



SPF ECONOMIE, P.M.E.,

CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1014726A3

NUMERO DE DEPOT : 2002/0217

Classif. Internat. : G03F

Date de délivrance le : 02 Mars 2004

Le Ministre de l'Economie,

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 26 Mars 2002 à 14H05 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-Ku, OSAKA 541-8550(JAPON)

représenté(e)(s) par : CLAEYS Pierre, 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 RESERVE POUR POSITIF DU TYPE A AMPLIFICATION CHIMIQUE.

INVENTEUR(S) : Takata Yoshiyuki, 2-11-7-306, Sonehigashi-machi, Toyonaka-shi, Osaka (JP); Moriuma Hiroshi, 2-11-7-404, Sonehigashi-machi, Toyonaka-shi, Osaka (JP)

PRIORITE(S) 28.03.01 JP JPA01092326 16.01.02 JP JPA02007166

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

L. WUYTS
CONSEILLER

Bruxelles, le 02 Mars 2004
PAR DELEGATION SPECIALE :

L. WUYTS
CONSEILLER

5

10

Composition de réserve pour positif du type à amplification chimique

La présente invention est relative à une composition de réserve pour positif du type à amplification chimique utilisée dans le traitement de précision d'un semi-conducteur.

Un procédé de lithographie utilisant une composition de réserve est habituellement adoptée dans le traitement de précision d'un semi-conducteur. En lithographie, la résolution peut être améliorée par un abaissement de la longueur d'onde de la lumière d'exposition exprimée en principe par l'équation de limite de diffraction de Rayleigh. La raie g d'une longueur d'onde de 436 nm, la raie i d'une longueur d'onde de 365 nm et le laser excimère à KrF d'une longueur d'onde de 248 nm ont été adoptés comme sources de lumière d'exposition pour la lithographie utilisée dans la fabrication d'un semi-conducteur. C'est ainsi que la longueur d'onde est devenue de plus en plus courte d'année en année. La laser excimère à ArF d'une longueur d'onde de 193 nm est considéré comme étant prometteur comme source de lumière d'exposition de la génération suivante.

Une lentille utilisée dans un appareil d'exposition à laser excimère à ArF a une plus courte durée d'utilisation que les lentilles pour sources de lumière d'exposition conventionnelles. Par conséquent, le

temps plus court nécessaire pour une exposition à la lumière laser excimère à ArF est désirable. Pour cette raison, il est nécessaire d'améliorer la sensibilité d'une réserve. Par conséquent, on a utilisé ce que l'on appelle une réserve du type à amplification chimique, qui utilise
5 l'action catalytique d'un acide généré par exposition et contient une résine comportant un groupe clivable par l'acide.

Il est connu et nécessaire que les résines utilisées dans une réserve pour une exposition à un laser excimère à ArF ne comportent pas de noyau aromatique afin d'assurer la transmission de la
10 réserve mais comportent un groupe alicyclique à la place du noyau aromatique afin de conférer une résistance à l'attaque chimique à sec. Divers types de résines tels que celles décrites dans le Journal of Photopolymer Science and Technology, volume 9, n° 3, pages 387-398 (1996) de D.C. Hofer, ont été utilisés à cet effet.

15 Comme résine utilisée dans une réserve pour une exposition à un laser excimère à ArF, il est connu d'utiliser un copolymère alterné composé d'une unité de polymérisation d'oléfine alicyclique et d'une unité de polymérisation d'un anhydride d'acide dicarboxylique insaturé [T.I. Wallow et coll., Proc. SPIE, volume 2724,
20 pages 355-364 (1996)], un polymère comportant une unité structurale de lactone alicyclique (JP-A-2000-26446) et analogues.

Habituellement, on a utilisé comme solvants de réserve des esters d'éther de glycol, des esters, des cétones, des esters cycliques et analogues. Toutefois, un problème est que la solubilité des résines
25 préparées en utilisant un polymère comportant une unité structurale de lactone alicyclique dans les solvants conventionnels n'est pas satisfaisante.

Un but de la présente invention est de prévoir une composition de réserve pour positif du type à amplification chimique qui
30 comprend un composant de résine préparé en utilisant un polymère comportant une unité structurale de lactone alicyclique et un agent

générateur d'acide qui est particulièrement approprié pour la lithographie utilisant des lasers excimères tels que ArF et KrF, et qui ait une excellente capacité de dissolution du polymère.

On a réalisé des études poussées et on a constaté que la solubilité de la résine pouvait être améliorée en utilisant une quantité spécifique d'un solvant spécifique. La présente invention a été réalisée sur la base de cette constatation.

La présente invention prévoit une composition de réserve comprenant une résine comportant une unité structurale de lactone alicyclique qui est insoluble dans les alcalis en tant que telle mais qui devient soluble dû à l'action d'un acide, un solvant contenant de la 2-heptanone et un agent générateur d'acide, dans laquelle la teneur en 2-heptanone dans le solvant se situe dans un rapport en poids d'environ 5 à environ 95%.

D'une manière générale, on prépare une solution de réserve en dissolvant chacun des composants constituant la résine et un agent générateur d'acide dans un solvant, et on applique alors la solution de réserve sur un substrat tel qu'une tranche de silicium par une méthode conventionnelle telle qu'une enduction rotative. Il est nécessaire que le solvant dissolve chacun des composants, pour atteindre une vitesse de séchage satisfaisante et pour obtenir un revêtement régulier uniforme après évaporation.

La composition de réserve de la présente invention est caractérisée en ce qu'elle contient de la 2-heptanone comme composant de solvant spécifique, et que la teneur en 2-heptanone dans le solvant se situe dans un rapport en poids d'environ 5 à environ 95%.

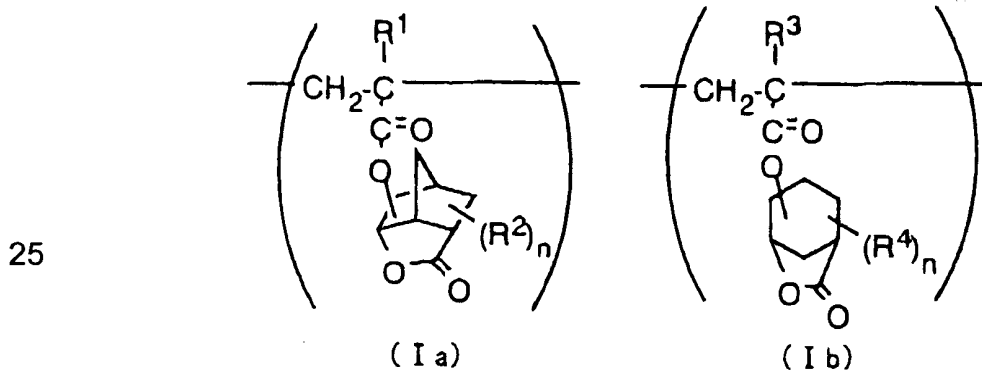
On peut avantageusement utiliser d'autres solvants tels que des esters, des esters d'éther de glycol, des esters cycliques, des cétones et analogues pour autant qu'ils contribuent à améliorer le profil. Des exemples spécifiques de solvants sont l'acétate d'éthyl cellosolve, l'acétate de méthyl cellosolve, l'acétate d'éther monométhyle de

propylène glycol, le lactate de méthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'amyle, le pyruvate d'éthyle, l'acétone, la méthyl isobutyl cétone, la cyclohexanone et la γ -butyrolactone.

