



SPF Economie, PME, Classes
Moyennes & Energie
Office de la Propriété intellectuelle

(11) 1028306 B1

(47) Date de délivrance : 19/04/2022

(12) BREVET D'INVENTION BELGE

(47) Date de publication : 19/04/2022

(21) Numéro de demande : BE2021/5430

(22) Date de dépôt : 28/05/2021

(62) Divisé de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : G03F 7/004, C07C 69/54, G03F 7/039

(30) Données de priorité :

01/06/2020 JP 2020-095363

(73) Titulaire(s) :

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
Société à responsabilité limitée de droit japonais
104-8260, TOKYO
Japon

(72) Inventeur(s) :

MASUYAMA Tatsuro
554-8558 OSAKA
Japon

NAKAGAWA Takuya
554-8558 OSAKA
Japon

ICHIKAWA Koji
554-8558 OSAKA
Japon

(54) COMPOSE, RESINE, COMPOSITION DE RESIST ET PROCEDE DE PRODUCTION DE MOTIF DE RESIST

(57) L'invention concerne un composé représenté par la formule (I) telle que définie dans la revendication 1,

une résine et une composition de résist, où R1 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone pouvant avoir un atome d'halogène, R2 et R3 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone, R4 représente un atome de fluor, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, et -CH₂- inclus dans le groupe fluorure d'alkyle et le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-, R5 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 6 atomes de carbone ou un groupe labile en milieu acide, m2 représente un entier de 1 à 4, m4 représente un entier de 0 à 3 et m5 représente 1 ou 2, dans lequel $2 \leq m2 + m4 + m5 \leq 5$.

COMPOSE, RESINE, COMPOSITION DE RESIST ET PROCEDE DE
PRODUCTION DE MOTIF DE RESIST

Domaine technique

5 [0001]

La présente invention concerne un composé, une résine incluant une unité structurale dérivée du composé, une composition de résist comprenant la résine et un procédé de production d'un motif de résist en utilisant la composition de résist.

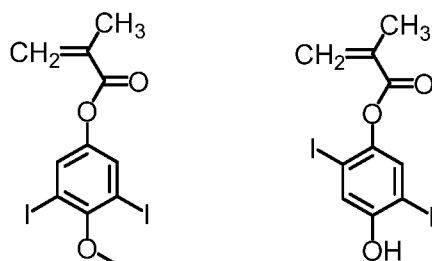
10

Etat de la technique

[0002]

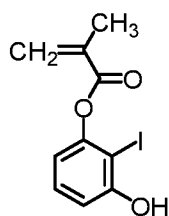
Le document JP 2015-161823 A mentionne des compositions de résist comprenant une résine incluant chacune une unité structurale dérivée des composés suivants.

15



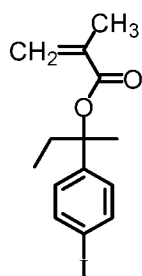
20

Le document JP 2018-095851 A mentionne une composition de résist comprenant une résine incluant une unité structurale dérivée du composé suivant.



25

Le document JP 2018-172640 A mentionne une composition de résist comprenant une résine incluant une unité structurale dérivée du composé suivant.



RESUME DE L'INVENTION

PROBLEMES A RESOUDRE PAR L'INVENTION

5 [0003]

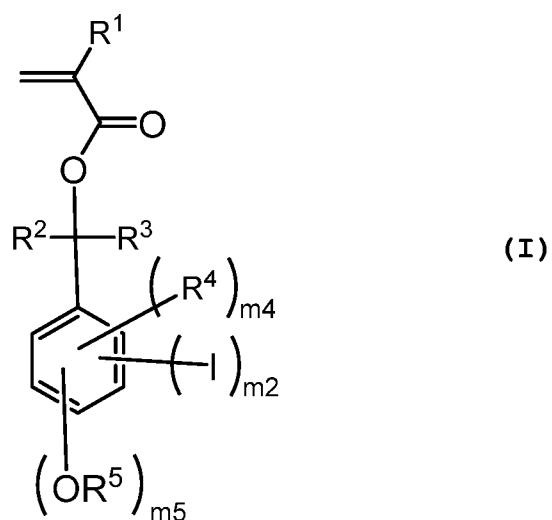
L'invention porte sur un composé qui forme un motif de résist avec une uniformité CD (CDU) qui est meilleure que celle d'un motif de résist formé à partir d'une composition de résist comprenant un composé incluant une unité structurelle dérivée des composés mentionnés ci-dessus.

MOYENS POUR RESOUDRE LES PROBLEMES

[0004]

15 La présente invention inclut ce qui suit.

[1] Un composé représenté par la formule (I) :



20 où, dans la formule (I),

R^1 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone pouvant avoir un atome d'halogène,

R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone,

R^4 représente un atome de fluor, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe fluorure d'alkyle ou le groupe alkyle peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$,

R^5 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 6 atomes de carbone ou un premier groupe labile en milieu acide,

m_2 représente un entier de 1 à 4,

m_4 représente un entier de 0 à 3, et lorsque m_4 vaut 2 ou plus, une pluralité de R^4 peuvent être identiques ou différents les uns des autres, et

m_5 représente 1 ou 2, et lorsque m_5 vaut 2, deux R^5 peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre,

dans laquelle $2 \leq m_2 + m_4 + m_5 \leq 5$.

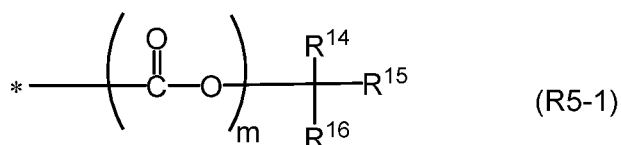
[2] Le composé selon [1], dans lequel m_2 vaut 1 ou 2 et m_5 vaut 1.

[3] Le composé selon [1] ou [2], où m_4 est 1 et R^4 est un groupe alcoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone.

[4] Le composé selon l'un quelconque de [1] à [3], dans lequel un site de liaison d'au moins un atome d'iode est en position méta par rapport à un site de liaison de $-C(R^2)(R^3)$ dans le cycle benzénique.

[5] Le composé selon l'un quelconque de [1] à [4], dans lequel un site de liaison de $-OR^5$ est en position ortho ou para par rapport au site de liaison de $-C(R^2)(R^3)$ dans le cycle benzénique.

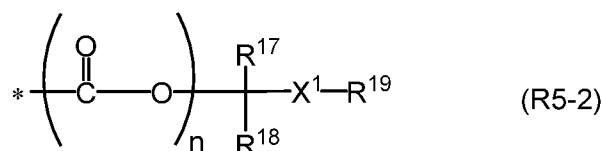
[6] Le composé selon l'un quelconque de [1] à [5], dans lequel le groupe labile aux acides comme pour au moins l'un de R^5 est un groupe représenté par la formule (R5-1) ou un groupe représenté par la formule (R5-2):



où, dans la formule (R5-1), R^{14} , R^{15} et R^{16} représentent chacun indépendamment un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant 2 à 8 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou un groupe obtenu en combinant ces groupes, et R^{14} et R^{15} sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone avec les atomes de carbone auxquels R^{14} et R^{15} sont liés,

m représente 0 ou 1, et

* représente un site de liaison:



où, dans la formule (R5-2), R^{17} et R^{18} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone, R^{19} représente un groupe hydrocarboné ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou R^{18} et R^{19} sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hétérocyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone avec les atomes de carbone et X^1 auxquels R^{18} et R^{19} sont liés, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné ou le groupe hétérocyclique peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{S}-$,

X^1 représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre,

n représente 0 ou 1, et

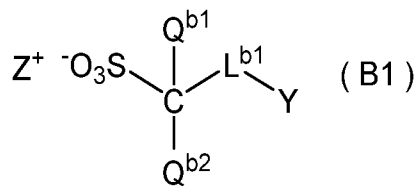
* représente un site de liaison.

[7] Une résine incluant une première unité structurale dérivée d'un composé selon l'un quelconque de [1] à [6].

[8] La résine selon [7], incluant en outre une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide autre que l'unité structurale dérivée du composé représenté par la formule (I).

[9] Une composition de résist comprenant la résine selon [7] ou [8] et un générateur d'acide.

[10] La composition de résist selon [9], dans laquelle le générateur d'acide comprend un sel représenté par la formule (B1):



où, dans la formule (B1),

Q^{b1} et Q^{b2} représentent chacun indépendamment un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

5 L^{b1} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 24 atomes de carbone, $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy,

10 Y représente un groupe méthyle qui peut avoir un substituant ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 24 atomes de carbone pouvant avoir un substituant, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$ ou $-\text{CO}-$ et

Z^+ représente un cation organique.

15 [11] La composition de résist selon [9] ou [10], comprenant en outre un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide.

[12] Procédé de production d'un motif de résist, qui comprend:

20 (1) une étape d'application de la composition de résist selon l'un quelconque de [9] à [11] sur un substrat,

(2) une étape de séchage de la composition appliquée pour former une couche de composition,

(3) une étape d'exposition de la couche de composition,

(4) une étape de chauffage de la couche de composition exposée,

25 et

(5) une étape de développement de la couche de composition chauffée.

[Effets de l'invention]

[0005]

30 Il est possible de produire un motif de résist avec une uniformité CD (CDU) satisfaisante en utilisant une composition de résist comprenant une résine incluant une unité structurale dérivée du composé de la présente invention.

DESCRIPTION DETAILLEE DES MODES DE REALISATION PREFERES DE
L'INVENTION

[0006]

- 5 Dans la présente description, sauf indication contraire, "(méth)acrylique" signifie « au moins un choisi dans le groupe constitué en un acrylate et un méthacrylate ». Les notations comme « acide (méth)acrylique » et « (méth)acryloyl » signifient la même chose.
- 10 Lorsqu'une unité structurelle ayant «CH₂ = C (CH₃) -CO-» ou «CH₂ = CH-CO-» est cité à titre d'exmple, une unité structurelle ayant les deux groupes doit être cité à titre exemple de manière similaire. Dans les groupes mentionnés dans la présente description, les groupes capables d'avoir à la fois une structure linéaire et une structure ramifiée peuvent avoir la structure linéaire ou ramifiée. Quand -CH₂- contenu dans un
- 15 groupe hydrocarboné ou analogue est remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-, le même exemple doit être appliqué à chaque groupe. « Groupe combiné » signifie un groupe dans lequel deux ou plusieurs groupes cités à titre d'exemple sont liés, et une valence du groupe peut varier de manière appropriée en fonction de l'état de liaison. « Dérivé » signifie
- 20 qu'une liaison C=C polymérisable incluse dans la molécule devient un groupe -C-C- par polymérisation. Quand il existe des stéréoisomères, tous les stéréoisomères sont inclus.

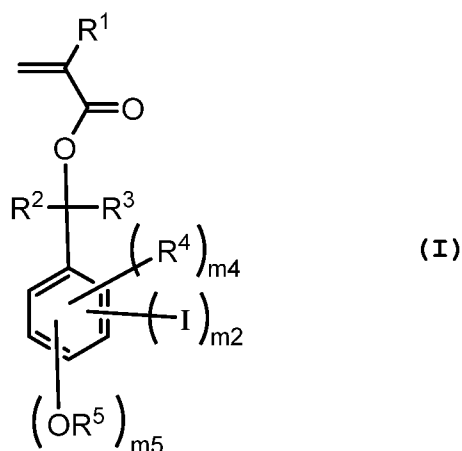
[0007]

- 25 Dans la présente description, « teneur en solides de composition de résist » signifie le total des teneurs dans lesquelles le solvant (E) mentionné ci-dessous est retiré de la quantité totale de la composition de résist.

[0008]

[Composé représenté par la formule (I)]

- 30 Le composé de la présente invention concerne un composé représenté par la formule (I) (dans la suite parfois appelé «composé (I)»):



où, dans la formule (I), tous les symboles sont les mêmes que ceux définis ci-dessus.

5 [0009]

Dans la formule (I), des exemples du groupe alkyle dans R^1 incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe n-propyle, un groupe isopropyle, un groupe n-butyle, un groupe sec-butyle, un tert-butyle, un groupe n-pentyle et un groupe n-hexyle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alkyle est de préférence de 1 à 4, de préférence encore de 1 à 3, et de préférence encore de 1 ou 2.

Des exemples d'atome d'halogène comme pour R^1 incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

15 Des exemples de groupe alkyle ayant un atome d'halogène comme pour R^1 incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe perfluoroisopropyle, un groupe perfluorobutyle, un groupe perfluorosec-butyle, un groupe perfluorotert-butyle, un groupe perfluoropentyle, un groupe perfluorohexyle, un groupe perchlorométhyle, un groupe perbromométhyle et un groupe périodométhyle.

