

ROYAUME DE BELGIQUE

NUMERO DE PUBLICATION : 1018262A3

SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE DEPOT : 2007/0590

Classif. Internat. : G03F

Date de délivrance le : 03 Août 2010

Office de la Propriété intellectuelle

Le Ministre pour l'entreprise,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 12 Décembre 2007 à 14H40 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SUMITOMO CHEMICAL COMPAGNY, LIMITED
27-1, Shinkawa 2-chome Chuo-ku, TOKYO 104-8260(JAPON)

représenté(e)s par : GEVERS François, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Holidaystraat 5, -
B 1831 DIEGEM.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION DE RESINE A AMPLIFICATION CHIMIQUE.

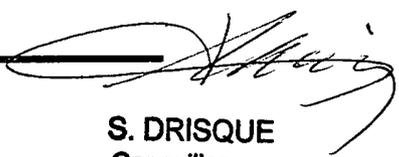
INVENTEUR(S) : Takata Yoshiyuki, 2-11-7-306, Sonehigashino-cho, Toyonaka-shi Osaka (JP); Miyagawa Takayuki, 19-9, Kurigaoka-cho, Toyonaka-shi Osaka (JP); Edamatsu Kunishige, 2-10-3-327, Sonehigashino-cho, Toyonaka-shi Osaka (JP)

PRIORITE(S) 14.12.06 JPJPA 06336655

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

Bruxelles, le 03 Août 2010
PAR DELEGATION SPECIALE :


DRISQUE S.
Conseiller
S. DRISQUE
Conseiller**.be**

COMPOSITION DE RESINE A AMPLIFICATION CHIMIQUE

DOMAINE DE L'INVENTION

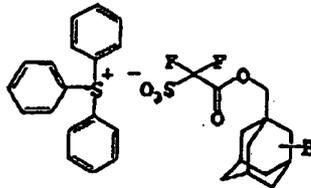
- 5 La présente invention se rapporte à une composition de réserve à amplification chimique.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

- Une composition de réserve à amplification chimique utilisée pour la microfabrication de semi-conducteurs et utilisant un procédé lithographique contient un générateur d'acide comprenant un composé
- 10 générant un acide par irradiation.

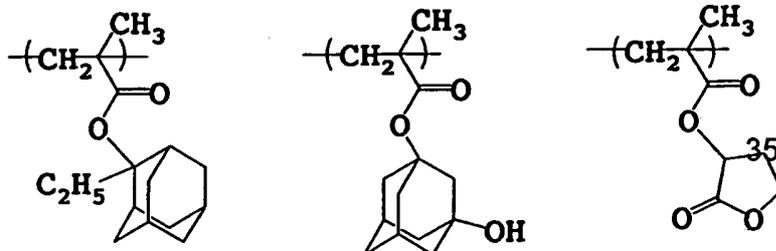
Dans la microfabrication de semi-conducteurs, il est souhaitable de former des motifs ayant une haute résolution, et on attend d'une composition de réserve à amplification chimique qu'elle fournisse de tels motifs.

- 15 Le document US 2006 - 0 194 982 A1 divulgue une composition de réserve à amplification chimique contenant le sel représenté par la formule :



25

et la résine contenant les unités structurales suivantes :



40

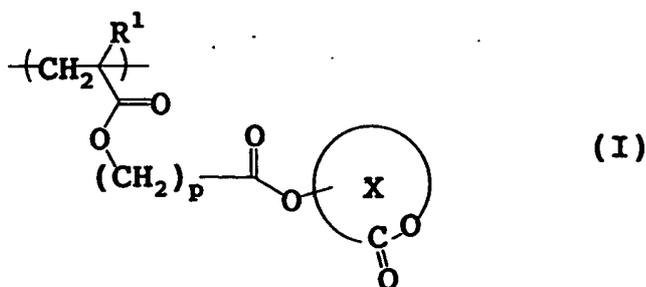
RESUME DE L'INVENTION

Des objets de la présente invention consistent à produire une composition de réserve à amplification chimique donnant des motifs ayant une meilleure résolution.

- 5 Cet objectif de l'invention, et d'autres, ressortiront de la description ci-après.

La présente invention se rapporte à ce qui suit :

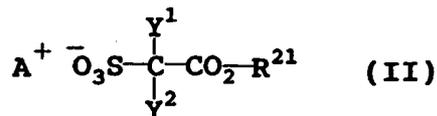
- <1> une composition de réserve à amplification chimique comprenant :
une résine comprenant une unité structurale possédant un groupe
10 acidolabile et une unité structurale représentée par la formule (I) :



20

- dans laquelle R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
25 le noyau Y représente un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} dans lequel un $-CH_2-$ est substitué par $-COO-$, et au moins un atome d'hydrogène du groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} peut être remplacé, et p représente un nombre entier de 1 à 4, et qui est elle-même insoluble ou peu soluble dans une solution aqueuse alcaline mais devient
30 soluble dans une solution aqueuse alcaline sous l'action d'un acide, et un sel représenté par la formule (II)

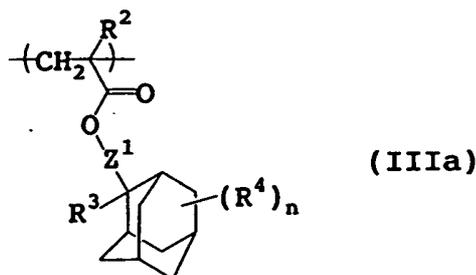
35



- dans laquelle Y^1 et Y^2 représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle en C_1 à C_6 , A^+
40 représente un contre-ion organique et R^{21} représente un groupe

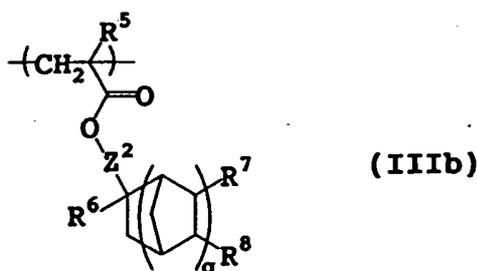
hydrocarboné en C₁ à C₃₀ qui peut être substitué et au moins un -CH₂- du groupe hydrocarboné en C₁ à C₃₀ peut être substitué par -CO- ou -O-

<2> La composition de réserve à amplification chimique suivant <1>, dans laquelle l'unité structurelle possédant un groupe acidolabile est une unité structurelle représentée par la formule (IIIa) :



20 dans laquelle R² représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R³ représente un groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée en C¹ à C⁸ ou un groupe alkyle cyclique en C³ à C⁸, R⁴ représente un groupe méthyle, n représente un nombre entier de 0 à 14, Z¹ représente une liaison simple ou -(CH₂)_r-COO-, et r représente un nombre entier de 1 à 4, ou une unité structurelle représentée par la formule (IIIb) :

25

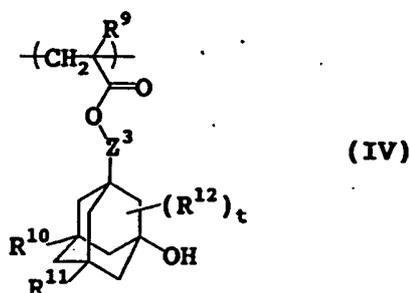


35

40 dans laquelle R⁵ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R⁶ représente un groupe alkyle en C¹ à C⁸ à chaîne linéaire ou ramifiée ou groupe alkyle cyclique en C₃ à C₈, R⁷ et R⁸ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent en C¹ à C⁸ qui peut comporter au moins un hétéroatome, et R⁷ et R⁸ peuvent être liés pour former un groupe hydrocarboné divalent en C₁ à C₇₈ qui peut comporter au moins un hétéroatome qui forme un noyau avec les atomes de carbone adjacents

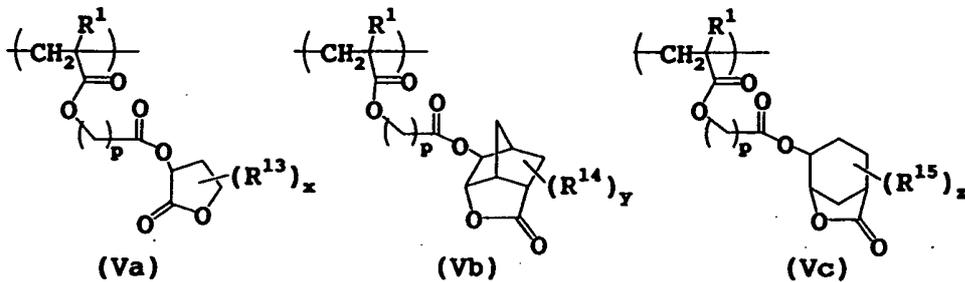
auxquels R^7 et R^8 sont liés, et R^7 et R^8 peuvent être liés pour former une double liaison carbone - carbone entre l'atome de carbone auquel R^7 est lié et l'atome de carbone auquel R^8 est lié, q représente un nombre entier de 1 à 3, Z^2 représente une liaison simple ou $-(CH_2)_s.COO-$, et s représente un nombre entier de 1 à 4,

<3> La composition de réserve à amplification chimique suivant <1> ou <2>, dans laquelle la résine comprend en outre une unité structurale représentée par la formule (IV) :



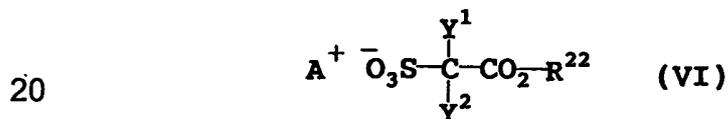
dans laquelle R^9 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R^{10} et R^{11} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe hydroxyle, R^{12} représente un groupe méthyle, t représente un nombre entier de 0 à 12, Z^3 représente une liaison simple ou $-(CH_2)_u.COO-$ et u représente un nombre entier de 1 à 4,

<4> La composition de réserve à amplification chimique suivant l'un quelconque des points <1> à <3>, dans laquelle l'unité structurale représentée par la formule (I) est une unité structurale représentée par les formules (Va), (Vb) ou (Vc) :



dans lesquelles R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, p représente un nombre entier de 1 à 4, R^{13} représente un
 5 groupe méthyle, z représente un nombre entier de 0 à 5, R^{14} représente un groupe hydrocarboné en C_1 à C_4 , un groupe carboxyle ou un groupe cyano, y représente un nombre entier de 0 à 3, R^{15} représente un groupe hydrocarboné en C_1 à C_4 , un groupe carboxyle ou un groupe cyano, z représente un nombre entier de 0 à 3, et lorsque y vaut 2 ou 3, les R^{14}
 10 peuvent être identiques ou différents, lorsque z vaut 2 ou 3, les R^{15} peuvent être identiques ou différents,

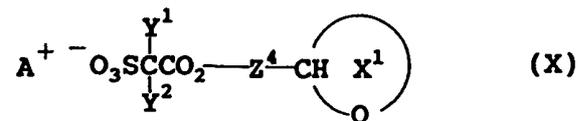
<5> La composition de réserve à amplification chimique suivant l'un quelconque des point <1> à <4>, dans laquelle le sel représenté par la formule (II) est un sel représenté par la formule (VI) :



dans laquelle Y^1 et Y^2 représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle en C_1 à C_6 , A^+
 25 représente un contre-ion organique, et R^{22} représente un groupe hydrocarboné en C_1 à C_{20} à chaîne linéaire ou ramifiée qui peut être substitué, ou un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} qui peut être substitué, et au moins un $-CH_2-$ du groupe hydrocarboné en C_1 à C_{20} à

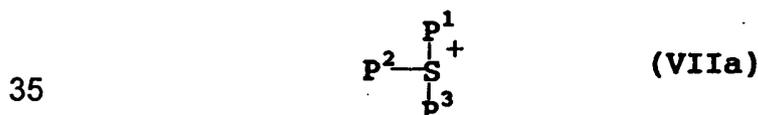
chaîne linéaire ou ramifiée ou du groupe hydrocarboné en C₃ à C₃₀ peut être substitué par -CO- ou -O-,

- <6> La composition de réserve à amplification chimique suivant l'un quelconque des points <1> à <4>, dans laquelle le sel représenté par la
5 formule (II) est un sel représenté par la formule (X) suivante :



- dans laquelle Y¹ et Y² représentent chacun indépendamment l'un de
15 l'autre un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle en C₁ à C₆, A⁺ représente un contre-ion organique, Z⁴ représente ou un groupe alkylène en C₁ à C₄, Q représente -CH₂-, -CO- ou -CH(OH)- et le noyau X¹ représente un groupe hydrocarboné mononucléaire ou polynucléaire en C₃ à C₃₀ dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par =O en
20 position Q lorsque Q est -CO- ou dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe hydroxyle en position Q lorsque Q est -CH(OH)-, et au moins un atome d'hydrogène du groupe mononucléaire ou polynucléaire en C₃ à C₃₀ peut être remplacé par un groupe alkyle en C₁ à C₆, un groupe alcoxy en C₁ à C₆, un groupe perfluoroalkyle en C₁ à C₄, un
25 groupe hydroxyalkyle en C₁ à C₆, un groupe hydroxyle ou un groupe cyano,

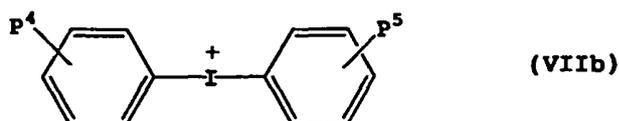
- <7> La composition de réserve à amplification chimique suivant l'un quelconque des points <1> à <6>, dans laquelle A⁺ est au moins un cation choisi dans le groupe formé par un cation représenté par la formule (VIIa) :



dans laquelle P¹, P² et P³ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C₁ à C₃₀ qui peut être substitué par au moins un

groupe choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe hydrocarboné cyclique en C₃ à C₁₂ et un groupe alcoxy en C₁ à C₁₂, ou un groupe hydrocarboné cyclique en C₃ à C₃₀ qui peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle et un groupe alcoxy en C₁ à C₁₂,

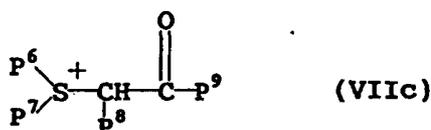
5 un cation représenté par la formule (VIIb) :



dans laquelle P₄ et P₅ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou un groupe alcoxy en C₁ à C₁₂,

un cation représenté par la formule (VIIc) :

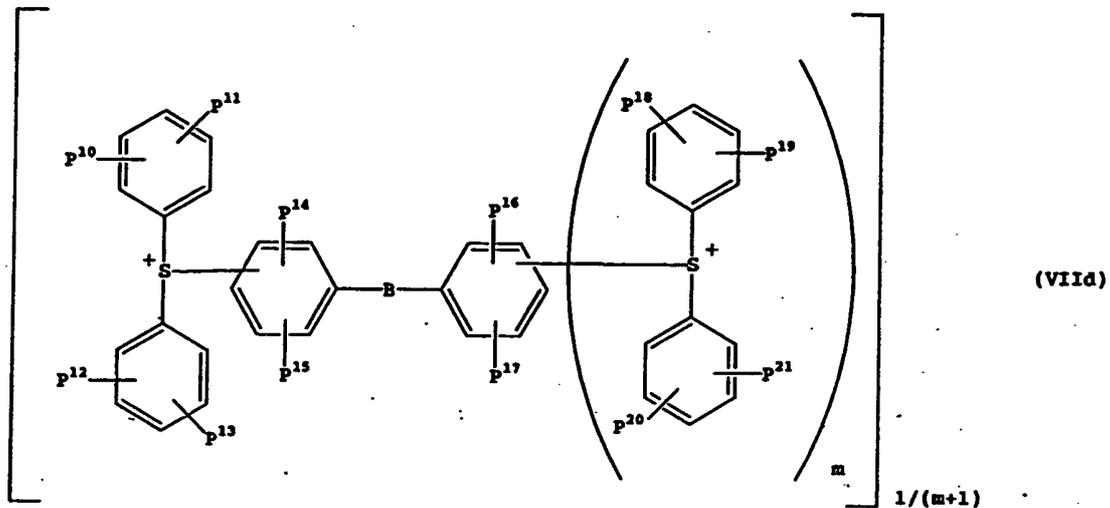
20



dans laquelle P₆ et P₇ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, ou bien P₆ et P₇ sont liés pour former un groupe hydrocarboné acyclique divalent en C₃ à C₁₂ qui forme un noyau avec le S⁺ adjacent, et au moins un -CH₂- du groupe hydrocarboné acyclique divalent en C₃ à C₁₂ peut être substitué par -CO-, -O- ou -S-, P₈ représente un atome d'hydrogène, P₉ représente un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂ ou un groupe aromatique qui peut être substitué, ou bien P₈ et P₉ sont liés pour donner un groupe hydrocarboné acyclique divalent qui forme un groupe 2-oxocycloalkyle avec le -CHCO- adjacent, et au moins un -CH₂- du groupe hydrocarboné acyclique divalent peut être substitué par -CO-, -O- ou -S-, et

35

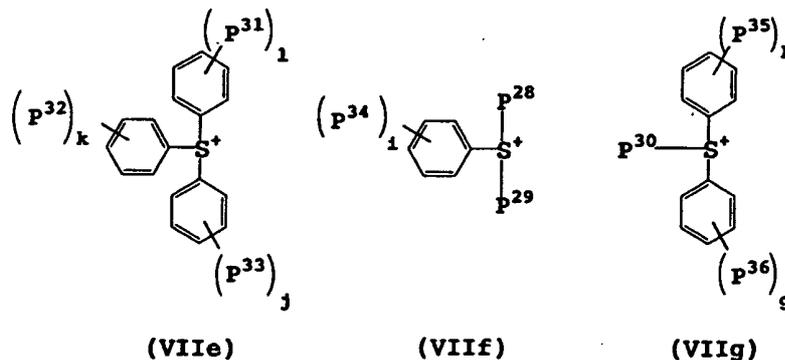
un cation représenté par la formule (VIIId) :



dans laquelle P^{10} , P^{11} , P^{12} , P^{13} , P^{14} , P^{15} , P^{16} , P^{17} , P^{18} , P^{19} , P^{20} et P^{21} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ou un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} , B représente un atome de soufre ou d'oxygène et m vaut 0 ou 1,

<8> La composition de réserve à amplification chimique suivant l'un quelconque des points <1> à <6>, dans laquelle A^+ est un cation représenté par les formules (VIIe), (VIIf) ou (VIIg) :

10



20

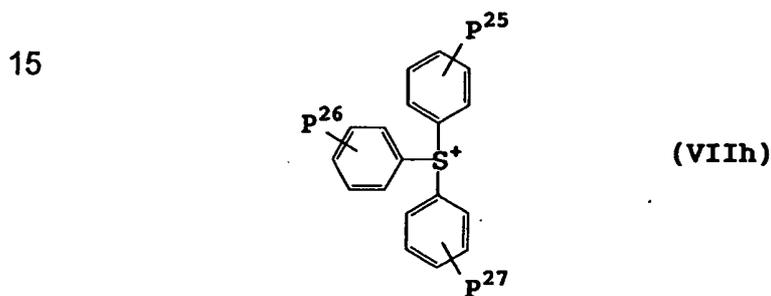
dans lesquelles P^{28} , P^{29} et P^{30} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C_1 à C_{20} ou un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} à l'exception d'un groupe phényle, et au moins un atome d'hydrogène du groupe alkyle en C_1 à C_{20} peut être remplacé par un groupe hydroxyle, un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} ou un groupe

25

hydrocarboné cyclique en C₃ à C₁₂ et au moins un atome d'hydrogène du groupe hydrocarboné cyclique en C₃ à C₃₀ peut être remplacé par un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ ou un groupe alcoxy en C₁ à C₁₂, et

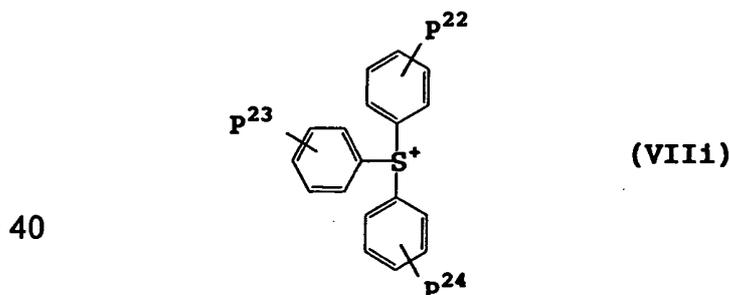
- 5 P³¹, P³², P³³, P³⁴, P³⁵ et P³⁶ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, un groupe alcoxy en C₁ à C₁₂ ou un groupe hydrocarboné cyclique en C₃ à C₁₂, et l, k, j, i, h et g représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un nombre entier de 0 à 5,

- 10 <9> La composition de réserve suivant l'un quelconque des points <1> à <6>, dans laquelle A⁺ est un cation représenté par la formule (VIIh) :



- 25 dans laquelle P²⁵, P²⁶ et P²⁷ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C¹ à C¹² ou un groupe alcoxy en C¹ à C¹²,

- <10> La composition de réserve à amplification chimique suivant l'un quelconque des points <1> à <6>, dans laquelle A⁺ est un cation
- 30 représenté par la formule (VIIi) :



dans laquelle P^{22} , P^{23} et P^{24} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_4 ,

- <11> La composition de réserve à amplification chimique suivant l'un quelconque des points <1> à <10>, dans laquelle la composition de réserve comprend en outre un composé basique.

DESCRIPTION DES FORMES DE REALISATION PREFEREES

- La présente composition de réserve à amplification chimique contient une résine qui comprend une unité structurale ayant un groupe acidolabile et une unité structurale représentée par la formule (I), et qui est elle-même insoluble ou peu soluble dans une solution aqueuse alcaline mais devient soluble dans une solution aqueuse alcaline sous l'action d'un acide (ci-après simplement appelée RESINE), et un sel représenté par la formule (II) (ci-après simplement appelé sel (II)).

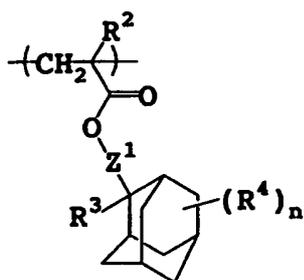
On illustrera d'abord l'unité structurale ayant un groupe acidolabile.

- 15 Dans la présente description, "-COOR" peut être décrit comme une structure possédant un ester d'acide carboxylique", et peut aussi être abrégé en "groupe ester". Spécifiquement, "-COOR(CH₃)₃" peut être décrit comme une "structure possédant un ester tert.-butylique d'acide carboxylique" ou être abrégé en "groupe ester tert.-butylique".
- 20 Des exemples de groupe acidolabile comprennent une structure possédant un ester d'acide carboxylique comme un groupe ester alkylrique dans lequel un atome de carbone adjacent à l'atome d'oxygène est un atome de carbone quaternaire, un groupe ester alicyclique dans lequel un atome de carbone adjacent à l'atome d'oxygène est un atome de carbone quaternaire et un groupe ester de lactone dans lequel un atome de carbone adjacent à l'atome d'oxygène est un atome de carbone quaternaire. Un "atome de carbone quaternaire" désigne un "atome de carbone lié à quatre substituants autres que des atomes d'hydrogène".
- 25 Pour le groupe acidolabile, un exemple est un groupe possédant un atome de carbone quaternaire lié à trois atomes de carbone et un -OR', où R' représente un groupe alkyle.
- 30

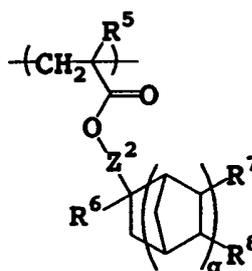
Des exemples du groupe acidolabile comprennent un groupe ester alkylique dans lequel un atome de carbone adjacent à l'atome d'oxygène est un atome de carbone quaternaire, comme un groupe ester tert.-butylique, un groupe ester type acétal comme un groupe ester méthoxyméthylrique, ester éthoxyméthylrique, ester 1-éthoxyéthylrique, ester 1-isobutoxyéthylrique, ester 1-isopropoxyéthylrique, ester 1-éthoxypropoxylique, ester 1-(2-méthoxyéthoxy)éthylrique, ester 1-(2-acéthoxyéthoxy)éthylrique, ester 1-[2-(1-adamantyloxy)éthoxy]éthylrique, 1-[2-(1-adamantane-carbonyloxy)éthoxy]éthylrique, ester tétrahydro-2-furylique et ester tétrahydro-2-pyranylique, un groupe ester alicyclique dans lequel un atome de carbone adjacent à l'atome d'oxygène est un atome de carbone quaternaire, comme un groupe ester isobornylrique, ester 1-alkylcycloalkylrique, ester 2-alkyl-2-adamantylrique et ester 1-(1-adamantyl)-1-alkylalkylrique. Au moins un atome d'hydrogène du groupe adamantyle peut être remplacé par un groupe hydroxyle.

Des exemples de l'unité structurale comprennent une unité structurale dérivée d'un ester d'acide acrylique, une unité structurale dérivée d'un ester d'acide méthacrylique, une unité structurale dérivée d'un ester d'acide norbornène-carboxylique, une unité structurale dérivée d'un ester d'acide tricyclodécène-carboxylique et une unité structurale dérivée d'un ester d'acide tétracyclodécène-carboxylique. Les unités structurales dérivées d'esters d'acide acrylique et d'esters d'acide méthacrylique sont préférables.

L'unité structurale représentée par la formule (IIIa) ou (IIIb) est préférable en tant qu'unité structurale possédant un groupe acidolabile.



(IIIa)



(IIIb)

Dans la formule (IIIa), R^2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et R^3 représente un groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée en C_1 à C_8 ou un groupe alkyle cyclique en C_3 à C_8 . Il est préféré que R^3 représente le groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée en C_1 à C_8 .

- 5 Des exemples du groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée en C_1 à C_8 comprennent des groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec.-butyle, n-pentyle n-hexyle, n-heptyle et n-octyle, et des groupes alkyle en C_1 à C_4 comme des groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle et sec.-butyle sont préférables, et les
- 10 groupes méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle sont plus préférables.

Des exemples du groupe alkyle cyclique en C_3 à C_8 comprennent des groupes cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, 2-méthylcyclopentyle, 3-méthylcyclohexyle, 4-méthylcyclohexyle, 2,3-diméthylcyclohexyle, 4,4-diméthylcyclohexyle, 2-norbornyle et 5-méthyl-2-norbornyle.

- 15 Dans la formule (IIIa), R^4 représente un groupe méthyle, n représente un nombre entier de 0 à 14, Z^1 représente une liaison simple ou $-(CH_2)_r-COO-$, et r représente un nombre entier de 1 à 4. Il est préféré que n représente 0 ou 1. Z^1 représente de préférence la liaison simple ou $-CH_2-COO-$, et plus préférablement il représente la liaison simple.

- 20 Dans la formule (IIIb), R^5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et R^6 représente un groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée en C_1 à C_8 ou un groupe alkyle cyclique en C_3 à C_8 à amplification chimique. Des exemples du groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée en C_1 à C_8 comprennent les mêmes groupes que ceux mentionnés plus haut. Des
- 25 exemples préférés de ceux-ci comprennent des groupes alkyle en C_1 à C_4 comme des groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle et sec.-butyle, et des exemples plus préférables de ceux-ci comprennent les groupes méthyle, éthyle, n-propyle et isopropyle.

- Des exemples du groupe alkyle cyclique en C_3 à C_8 comprennent es
- 30 mêmes groupes que ceux mentionnés plus haut.

Dans la formule (IIIb), R^7 et R^8 représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent en C_1 à C_8 qui peut comporter au moins un hétéroatome.

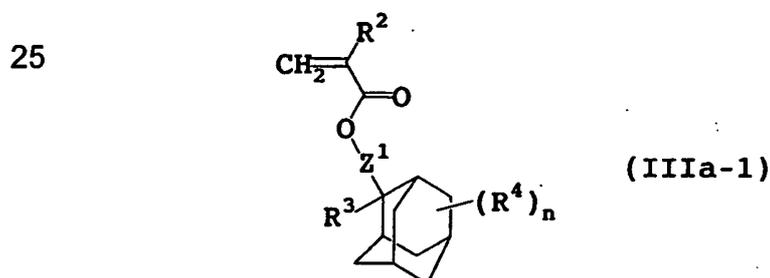
Des exemples du groupe hydrocarboné monovalent en C_1 à C_8 comprennent des groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec.-butyle, n-pentyle, n-hexyle, n-heptyle et n-octyle.

R^7 et R^8 peuvent être liés pour former un groupe hydrocarboné divalent en C_1 à C_8 qui peut comporter au moins un hétéroatome qui forme un noyau avec les atomes de carbone adjacent auxquels sont liés R^7 et R^8 . Des exemples spécifiques du groupe hydrocarboné divalent en C_1 à C_8 comprennent des groupes éthylène et triméthylène.

R^7 et R^8 peuvent aussi être liés pour former une double liaison carbone-carbone entre l'atome de carbone auquel est lié R^7 et l'atome de carbone auquel est lié R^8 .

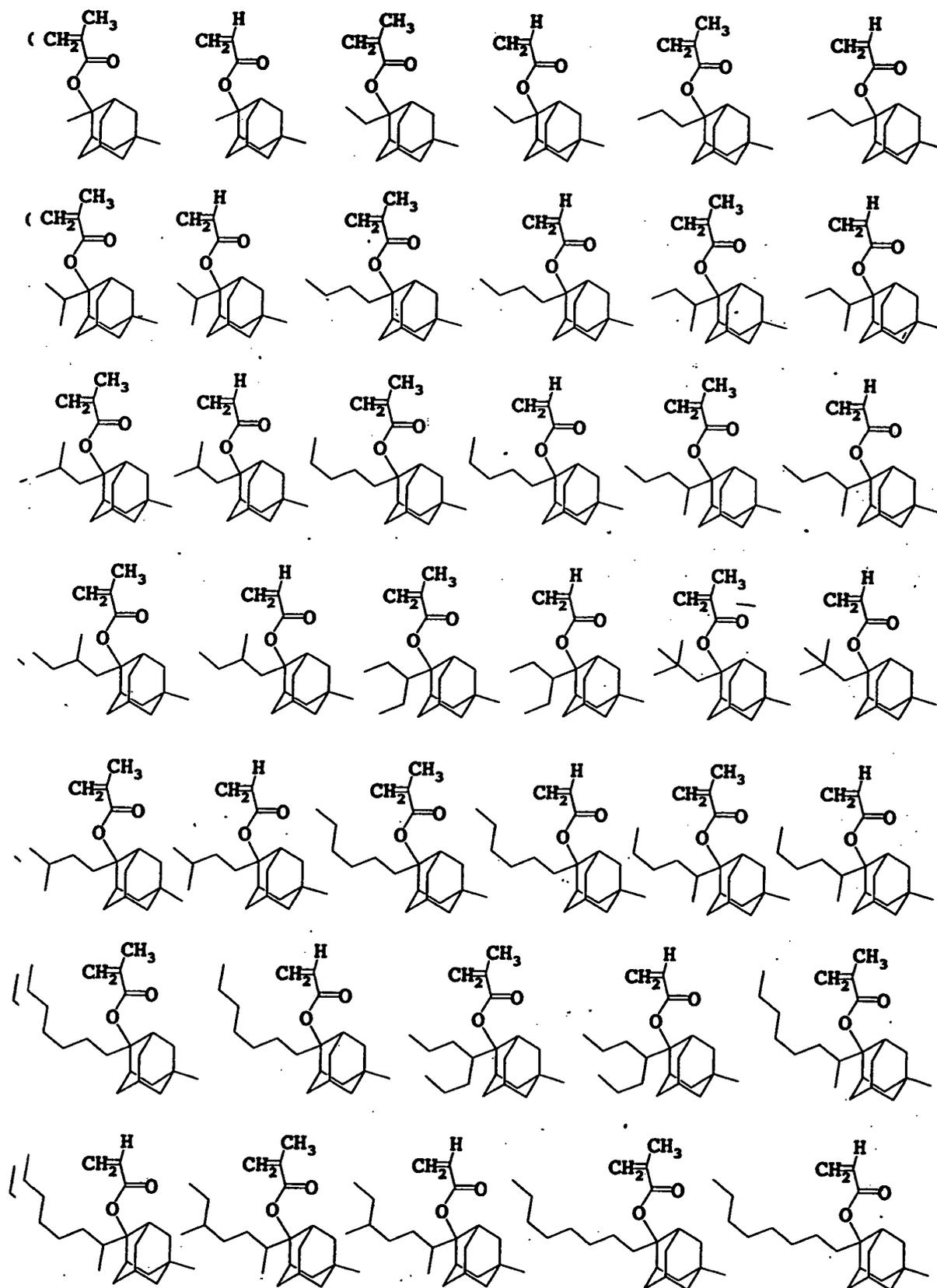
Dans la formule (IIIb), q représente un nombre entier de 1 à 3, Z^2 représente une liaison simple ou $-(CH_2)_s-COO-$, et s représente un nombre entier de 1 à 4. Il est préféré que s représente 0 ou 1. Z^2 représente de préférence la liaison simple ou $-CH_2-COO-$, et plus préférablement il représente la liaison simple.

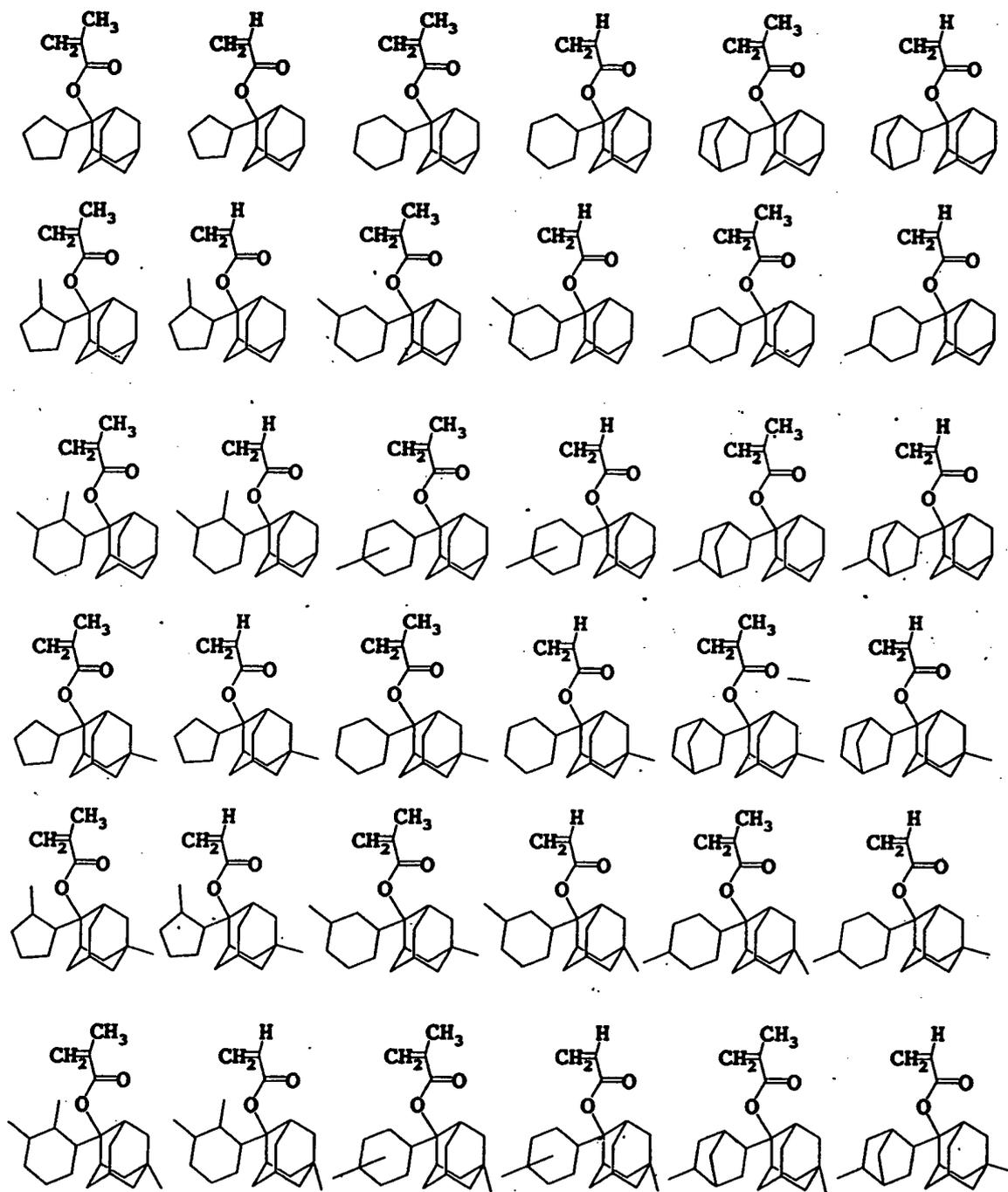
L'unité structurale représentée par la formule (IIIa) est dérivée du monomère représenté par la formule (IIIa-1) :

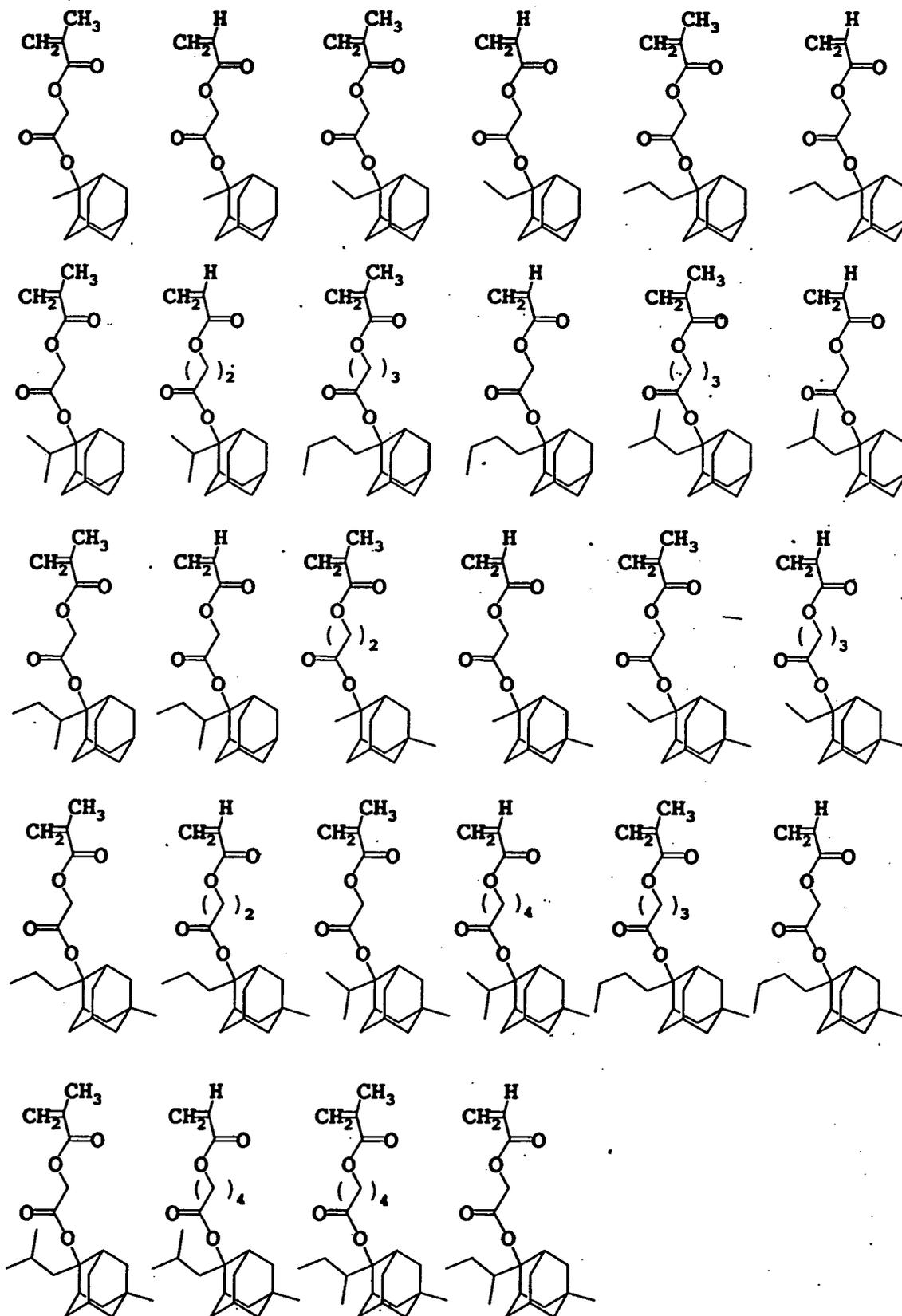


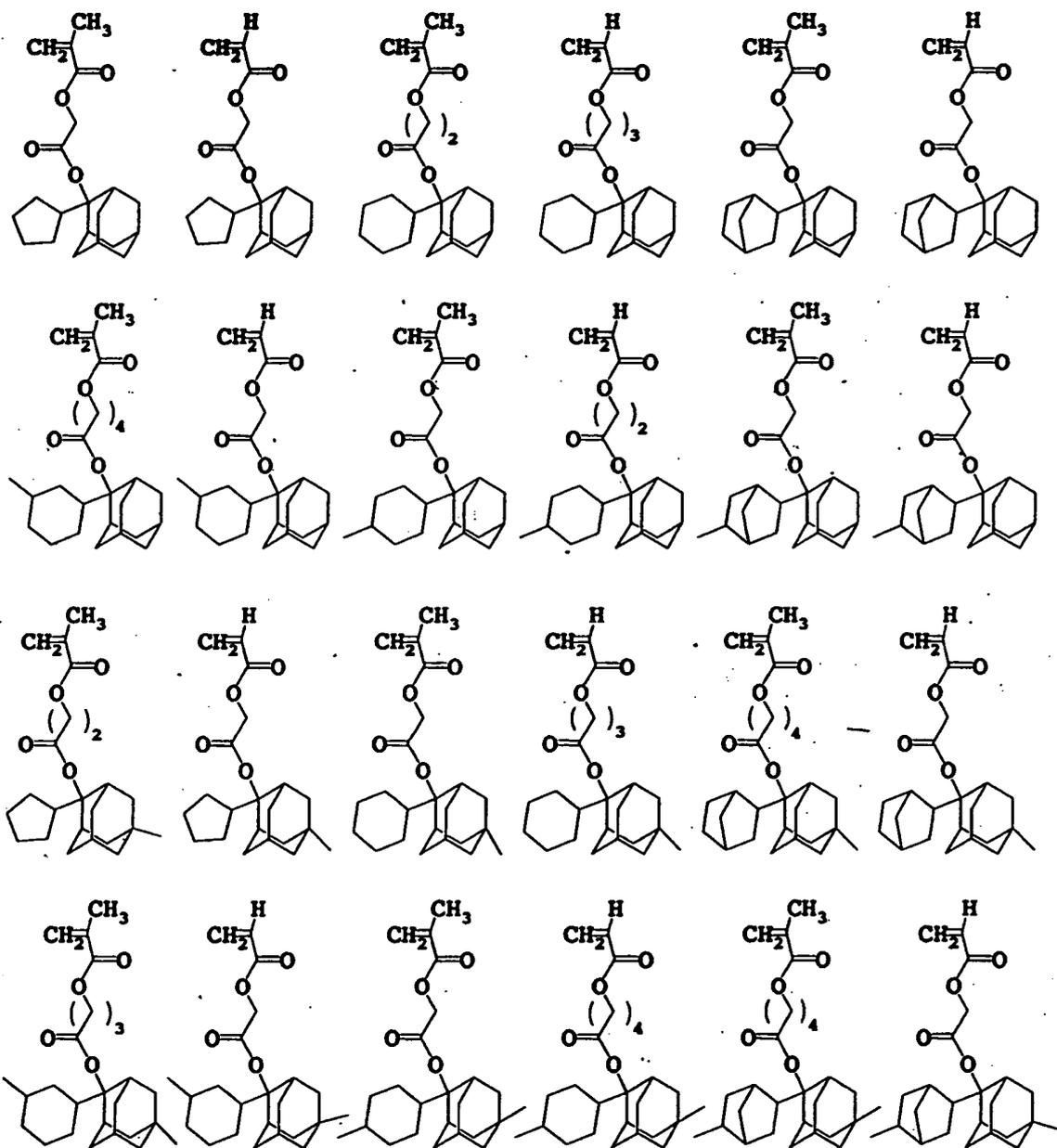
dans laquelle R^2 , R^3 , R^4 , Z^1 et n sont comme défini plus haut.