Comme exemple spécifique d'une combinaison et d'un rapport de solvants ci-dessus, une combinaison de 2-heptanone et d'acétate d'éther monométhylque de propylène glycol dans un rapport de 5-95% en poids/95-5% en poids est avantageuse, puisqu'elle confère d'excellentes propriétés de dissolution ainsi qu'un excellent profil.

Il est également avantageux d'utiliser une combinaison de 2-heptanone, d'acétate d'éther monométhylque de propylène glycol et de γ -butyrolactone dans un rapport de 10-85% en poids/85-10% en poids/1-10% en poids, plus avantageusement de 19-85%/80-24% en poids/1-10% en poids, puisqu'elle permet d'obtenir une excellente capacité de dissolution.

La résine en tant que composant de la composition de réserve pour positif de la présente invention comporte une unité structurale de lactone alicyclique. L'unité structurale de lactone alicyclique peut avantageusement être choisie dans le groupe comprenant les unités de polymérisation représentées par les formules (Ia) et (Ib) suivantes :

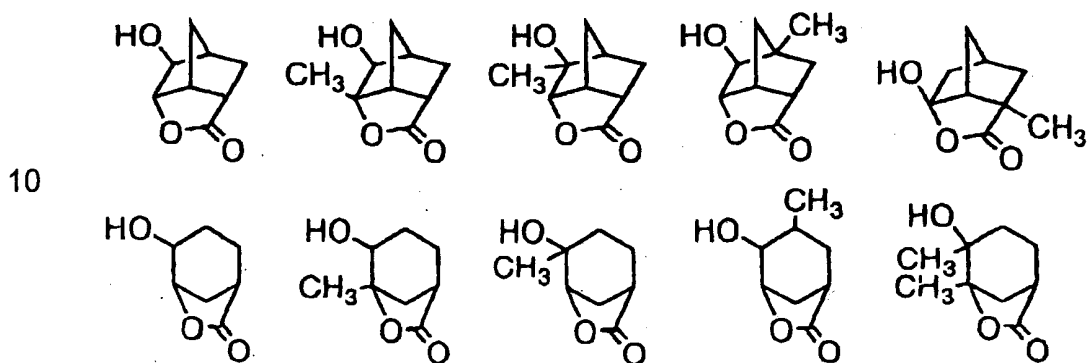


dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 et R^4 représentent chacun indépendamment de l'hydrogène ou du méthyle, n représente un nombre entier de 1-3, pour autant que lorsque les R^2 ou R^4 sont deux ou plus, chacun d'entre eux puisse être identique ou différent l'un de l'autre.

30

Des exemples spécifiques d'un monomère dont les unités de polymérisation représentées par les formules (1a) et (1b) proviennent sont les esters d'acide (méth)acrylique de lactone alicyclique comportant un groupe hydroxyle représentés ci-après et leurs mélanges, tels que ceux illustrés ci-après.

5



15

Ces esters peuvent être préparés, par exemple, en faisant réagir une lactone cyclique correspondante comportant un groupe hydroxyle avec des acides (méth)acryliques (voir par exemple la demande de brevet JP2000-26446A).

20 La résine de la composition de réserve pour positif de la présente invention est insoluble dans les alcalis en tant que telle mais devient soluble dû à l'action d'un acide. Cette résine contenant avantageusement une unité de polymérisation comportant un groupe déblocqué dû à l'action d'un acide et devenant soluble dans les alcalis dû au déblocage est exemplifiée comme étant la résine de la présente

25 invention.

Des exemples spécifiques de groupe déblocqué dû à l'action d'un acide sont divers types d'esters d'acide carboxylique, et notamment des esters alkyls comportant environ 1 à 6 carbones tels que l'ester tert-butylique, les esters d'acétal tels que l'ester méthoxyméthylque, 30 l'ester éthoxyméthylque, l'ester 1-éthoxyéthylque, l'ester 1-isobutoxyéthylque, l'ester 1-isopropoxyéthylque, l'ester 1-éthoxypropylque, l'ester

1-(2-méthoxyéthoxy)éthylrique, l'ester 1-(2-acétoxyéthoxy)éthylrique, l'ester 1-[2-(1-adamantyloxy)éthoxy]éthylrique, l'ester 1-[2-(1-adamantanecarbonyloxy)éthoxy]éthylrique, l'ester tétrahydro-2-furylique et l'ester tétrahydro-2-pyrannylique, ainsi que les esters alicycliques tels que les
5 esters 2-alkyl-2-adamantylriques, 1-(1-adamantyl)-1-alkylalkylriques et isobornylriques.

Le monomère dont l'unité de polymérisation comportant un ester d'acide carboxylique décrit ci-dessus provient, peut être un monomère acrylique tel qu'un ester d'acide méthacrylique ou un ester
10 d'acide acrylique, ou encore un monomère alicyclique comportant un groupe ester carboxylique, tel que l'ester d'acide norbornène carboxylique, l'ester d'acide tricyclodécène carboxylique et l'ester d'acide tétracyclodécène carboxylique. D'autre part, il peut être un ester formé par un groupe alicyclique d'un ester d'acide carboxylique alicyclique et
15 d'un acide acrylique ou d'un acide méthacrylique, comme décrit dans Iwasa et coll., Journal of Photopolymer Science and Technology, volume 9, n° 3, pages 447-456 (1996).

Parmi les monomères décrits ci-dessus, on utilise avantageusement un monomère comportant un groupe volumineux contenant
20 un groupe alicyclique tel qu'un groupe 2-alkyl-2-adamantyle et 1-(1-adamantyl)-1-alkylalkyle, comme groupe débloqué dû à l'action d'un acide, parce qu'un tel monomère montre une excellente résolution. Des exemples de monomère comportant un groupe volumineux contenant un groupe alicyclique sont ceux du type 2-alkyl-2-adamantyle d'acide
25 (méth)acrylique, 1-(1-adamantyl)-1-alkylalkyle d'acide (méth)acrylique, 2-alkyl-2-adamantyle d'acide 5-norbornène-2-carboxylique et 1-(1-adamantyl)-1-alkylalkyle d'acide 5-norbornène-2-carboxylique.

