



CONFÉDÉRATION SUISSE
INSTITUT FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) **CH** **696 810 A5**

(51) Int. Cl.: **C07D 315/00** (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

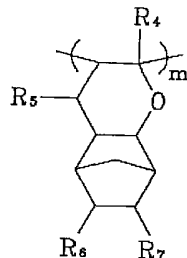
Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) **FASCICULE DU BREVET**

(21) Numéro de la demande: 00711/02	(73) Titulaire(s): SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD., 416, Maetan-dong, Paldal-gu Suwon-City, Kyungki-do (KR)
(22) Date de dépôt: 24.04.2002	
(30) Priorité: 25.04.2001 KR 01-22356	(72) Inventeur(s): Hyun-woo Kim, Sungham-city, Kyungki-do (KR) Sang-gyun Woo, Suwon-city, Kyungki-do (KR) Sung-ho Lee, Suwon-city, Kyungki-do (KR)
(24) Brevet délivré: 14.12.2007	
(45) Fascicule du brevet publié: 14.12.2007	(74) Mandataire: WILLIAM BLANC & CIE Conseils en Propriété Industrielle SA, Avenue du Pailly 25 1220 Les Avanchets (CH)

(54) **Ethers monomères ayant une structure à cycles multiples, et polymère photosensible et compositions de résists obtenus à partir de ces monomères.**

(57) On fournit des monomères à base d'alcényle éthers ayant une structure à cycles multiples, ainsi que des polymères photosensibles et des compositions de résist obtenus à partir de ces monomères. Le polymère photosensible comprend une unité monomère représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_4 est H, R_5 est -H ou -CH₃ et R_6 et R_7 sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré.

Description

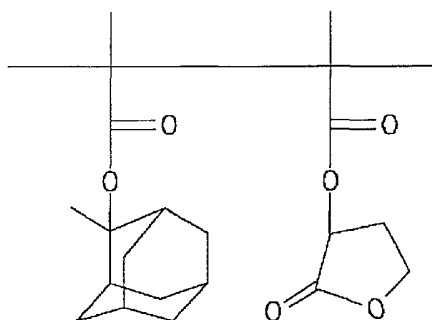
1. Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne un polymère et une composition de résist qui peuvent être utilisés dans l'industrie électronique en tant que matériaux pour des photorésists et elle concerne, plus particulièrement, des monomères ayant une structure à cycles multiples, ainsi qu'un polymère photosensible et une composition de résist, obtenus à partir de ces monomères.

2. Description de l'art connexe

[0002] A mesure que la fabrication des dispositifs semi-conducteurs devient plus complexe et que la densité d'intégration de dispositifs semi-conducteurs augmente de manière très importante, le besoin se fait sentir de pouvoir former un motif fin. En outre, dans le cas de dispositifs semi-conducteurs de 1 Gigabit ou plus, il faut pouvoir disposer d'une taille de motif ayant une règle de conception de 0,15 µm ou moins. Toutefois, quand un matériau de photorésist conventionnel est exposé à un laser excimer à fluorure de krypton (248 nm), des problèmes se posent pour la réalisation d'un motif aussi fin. Pour cette raison, on développe actuellement une technique lithographique qui fait appel à une exposition à une nouvelle source lumineuse, en l'occurrence un laser excimer à fluorure d'argon (193 nm), qui sera disponible commercialement dans un proche avenir. Egalement, pour permettre la fabrication de dispositifs semi-conducteurs nécessitant des motifs formés de 0,15 µm ou moins, on effectue actuellement des recherches intensives sur une technique d'une génération nouvelle, faisant appel à une nouvelle source de lumière d'exposition, en l'occurrence un laser excimer à fluor (157 nm).

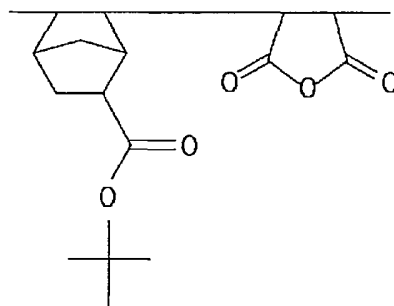
[0003] Alors que des recherches importantes sont effectuées sur les techniques faisant appel à des lasers excimers à fluorure d'argon et à fluor, les compositions pour résists existantes convenant à une utilisation dans de telles techniques posent de nombreux problèmes pratiques, par comparaison avec les compositions de résists conventionnelles pour lasers à KrF. Pratiquement toutes les compositions connues de résists pour lasers à ArF contiennent des polymères à base de méthacrylates. Parmi ces polymères, il existe un copolymère méthacrylique ayant un groupe de protection alicyclique qui est exprimé par la formule suivante:



[0004] Ce polymère a, dans l'ossature méthacrylique, un groupe adamantyle qui améliore la résistance à la gravure à sec et un groupe lactone qui améliore l'adhésivité. Dans ces conditions, la résolution du résist et la profondeur du foyer sont améliorées. Toutefois, la résistance à la gravure à sec reste faible, et on observe des irrégularités importantes au niveau des bords des lignes après que les motifs ont été formés dans la couche de résist.

[0005] Un autre inconvénient du polymère ayant la formule ci-dessus est que le matériau de départ utilisé pour la synthèse du polymère est coûteux.

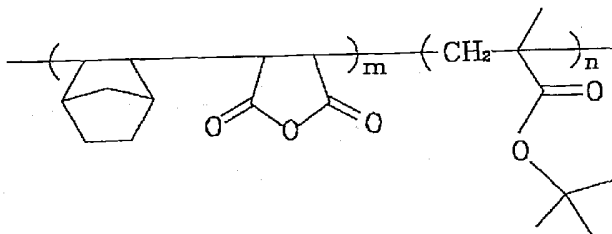
[0006] Une autre composition de résist conventionnelle d'un polymère alterné «cyclo-oléfine – anhydride maléique» (CO-MA) ayant la formule suivante a été suggérée:



[0007] Dans la production d'un copolymère tel que le polymère alterné COMA ayant la formule ci-dessus, la résistance à la gravure à sec est améliorée et le coût de production du matériau de départ est bas. Par contre, la résolution avec le polymère diminue considérablement. Egalement, le copolymère a une température de transition vitreuse (Tg) de 200°C ou

plus, consécutivement à la rigidité structurelle du norbornène contenu dans l'ossature, ce qui aboutit à des difficultés en fabrication. En outre, ces polymères de synthèse ont dans leur ossature un groupe alicyclique qui présente un caractère hydrophobe marqué et, par conséquent, l'adhésivité sur le matériau adjoignant est très mauvaise.

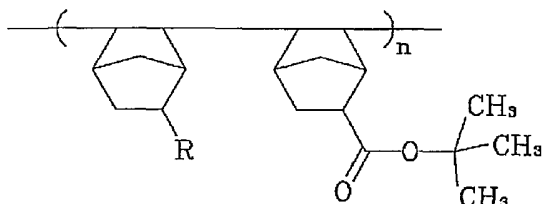
[0008] Pour surmonter les problèmes décrits, on a proposé au cours de ces dernières années, des polymères ayant différentes structures, un exemple typique étant un copolymère d'un système COMA et d'unités monomères ayant une ossature à base de méthacrylate:



[0009] Comme le copolymère ayant la structure ci-dessus a une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à celle du système COMA, son utilisation en fabrication est facile. Egalement, comme un changement de polarité se produit sur les unités du monomère méthacrylique, on peut obtenir une résolution augmentée. Toutefois, d'après les études faites jusqu'à présent, la résistance à la gravure à sec n'est pas beaucoup augmentée. Pour augmenter la résistance à la gravure à sec, un groupe de protection volumineux, tel que le groupe adamantyle, est introduit dans la structure ci-dessus, plutôt qu'un groupe butyle. Toutefois, le résist résultant présente toujours une résistance faible à la gravure à sec ou les motifs sont médiocres.

[0010] A mesure que le motif devient plus fin dans la fabrication des dispositifs semiconducteurs, le facteur de forme est augmenté d'une manière considérable, ce qui provoque un affaissement des motifs. Pour éviter cela, on peut utiliser une technique de lithographie faisant appel à des lasers excimers à fluorure d'argon. Toutefois, dans le cas où on utilise une technique de lithographie faisant appel à des lasers excimers à fluorure d'argon, les motifs doivent être formés pour que la couche de résist soit appliquée sur une tranche avec une épaisseur de 4000 Å ou moins. Lorsque l'épaisseur de la couche de résist est réduite comme indiqué ci-dessus, il est nécessaire d'augmenter sa résistance à la gravure à sec.

[0011] Une autre composition conventionnelle de résist, proposée pour augmenter la résistance à la gravure à sec, comprend un polymère qui a uniquement une structure de norbornène dans son ossature et qui est représentée par la formule suivante:



[0012] Toutefois, pour obtenir la structure ci-dessus, il faut un catalyseur réalisé à partir d'un métal lourd tel que le platine ou le nickel. Le métal lourd utilisé comme catalyseur durant la polymérisation ne peut pas être éliminé de manière complète. Ainsi, la composition de résist obtenue avec le polymère peut provoquer une contamination sérieuse à cause de la présence de métal lourd, ce qui rend son utilisation pratique difficile.

Résumé de l'invention

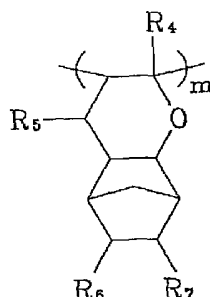
[0013] Pour résoudre les problèmes ci-dessus, un premier objectif de la présente invention est de fournir des monomères servant de matériau de départ pour les polymères, qui puissent être employés dans un procédé de photolithographie avec différentes sources lumineuses et, en particulier, avec les lasers excimers à fluorure de krypton, les lasers excimers à fluorure d'argon ou les lasers excimers à fluor.

[0014] Un second objectif de la présente invention est de fournir un polymère photosensible qui puisse être obtenu par un procédé de synthèse simple et qui assure une résistance améliorée à la gravure à sec, sans contamination due à un catalyseur de type métal lourd.

[0015] Un troisième objectif de la présente invention est de fournir une composition de résist qui ait une résistance améliorée à la gravure à sec et une bonne transmittance, qui permette d'utiliser dans un procédé de photolithographie différentes sources de lumière et, en particulier, les lasers excimers à fluorure de krypton, les lasers excimers à fluorure d'argon ou les lasers excimers à fluor et qui permette d'obtenir une haute résolution en lithographie.

CH 696 810 A5

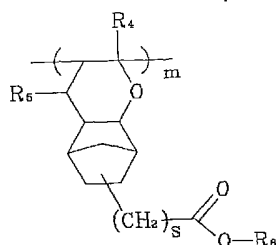
[0016] Pour atteindre le second objectif, on fournit un polymère photosensible comprenant une unité monomère représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_4 est H, R_5 est -H ou $-CH_3$ et R_6 et R_7 sont, de manière indépendante, -H, OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré.

[0017] Dans le polymère photosensible, au moins un d'entre R_6 et R_7 peut comprendre un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe alkyloxy, un groupe carboxyle, un groupe carbonyle, un groupe ester ou un groupe alkyloxy fluoré.

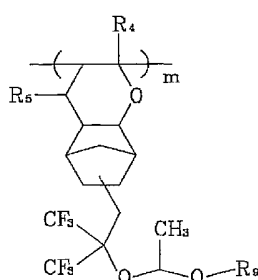
[0018] De préférence, le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_8 est un groupe hydrocarbure en C_4 - C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

[0019] De préférence, R_8 est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6 - C_{12} substitué ou non substitué. Comme exemples de R_8 , on peut citer le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyle-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle et le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.

