显影速率和曝光区中抗蚀剂残留太低。若酸不稳定单体的含量太高, 则抗蚀剂图案显影后清晰度不良(受侵蚀), 狭窄的特色再也无法分辨和/或显影期间该抗蚀剂松弛了其对基材的粘合。较好, 有酸不稳定基团的共聚物的  $M_w$  为约 3,000-约 200,000、更好约 5,000-约 50,000, 分子量分布为约 3 或更小、更好为约 2 或更小。非苯酚聚合物, 例如丙烯酸烷酯如丙烯酸叔丁酯或甲基丙烯酸叔丁酯与乙烯基脂环化合物例如乙烯基降冰片基或乙烯基环己醇的共聚物也可以通过这样的自由基聚合或其它已知程序制备, 而且适当地说, 将具有约 8,000-约 50,000 的  $M_w$  和约 3 或更小的分子量分布。为了挖制该聚合物的玻璃化温度等的目的, 适用时, 可以以适当数量添加其它共聚单体。

本发明中, 可以使用两种或更多种有酸不稳定基团的聚合物的混合物。例如, 可以使用有非常容易断裂的酸不稳定基团例如缩醛基或四氢吡喃氧基的聚合物和有不太容易断裂的酸可裂解基团例如叔烷酯

基的聚合物的混合物。此外，也可以通过掺合两种或更多种有不同酸可裂解基团例如叔丁酯基和 2-甲基金刚烷基或 1-乙氧基乙氧基和四氢吡喃氧基的聚合物，并用不同大小的酸可裂解基团。也可以使用非交联树脂和交联树脂的混合物。以所有固体成分的总量的基准，本发明中这些聚合物的数量较好是 30-99 wt%、更好是 50-98 wt%。为了控制碱溶解度，该组合物中可以进一步掺入没有酸不稳定基团的碱可溶树脂或者单体化合物或低聚物化合物。

与具有不同酸不稳定基团的聚合物的聚合物共混物的实例见 EP 780732、EP 679951 和 US 5817444。

本发明中较好使用单体和低聚物溶解抑制剂 (a2)。

本发明中使用的有酸不稳定基团的单体或低聚物溶解抑制剂是一种在分子结构中有至少一个酸不稳定基团、能在酸的存在下分解以提高在碱性显影剂水溶液中的溶解度的化合物。实例是烷氧甲基醚基、四氢呋喃基醚基、四氢吡喃基醚基、烷氧乙基醚基、三苯甲基醚基、甲硅烷基醚基、烷基碳酸酯、三苯甲基酯基、甲硅烷基酯基、烷氧甲基酯基、乙烯基碳酸酯基、叔烷基氨基甲酸酯基、三苯甲基氨基、枯基酯基、缩醛基、缩酮基、四氢吡喃酯基、四氢呋喃酯基、叔烷基醚基、叔烷基酯基等。本发明中使用的酸可分解溶解抑制性化合物的分子量是 3,000 或更低、较好 100-3,000、更好 200-2,500。

有酸不稳定基团的单体和低聚物溶解抑制剂的实例是 EP 0831369 中描述为式 (I) - (XVI) 的那些。有酸不稳定基团的其它适用溶解抑制剂见

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

该组合物也可以含有聚合物溶解抑制剂,例如,如US 5354643中所述的聚缩醛,或者聚-N,O-缩醛,例如US 5498506中所述的那些,要么与碱性可溶聚合物组合,要么与含有能提高抗蚀剂薄膜曝光后在显影剂中的溶解度的酸不稳定基团的聚合物组合,要么与这两种类型聚合物组合。

在本发明中与式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的磺酸衍生物、碱可溶聚合物和/或有酸不稳定基团的聚合物组合使用有酸不稳定基团的溶解抑制剂的情况下,以该光敏组合物的所有固体成分的总量为基准,溶解抑制剂的量是 3-55 wt%、较好 5-45 wt%、最好 10-35 wt%。

在本发明中较好使用一种可溶于碱水溶液中的聚合物(a3)。这些聚合物的实例是可溶可熔酚醛树脂、加氢可溶可熔酚醛树脂、丙酮-焦梧桐树脂、聚(邻氢基苯乙烯)、聚(间羟基苯乙烯)、聚(对羟基苯乙烯)、加氢聚(羟基苯乙烯)、有卤素或烷基取代的聚(羟基苯乙烯)、羟基苯乙烯/N-取代马来酰亚胺共聚物、邻/对和间/对羟基苯乙烯共聚物、部分邻位烷基化的聚(羟基苯乙烯)[例如,羟基取代度为 5-30 mol%的邻位甲基化、邻位(1-甲氧基)乙基化、邻位(1-乙氧基)乙基化、邻位-2-四氢吡喃基化、和邻位-(叔丁氧羰基)甲基化聚(羟基苯乙烯)]、邻位酰基化的聚(羟基苯乙烯)[例如,羟基取代度为 5-30 mol%的邻位乙酰基化和邻位(叔丁氧)羰基化聚(羟基苯乙烯)]、苯乙烯/马来酐共聚物、苯乙烯/羟基苯乙烯共聚物、 $\alpha$ -甲基苯乙烯/羟基苯乙烯共聚物、羧基化甲基丙烯酸树脂、及其衍生物。进一步适用的是聚(甲基)丙烯酸[例如聚(丙烯酸)]、(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸酯共聚物[例如丙烯酸/丙烯酸甲酯共聚物、甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯共聚物、或甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸叔丁酯共聚物]、(甲基)丙烯酸/烯烃共聚物[例如丙烯酸/乙烯共聚物]、(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酰胺共聚物[例如丙烯酸/丙烯酰胺共聚物]、(甲基)丙烯酸/氯乙烯共聚物[例如丙烯酸/氯乙烯共聚物]、(甲基)丙烯酸/乙酸乙酯共聚物[例如丙烯酸/乙酸乙烯酯共聚物、马来酸/乙烯醚共聚物[例如马来酸/甲基·乙烯醚共聚物]、马来酸单酯/甲基乙烯醚共聚物[例如马来酸单酯/甲基·乙烯醚共聚物]、马来酸/(甲基)丙烯酸共聚物[例如马来酸/丙烯酸共聚物或马来酸/甲基丙烯酸共聚物]、马

来酸/(甲基)丙烯酸酯共聚物[例如马来酸/丙烯酸甲酯共聚物]、马来酸/氯乙烯共聚物、马来酸/乙酸乙烯酯共聚物和马来酸/烯烃共聚物[例如马来酸/乙烯共聚物和马来酸/1-氯丙烯共聚物]。然而,本发明中使用的碱可溶聚合物不应理解为就限于这些实例。

特别好的碱可溶聚合物(a3)是可溶可熔酚醛树脂、聚(邻羟基苯乙烯)、聚间羟基苯乙烯、聚(对羟基苯乙烯)、各羟基苯乙烯单体、例如与对乙烯基环己烷醇的共聚物、有烷基取代的聚(羟基苯乙烯)、部分邻或间烷基化和邻或间酰基化的聚(羟基苯乙烯)、苯乙烯/羟基苯乙烯共聚物、和 $\alpha$ -甲基苯乙烯/羟基苯乙烯共聚物。可溶可熔酚醛树脂是通过使一种或多种作为主成分的给定单体与一种或多种醛在酸催化剂的存在下加成缩合得到的。

可用于制备碱性可溶树脂的单体的实例包括羟基化芳香族化合物例如苯酚,甲酚即间甲酚、对甲酚、和邻甲酚,二甲苯酚例如2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、和2,3-二甲苯酚,烷氧基苯酚例如对甲氧基苯酚、间甲氧基苯酚、3,5-二甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-甲基苯酚、间乙氧基苯酚、对乙氧基苯酚、间丙氧基苯酚、对丙氧基苯酚、间丁氧基苯酚、和对丁氧基苯酚,二烷基苯酚例如2-甲基-4-异丙基苯酚,及其它羟基化芳香族烃包括间氯苯酚、对氯苯酚、邻氯苯酚、二羟基联苯、双酚A、苯基苯酚、间苯二酚、和萘酚。这些化合物可以单独使用,也可以作为其中两种或多种的混合物使用。可溶可熔酚醛树脂的主要单体不应理解为就限于以上实例。

与苯酚化合物缩聚以得到可溶可熔酚醛树脂的醛的实例包括甲醛、低聚甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、苯乙醛、 $\alpha$ -苯基丙醛、 $\beta$ -苯基丙醛、邻羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛、对羟基苯甲醛、邻氯苯甲醛、间氯苯甲醛、对氯苯甲醛、邻硝基苯甲醛、间硝基苯甲醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、对乙基苯甲醛、对正丁基苯甲醛、糠醛、氯乙醛、和从这些衍生的缩醛例如氯乙醛二乙缩醛。这些当中较好的是甲醛。

这些醛可以单独使用或其中两种或多种组合使用。酸催化剂包括盐酸、硫酸、甲酸、乙酸、和草酸。

这样得到的可溶可熔酚醛树脂的重均分子量适用地是1,000-30,000。当其重均分子量低于1,000时,显影期间未曝光部分的薄膜还

原容易变大。当其重均分子量超过 50,000 时，显影速率可能太低。该可溶可熔酚醛树脂的分子量的特别好范围是 2,000-20,000。以上作为除可溶可熔酚醛树脂外的碱可溶聚合物显示的聚（羟基苯乙烯）及其衍生物和共聚物各有 2,000 或更高、较好 4,000-200,000、更好 5,000-50,000 的重均分子量。从得到有改善耐热性的聚合物薄膜的观点来看，其重均分子量理想地是至少 5,000 或更高。

在本发明范畴内，重均分子量系指用凝胶渗透色谱法测定并以聚苯乙烯标准物校准的分子量。

在本发明中，碱可溶聚合物可以作为其中两种或更多种的混合物使用。在使用碱可溶聚合物和有能在酸的作用下分解以提高在碱性显影溶液中的溶解度的基因的聚合物的混合物的情况下，以该光敏组合物的总量（不包括溶剂）为基准，该碱可溶聚合物的添加量较好可多达 80 wt%、更好可多达 60 wt%、最好可多达 40 wt%。超过 80 wt% 的量是所不希望的，因为抗蚀剂图案会发生颇多的厚度降低，导致影像不良和分辨率低。

在碱可溶聚合物与溶解抑制剂一起使用而无有能在酸的作用下分解以提高在碱性显影溶液中的溶解度的基因的聚合物的情况下，该碱可溶聚合物的数量较好是 40-90 wt%、更好是 50-85 wt%、最好是 60-80 wt%。若其数量小于 40 wt%，则引起所不希望的结果例如敏感度降低。另一方面，若其超过 90 wt%，则抗蚀剂图案会发生薄膜厚度的薄大降低，导致不良的分辨率和影像重现。

在按照本发明的正抗蚀剂中，以该光致抗蚀剂中所有固体成分的总量为基准，式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的磺酸衍生物（成分（b））的含量较好是 0.01-20 wt%。