R^1 est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

[0010]

25 Des exemples de groupe hydrocarboné dans R^2 et R^3 incluent les groupes hydrocarbonés aliphatiques (groupes hydrocarbonés à chaîne et groupes hydrocarbonés alicycliques, tels qu'un groupe alkyle, un groupe

alcényle, un groupe alcynyle, etc.), des groupes hydrocarbonés aromatiques et des groupes formés en les combinant.

Des exemples du groupe alkyle incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe n-propyle, un groupe isopropyle, un groupe n-butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe n-pentyle, un groupe n-hexyle, un groupe n-heptyle, un groupe 2-éthylhexyle, un groupe n-octyle, un groupe n-nonyle, un groupe n-décyle, un groupe n-undécyle, un groupe n-dodécyle et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alkyle est de préférence de 1 à 12, de préférence encore de 1 à 9, de préférence encore de 1 à 6, de préférence encore de 1 à 4, et de préférence encore de 1 à 3.

Des exemples du groupe alcényle incluent un groupe propényle, un groupe butényle, un groupe isobutényle, un groupe tert-butényle, un groupe pentényle, un groupe hexényle, un groupe heptényle, un groupe octynyle, un groupe isooctynyle et un groupe nonényle.

Des exemples de groupe alcynyle incluent un groupe éthynyle, un groupe propynyle, un groupe isopropynyle, un groupe butynyle, un groupe isobutynyle, un groupe tert-butynyle, un groupe pentynyle, un groupe hexynyle, un groupe octynyle, un groupe nonynyle et analogues .

Le groupe hydrocarboné alicyclique peut être un cycle monocyclique, polycyclique ou spiro, ou peut être saturé ou insaturé. Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique incluent des groupes cycloalkyle monocycliques tels qu'un groupe cyclopropyle, un groupe cyclobutyle, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle, un groupe cyclooctyle, un groupe cyclononyle, un groupe cyclodécyle et un groupe cyclododécyle. Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique incluent des groupes cycloalkyle polycycliques tels qu'un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné alicyclique est de préférence de 3 à 12, de préférence encore de 3 à 10 et de préférence encore de 3 à 8.

Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique incluent des groupes aryle tels qu'un groupe phényle, un groupe naphtyle, un groupe biphényle, un groupe anthryle, un groupe phénanthryle et un groupe binaphtyle.

[0011]

Dans le cas du groupe combiné, des groupes ayant des valences différentes dans les groupes mentionnés ci-dessus (un groupe alcanediyle, un groupe alcanétriyle, un groupe cycloalcanediyle, un groupe cycloalcanetriyle, etc.) peuvent être inclus.

5 Des exemples du groupe formé par combinaison incluent des groupes formés en combinant un groupe hydrocarboné aromatique avec un groupe hydrocarboné à chaîne (par exemple, un groupe hydrocarboné aromatique-groupe alcanediyle-*, un groupe alkyle-groupe hydrocarboné aromatique-*), des groupes formés en combinant un groupe
10 hydrocarboné alicyclique avec un groupe hydrocarboné à chaîne (par exemple, un groupe hydrocarboné alicyclique-groupe alcanediyle-*, un groupe alkyle-groupe hydrocarboné alicyclique-*) et des groupes formés en combinant un groupe hydrocarboné aromatique avec un groupe hydrocarboné alicyclique (par exemple, un groupe hydrocarboné
15 aromatique-groupe hydrocarboné alicyclique-*, un groupe hydrocarboné alicyclique-groupe hydrocarboné aromatique-*). * représente un site de liaison.

Des exemples de groupe hydrocarboné aromatique-groupe alcanediyle- * incluent des groupes aralkyle tels qu'un groupe benzyle et
20 un groupe phénéthyle.

Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique-groupe alcanediyle- * incluent un groupe cyclohexylméthyle, un groupe cyclohexyléthyle, un groupe 1-(adamantan-1-yl)méthyle et similaires.

Des exemples de groupe alkyle-groupe hydrocarboné alicyclique-*
25 incluent les groupes cycloalkyle ayant un groupe alkyle, tel qu'un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle et un groupe 2-alkyladamantan-2-yle.

Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique-groupe hydrocarboné alicyclique- * incluent les groupes phénylcyclohexyle et
30 analogues.

Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique-groupe hydrocarboné aromatique- * incluent les groupes cyclohexylphényle et analogues.

R^2 et R^3 sont chacun indépendamment de préférence un atome
35 d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et de

péréférence encore un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

[0012]

m2 vaut de préférence 1 ou 2.

5 [0013]

Des exemples de groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone comme pour R^4 incluent des groupes fluorure d'alkyle tels qu'un groupe trifluorométhyle, un groupe difluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe 2,2,2-trifluoroéthyle, un groupe 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe 2,2,3,3,3-pentafluoropropyle, un groupe perfluorobutyle, un groupe 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, un groupe perfluoropentyle, un groupe 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyle et un groupe perfluorohexyle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe fluorure d'alkyle est de
10 préférence de 1 à 4, et plus préférablement de 1 à 3.

Des exemples du groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone comme pour R^4 incluent des groupes alkyle tels qu'un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe isobutyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle, un
20 groupe hexyle, un groupe octyle et un groupe nonyle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alkyle est de préférence de 1 à 9, de préférence encore de 1 à 6, et de préférence encore de 1 à 4.

Lorsque $-CH_2-$ inclus dans le groupe alkyle dans R^4 est remplacé par $-O-$ ou $-CO-$, le nombre d'atomes de carbone avant le remplacement est
25 considéré comme le nombre total du groupe alkyle.

Des exemples du groupe dans lequel $-CH_2-$ inclus dans le groupe alkyle dans R^4 est remplacé par $-O-$ ou $-CO-$ incluent un groupe hydroxy (un groupe dans lequel $-CH_2-$ inclus dans le groupe méthyle est remplacé par $-O-$), un groupe carboxy (un groupe dans lequel $-CH_2-CH_2-$ inclus
30 dans le groupe éthyle est remplacé par $-O-CO-$), un groupe alcoxy (un groupe dans lequel $-CH_2-$ inclus à n'importe quelle position dans le groupe alkyle est remplacé par $-O-$), un groupe alcoxycarbonyle (un groupe dans lequel $-CH_2-CH_2-$ inclus à n'importe quelle position dans le groupe alkyle est remplacé par $-O-CO-$), un groupe alkylcarbonyle (un groupe dans
35 lequel $-CH_2-$ à n'importe quelle la position incluse dans le groupe alkyle est remplacée par $-CO-$), un groupe alkylcarbonyloxy (un groupe dans lequel -

CH₂-CH₂- à n'importe quelle position incluse dans le groupe alkyle est remplacé par -CO-O-), et un groupe obtenu en combinant au moins deux de ces groupes.

Des exemples du groupe dans lequel -CH₂- inclus dans le groupe fluorure d'alkyle dans R⁴ est remplacé par -O- ou -CO- incluent un groupe fluorure d'alcoxy (un groupe dans lequel -CH₂- inclus à n'importe quelle position dans le groupe fluorure d'alkyle est remplacé par -O-), un groupe fluorure d'alcoxycarbonyle (un groupe dans lequel -CH₂-CH₂- à n'importe quelle position incluse dans le groupe fluorure d'alkyle est remplacé par -O-CO-), un groupe fluorure d'alkylcarbonyle (un groupe dans lequel -CH₂- inclus à n'importe quelle position dans le groupe fluorure d'alkyle est remplacé par -CO-), un groupe fluorure d'alkylcarbonyloxy (un groupe dans lequel -CH₂-CH₂- inclus à n'importe quelle position dans le groupe fluorure d'alkyle est remplacé par -CO-O-) et un groupe obtenu en combinant deux ou plusieurs de ces groupes.

Des exemples de groupe alcoxy incluent des groupes alcoxy ayant 1 à 11 atomes de carbone, par exemple, un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe heptyloxy, un groupe octyloxy, un groupe nonyloxy, un groupe décylloxy et un groupe undécylloxy.

Des exemples de groupe alcoxycarbonyle incluent des groupes alcoxycarbonyle ayant 2 à 11 atomes de carbone, par exemple, un groupe méthoxycarbonyle, un groupe éthoxycarbonyle, un groupe propoxycarbonyle et un groupe butoxycarbonyle.

Des exemples de groupe alkylcarbonyle incluent des groupes alkylcarbonyle ayant 2 à 12 atomes de carbone, par exemple, un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle.

Des exemples de groupe alkylcarbonyloxy incluent des groupes alkylcarbonyloxy ayant 2 à 11 atomes de carbone, par exemple, un groupe méthylcarbonyloxy, un groupe éthylcarbonyloxy, un groupe propylcarbonyloxy et un groupe butylcarbonyloxy.

Des exemples du groupe fluorure d'alcoxy, du groupe fluorure d'alcoxycarbonyle, du groupe fluorure d'alkylcarbonyle et du groupe fluorure d'alkylcarbonyloxy incluent les groupes fluorure d'alcoxy ayant 1 à 5 atomes de carbone, les groupes fluorure d'alcoxycarbonyle ayant 2 à 5 atomes de carbone, les groupes fluorure d'alkylcarbonyle ayant 2 à 6

atomes de carbone et des groupes fluorure d'alkylcarbonyloxy ayant 2 à 5 atomes de carbone, par exemple, un ou plusieurs atomes d'hydrogène des groupes cités à titre d'exemple ci-dessus peuvent être substitués par un atome de fluor.

- 5 R^4 est de préférence un atome de fluor, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe fluorure d'alkyle et le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-), de préférence encore un groupe alcoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe
- 10 alcoxy ayant 1 à 3 atomes de carbone.

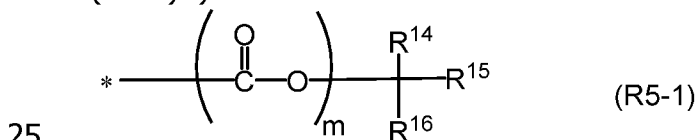
m_4 vaut de préférence 0 ou 1, et de préférence encore 0.

[0014]

- Des exemples du groupe alkylcarbonyle comme pour R^5 incluent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle. Le nombre
- 15 d'atomes dans le groupe alkylcarbonyle est de préférence de 2 à 4, et de préférence encore de 2 ou 3.

Le premier groupe labile en milieu acide comme pour R^5 signifie un groupe qui est éliminé par contact avec un acide, formant ainsi un groupe hydroxy.

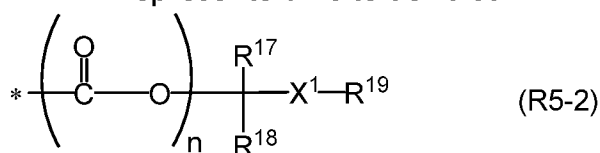
- 20 Le premier groupe labile en milieu acide inclut, par exemple, un groupe représenté par la formule (R5-1) (dans la suite parfois appelé «groupe labile en milieu acide (R5-1)») et un groupe représenté par la formule (R5-2) (dans la suite parfois appelé «groupe labile en milieu acide (R5-2)»):



- où, dans la formule (R5-1), R^{14} , R^{15} et R^{16} représentent chacun indépendamment un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant 2 à 8 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné
- 30 aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou un groupe obtenu en combinant ces groupes, ou R^{14} et R^{15} sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone avec les atomes de carbone auxquels R^{14} et R^{15} sont liés,

m représente 0 ou 1, et

* représente un site de liaison:



où, dans la formule (R5-2), R^{17} et R^{18} représentent chacun
indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné
5 ayant 1 à 12 atomes de carbone, R^{19} représente un groupe hydrocarboné
ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou R^{18} et R^{19} sont liés l'un à l'autre pour
former un groupe hétérocyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone avec les
atomes de carbone et X^1 auxquels R^{18} et R^{19} sont liés, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans
le groupe hydrocarboné ou le groupe hétérocyclique peut être remplacé
10 par $-\text{O}-$ ou $-\text{S}-$,

X^1 représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre,

n représente 0 ou 1, et

* représente un site de liaison.

[0015]

15 Des exemples du groupe alkyle représenté par R^{14} , R^{15} et R^{16}
incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un
groupe n-butyle, un groupe n-pentyle, un groupe n-hexyle, un groupe n-
heptyle, un groupe n-octyle et analogues. Le nombre d'atomes de carbone
du groupe alkyle comme pour R^{14} , R^{15} et R^{16} est de préférence de 1 à 6,
20 et de préférence encore de 1 à 3.