Des exemples spécifiques du monomère représenté par la formule (IIIa-1) comprennent les suivants :

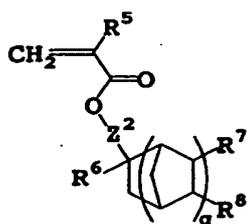








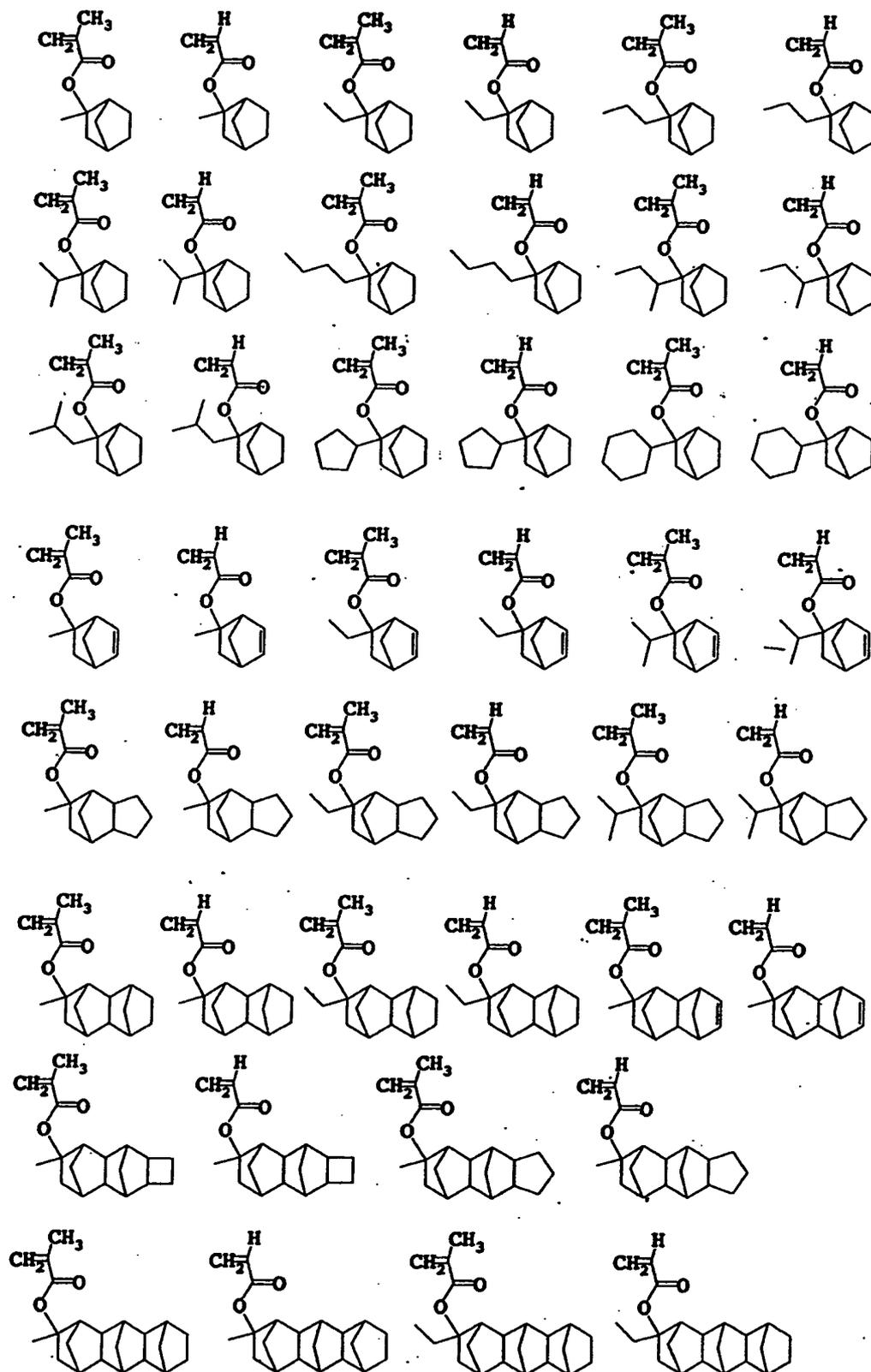
L'UNITÉ STRUCTURELLE REPRÉSENTÉE PAR LA FORMULE (IIIb) EST DÉRIVÉE DU MONOMÈRE REPRÉSENTÉ PAR LA FORMULE (IIIb-1) :

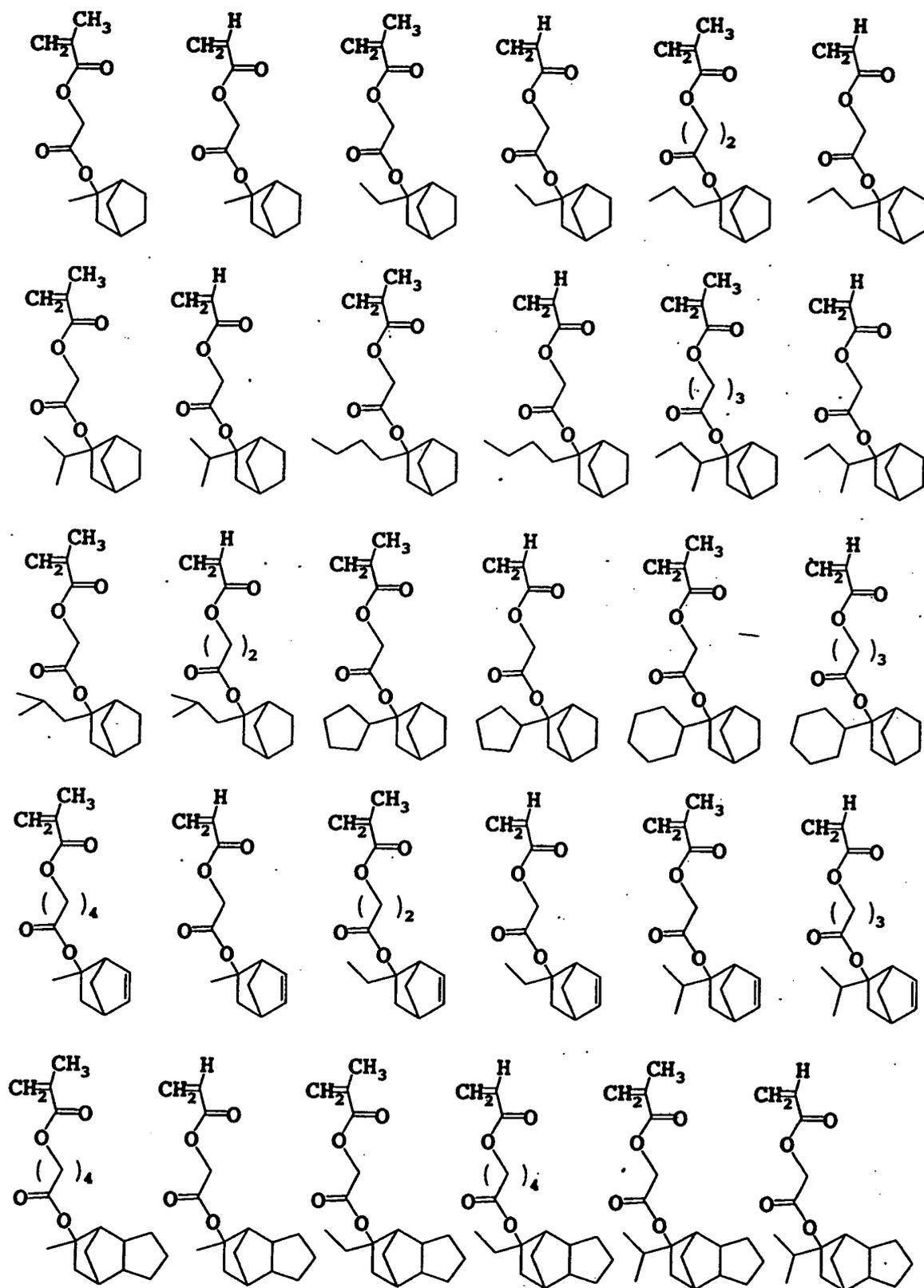


(IIIb-1)

dans laquelle R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , Z^2 et q sont les mêmes que défini plus haut.

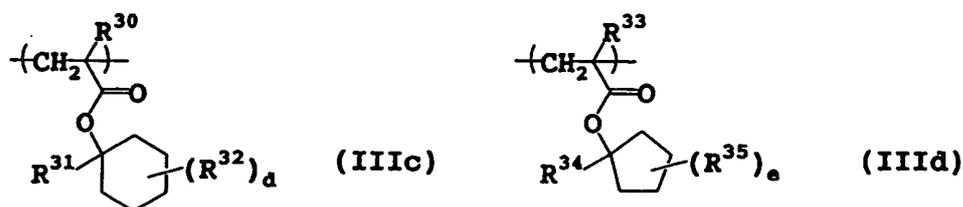
Des exemples spécifiques du monomère représenté par la formule (IIIb-1) comprennent les suivants.





On préfère aussi comme unité structurale possédant un groupe

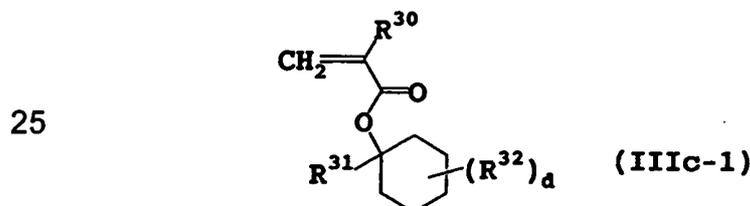
acidolabile l'unité structurale représentée par la formule (IIIc) ou (IIIId) :



où R^{30} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R^{31} représente un groupe alkyle en C_1 à C_6 , R^{32} représente un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe alcoxy en C_1 à C_6 , d représente un nombre entier de 0 à 3 et lorsque d vaut 2 ou 3, les R^{32} peuvent être identiques ou différents, R^{33} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R^{34} représente un groupe alkyle en C_1 à C_6 , R^{35} représente un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe alcoxy en C_1 à C_6 , e représente un nombre entier de 0 à 3, et lorsque e vaut 2 ou 3, les R^{35} peuvent être identiques ou différents.

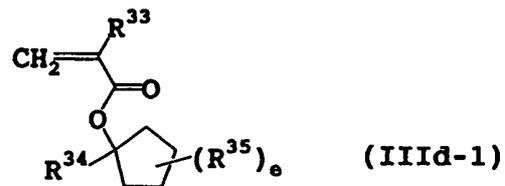
Des exemples du groupe alkyle en C_1 à C_6 comprennent des groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec.-butyle, tert.-butyle, n-pentyl et n-hexyle, et le groupe alkyle en C_1 à C_4 est préférable. Des exemples du groupe alcoxy en C_1 à C_6 comprennent des groupes méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec.-butoxy, tert.-butoxy, n-pentyloxy et n-hexyloxy, et le groupe alcoxy en C_1 à C_4 est préférable.

L'unité structurale représentée par les formules (IIIc) est dérivée du monomère représenté par la formule (IIIc-1) :



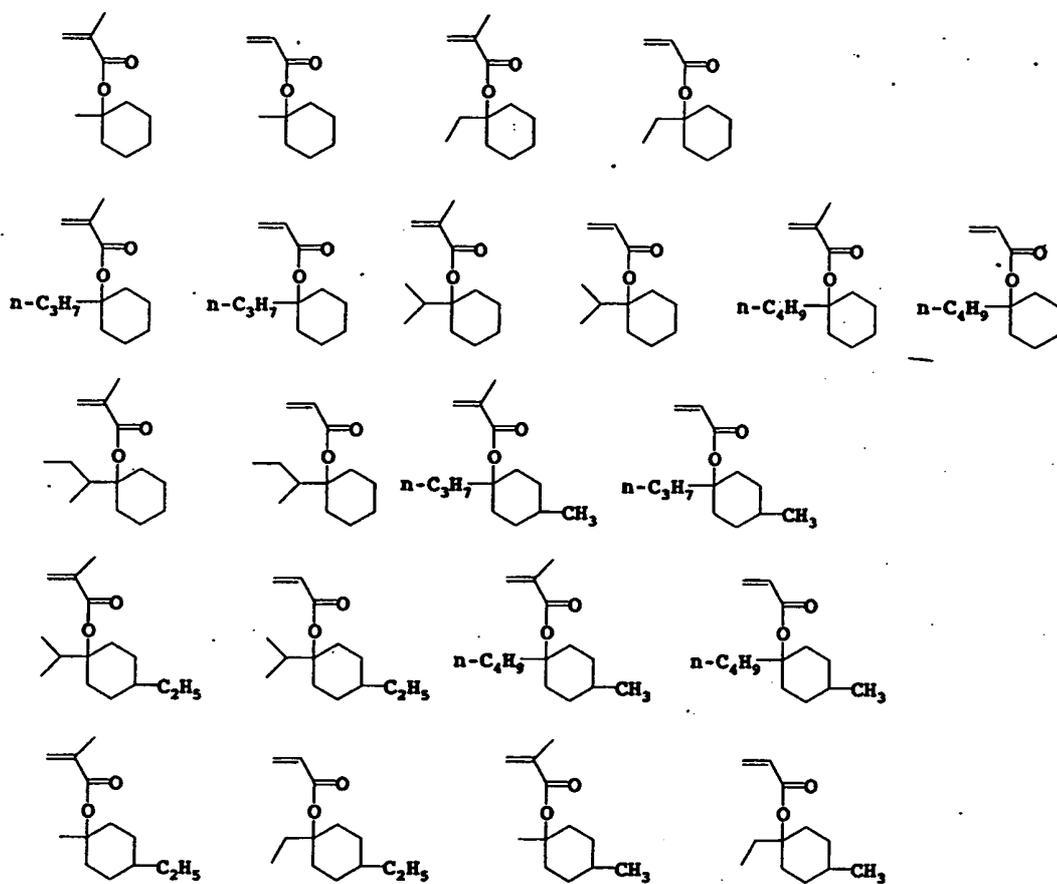
dans laquelle R^{30} , R^{31} , R^{32} et d sont comme défini plus haut, et l'unité structurelle représentée par la formule (III d) est dérivée du monomère représenté par la formule (III d -1) :

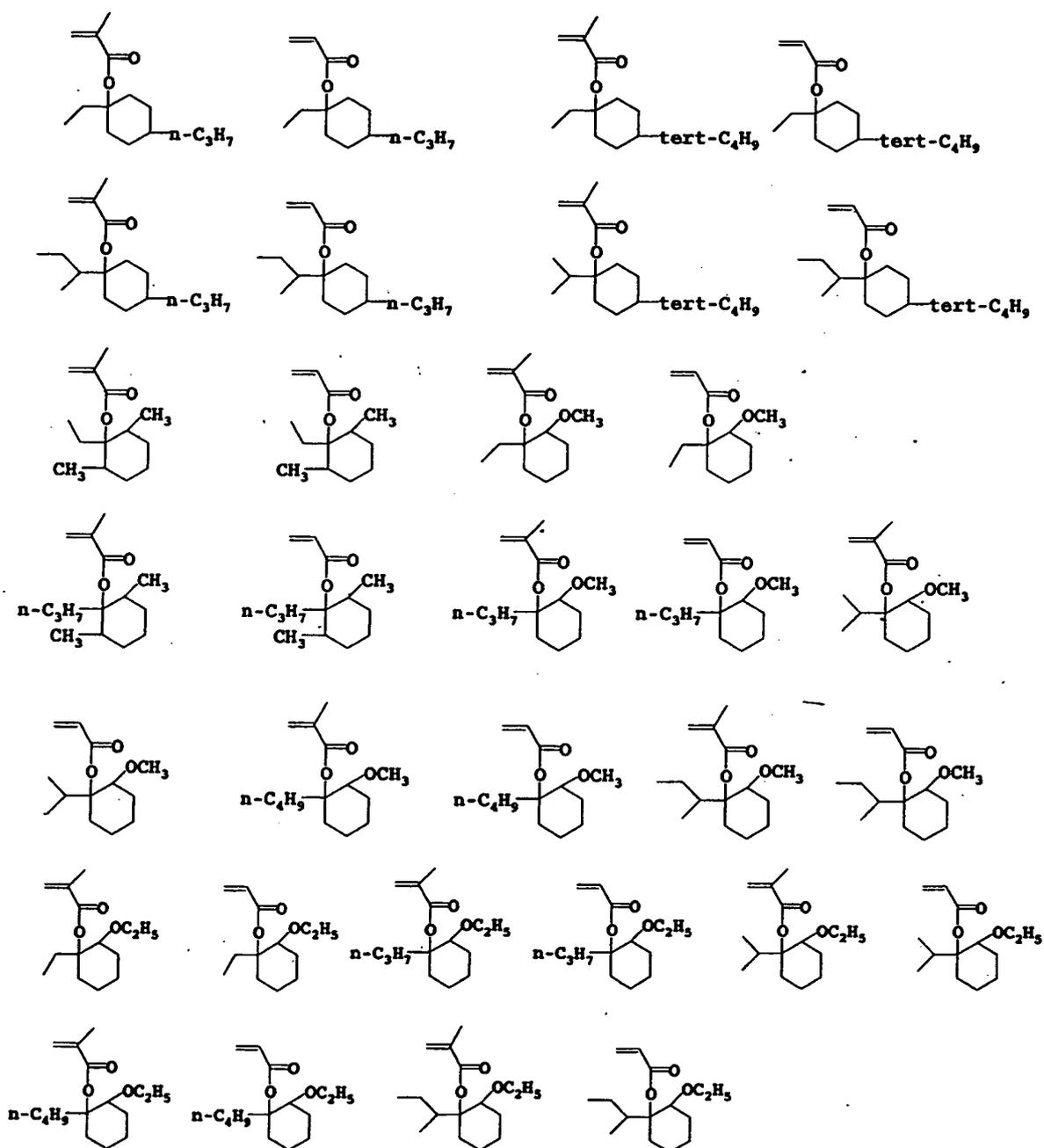
5

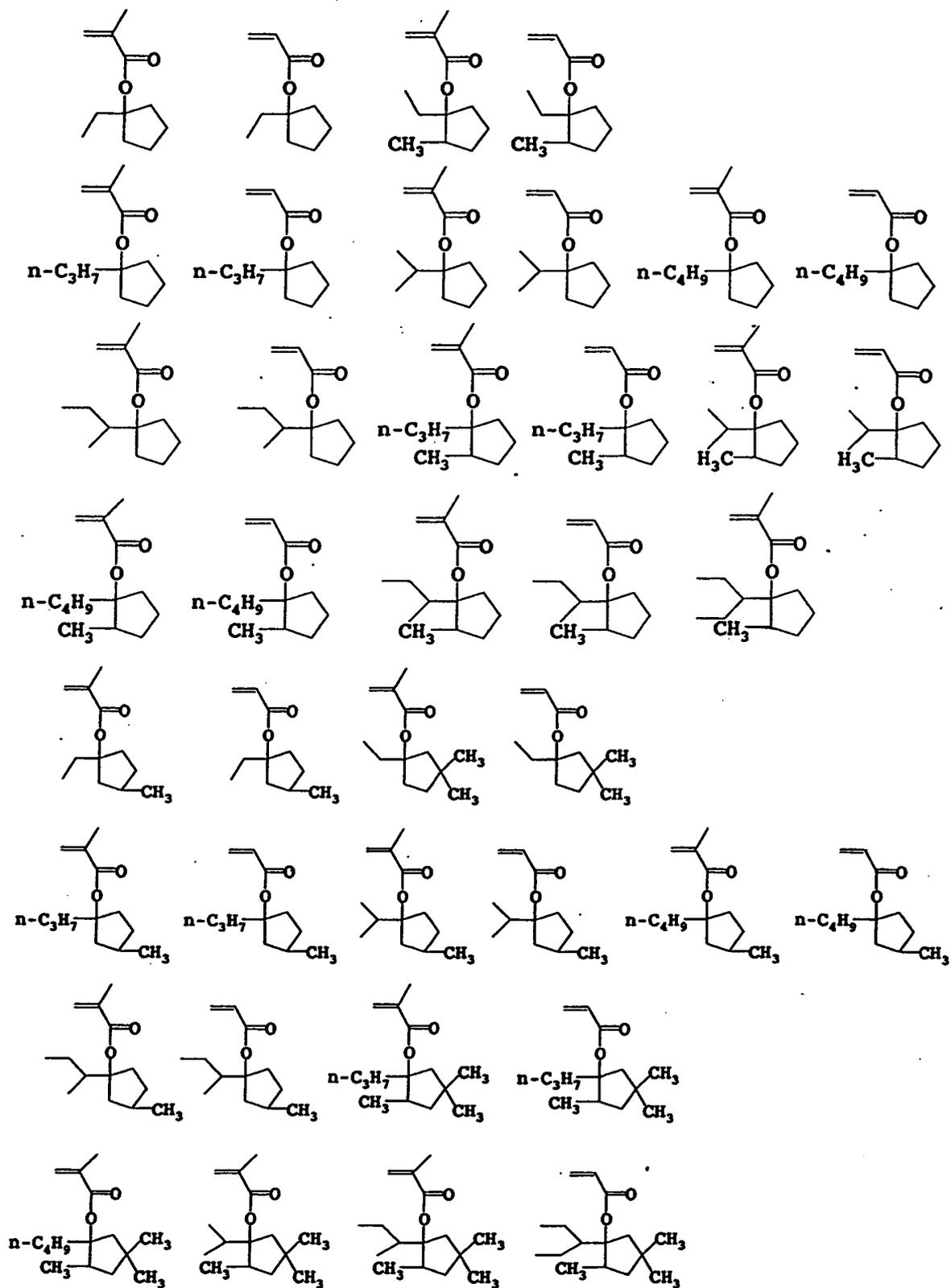


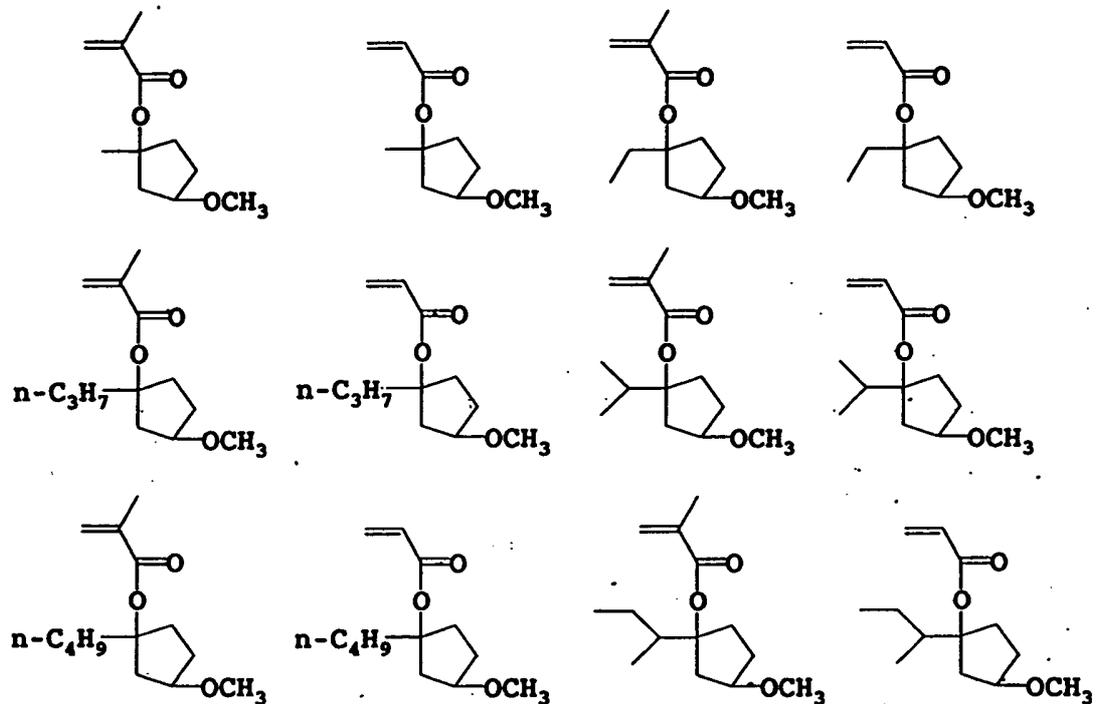
dans laquelle R^{33} , R^{34} , R^{35} et e sont comme défini plus haut.

- 15 Des exemples de monomères représentés par les formules (III c -1) et (III d -1) comprennent les suivants.









La RESINE peut contenir une unité structurale possédant un groupe acidolabile et peut contenir deux ou plus de deux types d'unités structurales possédant un groupe acidolabile.

Il est préféré que la RESINE possède l'unité structurale choisie parmi l'unité structurale représentée par la formule (IIIa) en tant qu'unité structurale possédant un groupe acidolabile, du point de vue de la résistance de la RESINE à la gravure par voie sèche. Lorsque l'unité structurale représentée par la formule (IIIa) est en particulier l'unité structurale dérivée de l'acrylate de 2-méthyl-2-adamantyle, du méthacrylate de 2-méthyl-2-adamantyle, de l'acrylate de 2-éthyle-2-adamantyle, de méthacrylate de 2-éthyl-2-adamantyle, de l'acrylate de 2-isopropyl-2-adamantyle ou du méthacrylate de 2-isopropyl-2-adamantyle, on a tendance à obtenir une composition dotée d'une excellente sensibilité et d'une excellente résistance à la chaleur.

Il est aussi préféré que la RESINE possède les unités structurales représentées par les formules (IIIa) et (IIIc) en tant qu'unité structurale possédant un groupe acidolabile, du point de vue de la rugosité de bord de ligne.

- 5 Le monomère représenté par la formule (IIIa-1) peut habituellement être produit par réaction de l'adamantanol correspondant ou de son sel métallique avec un halogénure acrylique ou un halogénure méthacrylique. Le monomère représenté par la formule (IIIb-1) peut habituellement être produit par réaction du composé alcool correspondant ou de son sel métallique avec un halogénure acrylique ou un halogénure méthacrylique.
- 10 Le monomère représenté par la formule (IIIc-1) peut habituellement être produit par réaction du cyclohexanol correspondant ou de son sel métallique avec un halogénure acrylique ou un halogénure méthacrylique. Le monomère représenté par la formule (IIId-1) peut habituellement être produit par réaction du cyclopentanol correspondant ou de son sel métallique avec un halogénure acrylique ou un halogénure méthacrylique.
- 15 On illustrera ensuite l'unité structurale représentée par la formule (I).

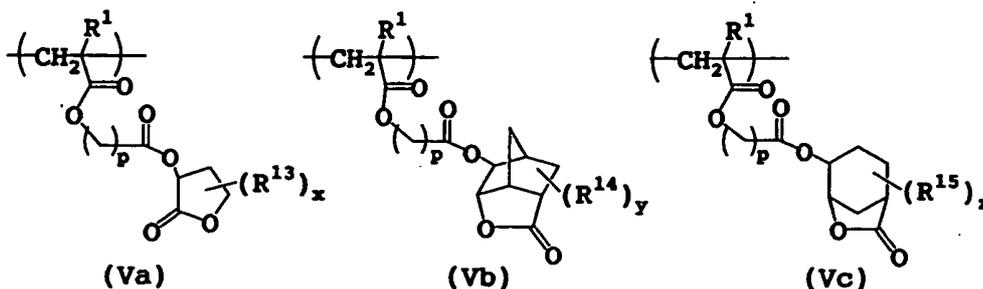
Dans la formule (I), R^1 représente un atome d'hydrogène un ou groupe méthyle, le noyau X représente un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} dans lequel un $-CH_2-$ est substitué par $-COO-$. Au moins un atome d'hydrogène du groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} peut être remplacé, et des exemples de substituants comprennent un groupe alkyle en C_1 à C_6 , un groupe carboxyle et un groupe cyano.

20

Le noyau X peut être un groupe hydrocarboné mononucléaire et peut être un groupe hydrocarboné polynucléaire.

25

On préfère en tant qu'unité structurale représentée par la formule (I) celles des formules (Va), (Vb) ou (Vc) ci-après :



dans lesquelles R^1 et p ont les mêmes significations que celles définies plus haut, R^{13} représente un groupe méthyle, x représente un nombre entier de 0 à 5, R^{14} représente un groupe hydrocarboné en C_1 à C_{14} , un

5 groupe carboxyle ou un groupe cyano, y représente un nombre entier de 0 à 3, R^{15} représente un groupe hydrocarboné en C_1 à C_4 , un groupe carboxyle ou un groupe cyano, z représente un nombre entier de 0 à 3, et lorsque y vaut 2 ou 3, les R^{14} peuvent être identiques ou différents, lorsque z vaut 2 ou 3, les R^{15} peuvent être identiques ou différents.

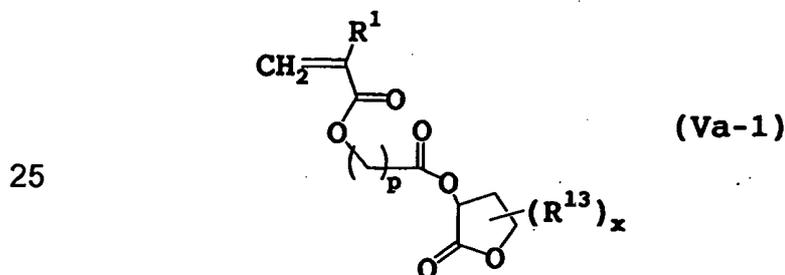
10 Des exemples du groupe hydrocarboné en C_1 à C_4 comprennent des groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec-butyle et tert.-butyle.

Il est préféré que p vaille 1 ou 2 et il est plus préféré que p vaille 1.

Il est préféré que x vaille 0 dans la formule (Va). Il est préféré que y vaille 0

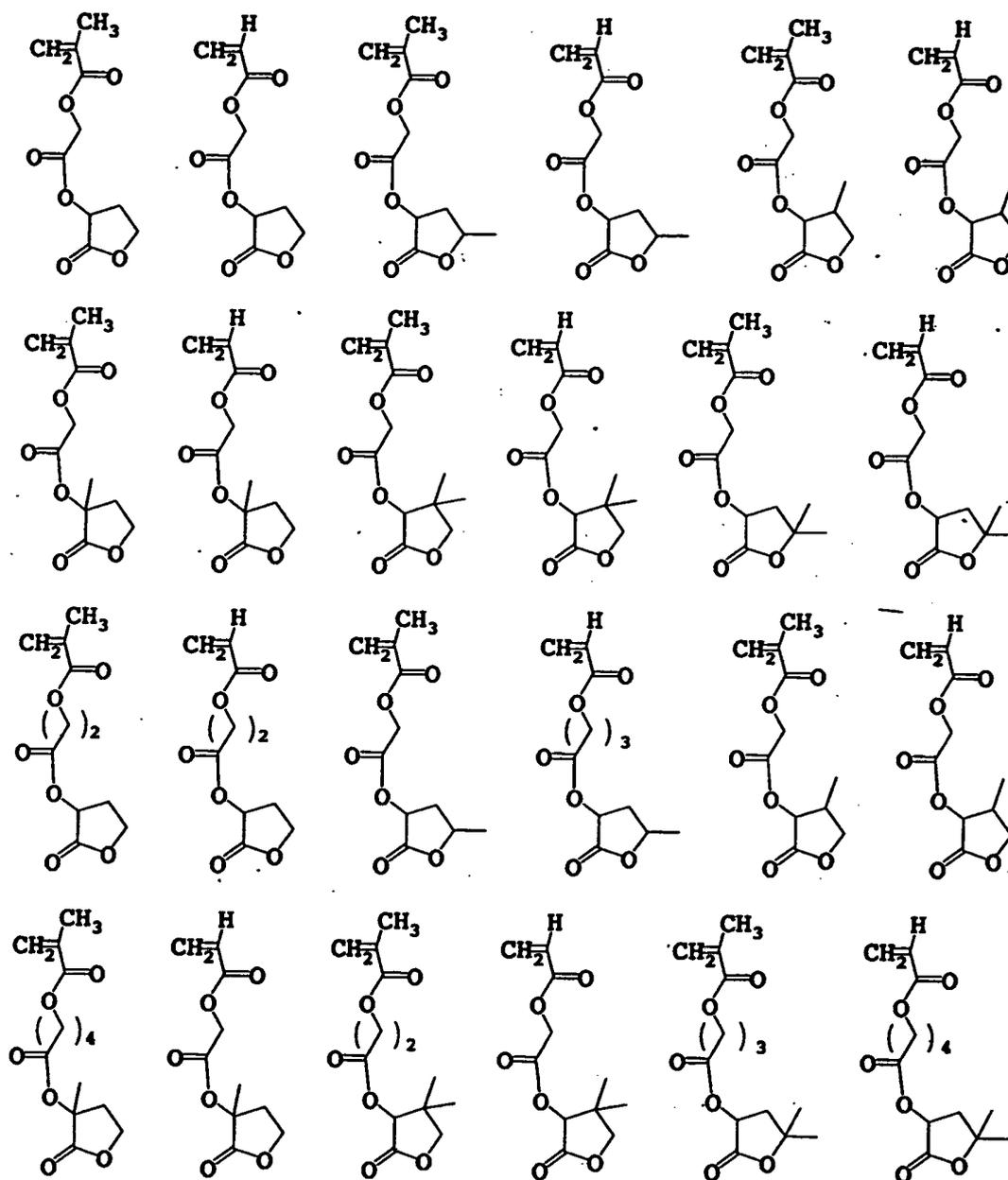
15 dans la formule (Vb). Il est préféré que z vaille 0 dans la formule (Vc).

L'unité structurale représenté par la formule (Va) soit dérivée du monomère représenté par la formule (Va-1) :

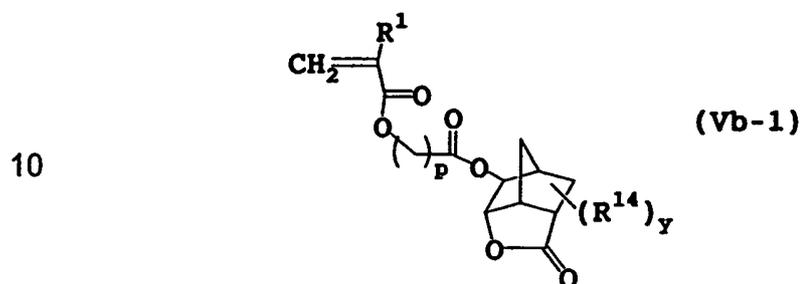


30 dans laquelle R^1 , R^{13} , x et p sont comme défini ci-avant.

Des exemples du monomère représenté par la formule (Va-1) comprennent les suivants.



L'unité structurale représentée par la formule (Vb) est dérivée du monomère représenté par la formule (Vb-1) :



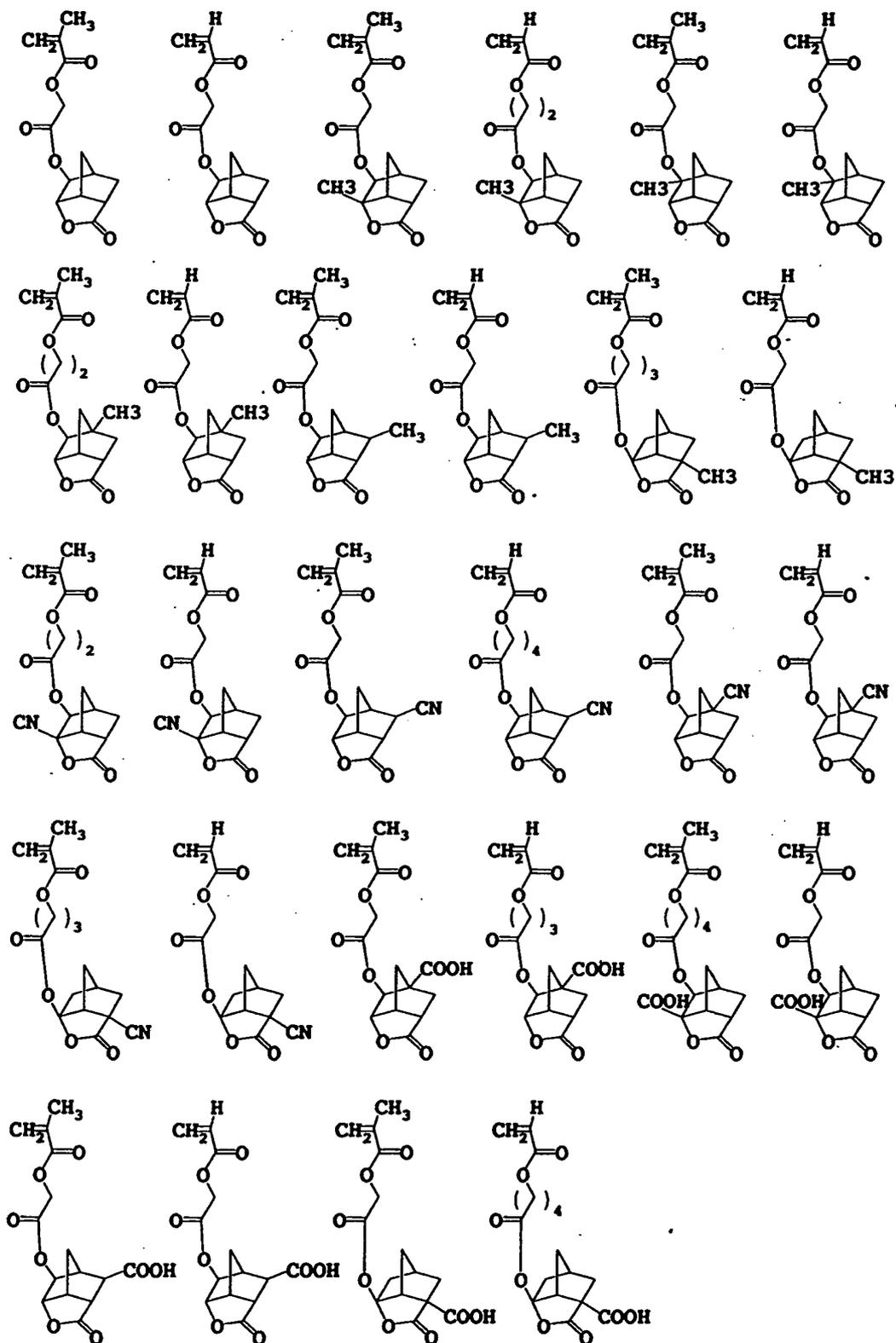
15 dans laquelle R¹, R¹⁴, y et p sont les mêmes que défini plus haut.
Des exemples du monomère représenté par la formule (Vb-1)
comprennent les suivants.