按照本发明的磺酸衍生物在以从该聚合物上脱除保护基为原理运行的化学放大系统中的使用一般产生一种正抗蚀剂。在很多应用上，正抗蚀剂尤其由于其较好的分辨率而优于负抗蚀剂。然而，为了兼备正抗蚀剂高分辨率的优点和负抗蚀剂的性能，在使用正抗蚀剂机理产生负影像方面也有益处。这可以通过导入一个诸如 EP 361906 中所述的所谓影像反转步骤来实现。为了定一目的，提供一种成像照射的抗蚀剂材料，然后是一个诸如用气态碱处理的显影步骤，从而以成像方式中和已经产生的酸。然后，对整个区域进行第二次照射和热后处理，

然后以惯常方式使该负影像显影。

能产生负抗蚀剂的酸敏成分，在特征上尤其是那些当受到一种酸（例如在式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 化合物照射期间生成的酸）催化时能与自身或与该组合物的一种或多种进一步成分发生交联反应的化合物。这种类型的化合物是例如已知的酸可固化树脂，例如丙烯酸、聚酯、醇酸、三聚氰胺、脲、环氧和苯酚类树脂或其混合物。氨基树脂、苯酚树脂和环氧树脂是非常适用的。这种类型的酸可固化树脂一般是已知的并描述于例如

"Ull-

mann's Encyclopädie der technischen Chemie" [Ullmanns Encyclopedia of Technical Chemistry], 4th Edition, Vol. 15 (1978), p. 613 - 628

中，以该负抗蚀剂组合物的总固体含量的基准，该交联剂成分一般应当以 2-40 wt%、较好 5-30 wt% 的浓度存在。

因此，本发明包括作为一种特定实施方案的化学放大的、负的、碱可显影的光致抗蚀剂，包含

(a4) 一种碱可溶树脂作为粘结剂，

(a5) 一种当受到一种酸催化时能与自身和/或与该粘结剂发生交联反应的成分，和

(b) 作为一种光敏酸给体，式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的一种磺酸衍生物。

该组合物，除成分 (b) 外，还可以包含其它光敏酸给体 (b1)、其它光引发剂 (d) 和/或 (c) 其它添加剂。

作为酸可固化树脂 (a5) 特别好的是氨基树脂，例如非醚化或醚化的蜜胺、脲、胍、或缩二脲树脂，尤其甲基化蜜胺树脂或丁基化蜜胺树脂、相应的甘脲和 urones。本文中的“树脂”，要理解成一般也包含低聚物的惯常技术混合物，以及纯粹的和高纯度的化合物。N-六（甲氧甲基）蜜胺和四甲氧甲基甘脲以及 N,N'-二甲氧甲基 urone 是给予最大优先级的酸可固化树脂。

以该组合物的总固体含量为基准，负抗蚀剂中式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 化合物的浓度一般是 0.1-30 wt%、较好可高达 20 wt%。特别好的是 1-15 wt%。

适当时,该负组合物可以包含一种成膜聚合物粘结剂(a4)。这种粘结剂较好是一种碱可溶苯酚树脂。非常适合于这一目的的是,例如,从一种醛例如乙醛或糠醛但尤其从甲醛和一种苯酚例如无取代苯分、一氯或二氯取代苯酚例如对氯苯酚、有C1-C9烷基一取代或二取代苯酚例如邻、间或对甲苯酚、各种二甲酚、对叔丁基苯酚、对壬基苯酚、对苯基苯酚、间苯二酚、二(4-羟基苯基)甲烷或2,2-二(4-羟基苯基)丙烷衍生的可溶可熔酚醛树脂。也适用的是基于烯键不饱和苯酚的均聚物和共聚物,例如有乙烯基或1-丙烯基取代的苯酚如对乙烯基苯酚或对(1-丙烯基)苯酚的均聚物或这些苯酚与一种或多种烯键不饱和材料如苯乙烯的共聚物。粘结剂数量一般应当是30-95 wt%、或较好是40-80 wt%。

一种特别好的负抗蚀剂组合物包含0.5-15 wt%式Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb或VIa的磺酸衍生物(成分(b)),40-99 wt%苯酚树脂作为粘结剂(成分(a4))例如以上提到的那些之一,和0.5-30 wt%蜜胺树脂(成分(0.5))作为交联剂,这些百分率均以该组合物的固体含为基准。以可溶可熔酚醛树脂、尤其以聚乙烯基苯酚作为粘结剂,得到一种有特别良好性能的负抗蚀剂。

磺酸衍生物也可以用来作为可以光化学活化的酸发生剂,用于诸如负抗蚀剂系统中聚甲基丙烯酸(缩水甘油酯)的酸催化交联。这样的交联反应详见例如Chae等,Polimo 1993,17(3),292。

正的和负的抗蚀剂组合物,除式Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb或VIa的光敏酸给体化合物外,还可以包含进一步的光敏酸给体化合物(b1)、进一步的添加剂(c)、其它光引发剂(d)、和/或敏化剂(e)。

因此,本发明的主题也是如上所述的化学放大抗蚀剂组合物,除成分(a)和(b)、或成分(a1)、(a2)、(a3)和(b)、或成分(a4)、(a5)和(b)外,还包含进一步的添加剂(c)、进一步的光敏酸给体化合物(b1)、其它光引发剂(d)、和/或敏化剂(e)。

该正抗蚀剂和负抗蚀剂中本发明的磺酸衍生物也可以与其它已知的光致潜酸(b1)例如鎓盐、6-硝基苄基磺酸盐、二磺基重氮甲烷化合物、含氟基胍磺酸盐化合物等一起使用。化学放大抗蚀剂的已知光致潜酸的实例详见

US 5731364, US 5800964, EP 704762, US 5468589, US 5558971, US 5558976, US 6004724, GB 2348644 尤其 EP 794457 和 EP 795786。

如果在按照本发明的抗蚀剂组合物中使用光致潜酸的混合物, 则该混合物中式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的磺酸衍生物与其它光致潜酸 (b1) 的重量比较好是 1:99-99:1。

适合于与式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的化合物混合使用的光致潜酸的实例是

(1) 磷盐化合物, 例如

碘磷盐、铊盐、铋盐、重氮盐、吡啶磷盐。较好的是三氟甲磺酸二苯碘磷、苄磺酸二苯碘磷、十二烷基苯磺酸二苯碘磷、三氟甲磺酸三苯铊、六氟磷酸三苯铊、六氟磷酸二苯碘磷、苯磺酸二苯铊、甲苯磺酸 (羟基苯基) 苄基甲基铊等。特别好的是三氟甲磺酸三苯铊、六氟磷酸二苯碘磷。

(2) 含卤素化合物, 例如,

含卤烷基杂环化合物、含卤烷基烃化合物等。较好的是 (三氟甲基)-S-三嗪衍生物, 例如苯基·二(三氟甲基)-S-三嗪、甲氧基苯基·二(三氟甲基)-S-三嗪、萘基·二(三氟甲基)-S-三嗪等; 1,1-二(4-氯苯基)-2,2,2-三氯乙烷等。

(3) 砜化合物, 例如,

$\beta$ -酮基砜、 $\beta$ -磺酰基砜及其 $\alpha$ -重氮衍生物等。较好的是苯甲酰甲基·苯基砜、苄基·苯甲酰甲基砜、二(苯磺酰基)甲烷、二(苯磺酰基)重氮甲烷。

(4) 磺酸化合物, 例如,

烷基磺酸酯、卤烷基磺酸酯、芳基磺酸酯、亚氨基磺酸盐、酰亚胺基磺酸盐等。较好的酰亚胺基磺酸化合物是, 例如, N-(三氟甲磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(三氟甲磺酰氧基)邻苯二甲酰亚胺、N-(三氟甲磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(三氟甲磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(三氟甲磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(三氟甲磺酰氧基)-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(三氟甲磺酰氧基)-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(三氟

甲磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5,6-氧-2,3-二羧酰亚胺、N-(苄磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(苄磺酰氧基)邻苯二甲酰亚胺、N-(苄磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(苄磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(苄磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(苄磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(苄磺酰氧基)-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(苄磺酰氧基)-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(苄磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5,6-氧-2,3-二羧酰亚胺、N-(4-甲基苄磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(4-甲基苄磺酰氧基)邻苯二甲酰亚胺、N-(4-甲基苄磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(4-甲基苄磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(4-甲基苄磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(4-甲基苄磺酰氧基)-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(4-甲基苄磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5,6-氧-2,3-二羧酰亚胺、N-(2-三氟甲基苄磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(2-三氟甲基苄磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(2-三氟甲基苄磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(2-三氟甲基苄磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(2-三氟甲基苄磺酰氧基)-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(2-三氟甲基苄磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5,6-氧-2,3-二羧酰亚胺等。

其它适用的磺酸化合物较好是,例如,甲苯磺酸苯偶姻酯、三(三氟甲磺酸)焦格酚酯、焦格酚甲烷磺酸三酯、9,10-二乙氧基蒽-2-磺酸硝基苄酯、 $\alpha$ -(4-甲磺酰氧基亚氨基)苄基氟、 $\alpha$ -(4-甲磺酰氧基亚氨基)-4-甲氧基苄基氟、 $\alpha$ -(4-甲磺酰氧基亚氨基)-2-噻吩基甲基氟、 $\alpha$ -(甲磺酰氧基亚氨基)-1-环己烯基乙腈、 $\alpha$ -(丁磺酰氧基亚氨基)-1-环戊烯基乙腈、(4-甲磺酰氧基亚氨基环己-2,5-二烯基)苄基乙腈、(5-甲磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-基)苄基乙腈、(5-甲磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-基)-(2-甲基苄基)乙腈、(5-丙磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-基)-(2-甲基苄基)乙腈、(5-(对甲磺酰氧基亚氨基)-5H-噻吩-2-基)-(2-甲基苄基)乙腈、(5-(10-樟脑磺酰氧基亚氨基)-5H-噻吩-2-基)-(2-甲基苄基)乙腈、(5-甲磺酰氧基亚氨基-5H-噻吩-2-基)-(2-氯苄基)乙腈、2,2,2-三氟-1-{4-(3-[4-{2,2,2-三氟-1-(1-丙磺酰氧基亚氨基)乙基}苄氧基]丙氧基)苄基}乙酮肟 1-丙磺酸盐、2,2,2-三氟-1-{4-(3-[4-{2,2,2-三氟-1-(1-对甲磺酰氧基亚

氨基)乙基]苯氧基]丙氧基)苯基]乙酮肟 1-对甲苯磺酸盐等。

在本发明的辐射敏感树脂组合物中,特别好的磺酸化合物包括焦樟酚甲磺酸三酯、N-(三氟甲磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(苄磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯磺酰氧基)邻苯二甲酰亚胺、N-(三氟甲磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酰亚胺、N-(苄磺酰氧基)萘二甲酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯磺酰氧基)邻苯二甲酰亚胺等。