Parmi d'autres, l'utilisation de 2-alkyl-2-adamantyle d'acide (méth)acrylique comme monomère est avantageuse pour son excellente
30 résolution. Des exemples typiques de 2-alkyl-2-adamantyle d'acide (méth)acrylique sont le 2-méthyl-2-adamantyle d'acide acrylique, le

2-méthyl-2-adamantyle d'acide méthacrylique, le 2-éthyl-2-adamantyle d'acide acrylique, le 2-éthyl-2-adamantyle d'acide méthacrylique et le 2-n-butyl-2-adamantyle d'acide acrylique. Le 2-éthyl-2-adamantyle d'acide méthacrylique est particulièrement avantageux puisqu'il confère

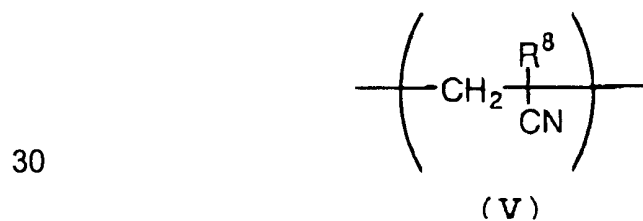
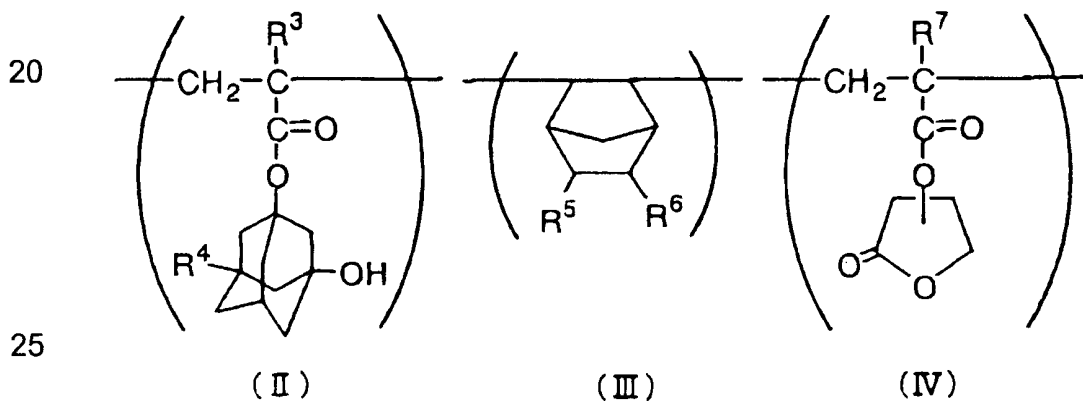
5 un bon équilibre entre sensibilité et résistance à la chaleur.

La résine à utiliser dans la présente invention peut contenir une ou d'autres unités de polymérisation, en fonction des nécessités, en plus des unités de polymérisation représentées par les formules (Ia) et (Ib) et une unité de polymérisation comportant un groupe débloqué dû à

10 l'action d'un acide.

Des exemples d'autres unités de polymérisation sont une unité de polymérisation représentée par la formule (II) suivante, une unité de polymérisation provenant d'une unité de polymérisation représentée par la formule (III) suivante et un anhydride d'acide dicarboxylique insaturé choisi parmi l'anhydride maléique et l'anhydride itaconique, et

15 une unité de polymérisation représentée par la formule (IV) suivante et une unité de polymérisation représentée par la formule (V) suivante et analogues :



dans lesquelles R^3 , R^7 , R^8 représentent indépendamment de l'hydrogène ou du méthyle, R^4 représente de l'hydrogène ou un groupe hydroxyle, R^5 et R^6 représentent indépendamment de l'hydrogène, un groupe alkyle comportant 1 à 3 atomes de carbone, un groupe hydroxyalkyle comportant 1 à 3 atomes de carbone, carboxyle, cyano ou un groupe $-COOR^9$, dans lequel R^9 est un résidu d'alcool, ou bien R^5 et R^6 peuvent être combinés pour former un résidu d'anhydride carboxylique représenté par $-C(=O)OC(=O)-$.

Par exemple, on peut préparer un monomère dont provient l'unité de polymérisation représentée par la formule (II) comportant du 1-adamantyl-3-hydroxy d'acide (méth)acrylique en faisant réagir un hydroxyadamantane correspondant avec des acides (méth)acryliques (voir la demande de brevet JP63-33350A).

Des exemples de celui-ci sont le 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate, le 3-hydroxy-1-adamantyl méthacrylate, le 3,5-dihydroxy-1-adamantyl acrylate et le 3,5-dihydroxy-1-adamantyl méthacrylate.

Dans la formule (III), R^5 et R^6 représentent indépendamment de l'hydrogène, un groupe alkyle comportant 1 à 3 atomes de carbone, un groupe hydroxyalkyle comportant 1 à 3 atomes de carbone, un groupe carboxyle, un groupe cyano ou un groupe $-COOR^9$, dans lequel R^9 est un résidu d'alcool, R^5 et R^6 pouvant être combinés pour former un résidu d'anhydride carboxylique représenté par $-C(=O)OC(=O)-$.

Des exemples spécifiques de groupe alkyle, en tant que R^5 ou R^6 , sont les groupes méthyle, éthyle, propyle et analogues. Des exemples spécifiques de groupe(s) hydroxyalkyle, en tant que R^5 ou R^6 , sont les groupes hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle et analogues.

Le groupe représenté par $-COOR^9$ est un groupe carboxyle estérifié. Des exemples de résidu d'alcool en tant que R^9 sont les groupes alkyle comportant environ 1 à 8 atomes de carbone, qui peuvent éventuellement être substitués, 2-oxo-oxolane-3- ou -4-yle et analogues,

des exemples de substituant pour les groupes alkyle pouvant être un groupe hydroxyle ou un résidu d'hydrocarbure alicyclique et analogues.

Des exemples spécifiques de résidu(s) d'ester d'acide carboxylique représentés par $-\text{COOR}^9$ sont les groupes méthoxy-carbonyle, éthoxycarbonyle, 2-hydroxyéthoxycarbonyle, tert-butoxy-carbonyle, 2-oxo-oxolan-3-yloxycarbonyle, 2-oxo-oxolan-4-yloxycarbonyle, 1,1,2-triméthylpropoxycarbonyle, 1-cyclohexyl-1-méthyléthoxycarbonyle, 1-(4-méthylcyclohexyl)-1-méthyléthoxycarbonyle, 1-(1-adamantyl)-1-méthyléthoxycarbonyle et analogues.