Des exemples du groupe alcényle comme pour R^{14} , R^{15} et R^{16}
incluent un groupe éthényle, un groupe propényle, un groupe
isopropényle, un groupe butényle, un groupe isobutényle, un groupe tert-
butényle, un groupe pentényle, un groupe hexényle, un groupe heptényle,
25 un groupe octynyle, un groupe isooctynyle et un groupe nonényle.

Le groupe hydrocarboné alicyclique représenté par R^{14} , R^{15} et R^{16}
peut être monocyclique ou polycyclique. Des exemples de groupe
hydrocarboné alicyclique monocyclique incluent des groupes cycloalkyle
tels qu'un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe
cycloheptyle et un groupe cyclooctyle. Des exemples du groupe
30 hydrocarboné alicyclique polycyclique incluent un groupe
décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les
groupes suivants (* représente une liaison). Le nombre d'atomes de

carbone du groupe hydrocarboné alicyclique comme pour R^{14} , R^{15} et R^{16} est de préférence de 3 à 16.



Des exemples de groupe hydrocarboné aromatique comme pour R^{14} , R^{15} et R^{16} incluent des groupes aryle tels qu'un groupe phényle, un groupe naphthyle, un groupe anthryle, un groupe biphényle et un groupe phénanthryle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné aromatique comme pour R^{aa1} , R^{aa2} et R^{aa3} est de préférence de 6 à 14, et de préférence encore de 6 à 10.

[0016]

Des exemples du groupe obtenu en combinant un groupe alkyle avec un groupe hydrocarboné alicyclique incluent un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle, un groupe méthylnorbornyle, un groupe cyclohexylméthyle, un groupe adamantylméthyle, un groupe norbornyléthyle et analogues.

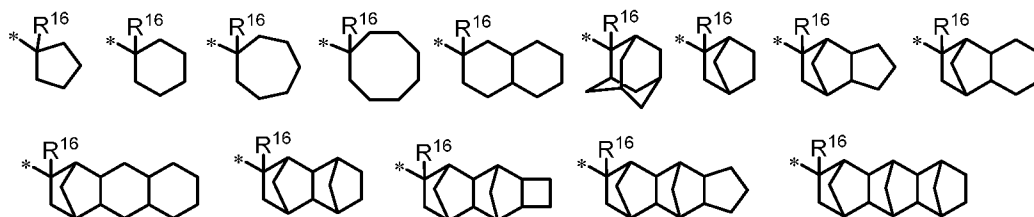
Des exemples du groupe obtenu en combinant un groupe alkyle avec un groupe hydrocarboné aromatique incluent un groupe p-méthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe tolyle, un groupe xilyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyl-6-éthylphényle et analogues.

Des exemples du groupe obtenu en combinant un groupe hydrocarboné alicyclique avec un groupe hydrocarboné aromatique incluent un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle et analogues.

m vaut de préférence 1.

[0017]

Lorsque R^{14} et R^{15} sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hydrocarboné alicyclique avec des atomes de carbone auxquels R^{14} et R^{15} sont liés, les exemples de $-C(R^{14})(R^{15})(R^{16})$ incluent les groupes suivants. Le groupe hydrocarboné alicyclique a de préférence 3 à 16 atomes de carbone, et de préférence encore de 3 à 12 atomes de carbone. * représente une liaison avec -O-.



[0018]

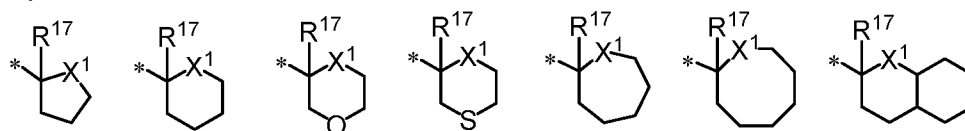
Des exemples du groupe hydrocarboné comme pour R^{17} , R^{18} et R^{19} incluent un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné aromatique et des groupes formés en combinant ces groupes.

Des exemples du groupe alkyle et du groupe hydrocarboné alicyclique incluent les mêmes que ceux mentionnés ci-dessus.

Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique incluent des groupes aryle tels qu'un groupe phényle, un groupe naphtyle, un groupe anthryle, un groupe biphényle et un groupe phénanthryle.

Des exemples du groupe combiné incluent des groupes obtenus en combinant le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique susmentionnés (un groupe cycloalkylalkyle, etc.), des groupes aralkyle (un groupe benzyle, etc.), des groupes hydrocarbonés aromatiques ayant un groupe alkyle (un groupe p-méthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe tolyle, un groupe xylyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyl-6-éthylphényle, etc.), des groupes hydrocarbonés aromatiques ayant un groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle, etc.), des groupes aryl-cycloalkyle (un groupe phénylcyclohexyle, etc.), et analogues.

Lorsque R^{18} et R^{19} sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hétérocyclique avec des atomes de carbone et X^1 auxquels R^{18} et R^{19} sont liés, les exemples de $-C(R^{17})(R^{18})-X^1-R^{19}$ incluent les groupes suivants. * représente une liaison.

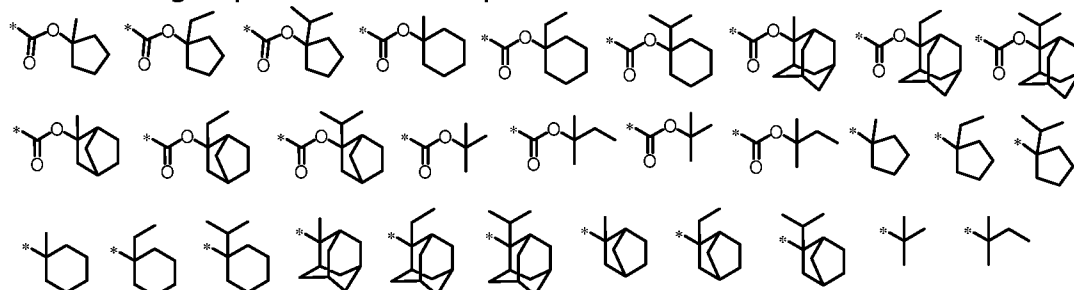


Au moins l'un de R^{17} et R^{18} est de préférence un atome d'hydrogène.

n vaut de préférence 0.

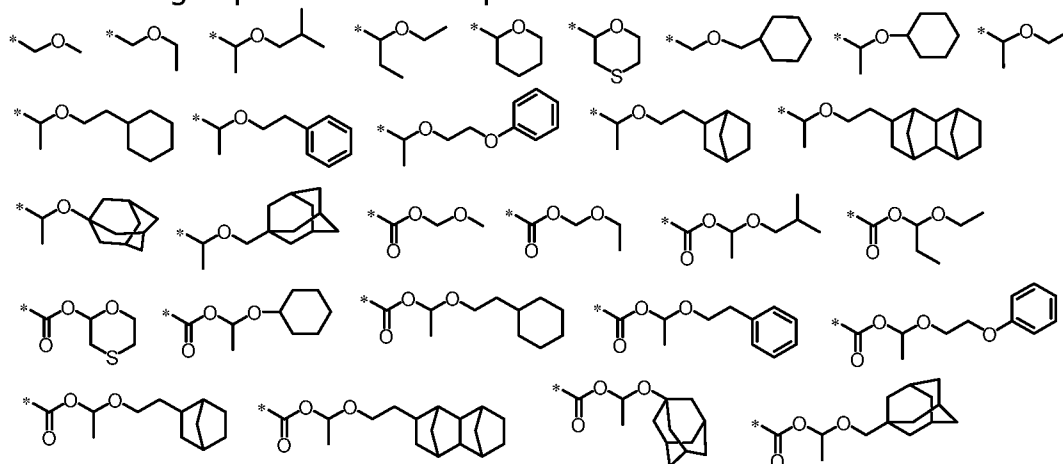
[0019]

Des exemples spécifiques du groupe labile en milieu acide (R5-1) incluent les groupes suivants. * représente une liaison.



5 [0020]

Des exemples spécifiques du groupe labile en milieu acide (R5-2) incluent les groupes suivants. * représente un lien.



[0021]

10 m5 vaut de préférence 1 ou 2.

[0022]

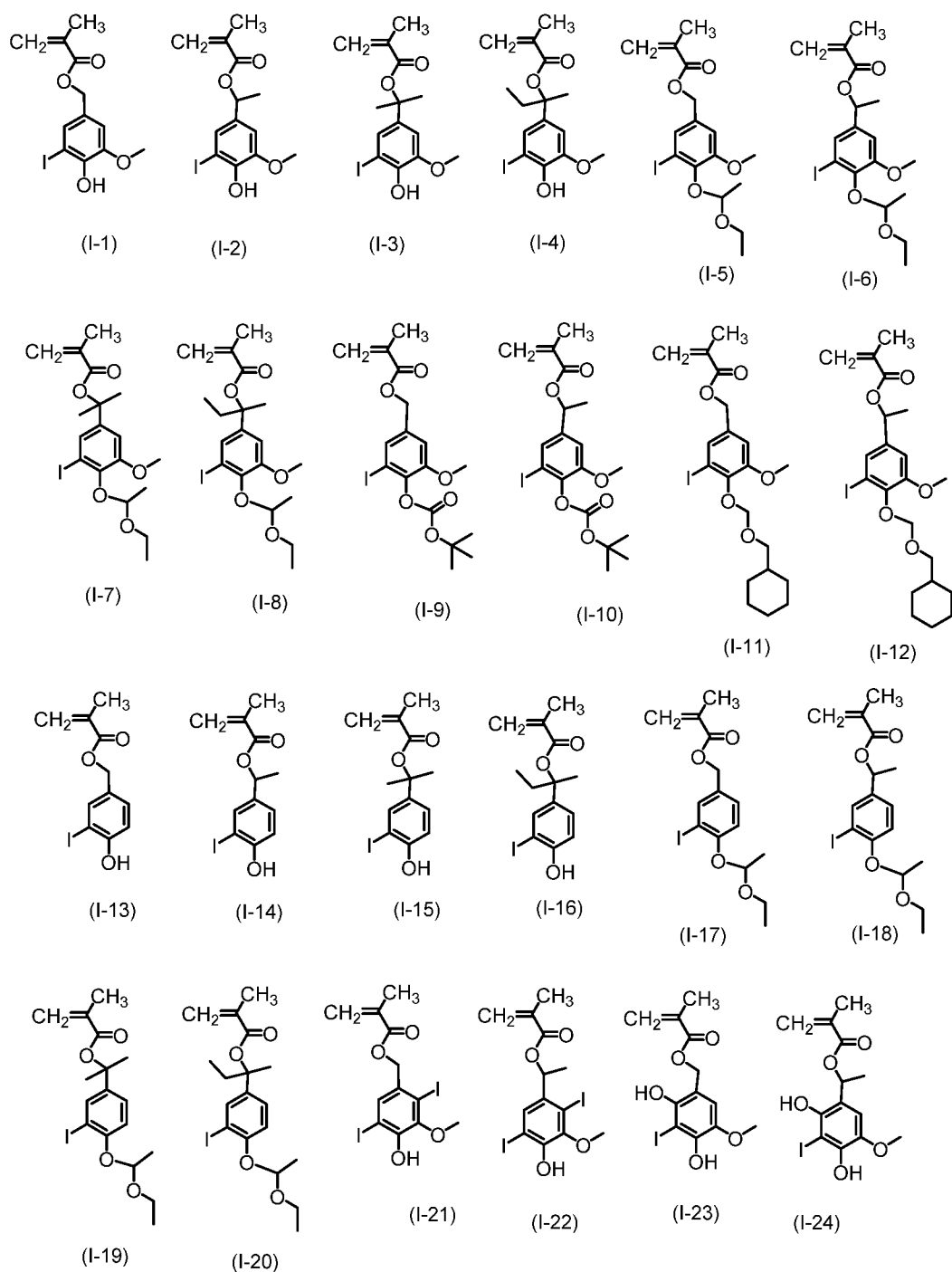
15 Le site de liaison de $-OR^5$ peut être en position ortho, en position méta ou en position para par rapport au site de liaison de $-C(R^2)(R^3)$ dans le cycle benzénique, et de préférence en position ortho ou en position para. Le site de liaison de l'atome d'iode peut être en position ortho, en position méta ou en position para par rapport au site de liaison de $-C(R^2)(R^3)$ dans le cycle benzénique, de préférence en position ortho ou en position position méta, et de préférence encore en position méta.