[0020] Egalement, le polymère photosensible a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:

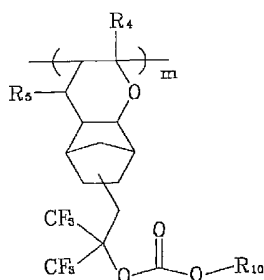


dans laquelle R_9 est un groupe hydrocarbure en C_1 - C_{20} .

[0021] Dans la formule ci-dessus, R_9 est, de préférence, un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.

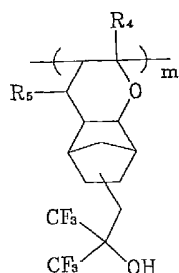
[0022] De préférence, le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:

CH 696 810 A5

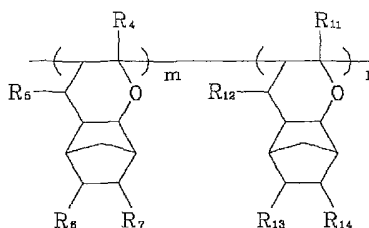


dans laquelle R_{10} est un groupe hydrocarbure en C_1-C_{20} . Plus particulièrement, R_{10} est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.

[0023] Egalement, le polymère photosensible a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:



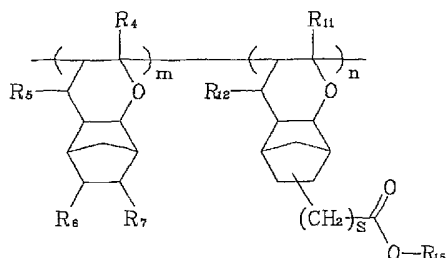
[0024] Selon un autre aspect de la présente invention, on fournit un polymère photosensible ayant une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_4 et R_{11} sont H, R_5 et R_{12} sont, de manière indépendante, -H ou -CH₃, R_6 , R_7 , R_{13} et R_{14} sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré, au moins un d'entre R_6 , R_7 , R_{13} et R_{14} comprend un groupe dissociable par un acide et $m / (m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9.

[0025] Dans le polymère photosensible, au moins un d'entre R_6 , R_7 , R_{13} et R_{14} peut comprendre un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe alkyloxy, un groupe carboxyle, un groupe carbonyle, un groupe ester ou un groupe alkyloxy fluoré.

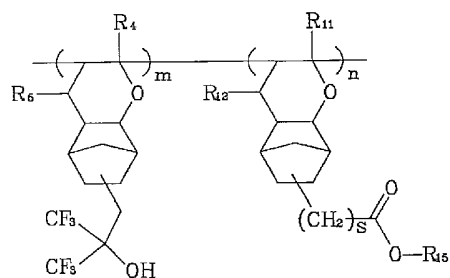
[0026] De préférence, le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_{15} est un groupe hydrocarbure en C_4-C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage allant de 0 inclus à 2 inclus. De manière particulièrement préférée, R_{15} est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6-C_{12} substitué ou non substitué. Comme exemples de R_{15} , on peut citer le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanylyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanylyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle et le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.

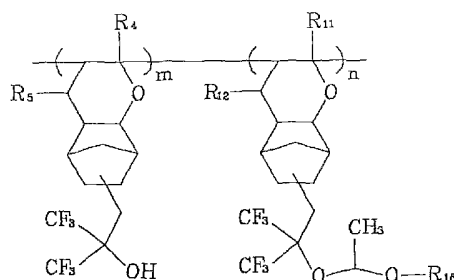
[0027] Egalement, le polymère photosensible a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:

CH 696 810 A5



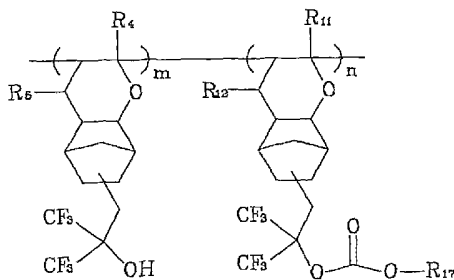
dans laquelle R_{15} est un groupe hydrocarbure en C_4-C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 12 inclus.

[0028] Le polymère photosensible a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:



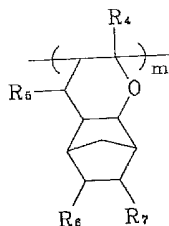
dans laquelle R_{16} est un groupe hydrocarbure en C_1-C_{20} . De manière particulièrement préférée, R_{16} est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.

[0029] Egalement, le polymère photosensible a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_{17} est un groupe hydrocarbure en C_1-C_{20} . De manière particulièrement préférée, R_{17} est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.

[0030] Selon un autre aspect encore de la présente invention, on fournit un polymère photosensible comprenant un produit polymérisé (a) d'au moins une unité monomère ayant une structure représentée par la formule suivante:

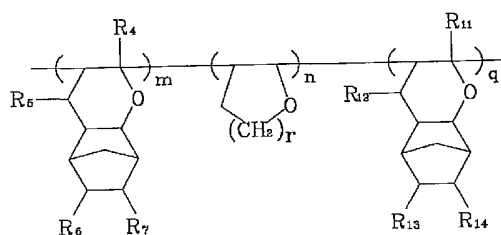


dans laquelle R_4 est H, R_5 est -H ou $-CH_3$, R_6 et R_7 sont de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré et (b) d'au moins une unité de comonomère, choisie dans le groupe constitué par une unité monomère qui est l'anhydride maléique, une unité monomère qui est un acrylate ou un méthacrylate, une unité monomère qui est le norbornène et une unité monomère qui est le dihydrofurane ou le dihydropyrane.

[0031] De préférence au moins un d'entre R_6 et R_7 comprend un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe alkyloxy, un groupe carboxyle, un groupe carbonyle, un groupe ester ou un groupe alkyloxy fluoré.

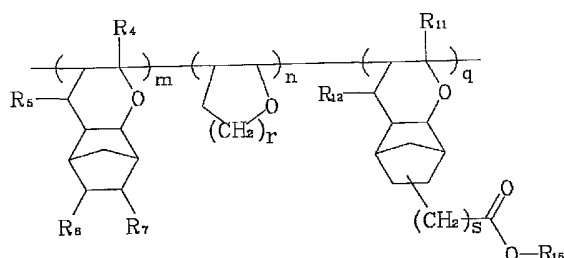
[0032] L'unité comonomère est, de préférence, une unité monomère qui est le dihydrofurane ou le dihydropyrane. Ici le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:

CH 696 810 A5



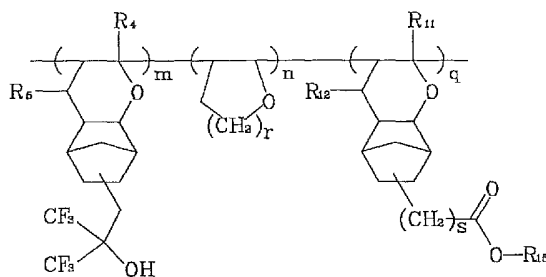
dans laquelle r est 1 ou 2, R₁₁ est H, R₁₂ est -H ou -CH₃, R₁₃ et R₁₄ sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré, au moins un d'entre R₆, R₇, R₁₃ et R₁₄ comprend un groupe dissociable par un acide, m / (m + n + q) est dans la plage de 0,1 à 0,8, n / (m + n + q) est dans la plage de 0,1 à 0,8 et q / (m + n + q) est dans la plage de 0,1 à 0,8.

[0033] En particulier, le polymère photosensible a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:



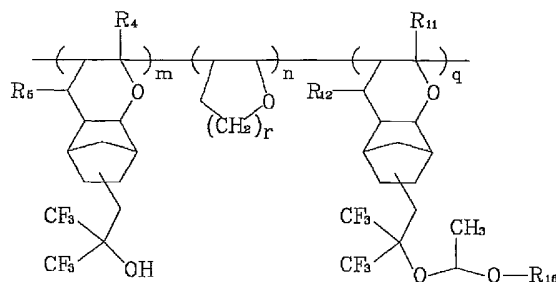
dans laquelle R₁₅ est un groupe hydrocarbure en C₄-C₁₂ dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus. De manière particulièrement préférée, R₁₅ est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C₆-C₁₂ substitué ou non substitué.

Egalement, le polymère photosensible a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R₁₅ est un groupe hydrocarbure en C₄-C₁₂ dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

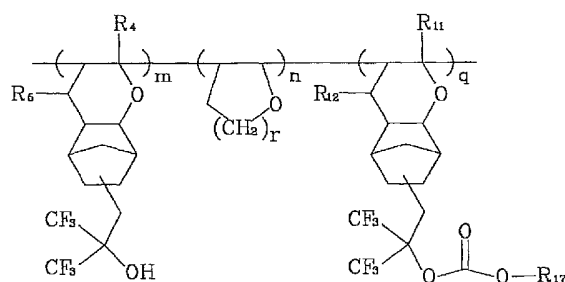
[0034] Egalement, le polymère photosensible a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R₁₆ est un groupe hydrocarbure en C₁-C₂₀. De manière particulièrement préférée, R₁₆ est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.

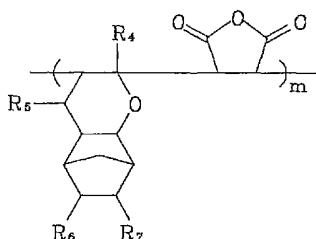
[0035] De préférence, le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:

CH 696 810 A5

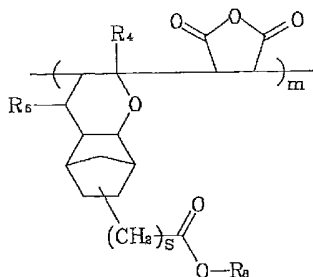


dans laquelle R_{17} est un groupe hydrocarbure en C_1 - C_{20} . De manière particulièrement préférée, R_{17} est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.

[0036] Dans le polymère photosensible, l'unité de comonomère a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:

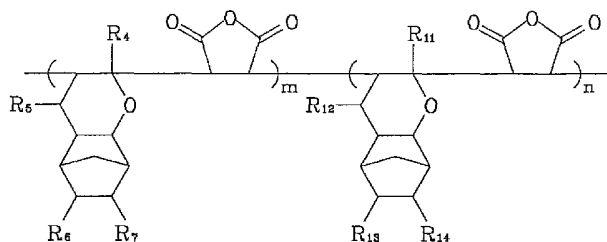


[0037] En particulier, le polymère photosensible a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_8 est un groupe hydrocarbure en C_4 - C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus. De manière particulièrement préférée, R_8 est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6 - C_{12} , substitué ou non substitué.

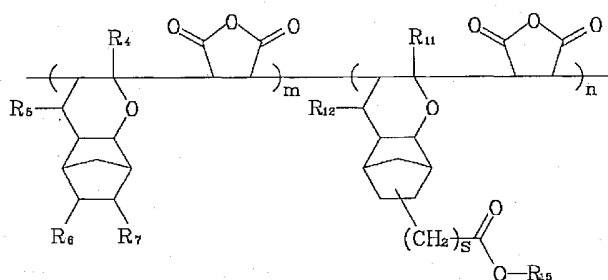
[0038] Dans le cas où l'unité de comonomère est une unité monomère qui est l'anhydride maléique, le polymère photosensible a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_{11} est H, R_{12} est -H ou $-CH_3$, R_{13} et R_{14} sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré, au moins un d'entre R_6 , R_7 , R_{13} et R_{14} comprend un groupe dissociable par un acide,

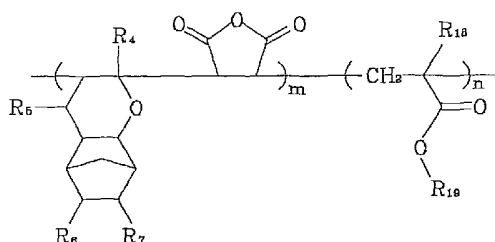
$m / (m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9 et $n / (m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9.