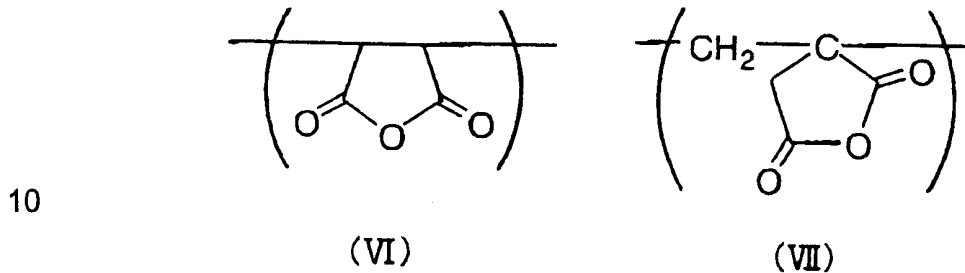
10 Des exemples spécifiques de monomères provenant d'une unité de polymérisation alicyclique représentée par la formule (III) sont :

le 2-norbornène,
 le 2-hydroxy-5-norbornène,
 le 5-norbornène-2-carboxylate,
 15 le méthyl 5-norbornène-2-carboxylate,
 le 5-norbornène-2-carboxylate-t-butyl 1-cyclohexyl-1-méthyléthyl
 5-norbornène-2-carboxylate,
 le 1-(4-méthylcyclohexyl)-1-méthyléthyl 5-norbornène-2-carboxylate,
 le 1-(4-hydroxycyclohexyl)-1-méthyléthyl 5-norbornène-2-carboxylate,
 20 le 1-méthyl-1-(4-oxocyclohexyl)éthyl 5-norbornène-2-carboxylate,
 le 1-(1-adamantyl)-1-méthyléthyl 5-norbornène-2-carboxylate,
 le 1-méthylcyclohexyl 5-norbornène-2-carboxylate,
 le 2-méthyl-2-adamantyl 5-norbornène-2-carboxylate,
 le 2-éthyl-2-adamantyl 5-norbornène-2-carboxylate,
 25 le 2-hydroxy-1-éthyl 5-norbornène-2-carboxylate,
 le 5-norbornène-2-méthanol,
 l'anhydride d'acide 5-norbornène-2, 3-dicarboxylique.

L'unité de polymérisation provenant de l'anhydride d'acide dicarboxylique insaturé est choisi dans le groupe comprenant les unités
 30 de polymérisation provenant d'anhydride maléique et les unités de

polymérisation provenant d'anhydride itaconique, qui peuvent être respectivement représentées par les formules (VI) et (VII) suivantes.

Des exemples spécifiques de monomère à utiliser pour ces unités de polymérisation peuvent être l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique et analogues.



Des exemples spécifiques de monomère dont provient l'unité de polymérisation de (α) β - γ -butyrolactone d'acide (méth)acrylique représentée par la formule (IV) peuvent être les composés suivants qui peuvent être préparés, par exemple, en faisant réagir de la α - γ -butyrolactone avec des acides (méth)acryliques :

- α - γ -butyrolactone d'acide méthacrylique,
- β - γ -butyrolactone d'acide acrylique,
- 20 β - γ -butyrolactone d'acide méthacrylique et analogues.

Des exemples spécifiques de monomère dont provient l'unité de polymérisation de la formule (V) peuvent être les composés suivants :

- acrylonitrile, et
- 25 méthacrylonitrile.

Les rapports des unités de polymérisation de la résine à utiliser dans la présente invention peuvent varier en fonction du type de rayonnement utilisé pour l'irradiation lors de l'impression, des types d'autres unités de polymérisation éventuelles choisies arbitrairement et analogues. Le rapport de l'unité structurale de lactone alicyclique à l'unité

30 de polymérisation qui deviendra soluble dans un milieu alcalin dû au

clivage partiel des groupes par l'interaction d'acide peut avantageusement être d'environ 90-20% en poids/10-80% en poids.

Il est préférable d'utiliser environ 0,1 à environ 50 parties en mole de l'autre unité de polymérisation en combinaison avec les
5 unités de polymérisation précitées par rapport à la quantité totale des unités de polymérisation précitées (100 parties en mole).

La partie copolymérisée de l'oléfine alicyclique dont provient l'unité de la formule (III) et de l'anhydride d'acide dicarboxylique insaturé choisi parmi l'anhydride maléique et l'anhydride itaconique
10 forme habituellement un copolymère alterné.

La copolymérisation de la résine dans la présente invention peut être réalisée suivant des méthodes conventionnelles. Par exemple, la résine de copolymère de la présente invention est obtainable en dissolvant une quantité prédéterminée de monomère dans une quantité
15 nécessaire de solvant organique, et ensuite en soumettant la solution à une réaction de polymérisation en présence d'un initiateur de polymérisation tel qu'un composé azoïque et notamment le 2,2'-azobisisobutyronitrile, le diméthyl 2,2'-azobis(2-méthylpropionate). Après la réaction, il est avantageux de purifier la résine par la voie d'une
20 reprécipitation ou analogue.

L'agent générateur d'acide, un autre composant de la composition de réserve, est une substance qui est décomposée pour générer un acide par l'application d'un rayonnement tel que de la lumière, un faisceau électronique ou analogue sur la substance en tant
25 que telle ou sur une composition de réserve contenant la substance. L'acide généré de l'agent générateur d'acide agit sur la résine en conduisant au clivage du groupe clivable par l'action d'un acide existant dans la résine.

Ces agents générateurs d'acide sont, par exemple, d'autres
30 composés de sels d'onium, des composés organohalogénés, des composés de sulfone, des composés de sulfonate et analogues.

Des exemples spécifiques de ceux-ci sont les composés suivants :