(5) 醌二叠氮化合物,例如,

多羟基化合物的 1,2-醌二叠氮磺酸酯化合物。较好的是有 1,2-醌二叠氮磺酰基例如 1,2-苯醌二叠氮-4-磺酰基、1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰基、1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰基、1,2-萘醌二叠氮-6-磺酰基等的化合物。特别好的是有 1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰基或 1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰基的化合物。具体地说,适用的是(多)羟基苯基·芳基酮例如 2,3,4-三羟基二苯酮、2,4,6-三羟基二苯酮、2,3,4,4'-四羟基二苯酮、2,2',3,4-四羟基二苯酮、2,3,4,4'-四羟基二苯酮、2,2',4,4'-四羟基二苯酮、2,2',3,4,4'-五羟基二苯酮、2,2',3,2,6'-五羟基二苯酮、2,3,3',4,4',5'-六羟基二苯酮、2,3',4,4',5',6-六羟基二苯酮等的 1,2-醌二叠氮磺酸酯;二[(多)羟基苯基]烷烃例如二(4-羟基苯基)乙烷、二(2,4-二羟基苯基)乙烷、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷、2,2-二(2,4-二羟基苯基)丙烷、2,2-二(2,3,4-三羟基苯基)丙烷等的 1,2-醌二叠氮磺酸酯;(多)羟基苯基烷烃例如 4,4'二羟基三苯甲烷、4,4',4''-三羟基三苯甲烷、4,4',5,5'-四羟基-2,2',2''-三羟基三苯甲烷、2,2,5,5'-四甲基-4,4',4''-三羟基三苯甲烷、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、1,1-二(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,1-二(4-羟基苯基)-1-(4-[1-(羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基)乙烷等的 1,2-醌二叠氮磺酸酯;(多)羟基苯基黄烷例如 2,4,4-三甲基-2',4',7-三羟基-2-苯基黄烷、2,4,4-三甲基-2',4',5',6,7-五羟基-2-苯基黄烷等的 1,2-醌二叠氮磺酸酯。

本发明的正的和负的光致抗蚀剂组合物任选地可以以业内人士已知的惯常数量含有光致抗蚀剂中惯常使用的一种或多种添加剂(c),例如染料、颜料、增塑剂、表面活性剂、流动改善剂、润湿剂、粘合促进剂、触变剂、着色剂、填料、溶解加速剂、酸放大剂、光敏化剂和有机碱性化合物。

本发明抗蚀剂组合物中可以使用的有机碱性化合物的进一步实例是碱性比苯酚强的化合物、尤其含氮碱性化合物。这些化合物可以是离子型的，例如四烷基铵盐，或非离子型的。较好的有机碱性化合物是每分子有 2 个或多个有不同化学环境的氮原子的含氮碱性化合物。特别好的是含有至少一个有取代或无取代氨基以及至少一个含氮环结构的化合物，和有至少一个烷胺基的化合物。此类较好化合物的实例包括脒、氨基吡啶、氨基烷基吡啶、氨基吡咯烷、吡啶、咪唑、吡唑、吡嗪、嘧啶、嘌呤、咪唑啉、吡唑啉、哌嗪、氨基吗啉、和氨基烷基吗啉。无取代化合物或其有取代衍生物两者均适用。较好的取代基包括氨基、氮烷基、烷胺基、氮芳基、芳胺基、烷基、烷氧基、酰基、酰氧基、芳基、芳氧基、硝基、羟基、和氰基。特别好的有机碱性化合物的具体实例包括脒、1,1-二甲基脒、1,1,3,3-四甲基脒、2-氨基吡啶、3-氨基吡啶、4-氨基吡啶、2-二甲胺基吡啶、4-二甲胺基吡啶、2-二乙胺基吡啶、2-(氨基乙基)吡啶、2-氨基-3-甲基吡啶、2-氨基-4-甲基吡啶、2-氨基-5-甲基吡啶、2-氨基-6-甲基吡啶、3-氨基乙基吡啶、4-氨基乙基吡啶、3-氨基吡咯烷、哌嗪、N-(2-氨基乙基)哌嗪、N-(2-氨基乙基)哌啶、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-哌啶子基哌啶、2-亚氨基哌啶、1-(2-氨基乙基)吡咯烷、吡唑、3-氨基-5-甲基吡唑、5-氨基-3-甲基-1-对甲基吡唑、吡嗪、2-(氨基甲基)-5-甲基吡嗪、嘧啶、2,4-二氨基嘧啶、4,6-二羟基嘧啶、2-吡唑啉、3-吡唑啉、N-氨基吗啉、和 N-(2-氨基乙基)吗啉。

适用有机碱性化合物的其它实例详见

DE 4408318,  
US 5609989, US 5556734, EP 762207, DE 4306069, EP 611998, EP 813113, EP 611998,  
和 US 5498506

然而，本发明适用的有机碱性化合物不限于这些实例。

该含氮碱性化合物可以单独使用，也可以其中 2 种或多种组合使用。该含氮碱性化合物的添加量，通常是每 100 重量份光敏树脂组合物（不包括溶剂）为 0.001-10 重量份、较好 0.01-5 重量份。如果其数量小于 0.001 重量份，则无法得到本发明的效果。另一方面，如果它超过 10 重量份，则容易引起敏感度下降和未曝光部分的可显影性受损。

该组合物可以进一步含有一种能在光化辐射下分解的碱性有机化合物（“自杀碱”），例如，

EP 710885, US 5663035,  
US 5595855, US 5525453, 和 EP 611998

中所述的那些。

适用于本发明组合物的染料（c）的实例是油溶性染料和碱性染料，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

（全部由日本东方化学工业公司制造）、结晶紫（CI 42555）、甲基紫（CI 42535）、若丹明 B（CI 45170 B）、孔雀绿（CI 42000）、和亚甲基蓝（CI 52015）。

可以进一步添加光谱敏光剂（e）以使该光致潜酸敏化，从而显示出在比远紫外更长波长的区域中的吸收，因而使本发明的光敏组合物能对 i 线或 g 线辐射敏感。适用光谱敏光剂的实例包括二苯酮、p,p'-四甲基二氨基二苯酮、p,p'-四乙基二氨基二苯酮、噻吨酮、2-氯噻吨酮、蒽酮、苌、茚、吩噻嗪、偶苯酰、吡啶橙、苯并黄素、cetoflavin T、9,10-二苯基蒽、9-蒽酮、乙酰苯、菲、2-硝基茚、5-硝基茚、苯醌、2-氯-4-硝基苯胺、N-乙酰基对硝基苯胺、对硝基苯胺、N-乙酰基-4-硝基-1-萘胺、苦酰胺、蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、3-甲基-1,3-二氮杂-1,9-苯并蒽醌、二亚苄基丙酮、1,2-萘醌、3-酰基香豆素衍生物、3,3'-羰基二（5,7-二甲氧羰基香豆素）、3-（芳酰亚甲基）噻唑啉、曙红、若丹明、赤藓红、和蔻。然而，适用的光谱敏化剂不限于这些实例。

这些光谱敏化剂也可以作为光吸收剂用于吸收光源发射的远紫外线。在这种情况下，该光吸收剂降低了来自基材的光反射、减少该抗蚀剂薄膜内多反射的影响，从而减少驻波的影响。

进一步适用的添加剂（c）是“酸放大剂”，即能加速酸生成或提高酸浓度的化合物。这样的化合物也可以与按照本发明的式 Ia、Ib、

IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的磺酸衍生物组合用于正抗蚀剂或负抗蚀剂中、或用于成像系统、以及用于所有涂布应用。这样的酸放大剂详见例如

Arimitsu, K. et al. J.

Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 43; Kudo, K. et al. J. Photopolym. Sci. Technol. 1995, 8, pp 45; Ichimura, K. et al. Chem. Letters 1995, pp 551.

通常, 为了将本发明的光敏组合物施用到基材上, 将该组合物溶解于一种适当溶剂中。这些溶剂的较好实例包括 1,2-二氯乙烷、环己酮、环戊酮、2-庚酮、 $\gamma$ -丁内酯、甲乙酮、乙二醇-甲醚、乙二醇-乙醚、乙酸 2-甲氧基乙酯、乙酸 2-乙氧基乙酯、2-乙氧基乙醇、二甘醇二甲醚、乙酸乙二醇-乙醚酯、丙二醇-甲醚、乙酸丙二醇-甲醚酯、甲苯、乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、和四氢呋喃。这些溶剂可以单独使用, 也可以作为混合物使用。这些溶剂的较好实例是酯类, 例如乙酸 2-甲氧基乙酯、乙酸乙二醇-乙醚酯、乙酸丙二醇-甲醚酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、和乳酸乙酯。此类溶剂的使用是有利的, 因为按照本发明的式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 所示磺酸衍生物具有与其良好的兼容性和在其中更好的溶解度。

可以将表面活性剂添加剂到该溶剂中。适用表面活性剂的实例包括非离子型表面活性剂, 例如聚氧乙烯烷基醚, 如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油基醚; 聚氧乙烯烷基芳基醚, 如聚氧乙烯辛基苯酚醚和聚氧乙烯壬基苯酚醚; 聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物; 脱水山梨醇/脂肪酸酯, 如脱水山梨醇-月桂酸酯、脱水山梨醇-棕榈酸酯、脱水山梨醇-硬脂酸酯、脱水山梨醇-油酸酯、脱水山梨醇三油酸酯; 氟化学表面活性剂, 例如 F-top EF 301、EF303、和 EF 352 (日本 New Akita 化学公司制造); Megafac F 171 和 F 173 (日本 Dainippon Ink & Chemicals 公司制造), Fluorad FC 430 和 FC 431 (日本住友-3M 公司制造), Asahi Guard AG 710 和 Surflon S-382、SC 101、SC 102、SC 103、SC 104、SC 105、和 SC 106 (日本 Asahi Grass 公司制造); 有机硅氧烷聚合物 KP 341 (日本信越化学公

司制造)；以及丙烯酸或甲基丙烯酸(共)聚合物 Poly-flow Now.75 和 No.95 (日本 Kyoeisha 化学公司制造)。表面活性剂的添加量通常是每 100 重量份本发明组合物固体成分为 2 重量份或更低、理想地是 0.5 重量份或更低。该表面活性剂可以单独使用，也可以其中 2 种或更多种组合使用。

该溶液是借助于已知涂布方法例如旋涂法、浸涂法、刮涂法、幕式淋涂技术、刷涂法、喷涂法和辊涂法均匀地施用到基材上的。也可以将该光敏层施用到一种暂时的可挠曲载体上，然后通过涂布转移(层压)涂布最终基材。

施用量(涂层厚度)和基材(涂布基材)性质取决于所希望的应用领域。涂层厚度的范围原则上可以包括大约 0.01  $\mu\text{m}$ -100  $\mu\text{m}$  以上的值。

涂布作业之后，一般是通过加热除去溶剂，导致该基材上的一层光致抗蚀剂。干燥温度当然必须低于该抗蚀剂的某些成分可能反应或分解的温度。一般来说，干燥温度在 60-160 $^{\circ}\text{C}$  的范围内。

然后，对该抗蚀剂涂层进行成像照射。“成像照射”这一术语包括使用光化辐射以预定图案照射，即经由一种含有预定图案的掩膜例如透明片、铬掩膜或标度线(十字丝)的照射，和使用一种诸如在计算机的控制下直接读到该抗蚀剂表面上从而产生一种影像的激光束或电子束的照射。产生图案的另一种途径是诸如像在全息照相应用中使用的那样通过两个光束或影像的干涉。也可以使用由液晶制成的掩膜，该掩膜可以按像素逐一寻址来产生数码影像，如同例如

A. Bertsch; J.Y. Jezequel; J.C. Andre, Journal of Photochemistry 和 Photobiology A: Chemistry 1997, 107 pp. 275-281 和 K. P. Nicolay, Offset Printing 1997, 6, pp. 34-37.