20 Lorsque m2 est égal à 2, les deux sites de liaison de deux atomes iodes sont de préférence en position méta par rapport au site de liaison de $-C(R^2)(R^3)$ dans le cycle benzénique.

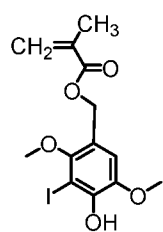
Le site de liaison de $-R^4$ peut être en position ortho, en position méta ou en position para par rapport au site de liaison de $-C(R^2)(R^3)$ dans le cycle benzénique, et de préférence en position méta ou en position para.

5 [0023]

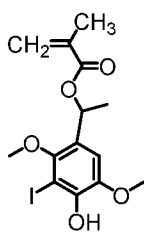
Des exemples du composé (I) incluent les composés suivants.



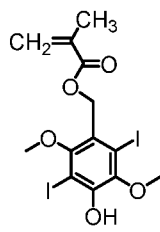
[0024]



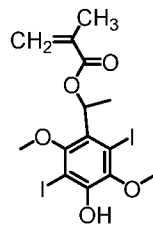
(I-25)



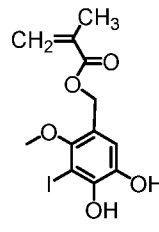
(I-26)



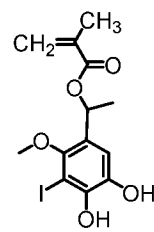
(I-27)



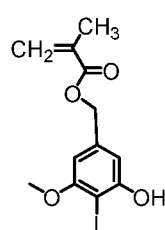
(I-28)



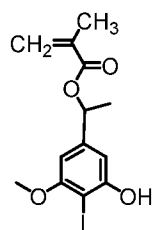
(I-29)



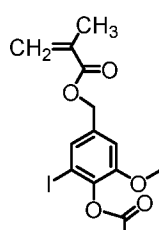
(I-30)



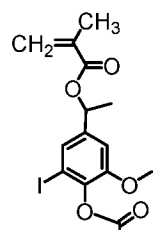
(I-31)



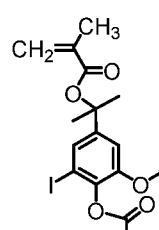
(I-32)



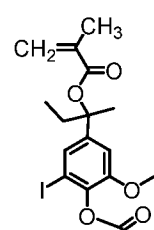
(I-33)



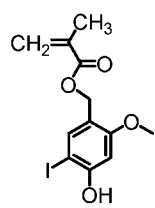
(I-34)



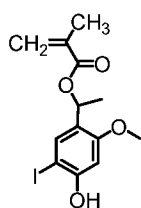
(I-35)



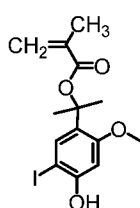
(I-36)



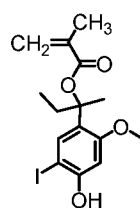
(I-37)



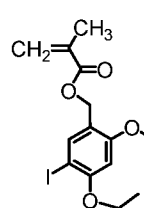
(I-38)



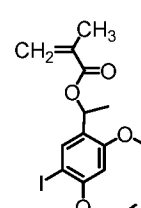
(I-39)



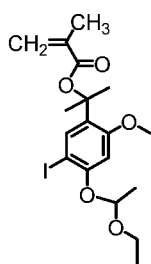
(I-40)



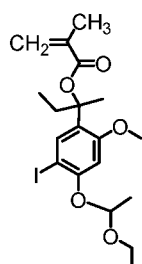
(I-41)



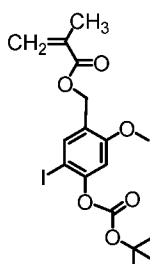
(I-42)



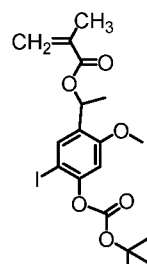
(I-43)



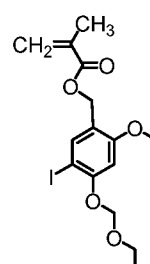
(I-44)



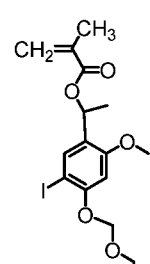
(I-45)



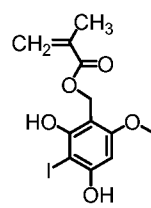
(I-46)



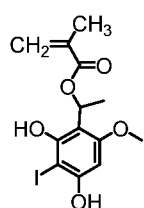
(I-47)



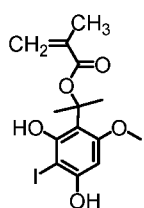
(I-48)



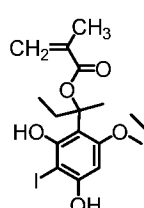
(I-49)



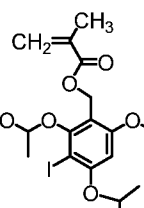
(I-50)



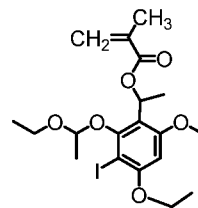
(I-51)



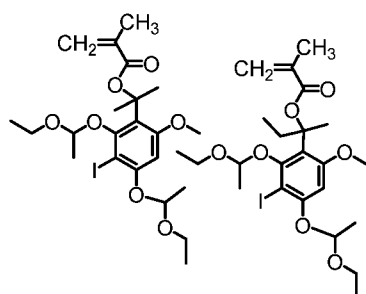
(I-52)



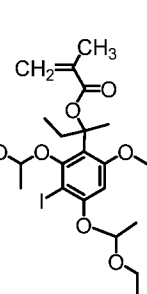
(I-53)



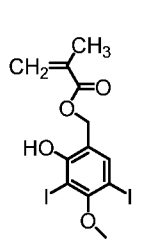
(I-54)



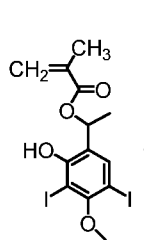
(I-55)



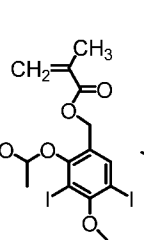
(I-56)



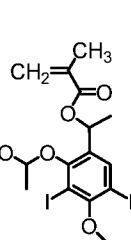
(I-57)



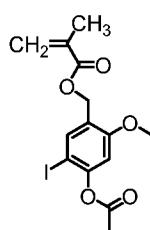
(I-58)



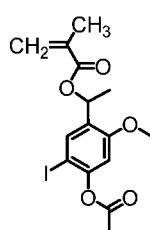
(I-59)



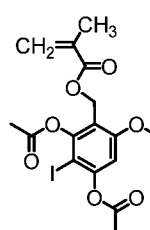
(I-60)



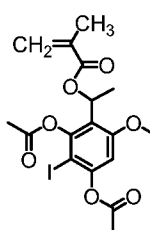
(I-61)



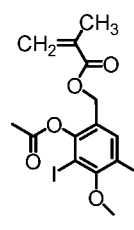
(I-62)



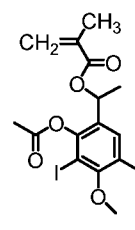
(I-63)



(I-64)



(I-65)



(I-66)

[0025]

On peut également citer à titre d'exemple, comme exemples spécifiques du composé (I), des composés dans lesquels un groupe méthyle correspondant à R^1 de la formule (I) est substitué par un atome d'hydrogène dans les composés représentés par la formule (I-1) à la

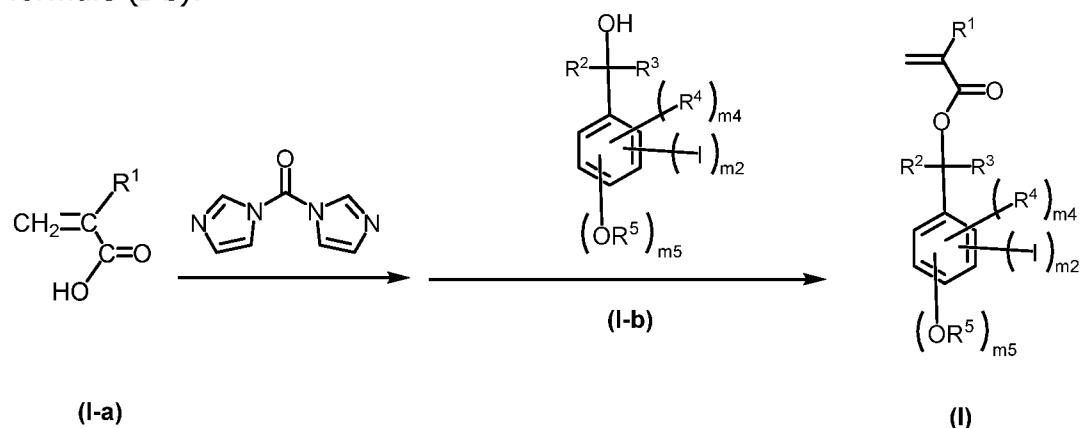
5 formule (I-66). Parmi ceux-ci, les composés représentés par la formule (I-1) à la formule (I-8), la formule (I-13) à la formule (I-20), la formule (I-33) à la formule (I-36), la formule (I-37) à la formule (I-44), la formule (I-49), la formule (I-50) et la formule (I-57) à la formule (I-66) sont préférables.

10 [0026]

<Méthode de production du composé (I)>

Il est possible d'obtenir le composé (I) en faisant réagir un composé représenté par la formule (I-a) avec du carbonyldiimidazole dans un solvant, et en faisant réagir ensuite avec un composé représenté par la

15 formule (I-b).



où tous les symboles sont les mêmes que ceux définis ci-dessus.

[0027]

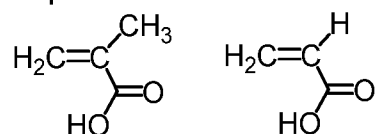
Des exemples de solvant incluent le tétrahydrofurane, le

20 chloroforme et l'acétonitrile.

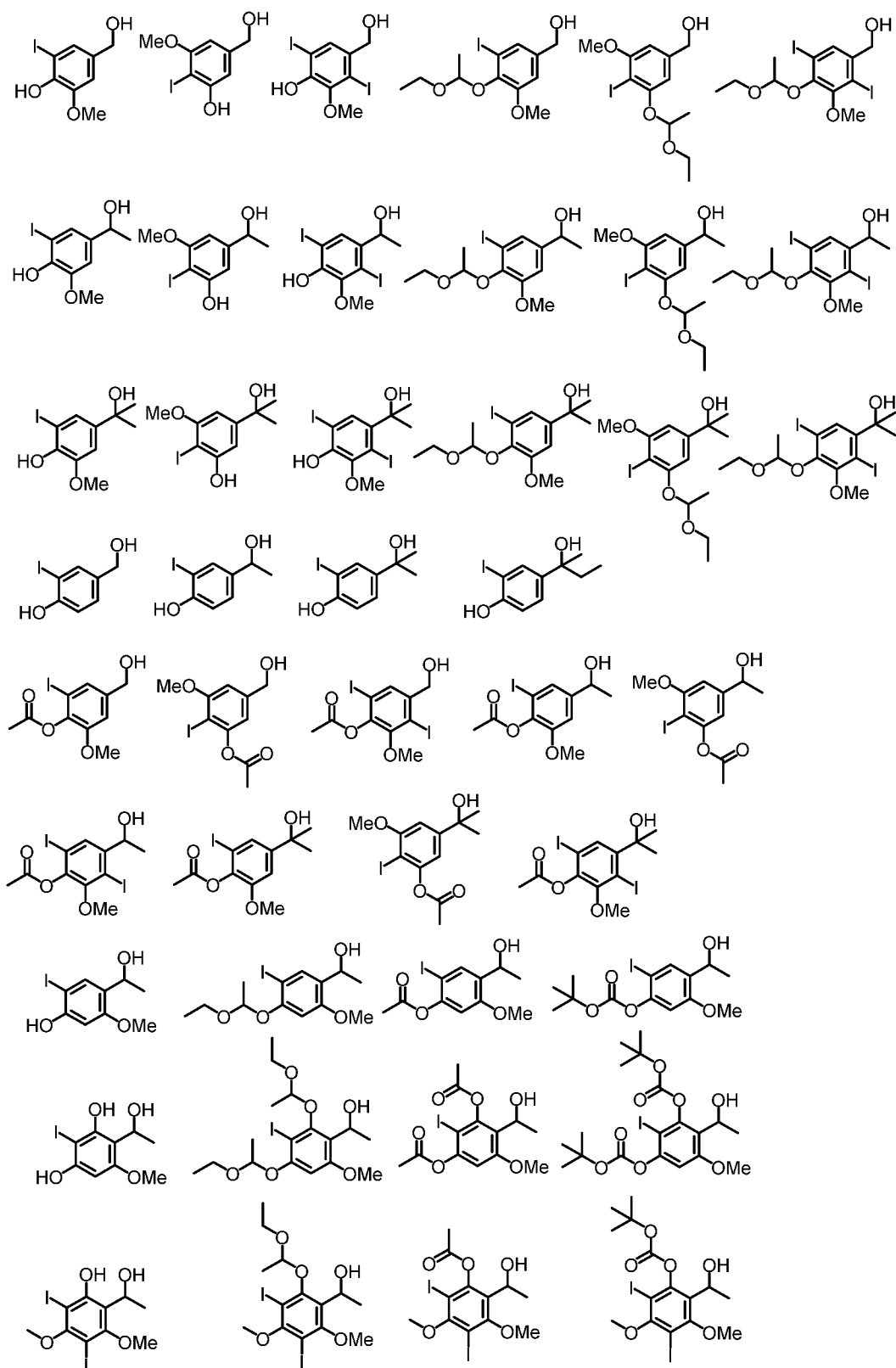
La température de réaction est habituellement de 0°C à 80°C, et le temps de réaction est habituellement de 0,5 heure à 24 heures.