[0039] En particulier, le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



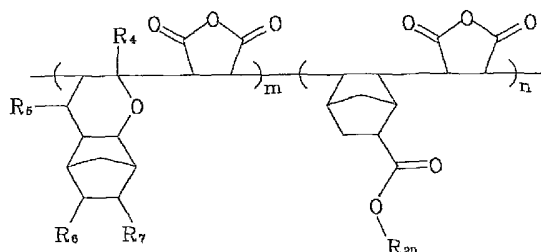
dans laquelle R_{15} est un groupe hydrocarbure en C_4-C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus. De manière particulièrement préférée, R_{15} est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6-C_{12} substitué ou non substitué.

[0040] Egalement, l'unité comonomère peut comprendre une unité monomère qui est l'anhydride maléique et une unité monomère qui est un acrylate ou un méthacrylate. Ici, le polymère photosensible a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:



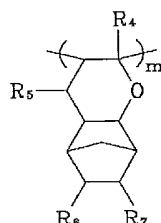
dans laquelle R_{18} est -H ou $-CH_3$, R_{19} est un groupe dissociable par un acide, $m / (m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9 et $n / (m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9. De manière particulièrement préférée, R_{19} est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6-C_{12} substitué ou non substitué.

[0041] Egalement, l'unité de comonomère peut comprendre une unité de monomère qui est l'anhydride maléique et une unité de monomère qui est le norbornène. Ici, le polymère photosensible a, de préférence, une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_{20} est un groupe dissociable par un acide, $m / (m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,8 et $n / (m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,8. De manière particulièrement préférée, R_{20} est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6-C_{12} substitué ou non substitué.

[0042] Pour atteindre le troisième objectif de la présente invention, on fournit une composition de résist comprenant (a) un polymère photosensible ayant une structure représentée par la formule suivante:

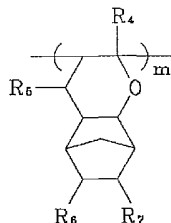


dans laquelle R_4 est H, R_5 est H ou $-CH_3$ et R_6 et R_7 sont, de manière indépendante, -H, -OH, ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré et (b) un un générateur photoacide (GPA).

[0043] Dans la composition du résist, au moins un d'entre R_6 et R_7 peut comprendre un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe alkyloxy, un groupe carboxyle, un groupe carbonyle, un groupe ester ou un groupe alkyloxy fluoré.

[0044] Egalement, dans la composition de résist, le polymère photosensible peut avoir les différentes structures définies ci-dessus.

[0045] Selon un autre aspect de la présente invention, on fournit une composition de résist comprenant (a) un polymère photosensible comprenant un produit polymérisé (a-1) d'au moins une unité monomère ayant une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R₄ est H, R₅ est H ou -CH₃, R₆, et R₇ sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré et (a-2) d'au moins une unité de comonomère choisie dans le groupe constitué par l'unité monomère qui est l'anhydride maléique, une unité monomère qui est un acrylate ou un méthacrylate, une unité monomère qui est le norbornène et une unité monomère qui est le dihydrofurane ou le dihydropyrane et (b) un GPA.

[0046] Dans la composition de résist, le polymère photosensible peut avoir les différentes structures définies ci-dessus.

[0047] Dans la composition de résist, le poids moléculaire moyen en poids du polymère photosensible est, de préférence, de 3000–100 000.

[0048] La quantité de GPA peut être de 1–30% en poids, sur la base du poids du polymère photosensible. De préférence, le GPA comprend des sels triarylsulfonium, des sels diaryliodonium, des sulfonates ou leurs mélanges. De manière particulièrement préférée, le GPA comprend le triflate de triphénylsulfonium, l'antimoniate de triphénylsulfonium, le triflate de diphenyliodonium, l'antimoniate de diphenyliodonium, le triflate de méthoxydiphenyliodonium, le triflate de di-t-butyl-diphenyliodonium, les sulfonates de 2,6-dinitrobenzyle, les tris(alkylsulfonates) de pyrogallol, le triflate de N-hydroxysuccinimide, le triflate de norbornène-dicarboximide, le nonaflate de triphénylsulfonium, le nonaflate de diphenyliodonium, le nonaflate de méthoxydiphenyliodonium, le nonaflate de di-t-butyl-diphenyliodonium, le nonaflate de N-hydroxysuccinimide, le nonaflate de norbornène-dicarboximide, le perfluoro-octanesulfonate (PFOS) de triphénylsulfonium, le PFOS de diphenyliodonium, le PFOS de méthoxydiphenyliodonium, le triflate de di-t-butyl-diphenyliodonium, le PFOS de N-hydroxysuccinimide, le PFOS de norbornène-dicarboximide ou leurs mélanges. En particulier, la composition de résist selon les aspects de la présente invention décrits ci-dessus, peut contenir, en outre, une base organique. La quantité de base organique est, de préférence, de 0,01–2,0% en poids, sur la base du poids du polymère photosensible. De préférence, la base organique comprend un composé aminé tertiaire seul ou un mélange d'au moins deux composés aminés tertiaires. Comme exemples des bases organiques, on peut citer la triéthylamine, la triisobutylamine, la triisooctylamine, la triisodécylamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la pyrrolidinone N-alkyle substituée, le caprolactame N-alkyle substitué, le valérolactame N-alkyle substitué ou leurs mélanges. La composition de résist selon les aspects décrits ci-dessus de la présente invention peut comporter, en outre, un tensioactif, à raison de 30 à 200 ppm.

[0049] Le polymère photosensible, selon la présente invention, a une structure qui a une résistance accrue à la gravure à sec et qui a une bonne adhésivité aux couches sous-jacentes. Egalement, comme le polymère photosensible, selon la présente invention, peut être obtenu par une polymérisation cationique, on peut fournir une structure avec une ossature à cycles multiples sans contamination due à un catalyseur de type métal lourd. En outre, le polymère photosensible inclus dans une composition de résist selon la présente invention, peut être utilisé avec différentes sources de lumière, telles que les lasers excimer à fluorure de krypton (248 nm), les lasers excimer à fluorure d'argon (193 nm) ou les lasers excimer à fluor (157 nm). En particulier, la composition de résist, obtenue avec le polymère photosensible, selon la présente invention, présente une transmittance accrue à 157 nm. La composition de résist a une résistance accrue à la gravure à sec et une bonne transmittance, ce qui permet d'obtenir une résolution élevée dans les procédés lithographiques.

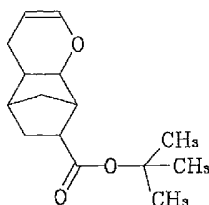
Description détaillée de l'invention

Exemple 1

Synthèse du monomère

Exemple 1-1

[0050]

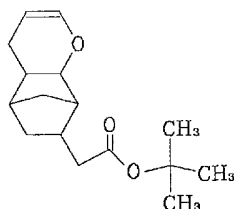


[0051] Dans un autoclave, on a placé 233 g (1,2 moles) de 5-norbornène-2-carboxylate de t-butyle, 22,4 g (0,4 moles) d'acroléine, 0,5 g d'hydroquinone. L'autoclave a ensuite été fermé et on a fait réagir le mélange sous une pression de 20 atmosphères (abréviation utilisée «atm») pendant 15 heures, tout en maintenant une température de 170°C. Ici, l'hydroquinone sert d'inhibiteur de polymérisation pour contrôler la polymérisation. Ensuite, la solution des réactifs obtenue a été séparée sous une pression réduite, puis on a recueilli par filtration 180 g de 5-norbornène-2-carboxylate de t-butyle n'ayant pas réagi. On a ainsi obtenu 45 g du produit final souhaité, le 3-oxa-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-4-ène-10-carboxylate avec un rendement de 45%, calculé sur la base de l'acroléine.

[0052] Dans l'exemple 1-1 on a utilisé des cyclo-additions [4 + 2] de Diels-Alder pour la réaction entre un dérivé norbornène et le dérivé acroléine, dans les conditions de réaction suivantes: pression de 20 atm et température de 170°C. Toutefois, on peut également utiliser une pression dans la plage de 15–100 atm et une température dans la plage de 150–250°C. Si on augmente la pression de réaction, on peut obtenir le même rendement du produit souhaité à une température relativement plus basse, d'environ 150°C.

Exemple 1-2

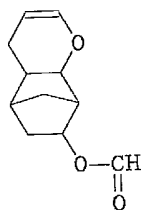
[0053]



[0054] On a fait réagir 250 g de 5-norbornène-2-acétate de t-butyle et 22,4 g d'acroléine de la même manière que dans l'exemple 1-1, pour synthétiser un produit souhaité. Dans ces conditions, on a obtenu 51 g de 3-oxa-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-4-ène-10-carboxylate de t-butyle.

Exemple 1-3

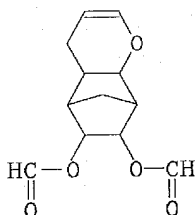
[0055]



[0056] On a fait réagir 248 g de formiate de 5-norbornène-2-yle et 33,6 g d'acroléine de la même manière que dans l'exemple 1-1, pour synthétiser un produit souhaité. Dans ces conditions, on a obtenu 57 g de formiate de 3-oxa-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-4-ène-10-yle.

Exemple 1-4

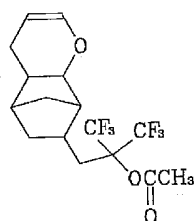
[0057]



[0058] On a fait réagir 218 g de diformate de 5-norbornène-2,3-yle et 22,4 g d'acroléine de la même manière que dans l'exemple 1-1, pour synthétiser un produit souhaité. Dans ces conditions, on a obtenu 47 g de diformate de 3-oxa-tricyclo-[6.2.1.0^{2,7}]undec-4-ène-9,10-yle.

Exemple 1-5

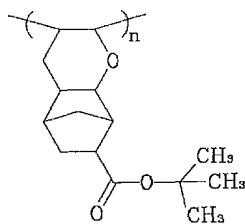
[0059]



[0060] On a fait réagir 284 g d'acétate de 3-(5-bicyclo[2.2.1]heptèn-2-yl)-1,1,1-trifluoro-2-(trifluorométhyl)-2-propyle et 16,8 g d'acroléine, de la même manière que dans l'exemple 1-1, pour synthétiser un produit souhaité. Dans ces conditions, on a obtenu 56 g d'acétate de 3-(3-oxa-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-4-ène-10-yl)-1,1,1-trifluoro-2-(trifluorométhyl)-2-propyle, avec un rendement de 85%.

Exemple 2**Synthèse du polymère****Exemple 2-1**

[0061]



[0062] On a dissous 25,0 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-1 dans 100 g de dichlorométhane anhydre et ensuite on a fait barboter de l'azote pendant 2 heures pour créer une atmosphère d'azote.