中所述。

照射和必要时热处理后，用一种显影剂以一种本身已知的方式除去该组合物的照射部位(在正抗蚀剂的情况下)或非照射部位(在负抗蚀剂的情况下)。

为了加速该催化反应从而在该显影剂显现该抗蚀剂涂层的照射部分与未照射部分之间充分的溶解度差异，该涂层较好在显影之前加

热。该加热也可以在照射期间进行或开始。较好使用 60-160℃ 的温度。这段时间取决于加热方法，且必要时业内人士借助于少数几个实验就可以容易地确定最佳加热期。它一般是从少数几秒钟到若干分钟。例如，当使用热板时 10-300 秒钟的时间是非常适用的，而当使用对流式烘箱时 10-30 分钟是非常适用的。对于该抗蚀剂上未照射部位中按照本发明的潜酸给体来说，重要的是在这些加工条件下是稳定的。

然后使该涂层显影，除去该涂层照射后在该显影剂中更可溶的部分。必要时轻微搅动工件、在该显影浴中轻刷涂层或喷雾显影会加速这一工艺步骤。抗蚀剂技术上惯常的碱性显影剂水溶液可以诸如用于该显影。这样的显影剂包含，例如，钠或钾氢氧化钠、对应的碳酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐或偏硅酸盐，但较好是无金属碱，例如氨或胺，如乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、烷醇胺类如二甲基乙醇胺、三乙醇胺、季铵氢氧化化物如氢氧化四甲铵或氢氧化四乙铵。显影剂溶液一般可高达 0.5 N，但通常在使用前以适当方式稀释。例如，当量浓度为大约 0.1-0.3 的溶液是很适用的。显影剂的选择取决于该可光固化表面含沙射影层的性质、尤其取决于所使用粘结剂的性质或所得到光解产物的性质。该显影剂水溶液必要时也可以包含相对少量润湿剂和/或有机溶剂。可以添加到该显影剂流体中的典型有机溶剂是，例如，环己酮、2-乙氧基乙醇、甲苯、丙酮、异丙醇、以及这些溶剂中 2 种或多种的混合物。一种典型的水/有机溶剂显影剂系统是以 Butylcellosolve<sup>RTM</sup>/水为基础的。

本发明的主题也是一种光致抗蚀剂制备工艺，包含

- (1) 将如上所述的组合物施用到一种基材上；
- (2) 在 60℃-160℃ 之间的温度施用后烘烤该组合物；
- (3) 以 150 nm-1500 nm 波长的光进行成像照射；
- (4) 任选地在 60℃-160℃ 之间的温度曝光后烘烤该组合物；和
- (5) 用一种溶剂或用一种碱性显影剂水溶液显影。

较好的是一种 150-450 nm 的波长范围、尤其 190-260 nm 范围的单色或多色辐射进行成像照射的工艺。

该光致抗蚀剂组合物可以在所有基材上以业内人士已知的所有曝光技术使用。例如，可以使用半导体基材，例如硅、砷化镓、锗、铋化铟；进而，有氧化物层或氮化物层例如二氧化硅、氮化硅、氮化钛、

硅氧烷覆盖的基材，以及用铝、铜、钨等金属进行金属涂布的基材。该基材也可以在涂布光致抗蚀剂之前用聚合物材料例如用来自聚合物材料的有机防反射涂料、绝缘层和介电涂料涂布。

该光致防蚀层可以用所有常用技术，例如直接写入即用激光束或投影石印术以步进和重复方式或扫描方式或者经由掩膜的接触印刷进行曝光。

在投影石印术的情况下，可以使用范围广泛的光学条件例如相干、部分相干或不相干的照射。这包括离轴照明技术，例如环状照明和四极照明，其中，只允许该辐射通过该透镜的某些区域，不包括透镜中心。

用来复制该图案的掩膜可以是一种硬掩膜或可挠曲掩膜。该掩膜可以包括透明的、半透明的和不透明的图案。该图案规模也可以包括等于或低于该投射光学的分辨率极限的和以某种方式置于该掩膜上的图案，以期改良该照射通过该掩膜之后的空中影像、强度和相调制。这包括相移掩膜和半调相移掩膜。

该光致抗蚀剂组合物的图案化过程可以用来产生任何所希望几何图形和形状的图案，例如密集线和分离线、接触孔、沟槽、点等。

按照本发明的光致抗蚀剂有优异的石印性能，尤其对成像辐射的高敏感度和高抗蚀剂透明度。

按照本发明的组合物的可能使用领域如下：用来作为电子学用光致抗蚀剂，例如刻蚀抗蚀剂、离子注入抗蚀剂、电镀抗蚀剂或焊接抗蚀剂，集成电路或薄膜晶体管（TFT）抗蚀剂的制造；印刷版例如胶印版或网印版的制造，用于成形体刻蚀或用于立体石印技术或全息照相技术。因此，涂布基材和加工条件各不相同。

按照本发明的组合物也非常适合用来作为所有类型基材的涂布组合物，该基材包括木材、纺织品、纸品、陶瓷、玻璃、塑料例如聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃、或乙酸纤维素酯，尤其呈薄膜形式者，但特别适用于要借助于成像照射施用一种影像的涂布金属，例如 Ni、Fe、Zn、Mg、Co 或尤其 Cu 和 Al 以及 Si、硅氧化物或硅氮化物。

本发明也涉及式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 化合物作为可以在酸的作用下交联的组合物中的光致潜酸给体和/或作为其溶解度在酸的作用下增大的组合物中的溶解增强剂的用

途。

本发明的进一步主题是可以是在酸的作用下交联的化合物的交联工艺，该方法包含将式 I 和/或 II 的化合物添加到以上提到的化合物中，用波长为 150-1500 nm 的光成像照射或照射整个面积。

本发明也涉及式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 化合物作为光敏酸给体用于制备表面涂料、印刷墨、印刷版、牙用组合物、滤色器、抗蚀剂或影像记录材料、或全息照相影像记录用影像记录材料的用途，也涉及表面涂料、印刷墨、印刷版、牙用组合物、滤色器、抗蚀剂或影像记录材料、或全息照相影像记录用影像记录材料的制备工艺。

本发明的主题也是式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 化合物作为光敏酸给体用于制备滤色器或化学放大抗蚀剂材料的用途，也涉及滤色器或化学放大抗蚀剂材料的制备工艺。

如以上已经提到的，在可光交联组合物中，磺酸衍生物充当潜在固化催化剂：当用光照射时，它们释放出能催化该交联反应的酸。此外，由该辐射释放的酸可以诸如催化适用酸敏保护基从聚合物结构上的脱除，或含酸敏基团的聚合物在聚合物主链上断裂。其它应用是例如基于 pH 变化或受酸敏保护基保护的颜料的溶解度变化的变色系统。

按照本发明的磺酸衍生物，当该化合物与一种会在 pH 变化时变色的着色剂一起使用时，可以用来产生所谓“印出”（print-out）影像，如同例如 JP Hei 4 328552-A 或 US 5237059 中所述。这样的变色系统也可以按照 EP 199672 用来监测对热或辐射敏感的商品。

除变色外，还可以在（例如在 EP 648770、EP 648817 和 EP 742255 中所述的）可溶性颜料分子的酸催化脱保护期间使颜料结晶析出；这可以用于如 EP 654711 中所述那样生产滤色器、或印出影像和指示器应用，此时潜在颜料前体的颜色不同于所析出颜料结晶的颜色。

并用 pH 敏感染料或潜在颜料与磺酸衍生物的组合体可以用来作为电磁辐射例如 $\gamma$ -辐射、电子束、紫外线或可见光、或简单废品剂量仪的指示剂。尤其对于人眼看不见的光例如紫外光或红外光来说，这样的剂量仪是有益的。

最后，借助于向游离酸的光诱导转化，可以使在碱性显影剂水溶

液中少量可溶的磺酸衍生物变得可溶于该显影剂中，其结果是，它们可以与适当成膜树脂组合用来作为溶解度增强度。

可以用酸催化、从而可以用按照本发明的式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的光致潜酸交联的树脂是，例如，多官能醇或含羟基丙烯酸和聚酯树脂、或部分水解的聚乙烯基缩醛或聚乙烯醇与多官能缩醛衍生物的混合物。在某些条件下，例如，缩醛官能化树脂的酸催化自缩合也是可能的。

适用的酸可固化树脂，一般来说，是其固化可以用酸催化剂加速的所有树脂，例如氨基塑料或苯酚类可熔酚醛树脂。这些树脂是，例如，蜜胺树脂、脲醛树脂、环氧树脂、苯酚类树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂和醇酸树脂，但尤其是丙烯酸树脂、聚酯树脂或醇酸树脂与蜜胺树脂的混合物。也包括的是改性的表面涂料树脂，例如，丙烯酸改性的聚酯树脂和醇酸树脂。丙烯酸树脂、聚酯树脂和醇酸树脂这一表达所覆盖的各个树脂类型的实例详见例如

Wagner, Sarx, Lackkunstharze (Munich, 1971), pp. 86-123 和 pp. 229-238, 或 Ullmann, Encyclopädie der techn. Chemie, 4th Ed., Vol. 15 (1978), pp. 613-628, 或 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, 1991, Vol. 18, p. 360 ff., Vol. A19, p. 371 ff..

在涂料应用方面，该表面涂料较好包含一种氨基树脂。其实例是醚化的或非醚化的蜜胺树脂、脲醛树脂、脲类树脂或缩二脲树脂。酸催化在包含醚化氨基树脂例如甲基化或丁基化蜜胺树脂（N-甲氧甲基或 N-丁氧甲基蜜胺）或者甲基化/丁基化甘脲的表面涂料的固化中是特别重要的。其它树脂组合物的实例是多官能醇或含羟基丙烯酸和聚酯树脂、或部分水解的聚乙酸乙烯酯或聚乙烯醇与多官能二氢吡喃衍生物例如 3,4-二氢-2H-吡喃-2-羧酸的衍生物的混合物。聚硅氧烷也可以用酸催化交联。这些含硅氧烷基的树脂可以，例如，要么借助于酸催化水解发生自缩合，要么与该树脂的第二成分例如多官能醇、含羟基丙烯酸或聚酯树脂、部分水解的聚乙烯基缩醛或聚乙烯醇交联。这种类型的聚硅氧烷缩聚详见例如

J.J. Lebrun, H. Pode, Comprehensive Polymer Science, Vol. 5, p. 593, Pergamon Press, Oxford, 1989.