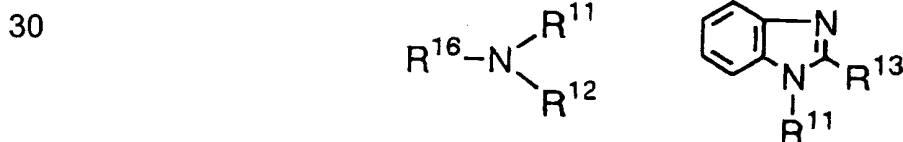
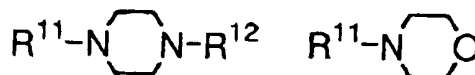
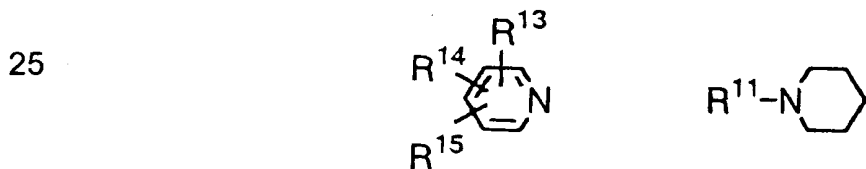
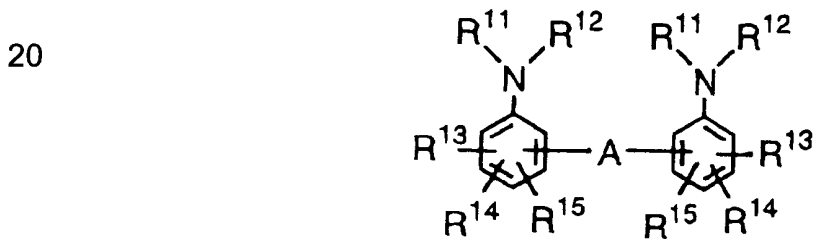
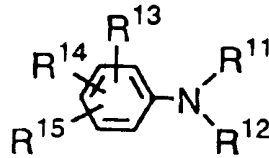
- le trifluorométhanesulfonate de diphenyliodonium,
- l'hexafluoroantimonate de 4-méthoxyphénylphényliodonium,
- 5 le trifluorométhanesulfonate de 4-méthoxyphénylphényliodonium,
- le tétrafluoroborate de bis(4-tert-butylphényl)iodonium,
- l'hexafluorophosphate de bis(4-tert-butylphényl)iodonium,
- l'hexafluoroantimonate de bis(4-tert-butylphényl)iodonium,
- le trifluorométhanesulfonate bis(4-tert-butylphényl)iodonium,
- 10 l'hexafluorophosphate de triphénylsulfonium,
- l'hexafluoroantimonate de triphénylsulfonium,
- le trifluorométhanesulfonate de triphénylsulfonium,
- l'hexafluoroantimonate de 4-méthoxyphényldiphénylsulfonium,
- le trifluorométhanesulfonate de 4-méthoxyphényldiphénylsulfonium,
- 15 le trifluorométhanesulfonate de p-tolyldiphénylsulfonium,
- le perfluorobutanesulfonate de p-tolyldiphénylsulfonium,
- le perfluorooctanesulfonate de p-tolyldiphénylsulfonium,
- le trifluorométhanesulfonate de 2,4,6-triméthylphényldiphénylsulfonium,
- le trifluorométhanesulfonate de 4-tert-butylphényldiphénylsulfonium,
- 20 l'hexafluorophosphate de 4-phénylthiophényldiphénylsulfonium,
- l'hexafluoroantimonate de 4-phénylthiophényldiphénylsulfonium,
- l'hexafluoroantimonate de 1-(2-naphtoylméthyl)thiolanium,
- le trifluorométhanesulfonate de 1-(2-naphtoylméthyl)thiolanium,
- l'hexafluoroantimonate de 4-hydroxy-1-naphtyldiméthylsulfonium,
- 25 le trifluorométhanesulfonate de 4-hydroxy-1-naphtyldiméthylsulfonium,
- le trifluorométhanesulfonate de cyclohexylméthyl(2-oxocyclohexyl)-sulfonium,
- le perfluorobutanesulfonate de cyclohexylméthyl(2-oxocyclohexyl)-sulfonium,
- 30 le perfluorooctanesulfonate de cyclohexylméthyl(2-oxocyclohexyl)-sulfonium,

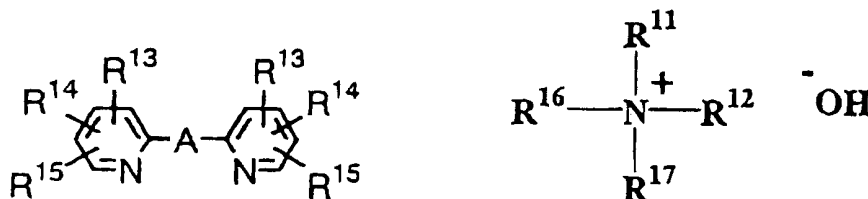
- la 2-méthyl-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- la 2,4,6-tris(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- la 2-phényl-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- la 2-(4-chlorophényl)-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- 5 la 2-(4-méthoxyphényl)-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- la 2-(4-méthoxy-1-naphtyl)-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- la 2-(benzo[d][1,3]dioxolan-5-yl)-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- la 2-(4-méthoxystyryl)-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- la 2-(3,4,5-triméthoxystyryl)-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- 10 la 2-(3,4-diméthoxystyryl)-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- la 2-(2,4-diméthoxystyryl)-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- la 2-(2-méthoxystyryl)-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- la 2-(4-butoxyystyryl)-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- la 2-(4-pentyloxyystyryl)-4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine,
- 15 la diphényl disulfone,
- la di-p-tolyl sulfone,
- le bis(phénylsulfonyl)diazométhane,
- le bis(4-chlorophénylsulfonyl)diazométhane,
- le bis(p-tolylsulfonyl)diazométhane,
- 20 le bis(4-tert-butylphénylsulfonyl)diazométhane,
- le bis(2,4-xylylsulfonyl)diazométhane,
- le bis(cyclohexylsulfonyl)diazométhane,
- le (benzoyl)(phénylsulfonyl)diazométhane,
- le p-toluènesulfonate de 1-benzoyl-1-phénylméthyle (également appelé
- 25 benzointosylate),
- le p-toluènesulfonate de 2-benzoyl-2-hydroxy-2-phényléthyle (également appelé α -méthylolbenzointosylate),
- le triméthanesulfonate de 1,2,3-benzèneetriyle,
- le p-toluènesulfonate de 2,6-dinitrobenzyle,
- 30 le p-toluènesulfonate de 2-nitrobenzyle,

le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)succinimide,
 le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)phtalamide,
 le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)-5-norbornène-2,3-dicarboxyimide,
 le N-(trifluorométhylsulfonyloxy)naphtalimide,

5 le N-(10-camphorsulfonyloxy)naphtalimide et analogues.

Il est également connu que, d'une manière générale dans
 une composition de réserve pour positif du type à amplification chimique,
 la détérioration des performances due à la désactivation d'un acide
 associée à une migration après exposition, peut être réduite en ajoutant
 10 des composés basiques, en particulier des composés organiques
 basiques contenant de l'azote tels que des amines comme fixateurs. Il
 est également avantageux dans le cadre de la présente invention
 d'ajouter de tels composés basiques. Des exemples spécifiques de
 composés basiques à utiliser comme fixateurs sont les composés
 15 représentés par les formules suivantes :





- 5 dans lesquelles R¹¹, R¹² et R¹⁷ représentent, indépendamment l'un de l'autre, de l'hydrogène ou un groupe cycloalkyle, aryle ou alkyle qui peut être éventuellement substitué par un groupe hydroxyle, amino qui peut être éventuellement substitué par un groupe alkyle comportant 1 à 6 atomes de carbone, ou alcoxy comportant 1 à
- 10 6 atomes de carbone, R¹³, R¹⁴ et R¹⁵, qui sont identiques ou différents, représentent de l'hydrogène ou un groupe cycloalkyle, aryle, alcoxy ou alkyle qui peut être éventuellement substitué par un groupe hydroxyle, amino qui peut être éventuellement substitué par un groupe alkyle comportant 1 à 6 atomes de carbone, ou alcoxy comportant 1 à
- 15 6 atomes de carbone, R¹⁶ représente un groupe cycloalkyle ou alkyle qui peut être éventuellement substitué par un groupe hydroxyle, amino qui peut être éventuellement substitué par un groupe alkyle comportant 1 à 6 atomes de carbone, ou alcoxy comportant 1 à 6 atomes de carbone, A représente un groupe alkylène, carbonyle, imino, sulfure ou disulfure.
- 20 Les groupes alkyle représentés par R¹¹ à R¹⁷ et alcoxy représenté par R¹³ et R¹⁵ peuvent comporter environ 1 à 6 atomes de carbone. Les groupes cycloalkyle représentés par R¹¹ à R¹⁷ peuvent comporter environ 5 à 10 atomes de carbone et les groupes aryle représentés par R¹¹ à R¹⁵ et R¹⁷ peuvent comporter environ 6 à 10 atomes de carbone. Le groupe
- 25 alkylène représenté par A peut comporter environ 2 à 6 atomes de carbone et peut être à chaîne droite ou ramifié. Les groupes représentés par R¹¹ à R¹⁷ peuvent être à chaîne droite ou ramifiés.