20

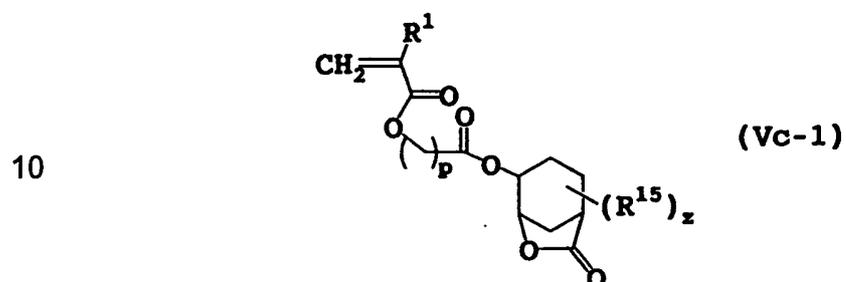
25

30

35



Une unité structurale représentée par la formule (Vc) préférable est dérivée du monomère représenté par la formule (Vc-1)



15 dans laquelle R¹ R¹⁵, z et p sont comme défini plus haut.

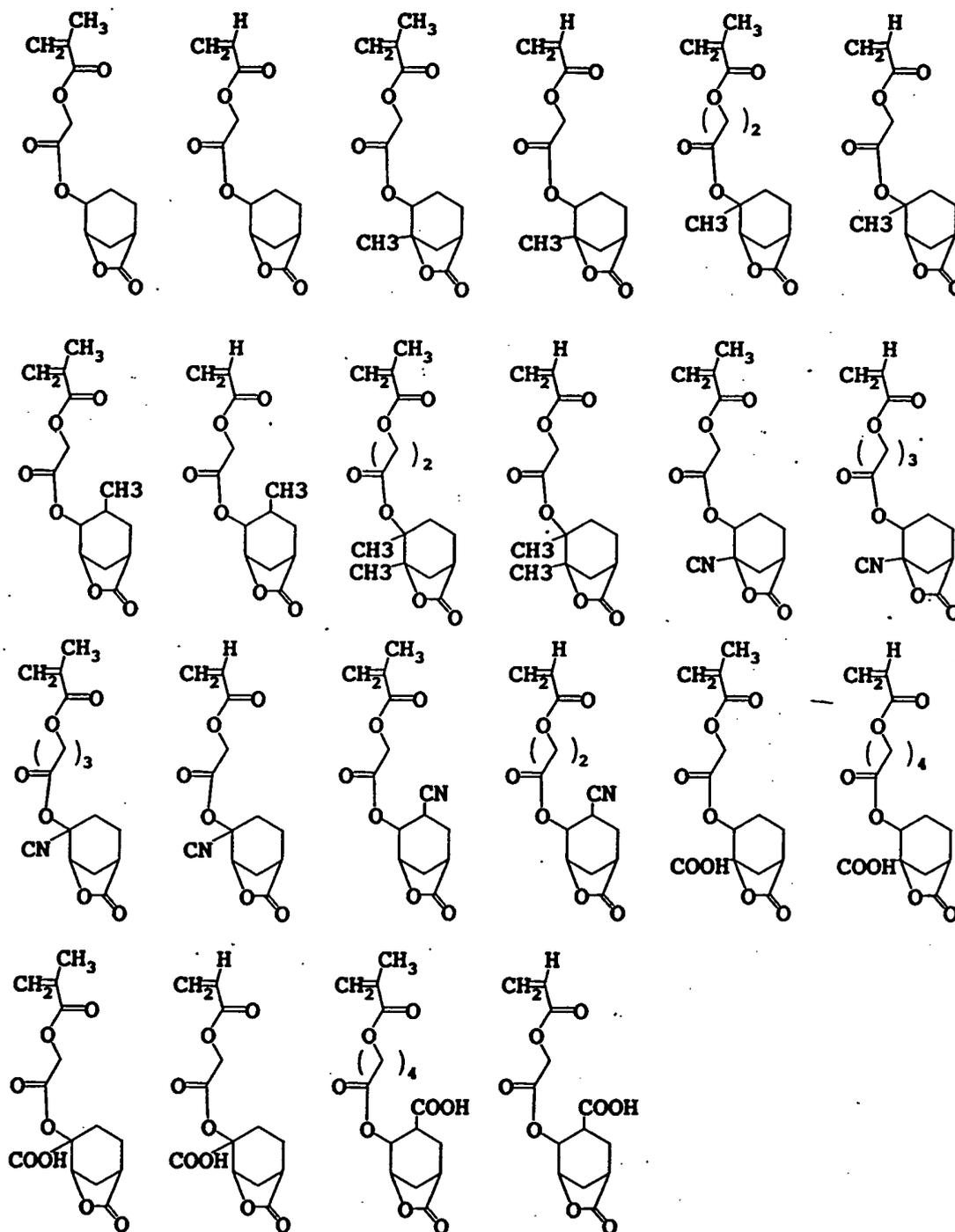
Des exemples du monomère représenté par la formule (Vc-1) comprennent les suivants :

20

25

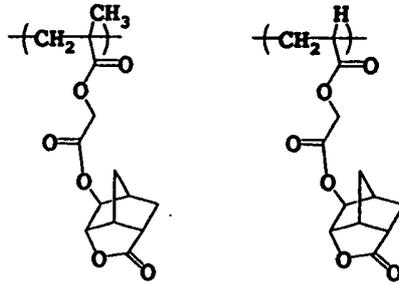
30

35



On préfère comme unité structurale représentée par la formule (I) l'unité structurale représentée par la formule (Vb), et les unités structurales suivantes :

10



15 sont plus préférables du point de vue du motif de résine obtenu après le processus lithographique.

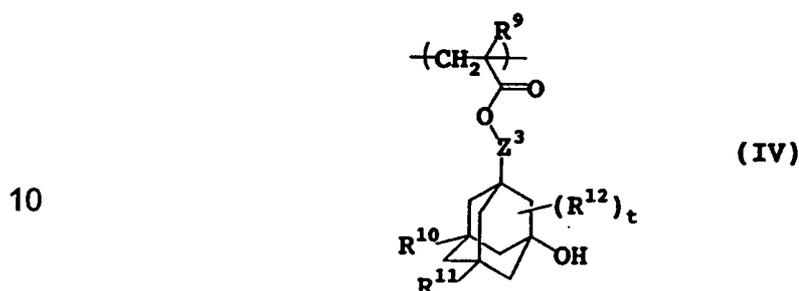
La proportion molaire de l'unité structurale possédant un groupe acidolabile dans la RESINE est habituellement de 20 à 95% en poids, sur base de la somme des unités structurales possédant un groupe acidolabile et de l'unité structurale représentée par la formule (I) dans la RESINE, et la proportion molaire de l'unité structurale représentée par la formule (I) dans la RESINE est habituellement de 5 à 80% en poids, sur base la somme des unités structurales possédant un groupe acidolabile et de l'unité structurale représentée par la formule (I) dans la RESINE, bien que la proportion varie selon le type de radiation pour l'exposition de formation du motif le type du groupe acidolabile, et similaires.

25 La RESINE comprend l'unité structurale possédant un groupe acidolabile et l'unité structurale représentée par la formule (I), et qui est elle-même insoluble ou peu soluble dans une solution aqueuse alcaline mais devient soluble dans une solution aqueuse alcaline sous l'action d'un acide.

30 La RESINE peut contenir une ou plusieurs autres unités structurales en plus de l'unité structurale possédant un groupe acidolabile et l'unité structurale représentée par la formule (I).

Des exemples de l'autre unité structurale comprennent une unité structurale représentée par la formule (IV) :

35



15 dans laquelle R^9 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R^{10} et R^{11} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe hydroxyle, R^{12} représente un groupe méthyle, t représente un nombre entier de 0 à 12, et Z^3 représente une liaison simple ou $-(CH_2)_u-COO-$ et u représente un nombre

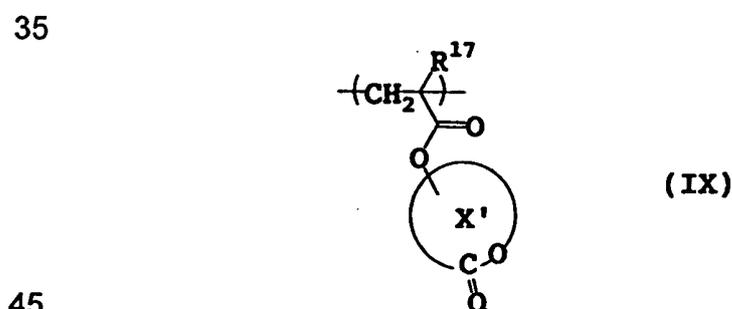
20 entier de 1 à 4,

une unité structurale représentée par la formule (VIII) :



30 dans laquelle R^{16} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et AR représente un groupe alkyle fluoré en C_3 à C_{30} qui peut contenir de 1 à 5 groupes hydroxyle et au moins un hétéroatome choisi parmi des atomes d'oxygène, d'azote et de soufre, et

une unité structurale représentée par la formule (IX) :



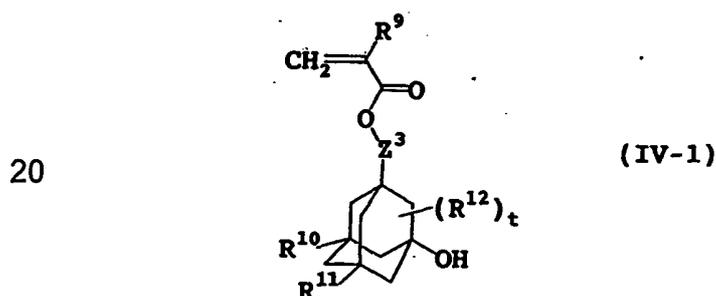
dans laquelle R^{17} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, le noyau X' représente un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à

C₃₀ dans lequel un groupe -CH₂- est substitué par un groupe -COO- et au moins un atome d'hydrogène du groupe hydrocarboné cyclique en C₃ - C₃₀ peut être remplacé.

La RESINE contient de préférence l'unité structurale représentée par la formule (IV). La RESINE contient aussi de préférence les unités structurales représentées par les formules (IV) et (IX).

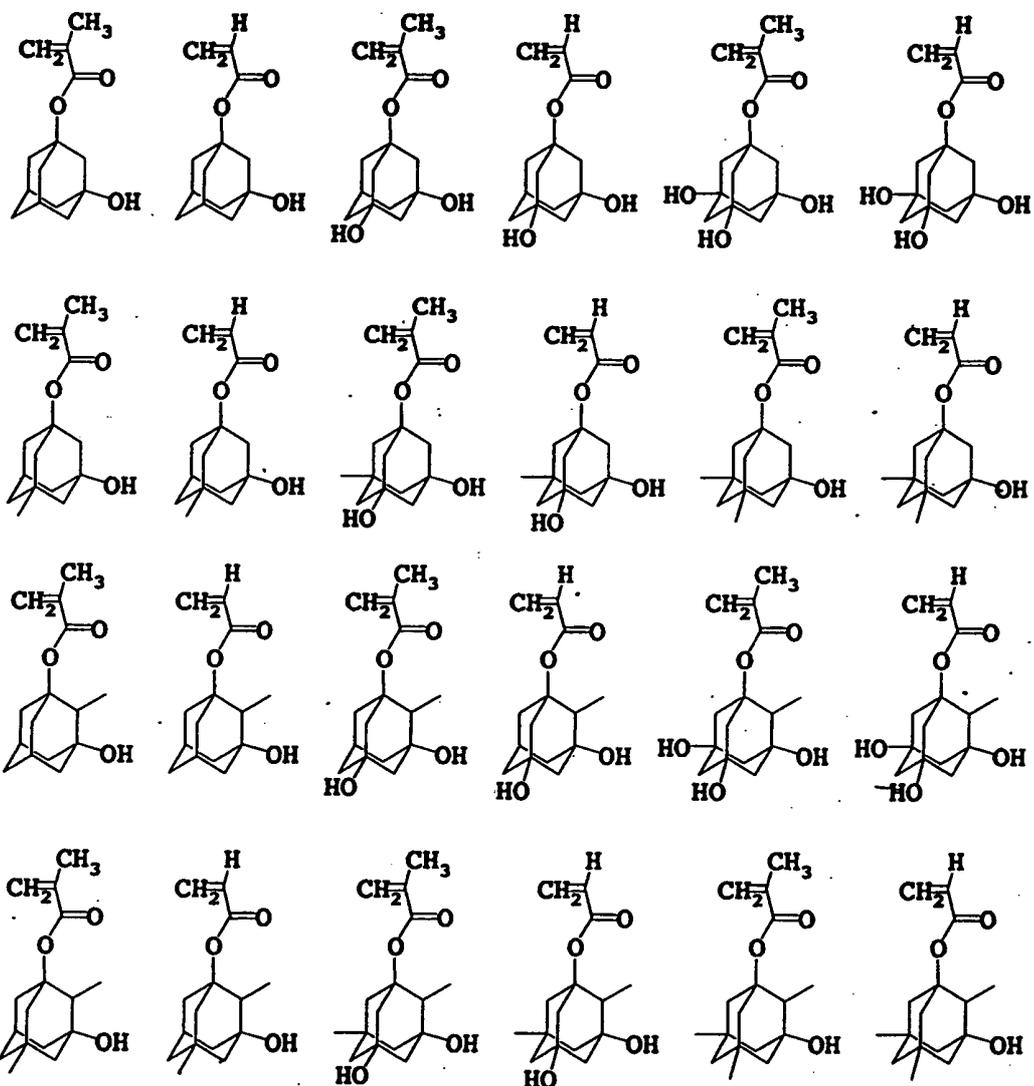
Dans la formule (IV), il est préféré que R¹⁰ et R¹¹ représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxyle. De préférence, t vaut 0 ou 1, et plus préférablement t vaut 0. Z³ représente de préférence les liaisons simples ou -CH₂-COO-,

L'unité structurale représentée par la formule (IV) est dérivée du monomère représenté par la formule (IV-1) :



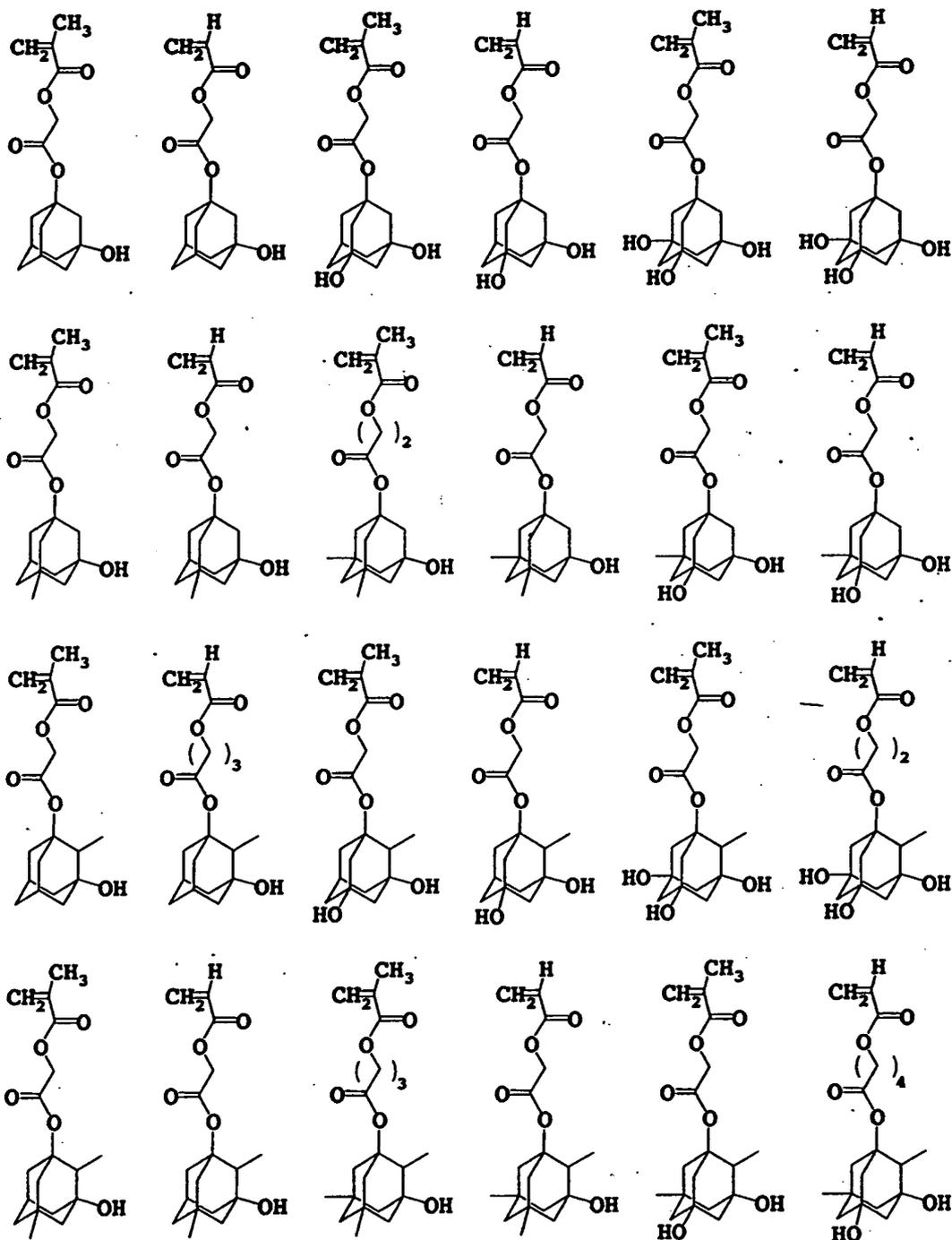
dans laquelle R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², Z³ et t sont les mêmes que ceux définis plus haut.

Des exemples spécifiques du monomère représenté par la formule (IV-1) comprennent les suivants.

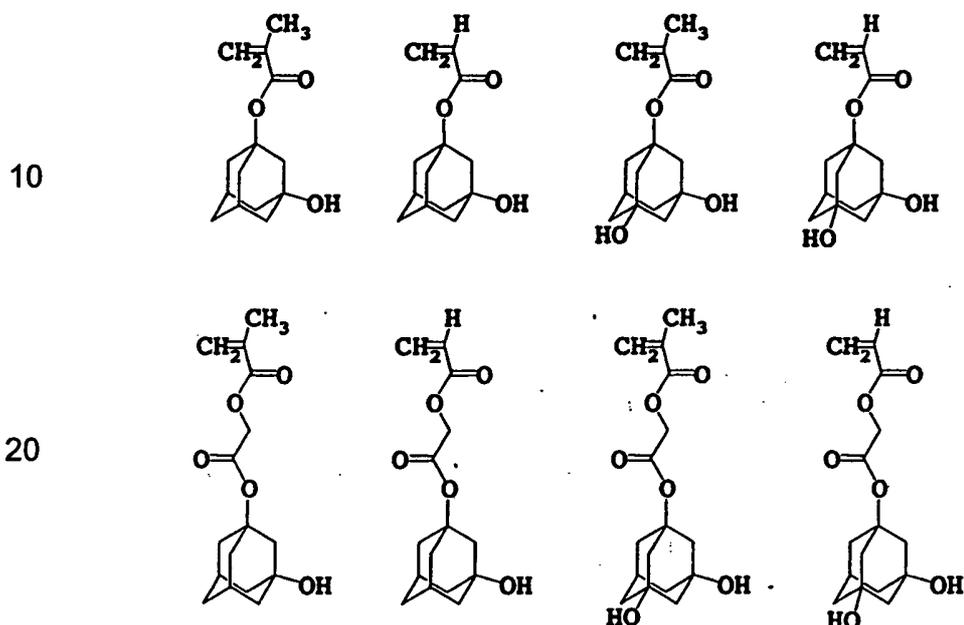


5

10

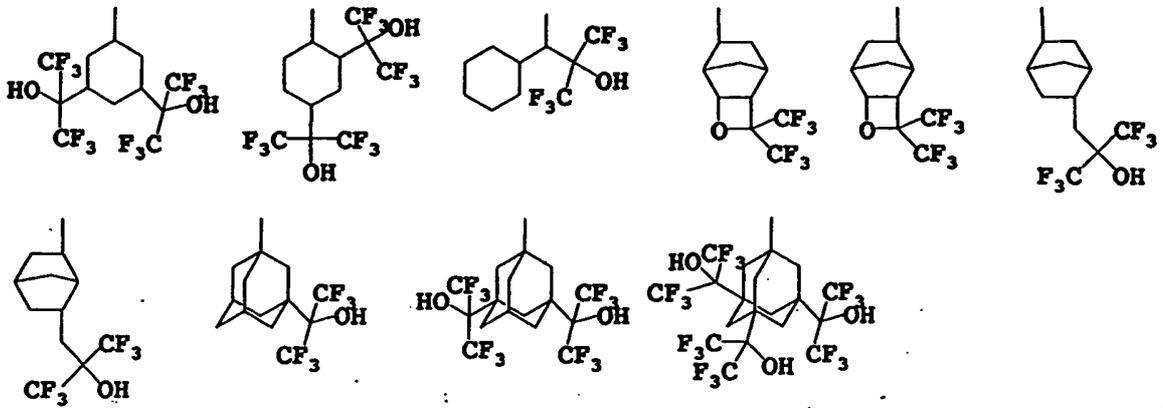


Pour l'unité structurale représentée par la formule (IV), les unités structurales dérivés des monomères suivants :



sont préférables du point de vue de la résolution.

- 30 Le monomère représenté par la formule (IV-1) peut habituellement être produit par réaction du composé d'adamantane hydroxylé correspondant avec un halogénure acrylique ou un halogénure méthacrylique;
- Dans la formule (VIII), des exemples du groupe alkyle fluoré en C₁ à C₃₀ comprennent un groupe perfluoroalkyle en C₁ à C₃₀ tel qu'un groupe trifluorométhyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle et nonafluorobutyle,
- 35 un groupe 1-pentafluoroéthoxyéthyle, un groupe perfluoroalcoxyperfluoroalkyle en C₁ à C₃₀ tel qu'un groupe 1-trifluorométhoxydifluoroéthyle et 1-pentafluoroéthoxydifluoroéthyle, et les
- 40 groupes suivants (dans les formules qui suivent, une ligne droite avec une extrémité ouverte désigne une liaison s'étendant depuis le groupe oxygène adjacent).

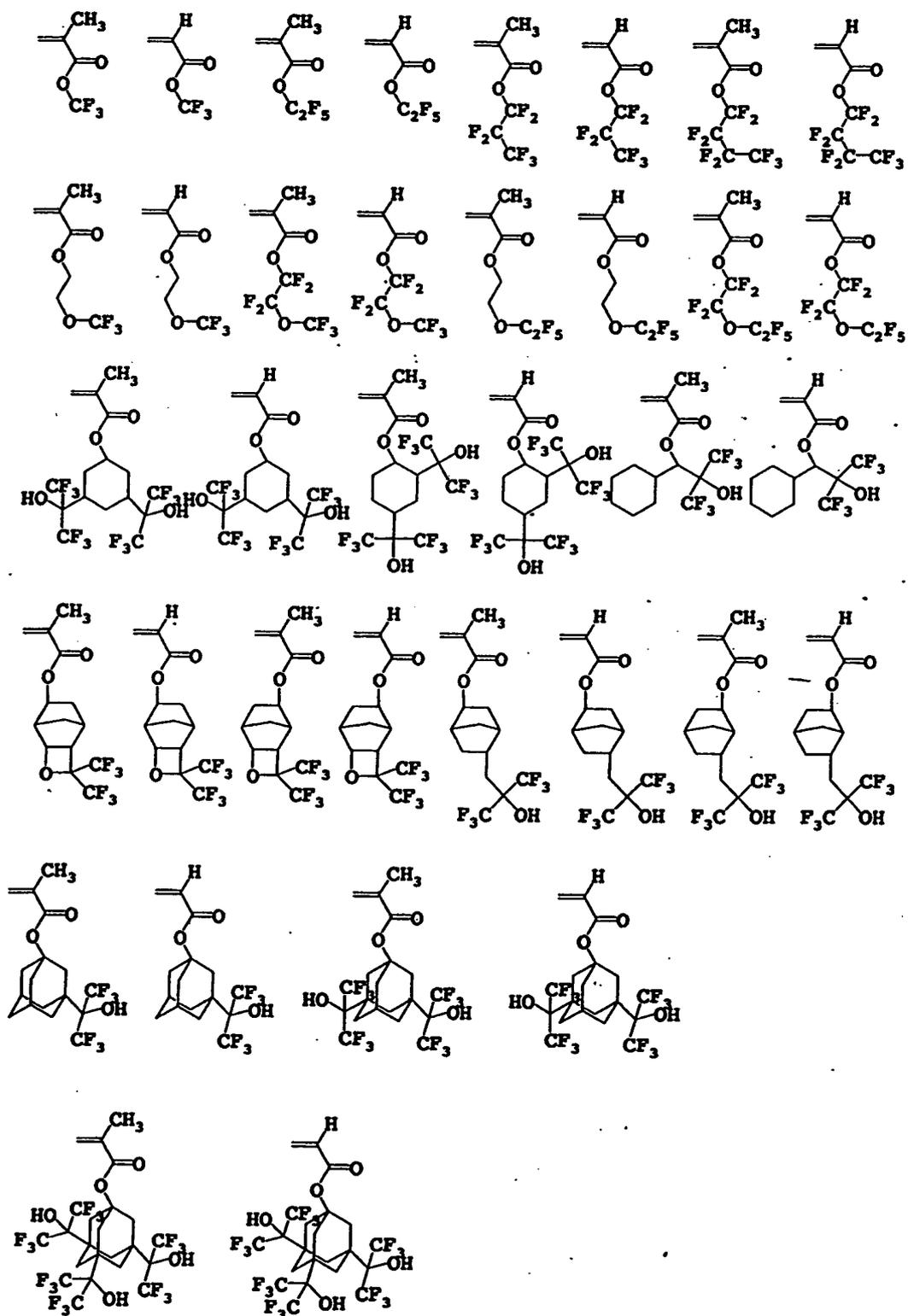


En tant qu'unité structurale représentée par la formule (VIII), les unités
 5 structurales dérivées des monomères qui suivent sont données à titre
 d'exemples.

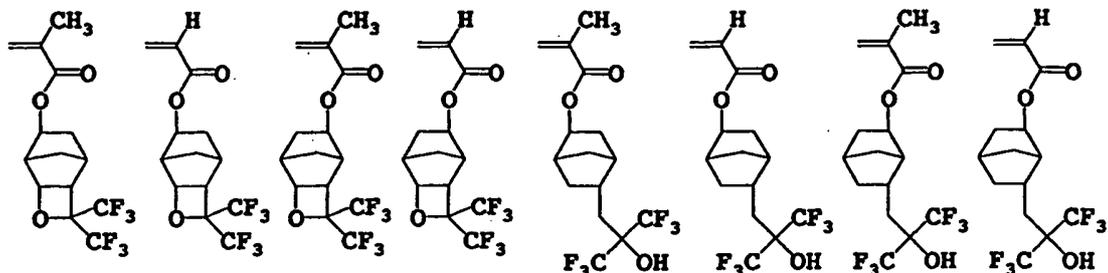
10

15

20



En tant qu'unité structurale représentée par la formule (VIII), les unités structurales dérivées des monomères suivants :



sont préférables, car on obtient une excellente résolution lorsque l'on utilise une résine contenant l'unité structurale dérivée de ces monomères

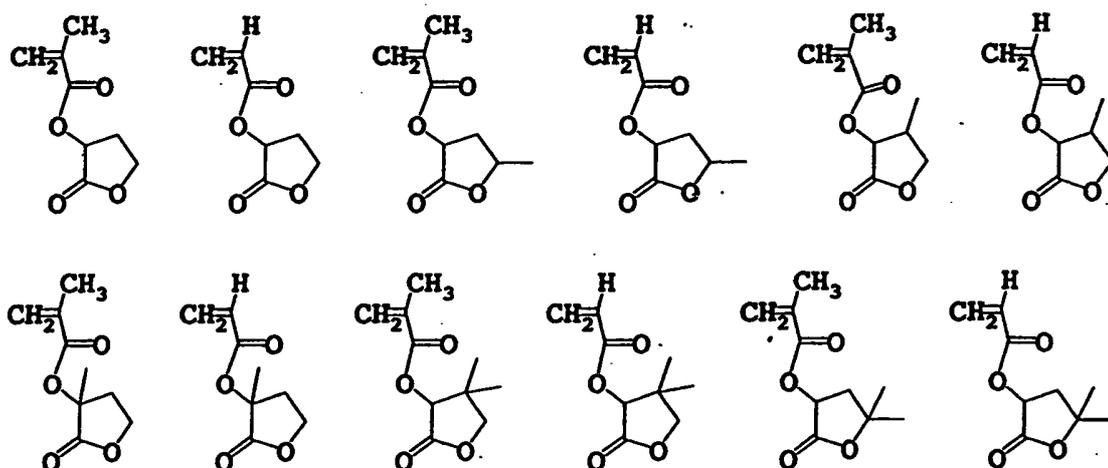
5 dans la présente composition de résine.

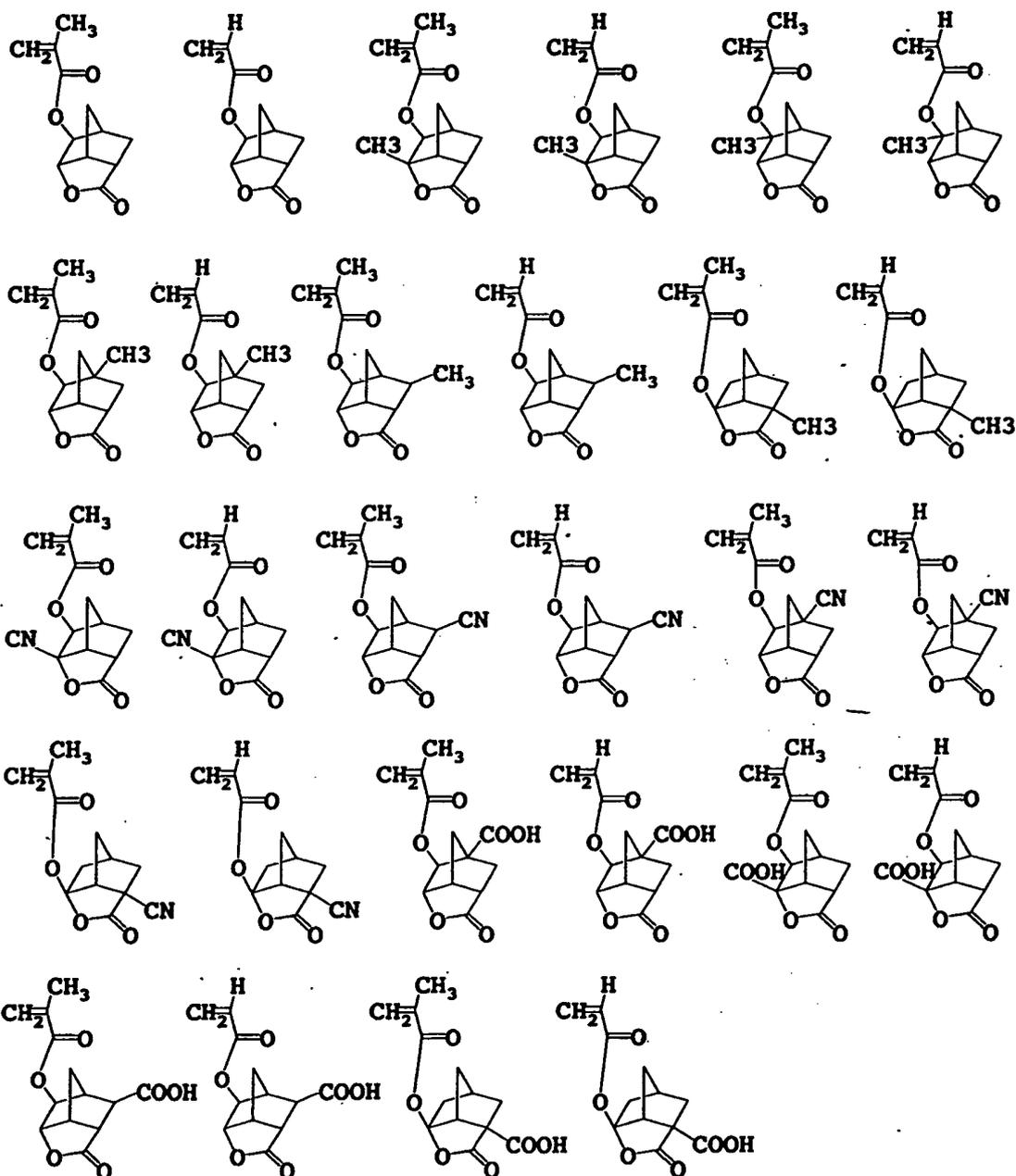
Le monomère donnant l'unité structurale représentée par la formule (VIII) peut habituellement être produit par réaction du composé alcool fluoré correspondant avec un halogénure acrylique ou un halogénure méthacrylique.

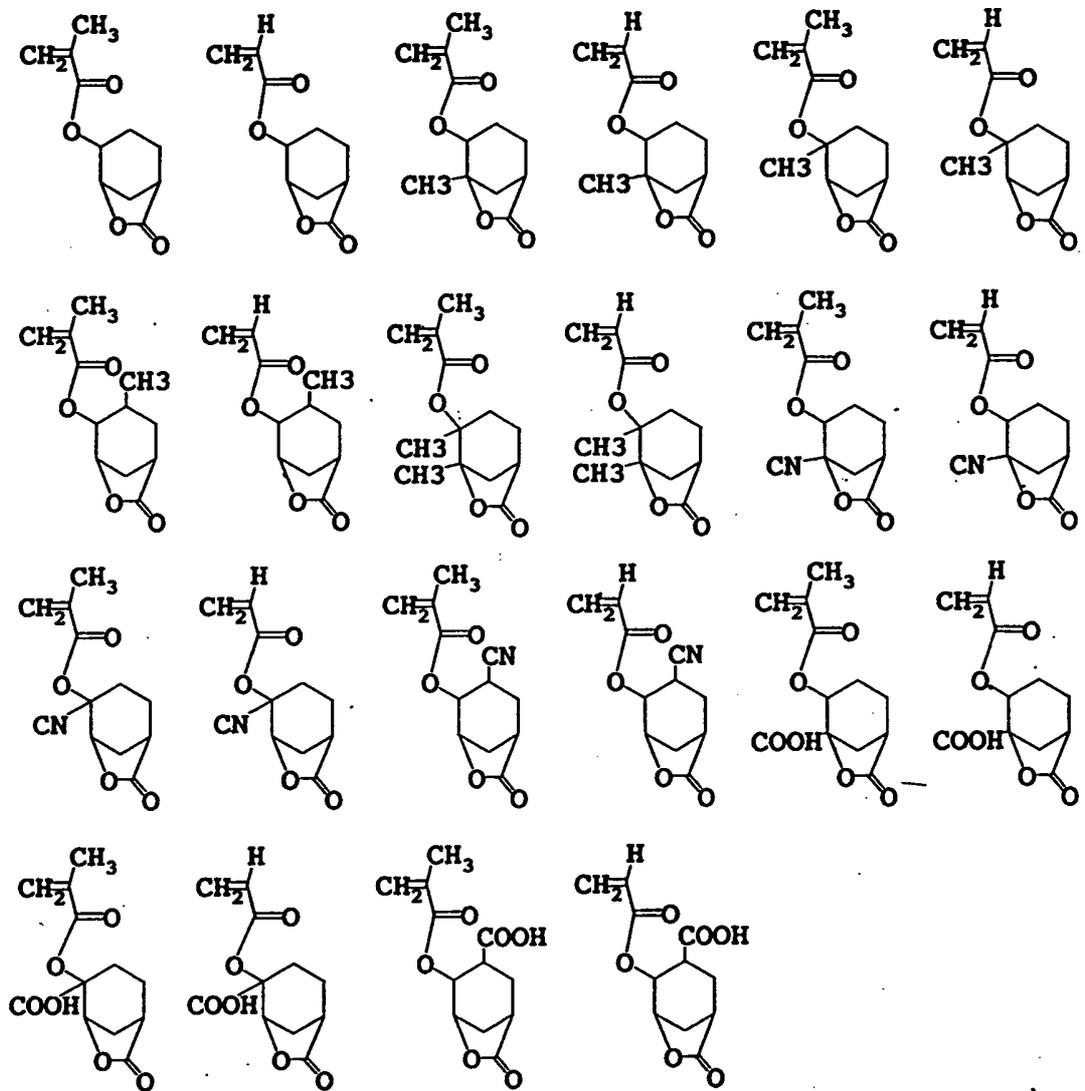
10 Dans la formule (IX), des exemples du noyau X' comprennent les mêmes groupes que ceux mentionnés pour le noyau .

Des exemples d'unité structurale représentée par la formule (IX) sont les unités structurales dérivées des monomères suivants :

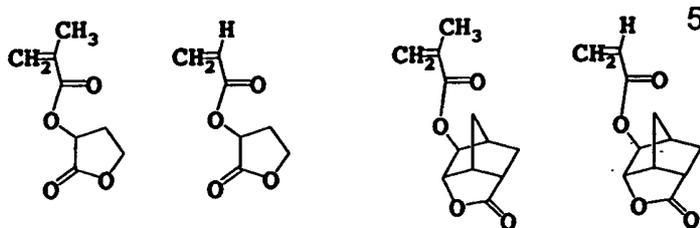
15







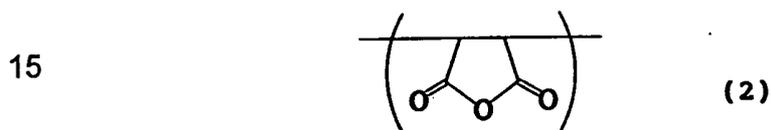
En tant qu'unité structurale représentée par la formule (IX), les unités structurales dérivés des monomères suivants :



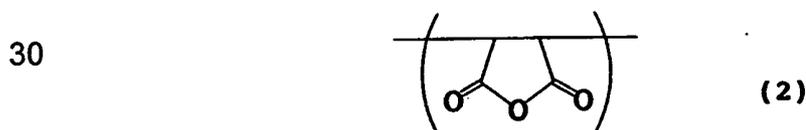
sont préférables du point de vue de l'adhésivité de la résine sur un substrat.

Le monomère donnant l'unité structurale représentée par la formule (IX) peut être produit par réaction du lactone alicyclique correspondant possédant un groupe hydroxyle avec de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, et le procédé de production de ce monomère est par exemple décrit dans le document JP2000 - 26446-A.

En tant qu'autre unité structurale que les unités structurales représentées par les formules (IV), (VIII et (IX), une unité structurale dérivée d'un composé alicyclique possédant une double liaison oléfinique, comme une unité structurale représentée par la formule (1) :

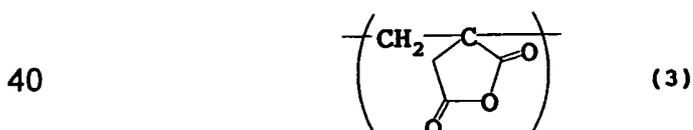


dans laquelle R^{25} et R^{26} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_3 , un groupe hydroxyalkyle en C_1 à C_3 , ou un groupe carboxyle, un groupe cyano, un groupe hydroxyle ou un groupe $-COOU$ dans lequel U représente un résidu alcool, ou bien R^{25} et R^{26} peuvent être liés ensemble pour former un résidu acide carboxylique représenté par $-C(=O)OC(=O)-$,
 25 une unité structurale dérivés d'un anhydride dicarboxylique insaturé, comme une unité structurale représentée par la formule (2) :



et

une unité structurale représentée par la formule (3) :



La résine contenant une unité structurale dérivée de 2-norbornène présente une structure solide, car le groupe alicyclique est directement présent sur sa chaîne principale, et présente une excellente résistance à la gravure par voie sèche. L'unité structurale dérivée de 2-bornornène peut être introduite dans la chaîne principale par polymérisation radicalaire en utilisant, par exemple, un anhydride dicarboxylique aliphatique insaturé comme l'anhydride maléique et l'anhydride itaconique, ensemble en addition au 2-norbornène correspondant. L'unité structurale dérivée de 2-norbornène est formée par ouverture de sa double liaison, et peut être représentée par la formule (1) susmentionnée. L'unité structurale dérivée d'anhydride maléique et d'anhydride itaconique, qui sont les unités structurales dérivées d'anhydrides dicarboxyliques aliphatiques insaturés, sont formées par ouverture de leur double liaison et peuvent être représentées respectivement par la formule (2) et la formule (3) susmentionnées.