适用于表面涂料制备的其它可阳离子型聚合的材料是可以按阳离子机理聚合的烯键不饱和化合物, 例如乙烯醚如甲基乙烯醚、异丁基乙烯醚、三(羟甲基)丙烷三乙烯醚、乙二醇二乙烯醚; 环状乙烯醚, 如3,4-二氢-2-甲酰基-2H-吡喃(二聚丙烯醚)或2-羟甲基-3,4-二氢-2H-吡喃的3,4-二氢-2H-吡喃-2-羧酸酯; 乙烯酯, 如乙酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯; 单烯烃和双烯烃, 如 $\alpha$ -甲基苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮或N-乙烯基吡啶。

为了某些目的, 使用有含可聚合不饱和基团的单体成分或低聚物成分的树脂组合物。这样的表面涂料也可以用式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 化合物固化。在这种工艺中, 还可以添加自由基聚合引发剂或光引发剂。前者在热处理期间、后者在紫外线照射期间引发不饱和基团的聚合。

本发明也涉及一种组合物, 包含

(a) 一种在酸的作用时固化的化合物或一种其溶解度在酸的作用时增大的化合物; 和

(b) 作为光敏酸给体, 如上所述式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 的至少一种化合物。

一般来说, 式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 化合物是分别以 0.1-30 wt%、例如 0.5-10 wt%、尤其 1-5 wt% 的数量添加到该组合物中。

按照本发明, 式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 化合物可以与进一步的光敏酸给体化合物 (b1)、进一步的光引发剂 (d)、敏化剂 (e) 和/或添加剂 (c) 一起使用。适用的光敏酸给体化合物 (b1)、敏化剂 (e) 和添加剂 (c) 是以上所述的。

另外的光引发剂 (d) 的实例是自由基光引发剂, 例如, 选自二苯酮、乙酰苯衍生物如 $\alpha$ -羟基环烷基苯基酮、二烷氧基乙酰苯、 $\alpha$ -羟基或 $\alpha$ -氨基乙酰苯、4-芳酰基-1,3-二氧戊环、苯偶姻烷基醚和偶苯酰缩酮、一酰基膦氧化物、二酰基膦氧化物或二茂钛这一组的那些。特别适用的另外光引发剂的实例是: 1-(4-十二烷基苯甲酰基)-1-羟基-1-

甲基乙烷、1-(4-异丙基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷、1-苯甲酰基-1-羟基-1-甲基乙烷、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯甲酰基]-1-羟基-1-甲基乙烷、1-[4-(丙烯酰氧基乙氧基)苯甲酰基]-1-羟基-1-甲基乙烷、二苯酮、苯基-1-羟基环己基酮、(4-吗啉代基苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲胺基丙烷、1-(3,4-二甲氧基苯基)-2-苄基-2-二甲胺基丁-1-酮、(4-甲硫基苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代基乙烷、偶苯酰二甲缩酮、二(环戊二烯基)二(2,6-二氟-3-吡咯基苯基)钛、三甲基苯甲酰基二苯膦氧化物、二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)(2,4,4-三甲基戊基)膦氧化物、二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4-二戊氧基苯基膦氧化物或二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物。进一步适用的另外光引发剂详见 US 4950581 第 20 栏第 35 行至第 21 栏第 35 行。其它实例是三卤甲烷三嗪衍生物或六芳基联咪唑化合物。另外的光引发剂的进一步实例是硼酸化合物，例如，如

US 4772530, EP 775706, GB 2307474, GB 2307473 和 GB 2304472

中所述。该硼酸化合物较好与电子受体化合物例如染料阳离子或噻吨酮衍生物组合使用。

另外的光引发剂的进一步实例是过氧化物化合物，例如过氧化苯甲酰(其它适用过氧化物见 US 4950581 第 19 栏第 17-25 行)或阳离子型光引发剂，例如芳香族在铈或碘鎓盐，如 US 4950581 第 18 栏第 60 行至第 19 栏第 10 行记载的那些，或环戊二烯基-亚芳基-铁(II)络合物盐，例如( $\eta^6$ -异丙基苯)( $\eta^5$ -环戊二烯基)-铁(II)六氟磷酸盐。

该表面涂料可以是表面涂料树脂在有机溶剂中或水中的溶液或分散液，但它们也可以是无溶剂的。特别有益的是溶剂含量低的表面涂料，即所谓“高固体表面涂料”，和粉末涂料组合物。该表面涂料可以是清漆，例如，汽车工业中作为多层涂料的挥发性面漆使用的那种。它们也可以包含颜料和/或填料，这可以是无机的或有机的化合物，和金属效果末道漆用金属粉末。

该表面涂料也可以包含相对少量的、表面涂料技术上惯常使用的特定添加剂，例如，流动改进剂、触变剂、匀涂剂、消泡剂、润湿剂、粘合促进剂、光稳定剂、抗氧剂、或敏化剂。

可以将紫外线吸收剂，例如羧苯基苯并三唑、羧苯基二苯酮、草

酰胺或羧苯基-S-三嗪型的那些，添加到按照本发明的组合物中作为光稳定剂。这些化合物的个体化合物或混合物使用时可以添加或不添加空间位阻胺（HALS）。

这样的紫外线吸收剂和光稳定剂的实例是

1、2-(2'-羟基苯基)苯并三唑，例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二(α,α-二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑和 2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧羰基)苯基)苯并三唑的混合物，2,2'-二亚甲基二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚]；2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧羰基乙基)-2'-羟基苯基]苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物； $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$ ，式中 R=3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基。

2、2-羟基二苯酮，例如，4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基或 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

3、无取代或有取代苯甲酸的酯，例如，水杨酸 4-叔丁基苯酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、二(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二叔丁基苯酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二叔丁基苯酯。

4、丙烯酸酯，例如， $\alpha$ -氟基- $\beta$ , $\beta$ -二苯基丙烯酸乙酯或异辛酯， $\alpha$ -甲氧基甲酰肉桂酸甲酯、 $\alpha$ -氟基- $\beta$ -甲基对甲氧基肉桂酸甲酯或丁酯、 $\alpha$ -甲氧基甲酰对甲氧基肉桂酸甲酯、N-( $\beta$ -甲氧基甲酰- $\beta$ -氟乙烯基)-2-甲基吡啶。

5、空间位阻胺，例如，癸二酸二(2,2,6,6-四甲基哌啶酯)、琥珀酸二(2,2,6,6-四甲基哌啶酯)、癸二酸二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶酯)、正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙二酸二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶酯)、1-羟基乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶与琥珀酸的缩合产物、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与4-叔辛胺基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、次氟基三乙酸三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯)、1,2,3,4-丁烷四羧酸四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酯)、1,1'-(1,2-乙二基)二(3,3,5,5-四甲基哌啶酮)、4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶酯)、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、癸二酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶酯)、琥珀酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶酯)、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-己二胺与4-吗啉代基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、2-氯-4,6-二(4-正丁胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与1,2-二(3-氨基丙胺基)乙烷的缩合产物、2-氯-4,6-二(4-正丁胺基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-1,3,5-三嗪与1,2-二(3-氨基丙胺基)乙烷的缩合产物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-在氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮。

6、草酸二酰胺，例如，4,4'-二辛氧基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二乙氧基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二(十二烷基氧基)-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺、N,N'-二(3-二甲胺基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺的混合物、有邻位和对位甲氧基二取代的N,N'-草酰二苯胺的混合物、有邻位和对位乙氧基二取代的N,N'-草酰二苯胺的混合物。

7、2-(2-羟基苄基)-1,3,5-三嗪，例如，2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧

基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-二(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-十二烷基/十三烷基氧(2-羟基丙基)氧-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

8、亚磷酸酯和亚膦酸酯，例如，亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯酯烷酯、亚磷酸苯酯二烷酯、亚磷酸三(壬基苯酯)、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷酯)、二亚磷酸二硬脂酯季戊四醇酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)、二亚磷酸二异癸酯·季戊四醇酯、二亚磷酸二(2,4-二叔丁基苯酯)·季戊四醇酯、二亚磷酸二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酯)·季戊四醇酯、二亚磷酸二异癸氧基·季戊四醇酯、二亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯酯)·季戊四醇酯、二亚磷酸二(2,4,6-三叔丁基苯酯)·季戊四醇酯、三亚磷酸三硬脂酯·山梨糖醇酯、4,4'-联苯二亚膦酸四(2,4-二叔丁基苯酯)、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二噁phosphocine、6-氧-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二噁phosphocine、亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯酯)·甲酯、亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯酯)·乙酯。

可以将这样的光稳定剂添加剂，例如，邻表面涂层中，使得它们能逐渐扩散到要保护的烤漆层。该邻表面涂层可以是该烤漆下的底漆，也可以是该烤漆上的挥发性面漆。

也可以向该树脂中添加，例如，能移动或提高光谱敏感性的光敏化剂，从而能缩短照射期和/或能使用其它光源。光敏化剂的实例是芳香族酮或芳香族醛（例如，如 US 4017652 中所述）、3-酰基香豆素（例如，如 US 4366228、EP 738928、EP 22188 中所述）、酮-香豆素（例如，如 US 5534633、EP 538997、JP 8272095-A 中所述）、苯乙烯基-香豆素（例如，如 EP 624580 中所述）、3-(芳酰亚甲基)噻唑啉、噻吨酮、缩合芳香族化合物例如茚、芳香族胺（例如，如 US 4069954 或 WO 96/41237 中所述）或者阳离子型碱性着色剂（例如，如 US 4026705

中所述), 如曙红、若丹明和赤藓红着色剂, 以及例如

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 4282309, EP 39025, EP 5274, EP 727713, EP 726497或DE 2027467

中所述的染料和颜料。

其它惯常添加剂, 因意向用途而异, 是荧光增白剂、填料、颜料、着色剂、润湿剂、或流动改善剂和粘合促进剂。

为了使厚的和加颜料的涂料固化, 添加如 US 5013768 中所述的微玻璃珠或粉末状玻璃纤维是合适的。

磺酸衍生物也可以用于诸如混合系统中。这些系统是以完全按照两种不同反应机理固化的配方的基础的。其实例是那些包含能发生酸催化的交联反应或聚合反应的成分、但也包含能按照第二机理交联的进一步成分的系统。第二机理的实例是自由基充分固化、氧化交联或湿度引发交联。该第二固化机理可以是纯粹热引发的, 必要时用适当催化剂, 或者也借助于光和使用第二光引发剂。适用的另外光引发剂如以上所述。