La composition de réserve de la présente invention contient avantageusement la résine à raison de 80 à 99,9% en poids, et l'agent

30 générateur d'acide à raison de 0,1 à 20% en poids par rapport au poids total de la résine et de l'agent générateur d'acide. Lorsque l'on utilise un

composé basique comme fixateur, il est avantageusement contenu à raison de 0,001 à 1 partie en poids, plus avantageusement de 0,01 à 0,3 partie en poids pour 100 parties en poids de la résine. La composition peut également contenir, en fonction des nécessités, une petite
5 quantité de divers additifs tels que sensibilisateurs, inhibiteurs de dissolution, résines autres que la résine précitée, agents tensioactifs, stabilisants et colorants pour autant que les objectifs de la présente invention ne soient pas altérés.

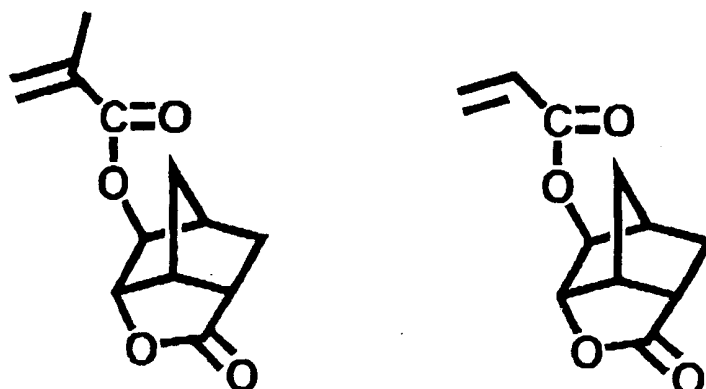
La composition de réserve de la présente invention devient
10 d'une manière générale une solution de réserve, sous les conditions dans lesquelles les composants décrits ci-dessus sont dissous dans un solvant, à appliquer sur un substrat tel qu'une tranche de silicium.

Le film de réserve appliqué sur un substrat et séché est soumis à un traitement d'exposition pour l'impression. Ensuite, après un
15 traitement thermique pour promouvoir la réaction de déblocage de la protection, on réalise le développement au moyen d'un révélateur du type alcali. Le révélateur d'alcali utilisé ici peut consister en divers types de solutions aqueuses alcalines utilisées dans ce domaine. D'une manière générale, on utilise souvent une solution aqueuse d'hydroxyde
20 de tétraméthylammonium ou d'hydroxyde de (2-hydroxyéthyl)triméthylammonium (aussi appelé colline).

La présente invention sera décrite d'une manière plus détaillée au moyen d'exemples, qui ne sont pas donnés dans le but de limiter le cadre de celle-ci. Toutes les parties dans les exemples sont en
25 poids, sauf indication contraire. Le poids moléculaire moyen pondéral est une valeur déterminée au moyen d'une chromatographie de perméation sur gel utilisant du polystyrène comme étalon de référence.

Dans la présente description, les monomères ayant respectivement les structures suivantes seront appelés, dans l'ordre et
30 de gauche à droite, "5-méthacryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone" et "5-acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone".

5

10 Exemple 1 de synthèse de résine (Synthèse de résine A1)

Du 2-éthyl-2-adamantyl méthacrylate, de la 5-méthacryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone et de l' α -méthacryloyloxy- γ -butyrolactone ont été mélangés à un rapport de 2/1/1 (11,1 g/5,0 g/3,8 g) et 50 g de 1,4-dioxane y ont été ajoutés de manière à obtenir une solution. De plus, on a ajouté 0,30 g d'azo-bisisobutyronitrile comme initiateur. Ensuite, on a chauffé à 85°C et on a agité pendant 5 heures. Après avoir refroidi la masse réactionnelle, une opération de précipitation en ajoutant la masse réactionnelle à une quantité importante de n-heptane a été réalisée trois fois à des fins de purification, et un copolymère ayant un poids moléculaire moyen pondéral d'approximativement 9100 et une dispersion de poids moléculaire de 1,72 a été obtenu. Ce copolymère est appelé ci-après résine A1.

20 Exemple 2 de synthèse de résine (Synthèse de résine A2)

Du 2-éthyl-2-adamantyl méthacrylate, du 3-hydroxy-1-adamantyl méthacrylate et de la 5-méthacryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone ont été mélangés à un rapport de 2/1/1 (11,1 g/5,3 g/5,0 g) et 50 g de 1,4-dioxane y ont été ajoutés de manière à obtenir une solution. De plus, on a ajouté comme initiateur de l'azo-bisisobutyronitrile, en une quantité équivalente à 2 moles % de tous les monomères. On a ensuite chauffé à 85°C et on a agité pendant 5 heures. Après le refroidissement de la masse réactionnelle, une

30

opération de précipitation en ajoutant la masse réactionnelle à une quantité importante de n-heptane a été réalisée trois fois à des fins de purification, et 6,3 g d'un copolymère ayant un poids moléculaire moyen pondéral d'approximativement 9100 a été obtenu (rendement : 29%). Ce copolymère est appelé ci-après résine A2.

Exemple 3 de synthèse de résine (Synthèse de résine A3)

Du 2-éthyl-2-adamantyl méthacrylate, du 3-hydroxy-1-adamantyl acrylate et de la 5-méthacryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone ont été mélangés à un rapport de 2/1/1 (37,3 g/16,7 g/16,7 g) et 71 g de méthyl isobutyl cétone y ont été ajoutés de manière à obtenir une solution. De plus, on a ajouté comme initiateur de l'azo-bisisobutyronitrile, en une quantité équivalente à 3 moles % de tous les monomères. On a ensuite chauffé à 85°C et on a agité pendant 7 heures. Après le refroidissement de la masse réactionnelle, une opération de précipitation en ajoutant la masse réactionnelle à une quantité importante de n-heptane a été réalisée trois fois à des fins de purification, et 49,8 g d'un copolymère ayant un poids moléculaire moyen pondéral d'approximativement 12272 a été obtenu (rendement : 70,6%). Ce copolymère est appelé ci-après résine A3.