Dans R^{25} et R^{26} , des exemples du groupe alkyle en C_1 à C_3 comprennent des groupes méthyle, éthyle et n-propyle, et des exemples du groupe hydroxyalkyle en C_1 à C_3 comprennent des groupes hydroxyméthyle et 2-hydroxyéthyle.

Dans R^{25} et R^{26} , le groupe -COOU est un ester formé à partir du groupe carboxyle, et comme résidu alcool correspondant à U, on citera par exemple un groupe alkyle en C_1 à C_8 facultativement substitué, un groupe 2-oxoxolan-3-yle, 2-oxoxolan-4-yle et similaires, et en tant que substituant sur le groupe alkyle en C_1 à C_8 , un groupe hydroxyle, un résidu hydrocarboné alicyclique et similaires.

Des exemples spécifiques du monomère utilisé pour donner l'unité structurale représentée par la formule (1) susmentionnée peuvent comprendre du 2-norbornène, du 2-hydroxy-5-norbornène, de l'acide 5-norbornène-2-carboxylique, du 2-carboxylate de méthyl-5-norbornène, du 2-carboxylate de 2-hydroxyéthyl-5-norbornène, du 5-norbornène-2-méthanol et de l'anhydride 5-norbornène-2,3-dicarboxylique.

Dans le groupe -COOU, lorsque U est le groupe acidolabile, l'unité structurelle représentée par la formule (1) est une unité structurelle possédant le groupe acidolabile, même en possédant la structure norbornane. Des exemples de monomères donnant une unité structurelle possédant le groupe acidolabile comprennent du 2-carboxylate de tert.-butyl-5-norbornène, du 2-carboxylate de 1-cyclohexyl-1-méthyléthyl-5-norbornène, du 2-carboxylate de 1-méthylcyclohexyl-5-norbornène, du 2-carboxylate de 2-méthyl-2-adamantyl-5-norbornène, du 2-carboxylate de 2-éthyl-2-adamantyl-5-norbornène, du 2-carboxylate de 1-(4-méthylcyclohexyl)-1-méthyléthyl-5-norbornène, du 2-carboxylate de 1-(4-hydroxycyclohexyl)-1-méthyléthyl-5-norbornène, du 2-carboxylate de 1-méthyl-1-(4-oxocyclohexyl)-éthyl-5-norbornène, du 2-carboxylate de 1-(1-adamantyl)-1-méthyléthyl-5-norbornène, et similaires.

La proportion de la ou des unité(s) structurelle(s) est habituellement de 0 à 60% molaires, sur base de toutes les unité structurelles de la résine.

La RESINE peut être produite lorsque l'on la réaction de polymérisation du ou des monomère(s) correspondants. La RESINE peut aussi être produite par oligomérisation du ou des monomère(s) correspondant(s) suivie d'une polymérisation de l'oligomère obtenu.

La réaction de polymérisation est habituellement entreprise en présence d'un amorceur radicalaire.

L'amorceur radicalaire n'est pas limité, et des exemples de cet amorceur comprennent un composé azoïque tel que le 2,2'-azobis-isobutyronitrile, le 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile), le 1,1'-azobis(cyclohexane-1-carbonitrile), le 2,2'-azobis(2,4-diméthyl-valéronitrile), le 2,2'-azobis(2,4-diméthyl-4-méthoxyvaléronitrile), le 2,2'-azobis(2-méthylpropionate) de diméthyle et le 2,2'-azobis(2-hydroxyméthylpropionitrile), un hydroperoxyde organique comme le peroxyde de lauroyle, l'hydroperoxyde de tert.-butyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxybenzoate de tert.-butyle, l'hydroperoxyde de cumène, le peroxydicarbonate de diisopropyle, le peroxydicarbonate de di-n-propyle, le peroxyneodécanoate de tert.-butyle,

le peroxyvalate de tert.-butyle et le peroxyde de 3,5,5-triméthylhexanoyle, et un peroxyde inorganique comme le peroxydisulfate de potassium, le peroxydisulfate d'ammonium et le peroxyde d'hydrogène. Parmi eux, le composé azoïque est préférable et le 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile), le
5 2,2'-azobisisobutyronitrile, le 1,1'-azobis(cyclohexane-1-carbonitrile), le 2,2'-azobis(2,4-diméthyl-valéronitrile) et le 2,2'-azobis(2-méthylpropionate) de diméthyle sont plus préférables, et le 2,2'-azobis-isobutyronitrile et le 2,2'-azobis(2,4-diméthyl-valéronitrile) sont particulièrement préférables.

Ces amorceurs radicalaires peuvent être utilisés seuls ou sous forme d'un
10 mélange de deux ou plus de deux types d'entre eux. Lorsque l'on utilise un mélange de deux ou plus de deux types d'entre eux, la proportion de mélange n'est pas particulièrement limitée.

La quantité de l'amorceur radicalaire est de préférence de 1 à 20%
15 molaires, sur base de la quantité molaire de tous les monomères ou oligomères.

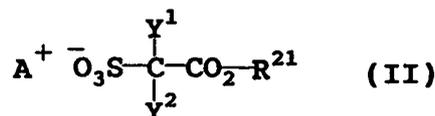
La température de polymérisation est habituellement de 0 à 150°C, de préférence de 40 à 100°C.

La réaction de polymérisation est habituellement entreprise en présence d'un solvant, et on préfère l'utilisation d'un solvant suffisant pour dissoudre
20 le monomère, l'amorceur radicalaire et la résine obtenue. Des exemples comprennent un solvant hydrocarboné comme du toluène, un solvant éther comme le 1,4-dioxane et le tétrahydrofurane, un solvant cétone comme la méthylisobutylcétone, un solvant alcool comme l'alcool isopropylique, un solvant ester cyclique comme la γ -butyrolactone, un
25 solvant éther-ester glycolique comme l'acétate d'éther monométhylrique de propylène glycol, et un solvant ester acyclique comme le lactate d'éthyle. Ces solvants peuvent être utilisés seuls, ou l'on peut utiliser un mélange d'entre eux.

La quantité de solvant n'est pas limitée et, en pratique, elle est de
30 préférence de 1 à 5 parties en poids par rapport à 1 partie de tous les monomères ou oligomères.

Lorsque l'on utilise un composé alicyclique ayant une double liaison oléfinique et un anhydride dicarboxylique aliphatique insaturé en tant que monomères, il est préférable de les utiliser en excès, vu le fait qu'ils ont tendance à ne pas être aisément polymérisés.

- 5 Au terme de la réaction de polymérisation, la résine produite peut être isolée, par exemple, par addition au mélange réactionnel obtenu d'un solvant dans lequel la présente résine est insoluble ou peu soluble et filtration de la résine précipitée. Si nécessaire, la résine isolée peut être purifiée, par exemple par lavage avec un solvant approprié.
- 10 Ensuite, le sel représenté par la formule (II)



(ci-après simplement appelé sel (II)) est illustré.

- 20 Dans le sel (II) Y^1 et Y^2 représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle en C_1 à C_6 . Des exemples du groupe perfluoroalkyle en C_1 à C_6 comprennent des groupes trifluorométhyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, nonafluorobutyle, undécafluoropentyle et tridécafluorohexyle, et le groupe trifluorométhyle est préférable.
- 25

Il est préférable que Y et Y^2 représentent chacun indépendamment l'un de l'autre l'atome de fluor ou le groupe trifluorométhyle, et il est plus préférable que Y^1 et Y^2 représentent des atomes de fluor.

- R^{21} représente un groupe hydrocarboné en C_1 à C_{30} dans lequel au moins un $-\text{CH}_2-$ peut être substitué par $-\text{CO}-$ ou $-\text{O}-$. Le groupe hydrocarboné en C_1 à C_{30} peut être un groupe hydrocarboné à chaîne linéaire ou ramifiée. Le groupe hydrocarboné en C_1 à C_{30} peut avoir une structure mononucléaire ou polynucléaire, et peut comporter un ou plusieurs groupes aromatiques. Le groupe hydrocarboné en C_1 à C_{30} peut présenter

une ou plusieurs doubles liaisons. Le groupe hydrocarboné en C₁ à C₃₀ peut être substitué.

Des exemples de substituants comprennent un groupe alkyle en C₁ à C₆, un groupe alcoxy en C₁ à C₆, un groupe perfluoroalkyle en C₁ à C₄, un
5 groupe hydroxyalkyle en C₁ à C₆, un groupe hydroxyle et un groupe cyano, et le groupe hydroxyle est préférable en tant que substituant.

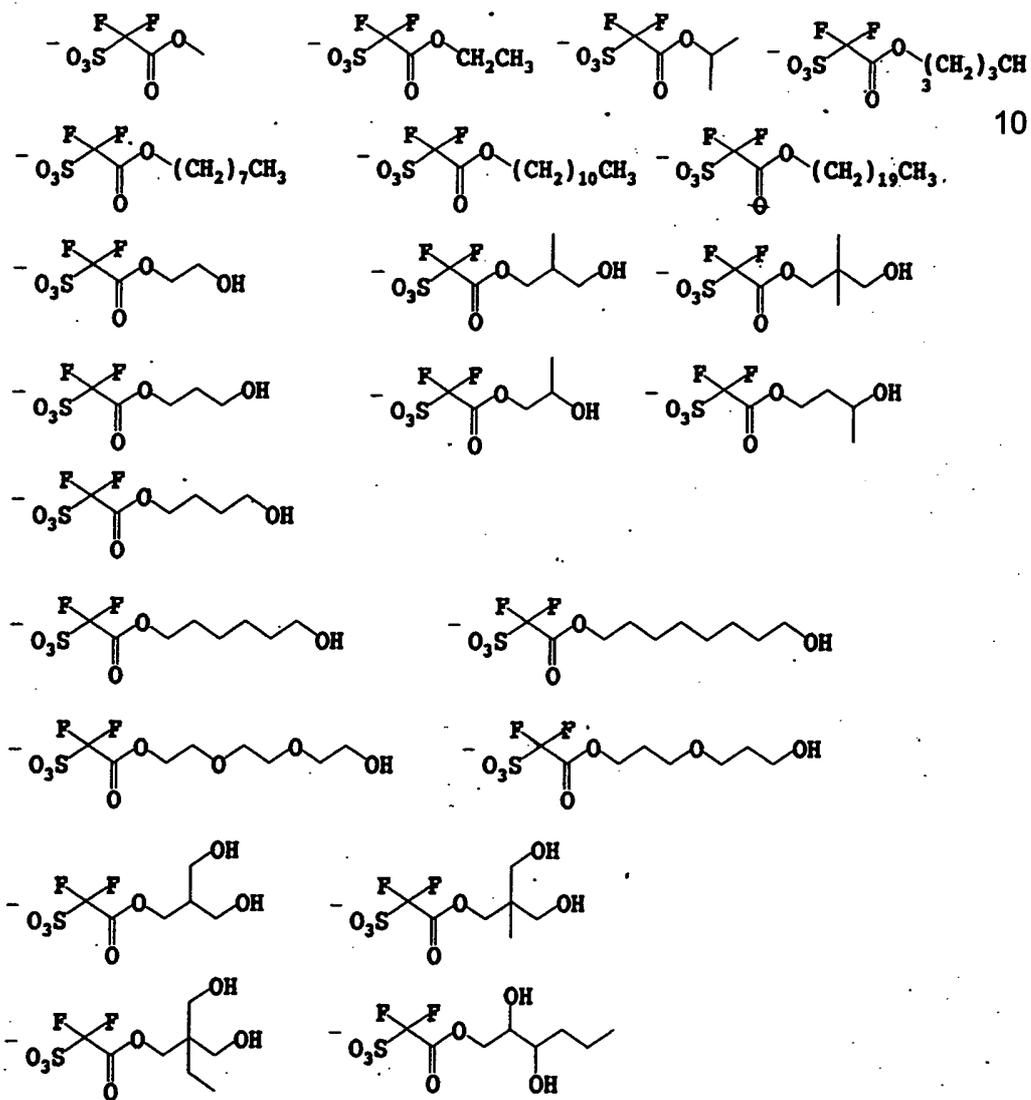
Des exemples du groupe alkyle en C₁ à C₆ comprennent des groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec.-butyle, tert.-butyle, n-pentyle et n-hexyle. Des exemples du groupe alcoxy en C₁ à C₆
10 comprennent des groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec.-butoxy, tert.-butoxy, n-pentyloxy et n-hexyloxy. Des exemples du groupe perfluoroalkyle en C₁ à C₄ comprennent des groupes trifluorométhyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle et nonafluorobutyle. Des exemples du groupe hydroxyalkyle en C₁ à C₆ comprennent des
15 groupes hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 4-hydroxybutyle et 6-hydroxyhexyle.

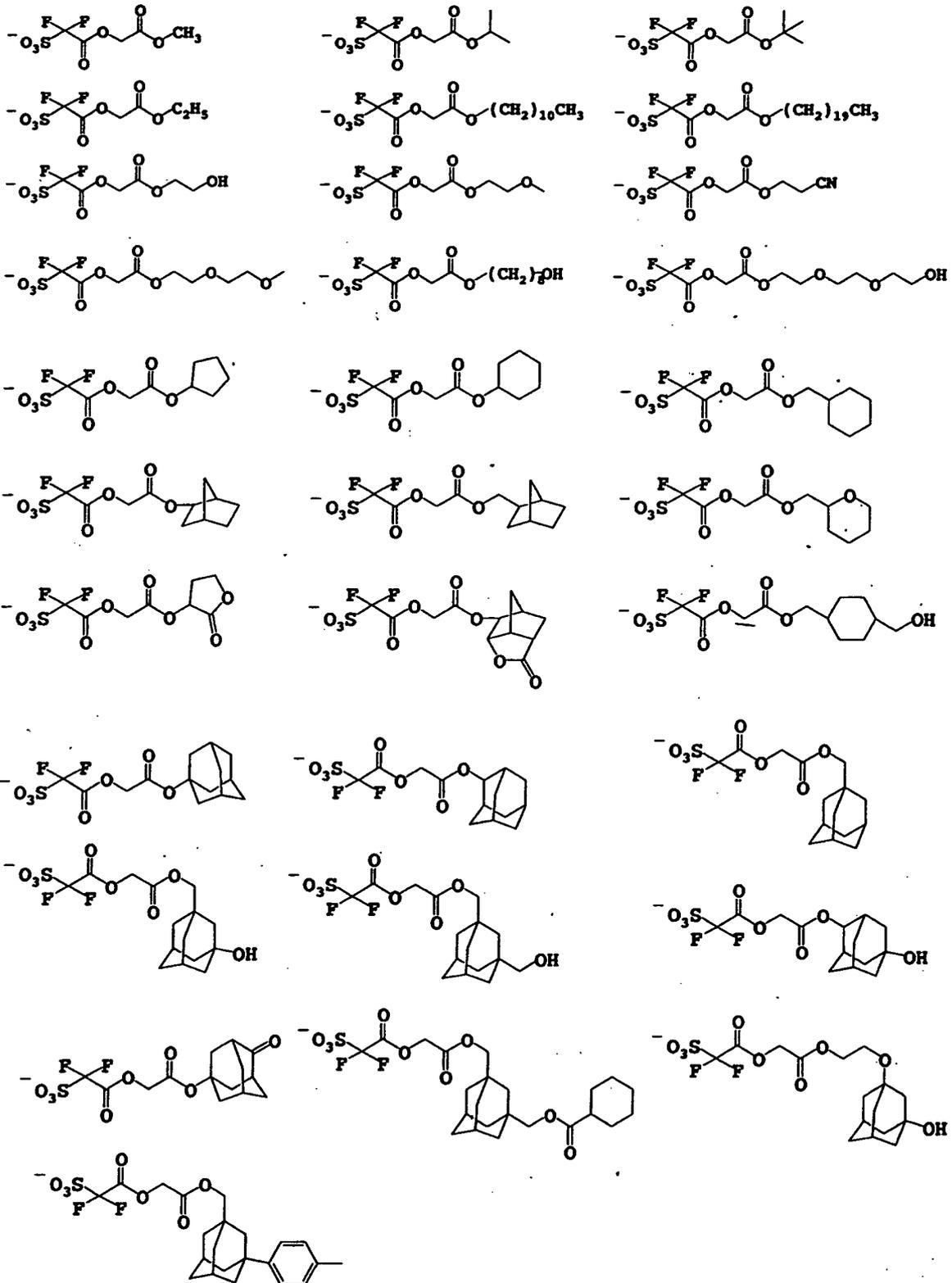
Des exemples spécifiques de la partie anion du sel (II) comprennent les suivants.

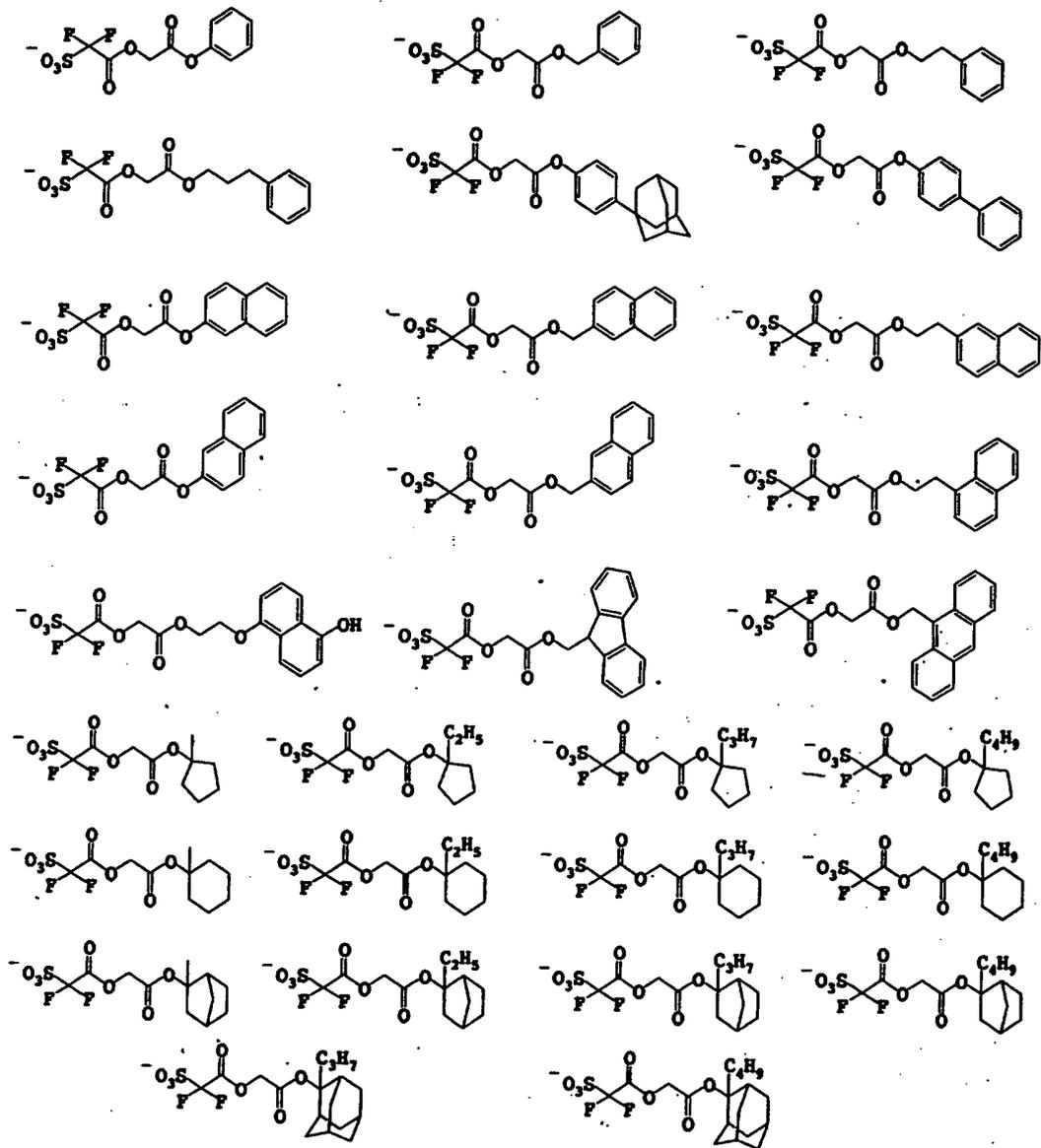
20

25

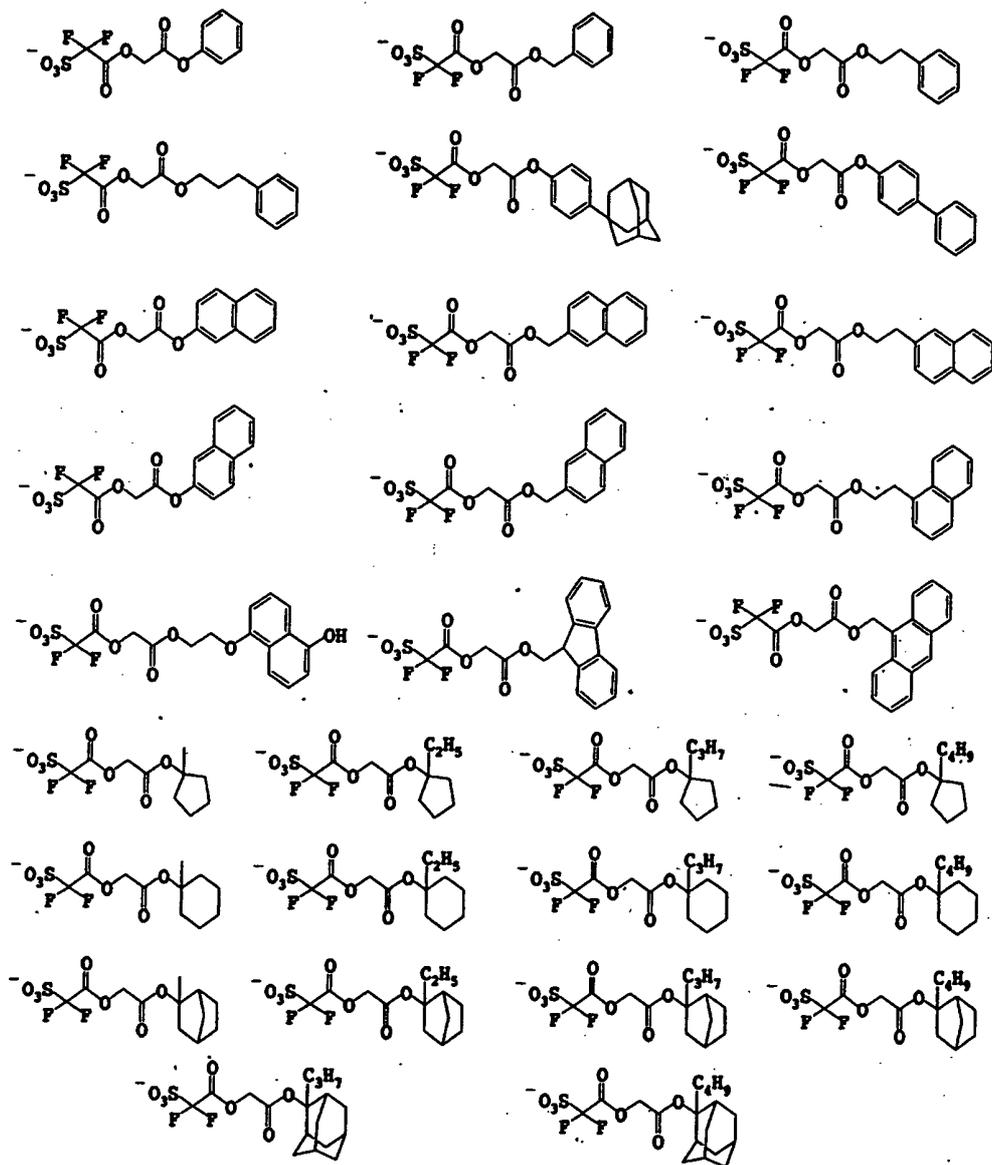
30

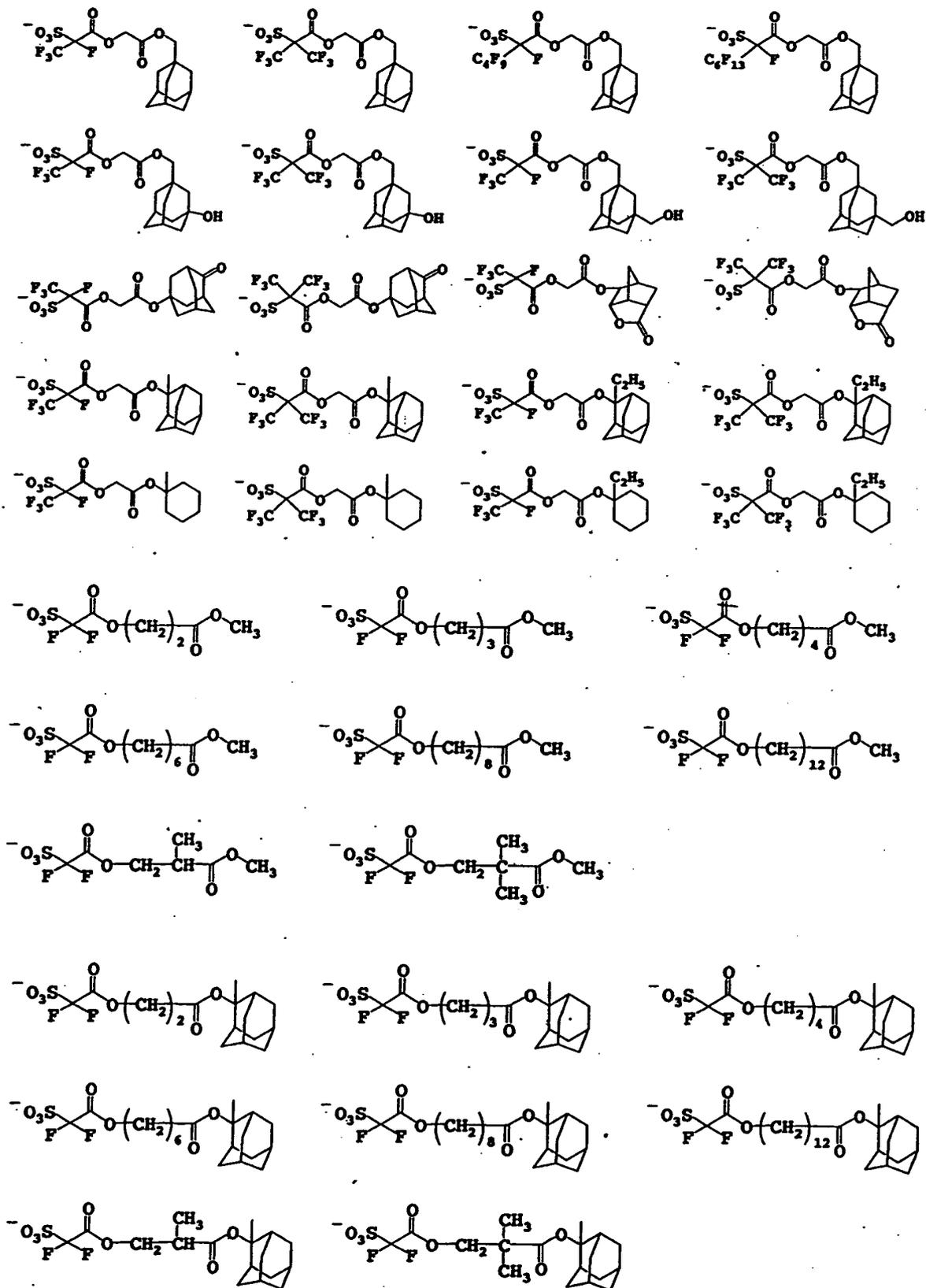


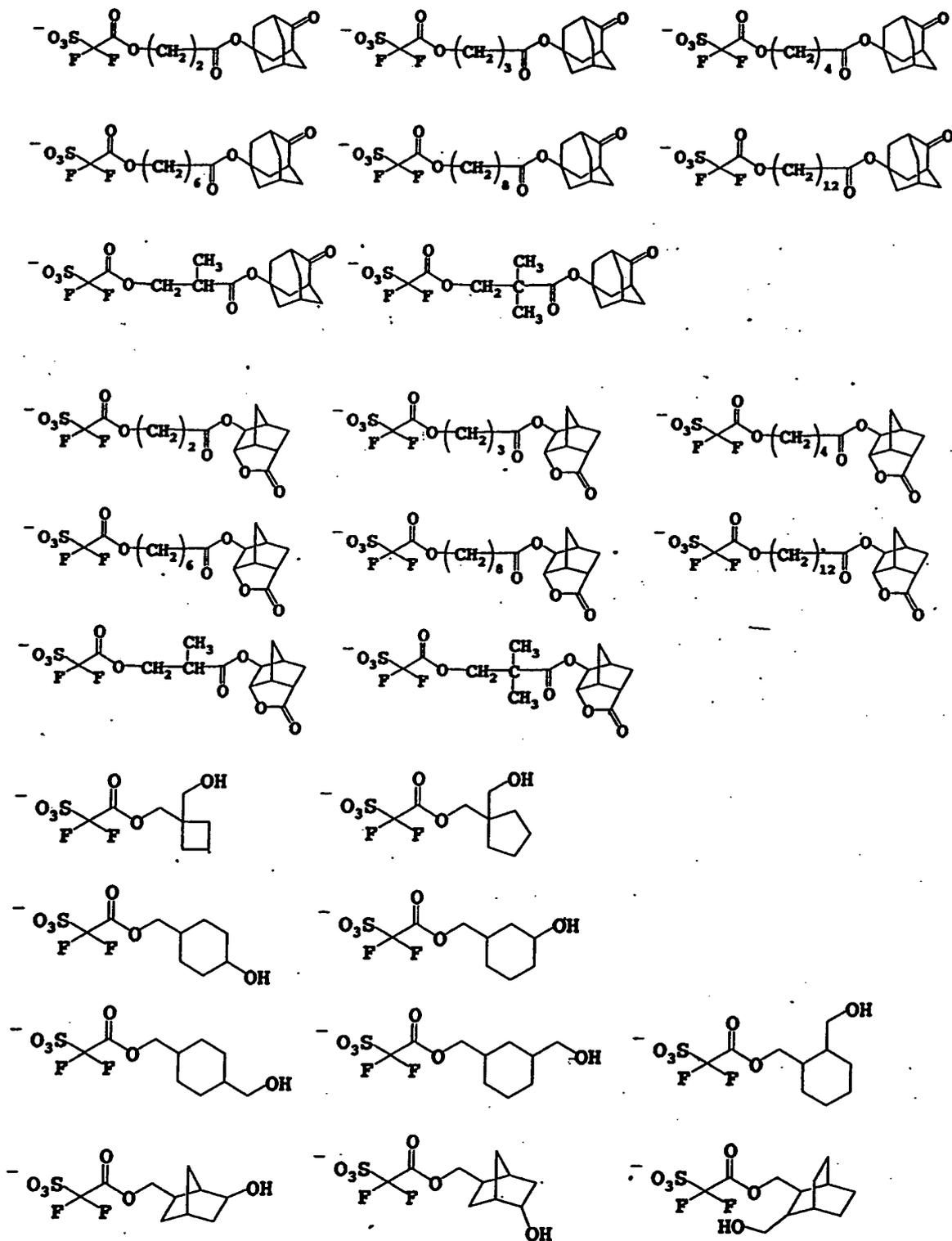


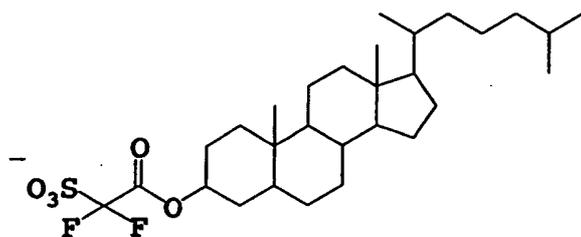
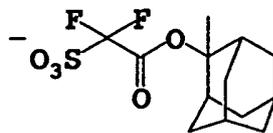
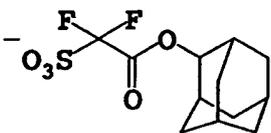
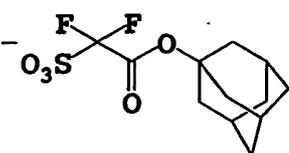
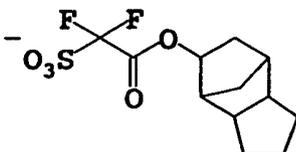
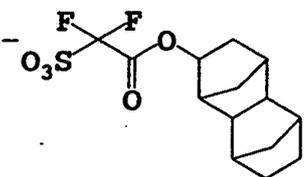
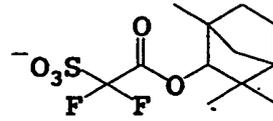
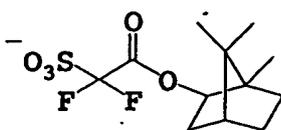
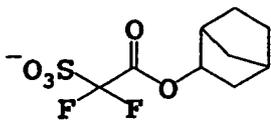
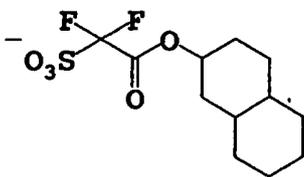
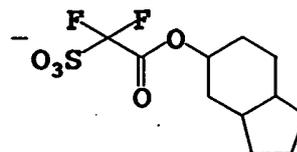
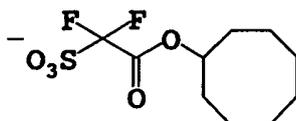
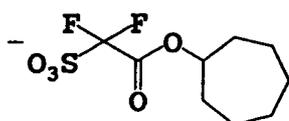
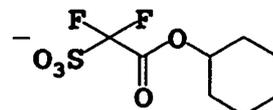
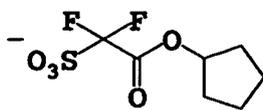
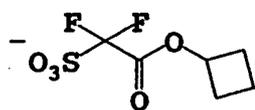


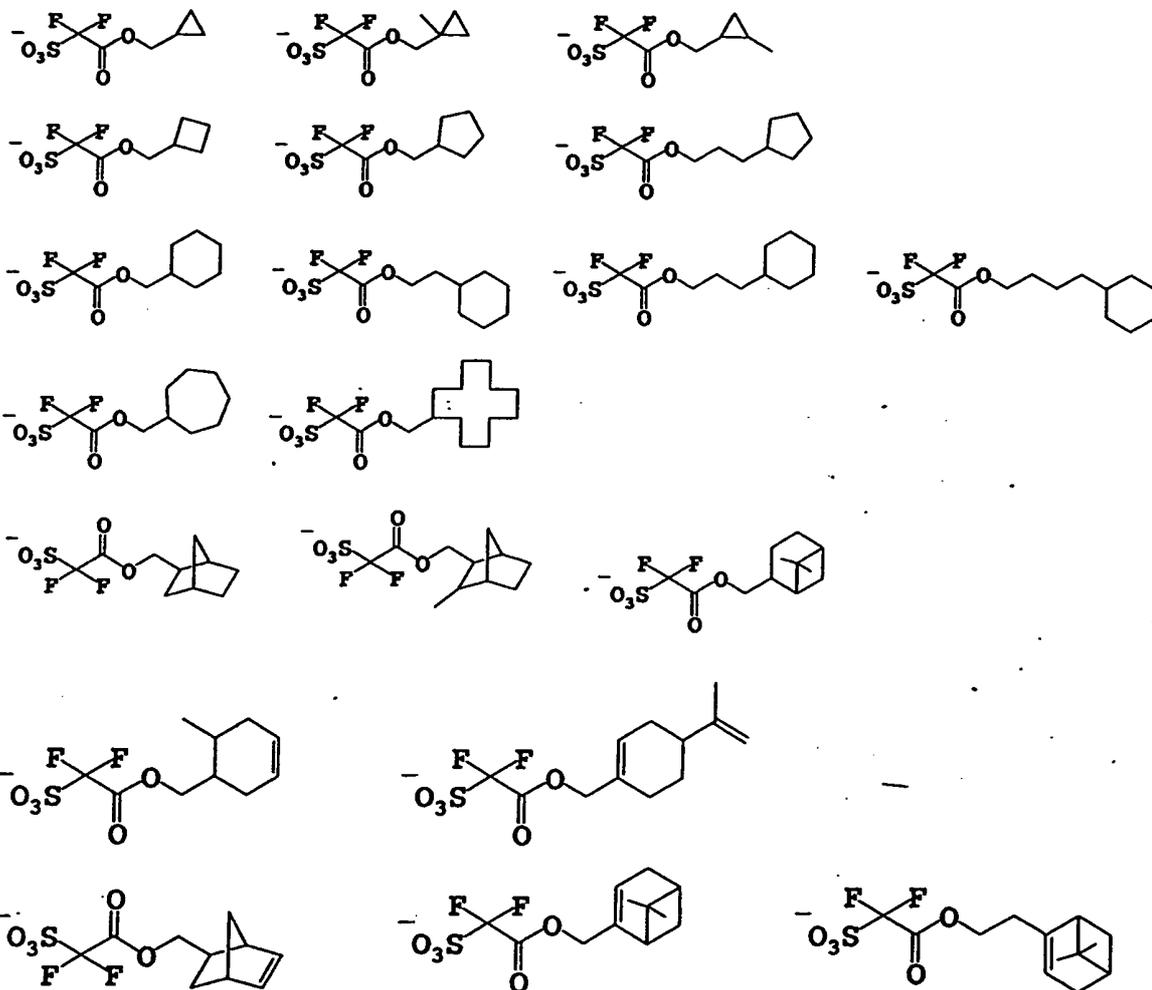
5





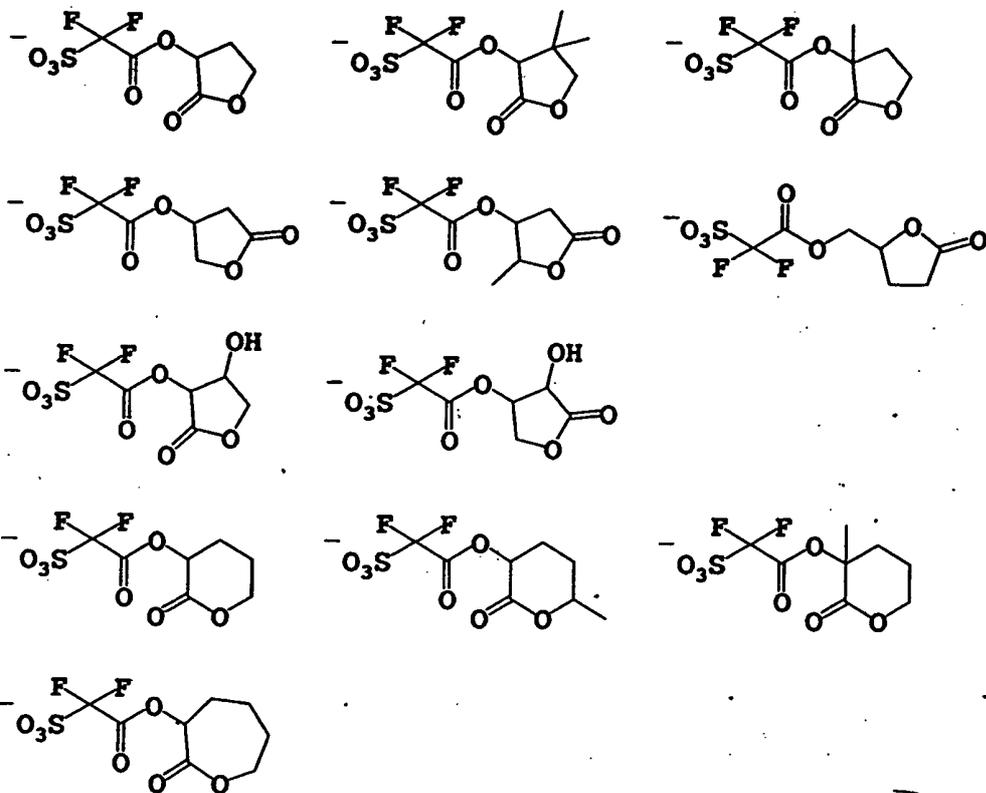






5

10

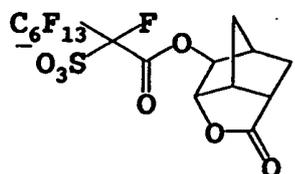
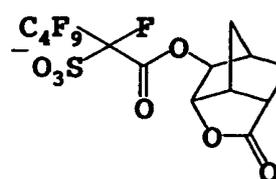
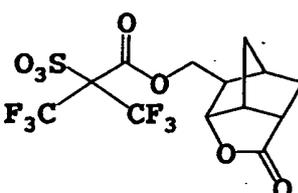
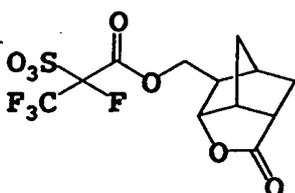
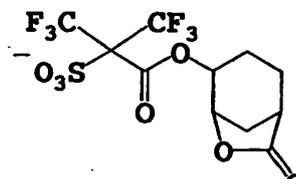
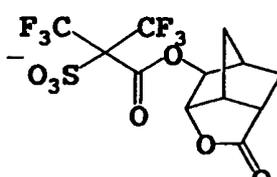
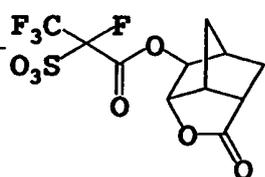
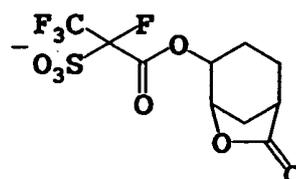
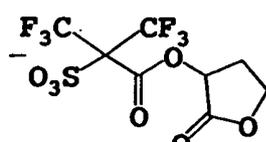
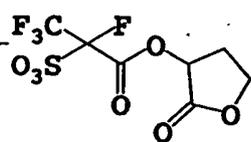
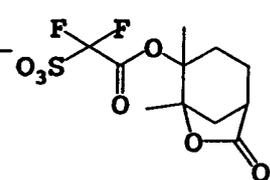
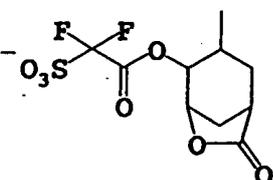
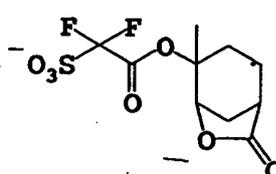
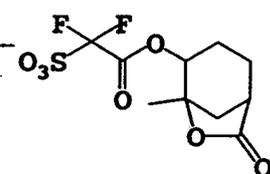
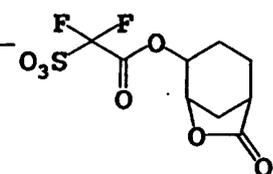
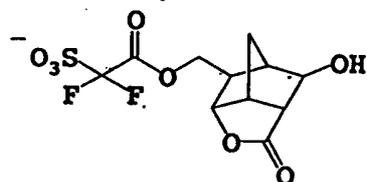
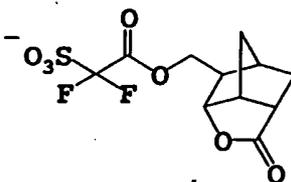
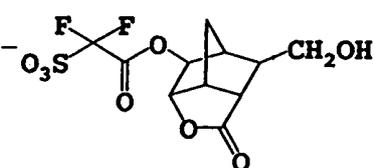
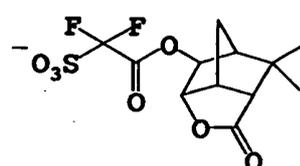
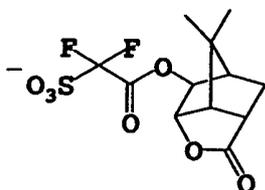
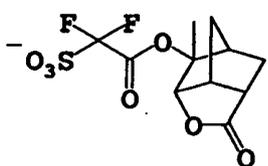
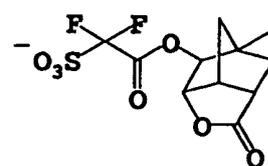
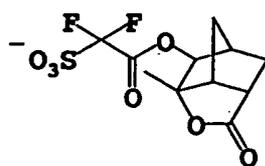
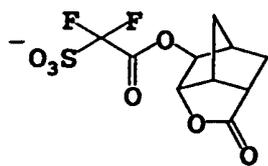