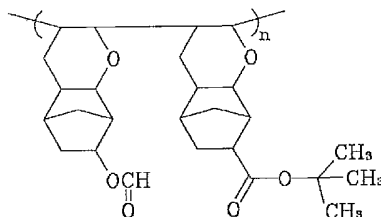
[0063] Le réactif obtenu a été refroidi à -30°C et une solution préparée en diluant 0,14 g de BF_3 , en tant que catalyseur de polymérisation, dans 5 g d'éther éthylique a été ajoutée lentement (goutte à goutte), pour provoquer la polymérisation, en 2 heures. 5,0 g de méthanol ont été ajoutés au produit résultant. Le produit résultant a été traité par un excès d'une solution de méthanol (10 volumes) et le précipité a été dissous à nouveau dans du THF et ensuite précipité à nouveau dans une solution de méthanol. Le précipité obtenu a été filtré et séché sous vide dans une étuve à 50°C pendant 24 heures, ce qui a permis d'obtenir le produit souhaité, avec un rendement de 75%.

[0064] Le poids moléculaire moyen en poids (M_w) et la polydispersité (M_w/M_n) du produit obtenu étaient, respectivement, de 11 000 et de 1,9.

[0065] Dans l'exemple 2-1, on a utilisé une polymérisation cationique et on s'est servi de BF_3 comme catalyseur de polymérisation. Toutefois, on peut utiliser un autre catalyseur de polymérisation comme le BCl_3 , le BBr_3 , l'acide trifluoroacétique, l'iode, l'iodure d'hydrogène/iode ou un alkyl-aluminium, à la place du BF_3 . En plus du dichlorométhane, comme autres solvants de polymérisation, on peut citer le cyclohexane, l'éther éthylique, l'hexane et le dichloroéthane. On peut utiliser une température de polymérisation dans la plage de -80 à 0°C .

Exemple 2-2

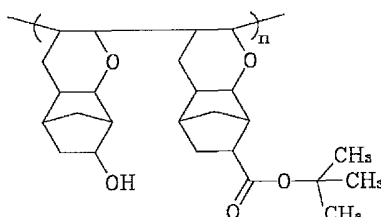
[0066]



[0067] On a polymérisé 12,5 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-1 et 9,7 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-3, de la même manière que dans l'exemple 2-1 et le produit obtenu a été purifié. Le rendement était de 73%.

Exemple 2-3

[0068]

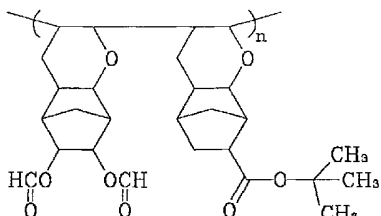


15,0 g du polymère obtenu dans l'exemple 2-2 ont été versés dans 100 ml d'une solution de THF et de méthanol, mélangés dans un rapport 1:1. Puis, on a ajouté 5,0 g d'ammoniaque aqueux à 28% et on a chauffé le tout au reflux pendant 5 heures.

[0069] Le produit de réaction obtenu a été refroidi à la température ambiante et neutralisé en ajoutant goutte à goutte une solution à 10% de HCl, ceci étant suivi par une précipitation dans un excès d'eau (10 volumes). Le précipité obtenu a été dissous à nouveau dans du THF et une nouvelle précipitation a été effectuée dans une solution de méthanol. Le précipité résultant a été filtré et séché sous vide dans une étuve à 50°C pendant 24 heures, ce qui a permis d'obtenir le produit souhaité, avec un rendement de 85%.

Exemple 2-4

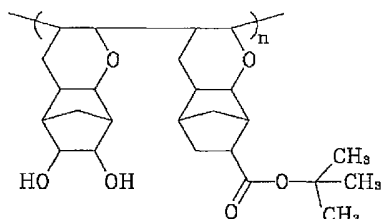
[0070]



[0071] On a polymérisé 12,5 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-1 et 11,9 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-4, de la même manière que dans l'exemple 2-1 et on a effectué une purification pour obtenir le produit souhaité. Le rendement était de 68%.

Exemple 2-5

[0072]



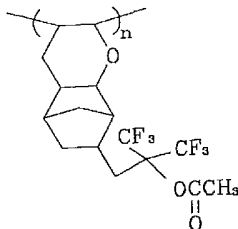
[0073] On a hydrolysé le polymère obtenu dans l'exemple 2-4 de la même manière que dans l'exemple 2-3 et on a effectué une purification pour obtenir le produit souhaité. Le rendement était de 88%.

CH 696 810 A5

[0074] Le poids moléculaire moyen en poids (Mw) et la polydispersité (Mw/Mn) du produit obtenu étaient, respectivement, de 11 000 et de 1,9.

Exemple 2-6

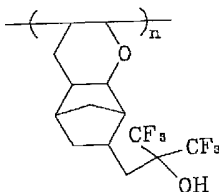
[0075]



[0076] On a polymérisé 37,2 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-5 de la même manière que dans l'exemple 2-1 et on a effectué une purification pour obtenir le produit souhaité. Le rendement était de 72%.

Exemple 2-7

[0077]

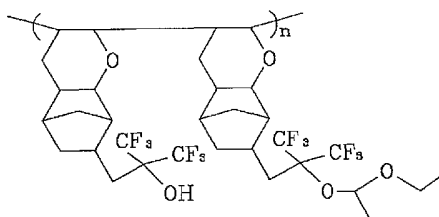


[0078] Le polymère obtenu dans l'exemple 2-6 a été versé dans 100 ml d'une solution de THF et de méthanol, mélangés dans un rapport 1:1. Puis, on a ajouté 5,0 g d'ammoniaque aqueux à 28% et on a chauffé le tout au reflux pendant 5 heures.

[0079] Le produit de réaction obtenu a été refroidi à la température ambiante et neutralisé en ajoutant goutte à goutte une solution à 10% de HCl, ceci étant suivi par une précipitation dans un excès d'eau (10 volumes). Le précipité résultant a été dissout à nouveau dans du THF et on a effectué à nouveau une précipitation dans une solution de méthanol. Le précipité résultant a été filtré et séché sous vide dans une étuve à 50°C pendant 24 heures, ce qui a permis d'obtenir le produit souhaité, avec un rendement de 88%.

Exemple 2-8

[0080]

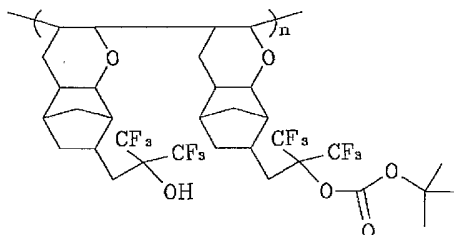


10 g du polymère obtenu dans l'exemple 2-7 ont été dissous dans une solution de dichlorométhane et ensuite, on a versé dans la solution obtenue 5,0 g d'éther éthyl-vinyle et 0,5 g d'acide toluène sulfonique, et on a laissé la réaction se dérouler à température ambiante, sur une durée d'environ 3 heures. Ensuite, le produit résultant a été précipité dans un excès d'eau. Le précipité obtenu a été dissous dans du THF et ensuite on a effectué à nouveau une précipitation avec une solution de méthanol. Le précipité obtenu a été filtré et séché sous vide dans une étuve à 50°C pendant 24 heures, pour obtenir le produit souhaité.

[0081] Le poids moléculaire moyen en poids (Mw) et la polydispersité (Mw/Mn) du produit obtenu étaient, respectivement, de 10 000 et de 1,74.

Exemple 2-9

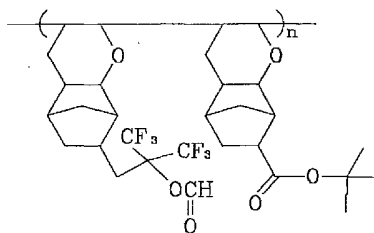
[0082]



0,61 g d'hydrure de sodium (solution à 60% dispersée dans une huile minérale) ont été versés dans 60 ml de THF et la solution mixte ainsi obtenue a été refroidie à 0°C. Une solution préparée en dissolvant 10 g du polymère obtenu dans l'exemple 2-7 dans 50 ml d'une solution de THF a été ajoutée lentement (goutte à goutte) à la solution mixte, ceci étant suivi par l'addition de 20 ml d'une solution de THF contenant 2,8 g de dicarbonate de di-t-butyle. On a laissé réagir le produit résultant à température ambiante pendant une journée et ensuite, l'hydrure de sodium n'ayant pas réagi a été désactivé avec de la glace. Le produit de réaction a été soumis à une évaporation sous vide pour enlever du solvant, jusqu'à obtenir 50 ml de solution. Ensuite, on a effectué une précipitation dans un excès d'eau. Le précipité obtenu a été dissous à nouveau dans du THF et on a effectuée à nouveau une précipitation dans de l'eau. Le précipité obtenu a été filtré et séché sous vide dans une étuve à 50°C pendant 24 heures, pour obtenir le produit souhaité.

Exemple 2-10

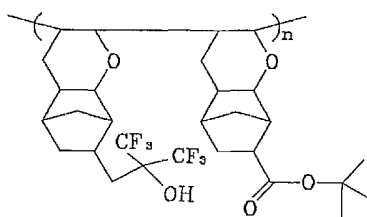
[0083]



[0084] On a polymérisé 12,5 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-1 et 18,6 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-5, de la même manière que dans l'exemple 2-1. Une purification a été effectuée. Le produit souhaité a été obtenu avec un rendement de 70%.

Exemple 2-11

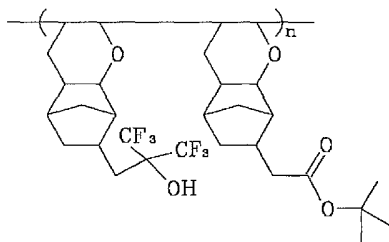
[0085]



[0086] Le polymère obtenu dans l'exemple 2-10 a été hydrolysé de la même manière que dans l'exemple 2-7 et purifié pour obtenir le produit souhaité. Le rendement était de 85%.

Exemple 2-12

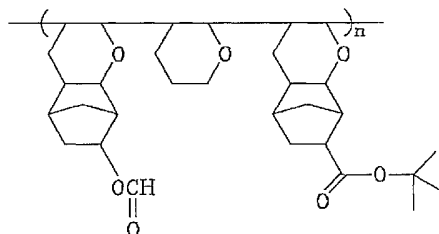
[0087]



26,4 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-2 et 18,6 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-5 ont été polymérisés de la même manière que dans l'exemple 2-1 et le polymère obtenu a été purifié. Le rendement était de 65%. Ensuite, le polymère obtenu a été hydrolysé de la même manière que dans l'exemple 2-7 et purifié pour obtenir le produit souhaité, avec un rendement de 83%.

Exemple 2-13

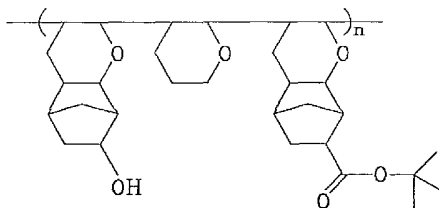
[0088]



8,7 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-1, 6,7 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-3 et 3,0 g de dihydropyrane ont été polymérisés de la même manière que dans l'exemple 2-1 et le polymère souhaité obtenu a été purifié. Le rendement était de 82%.

Exemple 2-14

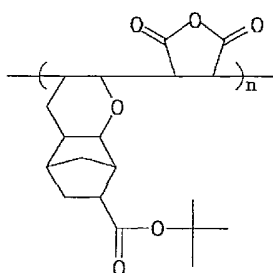
[0089]



[0090] Le polymère obtenu dans l'exemple 2-13 a été hydrolysé de la même manière que dans l'exemple 2-7 et purifié pour obtenir le produit souhaité, avec un rendement de 85%.