如果该组合物包含可自由基固化成分, 则固化工艺、尤其加颜料(例如二氧化钛)的组合物的固化工艺也可以借助于添加一种能在热条件下生成自由基的成分, 例如偶氮化物如 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、三氮烯、苯并噻二唑、五氮二烯, 或者过氧化物, 如氢过氧化物或过氧碳酸酯, 如氢过氧化叔丁基, 例如, 如 EP 245639 中所述。氧化还原引发剂例如钴盐的添加使得该固化能借助于用空气中的氧进行氧化交联。

该表面涂料可以用业内惯常方法之一例如喷雾、涂装或浸渍法施用。当使用适用表面涂料时, 诸如用阳极电泳沉积法的电施用也是可能的。干燥后, 照射该表面涂膜。必要时, 随后借助于热处理使该表面涂膜充分固化。

式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 化合物也可以用于使从复合材料制成的成形品固化。复合材料包括自持基

体材料，例如浸渍了光固化性配方的玻璃纤维织物。

从 EP 592139 得知，磺酸衍生物可以作为能用光活化的酸发生剂用于适合于玻璃、铝材和钢材表面的表面处理和清洁的组合物中。此类化合物在有机硅烷系统中的使用导致其贮存稳定性显著优于当使用游离酸时得到的那些的组合物。式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 化合物也适合于这种应用。

本发明的磺酸衍生物也可以用来使聚合物成形，该聚合物能发生酸诱导转化而成为一种它们具有使用光刻蚀法所需要的性能的状态。例如，该磺酸衍生物可以用来使共轭发射聚合物图案化，例如，如

M.L. Renak; C. Bazan; D. Roitman; Advanced materials 1997, 9, 392

中所述。这样的图案化发射聚合物可以用来制造微型图案化发光二极管 (LED)，后者可以用来制造显示器和数据储存媒体。类似地，可以照射聚酰亚胺的前体物（例如，能在显影剂改变溶解度的、有酸不稳定保护基的聚酰亚胺前体物）以形成图案化的聚酰亚胺层，后者可以作为保护涂层、绝缘层和缓冲层用于微芯片和印刷电路板的生

产。本发明的配方当在集成电路制造中用于印刷电路板、应力缓冲层的顺序堆积系统时，也可以用来作为保形涂层、可光成像绝缘层和介电层。

已知像聚苯胺这样的共轭聚合物可以借助于光子掺杂而从半导体状态转化成导电状态。本发明的磺酸衍生物也可以用来对包含这样的共轭聚合物的组合物进行成像照射，以期形成嵌入绝缘材料（非曝光区）中的导电结构（曝光区）。这些材料可以作为导线和连接部件用于生产电器和电子器件。

包含式 Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb 或 VIa 化合物的组合物的适用辐射源是能发射大约 150-1500、例如 180-1000、或较好 190-700 nm 波长的辐射的辐射源，以及电子束辐射和高能电磁辐射例如 X-射线。点源和平面状投射器（灯毯）都是适用的。实例是：碳弧灯，氙弧灯，任选地有金属卤化物掺杂的中压、高压和低压汞灯（金属卤化物灯），微波激发金属蒸气灯，激基缔合物灯，超光化荧

光管，荧光灯，氙丝灯，电子闪光灯，照相泛光，借助于同步加速器或激光等离子体发生的电子束和 X-射线束。辐射源与要照射的按照本发明的基材之间的距离可以按照意向用途以及该辐射源的类型和/或强度，例如，从 2 cm-150 cm 不等。适用的辐射源尤其是汞蒸气灯，特别是中压和高压汞灯，如果希望，可以滤掉其它波长发射线的辐射。相对短波长辐射的情况尤其如此。然而，也可以使用能在适当波长范围内发射的低能灯（例如荧光灯管）。其实例是 Philips TL03 灯。可以使用的辐射源的另一种类型是能在整个光谱内的不同波长上要么作为小带发射源要么作为宽带（白光）源发射的发光二极管（LED）。也适用的是激光器辐射源，例如激基缔合物激光器，如用于在 248 nm 照射的 Kr-F 激光器，用于在 193 nm 照射的 Ar-F、或用于在 157 nm 照射的 F<sub>2</sub> 激光器。也可以使用可见光范围内和红外线范围内的激光器。将适用的是波长为 365、405 和 436 nm 的汞 i、h 和 g 线的辐射。适用的激光束源是例如能发射波长为 454、458、466、472、478、488 和 514 nm 的辐射的氪离子激光器。也可以使用能发射 1064 nm 及其第二和第三谐波（分别为 532 nm 和 355 nm）的光的 Nd-YAG 激光器。也适用的是例如在 442 nm 的发射的氩/钙激光器或在紫外线范围内发射的激光器。利用这种类型的照射，并非绝对地需要的是使用一种与该光聚合物涂料接触的光掩膜来产生正的或负的抗蚀剂；受控激光束能直接地写到该涂层上。为此目的，按照本发明的材料的高敏感度是非常有利的，使得能以相对低强度和高速写入。照射时，在该表面涂层的照射区域中，该组合物中的磺酸衍生物分解、生成酸。

与利用高强度辐射的惯常紫外线固化成鲜明对照的是，用按照本发明的化合物时，在相对低强度的辐射的作用下就达到活化。这样的辐射包括，例如，日光（阳光）和等效于日光的辐射源。阳光在谱组成和强度方面不同于紫外线固化中惯常使用的人造辐射源的光。按照本发明的化合物的吸收特征也适合于利用阳光作为固化的天然辐射源。可以用来使按照本发明的化合物活化的日光等效人造光源要理解为是低强度投射器，例如某些荧光灯，如 Philips TL05 特制荧光灯或 Philips TL09 特制荧光灯。日光含量高的灯和日光本身尤其能以不粘方式令人满意地使一种表面涂层的表面固化。在这种情况下，昂贵的固化设备是多余的，该组合物尤其可用于外用面漆。用日光或日光等效

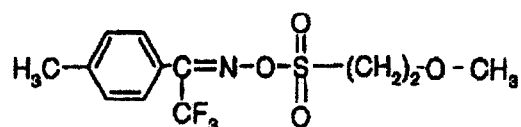
光源的固化是一种节能方法，并能防止外部施用时挥发性有机成分的排放。与适用于平整部件的传送带方法成鲜明对照，日光固化也可以用于静止或固定物品和构件的外用面漆。

要固化的表面涂层可以直接暴露于阳光或日光等效光源。然而，该固化也可以在一个透明层（例如一块玻璃或一片塑料）下进行。

### 具体实施方式

以下实施例更详细地说明本发明。在本说明的其余部分和权利要求书中，份和百分率是以重量计的，除非另有说明。在有 3 个以上碳原子的烷基未提及任何特定异构体的情况下，全部指正异构体。

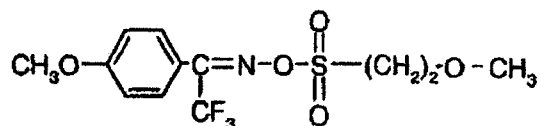
### 实施例 1 2,2,2-三氟-1-对甲苯基乙酮肟 2-甲氧基乙磺酸盐的合成



在 10 mL 四氢呋喃中溶解 1.0 g (5.0 mmol) 按照 GB 2348644 中所述制备的 2,2,2-三氟-1-对甲苯基乙酮肟，溶液用冰浴冷却。向该溶液中先后添加 2-氯乙磺酰氯 (0.58 mL, 5.5 mmol) 和三乙胺 (1.6 mL, 11.5 mmol)，该反应溶液在 0℃ 搅拌 1 小时。然后，先后添加甲醇 (2.0 mL, 50.0 mmol) 和三乙胺 (1.60 mL, 11.5 mmol)，该反应溶液在 70℃ 搅拌过夜。在使该反应混合物冷却之后，将其倾入水中。粗产物用乙酸乙酯萃取 2 次，用水洗涤、用  $\text{MgSO}_4$  干燥、浓缩。残渣用硅胶柱色谱法精制、以己烷-乙酸乙酯 (19:1-3:1) 作为洗脱剂，得到无色油状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 2.42 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.67 (t, 2H), 3.85 (t, 2H), 7.30 (d, 2H), 7.41 (d, 2H)。

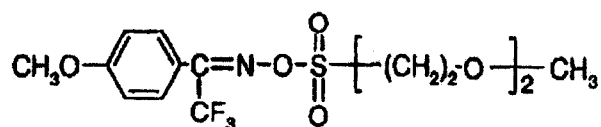
### 实施例 2 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟 2-甲氧基乙磺酸盐的合成



按照与实施例1中所述相同的步骤，从按照 GB 2348644 中所述制备的 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟得到浅黄色油状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实，

$\delta$  [ppm]: 3.37 (s, 3H), 3.68 (t, 2H), 3.86 (t, 2H), 3.88 (s, 3H), 6.99 (d, 2H), 7.55 (d, 2H)。

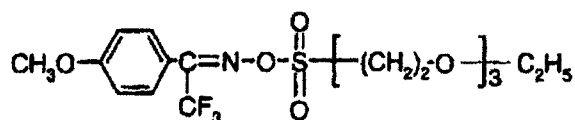
**实施例3** 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟 2-(2-甲氧基乙氧基)乙磺酸盐的合成



按照与实施例1中所述相同的步骤，使用 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟和 2-甲氧基乙醇，得到黄色油产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 3.34 (s, 3H), 3.51 (t, 2H), 3.64 (t, 2H), 3.72 (t, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.97 (t, 2H), 6.99 (d, 2H), 7.55 (d, 2H)。

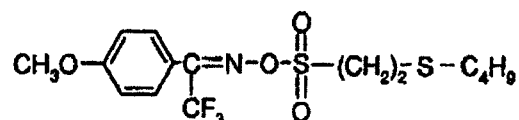
**实施例4** 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟 2-{2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基}乙磺酸盐的合成



按照与实施例1中所述相同的步骤，使用 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟和 2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇，得到黄色油状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 1.20 (t, 3H), 3.48-3.75 (m, 12H), 3.88 (s, 3H), 3.99 (t, 2H), 7.01 (d, 2H), 7.56 (d, 2H).

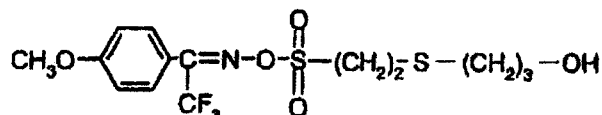
**实施例 5 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟 2-(正丁硫基)乙磺酸盐的合成**



在 40 mL THF 中溶解 4.38 g (20.0 mmol) 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟, 溶液用冰浴冷却。向该溶液中先后添加 2-氯乙磺酰氯 (2.3 mL, 22.0 mmol) 和三乙胺 (6.4 mL, 46.0 mmol), 该反应溶液在 0℃ 搅拌 1 小时。然后, 先后添加 1-丁硫醇 (2.4 mL, 22.0 mmol) 和三乙胺 (4.2 mL, 30.0 mmol), 该反应溶液在室温搅拌 0.5 小时。在该反应混合物倾入水中之后, 粗产物用乙酸乙酯萃取 2 次, 用水洗涤、用  $\text{MgSO}_4$  干燥、浓缩。残渣用硅胶柱色谱法精制、以己烷-乙酸乙酯 (10:1-5:1) 作为洗脱剂, 得到黄色油状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 0.92 (t, 3H), 1.41 (m, 2H), 1.57 (m, 2H), 2.56 (t, 2H), 2.93 (t, 2H), 3.66 (t, 2H), 3.87 (s, 3H), 7.00 (d, 2H), 7.55 (d, 2H).