Exemple 4 de synthèse de résine (Synthèse de résine A4)

20,00 g de 2-éthyl-2-adamantyl méthacrylate, 9,52 g de 3-hydroxy-1-adamantyl méthacrylate et 6,85 g d' α -méthacryloyloxy- γ -butyrolactone ont été mélangés et 90,93 g de méthyl isobutyl cétone y ont été ajoutés de manière à obtenir une solution. Après que la température intérieure se soit élevée à 85°C, on y a ajouté comme initiateur 0,53 g d'azo-bisisobutyronitrile. Ensuite, la température intérieure a été maintenue à 85°C pendant 5 heures et la masse réactionnelle a été refroidie par la suite. Une opération de précipitation, en ajoutant à la masse réactionnelle une quantité importante de n-heptane, a été réalisée trois fois à des fins de purification, et un copolymère ayant un poids moléculaire moyen pondéral d'approximativement 10000, et

une dispersion de poids moléculaire de 1,45 a été obtenu. Ce copolymère est appelé ci-après résine A4.

Ensuite, on a préparé des compositions de réserve en utilisant les agents générateurs d'acide, fixateurs et solvants indiqués ci-après en plus des résines respectives obtenues dans les exemples de synthèse de résine précédents. Les résultats d'évaluation de celles-ci sont donnés ci-après.

Exemple et Exemple comparatif

Les composants suivants ont été mélangés et dissous et filtrés à travers un filtre en résine fluorée d'un diamètre de pore de 0,2 μm pour préparer une solution de réserve.

Résine (en ce qui concerne le type, voir le Tableau 1) 10 parties

Agent générateur d'acide :

Perfluorooctane sulfonate de p-tolyldiphényl sulfonium 0,2 partie

Fixateur : 2,6-diisopropyl aniline 0,0075 partie

Solvant (en ce qui concerne les parties en poids, voir le Tableau 1) :

Acétate d'éther monométhyle de propylène glycol : P

2-Heptanone : H

γ -Butyrolactone : G

Une composition de revêtement antiréfléchissante organique ARC-25-8, fabriquée par la société Brewer, a été appliquée sur une tranche de silicium et a été cuite à 215°C pendant 60 secondes, de manière à former un revêtement antiréfléchissant organique d'une épaisseur de 780 Å. La solution de réserve préparée comme décrit ci-dessus a été appliquée dessus par enduction rotative de manière à avoir une épaisseur après séchage de 0,39 μm . Après l'application de la réserve, elle a été précuite à une température indiquée dans la colonne "PC" du Tableau 1 pendant 60 secondes sur une plaque chaude directe. La tranche sur laquelle un film de réserve a ainsi été appliqué, a été exposée à un rayonnement en utilisant un dispositif échelonné à excimère à ArF (dispositif "NSR ArF" fabriqué par la société Nikon,

NA = 0,55, $\sigma = 0,6$), de manière à former une impression linéaire et spatiale en faisant varier la dose d'exposition de façon échelonnée.

Après l'exposition, elle a été soumise à une cuisson de postexposition sur une plaque chaude à une température indiquée dans la colonne "CPE" du Tableau 1 pendant 60 secondes, et ensuite soumise à un développement au moyen d'une spatule pendant 60 secondes par l'utilisation d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 2,38% en poids.

Une impression de champ parasite sur un substrat pelliculaire antiréfléchissant organique après développement a été observée en utilisant un microscope électronique à balayage et la sensibilité effective et sa résolution sont examinées par la méthode suivante. Les résultats de l'observation sont donnés dans le Tableau 2.

L'impression de champ parasite est obtainable par une exposition et un développement au moyen d'un réticule comportant un cadre extérieur formé d'une couche chromée (couche de protection contre le rayonnement) et de couches chromées linéaires sur une base constituée d'une surface de verre (partie translucide) qui est prévue à l'intérieur du cadre extérieur. Par conséquent, l'impression de champ parasite est une impression dans laquelle la couche de réserve autour d'une impression linéaire et spatiale est enlevée alors que la couche de réserve à l'extérieur de l'impression linéaire et spatiale correspondant au cadre extérieur reste après l'exposition et le développement.

Sensibilité effective : exprimée par la dose d'exposition telle qu'une impression linéaire et spatiale de 0,18 μm soit de 1/1.

Résolution : exprimée par la dimension minimale d'une impression linéaire et spatiale résolue avec l'exposition lumineuse de la sensibilité effective.

Utilisé comme index pour M/B : le profil est le rapport de la largeur d'une partie intermédiaire (M) entre une partie supérieure et une partie inférieure à la largeur de la partie inférieure (B) d'une impression

linéaire et spatiale de 0,18 μm dans la sensibilité effective qui ont été lues d'une image en coupe transversale. Par conséquent, on notera que le profil est amélioré lorsque le rapport M/B s'approche de 1.

- 5 Solubilité : après avoir conservé les impressions de champ parasite pendant un jour à une température de -15°C , celle sur laquelle la résine n'a pas précipité est indiquée par O, et celle sur laquelle la résine a précipité est indiquée par X.

Tableau 1

N°	Résine	Agent générateur d'acide (parties)	Fixateur (parties)	Solvant (P/H/G)
Exemple				
1	A1	0,2	0,0075	15/80/5
2	A1	0,2	0,0075	71,25/23,75/5
3	A2	0,2	0,0075	15/80/5
4	A2	0,2	0,0075	71,25/23,75/5
5	A3	0,2	0,0075	15/80/5
6	A3	0,2	0,0075	71,25/23,75/5
7	A2	0,2	0,0075	0/95/5
8	A2	0,2	0,0075	5/95/0
9	A2	0,2	0,0075	10/80/10
10	A2	0,2	0,0075	80/10/10
11	A2	0,2	0,0075	15/84/1
Exemple comparatif				
1	A1	0,2	0,0075	95/0/5
2	A2	0,2	0,0075	95/0/5
3	A3	0,2	0,0075	95/0/5
4	A4	0,2	0,0075	47,5/47,5/5

Tableau 2

N°	PC	CPE	Sensibilité effective (mJ/cm ²)	Résolution (µm)	M/B	Solubilité
Exemple						
1	130	130	17	0,16	0,79	O
2	130	130	17	0,16	0,85	O
3	130	130	20	0,15	0,77	O
4	130	130	20	0,15	0,83	O
5	110	130	50	0,15	0,74	O
6	110	130	50	0,15	0,84	O
7	130	130	29	0,15	0,75	O
8	130	130	25	0,15	0,76	O
9	130	130	33	0,15	0,78	O
10	130	130	35	0,15	0,84	O
11	130	130	27	0,15	0,78	O
Exemple comparatif						
1	130	130	17	0,16	0,92	X
2	130	130	20	0,15	0,92	X
3	110	110	50	0,15	0,90	X
4	130	130	50	0,15	0,86	X

Il ressort du Tableau que les compositions de résines des Exemples ont une excellente solubilité comparativement aux Exemples comparatifs. De plus, le profil est amélioré au fur et à mesure que la teneur en acétate d'éther monométhyle de propylène glycol est accrue.