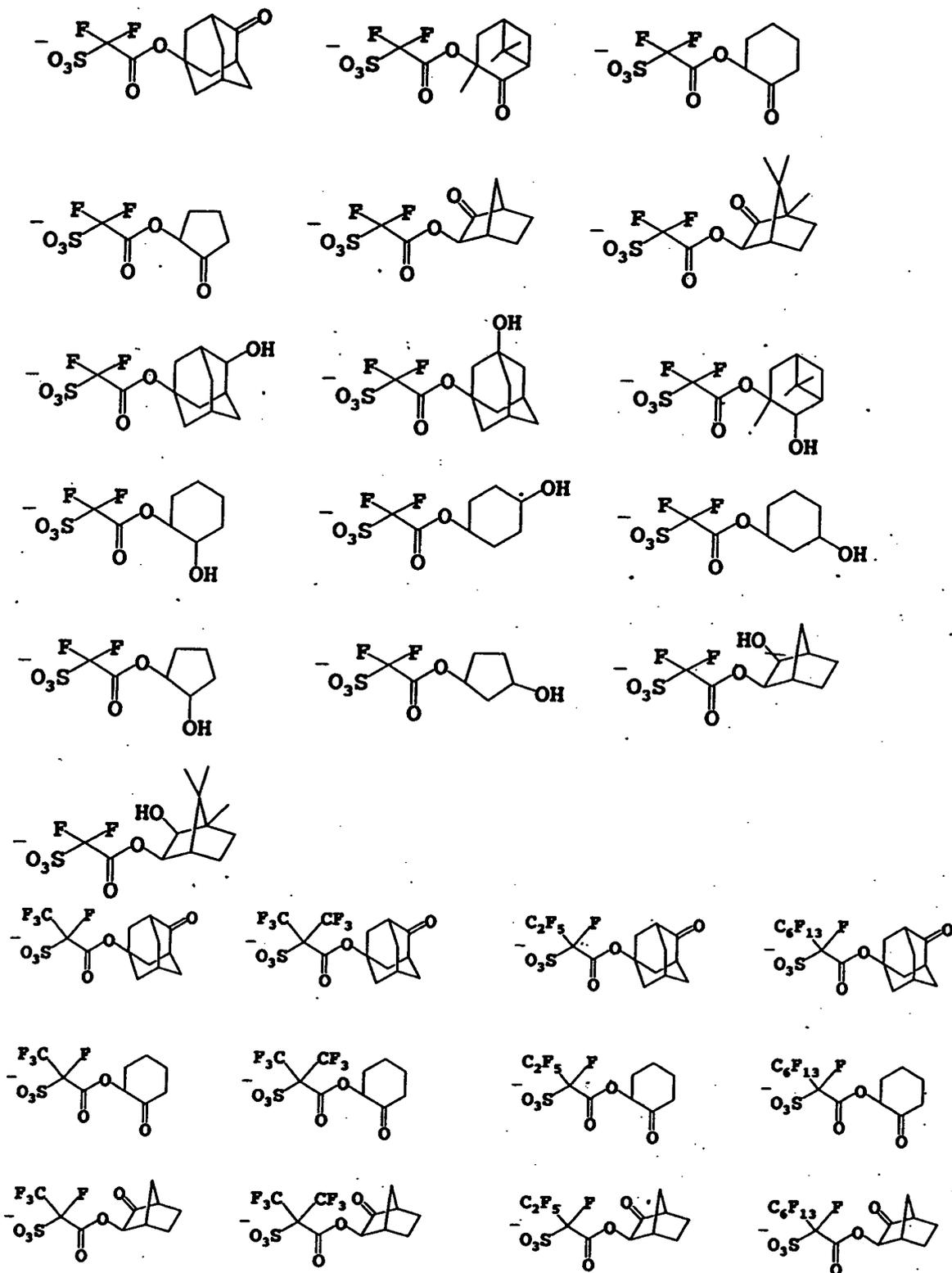
5

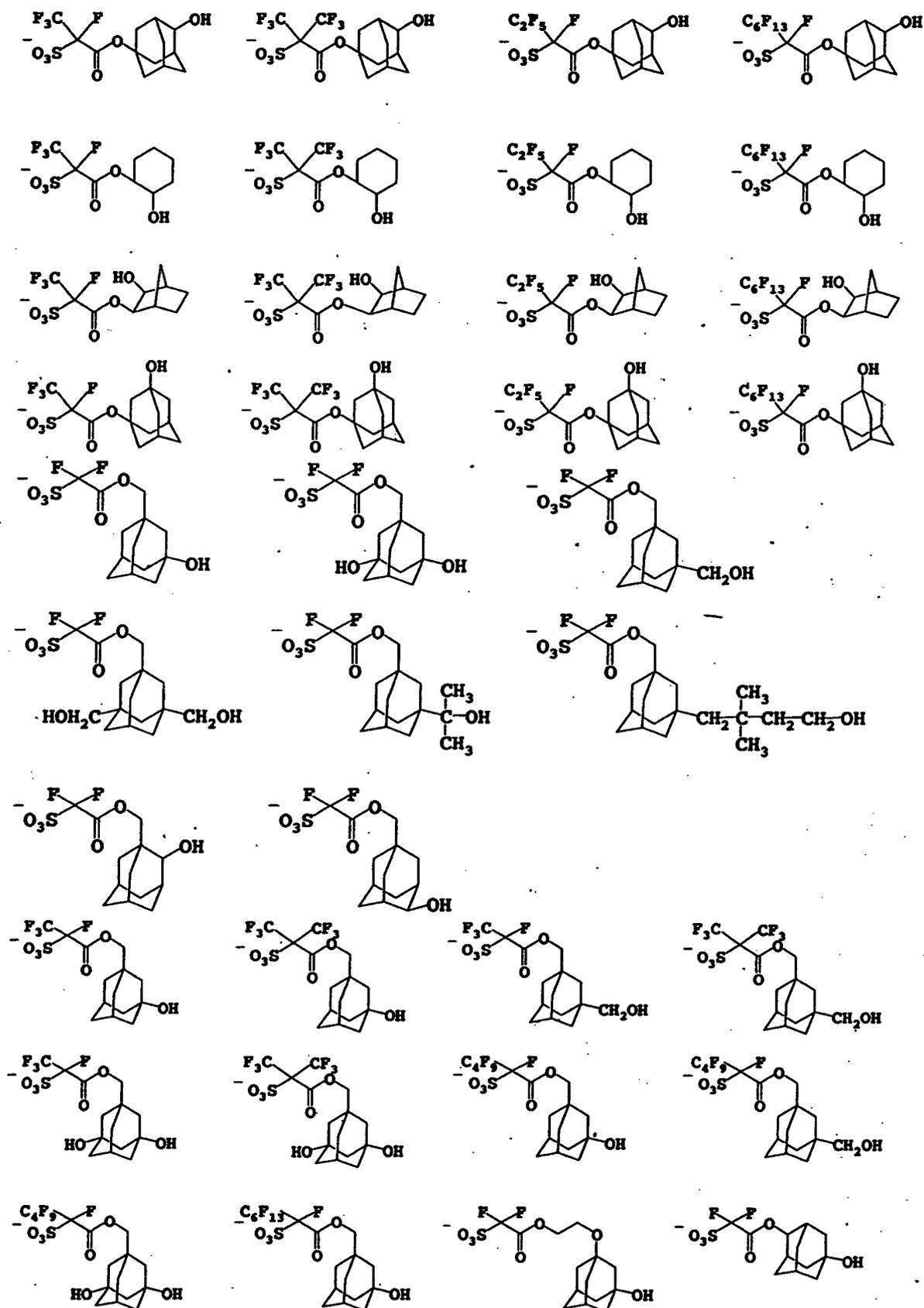
10

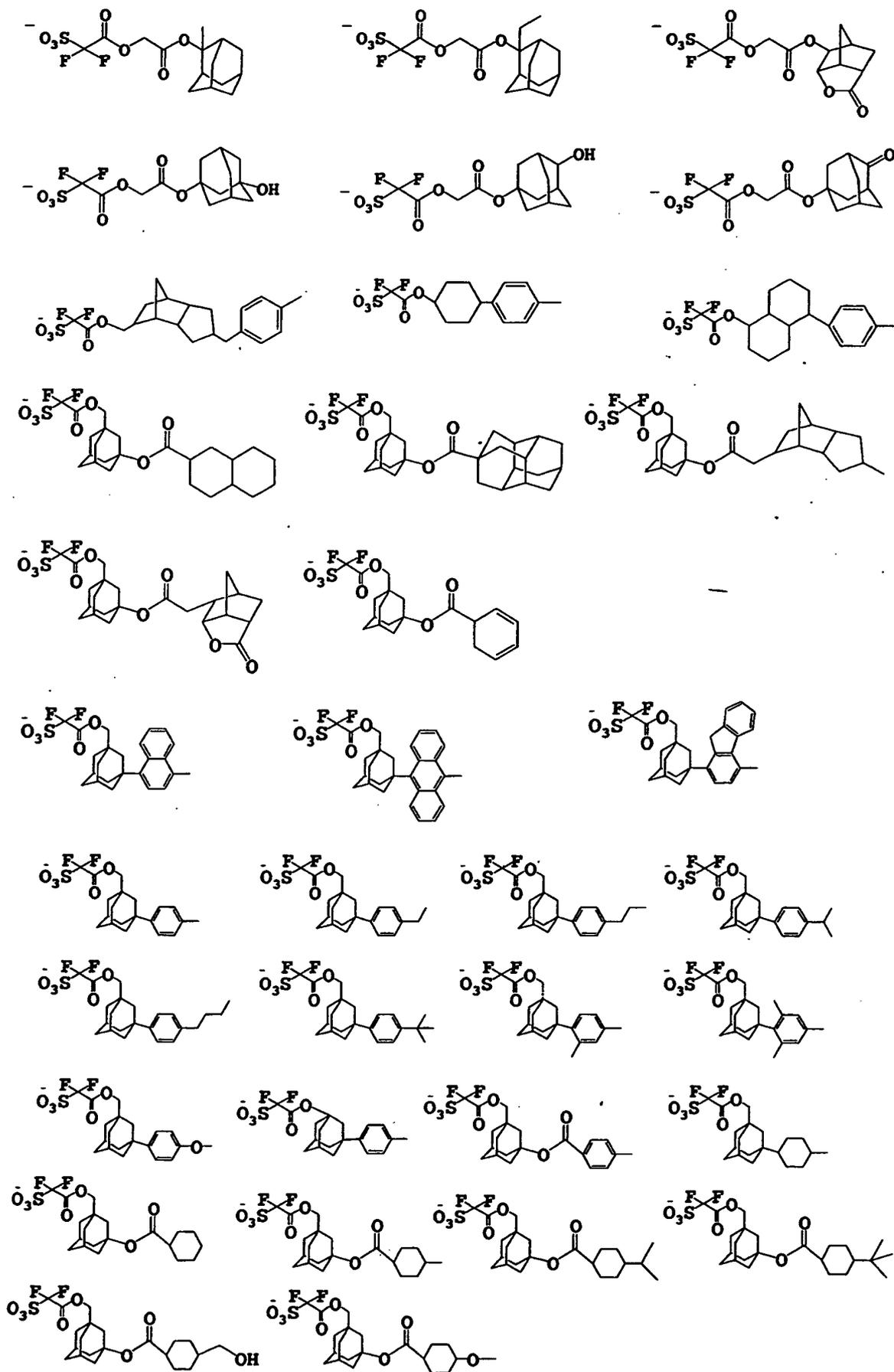
15

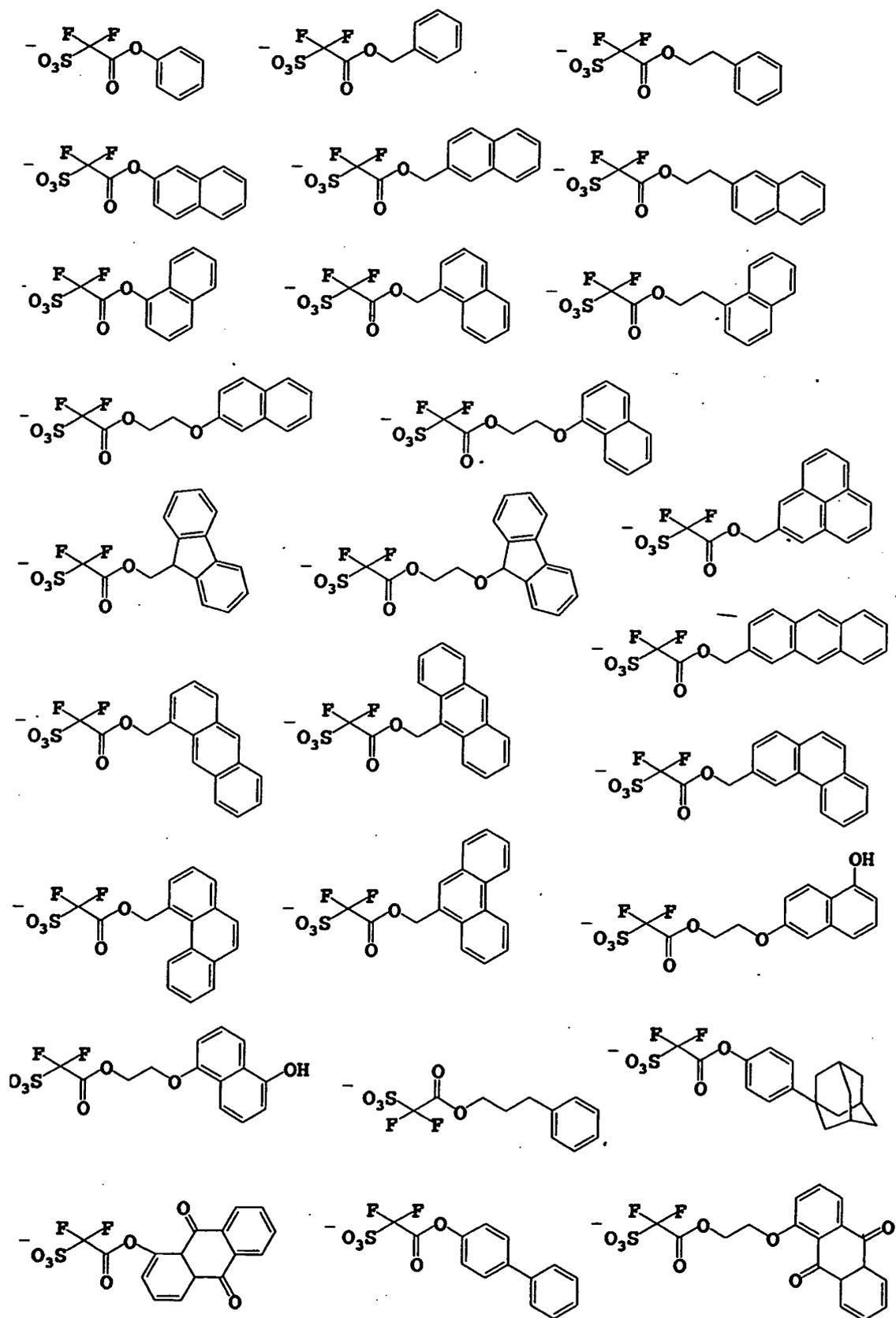
60









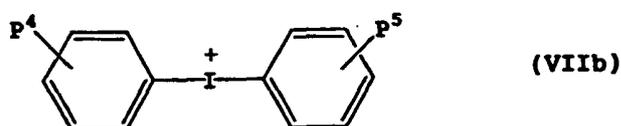




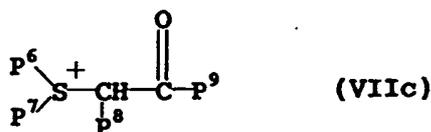
- 5 Dans le sel (II), A^+ représente un contre-ion organique. Des exemples de contre-ion organique comprennent un cation représenté par la formule (VIIa):



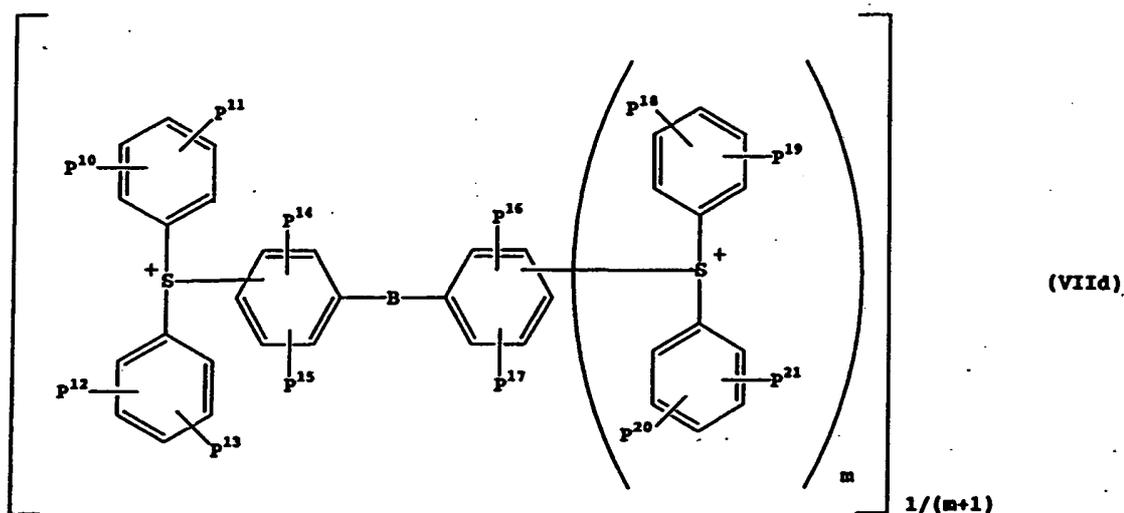
- dans laquelle P^1 , P^2 et P^3 représentent chacun indépendamment l'un de
 15 l'autre un groupe alkyle en C_1 à C_{30} qui peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{12} et un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} , ou un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{12} et un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} , ou un
 20 groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} qui peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle et un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} (ci-après simplement appelé cation (VIIa)),
 un cation représenté par la formule (VIIb) :



- 30 dans laquelle P^4 et P^5 représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ou un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} (ci-après simplement appelé cation (VIIb)),
 un cation représenté par la formule (VIIc) :



- dans laquelle P^6 et P^7 représentent chacun indépendamment l'un de
- 10 l'autre un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ou un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} , ou bien P^6 et P^7 sont liés pour former un groupe hydrocarboné acyclique divalent qui forme un noyau avec le S^+ adjacent, et au moins un $-\text{CH}_2-$ du groupe hydrocarboné acyclique divalent peut être substitué par $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$ ou $-\text{S}-$.
- 15 P^8 représente un atome d'hydrogène, P^9 représente un groupe alkyle en C_1 à C_{12} , un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} ou un groupe aromatique qui peut être substitué, ou bien P^8 et P^9 sont liés pour former un groupe hydrocarboné acyclique divalent qui forme un groupe 2-oxocycloalkyle avec le $-\text{CHCO}-$ adjacent, et au moins un $-\text{CH}_2-$ du groupe hydrocarboné acyclique divalent peut être remplacé par $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$ ou $-\text{S}-$ (ci-après simplement appelé cation (VIIc), et
- 20 un cation représenté par la formule (VIIId) :



- dans laquelle P^{10} , P^{11} , P^{12} , P^{13} , P^{14} , P^{15} , P^{16} , P^{17} , P^{18} , P^{19} , P^{20} et P^{21}
- 25 représentent chacun indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ou un

groupe alcoxy en C_1 à C_{12} , B représente un atome de soufre ou d'oxygène et m vaut 0 ou 1 (et ci-après simplement appelé cation (VIIId)).

Des exemples du groupe alcoxy en C_1 à C_{12} dans les cations (VIIa), (VIIb) et (VIIId) comprennent des groupes méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec.-butoxy, tert.-butoxy, n-pentyloxy, n-hexyloxy, n-octyloxy et 2-éthylhexyloxy.

Des exemples du groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{12} dans le cation (VIIa) comprennent des groupes cyclopentyle, cyclohexyle, 1-adamantyle, 2-adamantyle, phényle, 2-méthylphényle, 4-méthylphényle, 1-naphtyle et 2-naphtyle.

Des exemples pour le groupe alkyle en C_1 à C_{30} qui peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe hydrocarboné cyclique en C_1 à C_{12} et un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} dans le cation (VIIa) comprennent des groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec.-butyle, tert.-butyle, n-pentyle, n-hexyle, n-octyle, 2-éthylhexyle et benzyle.

Des exemples du groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} qui peut être substitué par au moins un groupe parmi un groupe hydroxyle et un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} dans le cation (VIIa) comprennent les groupes cyclopentyle, cyclohexyle, 1-adamantyle, 2-adamantyle, bicyclohexyle, phényle, 2-méthylphényle, 4-méthylphényle, 4-éthylphényle, 4-isopropylphényle, 4-tert.-butylphényle, 2,4-diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle, 4-n-hexylphényle, 4-n-octyl-phényle, 1-naphtyle, 2-naphtyle, fluorényle, 4-phénylphényle, 4-hydroxyphényle, 4-méthoxyphényle, 4-tert.-butoxyphényle, 4-n-hexyloxyphényle.

Des exemples du groupe alkyle en C_1 à C_{12} dans les cations (VIIb), (VIIc) et (VIIId) comprennent les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec.-butyle, tert.-butyle, n-pentyle, n-hexyle, n-octyle et 2-éthylhexyle.

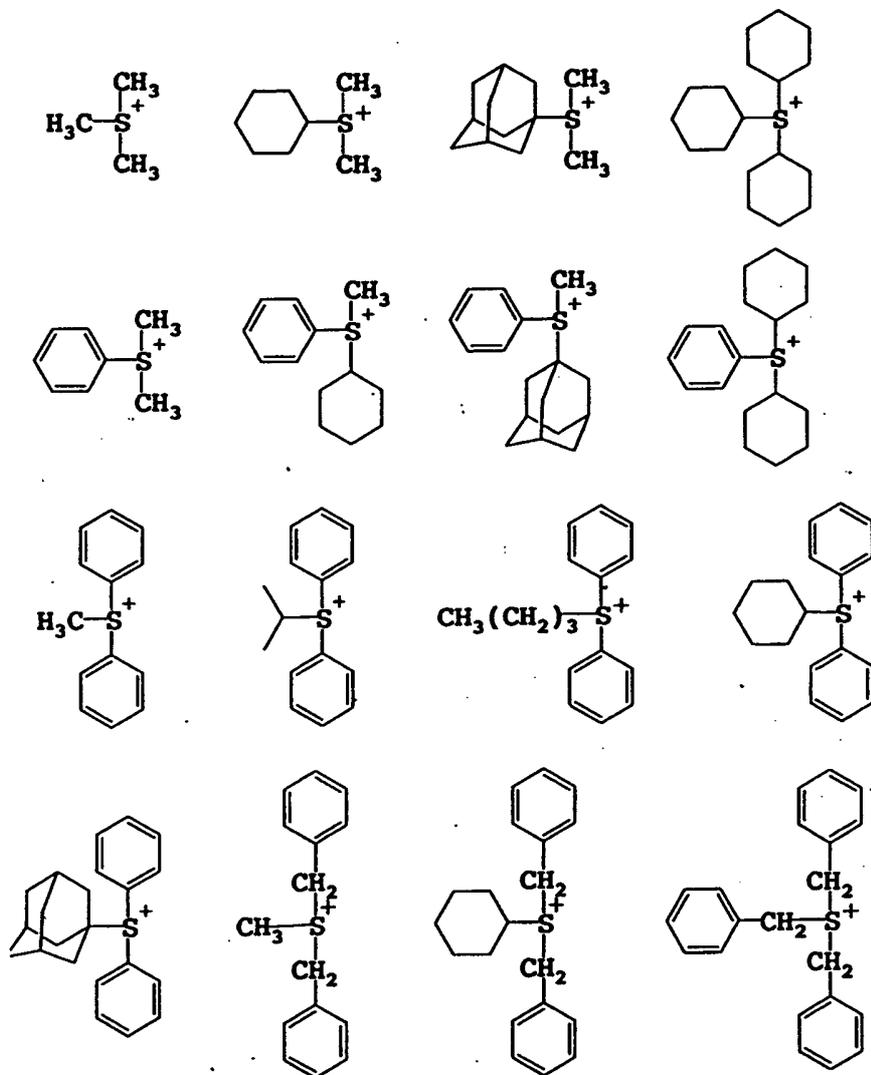
Des exemples du groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} dans le cation (VIIc) comprennent des groupes cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle,

cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle et cyclodécyle. Des exemples du groupe hydrocarboné acyclique divalent en C₃ à C₁₂ formé par la liaison de P⁶ et P⁷ comprennent des groupes triméthylène, tétraméthylène, pentaméthylène. Des exemples du groupe cyclique formé avec le S⁺ adjacent et le groupe hydrocarboné acyclique divalent comprennent des groupes tétraméthylènesulfonio, pentaméthylènesulfonio et oxybiséthylènesulfonio.

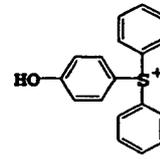
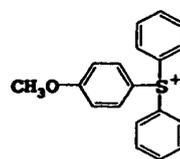
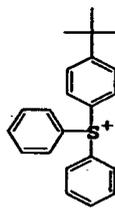
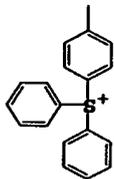
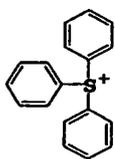
Des exemples du groupe aromatique dans le cation (VIIIc) comprennent des groupes phényle, tolyle, xyle, 4-n-butylphényle, 4-isobutylphényle, 4-tert.-butylphényle, 4-cyclohexylphényle, 4-phénylphényle, et naphthyle. Le groupe aromatique peut être substitué, et les exemples de substituants comprennent un groupe alcoxy en C₁ à C₆ tel qu'un groupe méthoxy, éthoxy, n-propoxy, n-butoxy, tert.-butoxy et n-hexyloxy, un groupe acyloxy en C₂ à C₁₂ comme un groupe acétyloxy et un groupe 1-adamantylcarbonyloxy, et un groupe nitro.

Des exemples du groupe hydrocarboné acyclique divalent formé par la liaison de P⁸ et P⁹ comprennent des groupes méthylène, éthylène, triméthylène, tétraméthylène et pentaméthylène, et des exemples du groupe 2-oxocycloalkyle formé ensemble avec le -CHCO- adjacent et le groupe hydrocarboné acyclique divalent comprennent un groupe 2-oxocyclopentyle et un groupe 2-oxocyclohexyle.

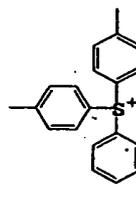
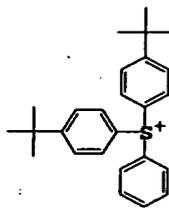
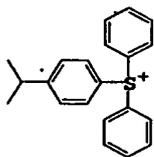
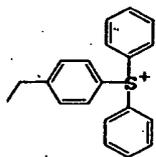
Des exemples du cation (VII) comprennent les suivants :



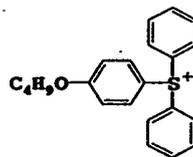
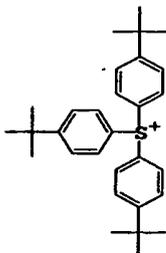
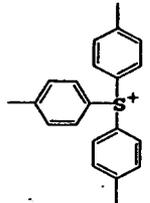
5



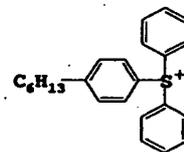
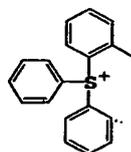
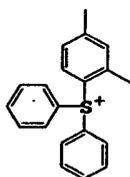
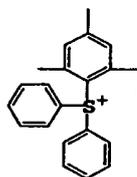
15



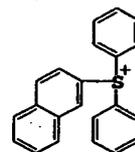
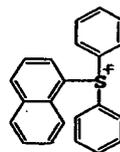
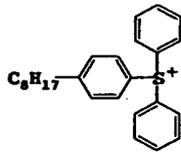
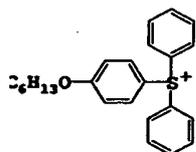
25



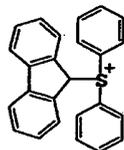
35



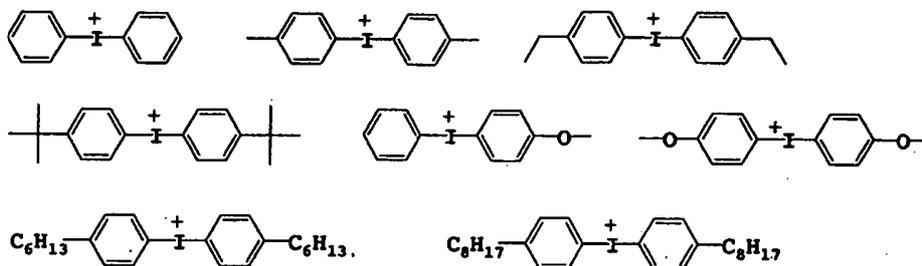
45



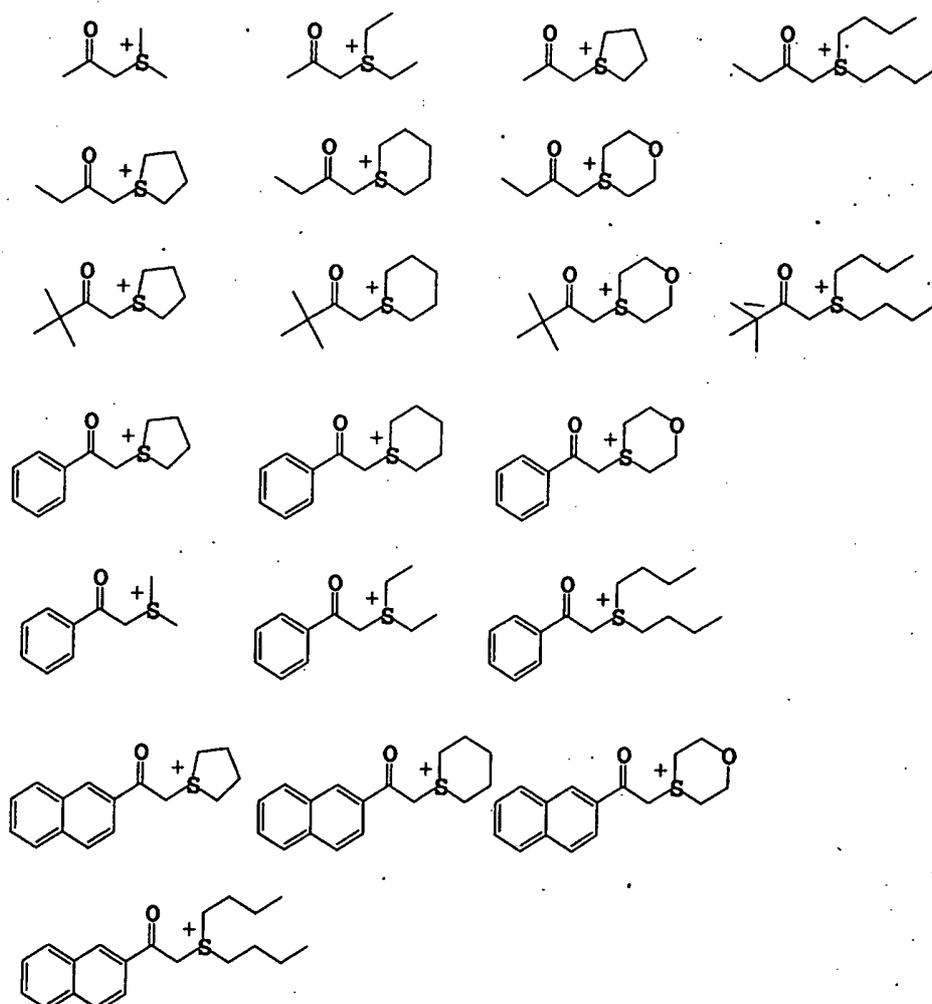
55

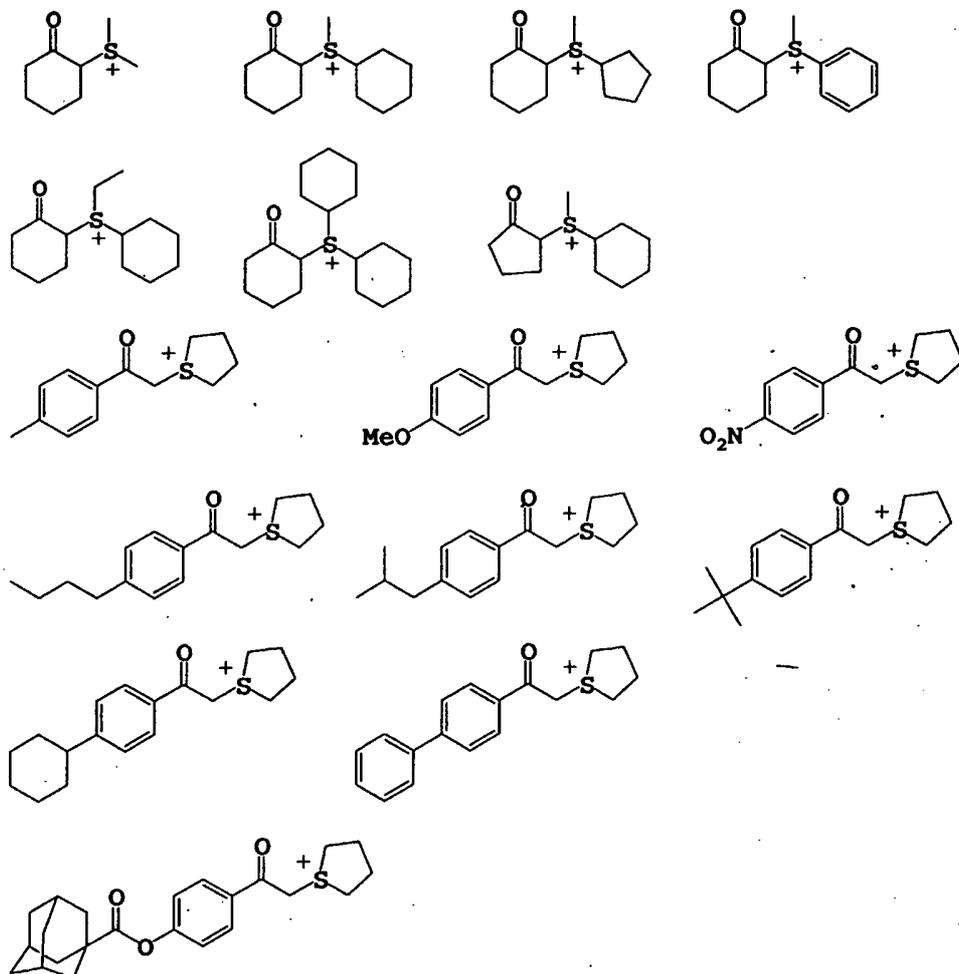


Des exemples spécifiques du cation (VIIb) comprennent les suivants :

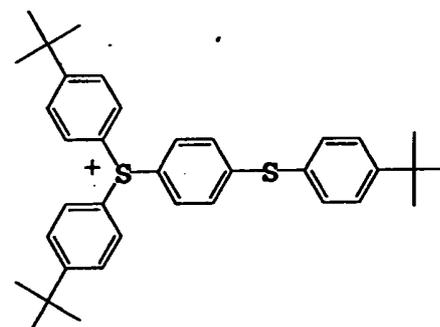
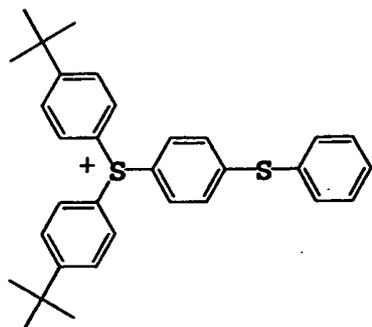
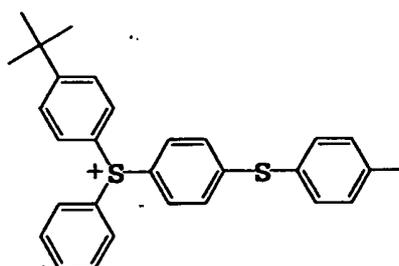
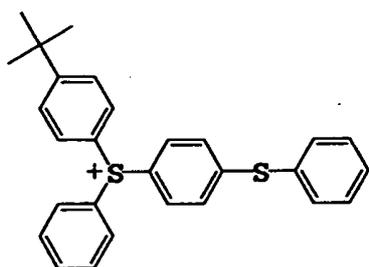
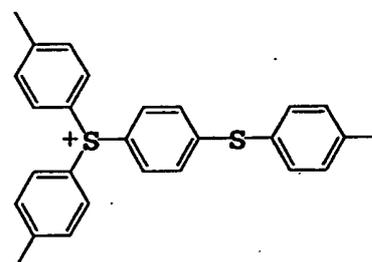
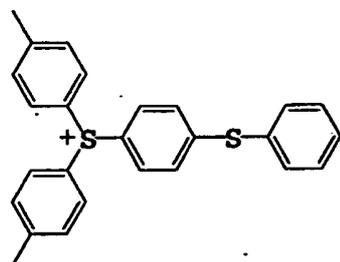
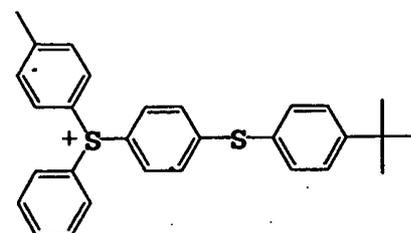
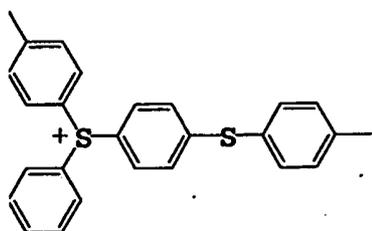
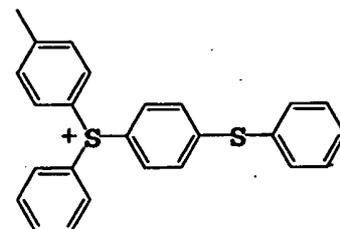
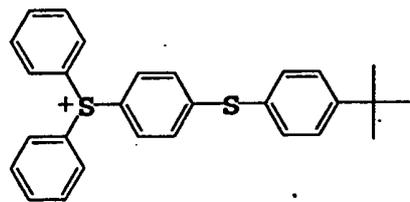
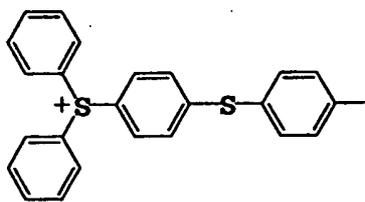
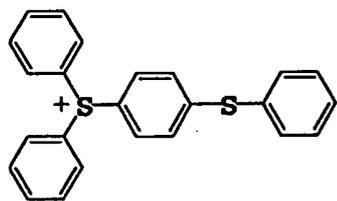