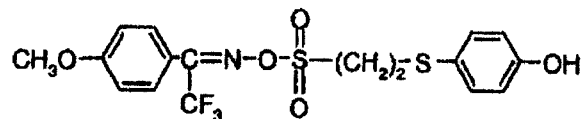
**实施例 6 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟 2-(3-羟基丙硫基)乙磺酸盐的合成**



按照与实施例 5 中所述相同的程序, 使用 3-巯基-1-丙醇, 得到无色油状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 1.49 (bs, 1H), 1.85 (m, 2H), 2.70 (t, 2H), 2.96 (t, 2H), 3.68 (t, 2H), 3.75 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 7.00 (d, 2H), 7.55 (d, 2H).

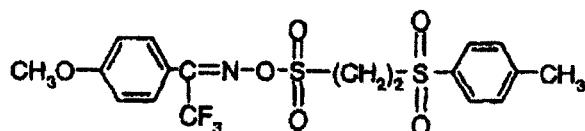
### 实施例7 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟 2-(对羟基苯磺基)乙磺酸盐的合成



按照与实施例5中所述相同的程序,使用4-羟基苯酚,得到白色固体状产物。其结构由<sup>1</sup>H-NMR谱(CDCl<sub>3</sub>)证实。

δ [ppm]: 3.16 (t, 2H), 3.58 (t, 2H), 3.87 (s, 3H), 5.07 (s, 1H), 6.82 (d, 2H), 6.99 (d, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.50 (d, 2H). mp. 119-121°C.

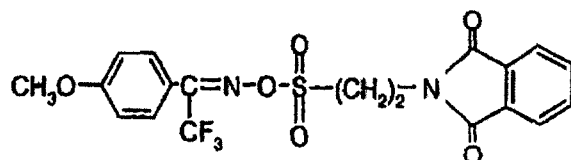
### 实施例8 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟 2-(对甲苯磺酰基)乙磺酸盐的合成



在40 mL THF中溶解4.38 g (20.0 mmol) 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟,该溶液用冰浴冷却。向该溶液中先后添加2-氯乙磺酰氯(2.3 mL, 22.0 mmol)和三乙胺(6.4 mL, 46.0 mmol),该反应溶液在0°C搅拌1小时。然后,添加对甲苯磺酸钠盐(3.56 g, 20.0 mmol)/二甲基甲酰胺(DMF)(80 mL),反应溶液在室温搅拌0.5小时。将反应混合物倾入水中之后,粗产物用乙酸乙酯萃取2次,用水洗涤、用MgSO<sub>4</sub>干燥、浓缩。残渣通过用乙醇/甲苯重结晶精制,得到白色固体状产物。其结构由<sup>1</sup>H-NMR谱(CDCl<sub>3</sub>)证实。

δ [ppm]: 2.49 (s, 3H), 3.53 (t, 2H), 3.77 (t, 2H), 3.88 (s, 3H), 7.00 (d, 2H), 7.42 (d, 2H), 7.50 (d, 2H), 7.80 (d, 2H). mp. 157-158°C.

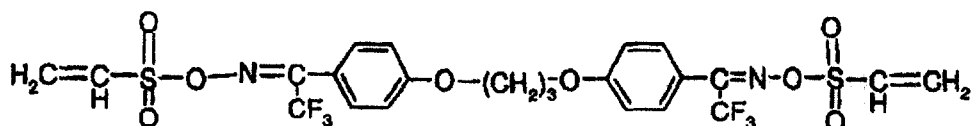
### 实施例9 2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟 2-(1,3-二氧代-1,3-二氢异吲哚-2-基)乙磺酸盐的合成



按照与实施例 8 中所述相同的程序, 使用邻苯二甲酰亚胺钾盐, 得到白色固体状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 3.87 (s, 3H), 3.87 (t, 2H), 4.21 (t, 2H), 6.97 (d, 2H), 7.50 (d, 2H), 7.73-7.75 (m, 2H), 7.84-7.86 (m, 2H). mp. 98-107°C.

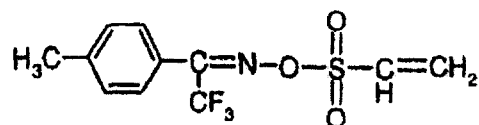
**实施例 10 2,2,2-三氟-1-(4-{3-[4-(2,2,2-三氟-1-乙烯磺酰氧亚氨基乙基)苯氧基]丙氧基}苯基)乙酮肟乙烯磺酸盐的合成**



在 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中溶解 3.0 g (6.66 mmol) 按照 GB 2348644 中所述方法制备的 2,2,2-三氟-1-(4-{3-[4-(2,2,2-三氟-1-羟亚胺基乙基)苯氧基]丙氧基}苯基)乙酮肟, 该溶液用冰浴冷却。向该溶液中先后添加 2,6-卢剔啶 (3.5 mL, 30.0 mmol) 和 2-氯乙磺酰氯 (1.55 mL, 1.47 mmol), 反应溶液在 0°C 搅拌 1 小时、在室温搅拌 2.5 小时。然后, 将其倾入 1N HCl 中。粗产物用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取、用 1N HCl 洗涤、用  $\text{MgSO}_4$  干燥、浓缩。残渣用甲醇重结晶精制, 得到米黄色固体状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 2.32 (m, 2H), 4.23 (t, 4H), 6.32 (d, 2H), 6.61 (d, 2H), 6.72 (dd, 2H), 7.00 (d, 4H), 7.50 (d, 4H). mp. 84-88°C.

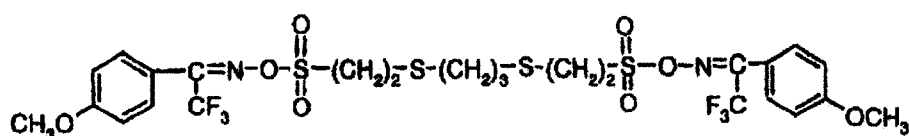
**实施例 11 2,2,2-三氟-1-对甲苯基乙酮肟乙烯磺酸盐的合成**



按照与实施例 10 中所述相同的程序, 使用 2,2,2-三氟-1-对甲苯基乙酮肟, 得到黄色油状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 2.42 (s, 3H), 6.33 (d, 1H), 6.61 (d, 1H), 6.72 (dd, 1H), 7.30 (d, 2H), 7.39 (d, 2H)。

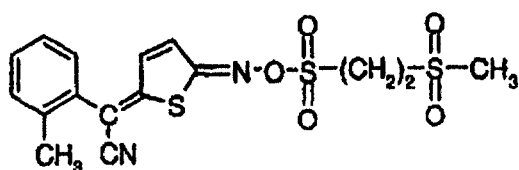
**实施例 12** 二[2,2,2-三氟-1-(4-甲氧基苯基)乙酮肟]3,7-二硫杂壬烷-1,9-二磺酸盐的合成



按照与实施例 5 中所述相同的程序, 使用 1,3-丙二硫醇作为离析物, 得到黄色固体状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 1.88 (tt, 2H), 2.67 (t, 4H), 2.94 (m, 4H), 3.66 (m, 4H), 3.87 (s, 6H), 7.00 (d, 4H), 7.54 (d, 4H). mp. 46-80°C.

**实施例 13** 5-{2-(甲磺酰基)乙磺酰氧基}亚氨基-5H-噻吩-2-亚基邻甲苯基乙腈的合成



4.85 g (20.0 mmol) 5-羟亚胺基-5H-噻吩-2-基邻甲基乙腈 (按照 US 6,004,724 制备) 的溶液相继用三乙胺 (6.4 mL, 46.0 mmol) 和 2-氯乙磺酰氯 (2.3 mL, 22.0 mmol) 处理, 同时用冰浴冷却。在 0°C 搅拌 1 小时后, 将 2.04 g (20.0 mmol) 甲亚磺酸钠 (按照

L. Field, J. W. McFarland, J. Am. Chem. Soc. 1953,

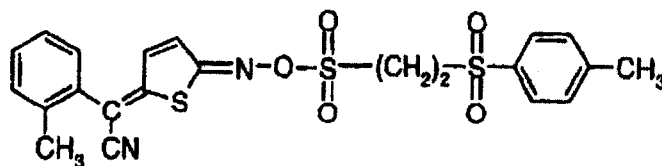
75, 5582-86

的程序制备) 的甲醇 (30 mL) 溶液滴加到 0°C 的暗色混合物中。在室

温继续搅拌 1 小时，在减压下蒸发溶剂。将残渣重新溶解于乙酸乙酯 (200 mL) 中，倾入水 (100 mL) 中。水相用 200 mL 乙酸乙酯萃取 2 次、合并的有机相用 200 mL 食盐水洗涤。用  $\text{MgSO}_4$  干燥后，有机相浓缩到 150 mL，用 1.45 g 活性炭处理。在室温搅拌 1 小时，过滤、浓缩，提供一种暗黄绿色固体 (5.87 g)。该固体用 2-丙醇 2 次重结晶进一步精制，得到 2.93 g 黄绿色固体状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 2.38 (s, 3H), 3.03 (s, 3H), 3.70-3.81 (m, 2H), 4.03-4.13 (m, 2H), 6.23 (d, 1H), 6.88 (d, 1H), 7.19-7.42 (m, 4H). mp. 144-146°C.

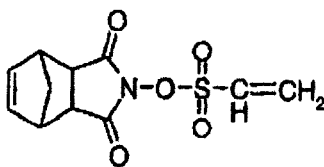
**实施例 14** 5-{2-(对甲苯磺酰基)乙磺酰氧基}亚氨基-5H-噻吩-2-亚基邻甲苯基乙腈的合成



标题化合物是按照与实施例 12 中所述相同的程序用对甲苯磺酸钠盐 (5.00 g, 20.0 mmol) 制备的。残渣用 2-丙醇 2 次重结晶精制，得到 4.47 g 绿褐色固体状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 2.38 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 3.66-3.74 (m, 2H), 3.90-3.99 (m, 2H), 6.20 (d, 1H), 6.84 (d, 1H), 7.18-7.43 (m, 6H), 7.82 (d, 2H). mp. 132-134°C.