Des exemples du composé représenté par la formule (I-a) incluent les composés représentés par les formules suivantes, qui sont facilement

25 disponibles sur le marché.



Des exemples du composé représenté par la formule (I-b) comprennent les composés représentés par les formules suivantes, qui sont facilement disponibles sur le marché et peuvent également être synthétisés facilement par un procédé de production connu.



[0028]

[Résine]

La résine de la présente invention est une résine (dans la suite parfois appelée «résine (A)») incluant une unité structurale dérivée d'un composé (I) (dans la suite parfois appelée «unité structurale (I)'). La

5 résine (A) peut être un homopolymère d'une unité structurale (I), un copolymère composé uniquement d'une unité structurale (I), ou un polymère incluant une ou plusieurs unités structurales autres que l'unité structurale (I). Des exemples d'unité structurale autre que l'unité

10 structurale (I) incluent une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide autre que l'unité structurale (I) (dans la suite parfois appelée «unité structurale (a1)'), une unité structurale ayant un atome d'halogène autre que l'unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide (parfois appelée ci-après «unité structurale (a4)'), une unité structurale n'ayant pas de groupe labile en milieu acide (dans la suite

15 parfois appelée «unité structurale (s)'), une unité structurale ayant un groupe hydrocarboné non partant (dans la suite parfois appelée «unité structurale (a5)') et analogues. Le «groupe labile en milieu acide» signifie un groupe ayant un groupe partant qui est éliminé par contact avec un acide, formant ainsi un groupe hydrophile (par exemple un

20 groupe hydroxy ou un groupe carboxy).

La teneur de l'unité structurale (I) est habituellement de 1 à 100 mol%, de préférence de 1 à 90 mol%, de préférence encore de 1 à 80 mol%, et de préférence encore de 3 à 50 mol%, sur la base de tous les monomères de la résine (A).

25 Lorsque la résine (A) inclut une unité structurale (a4) et/ou (a5) mentionnée plus loin (dans la suite parfois appelée «résine (AX)'), la teneur de l'unité structurale (I) dans la résine (AX) de la présente invention est de préférence de 1 à 75 mol%, de préférence encore de 1 à 70 mol%, de préférence encore de 3 à 65 mol%, et de préférence encore

30 de 3 à 60 mol%, sur la base du total de toutes les unités structurales de la résine (AX) de la présente invention.

[0029]

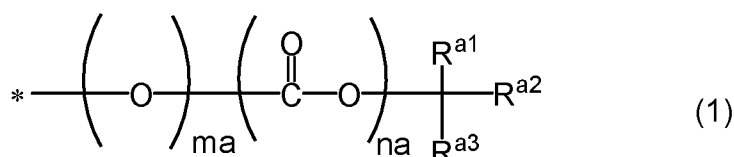
<Unité structurale (a1)>

L'unité structurale (a1) est dérivée d'un monomère ayant un

35 groupe labile en milieu acide (dans la suite appelé parfois "monomère (a1)').

Le groupe labile en milieu acide contenu dans la résine (A) est de préférence un groupe représenté par la formule (1) (dans la suite aussi appelé groupe (1)) et/ou un groupe représenté par la formule (2) (dans la suite aussi appelé groupe (2)):

5

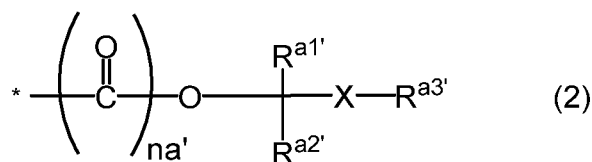


où, dans la formule (1), R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} représentent chacun indépendamment un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant 2 à 8 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou des groupes obtenus en combinant ces groupes, ou R^{a1} et R^{a2} sont liés l'un à l'autre pour former un cycle hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone avec les atomes de carbone auxquels R^{a1} et R^{a2} sont liés,

15

ma et na représentent chacun indépendamment 0 ou 1, et au moins l'un de ma et na représente 1, et

* représente une liaison:



20

où, dans la formule (2), $\text{R}^{a1'}$ et $\text{R}^{a2'}$ représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone, $\text{R}^{a3'}$ représente un groupe hydrocarboné ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou $\text{R}^{a2'}$ et $\text{R}^{a3'}$ sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hétérocyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone avec les atomes de carbone et X auxquels $\text{R}^{a2'}$ et $\text{R}^{a3'}$ sont liés, et $-\text{CH}_2-$ inclu dans le groupe hydrocarboné et le cycle hétérocyclique peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{S}-$,

25

X représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre,

30

na' représente 0 ou 1, et

* représente une liaison.

[0030]

Des exemples de groupe alkyle pour R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe heptyle et un groupe octyle et analogues.

Des exemples de groupe alcényle dans R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} incluent un groupe éthényle, un groupe propényle, un groupe isopropényle, un groupe butényle, un groupe isobutényle, un groupe tert-butényle, un groupe pentényle, un groupe hexényle, un groupe heptényle, un groupe octynyle, un groupe isooctynyle et un groupe nonényle.

Le groupe hydrocarboné alicyclique dans R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} peut être monocyclique ou polycyclique. Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique incluent les groupes cycloalkyle tels qu'un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle et un groupe cyclooctyle. Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique incluent un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants (* représente une liaison). Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné alicyclique comme pour R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} est de préférence de 3 à 16.

20



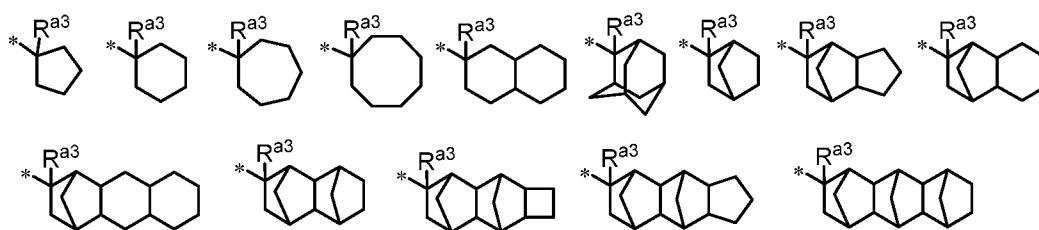
Des exemples de groupe hydrocarboné aromatique dans R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} incluent les groupes aryle tels qu'un groupe phényle, un groupe naphthyle, un groupe anthryle, un groupe biphényle et un groupe phénanthryle.

Des exemples de groupe combiné incluent les groupes obtenus en combinant le groupe alkyle mentionné ci-dessus et un groupe hydrocarboné alicyclique (par exemple, des groupes alkylcycloalkyle ou des groupes cycloalkylalkyle, tels qu'un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle, un groupe méthylnorbornyle, un groupe cyclohexylméthyle, un groupe adamantylméthyle, un groupe adamantyldiméthyle, un groupe norbornyléthyle, etc.), les groupes aralkyle tels qu'un groupe benzyle, les groupes hydrocarbonés aromatiques ayant un groupe alkyle (un groupe p-méthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe tolyle, un groupe xyle, un groupe

- 5 cuményle, un groupe mésityle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyl-6-éthylphényle, etc.), les groupes hydrocarbonés aromatiques ayant un groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle, etc.), les groupes aryl-cycloalkyle tels qu'un groupe phénylcyclohexyle, et analogues.

De préférence ma est 0 et na est 1.

- 10 Lorsque R^{a1} et R^{a2} sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hydrocarboné alicyclique, des exemples de groupement $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$ incluent les groupes suivants. Le groupe hydrocarboné alicyclique a de préférence de 3 à 12 atomes de carbone. * représente une liaison à $-O-$.



[0031]

- 15 Des exemples de groupe hydrocarboné dans $R^{a1'}$, $R^{a2'}$ et $R^{a3'}$ incluent un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné aromatique et les groupes obtenus en combinant ces groupes.

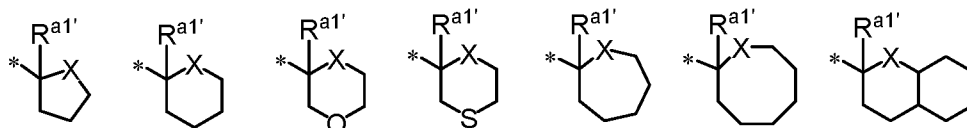
- 20 Des exemples de groupe alkyle et de groupe hydrocarboné alicyclique incluent ceux qui sont identiques à ceux mentionnés comme pour R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} .

Des exemples de groupe hydrocarboné aromatique incluent un groupe aryle, tel qu'un groupe phényle, un groupe naphthyle, un groupe anthryle, un groupe biphényle et un groupe phénanthryle.

- 25 Des exemples de groupe combiné incluent les groupes obtenus en combinant le groupe alkyle mentionné ci-dessus et un groupe hydrocarboné alicyclique (par exemple des groupes alkylcycloalkyle ou des groupes cycloalkylalkyle, tels qu'un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle, un groupe méthylnorbornyle, un groupe cyclohexylméthyle, un groupe adamantylméthyle, un groupe adamantyldiméthyle et un groupe norbornyléthyle), les groupes aralkyle tel qu'un groupe benzyle, les groupes hydrocarbonés aromatiques ayant
- 30

- un groupe alkyle (un groupe p-méthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe tolyle, un groupe xylyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyl-6-éthylphényle, etc.), les groupes hydrocarbonés aromatiques ayant un
- 5 groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle, etc.), les groupes arylcycloalkyle tel qu'un groupe phénylcyclohexyle, et analogues.

- Quand $R^{a2'}$ et $R^{a3'}$ sont liés l'un avec l'autre pour former un cycle hétérocyclique avec les atomes de carbone et X auxquels $R^{a2'}$ et $R^{a3'}$ sont
- 10 liés, des exemples de $-C(R^{a1'})(R^{a2'})-X-R^{a3'}$ incluent les groupes suivants.
- *représente une liaison.



- 15 Au moins l'un de $R^{a1'}$ et $R^{a2'}$ est de préférence un atome d'hydrogène.

na' est de préférence 0.