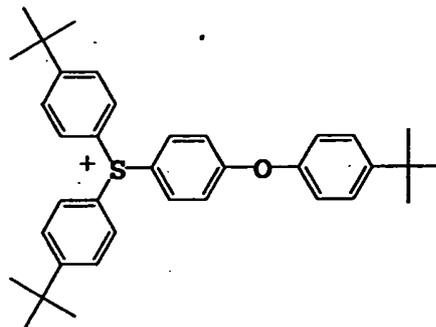
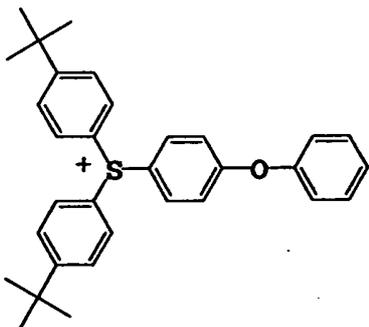
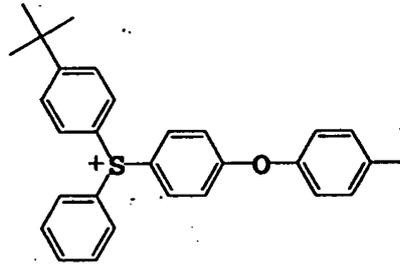
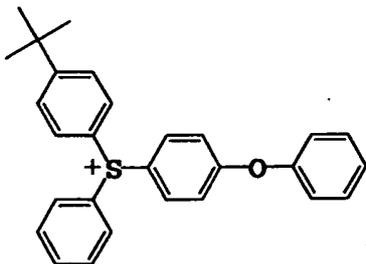
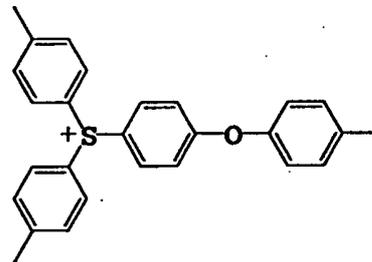
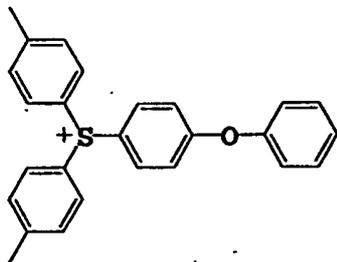
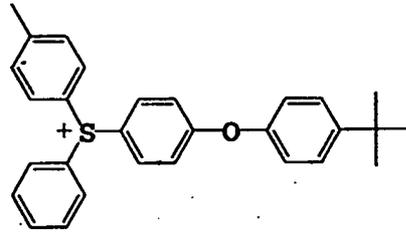
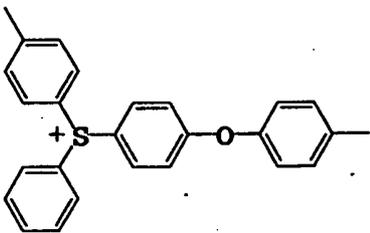
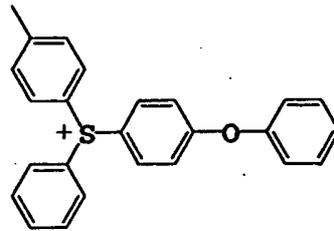
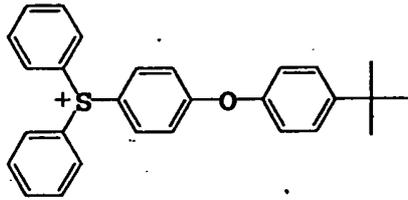
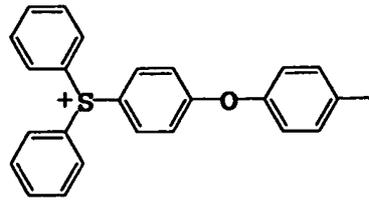
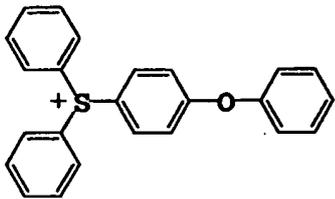
Des exemples spécifiques du cation (VIIc) comprennent les suivants :



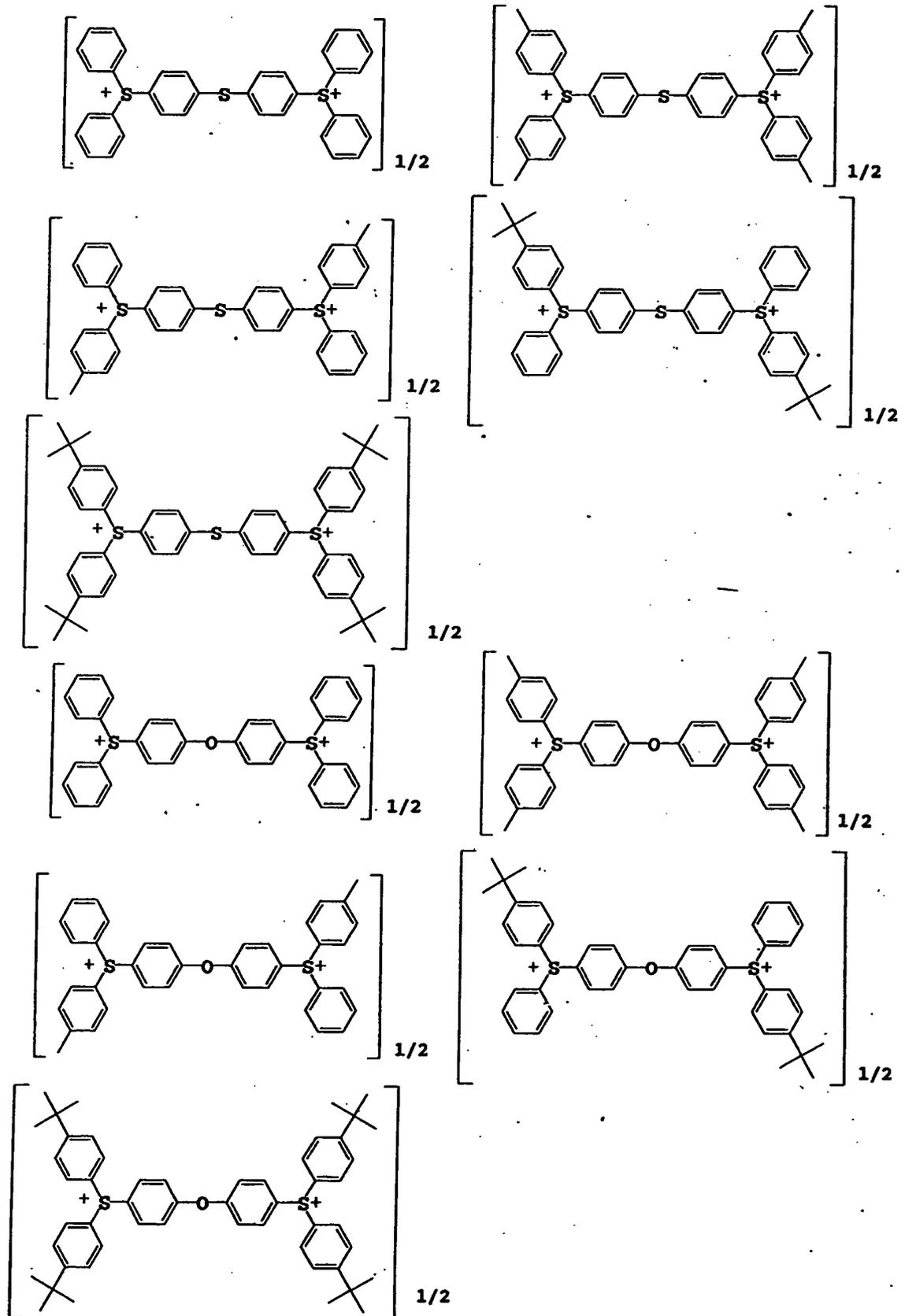


73

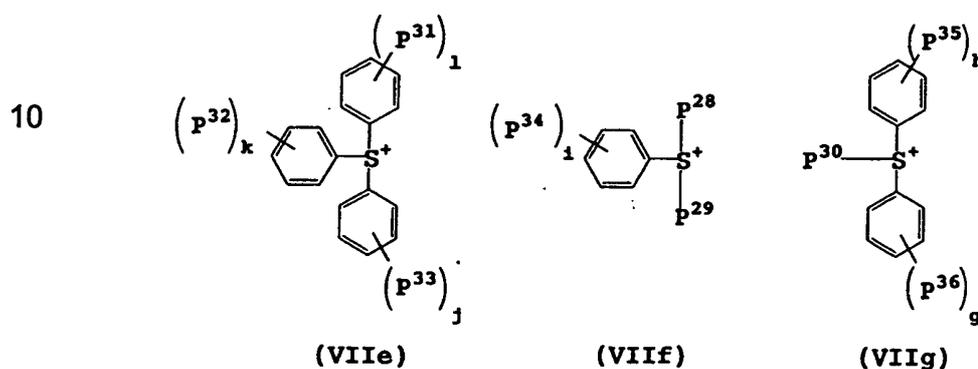




75



En tant que contre-ion organique représenté par A^+ on préfère le cation (VIIa). En tant que contre-ion organique représenté par A^+ , on préfère aussi des cations représentés par les formules (VIIe), (VIIf) et (VIIg) ci-après :



dans lesquelles P^{28} , P^{29} et P^{30} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C_1 à C_{20} ou un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} à l'exception d'un groupe phényle, et au moins un atome d'hydrogène dans le groupe alkyle en C_1 à C_{20} peut être remplacé

25 par un groupe hydroxyle, un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} ou un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{12} , et au moins un atome d'hydrogène dans le groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{12} peut être remplacé par un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ou un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} , et P^{31} , P^{32} , P^{33} , P^{34} , P^{35} et P^{36} représentent chacun

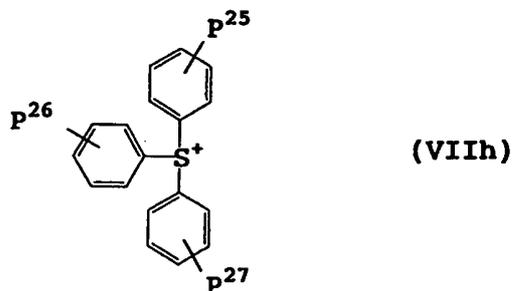
30 indépendamment l'un de l'autre un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} , un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} ou un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{12} , et l , k , j , i , h et g représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un nombre entier de 0 à 5.

Des exemples du groupe alkyle en C_1 à C_{20} et du groupe hydrocarboné

35 cyclique en C_3 à C_{30} comprennent les mêmes groupes que ceux mentionnés plus haut.

En tant que cation organique représenté par A^+ , on préfère un cation représenté par la formule (VIIh) :

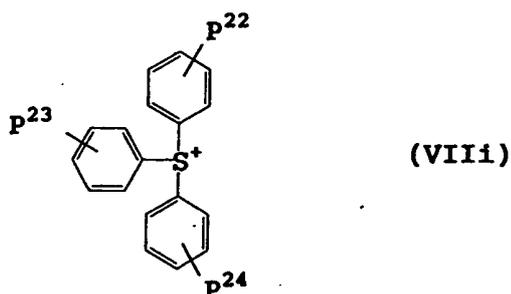
5



15

dans laquelle P^{25} , P^{26} et P^{27} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ou un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} et on préfère en particulier un cation représenté par la formule (VIIi) :

25



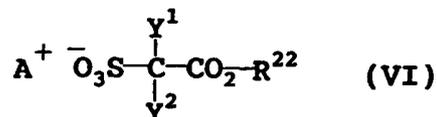
dans laquelle P^{22} , P^{23} et P^{24} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_4 .

35

Des exemples du groupe alkyle et du groupe alcoxy comprennent les mêmes groupes que ceux mentionnés plus haut.

On préfère en tant que sel (II) le sel représenté par la formule (VI) :

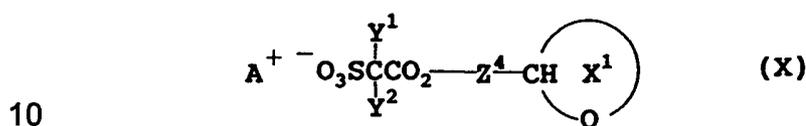
40



45 dans laquelle A^+ , Y^1 et Y^2 ont les mêmes significations que celles définies plus haut, et R^{22} représente un groupe hydrocarboné à chaîne linéaire ou ramifiée en C_1 à C_{20} qui peut être substitué ou un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} qui peut être substitué, et au moins un $-CH_2-$ du

groupe hydrocarboné cyclique en C₃ à C₃₀ peut être substitué par -CO- ou -O-.

On préfère davantage en tant que sel (II) le sel représenté par la formule (X) ci-après :



15 dans laquelle A⁺, Y¹ et Y² sont tels que définis plus haut, Z⁴ représente une liaison simple ou un groupe alkylène en C₁ à C₄, Q représente -CH₂-, -CO- ou -CH(OH) et le noyau X¹ représente un groupe hydrocarboné mononucléaire ou polynucléaire en C₃ à C₃₀ dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par =O en position Q lorsque Q est -CO- ou dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe hydroxyle en position Q lorsque Q est -CH(OH)-, et au moins un atome d'hydrogène du groupe hydrocarboné mononucléaire ou polynucléaire en C₃ à C₃₀ peut être remplacé par un groupe alkyle en C₁ à C₆, un groupe alcoxy en C₁ à C₆, un groupe perfluoroalkyle en C₁ à C₆, un groupe hydroxyalkyle en C₁ à C₆, un groupe hydroxyle ou un groupe cyano.

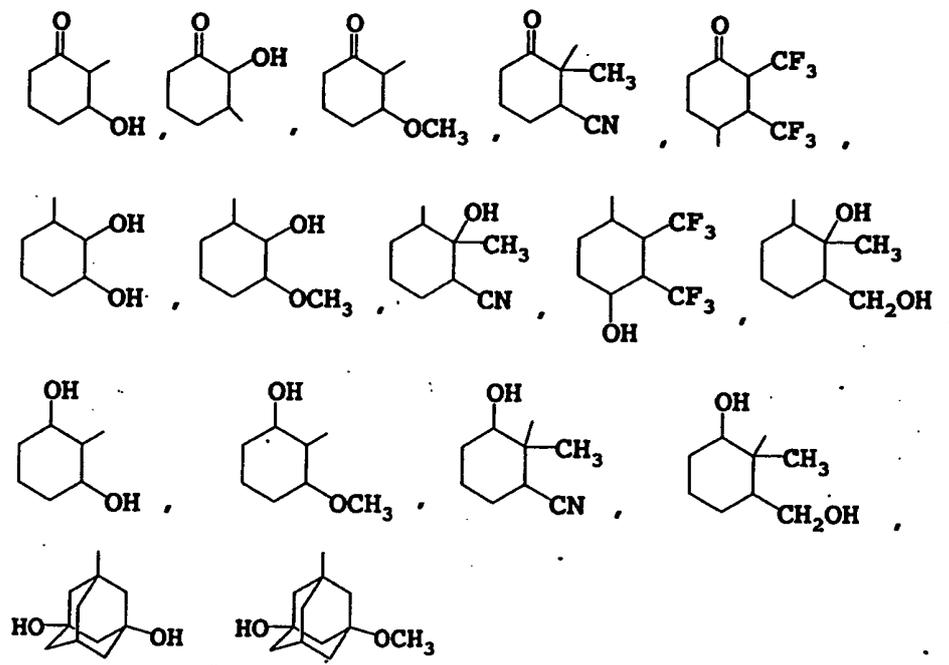
20 Des exemples du groupe alkyle en C₁ à C₆, du groupe alcoxy en C₁ à C₆, du groupe perfluoroalkyle en C₁ à C₄ et du groupe hydroxyalkyle en C₁ à C₆ comprennent respectivement les mêmes groupes que ceux décrits plus haut.

25 Des exemples du groupe alkylène en C₁ à C₄ comprennent des groupes méthylène éthylène, triméthylène et tétraméthylène. Il est préféré que Z⁴ représente la liaison simple, le groupe méthylène ou le et il est plus préféré que Z⁴ représente la liaison simple ou le groupe méthylène.

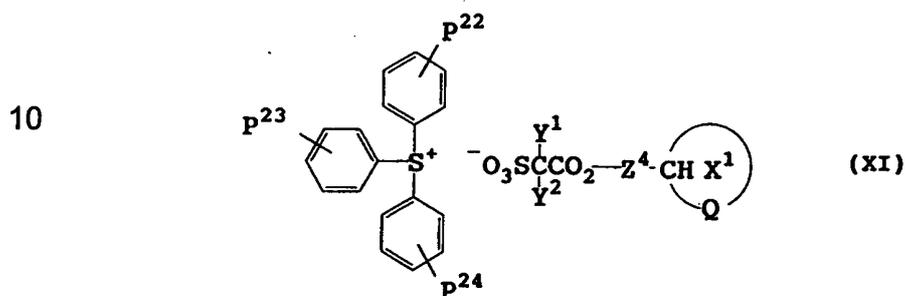
30 Des exemple du noyau X¹ comprennent un groupe cycloalkyle en C₄ à C₈ comme un groupe cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle et cyclooctyle, un groupe adamantyle et un groupe norbornyle, où un atome d'hydrogène peut être remplacé par un groupe hydroxyle, ou bien dans lequel deux

atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par =O, et où au moins un atome d'hydrogène peut être remplacé par le groupe alkyle en C₁ à C₆, le groupe alcoxy en C₁ à C₆, le groupe perfluoroalkyle en C₁ à C₄, le groupe hydroxyalkyle en C₁ à C₆, le groupe hydroxyle ou le groupe cyano.

- 5 Des exemples spécifiques du noyau X¹ comprennent un groupe cyclobutyle, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cyclooctyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle, un groupe 2-oxocyclopentyle, un groupe 2-oxocyclohexyle, un groupe 3-oxocyclopentyle, un groupe 3-oxocyclohexyle, un groupe 4-oxocyclohexyle, un groupe 2-hydroxycyclopentyle, un groupe 3-hydroxycyclohexyle, un groupe 3-hydroxycyclohexyle, un groupe 4-oxo-2-adamantyle, un groupe 3-hydroxy-1-adamantyle, un groupe 4-hydroxy-1-adamantyle, un groupe 5-oxonorboman-2-yle, un groupe 1,7,7-triméthyl-2-oxobornonan-2-yle, un groupe 3,6,6-triméthyl-2-oxo-bicyclo[3,1,1]heptan-3-yle, un groupe 2-hydroxy-norbornan-3-yle, un groupe 1,7,7-triméthyl-2-hydroxynorbornan-3-yle, un groupe 3,6,6-triméthyl-2-hydroxybicyclo[3,1,1]heptan-3-yle, et les groupes suivants (dans les formules qui suivent, un ligne droite avec une extrémité ouverte désigne une liaison qui s'étend depuis un groupe adjacent) :
- 10
- 15

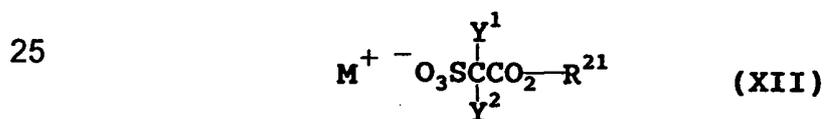


Il est préféré que le sel (II) soit un sel représenté par la formule (XI) suivante :



dans laquelle P^{22} , P^{23} , P^{24} , Y^1 , Y^2 , X^1 , Q et Z^4 sont comme défini plus haut.

20 Le sel (II) peut être produit par un procédé comprenant la réaction d'un sel représenté par la formule (XII) :



- dans laquelle M représente Li, Na, K ou Ag, et Y¹, Y² et R²¹ ont les mêmes significations que celles définies plus haut (ci-après simplement appelé sel (XII)), avec un composé représenté par la formule (XIII) :



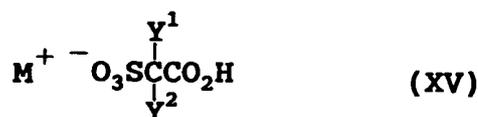
- dans laquelle A⁺ a la même signification que celle définie plus haut, et G représente F, Cl, Br, I, BF₄, AsF₆, SbF₆, PF₆ ou ClO₄ (et ci-après simplement appelé composé (XIII)).
- 10 La réaction du sel (XII) et du composé (XIII) est habituellement entreprise dans un solvant inerte tel que l'acétonitrile, l'eau, le méthanol et le dichlorométhane, à une température d'environ 0 à 150°C, de préférence de 0 à 10°C, sous agitation.

- La quantité du composant (XIII) est habituellement de 0,5 à 2 moles pour 1 mole du sel (XII). Le sel (II) obtenu par le procédé ci-avant peut être isolé par recristallisation et peut être purifié par lavage à l'eau.

Le sel (XII) peut être produit par un procédé comprenant l'estérification d'un composé alcool représenté par la formule (XIV) :



- 20 dans laquelle R²¹ a la même signification que celle définie ci-avant (ci-après simplement appelé composé alcool (XIV)), avec un acide carboxylique représenté par la formule (XV) :



- 30 dans laquelle M, Y¹ et Y² ont les mêmes significations que celles définies ci-avant (ci-après simplement appelé acide carboxylique (VX)).

- La réaction d'estérification du composé alcool (XIV) et de l'acide carboxylique (XV) peut en général être entreprise par mélange des matières dans un solvant aprotique tel que le dichloroéthane, le toluène, l'éthylbenzène, le monochlorobenzène, l'acétonitrile et le

N,N-diméthylformamide, à une température de 20 à 200°C, de préférence de 50 à 150°C. Dans la réaction d'estérification, on ajoute habituellement un catalyseur acide ou un agent de déshydratation, et des exemples du catalyseur acide comprennent des acides organiques tels que l'acide p-toluène-sulfonique, et des acides inorganiques comme l'acide sulfurique. Des exemples de l'agent de déshydratation comprennent le 1,1'-carbonyldiimidazole et le N,N'-dicyclohexylcarbodiimide.

La réaction d'estérification peut de préférence être entreprise avec déshydratation, car ceci tend à réduire la durée de la réaction. Des exemples de procédé de déshydratation comprennent le procédé Dean et Stark.

La quantité d'acide carboxylique (XV) est habituellement de 0,2 à 3 moles, de préférence de 0,5 à 2 moles pour 1 mole du composé alcool (XIV).

La quantité du catalyseur acide peut être une quantité catalytique ou la quantité équivalente au solvant, et est habituellement de 0,001 à 5 moles pour 1 mole du composé alcool (XIV). La quantité de l'agent de déshydratation est habituellement de 0,2 à 5 moles, de préférence de 0,5 à 3 moles pour 1 mole du composé alcool (XIV).

Le sel (II) est habituellement utilisé en tant que générateur d'acide, et l'acide généré par irradiation du sel (II) agit de manière catalytique vis-à-vis des groupes acidolabiles de la RESINE, clive les groupes acidolabiles, et la RESINE devient soluble dans une solution aqueuse alcaline. Une telle composition convient pour une composition de réserve positive à amplification chimique.

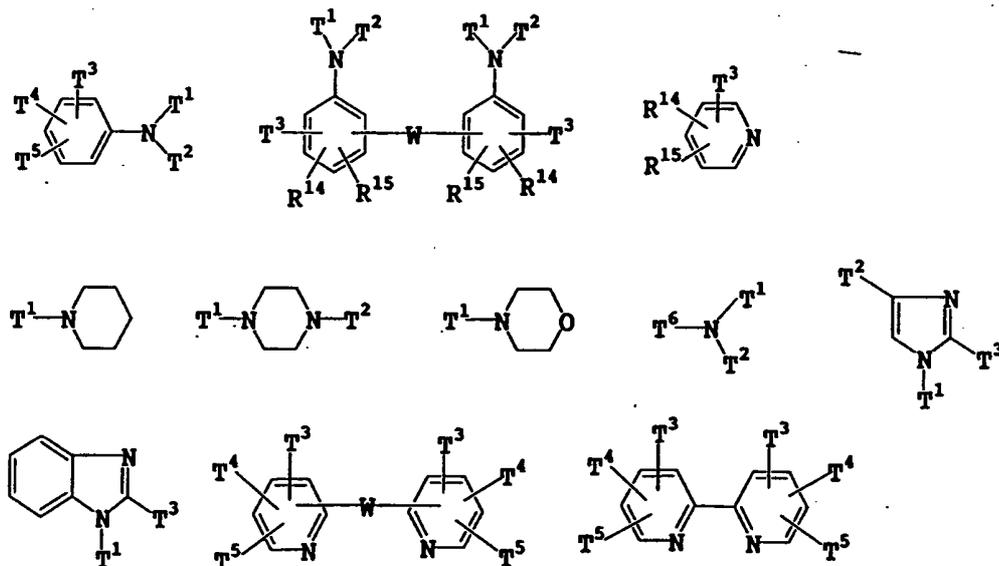
La présente composition contient de préférence de 80 à 99,9% en poids du composant résine et 0,1 à 20% en poids du sel (II), sur base de la quantité totale du composant résine et du sel (II).

Dans la présente composition de réserve, une détérioration de performance causée par une inactivation de l'acide qui survient par suite d'un retard après exposition peut être réduite par addition d'un

composé de base organique, en particulier un composé de base organique contenant de l'azote, en tant que désactivateur.

Des exemples spécifiques du composé de base organique azoté comprennent un composé aminé représenté par les formules

5 suivantes :



dans lesquelles T^1 et T^{12} représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle ou un groupe aryle, et les groupes alkyle, cycloalkyle et aryle peuvent être substitués par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe amino qui peut être substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_4 et un groupe alcoxy en C_1 à C_6 qui peut être substitué par un groupe alcoxy en C_1 à C_6 ,

10 T^3 et T^4 représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle ou un groupe alcoxy, et le groupe alkyle, cycloalkyle, aryle et alcoxy peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe amino qui peut être substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_4 et un groupe alcoxy en C_1 à C_6 , ou bien T^3 et T^4 se lient, ensemble avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, pour former un noyau

15 aromatique,

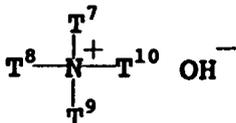
20

T⁵ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle, un groupe alcoxy ou un groupe nitro, et le groupe alkyle, cycloalkyle, aryle et alcoxy peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe amino qui peut être substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₄ et un groupe alcoxy en C₁ à C₆,

T⁶ représente un groupe alkyle ou cycloalkyle, et le groupe alkyle et cycloalkyle peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe amino qui peut être substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₄ et un groupe alcoxy en C₁ à C₆, et

W représente -CO-, -NH-, -S-, -S-S-, un groupe alkylène dont au moins un groupe méthylène peut être remplacé par -O-, ou un groupe alcénylène dont au moins un groupe méthylène peut être remplacé par -O-, et un hydroxyde d'ammonium quaternaire représenté par la formule suivante :

15



25

dans laquelle T⁷, T⁸, T⁹ et T¹⁰ représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle ou un groupe aryle, et le groupe alkyle, cycloalkyle et aryle peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe amino qui peut être substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₄ et un groupe alcoxy en C₁ à C₆.

30

Le groupe alkyle dans T¹, T², T³, T⁴, T⁵, T⁶, T⁷, T⁸, T⁹ et T¹⁰ comporte de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbone.

Des exemples de groupes amino qui peuvent être substitués par le groupe alkyle en C₁ à C₄ comprennent des groupes amino,

35

méthylamino, éthylamino, n-butylamino, diméthylamino et diéthylamino. Des exemples du groupe alcoxy en C₁ à C₆ qui peut être substitué par le groupe alcoxy en C₁ à C₆ comprennent des groupes méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, tert.-butoxy, n-pentyloxy, n-hexyloxy et
5 2-méthoxyéthoxy.

Des exemples spécifiques du groupe alkyle qui peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe amino qui peut être substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₄ et un groupe alcoxy en C₁ à C₆, qui peut être substitué par un groupe alcoxy en
10 C₁ à C₆, comprennent des groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, tert.-butyle, n-pentyle, n-hexyle, n-octyle, n-nonyle, n-décyle, 2-(2-méthoxyéthoxy)éthyle, 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, 2-aminoéthyle, 4-aminobutyle et 6-aminohexyle.

Le groupe cycloalkyle dans T¹, T², T³, T⁴, T⁵, T⁶, T⁷, T⁸, T⁹ et
15 T¹⁰ comporte de préférence de 5 à 10 atomes de carbone. Des exemples spécifiques du groupe cycloalkyle qui peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe amino qui peut être substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₄ et un groupe alcoxy en C₁ à C₆ comprennent des groupes cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle et
20 cyclooctyle.

Le groupe aryle dans T¹, T², T³, T⁴, T⁵, T⁶, T⁷, T⁸, T⁹ et T¹⁰ comporte de préférence de 6 à 10 atomes de carbone. Des exemples spécifiques du groupe aryle qui peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe amino qui peut être substitué
25 par un groupe alkyle en C₁ à C₄ et un groupe alcoxy en C₁ à C₆ comprennent des groupes phényle et naphtyle.

Le groupe alcoxy dans T³, T⁴ et T⁵ comporte de préférence d'environ 1 à 6 atomes de carbone, et des exemples spécifiques de ce groupe comprennent des groupes méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy,
30 n-butoxy, tert.-butoxy, n-pentyloxy et n-hexyloxy.

Les groupes alkylène et alcénylène de W comportent de préférence de 2 à 6 atomes de carbone. Des exemples spécifiques du groupe alkylène comprennent des groupes éthylène, triméthylène, tétraméthylène, méthylènedioxy et éthylène-1,2-dioxy, et des exemples
 5 spécifiques du groupe alcénylène comprennent des groupes éthane-1,2-diyle, 1-propène-1,3-diyle et 2-butène-1,4-diyle.

Des exemples spécifiques du composé amine comprennent la n-hexylamine, la n-heptylamine, la n-octylamine, la n-nonylamine, la n-décylamine, l'aniline, la 2-méthylaniline, la 3-méthylaniline, la 4-
 10 méthylaniline, la 4-nitroaniline, la 1-naphtylamine, la 2-naphtylamine, l'éthylènediamine, la tétraméthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, le 4,4'-diamino-1,2-diphényléthane, le 4,4'-diamino-3,3'-diméthyl-diphénylméthane, le 4,4'-diamino-3,3'-diéthyl-diphénylméthane, la dibutylamine la dipentylamine, la dihexylamine, la diheptylamine, la
 15 dioctylamine, la dinonylamine, la didécylamine, la N-méthylaniline, la pipéridine, la diphénylamine, la triéthylamine, la triméthylamine, la tripropylamine, la tributylamine, la tripentylamine, la trihexylamine, la triheptylamine, la trioctylamine, la trinonylamine, la tridécylamine, la méthyldibutylamine, la méthyldipentylamine, la méthyldihexylamine, la
 20 méthyldicyclohexylamine, la méthyldiheptylamine, la méthyldioctylamine, la méthyldinonylamine, la méthyldidécylamine, l'éthyldibutylamine, l'éthyldipentylamine, l'éthyldihexylamine, l'éthyldiheptylamine, l'éthyldioctylamine, l'éthyldinonylamine, l'éthyldidécylamine, la dicyclohexylméthylamine, la tris[2-(2-méthoxyéthoxy)éthyl]amine, la
 25 triisopropanolamine, la N,N-diméthylaniline le 2,6-diisopropylaniline, l'imidazole, le benzimidazole, la pyridine, la 4-méthylpyridine, le 4-méthylimidazole, la bipyridine, la 2,2'-dipyridylamine, la di-2-pyridylcétone, la 1,2-di(2-pyridyl)éthane, la 1,2-di(4-pyridyl)-éthane, le 1,3-di(4-pyridyl)propane, le 1,2-bis(2-pyridyl)éthylène, le 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène,
 30 la 1,2-bis(4-pyridyloxy)éthane, le sulfure de 4,4-dipyridyle, le disulfure de

4,4'-dipyridyle, la 1,2-bis(4-pyridyl)éthylène, la 2,2'-dipicolylamine et la 3,3'-dipicolylamine.

Des exemples de l'hydroxyde d'ammonium quaternaire comprennent de l'hydroxyde de tétraméthylammonium, de l'hydroxyde de
5 tétrabutylammonium, de l'hydroxyde de tétrahexylammonium, de l'hydroxyde de tétraoctylammonium, de l'hydroxyde de phényltriméthylammonium, de l'hydroxyde de (3-trifluorométhylphényl)-triméthylammonium et de l'hydroxyde de (2-hydroxyéthyl)triméthylammonium (appelé "choline").

10 Une amine à encombrement stérique ayant un squelette de pipéridine comme divulgué dans le document JP 11-52575 A1 peut aussi être utilisée comme désactif.

Du point de vue de la formation de motifs dotés d'une plus haute résolution, l'hydroxyde d'ammonium quaternaire est utilisé de
15 préférence en tant que désactif.

Lorsque le composé basique est utilisé comme désactif, la présente composition de réserve comprend de préférence de 0,01 à 1% en poids du composé basique, sur base de la quantité totale du composant de résine et du sel (II).

20 La présente composition de réserve peut contenir, si nécessaire, une petite quantité de divers additifs tels qu'un sensibilisateur, un agent de suppression de solution, d'autres polymères, un tensioactif, un stabilisant et une teinture, pour autant que l'effet de la présente invention ne soit pas inhibé.

25 La présente composition de réserve est en général sous la forme d'une composition de réserve liquide dans laquelle les ingrédients susmentionnés sont dissous dans un solvant, et la composition de réserve liquide est appliquée sur un substrat tel qu'une galette de silicium, par un procédé conventionnel comme un revêtement par centrifugation. Le
30 solvant utilisé est suffisant pour dissoudre les ingrédients susmentionnés, avoir une vitesse de séchage appropriée et donner un revêtement

uniforme et lisse après évaporation du solvant. On peut utiliser des solvants généralement utilisés dans la technique.

Des exemples du solvant comprennent un ester de glycoléther comme l'acétate d'éthylglycol, l'acétate de méthylglycol et
5 l'acétate d'éther monopropylique de propylène glycol, et des esters acycliques comme le lactate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'amyle et le pyruvate d'éthyle, une cétone comme l'acétone, la méthylisobutylcétone, la 2-heptanone et la cyclohexanone, et un éther cyclique comme la γ -butyrolactone. Ces solvants peuvent être utilisés
10 seuls, et on peut en mélanger deux ou plus de deux pour l'utilisation.

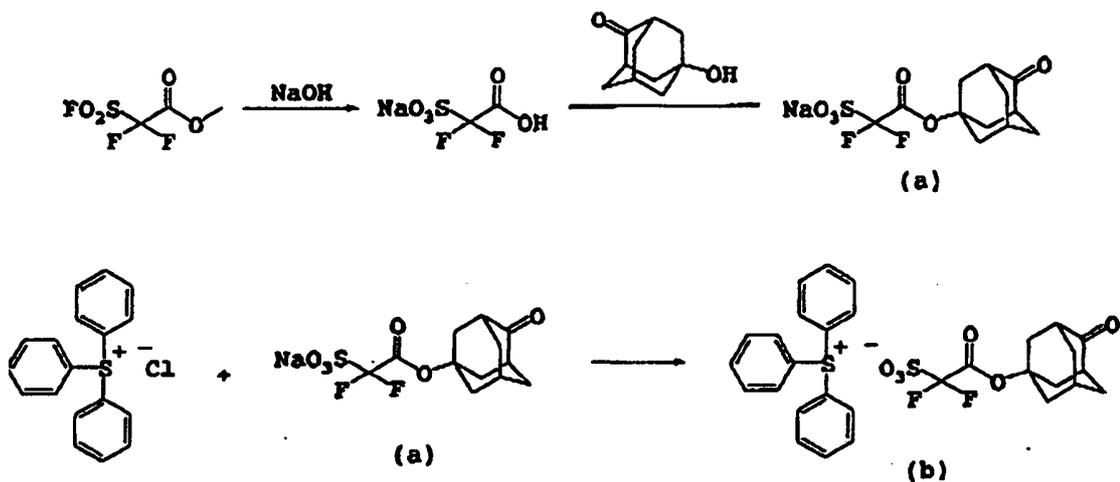
Un film de réserve appliqué sur le substrat, puis séché, est soumis à une exposition aux fins de formation du motif, puis traité à la chaleur pour faciliter une réaction de déblocage, puis est développé au moyen d'un développeur alcalin. Le développeur alcalin utilisé peut être
15 n'importe laquelle de diverses solutions alcalines utilisées dans la technique. En général, on utilise souvent une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium ou d'hydroxyde de (2-hydroxyéthyl)triméthylammonium (couramment appelé "choline").

Il doit être entendu que les formes de réalisations divulguées
20 ici sont des exemples à tous égards et ne sont pas limitatives. L'idée est que la portée de la présente invention est déterminée, non pas par les descriptions qui précèdent, mais par les revendications en annexe, et couvrent toutes les variantes des significations et des portées des revendications.

25 La présente invention sera décrite plus spécifiquement au moyen d'exemples, lesquels ne sont pas à interpréter comme limitant la portée de la présente invention. Les "%" et "parties" utilisés pour représenter la teneur en n'importe quel composé et la quantité de toute matière utilisée dans les exemples et les exemples comparatifs qui suivent
30 sont sur une base pondérale, sauf autre stipulation expresse. La moyenne pondérale de poids moléculaire de toute matière utilisée dans les

exemples qui suivent est une valeur trouvée par chromatographie à perméation de gel [type HLC-8120GPC, colonne (trois colonnes) : gel TSK Multipore HXL-M, solvant, tétrahydrofurane, fabrication de TOSOH CORPORATION] en utilisant du styrène comme matière standard de référence. Les structures de composés ont été déterminées par RMN (type GX-270 ou type EX-270, fabrication de JEOL LTD) et spectrométrie de masse (chromatographie liquide : type 1100, fabrication de AGILENT TECHNOLOGIES LTD., spectrométrie de masse : type LC / MSD ou LC / MSD TOF, fabrication de AGILENT TECHNOLOGIES LTD.).

10

EXEMPLE 1.- Sel synthétique

(1) 230 parties de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30% ont été ajoutées à un mélange de 100 parties d'acétate de méthyldifluoro(fluorosulfonyle) et 250 parties d'eau traitée par échange d'ions, dans un bain de glace. Le mélange résultant a été chauffé et maintenu au reflux à 100°C pendant 3 heures. Après refroidissement, le mélange refroidi a été neutralisé avec 88 parties d'acide chlorhydrique concentré et la solution obtenue a été concentrée de manière que l'on obtienne 164,8 parties de sel de sodium d'acide difluorosulfoacétique (contenant un sel inorganique, pureté : 62,6%).

20

(2) 5,0 parties de difluorosulfoacétate de sodium (pureté : 62,8%), 2,6 parties de 4-oxo-1-adamantanol et 100 parties d'éthylbenzène ont été

mélangées et on y a ajouté 0,8 partie d'acide sulfurique concentré. Le mélange résultant a été porté au reflux pendant 30 heures. Après refroidissement, le mélange a été filtré pour donner des solides, et les solides ont été lavés à l'éther tert.-butylméthylique pour donner 5,5 parties
5 du sel représenté par la formule (a) susmentionnée. Sa pureté était de 35,6%, calculée par le résultat d'une analyse par RMN au ^1H .

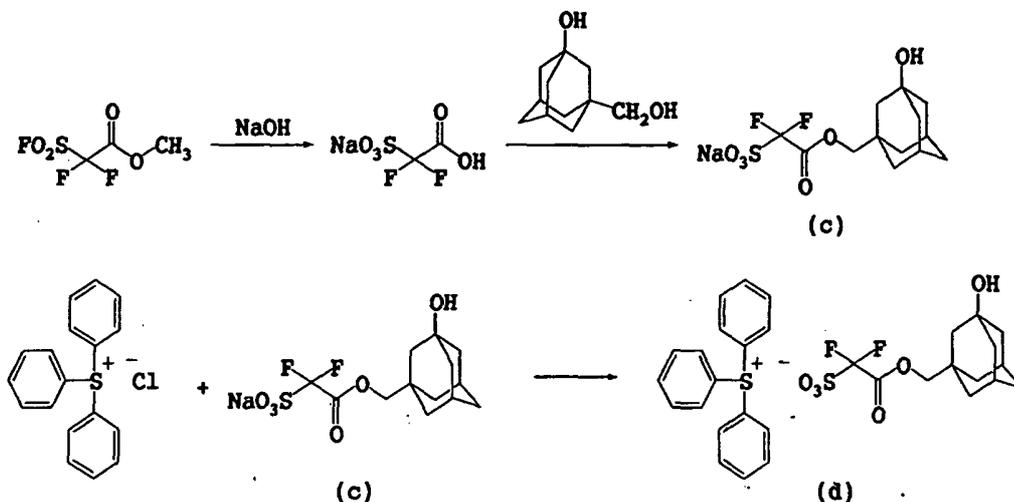
RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane)
: d (ppm) 1,84 (d, 2H, $J = 13,0$ Hz), 2,00 (d, 2H, $J = 11,9$ Hz), 2,29 - 2,32
(m, 7H), 2,54 (s, 2H).