Exemple 2-15

[0091]

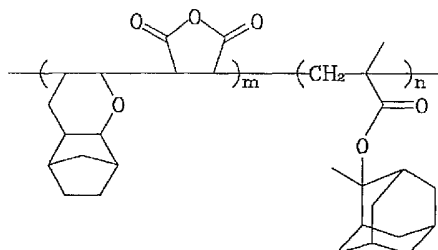


4,9 g d'anhydride maléique et 7,5 g du monomère obtenu dans l'exemple 1-1 ont été dissous dans 12 g de THF anhydre et, ensuite, 0,82 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) ont été ajoutés. Ensuite, on a effectué trois dégazages successifs par un procédé de congélation et de mise sous vide. Le produit obtenu a été polymérisé à 65°C en 24 heures.

[0092] Après la fin de la réaction, le produit résultant obtenu a été précipité dans un excès d'une solution d'alcool isopropylique (10 volumes). Le précipité obtenu a été dissous à nouveau dans du THF et ensuite on a effectué une précipitation avec une solution d'alcool isopropylique. Le précipité obtenu a été filtré et séché sous vide dans une étuve à 50°C pendant 24 heures, ce qui a permis d'obtenir le produit souhaité, avec un rendement de 85%.

Exemple 2-16

[0093]



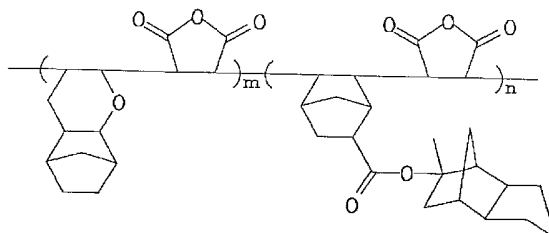
4,5 g de 3-oxa-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-4-ène, 3,0 g d'anhydride maléique et 9,4 g de méthacrylate de 2-méthyl-2-adamantyle ont été dissous dans 12 g de THF et, ensuite, on a ajouté 0,82 g d'AIBN. Ensuite, on a effectué un dégazage et le produit résultant a été polymérisé à 65°C en 24 heures.

[0094] Après la fin de la réaction, le produit résultant obtenu a été précipité dans un excès d'une solution d'alcool isopropylique (10 volumes). Le précipité obtenu a été dissous à nouveau dans du THF et ensuite on a effectué à nouveau une précipitation avec une solution d'alcool isopropylique. Le précipité obtenu a été filtré et séché sous vide dans une étuve à 50°C pendant 24 heures, ce qui a permis d'obtenir le produit souhaité, avec un rendement de 83%.

[0095] Le poids moléculaire moyen en poids (Mw) et la polydispersité (Mw/Mn) du produit obtenu étaient respectivement, de 9500 et de 2,1.

Exemple 2-17

[0096]



[0097] La polymérisation a été effectuée de la même manière que dans l'exemple 2-16, en utilisant 4,5 g de 3-oxa-tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-4-ène, 6,0 g d'anhydride maléique et 11,5 g de 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,7}]décanyl-5-norbornène-2-carboxylate (MTCDNC), ceci étant suivi par une purification, pour obtenir le polymère souhaité, avec un rendement de 76%.

[0098] Le poids moléculaire moyen en poids (Mw) et la polydispersité (Mw/Mn) du produit obtenu étaient, respectivement, de 8000 et de 2,3.

Exemple 3

Préparation d'une composition de résist et performance en lithographie

[0099] Des compositions de résist ont été préparées en dissolvant complètement 1,0 g des polymères synthétisés dans les exemples 2-1 à 2-17, 0,02 g de trifluoro-méthane sulfonate (triflate) de triphénylsulfonium en tant que GPA et 2 mg de triisodécylamine en tant que base organique, dans 8,0 g de cyclohexanone. La solution a ensuite été filtrée sur une membrane filtrante de 0,2 µm. Des tranches de Si traitées avec un revêtement antiréfléchissant (RAR) ont reçu un revêtement des compositions de résist d'une épaisseur d'environ 0,3 µm.

[0100] Ensuite, les tranches apprêtées ont été soumises à une cuisson douce à 120°C pendant 90 secondes, puis exposées à un laser excimer à fluorure d'argon (NA = 0,6), ceci étant suivi par une opération de cuisson à 120°C durant 90 secondes.

[0101] Ensuite, les produits obtenus ont été développés en utilisant une solution à 2,38% en poids d'hydroxyde de tétraméthyl ammonium (HTMA) pendant environ 60 secondes pour former les motifs de résist.

[0102] Dans ces conditions, on a obtenu une résolution avec des motifs de lignes et d'espaces de 0,15 μm , avec des doses d'exposition de 10 à 30 mJ/cm^2 .

[0103] Comme le polymère photosensible selon la présente invention comprend essentiellement un alcényle éther à cycles multiples, il a une excellente résistance à la gravure à sec. Egalement, comme le polymère photosensible selon la présente invention, comprend une structure à cycles pyrane dans son ossature, il a de remarquables propriétés d'adhésion aux couches sous-jacentes. En outre, comme les polymères peuvent être synthétisés d'une manière simple, on peut préparer des monomères ayant différentes structures en utilisant différents dérivés du norbornène, qui sont largement utilisés pour la réalisation de polymères servant à former des photorésists et différents copolymères peuvent facilement être obtenus selon les besoins.

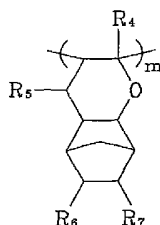
[0104] En particulier, quand on utilise un catalyseur de type métal lourd pour la polymérisation des dérivés du norbornène bien connus dans l'art antérieur pour leur excellente résistance à la gravure à sec, ceci provoque de manière inévitable une contamination des compositions des résists résultants par les dérivés du norbornène, et rend impossible leur utilisation normale dans des compositions de résists conventionnelles. Par contre, les polymères photosensibles selon la présente invention, sont préparés par une polymérisation cationique, ce qui permet de fournir une structure avec une ossature à cycles multiples sans contamination par des catalyseurs du type métaux lourds.

[0105] Egalement, le polymère photosensible constituant la composition de résist selon la présente invention, peut être utilisé avec différentes sources lumineuses, en particulier les lasers excimers à fluorure de krypton (248 nm), les lasers excimers à fluorure d'argon (193 nm) et les lasers excimers à fluor (157 nm). En particulier, dans le cas où on utilise des lasers excimers à fluor ayant une longueur d'onde de 157 nm, la composition de résist selon la présente invention permet de minimiser ou de supprimer l'utilisation de groupes fonctionnels à faible transmittance, comme par exemple les groupes phényle ou les groupes carboxyle et on peut lui incorporer un groupe contenant un hydrocarbure fluoré ayant de remarquables propriétés de transmittance à 157 nm, par un procédé de substitution simple. Dans ces conditions, on peut assurer une transmittance améliorée et une résolution élevée dans les procédés de lithographie.

[0106] Alors que l'invention a été illustrée et décrite plus particulièrement en se reportant à ses formes d'exécution préférées, il est entendu pour ceux versés dans l'art que différents changements dans la forme et dans des détails peuvent intervenir sans se départir de l'esprit de l'invention ou sortir de son domaine d'application, tel qu'il est défini dans les revendications annexées.

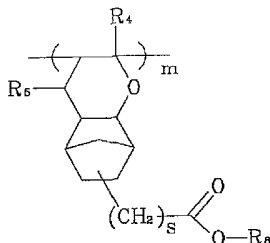
Revendications

1. Polymère photosensible comprenant une unité monomère représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_4 est H, R_5 est -H ou CH_3 et R_6 et R_7 sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré.

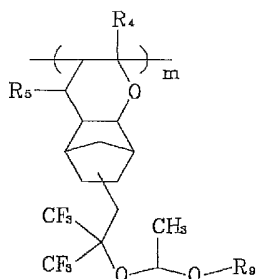
2. Polymère photosensible selon la revendication 1, dans lequel au moins un d'entre R_6 et R_7 comprend un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe alkyloxy, un groupe carboxyle, un groupe carbonyle, un groupe ester ou un groupe alkyloxy fluoré.
3. Polymère photosensible selon la revendication 2, ayant une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_8 est un groupe hydrocarbure en C_4 - C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

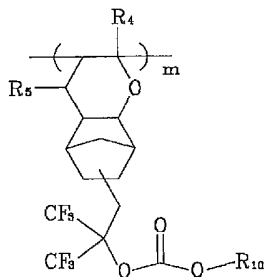
4. Polymère photosensible selon la revendication 3, dans lequel R_8 est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyloxy ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6 - C_{12} substitué ou non substitué.

5. Polymère photosensible selon la revendication 4, dans lequel R_8 est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
6. Polymère photosensible selon la revendication 2, ayant une structure représentée par la formule suivante:



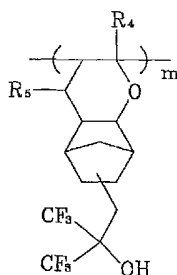
dans laquelle R_9 est un groupe hydrocarbure en C_1-C_{20} .

7. Polymère photosensible selon la revendication 6, dans lequel R_9 est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.
8. Polymère photosensible selon la revendication 2, ayant une structure représentée par la formule suivante:

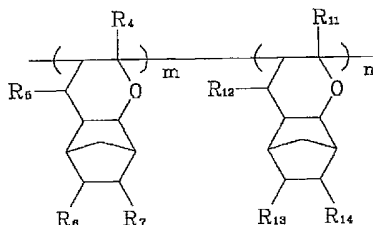


dans laquelle R_{10} est un groupe hydrocarbure en C_1-C_{20} .

9. Polymère photosensible selon la revendication 8, dans lequel R_{10} est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.
10. Polymère photosensible selon la revendication 2, ayant une structure représentée par la formule suivante:

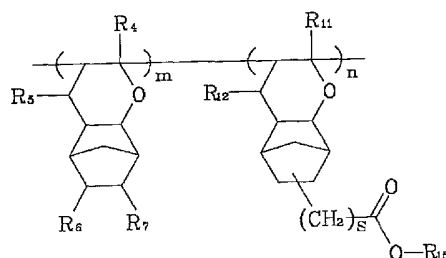


11. Polymère photosensible ayant une structure représentée par la formule suivante:



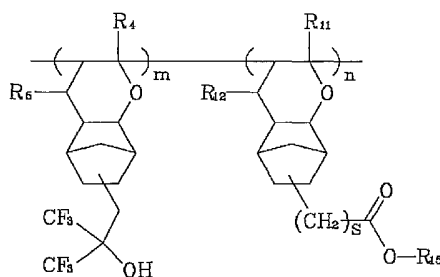
dans laquelle R_4 et R_{11} sont H, R_5 et R_{12} sont, de manière indépendante -H ou -CH₃, R_6 , R_7 , R_{13} et R_{14} sont, de manière indépendante -H, -OH ou groupe comprenant un groupe alkyle, hydroalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré, au moins un d'entre R_6 , R_7 , R_{13} et R_{14} comprend un groupe dissociable par un acide et $m/(m+n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9.