[0032]

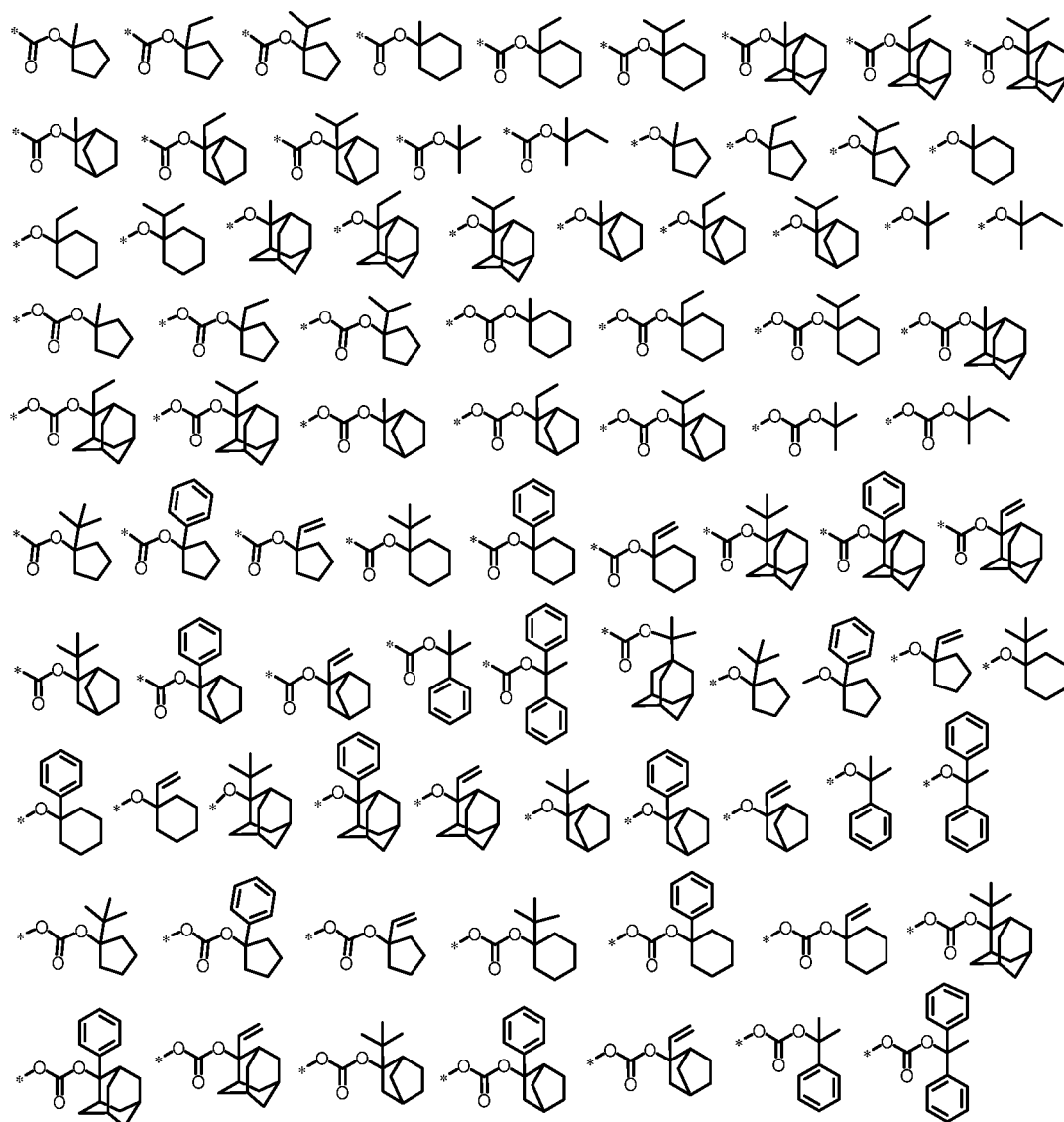
Des exemples de groupe (1) incluent les groupes suivants.

- 20 Un groupe où, dans la formule (1), R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} sont des groupes alkyle, $ma = 0$ et $na = 1$. Le groupe est de préférence un groupe tert-butoxycarbonyle.

- Un groupe où, dans la formule (1), R^{a1} et R^{a2} sont liés l'un avec l'autre pour former un groupe adamantyle ensemble avec les atomes de
- 25 carbone auxquels R^{a1} et R^{a2} sont liés, R^{a3} est un groupe alkyle, $ma = 0$ et $na = 1$.

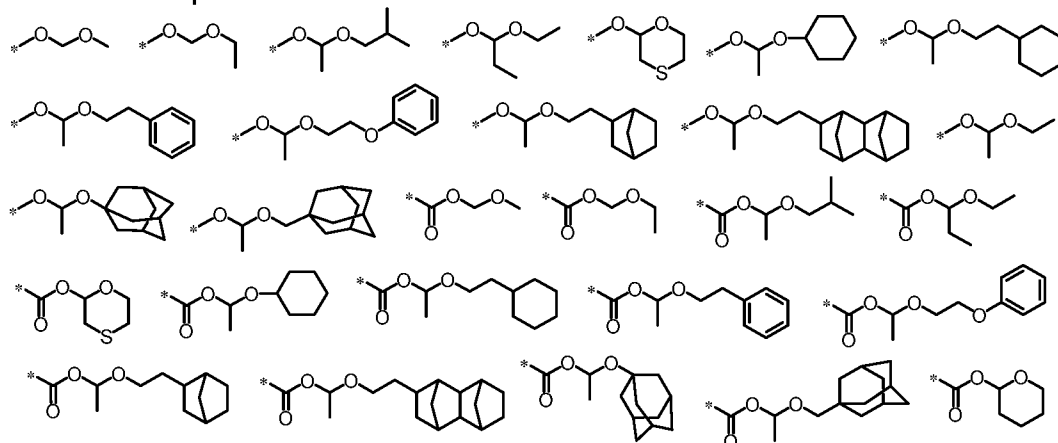
Un groupe où, dans la formule (1), R^{a1} et R^{a2} sont chacun indépendamment un groupe alkyle, R^{a3} est un groupe adamantyle, $ma = 0$ et $na = 1$.

- 30 Des exemples spécifiques de groupe (1) incluent les groupes suivants. * représente une liaison.



[0033]

Des exemples spécifiques de groupe (2) incluent les groupes suivants. * représente une liaison.



[0034]

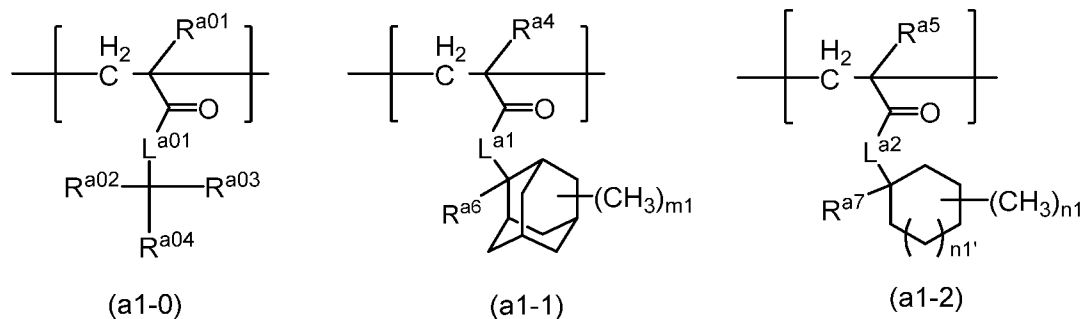
Le monomère (a1) est de préférence un monomère ayant un groupe labile en milieu acide et une liaison insaturée éthylénique, et de préférence encore un monomère (méth)acrylique ayant un groupe labile en milieu acide.

[0035]

Parmi les monomères (méth)acryliques ayant un groupe labile en milieu acide, ceux ayant un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 5 à 20 atomes de carbone sont de préférence cités à titre d'exemple. Quand une résine (A) incluant une unité structurale dérivée d'un monomère (a1) ayant une structure volumineuse comme un groupe hydrocarboné alicyclique est utilisée dans une composition de résist, il est possible d'améliorer la résolution d'un motif de résist.

[0036]

L'unité structurale dérivée d'un monomère (méth)acrylique ayant un groupe (1) est une unité structurale représentée par la formule (a1-0) (dans la suite parfois appelée unité structurale (a1-0)), une unité structurale représentée par la formule (a1-1) (dans la suite parfois appelée unité structurale (a1-1)) ou une unité structurale représentée par la formule (a1-2) (dans la suite parfois appelée unité structurale (a1-2)). De préférence, l'unité structurale est au moins une unité structurale choisie dans le groupe consistant en une unité structurale (a1-1) et une unité structurale (a1-2). Ces unités structurales peuvent être utilisées seules, ou deux ou plusieurs unités structurales peuvent être utilisées en combinaison.



où, dans la formule (a1-0), la formule (a1-1) et la formule (a1-2),

L^{a01} , L^{a1} et L^{a2} représentent chacun indépendamment -O- ou *-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-, k1 représente un entier de 1 à 7, et * représente une liaison à -CO-,

5 R^{a01} , R^{a4} et R^{a5} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone pouvant avoir un atome d'halogène,

10 R^{a02} , R^{a03} et R^{a04} représentent chacun indépendamment un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou des groupes obtenus en combinant ces groupes,

15 R^{a6} et R^{a7} représentent chacun indépendamment un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant 2 à 8 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone ou des groupes obtenus en combinant ces groupes,

m1 représente un entier de 0 à 14,

n1 représente un entier de 0 à 10, et

n1' représente un entier de 0 à 3.

20 [0037]

R^{a01} , R^{a4} et R^{a5} sont de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et de préférence encore un groupe méthyle.

25 L^{a01} , L^{a1} et L^{a2} sont de préférence un atome d'oxygène ou *-O-(CH₂)_{k01}-CO-O- (où k01 est de préférence un entier de 1 à 4, et de préférence encore 1), et de préférence encore un atome d'oxygène.

30 Des exemples de groupe alkyle, de groupe alcényle, de groupe hydrocarboné alicyclique, de groupe hydrocarboné aromatique et de groupes obtenus en combinant ces groupes dans R^{a02} , R^{a03} , R^{a04} , R^{a6} et R^{a7} incluent les mêmes groupes que ceux mentionnés pour R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} dans la formule (1).

Le groupe alkyle dans R^{a02} , R^{a03} et R^{a04} est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence encore un groupe méthyle ou un groupe éthyle, et de préférence encore un groupe méthyle.

35 Le groupe alkyle dans R^{a6} et R^{a7} est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence encore un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe isopropyle ou un groupe t-butyle, et de

préférence encore un groupe éthyle, un groupe isopropyle ou un groupe t-butyle.

Le groupe alcényle dans R^{a6} et R^{a7} est de préférence un groupe alcényle ayant 2 à 6 atomes de carbone, et de préférence encore un
5 groupe éthényle, un groupe propényle, un groupe isopropényle ou un groupe butényle.

Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné alicyclique comme pour R^{a02} , R^{a03} et R^{a04} est de préférence de 5 à 12, et de préférence encore de 5 à 10.

10 Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné aromatique comme pour R^{a02} , R^{a03} , R^{a04} , R^{a6} et R^{a7} est de préférence de 6 à 12, et de préférence encore de 6 à 10.

Le nombre total d'atomes de carbone du groupe obtenu en combinant le groupe alkyle avec le groupe hydrocarboné alicyclique est de
15 préférence de 18 ou moins.

Le nombre total d'atomes de carbone du groupe obtenu en combinant le groupe alkyle avec le groupe hydrocarboné aromatique est de préférence de 18 ou moins.

R^{a02} et R^{a03} sont de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes
20 de carbone, et de préférence encore un groupe méthyle, ou un groupe éthyle.

R^{a04} est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 5 à 12 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe méthyle, un groupe éthyle,
25 un groupe cyclohexyle ou un groupe adamantyle.

R^{a6} et R^{a7} sont de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant 2 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 12 atomes de carbone, de
30 préférence encore un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe isopropyle, un groupe t-butyle, un groupe éthényle, un groupe phényle ou un groupe naphthyle, et de préférence encore un groupe éthyle, un groupe isopropyle, un groupe t-butyle, un groupe éthényle ou un groupe phényle.

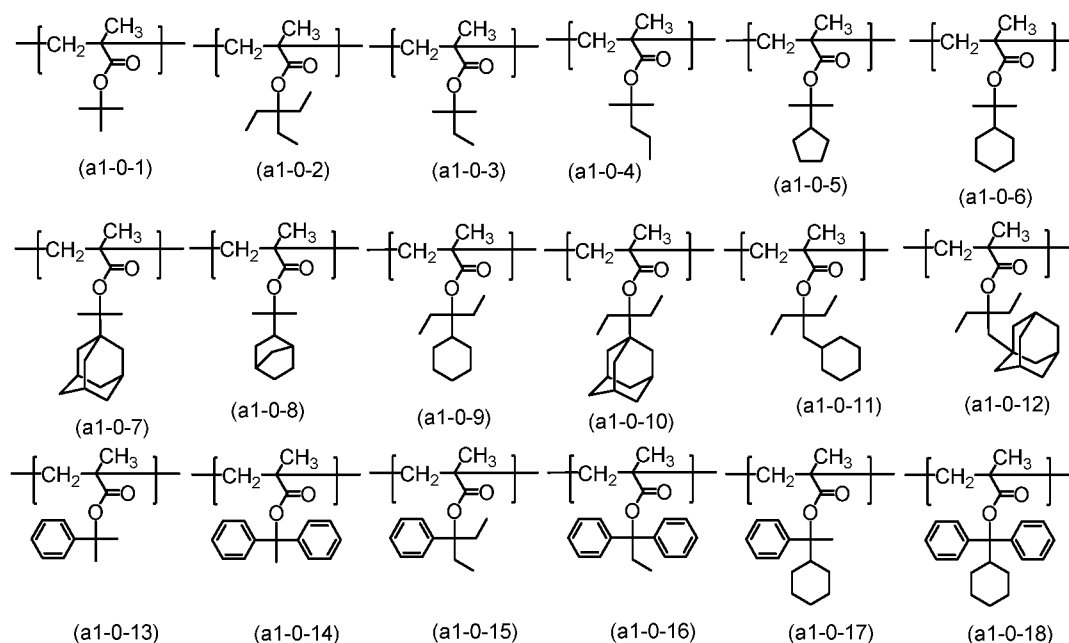
$m1$ est de préférence un entier de 0 à 3, et de préférence encore 0 ou 1.