10 (3) A 5,4 parties du sel représenté par la formule (a), et obtenu en (2) (pureté : 35,6%), on a ajouté un solvant mélangé de 16 parties d'acétonitrile et 16 parties d'eau traitée par échange d'ions. On a ajouté au mélange résultant une solution préparée par mélange de 1,7 partie de
15 chlorure de triphénylsulfonium, 5 parties d'acétonitrile et 5 parties d'eau traitée par échange d'ions. Après 15 heures d'agitation, le mélange obtenu a été concentré et extrait avec 142 parties de chloroforme. La couche organique obtenue a été lavée à l'eau traitée par échange d'ions et concentrée. Le concentré obtenu a été lavé avec 24 parties d'éther tert.-
20 butylméthylique et on a décanté le solvant pour obtenir 1,7 partie du sel représenté par la formule (b) susmentionnée, sous la forme d'un solide blanc que l'on a appelé B1.

RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane)
: d (ppm) 1,83 (d, 2H, $J = 12,7$ Hz), 2,00 (d, 2H, $J = 12,0$ Hz), 2,29 - 2,32
(m, 7H), 2,53 (s, 2H), 7,75 - 7,91 (m, 15H).

25 SM (spectre ESI(+)) : $M^+ 263,2$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+ = 263,09$)

SM (spectre ESI(-)) : $M^- 323,0$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{F}_2\text{O}_6\text{S}^- = 323,04$).

EXEMPLE 2.- Sel synthétique

(1) 230 parties de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30% ont été ajoutées à un mélange de 100 parties d'acétate de méthyldifluoro(fluorosulfonyle) et 150 parties d'eau traitée par échange d'ions, dans un bain de glace. Le mélange résultant a été chauffé et maintenu au reflux à 100°C pendant 3 heures. Après refroidissement, le mélange refroidi a été neutralisé avec 88 parties d'acide chlorhydrique concentré et la solution obtenue a été concentrée de manière que l'on obtienne 164,4 parties de sel de sodium d'acide difluorosulfoacétique (contenant un sel inorganique, pureté : 62,7%).

(2) 1,9 partie du sel de sodium de l'acide difluorosulfoacétate (pureté : 62,7%), et 9,5 parties de N,N-diméthylformamide ont été mélangées et on y a ajouté 1,0 partie de 1,1'-carbonyldiimidazole. Le mélange résultant a été agité pendant 2 heures. La solution obtenue a été ajoutée à une solution préparée par mélange de 1,1 partie de (3)hydroxy-1-adamantyl)méthanol, 5,5 parties de N,N-diméthylformamide et 0,2 partie d'hydrure de sodium, et on a agité pendant 2 heures. La solution résultante a été agitée pendant 15 heures pour donner la solution contenant le sel représenté par la formule (C) susmentionnée.

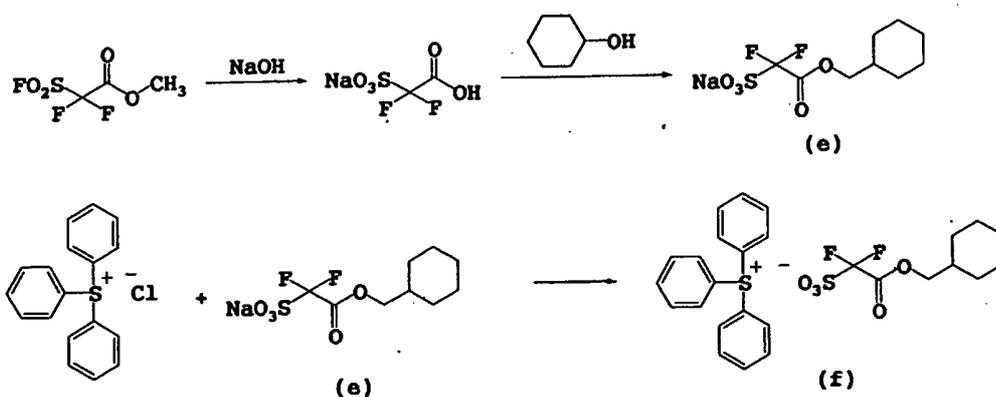
(3) On a ajouté à la solution contenant le sel représenté par la formule (c), obtenu en (2), 17,2 parties de chloroforme et 2,9 parties d'une solution aqueuse à 14,8 % de chlorure de triphénylsulfonium. Le mélange résultant a été agité pendant 15 heures, puis séparé en une couche organique et une couche aqueuse. La couche aqueuse a été extraite avec 6,5 parties de chloroforme, pour donner une couche dans du chloroforme. La couche organique et la couche de chloroforme ont été mélangées, lavées à l'eau traitée par échange d'ions et concentrées. Le concentré obtenu a été mélangé à 5,0 parties d'éther tert.-butylméthyle et le mélange obtenu a été agité et filtré pour donner 0,2 partie du sel représenté par la formule (d) susmentionnée sous la forme d'un solide blanc que l'on a appelé B2.

RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane) : d (ppm) 1,38 - 1,51 (m, 12H), 2,07 (s, 2H), 4,41 (s, 1H), 7,75 - 7,89 (m, 15H).

15 SM (spectre ESI(+)) : M^+ 263,07 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+$ = 263,09)

SM (spectre ESI(-)) : M^- 329,10 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_6\text{S}^-$ = 330,07).

EXEMPLE 3.- Sel synthétique



20

(1) 230 parties de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30% ont été ajoutées à un mélange de 100 parties d'acétate de

- méthylidifluoro(fluorosulfonyle) et 250 parties d'eau traitée par échange d'ions, dans un bain de glace. Le mélange résultant a été chauffé et maintenu au reflux à 100°C pendant 2,5 heures. Après refroidissement, le mélange refroidi a été neutralisé avec 88 parties d'acide chlorhydrique
- 5 concentré et la solution obtenue a été concentrée de manière que l'on obtienne 158,4 parties de sel de sodium d'acide difluorosulfoacétique (contenant un sel inorganique, pureté : 65,1%).
- (2) 50,0 parties du sel de sodium de l'acide difluorosulfoacétique (pureté : 65,1%), 18,76 parties de cyclohexylméthanol et 377 parties de
- 10 dichloroéthane ont été mélangées et on y a ajouté 31,26 parties d'acide p-toluène-sulfonique. Le mélange résultant a été chauffé au reflux pendant 6 heures. Le mélange obtenu a été concentré aux fins d'élimination du dichloroéthane, puis on a ajouté 200 parties d'heptane au résidu obtenu. Le mélange résultant a été agité et filtré. Le solide obtenu a été mélangé à
- 15 200 parties d'acétonitrile. Le mélange résultant a été agité et filtré. Le filtrat obtenu a été concentré, pour donner 39,03 parties du sel représenté par la formule (e) susmentionnée.
- RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane) : d (ppm) 0,90 - 1,27 (m, 5H), 1,58 - 1,71 (m, 6H), 4,02
- 20 (d, 2H).
- (3) 39,03 parties du sel représenté par la formule (e), obtenu en (2), ont été dissoutes dans 195,2 parties d'eau traitée par échange d'ions. On a ajouté à la solution obtenue une solution préparée par mélange de 39,64 parties de chlorure de triphénylsulfonium et 196,4 parties d'eau traitée par
- 25 échange d'ions, puis on a ajouté 500 parties d'acétonitrile. Le mélange résultant a été agité pendant 15 heures, puis concentré. Le résidu obtenu a été extrait deux fois avec 250 parties de chloroforme, et les couches organiques obtenus ont été mélangées et lavées avec de l'eau traitée par échange d'ions, puis concentrées. Le concentré obtenu a été mélangé à
- 30 200 parties d'éther tert.-butylméthylique et le mélange obtenu a été agité et

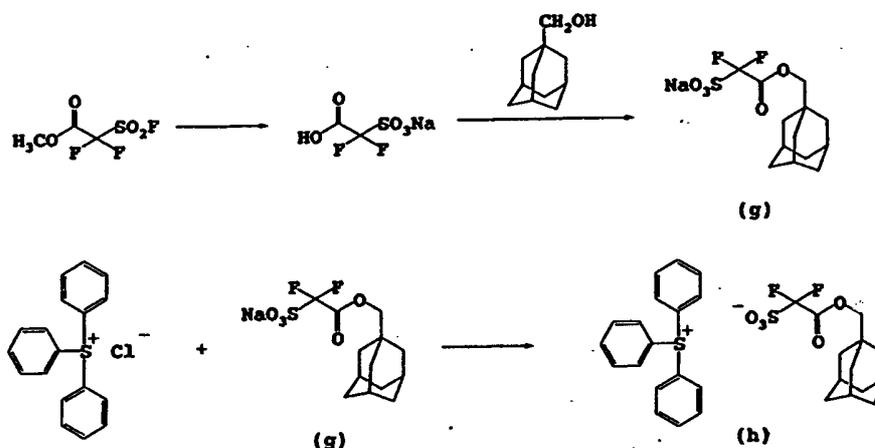
filtré pour donner 40,16 parties du sel représenté par la formule (f) susmentionnée, sous forme d'un solide blanc que l'a appelé B4.

RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane) : d (ppm) 0,88 - 1,28 (m, 5H), 1,56 - 1,71 (m, 6H), 4,01 (d, 2H), 7,75 - 7,90 (m, 15H).

SM (spectre ESI(+)) : M^+ 263,1 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+ = 263,09$)

SM (spectre ESI(-)) : M^- 271,1 ($\text{C}_9\text{H}_{13}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 271,05$).

EXEMPLE 4.- Sel synthétique



(1) 460 parties de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30% ont été ajoutées à un mélange de 200 parties d'acétate de méthyldifluoro(fluorosulfonyl) et 300 parties d'eau traitée par échange d'ions, dans un bain de glace. Le mélange résultant a été chauffé et maintenu au reflux à 100°C pendant 2,5 heures. Après refroidissement, le mélange refroidi a été neutralisé avec 175 parties d'acide chlorhydrique concentré et la solution obtenue a été concentrée de manière que l'on obtienne 328,19 parties de sel de sodium d'acide difluorosulfoacétique (contenant un sel inorganique, pureté : 63,5%).

(2) 24,0 parties d'acide p-toluène-sulfonique ont été ajoutées à un mélange de 39,4 parties du sel de sodium de l'acide difluorosulfoacétique (pureté : 63,5%), 21,0 parties de 1-adamantane-méthanol et 200 parties de dichloroéthane, et le mélange résultant a été chauffé au reflux pendant

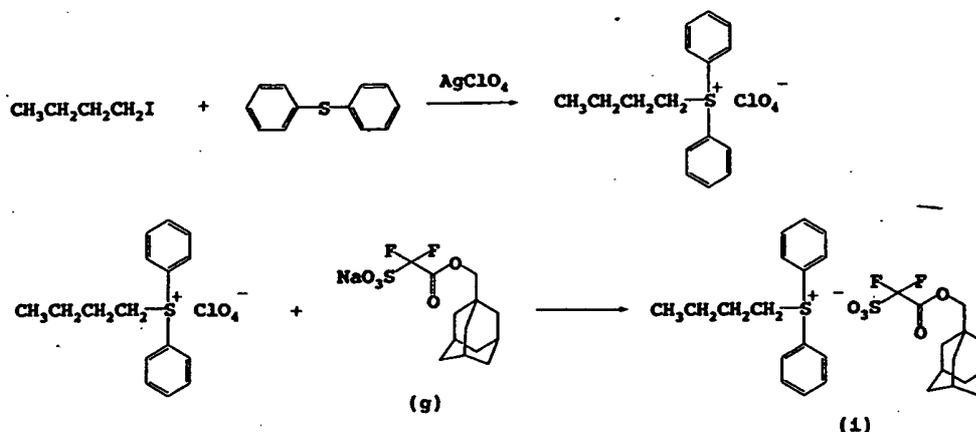
7 heures. Le mélange a été concentré aux fins d'élimination du dichloroéthane et on a ajouté au résidu obtenu 250 parties d'éther tert.-butyl-méthylque. Le mélange obtenu a été agité et filtré pour donner le solide. On a ajouté au solide 250 parties d'acétonitrile, et le mélange
5 résultant a été agité et filtré. Le filtrat obtenu a été concentré pour donner 32,8 parties du sel représenté par la formule (g) susmentionnée.

(3) 32,8 parties du sel représenté par la formule (g) susmentionnée, obtenu en (2), ont été dissoutes dans 100 parties d'eau traitée par échange d'ions. On a ajouté à la solution résultante une solution préparée
10 par mélange de 28,3 parties de chlorure de triphénylsulfonium et 140 parties de méthanol, et on a agité pendant 15 heures. Le mélange résultant a été concentré. Le résidu obtenu a été lavé 2X avec 200 parties de chloroforme. Les couches organiques obtenues ont été mélangées et lavées plusieurs fois avec de l'eau traitée par échange d'ions, jusqu'à ce
15 que la couche aqueuse obtenue soit neutralisée. La solution obtenue a été concentrée. On a ajouté au concentré 300 parties d'éther tert.-butylméthylque et on a agité. Le mélange résultant a été filtré et le solide obtenu a été séché, pour donner 39,7 parties du sel représenté par la
20 formule (h) susmentionnée, sous la forme d'un solide blanc que l'on a appelé B5.

RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane)
: δ (ppm) 1,52 (d, 6H), 1,63 (dd, 6H), 1,93 (s, 3H), 3,81 (s, 2H), 7,76 - 7,90 (m, 15H).

SM (spectre ESI(+)) : M^+ 263,2 ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{S}^+$ = 263,09)

25 SM (spectre ESI(-)) : M^- 323,0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^-$ = 323,08).

EXEMPLE 5. Sel synthétique

(1) 26,5 parties de sulfure de diphenyle ont été dissoutes dans 79,4 parties d'acétonitrile. On y a ajouté 29,5 partie de perchlorate d'argent(I), puis une solution préparée par mélange de 52,3 parties d'acétonitrile et 26,2 parties d'iodure de n-butyle. Le mélange résultant a été agité pendant 24 heures. Le précipité a été filtré aux fins d'élimination et le filtrat a été concentré. Le concentré a été mélangé à 135,9 parties d'éther tert.-butylméthylique et le mélange résultant a été agité et filtré. On a ajouté au solide 101,7 parties d'éther tert.-butylméthylique et le mélange résultant a été agité et filtré pour donner 14,8 parties de perchlorate de n-butyl diphenylsulfonium sous forme d'un solide blanc.

RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane) : δ (ppm) 0,88 (t, 3H), 1,41 - 1,49 (m, 2H), 1,52 - 1,64 (m, 2H), 4,31 (t, 2H), 7,69 - 7,82 (m, 6H), 8,08 (d, 4H).

(2) 5,00 parties du sel représenté par la formule (g) susmentionnée, obtenu par un procédé similaire à celui décrit à l'exemple de sel synthétique 4 (1) et (2) décrit plus haut, ont été mélangées à 50,0 parties de chloroforme. On a ajouté au mélange résultant un mélange préparé par mélange de 13,94 parties de perchlorate de n-butyl diphenylsulfonium obtenu en (1) ci-avant et 41,82 parties d'eau traitée par échange d'ions. Le mélange résultant a été agité pendant 15 heures, et séparé en une couche organique et une couche aqueuse. La couche aqueuse a été

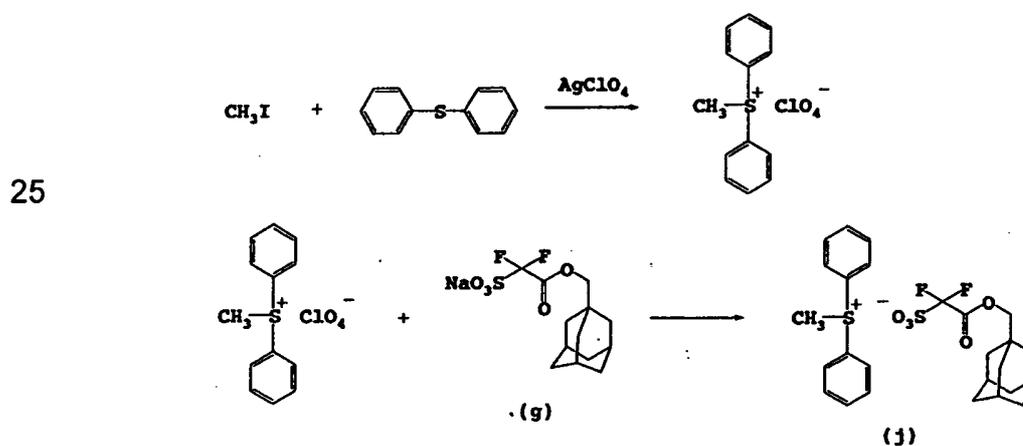
extraite avec 10,0 parties de chloroforme pour donner une couche au chloroforme. La couche organique et la couche de chloroforme ont été mélangées et lavées plusieurs fois avec de l'eau traitée par échange d'ions jusqu'à ce que la couche aqueuse obtenue soit neutralisée, puis on a
 5 concentré. Le concentré obtenu a été mélangé à 37,6 parties d'éther tert.-butylméthylique et le mélange résultant a été agité puis filtré. Le solide obtenu a été mélangé à 16,8 parties d'acétate d'éthyle et le mélange résultant a été agité et filtré pour donner 2,89 parties du sel représenté par la formule (i) susmentionnée sous la forme d'un solide blanc que l'on a
 10 appelé B6.

RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane) : δ (ppm) 0,88 (t, 3H), 1,42 - 1,67 (m, 16H), 1,91 (s, 3H), 3,80 (s, 2H), 4,44 (t, 2H), 7,71 - 7,83 (m, 6H), 8,98 (d, 4H).

SM (spectre ESI(+)) : $\text{M}^+ 243,11 (\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{S}^+ = 243,12)$

15 SM (spectre ESI(-)) : $\text{M}^- 323,10 (\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^- = 323,08)$.

EXEMPLE 6.- Sel synthétique



(1) 6,56 parties de sulfure de diphényle ont été dissoutes dans 19,7 parties d'acétonitrile. On y a ajouté 7,30 parties de perchlorate d'argent(I), puis on a ajouté une solution préparée par mélange de 10,0 parties d'acétonitrile et 5,00 parties d'iodure de méthyle. Le mélange résultant a été agité
 40 pendant 24 heures. Le précipité a été filtré aux fins d'élimination et le filtrat a été concentré. Le concentré a été mélangé à 39,2 parties d'éther tert.-

butylméthylique et le mélange résultant a été agité et filtré pour donner 9,38 parties de perchlorate de méthylidiphénylesulfonium sous forme d'un solide blanc.

5 RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane) : d (ppm) 3,81 (s, 3H), 7,67 - 7,79 (m, 6H), 8,01 - 8,04 (m, 4H).

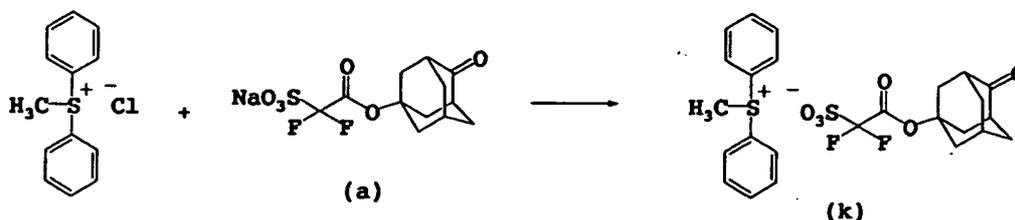
(2) 8,29 parties du sel représenté par la formule (g) susmentionnée, obtenu par un procédé similaire à celui de l'exemple de sel synthétique 4 (1) et (2) décrit ci-avant, ont été mélangées à 49,7 parties de chloroforme.

10 On a ajouté au mélange résultant un mélange préparé par mélange de 9,8 parties de perchlorate de méthylidiphénylesulfonium obtenu en (1) ci-avant et 28,14 parties d'eau traitée par échange d'ions. Le mélange résultant a été agité pendant 15 heures, et séparé en une couche organique et une couche aqueuse. La couche aqueuse a été extraite avec
15 33,1 parties de chloroforme pour donner une couche au chloroforme. La couche organique et la couche de chloroforme ont été mélangées et lavées plusieurs fois avec de l'eau traitée par échange d'ions jusqu'à ce que la couche aqueuse soit neutralisée, puis on a concentré. Le concentré obtenu a été mélangé à 33,8 parties d'éther tert.-butylméthylique et le
20 mélange résultant a été agité. Le surnageant a été éliminé par décantation pour donner 7,81 parties du sel représenté par la formule (j) susmentionnée sous la forme d'un liquide incolore, que l'on a appelé B7.

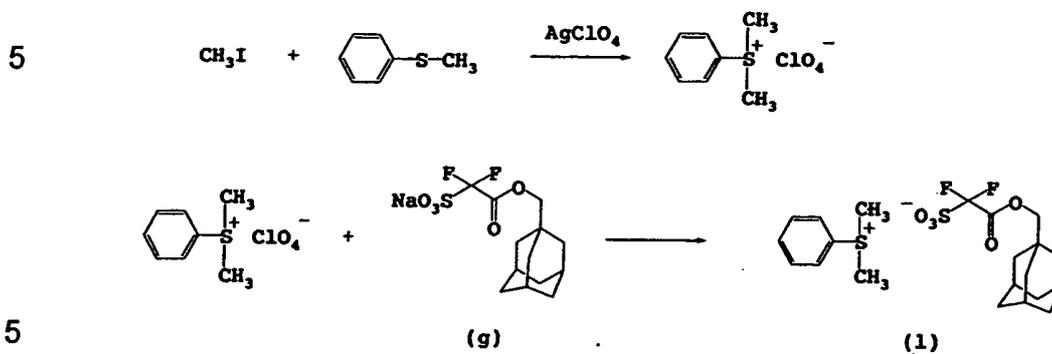
RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane) : d (ppm) 1,50 (d, 6H), 1,61 (dd, 6H), 1,91 (s, 2H), 3,82
25 (s, 3H), 7,67 - 7,79 (m, 6H), 8,02 - 8,05 (m, 4H).

SM (spectre ESI(+)) : M^+ 201,0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{S}^+$ = 201,07)

SM (spectre ESI(-)) : M^- 323,0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^-$ = 323,08).

EXEMPLE 7.- Sel synthétique

- (1) 5,0 parties du sel représenté par la formule (a) (pureté : 49,1%), obtenu par un procédé similaire à celui décrit dans l'exemple de sel synthétique 4 (1) et (2) décrit plus haut, et 50,0 parties de chloroforme ont été
- 5 mélangées. On a ajouté au mélange résultant 42,0 parties de solution aqueuse de chlorure de triphénylsulfonium (concentration : 5,0%). Après 15 heures d'agitation, le mélange obtenu a été séparé en une couche organique et une couche aqueuse. La couche aqueuse obtenue a été extraite avec 25,0 parties en poids de chloroforme, pour donner une
- 10 couche au chloroforme. La couche organique et la couche de chloroforme ont été mélangées et la solution résultante a été lavée plusieurs fois avec de l'eau traitée par échange d'ions jusqu'à ce que la couche aqueuse obtenue soit neutralisée. La solution a été concentrée et le concentré obtenu a été mélangé à 29,6 parties d'éther tert.-butylméthyle et le surnageant a été éliminé par décantation. Le résidu obtenu a été
- 15 mélangé à 16,6 parties d'acétate d'éthyle et le surnageant a été éliminé par décantation, de manière que l'on obtienne 1,6 partie du sel représenté par la formule (k) susmentionnée, sous la forme d'une huile jaune pâle, que l'on a appelée B8.
- 20 RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane) : d (ppm) 1,82 (d, 2H), 1,99 (d, 2H), 2,21 - 2,35 (m, 7H), 2,52 (s, 2H), 3,81 (s, 3H), 7,67 - 7,79 (m, 6H), 8,01 - 8,06 (m, 4H).

EXEMPLE 8.- Sel synthétique

- (1) 5,0 parties de thioanisole ont été dissoutes dans 15,0 parties d'acétonitrile. On y a ajouté 8,35 parties de perchlorate d'argent (I), puis on a ajouté 11,4 parties de solution d'acétonitrile contenant 5,71 parties d'iodure de méthyle. Le mélange résultant a été agité pendant 24 heures. Le précipité a été filtré aux fins d'élimination et le filtrat a été concentré. Le concentré a été mélangé à 36,8 parties d'éther tert.-butylméthyllique et le mélange résultant a été agité et filtré pour donner 8,22 parties de perchlorate de diméthylphénylsulfonium sous forme d'un solide blanc.
- 25 (2) 5,98 parties du sel représenté par la formule (g) susmentionnée, obtenu par un procédé similaire à celui décrit dans l'exemple de sel synthétique 4 (1) et (2) décrit plus haut, ont été mélangées à 35,9 parties de chloroforme. On a ajouté au mélange résultant une solution obtenue par mélange de 4,23 parties de perchlorate de diméthylphénylsulfonium obtenu en (1) ci-avant et 12,7 parties d'eau traitée par échange d'ions. Le mélange résultant a été agité pendant 4 heures, et séparé en une couche organique et une couche aqueuse. La couche aqueuse a été extraite avec 23,9 parties en poids de chloroforme, pour donner une couche au chloroforme. La couche organique et la couche de chloroforme ont été
- 30 mélangées et la solution résultante a été lavée plusieurs fois avec de l'eau traitée par échange d'ions jusqu'à ce que la couche aqueuse obtenue soit neutralisée, puis on a concentré. Le concentré obtenu a été mélangé à
- 35 31,8 parties d'éther tert.-butylméthyllique et le mélange résultant a été filtré

de manière que l'on obtienne 5,38 parties du sel représenté par la formule (I) susmentionnée, sous la forme d'un solide blanc, que l'on a appelé B9.

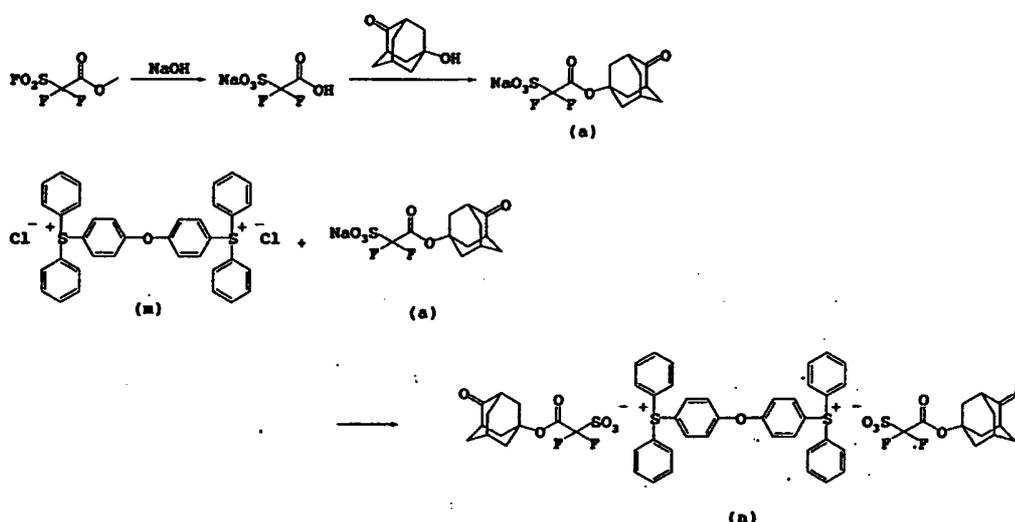
RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane) : δ (ppm) 1,51 (d, 6H), 1,62 (dd, 6H), 1,92 (s, 3H), 3,26 (s, 6H), 3,80 (s, 2H), 7,68 - 7,80 (m, 3H), 8,03 - 8,06 (m, 2H).

5

SM (spectre ESI(+)) : M^+ 193,0 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{S}^+$ = 139,06)

SM (spectre ESI(-)) : M^- 323,0 ($\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{O}_5\text{S}^-$ = 323,08).

EXEMPLE 9.- Sel synthétique



(1) 460 parties de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30% ont été
 10 ajoutées à un mélange de 200 parties d'acétate de méthyl difluoro(fluorosulfonyl) et 300 parties d'eau traitée par échange d'ions, dans un bain de glace. Le mélange résultant a été chauffé et maintenu au reflux à 100°C pendant 2,5 heures. Après refroidissement, le mélange refroidi a été neutralisé avec 175 parties d'acide chlorhydrique
 15 concentré, et la solution a été concentrée de manière que l'on obtienne 328,19 parties de sel de sodium d'acide difluorosulfoacétique (contenant un sel inorganique, pureté : 62,8%).

(2) 5,0 parties de difluorosulfoacétate de sodium (pureté : 62,8%), obtenu
 20 en (1) ci-avant, 2,6 parties de 4-oxo-1-adamantanol et 100 parties d'éthylbenzène ont été mélangées et on y a ajouté 0,8 partie d'acide

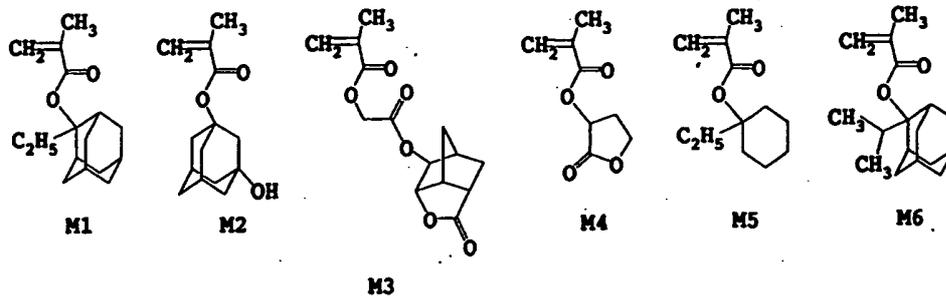
sulfurique concentré. Le mélange résultant a été porté au reflux pendant 30 heures. Après refroidissement, le mélange a été filtré pour donner des solides, et les solides ont été lavés à l'éther tert.-butylméthylique pour donner 5,5 parties du sel représenté par la formule (a) susmentionnée. Sa pureté était de 57,6%, calculée par le résultat d'une analyse par RMN au ^1H .

RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane) : d (ppm) 1,84 (d, 2H), 2,00 (d, 2H), 2,29 - 2,32 (m, 7H), 2,54 (s, 2H).

10 (3) A 4,3 parties du sel représenté par la formule (a), obtenu en (2) (pureté : 57,6%), on a ajouté 43,0 parties de chloroforme. On a ajouté au mélange résultant 2,2 parties du sel de sulfonium représenté par la formule (m) susmentionnée et 11,7 parties d'eau traitée par échange d'ions. Après 15 heures d'agitation, le mélange obtenu a été séparé en une
15 couche organique et une couche aqueuse. La couche organique a été lavée plusieurs fois à l'eau traitée par échange d'ions, jusqu'à ce que la couche aqueuse obtenue soit neutralisée, puis on a concentré. Le concentré obtenu a été mélangé à 15,0 parties d'éther tert.-butylméthylique et le surnageant a été éliminé par décantation. Le résidu
20 obtenu a été séché pour donner 2,3 parties du sel représenté par la formule (n) susmentionnée sous la forme d'un solide blanc, que l'on a appelé B10.

RMN au ^1H (sulfoxyde de diméthyle - d_6 , norme interne : tétraméthylsilane) : d (ppm) 1,82 (d, 2H), 1,98 (d, 2H), 2,27 - 2,35 (m, 7H),
25 2,51 (s, 2H), 7,52 (d, 4H), 7,74 - 7,89 (m, 20H), 7,91 (d, 4H).

Les monomères utilisés dans les exemples de résines synthétiques qui suivent sont les monomères M1, M2, M3, M4, M5 et M6 suivants.

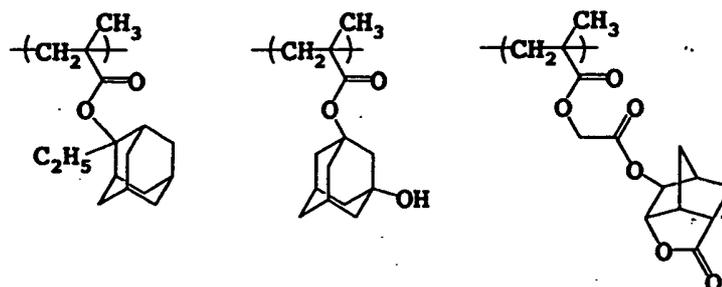


EXEMPLE 1.- Résine synthétique

On a dissous 13,50 parties du monomère M1, 3,53 parties du monomère
 5 M2 et 18,66 parties du monomère M3 dans une quantité de 1,4-dioxane
 de 1,5 fois la quantité de tous les monomères à utiliser (proportion molaire
 des monomères : monomère M1 : monomère M2 : monomère M3 = 40 :
 11 : 49). On a ajouté à la solution du 2,2-azobisisobutyronitrile et du 2,2'-
 azobis(2,4-diméthylvaléronitrile) en tant qu'amorceurs, en une proportion
 10 de 1% molaire et 3% molaires respectivement, sur base de la quantité
 molaire totale de monomères, et le mélange résultant a été chauffé à 74°C
 pendant environ 5 heures.

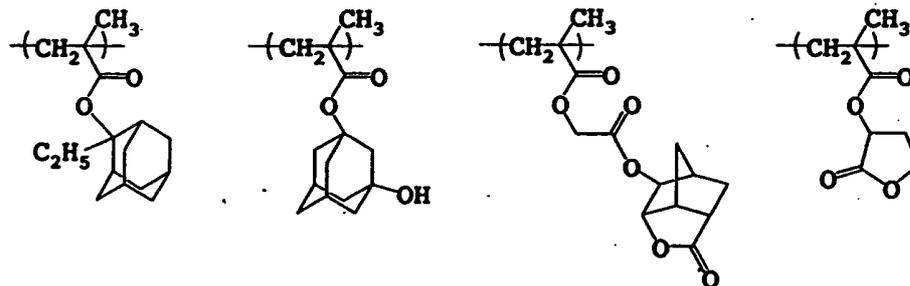
La solution réactionnelle a été versée dans une grande quantité d'un
 solvant mixte de méthanol et d'eau afin de provoquer une précipitation. Le
 15 précipité a été isolé et lavé deux fois avec une grande quantité de solvant
 mixte de méthanol et d'eau, aux fins de purification. En résultat, on a
 obtenu un copolymère ayant une moyenne pondérale de poids moléculaire
 d'environ 9200, avec un rendement de 80%. Ce copolymère possédait les
 unités structurales ci-après. On le désigne comme résine A1.

25



EXEMPLE 2.- Résine synthétique

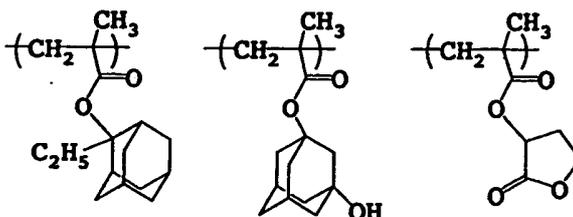
On a dissous 15,00 parties du monomère M1, 4,89 parties du monomère M2, 11,12 parties du monomère M3 et 8,81 parties du monomère M4 dans une quantité de 1,4-dioxane de 1,5 fois la quantité de tous les monomères à utiliser (proportion molaire des monomères : monomère M1 : monomère M2 : monomère M3 : monomère M4 = 35 : 12 : 23 : 30). On a ajouté à la solution du 2,2-azobisisobutyronitrile et du 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile) en tant qu'amorceurs, en une proportion de 1% molaire et 3% molaires, sur base de la quantité molaire totale de monomères. Le mélange résultant a été chauffé à 77°C pendant environ 5 heures. La solution réactionnelle a été refroidie, puis versée dans une grande quantité d'un solvant mixte de méthanol et d'eau afin de provoquer une précipitation. Le précipité a été isolé et lavé deux fois avec une grande quantité de solvant mixte de méthanol et d'eau, aux fins de purification. En résultat, on a obtenu un copolymère ayant une moyenne pondérale de poids moléculaire d'environ 8100, avec un rendement de 78%. Ce copolymère possédait les unités structurales ci-après. On le désigne comme résine A2.

EXEMPLE 3.- Résine synthétique

On a dissous 30,00 parties du monomère M1, 14,27 parties du monomère M2 et 10,28 parties du monomère M4 dans une quantité de méthylisobutylcétone de 2,6 fois la quantité de tous les monomères à utiliser (proportion molaire des monomères : monomère M1 : monomère

M2 : monomère M4 = 50 : 25 : 25). On a ajouté à la solution du 2,2-azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur, en une proportion de 2% molaires, sur base de la quantité molaire totale de monomères, et le mélange résultant a été agité à 87°C pendant environ 6 heures. La solution réactionnelle a été refroidie et versée dans une grande quantité d'un solvant mixte de méthanol et d'eau afin de provoquer une précipitation. Le précipité a été isolé et lavé deux fois avec une grande quantité de solvant mixte de méthanol et d'eau, aux fins de purification. En résultat, on a obtenu un copolymère ayant une moyenne pondérale de poids moléculaire d'environ 9400, avec un rendement de 47%. Ce copolymère possédait les unités structurales ci-après. On le désigne comme résine A3.

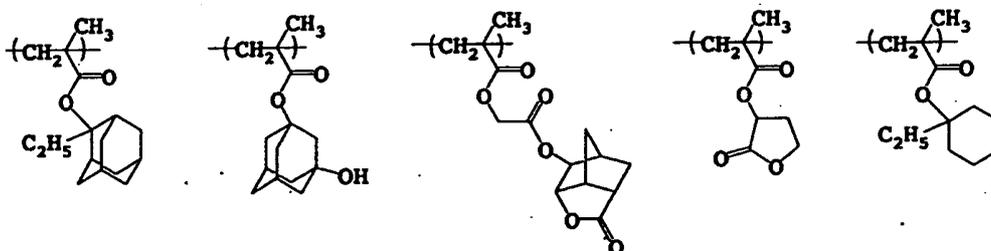
20



EXEMPLE 4.- Résine synthétique

Dans un ballon à quatre cols équipé d'un thermomètre et d'un condenseur, on a chargé 77,24 parties de 1,4-dioxane et on a fait barboter de l'azote gazeux pendant 30 minutes. Dans l'atmosphère d'azote, une fois le solvant chauffé à 74°C, on a ajouté goutte à goutte au solvant chaud une solution préparée par mélange de 45,00 parties du monomère M1, 10,07 parties du monomère M2, 50,78 parties du monomère M3, 14,51 parties du monomère 4, 8,37 parties du monomère M5, 0,88 parties de 2,2'-azobisisobutyronitrile, 3,97 parties de 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile) et 115,86 parties de 1,4-dioxane, en l'espace de 2 heures, en maintenant la température à 74°C (proportion molaire des monomères : monomère M1; monomère M2 : monomère M3 : monomère M4 : monomère M5 = 34 : 8 : 34 : 16 : 8). Après l'addition, le mélange résultant a été maintenu à 74°C pendant 5 heures. Le mélange réactionnel a été refroidi et dilué avec

141,61 parties de 1,4-dioxane. Le mélange résultant a été versé dans une solution mixte de 1339 parties de méthanol et 335 parties d'eau traitée par échange d'ions, en agitant, le mélange a été agité, et la résine déposée

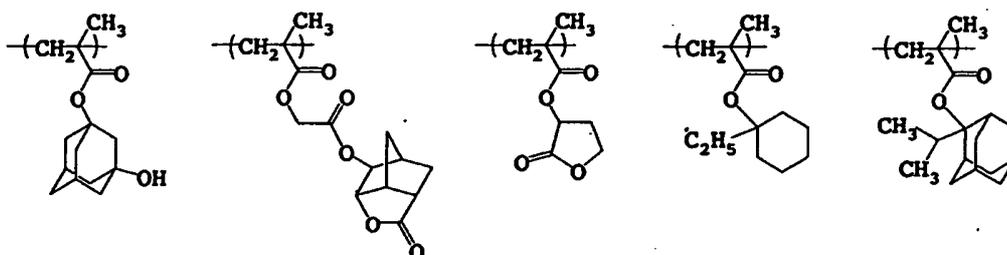


dans le mélange a été récoltée par filtration. Le dépôt a été ajouté à
 5 837 parties de méthanol, le mélange a été agité et le solide a été récolté
 par filtration. La série d'opérations comprenant l'addition, le brassage et la
 récolte par filtration a été répétée encore deux fois, puis on a séché sous
 pression réduite pour obtenir 96,4 parties d'un copolymère ayant une
 moyenne pondérale de poids moléculaire de 8924 et un rapport Mw
 10 (moyenne pondérale de poids moléculaire) / Mn (moyenne numérique de
 poids moléculaire) de 1,87, avec un rendement de 75%. Ce copolymère
 possède les unités structurales ci-après. On le désigne comme résine A4.