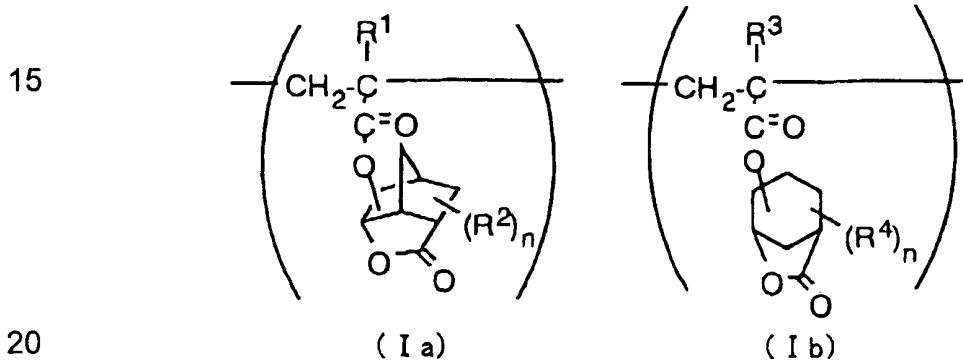
La composition de réserve de la présente invention a un excellent équilibre de performance de résolution et de sensibilité ainsi que de solubilité et elle convient particulièrement bien pour être utilisée comme réserve photographique pour positif. Par conséquent, la composition est utilisable pour des expositions utilisant un laser excimère à KrF ou un laser excimère à ArF, en réalisant ainsi une impression de

réserve de haute performance, en particulier une impression de réserve pour positif.

REVENDEICATIONS

1.- Composition de réserve comprenant une résine comportant une unité structurale de lactone alicyclique qui est insoluble dans les alcalis en tant que telle mais qui devient soluble dû à l'action d'un acide, un solvant contenant de la 2-heptanone et un agent générateur d'acide, dans laquelle la teneur en 2-heptanone dans le solvant se situe dans un rapport en poids d'environ 5 à environ 95%.

2.- Composition suivant la revendication 1, dans laquelle l'unité structurale de lactone alicyclique est choisie dans le groupe comprenant les unités de polymérisation représentées par les formules (Ia) et (Ib) suivantes :



dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 et R^4 représentent chacun indépendamment de l'hydrogène ou du méthyle, n représente un nombre entier de 1-3, pour autant que lorsque les R^2 ou R^4 sont deux ou plus, chacun d'entre eux puisse être identique ou différent l'un de l'autre.

3.- Composition suivant la revendication 1, dans laquelle la résine comprend de plus une unité de polymérisation qui deviendra soluble en milieu alcalin dû à un clivage partiel des groupes par l'interaction d'acide.

4.- Composition suivant la revendication 3, dans laquelle le rapport de l'unité structurale de lactone alicyclique à l'unité de polymérisation qui deviendra soluble en milieu alcalin dû au clivage partiel des

groupes par interaction est d'environ 90-20% en poids/10-80% en poids.

5.- Composition suivant la revendication 1, dans laquelle l'agent générateur d'acide est une substance qui est décomposée pour générer un acide par l'application d'un rayonnement.

5 6.- Composition suivant la revendication 1, qui comprend de plus une amine.

A B R E G E

5

Composition de réserve pour positif du type à amplification chimique

10

Composition de réserve comprenant une résine comportant
15 une unité structurale de lactone alicyclique qui est insoluble dans les
alcalis en tant que telle mais qui devient soluble dû à l'action d'un acide,
un solvant contenant de la 2-heptanone et un agent générateur d'acide,
dans laquelle la teneur en 2-heptanone dans le solvant se situe dans un
rapport en poids d'environ 5 à environ 95%.

20



Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BO 8548
BE 200200217

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 mai 2001 (2001-05-08) -& JP 2001 022072 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 26 janvier 2001 (2001-01-26) * abrégé *	1,5	G03F7/039
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 mai 2001 (2001-05-08) -& JP 2001 022070 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 26 janvier 2001 (2001-01-26) * abrégé *	1,5	
D,P, A	US 2001/026901 A1 (MAEDA KATSUMI ET AL) 4 octobre 2001 (2001-10-04) * alinéa '0048!; exemples *	1	
D,A	& WO 00 01684 A 13 janvier 2000 (2000-01-13)	1	
P,X	EP 1 162 506 A (JSR CORP) 12 décembre 2001 (2001-12-12) * exemples 1-9 *	1	
P,X	EP 1 127 900 A (SHIPLEY COMPANY LLC) 29 août 2001 (2001-08-29) * exemple 6 *	1	
P,X	EP 1 179 750 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 13 février 2002 (2002-02-13) * alinéa '0247!; exemples 25,85 *	1,2	
P,X	EP 1 164 434 A (JSR CORP ;IBM (US)) 19 décembre 2001 (2001-12-19) * exemple 18 *	1,2	
E	EP 1 225 480 A (JSR CORP) 24 juillet 2002 (2002-07-24) * alinéa '0142!; revendications; exemples 2,3,6 *	1,2	
	--- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 octobre 2002		Heywood, C	
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	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C4E)



Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BO 8548
BE 200200217

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
E	EP 1 193 558 A (JSR CORP) 3 avril 2002 (2002-04-03) * alinéas '0267!', '0246!', '0247!'; exemples 47,48 *	1,2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 octobre 2002		Heywood, C	
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	

2

EPO FORM 1503 03 B2 (P04C48)

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

BO 8548
BE 200200217

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.

25-10-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2001022072	A	26-01-2001	AUCUN	
JP 2001022070	A	26-01-2001	AUCUN	
US 2001026901	A1	04-10-2001	JP 3042618 B2	15-05-2000
			JP 2000026446 A	25-01-2000
			JP 3166848 B2	14-05-2001
			JP 2000147769 A	26-05-2000
			WO 0001684 A1	13-01-2000
EP 1162506	A	12-12-2001	JP 2002062657 A	28-02-2002
			EP 1162506 A1	12-12-2001
			US 2002009667 A1	24-01-2002
EP 1127900	A	29-08-2001	US 6406828 B1	18-06-2002
			EP 1127900 A1	29-08-2001
			JP 2002161117 A	04-06-2002
EP 1179750	A	13-02-2002	EP 1179750 A1	13-02-2002
			JP 2002122994 A	26-04-2002
			US 2002051933 A1	02-05-2002
EP 1164434	A	19-12-2001	JP 2002072484 A	12-03-2002
			CN 1332205 A	23-01-2002
			EP 1164434 A2	19-12-2001
			US 2002009668 A1	24-01-2002
EP 1225480	A	24-07-2002	EP 1225480 A2	24-07-2002
			US 2002132181 A1	19-09-2002
EP 1193558	A	03-04-2002	JP 2002202604 A	19-07-2002
			EP 1193558 A2	03-04-2002
			JP 2002162746 A	07-06-2002
			US 2002058201 A1	16-05-2002