12. Polymère photosensible selon la revendication 11, dans lequel au moins un d'entre R₆, R₇, R₁₃ et R₁₄ comprend un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe alkyloxy, un groupe carboxyle, un groupe carbonyle, un groupe ester ou un groupe alkyloxy fluoré.
13. Polymère photosensible selon la revendication 12, ayant une structure représentée par la formule suivante:



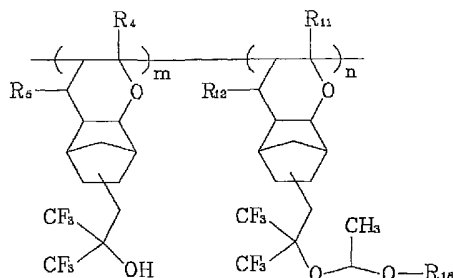
dans laquelle R₁₅ est un groupe hydrocarbure en C₄-C₁₂ dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

14. Polymère photosensible selon la revendication 13, dans lequel R₁₅ est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C₆-C₁₂ substitué ou non substitué.
15. Polymère photosensible selon la revendication 14, dans lequel R₁₅ est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
16. Polymère photosensible selon la revendication 12, ayant une structure représentée par la formule suivante:



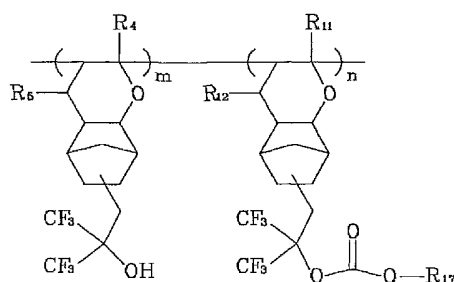
dans laquelle R₁₅ est un groupe hydrocarbure en C₄-C₁₂ dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

17. Polymère photosensible selon la revendication 16, dans lequel R₁₅ est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C₆-C₁₂ substitué ou non substitué.
18. Polymère photosensible selon la revendication 17, dans lequel R₁₅ est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
19. Polymère photosensible selon la revendication 12, ayant une structure représentée par la formule suivante:



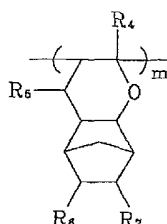
dans laquelle R₁₆ est un groupe hydrocarbure en C₁-C₂₀.

20. Polymère photosensible selon la revendication 19, dans lequel R₁₆ est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.
21. Polymère photosensible selon la revendication 12, ayant une structure représentée par la formule suivante:



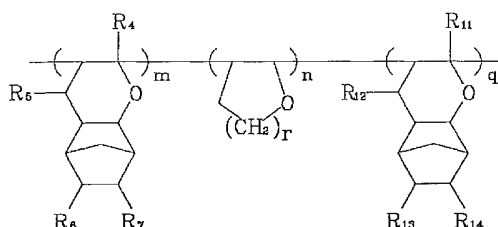
dans laquelle R_{17} un groupe hydrocarbure en C_1-C_{20} .

22. Polymère photosensible selon la revendication 21, dans lequel R_{17} est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.
23. Polymère photosensible comprenant un produit polymérisé (a) d'au moins une unité monomère ayant une structure représentée par la formule suivante:



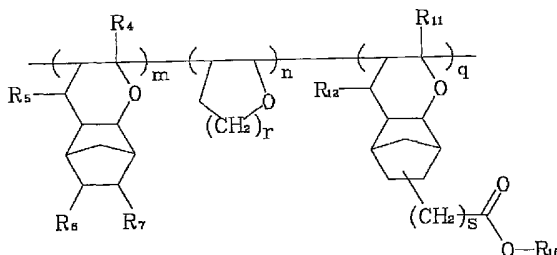
dans laquelle R_4 est H, R_5 est -H ou $-CH_3$, R_6 et R_7 sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un group comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré, et (b) d'au moins une unité comonomère choisie dans le groupe constitué par l'unité monomère qu'est l'anhydride maléique, l'unité monomère qu'est un acrylate ou un méthacrylate, une unité monomère qu'est le norbornène et l'unité monomère qu'est le dihydrofurane ou le dihydropyrane.

24. Polymère photosensible selon la revendication 23, dans lequel au moins un d'entre R_6 et R_7 comprend un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe alkyloxy, un groupe carboxyle, un groupe carbonyle, un groupe ester ou un groupe alkyloxy fluoré.
25. Polymère photosensible selon la revendication 23, dans lequel l'unité comonomère est une unité monomère qui est le dihydrofurane ou le dihydropyrane, ce polymère ayant la structure représentée par la formule suivante:



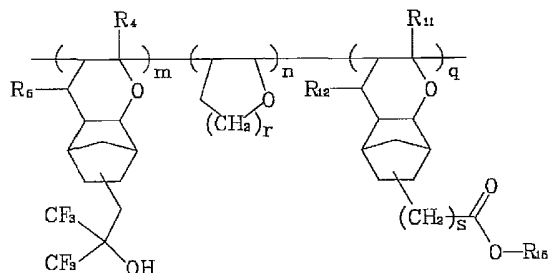
dans laquelle r est 1 ou 2, R_{11} est H, R_{12} est -H ou $-CH_3$, R_{13} et R_{14} sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré, au moins un d'entre R_6 , R_7 , R_{13} et R_{14} comprend un groupe dissociable par un acide, $m/(m + n + q)$ est dans la plage de 0,1 à 0,8, $n/(m + n + q)$ est dans la plage de 0,1 à 0,8 et $q/(m + n + q)$ est dans la plage de 0,1 à 0,8.

26. Polymère photosensible selon la revendication 25, ayant une structure représentée par la formule suivante:



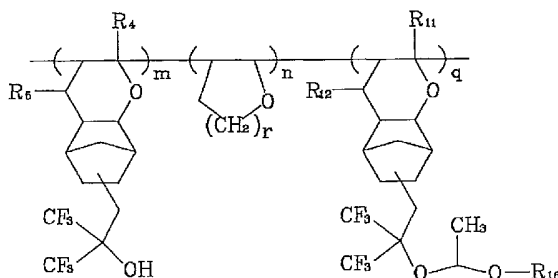
dans laquelle R_{15} est un groupe hydrocarbure en C_4-C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

27. Polymère photosensible selon la revendication 26, dans lequel R₁₅ est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C₆-C₁₂ substitué ou non substitué.
28. Polymère photosensible selon la revendication 27, dans lequel R₁₅ est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
29. Polymère photosensible selon la revendication 25, ayant une structure représentée par la formule suivante:



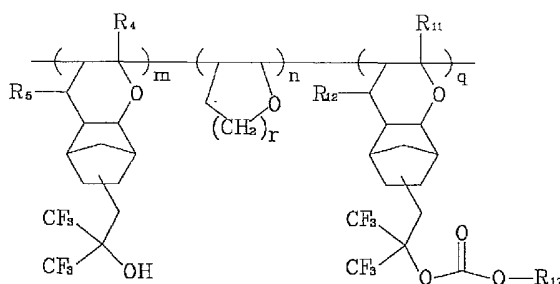
dans laquelle R₁₅ est un groupe hydrocarbure en C₄-C₁₂ dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

30. Polymère photosensible selon la revendication 29, dans lequel R₁₅ est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C₆-C₁₂ substitué ou non substitué.
31. Polymère photosensible selon la revendication 30, dans lequel R₁₅ est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
32. Polymère photosensible selon la revendication 25, ayant une structure représentée par la formule suivante:



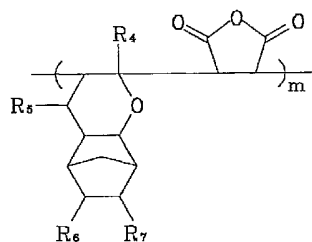
dans laquelle R₁₆ est un groupe hydrocarbure en C₁-C₂₀.

33. Polymère photosensible selon la revendication 32, dans lequel R₁₆ est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.
34. Polymère photosensible selon la revendication 25, ayant une structure représentée par la formule suivante:

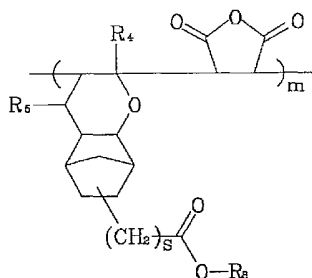


dans laquelle R₁₇ est un groupe hydrocarbure en C₁-C₂₀.

35. Polymère photosensible selon la revendication 34, dans lequel R₁₇ est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.
36. Polymère photosensible selon la revendication 23, dans lequel l'unité comonomère est une unité monomère qui est l'anhydride maléique, ce polymère ayant une structure représentée par la formule suivante:



37. Polymère photosensible selon la revendication 36, ayant une structure représentée par la formule suivante:

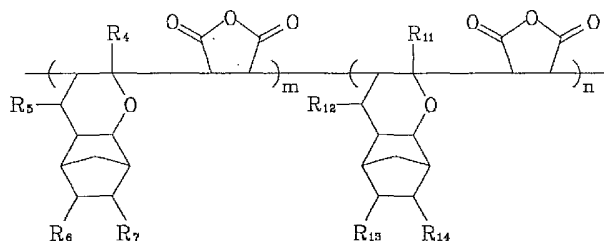


dans laquelle R_8 est un groupe hydrocarbure en C_4-C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

38. Polymère photosensible selon la revendication 37, dans lequel R_8 est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6-C_{12} substitué ou non substitué.

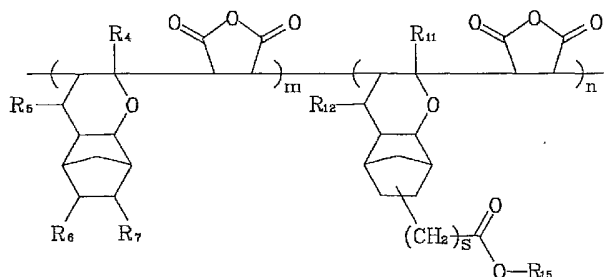
39. Polymère photosensible selon la revendication 38, dans lequel R_8 est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.

40. Polymère photosensible selon la revendications 36, ayant une structure représentée par la formule suivante:



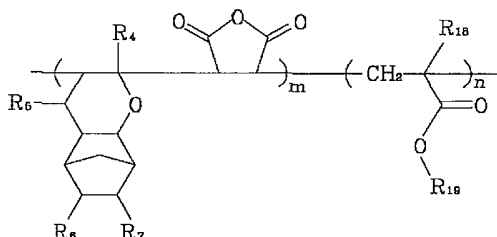
dans laquelle R_{11} est H, R_{12} est -H ou $-CH_3$, R_{13} et R_{14} sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré, au moins un d'entre R_6 , R_7 , R_{13} , et R_{14} comprend un groupe dissociable par un acide, $m/(m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9 et $n/(m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9.

41. Polymère photosensible selon la revendication 40, ayant une structure représentée par la formule suivante:



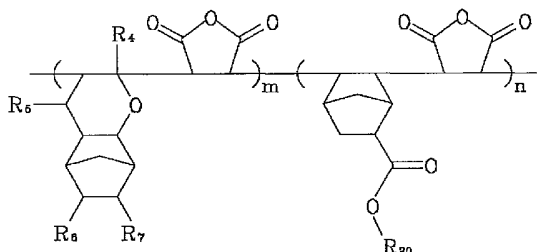
dans laquelle R_{15} est un groupe hydrocarbure en C_4-C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

42. Polymère photosensible selon la revendication 41, dans lequel R₁₅ est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C₆-C₁₂ substitué ou non substitué.
43. Polymère photosensible selon la revendication 42, dans lequel R₁₅ est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
44. Polymère photosensible selon la revendication 23, dans lequel l'unité comonomère comprend une unité monomère qui est l'anhydride maléique et une unité monomère qui est un acrylate ou un méthacrylate, ce polymère ayant une structure représentée par la formule suivante:



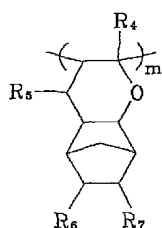
dans laquelle R₁₈ est -H ou -CH₃, R₁₉ est un groupe dissociable par un acide, m/(m + n) est dans la plage de 0,1 à 0,9 et n/(m + n) est dans la plage de 0,1 à 0,9.