35 $n1$ est de préférence un entier de 0 à 3, et de préférence encore 0 ou 1.

$n1'$ est de préférence 0 ou 1.

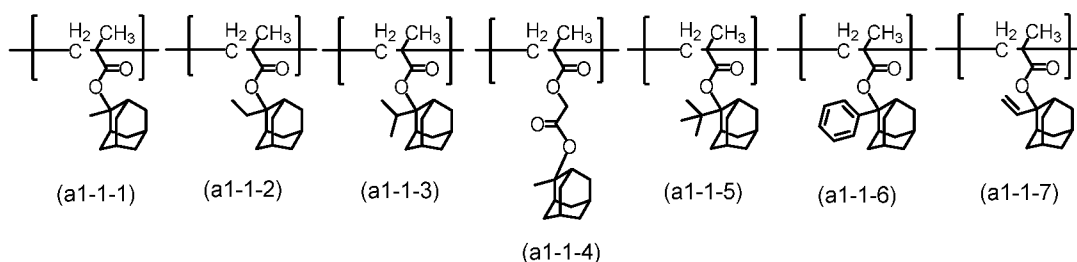
[0038]

L'unité structurale (a1-0) inclut, par exemple, une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-0-1) à la formule (a1-0-18) et une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a01} dans l'unité structurale (a1-0) est substitué avec un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe haloalkyle (un groupe alkyle ayant un atome d'halogène) ou un autre groupe alkyle et est de préférence une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-0-1) à la formule (a1-0-10), la formule (a1-0-13) et la formule (a1-0-14).



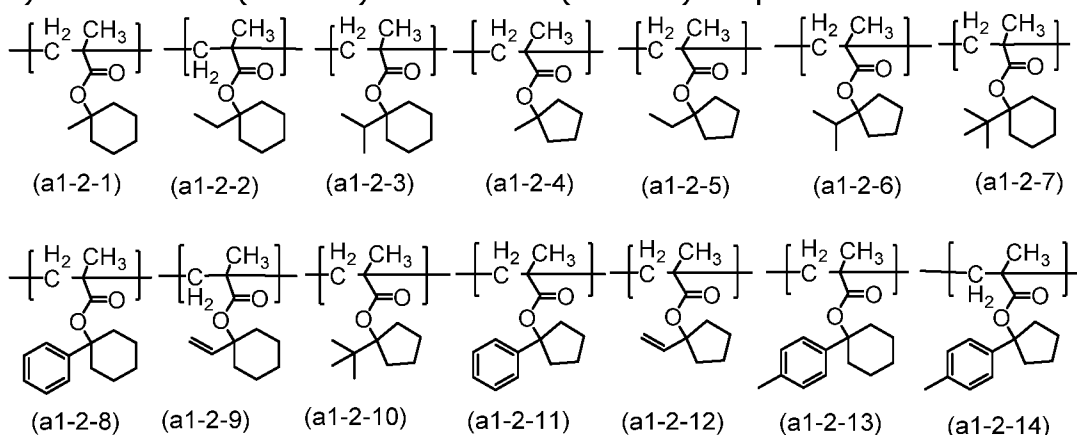
[0039]

L'unité structurale (a1-1) inclut, par exemple, des unités structurales dérivées des monomères mentionnés dans le document JP 2010-204646 A. Parmi ces unités structurales, une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-1-1) à la formule (a1-1-7) et une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a4} dans l'unité structurale (a1-1) est substitué avec un atome d'hydrogène sont préférées, et une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-1-1) à la formule (a1-1-4) est préférable encore.



[0040]

Des exemples d'unité structurale (a1-2) incluent une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-2-1) à la formule (a1-2-14) et une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a5} dans l'unité structurale (a1-2) est substituée avec un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe haloalkyle ou un autre groupe alkyle et une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-2-2), la formule (a1-2-5), la formule (a1-2-6) et la formule (a1-2-10) à la formule (a1-2-14) est préférée.



[0041]

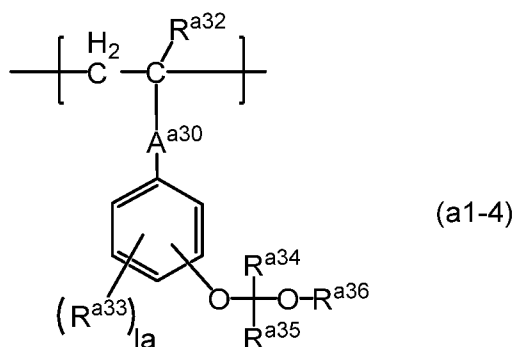
Lorsque la résine (A) inclut une unité structurale (a1-0), sa teneur est habituellement de 5 à 60 mol%, de préférence de 5 à 50 mol%, et de préférence encore de 10 à 40 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

Lorsque la résine (A) inclut une unité structurale (a1-1) et/ou une unité structurale (a1-2), sa teneur totale est habituellement de 10 à 95 mol%, de préférence de 15 à 90 mol%, de préférence encore de 15 à 85 mol%, de préférence encore de 20 à 80 mol%, et de préférence encore de 25 à 75 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

[0042]

Dans l'unité structurale (a1), des exemples d'unité structurale ayant un groupe (2) incluent une unité structurale représentée par la formule (a1-4) (dans la suite parfois appelée «unité structurale (a1-4)»):

5



où, dans la formule (a1-4),

10 R^{a32} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène,

15 R^{a33} représente un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoxyalkyle ayant 2 à 12 atomes de carbone, un groupe alcoxyalcoxy ayant 2 à 12 atomes de carbone, un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, un groupe alkylcarbonyloxy ayant 2 à 4 atomes de carbone, un groupe acryloyloxy ou un groupe méthacryloyloxy,

20 A^{a30} représente une simple liaison ou $*-X^{a31}-(A^{a32}-X^{a32})_{nc}-*$, et $*$ représente un site de liaison aux atomes de carbone auxquels $-R^{a32}$ est lié,

A^{a32} représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

X^{a31} et X^{a32} représentent chacun indépendamment $-O-$, $-CO-O-$ ou $-O-CO-$,

25 nc représente 0 ou 1,

la représente un entier de 0 à 4, et quand la est un entier de 2 ou plus, une pluralité de R^{a33} peuvent être identiques ou différents les uns des autres, et

30 R^{a34} et R^{a35} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone,

R^{a36} représente un groupe hydrocarboné ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou R^{a35} et R^{a36} sont liés l'un avec l'autre pour former un groupe hydrocarboné divalent ayant 2 à 20 atomes de carbone ensemble avec -C-O- auquel R^{a35} et R^{a36} sont liés, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné et le groupe hydrocarboné divalent peut être remplacé par -O- ou -S-.

[0043]

Des exemples d'atome d'halogène dans R^{a32} et R^{a33} incluent un atome de fluor, un atome de chlore et un atome de brome.

Des exemples de groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène dans R^{a32} incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe difluorométhyle, un groupe méthyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe 2,2,2-trifluoroéthyle, un groupe 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, un groupe éthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe 2,2,3,3,3-pentafluoropropyle, un groupe propyle, un groupe perfluorobutyle, un groupe 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, un groupe butyle, un groupe perfluoropentyle, un groupe 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle et un groupe perfluorohexyle.

R^{a32} est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle, et de préférence encore un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

Des exemples de groupe alkyle dans R^{a33} incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle et un groupe hexyle.

Des exemples de groupe alcoxy dans R^{a33} incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe isopropoxy, un groupe butoxy, un groupe sec-butoxy, un groupe tert-butoxy, un groupe pentyloxy et un groupe hexyloxy. Le groupe alcoxy est de préférence un groupe alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un groupe méthoxy ou un groupe éthoxy, et de préférence encore un groupe méthoxy.

Des exemples de groupe alcoxyalkyle dans R^{a33} incluent un groupe méthoxyméthyle, un groupe éthoxyéthyle, un groupe propoxyméthyle, un

groupe isopropoxyméthyle, un groupe butoxyméthyle, un groupe sec-butoxyméthyle et un groupe tert-butoxyméthyle. Le groupe alcoxyalkyle est de préférence un groupe alcoxyalkyle ayant 2 à 8 atomes de carbone, de préférence encore un groupe méthoxyméthyle ou un groupe éthoxyéthyle, et de préférence encore un groupe méthoxyméthyle.

Des exemples de groupe alcoxyalcoxy dans R^{a33} incluent un groupe méthoxyméthoxy, un groupe méthoxyéthoxy, un groupe éthoxyméthoxy, un groupe éthoxyéthoxy, un groupe propoxyméthoxy, un groupe isopropoxyméthoxy, un groupe butoxyméthoxy, un groupe sec-butoxyméthoxy et un groupe tert-butoxyméthoxy. Le groupe alcoxyalcoxy est de préférence un groupe alcoxyalcoxy ayant 2 à 8 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe méthoxyéthoxy ou un groupe éthoxyéthoxy.

Des exemples de groupe alkylcarbonyle dans R^{a33} incluent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle. Le groupe alkylcarbonyle est de préférence un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 3 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe acétyle.

Des exemples de groupe alkylcarbonyloxy dans R^{a33} incluent un groupe acétyloxy, un groupe propionyloxy et un groupe butyryloxy. Le groupe alkylcarbonyloxy est de préférence un groupe alkylcarbonyloxy ayant 2 à 3 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe acétyloxy.

R^{a33} est de préférence un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe alcoxyalcoxy ayant 2 à 8 atomes de carbone, de préférence encore un atome de fluor, un atome d'iode, un groupe hydroxy, un groupe méthyle, un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe éthoxyéthoxy ou un groupe éthoxyméthoxy, et de préférence encore un atome de fluor, un atome d'iode, un groupe hydroxy, un groupe méthyle, un groupe méthoxy ou un groupe éthoxyéthoxy.

[0044]

Des exemples de $*-X^{a31}-(A^{a32}-X^{a32})_{nc}-$ incluent $*-O-$, $*-CO-O-$, $*-O-CO-$, $*-CO-O-A^{a32}-CO-O-$, $*-O-CO-A^{a32}-O-$, $*-O-A^{a32}-CO-O-$, $*-CO-O-A^{a32}-O-$ et $*-O-CO-A^{a32}-O-CO-$. Parmi ceux-ci, $*-CO-O-$, $*-CO-O-A^{a32}-CO-O-$ ou $*-O-A^{a32}-CO-O-$ est préférable.

Des exemples de groupe alcanediyle dans A^{a32} incluent un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un groupe butane-1,4-diyle, un groupe pentane-1,5-diyle, un groupe hexane-1,6-diyle, un groupe butane-1,3-diyle, un groupe
 5 2-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle, un groupe pentane-1,4-diyle et un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle.

A^{a32} est de préférence un groupe méthylène ou un groupe éthylène.

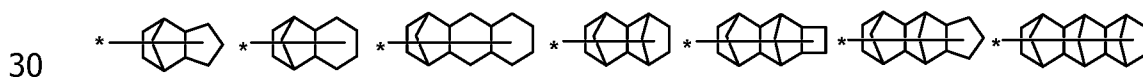
A^{a30} est de préférence une simple liaison, * -CO-O- ou * -CO-O-
 10 A^{a32} -CO-O-, de préférence encore une simple liaison, * -CO-O- ou * -CO-O-CH₂-CO- O-, et de préférence encore une simple liaison ou * -CO-O-.
 [0045]

la est de préférence 0, 1 ou 2, de préférence encore 0 ou 1, et de préférence encore 0.

Des exemples de groupe hydrocarboné dans R^{a34} , R^{a35} et R^{a36}
 15 incluent un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné aromatique et les groupes obtenus en combinant ces groupes.

Des exemples de groupe alkyle incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle,
 20 un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle et analogues.

Le groupe hydrocarboné alicyclique peut être monocyclique ou polycyclique. Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique incluent les groupes cycloalkyle tels qu'un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle et un groupe
 25 cyclooctyle. Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique incluent un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants (* représente un site de liaison).