**实施例 15** N-(乙烯磺酰氧基)-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺的合成

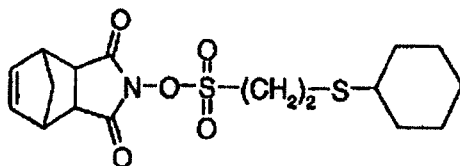


5.38 g (30.0 mmol) N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

(120 mL) 的悬浮液相继用 2-氯乙磺酰氯 (6.3 mL, 60.0 mmol) 在室温和三乙胺 (12.5 mL, 90.0 mmol) 在 0℃ 处理。在室温继续搅拌 1.5 小时, 所得到的反应混合物用 10% 碳酸钠水溶液 (100 mL) 和乙酸乙酯 (200 mL) 处理。有机相用水 (100 mL) 洗涤、用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥、浓缩。残渣进一步在真空下干燥, 提供 5.89 g 浅黄色固体状纯产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 1.53 (d, 1H), 1.76-1.81 (m, 1H), 3.12 (s, 2H), 3.48 (s, 2H), 6.17 (s, 2H), 6.29 (d, 1H), 6.53 (d, 1H), 6.78 (dd, 1H)。

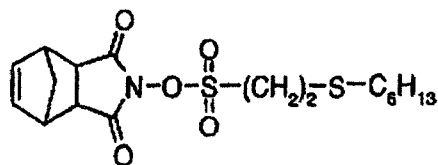
**实施例 16** N-(2-环己硫基乙磺酰氧基)-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺的合成



5.38 g (30.0 mmol) N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺的 THF (75 mL) 溶液相继用 2-氯乙磺酰氯 (3.47 mL, 33.0 mmol) 和三乙胺 (9.6 mL, 69.0 mmol) 处理, 同时用冰浴冷却。在 0℃ 搅拌 1 小时之后, 先添加三乙胺 (6.3 mL, 45.0 mmol), 随后添加环己烷硫醇 (4.05 mL, 33.0 mmol)。该米黄色悬浮液在室温进一步搅拌 1 小时, 然后倾入水 (140 mL) 中, 用乙酸乙酯 (300 mL) 洗涤、用  $\text{MgSO}_4$  干燥、浓缩。残渣用硅胶闪急色谱法精制、以己烷/乙酸乙酯 (7:3) 作为洗脱剂, 得到 9.22 g 白色固体状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 1.21-1.40 (m, 6H), 1.50-1.56 (m, 1H), 1.58-1.67 (m, 1H), 1.74-1.85 (m, 3H), 1.92-2.04 (m, 2H), 2.67-2.79 (m, 1H), 3.03-3.11 (m, 2H), 3.34 (s, 2H), 3.48 (s, 2H), 3.62-3.70 (m, 2H), 6.19 (s, 2H). mp. 96-98°C。

**实施例 17** N-(2-己硫基乙磺酰氧基)-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺的合成

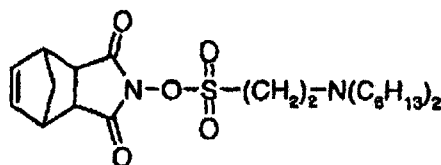


该化合物是按照与实施例 15 中所述相同的程序、用 1-己硫醇 (9.3 mL, 66.0 mmol) 作为起始原料制备的。得以 22.8 g 黄色油状纯产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]:

0.90 (t, 3H), 1.22-1.44 (m, 6H), 1.50-1.68 (m, 3H), 1.80 (d, 1H), 2.59 (t, 2H), 3.02-3.09 (m, 2H), 3.32 (s, 2H), 3.48 (s, 2H), 3.63-3.70 (m, 2H), 6.19 (s, 2H)。

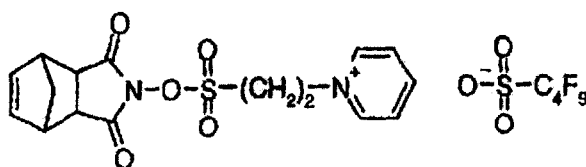
**实施例 18** N-(2-二正己胺基乙磺酰氧基)-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺的合成



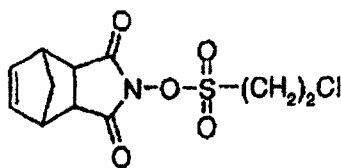
该化合物是按照与实施例 15 中所述相同的程序、使用二正己胺 (6.12 g, 33.0 mmol) 作为起始原料制备的。残渣用硅胶闪急色谱法精制、以己烷/乙酸乙酯 (5:2) 作为洗脱剂, 得到 9.63 g 橙色粘稠油状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{CDCl}_3$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 0.89 (t, 6H), 1.22-1.35 (m, 12H), 1.36-1.47 (m, 4H), 1.52 (d, 1H), 1.76-1.82 (m, 1H), 2.43 (t, 4H), 3.08-3.14 (m, 2H), 3.31 (m, 2H), 3.48 (m, 2H), 3.54-3.62 (m, 2H), 6.18 (s, 2H)。

**实施例 19** 九氟丁烷-1-磺酸 1-[2-(3,5-二氧代-4-氮杂三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-8-烯-4-基氧磺酰)乙基]吡啶鎓的合成



### 19.1 N-(2-氯乙磺酰氧基)-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺的合成

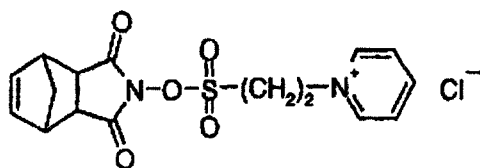


12.5 g (70.0 mmol) N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二羧酰亚胺和吡啶 (6.2 mL, 77.0 mmol) 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (105 mL) 溶液, 按照

W.C. Groutas, M.A. Stanga,  
J.C. Castrisios, E.J. Schatz, M.J. Brubaker *J. Pharm. Sci.* 1990, 79, 886-88.

的程序, 用 2-氯乙磺酰氯 (7.36 mL, 70.0 mmol) 在  $0^\circ\text{C}$  滴加处理。在室温下搅拌过夜之后, 反应混合物用乙酸乙酯 (280 mL) 稀释、然后用 5% HCl 水溶液 (130 mL) 处理。分层, 水层用乙酸乙酯 (280 mL) 萃取一次。合并的有机萃取物用  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥、减压下蒸发、留下无色油状物, 当进一步真空干燥时凝固。得到 15.6 g (73%) 白色固体状产物。

19.2 氯化 1-[2-(3,5-二氧化-4-氮杂三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-8-烯-4-基氧磺酰基)乙基]吡啶鎓的合成



6.32 g (20.7 mmol) 实施例 19.1 化合物的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) 溶液用吡啶 (3.66 mL, 45.5 mmol) 处理, 在室温搅拌过夜。将析出的固体收集、立即用二乙醚洗涤。真空干燥, 得到 5.30 g (67%) 白色固体状产物。其结构由  $^1\text{H-NMR}$  谱 ( $\text{DMSO-d}_6$ ) 证实。

$\delta$  [ppm]: 1.53 (q, 2H), 3.29 (s, 2H), 3.35 (s, 2H), 4.60 (t, 2H), 5.23 (t, 2H), 6.06 (s, 2H), 8.19 (t, 2H), 8.64 (t, 1H), 9.18 (d, 2H)。

### 19.3 九氟丁烷-1-磺酸 1-[2-(3,5-二氧代-4-氮杂三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸-8-烯-4-基氧磺酰)乙基]吡啶鎓的合成

4.00 g (10.4 mmol) 实施例 19.2 化合物的水 (40 mL) 溶液用九氟-1-丁磺酸钾盐 (5.27 mL, 15.6 mmol) 的水/甲醇 (40 mL/27 mL) 溶液滴加处理。在室温继续搅拌过夜, 将析出的固体滤出、随后用水洗涤 2 次。得到 5.75 g (85%) 白色固体状产物。其结构由 <sup>1</sup>H-NMR 谱 (丙酮-d<sub>6</sub>) 证实。

δ [ppm]: 1.67 (dd, 2H), 3.41 (s, 2H), 3.57 (s, 2H), 4.59 (t, 2H), 5.52 (t, 2H), 6.15 (s, 2H), 8.35 (t, 2H), 8.85 (t, 1H), 9.29 (d, 2H). mp. 142-143°C.

### 实施例 20

通过混合下列成分, 制备一种化学放大正抗蚀剂配方:

100.00 份一种树脂粘结剂 (22 mol% 苯乙烯、69 mol% 对羟基苯乙烯和 9 mol% 丙烯酸叔丁酯的共聚物, Mw 为 9850; <sup>RTM</sup>Maruzene MARUKA LYNCUR PHS/STY/TAB, 由日本 Maruzene Oil 公司提供)

0.48 份匀涂剂 (FC-430, 3M 公司)

475.00 份乙酸丙二醇-甲醚酯 (PGMEA) (日本 Tokyo Kasei 公司)

4.00 份要测试的光致酸发生剂

将该抗蚀剂配方以 3000 rpm 旋涂 45 秒, 涂到六甲基二甲基硅烷处理的硅晶片上, 在热板上于 140°C 软烘烤 90 秒, 得到 800 nm 膜厚度。然后, 使该抗蚀剂薄膜经由窄带干涉滤光器和多密度石英掩膜暴露于 254 nm 波长的深紫外辐射, 其中使用一种 Ushio 高压汞灯 UXM-501 MD 和掩膜准直器 Canon PLA-521。各样品随后用热板于 140°C 进行曝光后烘烤 90 秒、显影。曝光强度是用 Ushio 公司的 Unimeter UIT-150 测定的。从所测定的反差曲线确定至透明的剂量 (E<sub>0</sub>), 即以在 1.79% 氢氧化四甲铵显影剂水溶液中 60 秒浸渍显影就足以完全脱除抗蚀剂膜的剂量。所需剂量越小, 抗蚀剂配方就越敏感。结果列于表 1 中, 证实该组合物适用于制备正的光致抗蚀剂。

表1

| 实施例化合物 | 至透明的剂量 ( $E_0$ )<br>[mJ/cm <sup>2</sup> ] |
|--------|-------------------------------------------|
| 1      | 0.81                                      |
| 3      | 3.30                                      |
| 4      | 1.60                                      |
| 5      | 1.23                                      |
| 8      | 1.20                                      |
| 9      | 1.75                                      |
| 10     | 2.67                                      |
| 16     | 4.25                                      |
| 19     | 2.91                                      |

**实施例 21**

用 DSC 分析 (差示扫描量热法) 确定了在相同数量 (以重量计) 聚 (4-羟基苯乙烯) 的存在下光致潜酸发生剂化合物的降解点 ( $T_d$ ) , 该聚 (4-羟基苯乙烯) 有 5100 的  $M_w$ , 可在 <sup>RTM</sup>Maruzene MARUKA LYNCUR PHMC 的商品名下购自 Maruzene Oil 公司 (日本东京) 。数值越高, 所测试的光致潜酸化合物就越热稳定。结果列于以下表 2 中。

表2

| 实施例化合物 | $T_d$ (°C) |
|--------|------------|
| 4      | 177        |
| 5      | 174        |
| 8      | 195        |
| 9      | 155        |
| 10     | 169        |
| 12     | 181        |