45. Polymère photosensible selon la revendication 44, dans lequel R₁₉ est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C₆-C₁₂ substitué ou non substitué.
46. Polymère photosensible selon la revendication 45, dans lequel R₁₉ est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
47. Polymère photosensible selon la revendication 23, dans lequel l'unité comonomère comprend une unité monomère qui est l'anhydride maléique et une unité monomère qui est le norbornène, le polymère ayant une structure représentée par la formule suivante:



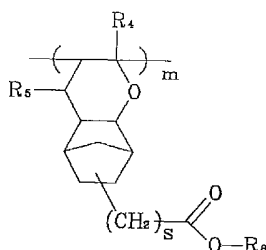
dans laquelle R₂₀ est un groupe dissociable par un acide, m/(m + n) est dans la plage de 0,1 à 0,8 et n/(m + n) est dans la plage de 0,1 à 0,8.

48. Polymère photosensible selon la revendication 47, dans lequel R₂₀ est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C₆-C₁₂ substitué ou non substitué.
49. Polymère photosensible selon la revendication 48, dans lequel R₂₀ est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
50. Composition de résist comprenant:
 (a) un polymère photosensible ayant une structure représentée par la formule suivante:



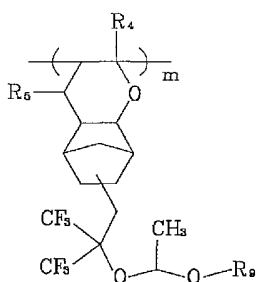
dans laquelle R_4 est H, R_5 est -H ou $-CH_3$, R_6 et R_7 sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré; et (b) un générateur photoacide (GPA).

51. Composition de résist selon la revendication 50, dans laquelle au moins un d'entre R_6 et R_7 comprend un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe alkyloxy, un groupe carboxyle, un groupe carbonyle, un groupe ester ou un groupe alkyloxy fluoré.
52. Composition de résist selon la revendication 51, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_8 est un groupe hydrocarbure en C_4-C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

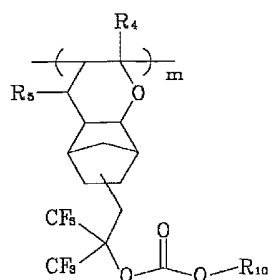
53. Composition de résist selon la revendication 52, dans laquelle R_8 est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6-C_{12} substitué ou non substitué.
54. Composition de résist selon la revendication 53, dans laquelle R_8 est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
55. Composition de résist selon la revendication 51, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_9 est un groupe hydrocarbure en C_1-C_{20} .

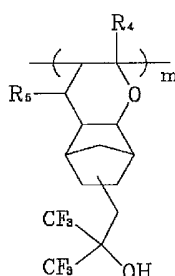
56. Composition de résist selon la revendication 55, dans laquelle R_9 est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.
57. Composition de résist selon la revendication 51, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:

CH 696 810 A5

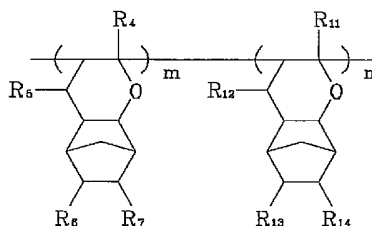


dans laquelle R_{10} est un groupe hydrocarbure en C_1-C_{20} .

58. Composition de résist selon la revendication 57, dans laquelle R_{10} est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.
59. Composition de résist selon la revendication 51, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:

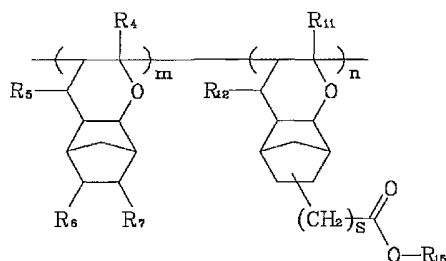


60. Composition de résist selon la revendication 50, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_{11} est H, R_{12} est -H ou $-CH_3$, R_{13} et R_{14} sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré, au moins un d'entre R_6 , R_7 , R_{13} et R_{14} comprend un groupe dissociable par un acide et $m/(m+n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9.

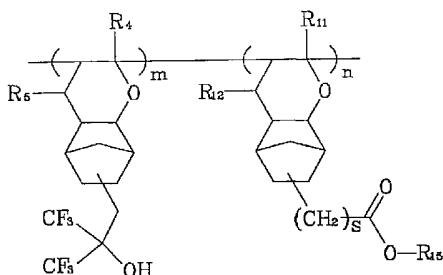
61. Composition de résist selon la revendication 60, dans laquelle au moins un d'entre R_6 , R_7 , R_{13} et R_{14} comprend un groupe alkyle, un groupe hydroxy alkyle un groupe alkyloxy, un groupe carboxyle, un groupe carbonyle, un groupe ester ou un groupe alkyloxy fluoré.
62. Composition de résist selon la revendication 61, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_{15} est un groupe hydrocarbure en C_4-C_{12} dissociable par un acide et s est dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

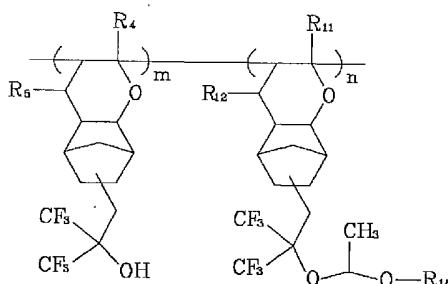
63. Composition de résist selon la revendication 62, dans laquelle R_{15} est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6-C_{12} substitué ou non substitué.

64. Composition de résist selon la revendication 63, dans laquelle R_{15} est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
65. Composition de résist selon la revendication 60, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



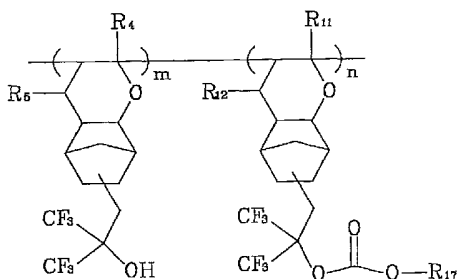
dans laquelle R_{15} est un groupe hydrocarbure en C_4-C_{12} dissociable par un acide et s est dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

66. Composition de résist selon la revendication 65, dans laquelle R_{16} est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6-C_{12} substitué ou non substitué.
67. Composition de résist selon la revendication 66, dans laquelle R_{15} est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
68. Composition de résist selon la revendication 61, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_{16} est un groupe hydrocarbure en C_1-C_{20} .

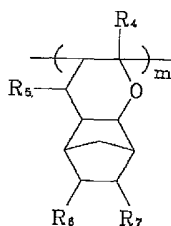
69. Composition de résist selon la revendication 68, dans laquelle R_{16} est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.
70. Composition de résist selon la revendication 61, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_{17} est un groupe hydrocarbure en C_1-C_{20} .

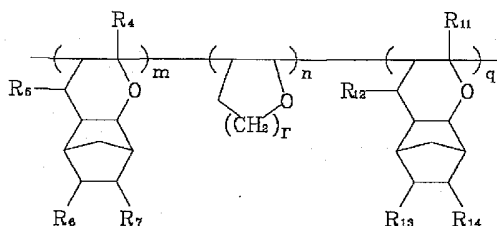
71. Composition de résist selon la revendication 70, dans laquelle R_{17} est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.

72. Composition de résist selon la revendication 60, dans laquelle le poids moléculaire moyen du polymère photosensible est de 3000–100 000.
73. Composition de résist selon la revendication 60, dans laquelle la quantité de GPA est de 1–30% en poids sur la base du poids du polymère photosensible.
74. Composition de résist selon la revendication 60, dans laquelle le GPA comprend des sels triarylsulfonium, des sels diaryliodonium, des sulfonates ou leurs mélanges.
75. Composition de résist selon la revendication 74, dans laquelle le GPA comprend le triflate de triphénylsulfonium, l'antimoniate de triphénylsulfonium, le triflate de diphenyliodonium, l'antimoniate de diphenyliodonium, le triflate de méthoxydiphényliodonium, le triflate de di-t-butyldiphényliodonium, les sulfonates de 2,6-dinitrobenzyle, les tris(alkylsulfonates) de pyrogallol, le triflate de N-hydroxy-succinimide, le triflate de norbornène-dicarboximide, le nonaflate de triphénylsulfonium, le nonaflate de diphenyliodonium, le nonaflate de méthoxydiphényliodonium, le nonaflate de di-t-butyldiphényliodonium, le nonaflate de N-hydroxy-succinimide, le nonaflate de norbornène-dicarboximide, le perfluorooctanesulfonate (PFOS) de triphénylsulfonium, le PFOS de diphenyliodonium, le PFOS du méthoxydiphényliodonium, le triflate de di-t-butyldiphényliodonium, le PFOS de N-hydroxysuccinimide, le PFOS de norbornène-dicarboximide ou leurs mélanges.
76. Composition de résist selon la revendication 60, comprenant, en outre, une base organique.
77. Composition de résist selon la revendication, dans laquelle la quantité de base organique est de 0,01%–2,0% en poids, sur la base du poids du polymère photosensible.
78. Composition de résist selon la revendication 76, dans laquelle la base organique comprend un composé aminée tertiaire seul ou un mélange d'au moins deux composés amines tertiaires.
79. Composition de résist selon la revendication 76, dans laquelle la base organique comprend la triéthylamine, la triisobutylamine, la triisooctylamine, la triisodécylamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la pyrrolidinone N-alkyle substituée, le caprolactame N-alkyle substitué, le valérolactame N-alkyle substitué ou leurs mélanges.
80. Composition de résist selon la revendication 60, comprenant, en outre, un tensioactif, à raison de 30 à 200 ppm.
81. Composition de résist, comprenant
 (a) un polymère photosensible comprenant un produit polymérisé (a-1) d'au moins une unité monomère ayant une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_4 est H, R_5 est -H ou -CH₃, R_6 et R_7 sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré et
 (a-2) d'au moins une unité de comonomère choisie dans le groupe constitué par une unité monomère qui est l'anhydride maléique, une unité monomère qui est un acrylate ou un méthacrylate, une unité monomère qui est le norbornène et une unité qui est le dihydrofurane ou le dihydropyrane; et
 (b) un GPA.