EXEMPLE 5.- Résine synthétique

15 Dans un ballon à quatre cols équipé d'un thermomètre et d'un condenseur,
 on a chargé 83,33 parties de 1,4-dioxane et on a fait barboter de l'azote
 gazeux pendant 30 minutes. Dans l'atmosphère d'azote, une fois le solvant
 chauffé à 74°C, on a ajouté goutte à goutte au solvant chaud une solution
 préparée par mélange de 8,68 parties du monomère M2, 36,05 parties du
 20 monomère M3, 32,31 parties du monomère M4, 16,83 parties du
 monomère M5, 45,00 parties du monomère M6, 1,01 partie de 2,2'-azobis-
 isobutyronitrile, 4,56 parties de 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile) et
 124,99 parties de 1,4-dioxane, en l'espace de 2 heures, en maintenant la
 température à 74°C (proportion molaire des monomères : monomère M2 :
 25 monomère M3 : monomère M4 : monomère M5 : monomère M6 = 6 : 21 :
 31 : 14 : 28). Après l'addition, le mélange résultant a été maintenu à 74°C

pendant 5 heures. Le mélange réactionnel a été refroidi et dilué avec 152,76 parties de 1,4-dioxane. Le mélange résultant a été versé dans une solution mixte de 1444 parties de méthanol et 361 parties d'eau traitée par échange d'ions, en agitant, le mélange a été agité, et la résine déposée



- 5 dans le mélange a été récoltée par filtration. Le dépôt a été ajouté à 930 parties de méthanol, le mélange a été agité et le solide a été récolté par filtration. La série d'opérations comprenant l'addition, le brassage et la récolte par filtration a été répétée encore deux fois, puis on a séché sous pression réduite pour obtenir 97,9 parties d'un copolymère ayant une
- 10 moyenne pondérale de poids moléculaire de 7830 et un rapport M_w (moyenne pondérale de poids moléculaire) / M_n (moyenne numérique de poids moléculaire) de 1,80, avec un rendement de 71%. Ce copolymère possède les unités structurales ci-après. On le désigne comme résine A5.

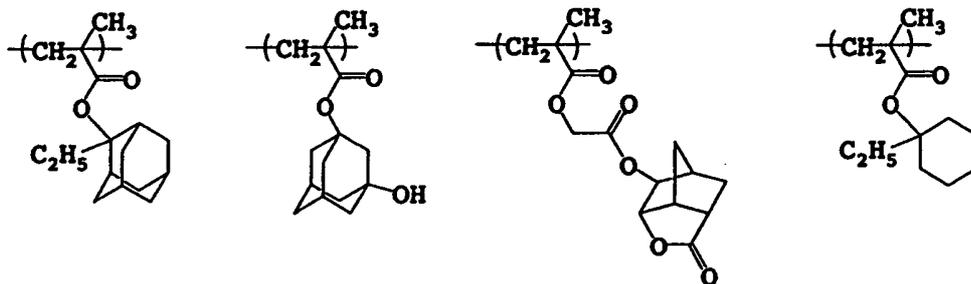
EXEMPLE 6.- Résine synthétique

- 15 Dans un ballon à quatre cols équipé d'un thermomètre et d'un condenseur, on a chargé 82,87 parties de 1,4-dioxane et on a fait barboter de l'azote gazeux pendant 30 minutes. Dans l'atmosphère d'azote, une fois le solvant chauffé à 74°C, on a ajouté goutte à goutte au solvant chaud une solution préparée par mélange de 45,00 parties du monomère M1, 10,07 parties du
- 20 monomère M2, 74,68 parties du monomère M3, 8,37 parties du monomère M5, 0,88 parties de 2,2'-azobis-isobutyronitrile, 3,97 parties de 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile) et 124,31 parties de 1,4-dioxane, en l'espace de 2 heures, en maintenant la température à 74°C (proportion molaire des monomères : monomère M1 : monomère M2 : monomère
- 25 M3 : monomère M5 = 34 : 8 : 50 : 8). Après l'addition, le mélange résultant a été maintenu à 74°C pendant 5 heures. Le mélange réactionnel a été

refroidi et dilué avec 151,93 parties de 1,4-dioxane. Le mélange résultant a été versé dans une solution mixte de 1436 parties de méthanol et 359 parties d'eau traitée par échange d'ions, en agitant, le mélange a été agité, et la résine déposée dans le mélange a été récoltée par filtration. Le

5 dépôt a été ajouté à 898 parties de méthanol, le mélange a été agité et le solide a été récolté par filtration. La série d'opérations comprenant l'addition, le brassage et la récolte par filtration a été répétée encore deux fois, puis on a séché sous pression réduite pour obtenir 101,1 parties d'un copolymère ayant une moyenne pondérale de poids moléculaire de 9037

10 et un rapport Mw (moyenne pondérale de poids moléculaire) / Mn (moyenne numérique de poids moléculaire) de 1,87, avec un rendement de 73%. Ce copolymère possède les unités structurales ci-après. On le désigne comme résine A6.

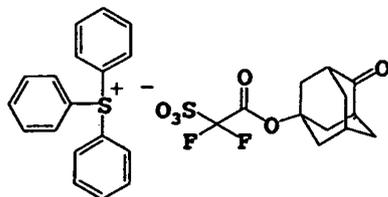


EXEMPLES 1 A 13 ET EXEMPLES COMPARATIFS 1 A 2.-

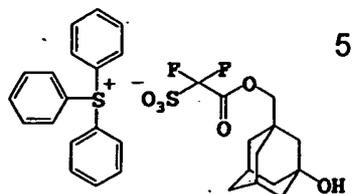
15 <Générateur d'acide>

Générateur d'acide B1 :

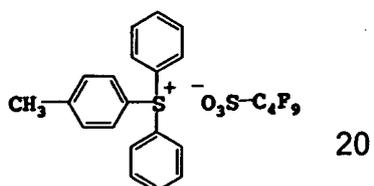
20



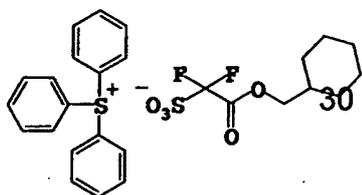
Générateur d'acide B2 :



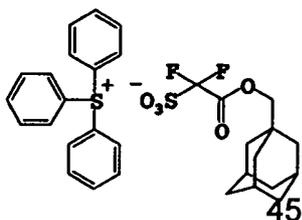
Générateur d'acide B3 :



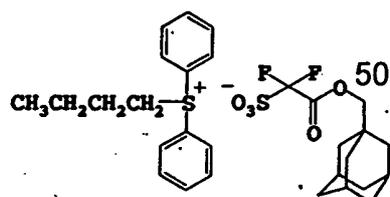
Générateur d'acide B4 :



35 Générateur d'acide B5 :

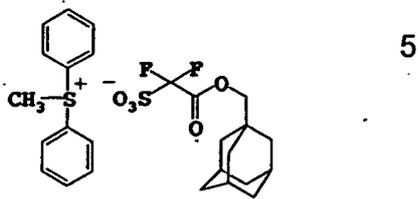


Générateur d'acide B6 :

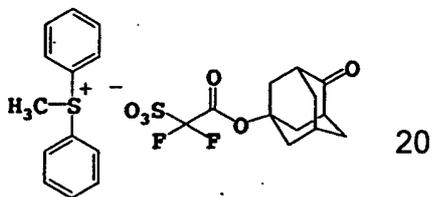


110

Générateur d'acide B7 :

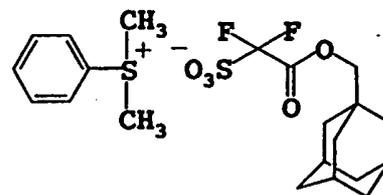


Générateur d'acide B8 :

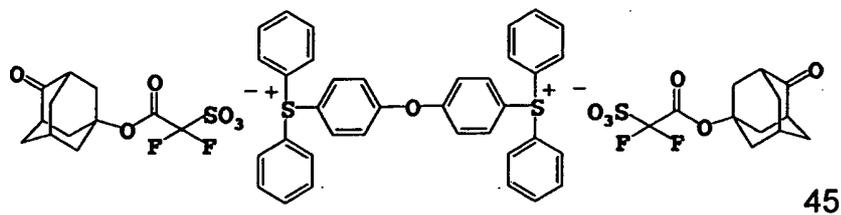


Générateur d'acide B9

30



35 Générateur d'acide B10 :



<Résines>

Résines A1 à A6

<Désactif>

Q1 : 2,6-diisopropylamine.

50 <Solvant>

Y1 : acétate d'éther monométhyle de propylène glycol 145 parties

2-heptanone	20,0 parties
éther monométhyle de propylène glycol	20,0 parties
γ -butyrolactone	3,5 parties

Les composants suivants ont été mélangés et dissous, puis filtrés sur un
 5 filtre de résine fluorée ayant un diamètre de pores de 0,2 μ m, pour
 préparer la réserve liquide.

Résine (type et quantité comme décrit au tableau 1)

Générateur d'acide (type et quantité comme décrit au tableau 1)

Désactif (type et quantité comme décrit au tableau 1)

10 Solvant (type comme décrit au tableau 1)

On a recouvert des galettes de silicium de "ARC-29", qui est une
 composition de revêtement anti-réfléchissante organique disponible
 auprès de Nissan Chemical Industries, Ltd., puis on a opéré une cuisson
 dans les conditions suivantes : 205°C, 60 secondes, pour former un
 15 revêtement anti-réfléchissant organique d'une épaisseur de 780 Å.
 Chacune des réserves liquides préparées comme ci-avant a été déposée
 par centrifugation sur le revêtement anti-réfléchissant, de manière que
 l'épaisseur du film résultant devienne de 0,15 μ m après séchage. Les
 galettes de silicium ainsi revêtues des réserves liquides respectives ont
 20 chacune été précuites sur une plaque chauffante directe, à une
 température indiquée dans la colonne "PB" du tableau 1 pendant
 60 secondes. En utilisant un excimère progressif à l'ArF ("FPA-5000AS3"
 fabriqué par Canon Inc., NA = 0,75, annulaire 2/3), chaque galette ainsi
 formée avec le film respectif de réserve a été soumise à une exposition de
 25 motif à lignes et espaces, la quantité d'exposition étant variée
 graduellement.

Après l'exposition, chaque galette a été soumise à une cuisson post-
 exposition sur une plaque chauffante à une température indiquée dans la
 colonne "PEB" du tableau 1, pendant 60 secondes, puis à un
 30 développement à palettes pendant 60 secondes avec une solution
 aqueuse à 2,38% en poids d'hydroxyde de tétraméthylammonium.

- Chaque motif à zone sombre développé sur le substrat à revêtement organique anti-réfléchissant a été observé, après le développement, avec un microscope électronique à balayage, et les résultats sont exposés au tableau 2. Le terme "motif à zone sombre", tel qu'utilisé ici, désigne un
- 5 motif obtenu par exposition et développement avec un réticule comprenant une surface de base de chrome (partie arrêtant la lumière) et des couches linéaires de verre (partie transmettant la lumière) formées sur la surface de chrome et alignées entre elles. Dès lors, le motif à zone sombre est tel qu'après l'exposition et le développement, la couche de réserve entourant
- 10 le motif à lignes et espaces demeure sur le substrat.
- Sensibilité effective (SE) : Elle est exprimée par la quantité d'exposition telle que le motif de lignes et le motif d'espace soient de 1 :1 après exposition par un masque de 100 nm à lignes et espaces et développement.
- 15 Résolution: elle est exprimée en tant que le calibre minimal du motif d'espaces qui donne le motif d'espaces divisé par le motif de lignes à la quantité d'exposition de la sensibilité effective.

Tableau 1

Ex. n°	Résine (type/ quantité (parties))	Générateur d'acide (type/ quantité (partie))	Désactif (type/ quantité (parties))	Solvant	PB (°C)	PEB (°C)
Ex. 1	A1 / 10	B1 / 0,50	Q1 / 0,065	Y1	100	105
Ex. 2	A2 / 10	B1 / 0,50	Q1 / 0,065	Y1	100	105
Ex. 3	A2 / 10	B2 / 0,51	Q1 / 0,065	Y1	100	105
Ex. 4	A2 / 10	B4 / 0,46	Q1 / 0,065	Y1	100	105
Ex. 5	A2 / 10	B5 / 0,50	Q1 / 0,065	Y1	100	105
Ex. 6	A2 / 10	B5 / 0,53	Q1 / 0,065	Y1	100	105
Ex. 7	A2 / 10	B7 / 0,55	Q1 / 0,065	Y1	100	105
Ex. 8	A2 / 10	B8 / 0,55	Q1 / 0,065	Y1	100	105
Ex. 9	A2 / 10	B9 / 0,90	Q1 / 0,065	Y1	100	105
Ex. 10	A2 / 10	B10 / 0,75	Q1 / 0,065	Y1	100	105
Ex. 11	A4 / 10	B1 / 0,50	Q1 / 0,065	Y1	100	95
Ex. 12	A5 / 10	B1 / 0,50	Q1 / 0,065	Y1	100	90
Ex. 13	A6 / 10	B1 / 0,50	Q1 / 0,065	Y1	100	95
Ex. Comp. 1	A3 / 10	B1 / 0,50	Q1 / 0,065	Y1	100	105

Tableau 2

Ex. n°	SE (mJ/cm ²)	Résolution (nm)
Ex. 1	29	90
Ex. 2	32	90
Ex. 3	39	90
Ex. 4	26	90
Ex. 5	29	90
Ex. 6	25	90
Ex. 7	22	90
Ex. 8	28	90
Ex. 9	28	90
Ex. 10	37	90
Ex. 11	42	90
Ex. 12	39	90
Ex. 13	41	90
Ex. Comp. 1	61	95
Ex. Comp. 2	29	95

Il ressort du tableau 2 que les compositions de réserve des exemples, qui sont conformes à l'invention, donnent un bon motif de réserve au niveau de la résolution.

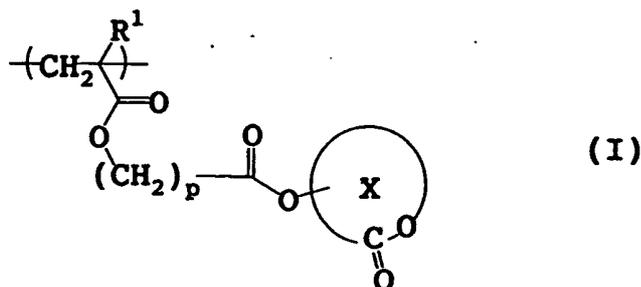
5

La présente composition procure un bon motif de réserve en termes de résolution et une bonne rugosité de bord de ligne, et convient en particulier pour la lithographie au laser excimère ArF, à la lithographie au laser excimère KrF et à la lithographie par immersion ArF.

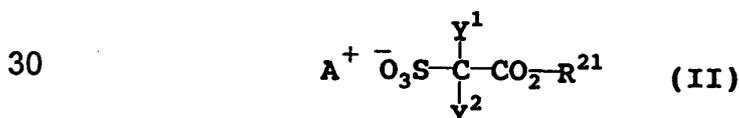
10

REVENDEICATIONS

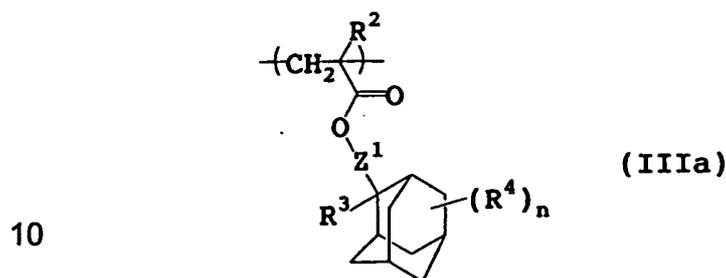
1. Composition de réserve à amplification chimique, comprenant :
 une résine comprenant une unité structurale possédant un groupe
 5 acidolabile et une unité structurale représentée par la formule (I) :



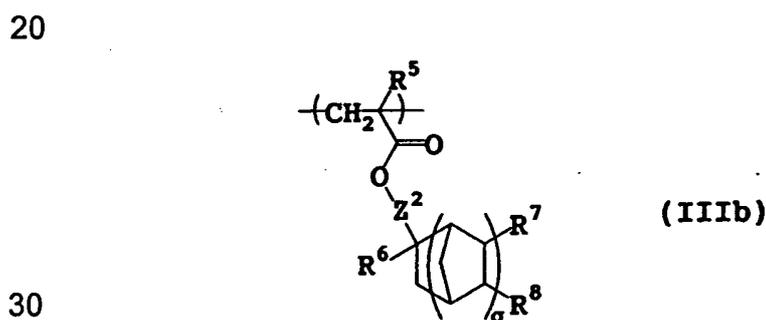
- 20 dans laquelle R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
 le noyau Y représente un groupe hydrocarboné cyclique en C₃ à C₃₀ dans
 lequel un -CH₂- est substitué par -COO-, et au moins un atome
 d'hydrogène du groupe hydrocarboné cyclique en C₃ à C₃₀ peut être
 remplacé, et p représente un nombre entier de 1 à 4, et qui est elle-même
 25 insoluble ou peu soluble dans une solution aqueuse alcaline mais devient
 soluble dans une solution aqueuse alcaline sous l'action d'un acide, et
 un sel représenté par la formule (II)



- dans laquelle Y¹ et Y² représentent chacun indépendamment l'un de
 l'autre un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle en C₁ à C₆, A⁺
 35 représente un contre-ion organique et R²¹ représente un groupe
 hydrocarboné en C₁ à C₃₀ qui peut être substitué et au moins un -CH₂- du
 groupe hydrocarboné en C₁ à C₃₀ peut être substitué par -CO- ou -O-.
2. Composition de réserve à amplification chimique suivant la
 revendication 1, dans laquelle l'unité structurale possédant un groupe
 40 acidolabile est une unité structurale représentée par la formule (IIIa) :



15 dans laquelle R^2 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R^3 représente un groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée en C_1 à C_8 ou un groupe alkyle cyclique en C_3 à C_8 , R^4 représente un groupe méthyle, n représente un nombre entier de 0 à 14, Z^1 représente une liaison simple ou $-(CH_2)_r-COO-$, et r représente un nombre entier de 1 à 4, ou une unité structurale représentée par la formule (IIIb) :

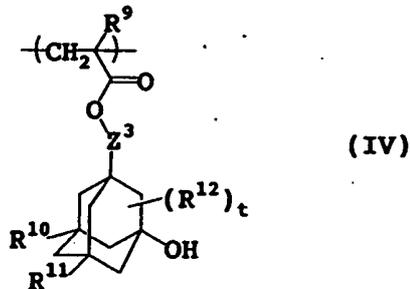


35 dans laquelle R^5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R^6 représente un groupe alkyle en C_1 à C_8 à chaîne linéaire ou ramifiée ou groupe alkyle cyclique en C_3 à C_8 , R^7 et R^8 représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent en C_1 à C_8 qui peut comporter au moins un hétéroatome, et R^7 et R^8 peuvent être liés pour former un groupe hydrocarboné divalent en C_1 à C_8 qui peut comporter au moins un hétéroatome qui forme un noyau avec les atomes de carbone adjacents auxquels R^7 et R^8 sont liés et R^7 et R^8 peuvent être liés pour former une double liaison carbone - carbone entre l'atome de carbone auquel R^7 est lié et l'atome de carbone auquel R^8 est lié, q représente un nombre entier de 1 à 3, Z^2 représente une liaison simple ou $-(CH_2)_s-COO-$, et s représente un nombre entier de 1 à 4.

40

3. Composition de réserve à amplification chimique suivant la revendication 1, dans laquelle la résine comprend en outre une unité structurale représentée par la formule (IV) :

5

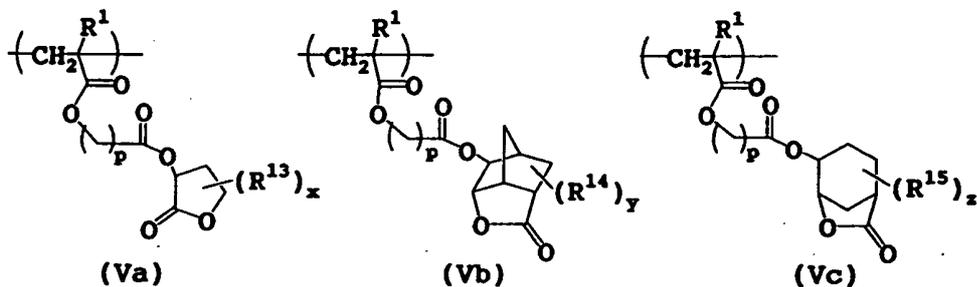


15

dans laquelle R^9 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R^{10} et R^{11} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe hydroxyle, R^{12} représente un groupe méthyle, et représente un nombre entier de 0 à 12, Z^3 représente une liaison simple ou $-(CH_2)_u-COO-$ et u représente un nombre entier de 1 à 4.

4. Composition de réserve à amplification chimique suivant la revendication 1, dans laquelle l'unité structurale représentée par la formule (I) est une unité structurale représentée par les formules (Va), (Vb) ou (Vc) :

25



30

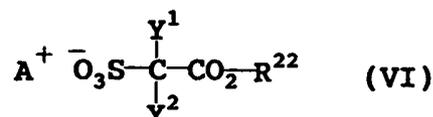
dans lesquelles R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, p représente un nombre entier de 1 à 4, R^{13} représente un

groupe méthyle, z représente un nombre entier de 0 à 5, R¹⁴ représente un groupe hydrocarboné en C₁ à C₄, un groupe carboxyle ou un groupe cyano, y représente un nombre entier de 0 à 3, R¹⁵ représente un groupe hydrocarboné en C₁ à C₄, un groupe carboxyle ou un groupe cyano, z

5 représente un nombre entier de 0 à 3, et lorsque y vaut 2 ou 3, les R¹⁴ peuvent être identiques ou différents, lorsque z vaut 2 ou 3, les R¹⁵ peuvent être identiques ou différents.

5. Composition de réserve à amplification chimique suivant la revendication 1, dans laquelle le sel représenté par la formule (II) est un

10 sel représenté par la formule (VI) :

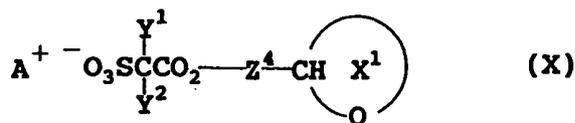


dans laquelle Y¹ et Y² représentent chacun indépendamment l'un de

20 l'autre un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle en C₁ à C₆, A⁺ représente un contre-ion organique, et R²² représente un groupe hydrocarboné en C₁ à C₂₀ à chaîne linéaire ou ramifiée qui peut être substitué, ou un groupe hydrocarboné cyclique en C₃ à C₃₀ qui peut être substitué, et au moins un -CH₂- du groupe hydrocarboné en C₁ à C₂₀ à

25 chaîne linéaire ou ramifiée ou du groupe hydrocarboné en C₃ à C₃₀ peut être substitué par -CO- ou -O-.

6. Composition de réserve à amplification chimique suivant la revendication 1, dans laquelle le sel représenté par la formule (II) est un sel représenté par la formule (X) :

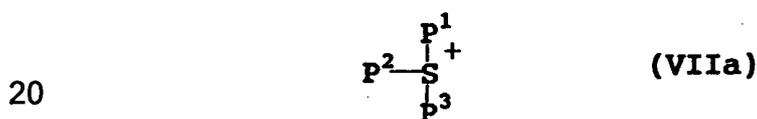


35

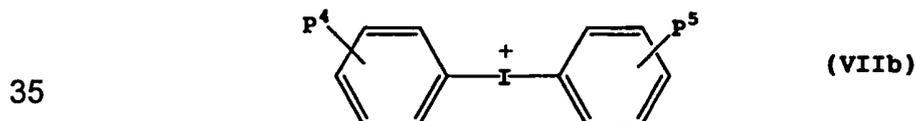
dans laquelle Y¹ et Y² représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle en C₁ à C₆, A⁺

représente un contre-ion organique, Z^4 représente ou un groupe alkylène en C_1 à C_4 , Q représente $-CH_2-$, $-CO-$ ou $-CH(OH)-$ et le noyau X_1 représente un groupe hydrocarboné mononucléaire ou polynucléaire en C_3 à C_{30} dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par $=O$ en position Q lorsque Q est $-CO-$ ou dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par un groupe hydroxyle en position Q lorsque Q est $-CH(OH)-$, et au moins un atome d'hydrogène du groupe mononucléaire ou polynucléaire en C_3 à C_{30} peut être remplacé par un groupe alkyle en C_1 à C_6 , un groupe alcoxy en C_1 à C_6 , un groupe perfluoroalkyle en C_1 à C_4 , un groupe hydroxyalkyle en C_1 à C_6 , un groupe hydroxyle ou un groupe cyano.

7. Composition de réserve à amplification chimique suivant la revendication 1, dans laquelle dans laquelle A^+ est au moins un cation choisi dans le groupe formé par un cation représenté par la formule (VIIa) :

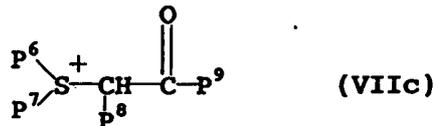


25 dans laquelle P^1 , P^2 et P^3 représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C_1 à C_{30} qui peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{12} et un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} , ou un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} qui peut être substitué par au moins un groupe choisi parmi un groupe hydroxyle et un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} , un cation représenté par la formule (VIIb) :

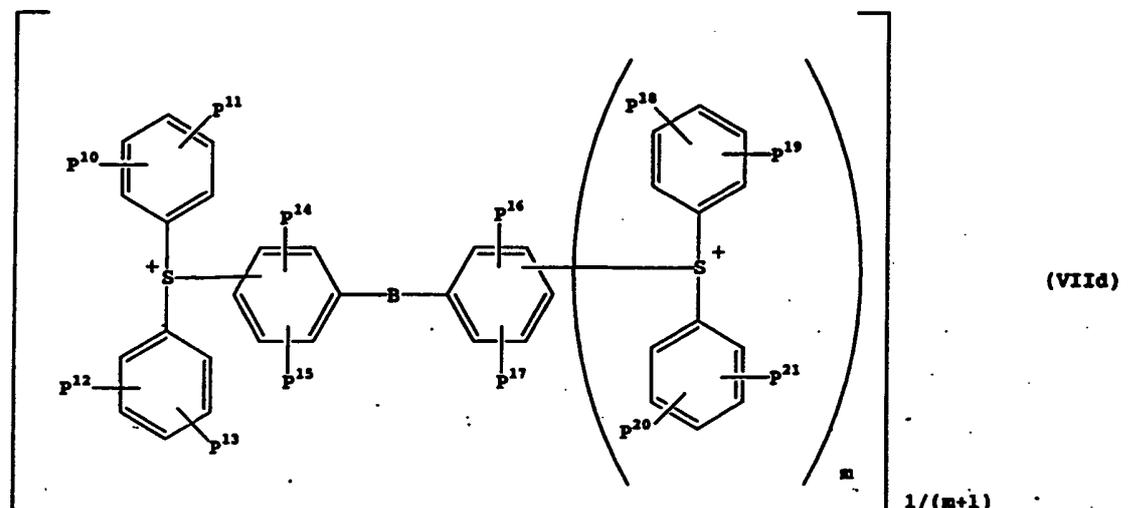


dans laquelle P^4 et P^5 représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ou un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} ,
un cation représenté par la formule (VIId) :

5



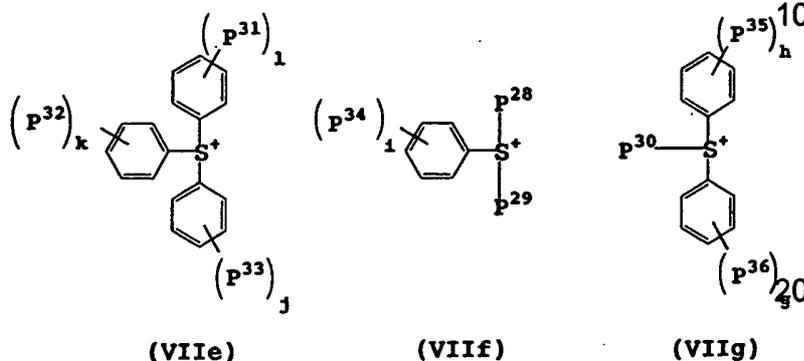
dans laquelle P^6 et P^7 représentent chacun indépendamment l'un de l'autre
15 un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ou un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} , ou bien P^6 et P^7 sont liés pour former un groupe hydrocarboné acyclique divalent en C_3 à C_{12} qui forme un noyau avec le S^+ adjacent, et au moins un $-\text{CH}_2-$ du groupe hydrocarboné acyclique divalent peut être substitué par $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$ ou $-\text{S}-$, P^8 représente un atome d'hydrogène, P^9 représente un groupe
20 alkyle en C_1 à C_{12} , un groupe cycloalkyle en C_3 à C_{12} ou un groupe aromatique qui peut être substitué, ou bien P^8 et P^9 sont liés pour donner un groupe hydrocarboné acyclique divalent qui forme un groupe 2-oxocycloalkyle avec le $-\text{CHCO}-$ adjacent, et au moins un $-\text{CH}_2-$ du groupe hydrocarboné acyclique divalent peut être substitué par $-\text{CO}-$, $-\text{O}-$ ou $-\text{S}-$,
25 et
un cation représenté par la formule (VIId) :



dans laquelle P^{10} , P^{11} , P^{12} , P^{13} , P^{14} , P^{15} , P^{16} , P^{17} , P^{18} , P^{19} , P^{20} et P^{21} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ou un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} , B représente un atome de soufre ou d'oxygène et m vaut 0 ou 1.

5

8. Composition de réserve à amplification chimique suivant la revendication 1, dans laquelle dans laquelle A^+ est un cation représenté par les formules (VIIe), (VIIf) ou (VIIg) :



dans lesquelles P^{28} , P^{29} et P^{30} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C_1 à C_{20} ou un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} à l'exception d'un groupe phényle, et au moins un atome d'hydrogène du groupe alkyle en C_1 à C_{20} peut être remplacé par un groupe hydroxyle, un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} ou un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{12} et au moins un atome d'hydrogène du groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{30} peut être remplacé par un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ou un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} , et

25

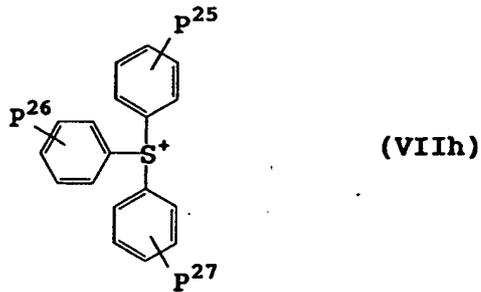
30

P^{31} , P^{32} , P^{33} , P^{34} , P^{35} et P^{36} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} , un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} ou un groupe hydrocarboné cyclique en C_3 à C_{12} , et l, k, j, i, h et g représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un nombre entier de 0 à 5.

35

9. Composition de réserve à amplification chimique suivant la revendication 1, dans laquelle A^+ est un cation représenté par la formule (VIIh) :

5

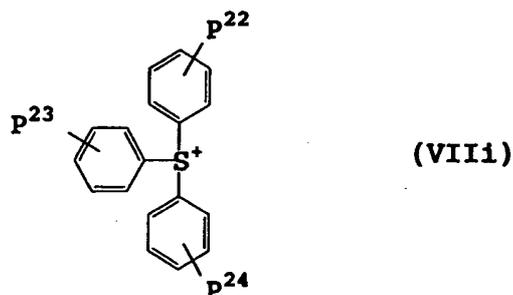


15

20 dans laquelle P^{25} , P^{26} et P^{27} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle en C_1 à C_{12} ou un groupe alcoxy en C_1 à C_{12} .

10. Composition de réserve à amplification chimique suivant la revendication 1, dans laquelle A^+ est un cation représenté par la formule

25 (VIIi) :



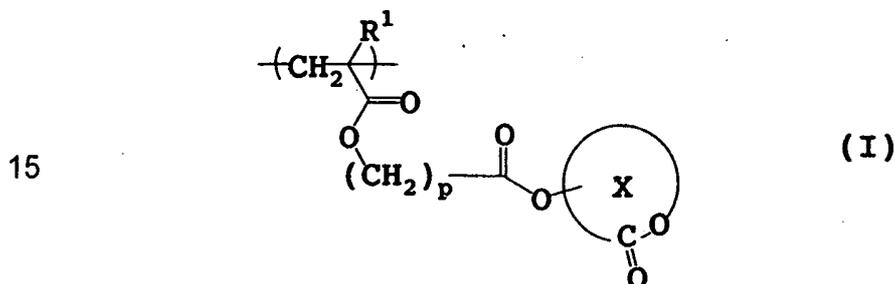
35

40 dans laquelle P^{22} , P^{23} et P^{24} représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_4 ,

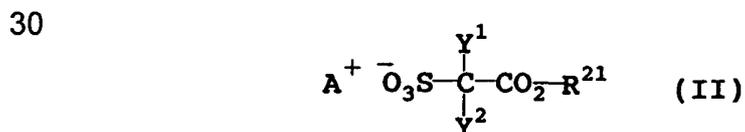
11. La composition de réserve suivant la revendication 1, dans laquelle la composition de réserve comprend en outre un composé basique.

ABREGECOMPOSITION DE RESINE A AMPLIFICATION CHIMIQUE

- 5 La présente invention procure une composition de résine à amplification chimique, comprenant une résine comprenant une unité structurale représentée par la formule (I)



- 20 dans laquelle R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, le noyau Y représente un groupe hydrocarboné cyclique en C₃ à C₃₀ dans lequel un -CH₂- est substitué par -COO-, et au moins un atome d'hydrogène du groupe hydrocarboné cyclique en C₃ à C₃₀ peut être
- 25 remplacé, et p représente un nombre entier de 1 à 4, et qui est elle-même insoluble ou peu soluble dans une solution aqueuse alcaline mais devient soluble dans une solution aqueuse alcaline sous l'action d'un acide, et un sel représenté par la formule (II)



- 35 dans laquelle Y¹ et Y² représentent chacun indépendamment l'un de l'autre un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle en C₁ à C₆, A⁺ représente un contre-ion organique et R²¹ représente un groupe hydrocarboné en C₁ à C₃₀ qui peut être substitué et au moins un -CH₂- du groupe hydrocarboné en C₁ à C₃₀ peut être substitué par -CO- ou -O-.



RAPPORT DE RECHERCHE
 établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
 de la loi belge sur les brevets d'invention
 du 28 mars 1984

BO 9423
 BE 200700590

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 2005/260525 A1 (TAKEMOTO ICHIKI [JP] ET AL) 24 novembre 2005 (2005-11-24) * alinéas [0009], [0013] - [0022], [0068], [0097], [0111], [0116], [0117], [0141], [0175] - [0190], [0193] - [0261], [0271]; exemples 1-7 *	1-11	INV. G03F7/004 G03F7/039
Y	US 2006/194982 A1 (HARADA YUKAKO [JP] ET AL) 31 août 2006 (2006-08-31) * alinéas [0008], [0012], [0016], [0017], [0026] - [0030], [0037], [0048], [0050], [0052], [0053], [0076]; exemples 1,2 *	1-11	
Y	JP 2006 306856 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 9 novembre 2006 (2006-11-09) * alinéas [0001], [0005], [0006], [0019] - [0037], [0043], [0051], [0052], [0055], [0057], [0073]; revendications 1-8,16-18; exemple 1 *	1-11	
A	JP 2001 188346 A (JSR CORP) 10 juillet 2001 (2001-07-10) * alinéas [0059], [0062], [0110], [0138], [0141], [0145]; revendications 1-3; exemples 3,4,6 *	1-11	
A	US 2005/266351 A1 (TAKEMOTO ICHIKI [JP] ET AL) 1 décembre 2005 (2005-12-01) * alinéas [0002] - [0021], [0026] - [0028], [0034] - [0037], [0079], [0097], [0109], [0123], [0149] - [0152], [0168] - [0171] * * alinéa [0225] *	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) G03F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 septembre 2009		Eggers, Karin	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 9423
BE 200700590

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-09-2009

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005260525 A1	24-11-2005	CN 1696828 A KR 20060045969 A	16-11-2005 17-05-2006
US 2006194982 A1	31-08-2006	CN 1821875 A KR 20060092125 A	23-08-2006 22-08-2006
JP 2006306856 A	09-11-2006	AUCUN	
JP 2001188346 A	10-07-2001	JP 4253996 B2	15-04-2009
US 2005266351 A1	01-12-2005	JP 2005331918 A KR 20060047272 A	02-12-2005 18-05-2006

Concernant le point V

Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1 Il est fait référence aux documents suivant :

D1: US 2005/260525 A1

D2: US 2006/194982 A1

D3: JP 2006 306856 A

2 La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-11 n'étant pas conforme au critère de nouveauté.

2a Le document **D1** décrit (les références entre parenthèses s'appliquant à ce document) :

dans les **exemples 1-7** (cf. D1, table 2) une composition de photoréserve chimiquement amplifiée comprenant

- une résine qui contient des unités structurales de formules (Vb), (IIIa) ainsi que dans certains exemples des unités structurales de formules (IV) et (Vb) selon la présente demande;
- deux générateurs photoacide comprenant des sels d'onium;
- et un composé basique (2,6-diisopropylaniline).

Donc, les exemples 1-7 de D1 divulguent à la fois les résines et le composé basique des revendications 1-4 et 11. Par conséquent, l'objet des revendications 1-11 diffère des exemples 1-7 de D1 en ce que la composition de photoréserve contient un générateur photoacide qui est un sel spécifié par les formules des revendications 1 et 5-10.

D'autre part, il est noté que D1 mentionne une liste de générateurs photoacide (cf. D1, §193 et paragraphes suivants) dans laquelle se trouvent les formules (II), (VI), (X), (VIIa), (VIIe), (VIIh), (VIIi) des revendications 1 et 5-10 (cf. **D1, §203-206**).

Il est évident pour l'homme du métier que les générateurs photoacide des exemples 1-7 peuvent être remplacés par n'importe quel composé énoncé dans D1, §193 et paragraphes suivants; cet échange ne représentant qu'une seule sélection parmi une liste unique.

Par conséquent les compositions des revendications 1-11 sont explicitement dévoilées dans les exemples 1-7 et §203-206 de D1.

- 3 De plus la présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-11 n'impliquant pas une activité inventive.

En dépit de l'objection de nouveauté ci-dessus, l'objet des revendications 1-11 de la présente demande découle de la combinaison des documents D2 ou D3 avec D1, comme démontré ci-dessous.

Le problème que se propose de résoudre la présente invention peut donc être considéré comme l'obtention de motifs de photoréserve présentant une meilleure résolution (cf. la description, p. 2, l. 2-4).

Ce problème, courant en photolithographie, est souvent abordé par l'homme du métier en sélectionnant un générateur photoacide approprié contribuant à optimiser la résolution d'une photoréserve.

D2 et D3, se rapportant à des générateurs photoacide pour des compositions de photoréserves chimiquement amplifiées (cf. D2, §8, §12; D3, §1, revendications 1-8 et 16-18), proposent au problème de l'invention présente la même solution (cf. D2, §8 et D3, §5-6), i.e. l'utilisation de générateurs photoacide comprenant les sels quant à l'objet des revendications 1, 5-10 de la présente demande (cf. D2, §16, §17, §26-30 et D3, §19-37).

De plus, il est noté que les compositions de photoréserve de D2 et D3 sont très proches de celles de la présente demande (cf. D2, exemples 1 et 2; D3, exemple 1). Elles diffèrent seulement de la présente demande par la présence d'une unité structurale de résine contenant une lactone de formule (I).

En conséquence, il serait tout à fait naturel pour l'homme du métier d'employer les générateurs photoacide de D2 ou D3 avec les photoréserves des exemples 1-7 de D1.

Donc la combinaison des générateurs photoacide de D2 ou D3 avec les compositions de photoréserve des exemples 1-7 divulgue l'objet des revendications 1-11.

Par conséquent l'objet des revendications 1-11 n'implique pas une activité inventive.

Concernant le point VIII

- 1 La revendication 1 présente un problème de clarté, parce que l'unité structurelle de formule (I) contient un noyau X alors que la revendication 1 se rapporte au noyau Y.
- 2 Dans la revendication 3, p. 117, l. 21, il manque le signe "t" entre les mots "et" et "représente".
- 3 La revendication 4 montre une formule (Va) comprenant un caractère "x" tandis que le texte ci-dessous mentionne le symbole "z" au lieu de "x" (cf. les revendications, p. 118, l. 1).
- 4 La revendication 6, p. 119, l. 1 ne satisfait pas aux conditions de clarté parce qu'il manque un mot dans la partie de la phrase "représente ... ou un groupe".
- 5 Le signe "g" dans la formule (VIlg) de la revendication 8 est illisible.