82. Composition de résist selon la revendication 81, dans laquelle au moins un d'entre R_6 et R_7 comprend un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe alkyloxy, un groupe carboxyle, un groupe carbonyle, un groupe ester ou un groupe alkyloxy fluoré.
83. Composition de résist selon la revendication 81, dans laquelle l'unité de comonomère est une unité monomère qui est le dihydrofurane ou le dihydropyrane et le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:

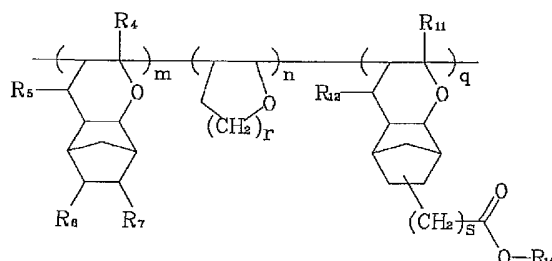


dans laquelle r est 1 ou 2, R_{11} est H, R_{12} est -H ou -CH₃, R_{13} et R_{14} sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré, au moins

CH 696 810 A5

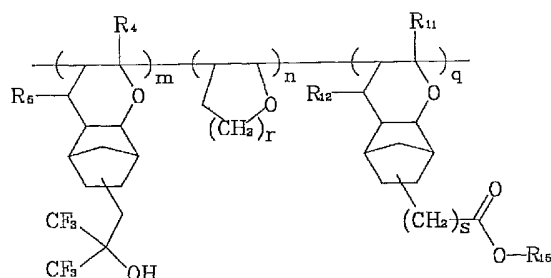
un d'entre R_6 , R_7 , R_{13} et R_{14} comprend un groupe dissociable par un acide, $m/(m + n + q)$ est dans la plage de 0,1 à 0,8, $n/(m + n + q)$ est dans la plage de 0,1 à 0,8 et $q/(m + n + q)$ est dans la plage de 0,1 à 0,8.

84. Composition de résist selon la revendication 83, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



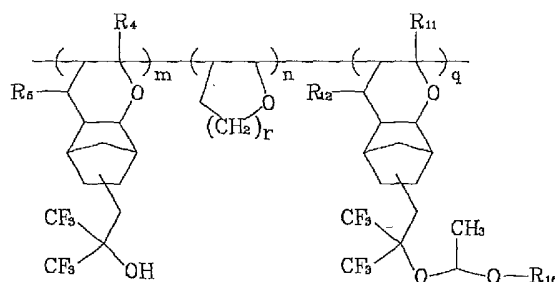
dans laquelle R_{15} est un groupe hydrocarbure en C_4 - C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

85. Composition de résist selon la revendication 84, dans laquelle R_{15} est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6 - C_{12} substitué ou non substitué.
86. Composition de résist selon la revendication 85, dans laquelle R_{15} est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
87. Composition de résist selon la revendication 83, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_{15} est un groupe hydrocarbure en C_4 - C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

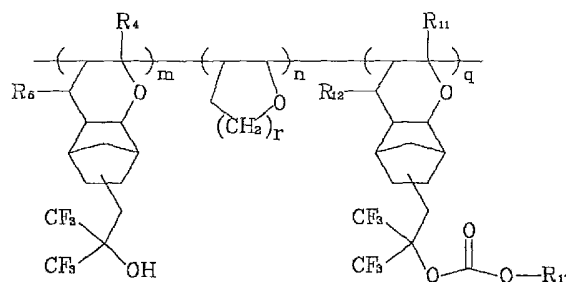
88. Composition de résist selon la revendications 87, dans laquelle R_{15} est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6 - C_{12} substitué ou non substitué.
89. Composition de résist selon la revendication 88, dans laquelle R_{15} est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
90. Composition de résist selon la revendication 83, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_{16} est un groupe hydrocarbure en C_1 - C_{20} .

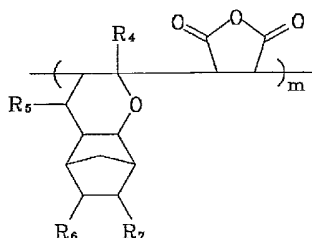
CH 696 810 A5

91. Composition de résist selon la revendication 90, dans laquelle R_{16} est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.
92. Composition de résist selon la revendication 83, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:

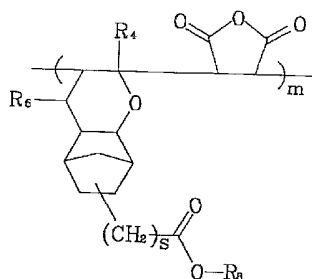


dans laquelle R_{17} est un groupe hydrocarbure en C_1-C_{20} .

93. Composition de résist selon la revendication 92, dans laquelle R_{17} est un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe t-butyle ou un groupe cyclohexyle.
94. Composition de résist selon la revendication 81, dans laquelle l'unité de comonomère est une unité monomère qui est l'anhydride maléique et le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:

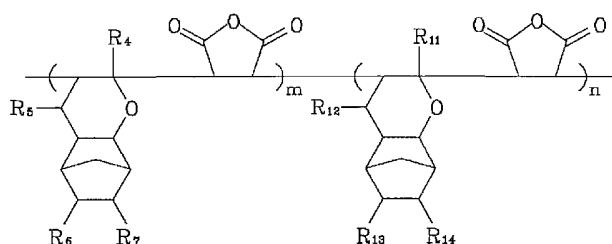


95. Composition de résist selon la revendication 94, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



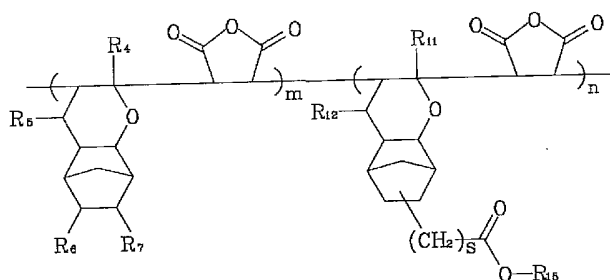
dans laquelle R_8 est un groupe hydrocarbure en C_4-C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

96. Composition de résist selon la revendication 95, dans laquelle R_8 est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6-C_{12} substitué ou non substitué.
97. Composition de résist selon la revendication 96, dans laquelle R_8 est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
98. Composition de résist selon la revendication 94, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



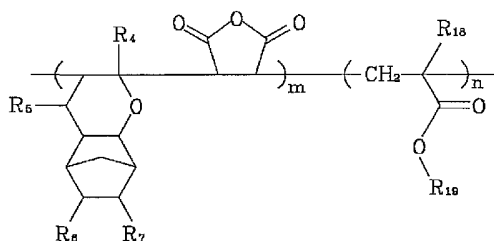
dans laquelle R_{11} est H, R_{12} est H ou $-CH_3$, R_{13} et R_{14} sont, de manière indépendante, -H, -OH ou un groupe comprenant un groupe alkyle, hydroxyalkyle, alkyloxy, carboxyle, carbonyle, ester ou alkyloxy fluoré, un moins un d'entre R_6 , R_7 , R_{13} et R_{14} comprend un groupe dissociable par un acide, $m/(m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9 et $n/(m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9.

99. Composition de résist selon la revendication 98, dans laquelle le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



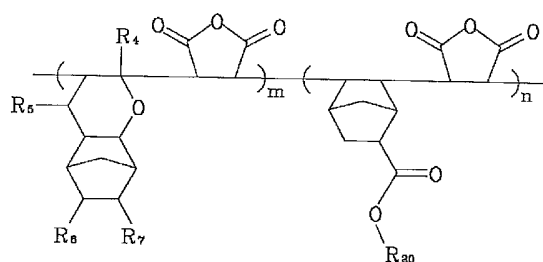
dans laquelle R_{15} est un groupe hydrocarbure en C_4-C_{12} dissociable par un acide et s est un nombre entier dans la plage de 0 inclus à 2 inclus.

100. Composition de résist selon la revendication 99, dans laquelle R_{15} est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6-C_{12} substitué ou non substitué.
101. Composition de résist selon la revendication 100, dans laquelle R_{15} est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
102. Composition de résist selon la revendication 81, dans lequel l'unité comonomère comprend une unité monomère qui est l'anhydride maléique et une unité monomère qui est un acrylate ou un méthacrylate et le polymère photosensible a une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_{18} est -H ou $-CH_3$, R_{19} est un groupe dissociable par un acide, $m/(m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9 et $n/(m + n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,9.

103. Composition de résist selon la revendication 102, dans laquelle R_{19} est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6-C_{12} substitué ou non substitué.
104. Composition de résist selon la revendication 103, dans laquelle R_{19} est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
105. Composition de résist selon la revendication 81, dans laquelle l'unité comonomère comprend une unité monomère qui est l'anhydride maléique et une unité monomère qui est le norbornène, le polymère photosensible ayant une structure représentée par la formule suivante:



dans laquelle R_{20} est un groupe dissociable par un acide, $m/(m+n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,8 et $n/(m+n)$ est dans la plage de 0,1 à 0,8.

106. Composition de résist selon la revendication 105, dans laquelle R_{20} est un groupe t-butyle, un groupe tétrahydropyranyle ou un groupe hydrocarbure alicyclique en C_6-C_{12} substitué ou non substitué.
107. Composition de résist selon la revendication 106, dans laquelle R_{20} est le groupe 1-méthyl-1-cyclohexyle, le groupe 1-éthyl-1-cyclohexyle, le groupe 2-méthyl-2-norbornyle, le groupe 2-éthyl-2-norbornyle, le groupe 2-méthyl-2-isobornyle, le groupe 2-éthyl-2-isobornyle, le groupe 8-méthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 8-éthyl-8-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décanyle, le groupe 2-méthyl-2-adamantyle, le groupe 2-éthyl-2-adamantyle, le groupe 1-adamantyl-1-méthyléthyle, le groupe 2-méthyl-2-fenchyle ou le groupe 2-éthyl-2-fenchyle.
108. Composition de résist selon la revendication 81, dans laquelle le poids moléculaire moyen du polymère photosensible est de 3000–100 000.
109. Composition de résist selon la revendication 81, dans laquelle la quantité de GPA est de 1–30% en poids, sur la base du poids du polymère photosensible.
110. Composition de résist selon la revendication 81, dans laquelle le GPA comprend des sels triarylsulfonium, des sels diarylsulfonium, des sulfonates ou leur mélanges.
111. Composition de résist selon la revendication 110, dans laquelle le GPA comprend le triflate de triphénylsulfonium, l'antimoniade de triphénylsulfonium, le triflate de diphenyliodonium, l'antimoniade de diphenyliodonium, le triflate de méthoxydiphényliodonium, le triflate de di-t-butylidiphényliodonium, les sulfonates de 2,6-dinitrobenzyle, les tris(alkylsulfonates) de pyrogallol, le triflate de N-hydroxy-succinimide, le triflate de norbornène-dicarboximide, le nonaflate de triphénylsulfonium, le nonaflate de diphenyliodonium, le nonaflate de méthoxydiphényliodonium, le nonaflate de di-t-butylidiphényliodonium, le nonaflate de N-hydroxy-succinimide, le nonaflate de norbornène-dicarboximide, le perfluorooctanesulfonate (PFOS) de triphénylsulfonium, le PFOS de diphenyliodonium, le PFOS de méthoxydiphényliodonium, le triflate de di-t-butylidiphényliodonium, le PFOS de N-hydroxysuccinimide, le PFOS de norbornène-dicarboximide ou leurs mélanges.
112. Composition de résist selon la revendication 81, comprenant, en outre, une base organique.
113. Composition de résist selon la revendication 112, dans laquelle la quantité de base organique est de 0,01%–2,0% en poids, sur la base du poids du polymère photosensible.
114. Composition de résist selon la revendication 112, dans laquelle la base organique comprend un composé aminé tertiaire seul ou un mélange d'au moins deux composés aminés tertiaires.
115. Composition de résist selon la revendication 112, dans laquelle la base organique comprend la triéthylamine, la triisobutylamine, la triisooctylamine, la triisodécylamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la pyrrolidinone N-alkyle substituée, le caprolactame N-alkyle substitué, le valérolactame N-alkyle substitué ou leurs mélanges.
116. Composition de résist selon la revendication 81, comprenant, en outre, un tensioactif à raison de 30 à 200 ppm.