Des exemples de groupe hydrocarboné aromatique incluent les groupes aryle comme un groupe phényle, un groupe naphthyle, un groupe anthryle, un groupe biphényle et un groupe phénanthryle.

35 Des exemples de groupe combiné incluent les groupes obtenus en combinant le groupe alkyle mentionné ci-dessus et un groupe

hydrocarboné alicyclique (par exemple des groupes alkylcycloalkyle ou groupes cycloalkylalkyle, tels qu'un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle, un groupe méthylnorbornyle, un groupe cyclohexylméthyle, un groupe adamantylméthyle, un groupe adamantyldiméthyle et un groupe norbornyléthyle), les groupes aralkyle tels qu'un groupe benzyle, les groupes hydrocarbonés aromatiques ayant un groupe alkyle (un groupe p-méthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe tolyle, un groupe xylyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyl-6-éthylphényle, etc.), les groupes hydrocarbonés aromatiques ayant un groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle, etc.), les groupes aryl-cycloalkyle tels qu'un groupe phénylcyclohexyle, et analogues. En particulier, des exemples de R^{a36} incluent un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou un groupe obtenu en combinant ces groupes.

[0046]

R^{a34} est de préférence un atome d'hydrogène.

R^{a35} est de préférence un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 12 atomes de carbones, et de préférence encore un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

Le groupe hydrocarboné comme pour R^{a36} est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone ou des groupes formés en combinant ces groupes, et de préférence encore un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone ou un groupe aralkyle ayant 7 à 18 atomes de carbone. Le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique dans R^{a36} sont de préférence non substitués. Le groupe hydrocarboné aromatique dans R^{a36} est de préférence un cycle aromatique ayant un groupe aryloxy ayant 6 à 10 atomes de carbone.

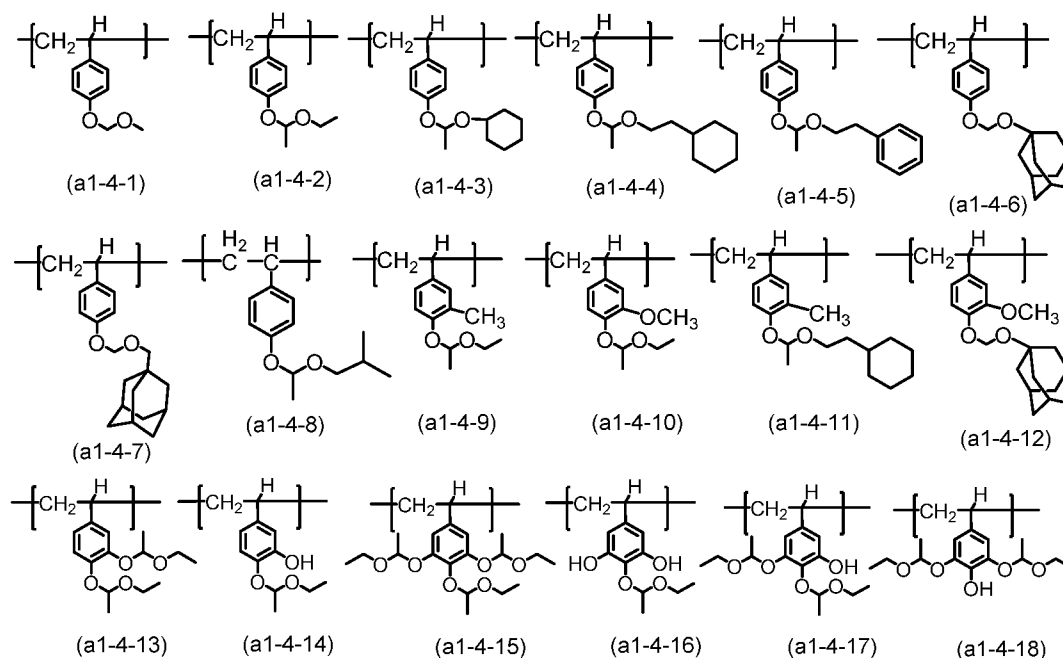
[0047]

$-\text{OC}(\text{R}^{\text{a}34})(\text{R}^{\text{a}35})-\text{O}-\text{R}^{\text{a}36}$ dans l'unité structurelle (a1-4) est éliminé par contact avec un acide (par exemple, l'acide p-toluènesulfonique) pour former un groupe hydroxy.

- 5 $-\text{OC}(\text{R}^{\text{a}34})(\text{R}^{\text{a}35})-\text{O}-\text{R}^{\text{a}36}$ est de préférence lié à la position ortho ou à la position para du cycle benzénique, et de préférence encore à la position para.

[0048]

- L'unité structurelle (a1-4) inclut, par exemple, les unités
 10 structurelles dérivées des monomères mentionnés dans JP 2010-204646 A. L'unité structurelle inclut de préférence les unités structurelles représentées par la formule (a1-4-1) à la formule (a1-4-18) et une unité structurelle dans laquelle un atome d'hydrogène correspondant à $\text{R}^{\text{a}32}$ dans l'unité structurelle (a1-4) est substitué avec un atome d'halogène, un
 15 groupe haloalkyle ou un groupe alkyle, et de préférence encore les unités structurelles représentées par la formule (a1-4-1) à la formule (a1-4-5), la formule (a1-4-10), la formule (a1-4-13) et la formule (a1-4-14).



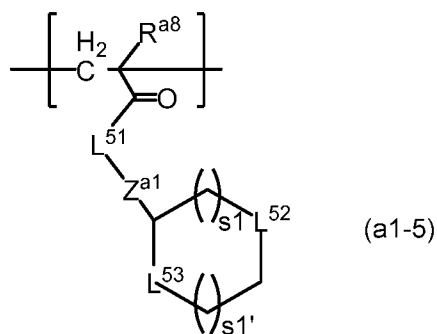
20

Quand la résine (A) inclut l'unité structurelle (a1-4), la teneur est de préférence 5 à 60 mol%, de préférence encore 5 à 50 mol%, et de

préférence encore 10 à 40 mol%, sur la base du total de toutes les unités structurales de la résine (A).

[0049]

- 5 L'unité structurale dérivée d'un monomère (méth)acrylique ayant un groupe (2) inclut aussi une unité structurale représentée par la formule (a1-5) (dans la suite parfois appelée "unité structurale (a1-5)").



- 10 Dans la formule (a1-5),
 R^{a8} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène.
 Z^{a1} représente une simple liaison ou $^{*}-(CH_2)_{h3}-CO-L^{54}-$, $h3$
 15 représente un entier de 1 à 4, et * représente une liaison à L^{51} ,
 L^{51} , L^{52} , L^{53} et L^{54} représentent chacun indépendamment -O- ou -S-,
 $s1$ représente un entier de 1 à 3, et
 $s1'$ représente un entier de 0 à 3.

[0050]

- 20 L'atome d'halogène inclut un atome de fluor et un atome de chlore et est de préférence un atome de fluor. Des exemples de groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un
 25 groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe fluorométhyle et un groupe trifluorométhyle.

Dans la formule (a1-5), R^{a8} est de préférence un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe trifluorométhyle,

L^{51} est de préférence un atome d'oxygène,

L'un de L^{52} et L^{53} est de préférence -O- et l'autre est de préférence -S-,

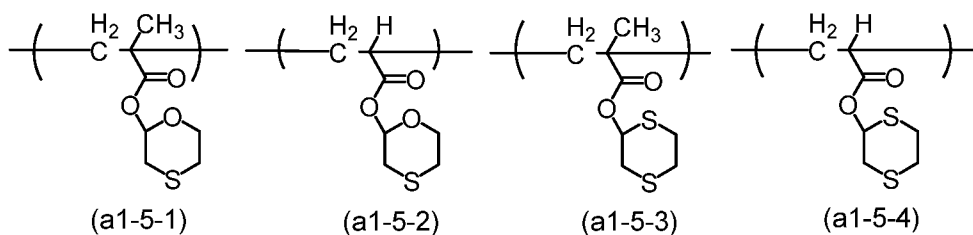
s_1 est de préférence 1,

s_1' est de préférence un entier de 0 à 2, et

5 Z^{a1} est de préférence une simple liaison ou *-CH₂-CO-O-.

[0051]

L'unité structurale (a1-5) inclut par exemple les unités structurales dérivées des monomères mentionnés dans JP 2010-61117 A. Parmi ces unités structurales, les unités structurales représentées par la formule (a1-5-1) à la formule (a1-5-4) sont préférées, et les unités structurales représentées par la formule (a1-5-1) ou la formule (a1-5-2) sont préférables encore.

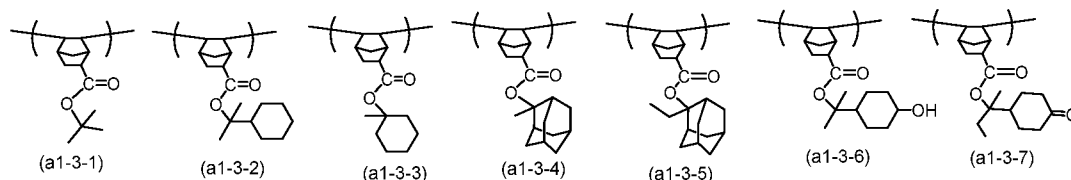


15

Quand la résine (A) inclut l'unité structurale (a1-5), la teneur est de préférence 1 à 50 mol%, de préférence encore 3 à 45 mol%, de préférence encore 5 à 40 mol%, et de préférence encore 5 à 30 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

20 [0052]

L'unité structurale (a1) inclut également les unités structurales suivantes.



25

Lorsque la résine (A) inclut les unités structurales mentionnées ci-dessus, la teneur est de préférence de 5 à 60 mol%, de préférence encore 5 à 50 mol% et de préférence encore 10 à 40 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

[0053]

<Unité Structurale (s)>

L'unité structurale (s) dérive d'un monomère n'ayant pas de groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelé «monomère (s)»). Il est possible d'utiliser en tant que monomère dont dérive l'unité structurale (s), un monomère n'ayant pas de groupe labile en milieu acide connu dans le domaine des résists.

[0054]

L'unité structurale (s) a de préférence un groupe hydroxy ou un cycle lactone. Lorsqu'une résine incluant une unité structurale ayant un groupe hydroxy et n'ayant pas de groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois dénommée "unité structurale (a2)") et/ou une unité structurale ayant un cycle lactone et n'ayant pas de groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelée «unité structurale (a3)») est utilisée dans la composition de résist de la présente invention, il est possible d'améliorer la résolution d'un motif de résist et l'adhérence à un substrat.

[0055]

<Unité Structurale (a2)>

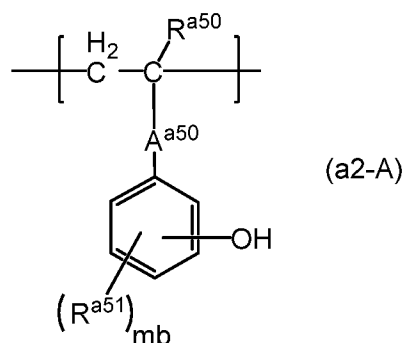
Le groupe hydroxy appartenant à l'unité structurale (a2) peut être un groupe hydroxy alcoolique ou un groupe hydroxy phénolique.

Lorsqu'un motif de résist est produit à partir de la composition de résist de la présente invention, dans le cas de l'utilisation, comme source d'exposition, de rayons à haute énergie tels qu'un laser excimère KrF (248 nm), un faisceau d'électrons ou une lumière ultraviolette extrême (EUV), une unité structurale (a2) ayant un groupe hydroxy phénolique est de préférence utilisée et une unité structurale (a2-A) mentionnée ci-dessous comme unité structurale (a2). Lors de l'utilisation d'un laser excimère ArF (193 nm) ou analogue, une unité structurale (a2) ayant un groupe hydroxy alcoolique est de préférence utilisée comme unité structurale (a2), et il est davantage préférée d'utiliser une unité structurale (a2-1) mentionnée plus loin. L'unité structurale (a2) peut être incluse seule, ou deux ou plusieurs unités structurales peuvent être incluses.

[0056]

Dans l'unité structurale (a2), des exemples d'unité structurale ayant un groupe hydroxy phénolique incluent une unité structurale

représentée par la formule (a2-A) (dans la suite parfois appelée «unité structurale (a2-A)»):



5

où, dans la formule (a2-A),

R^{a50} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène,

10 R^{a51} représente un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoxyalkyle ayant 2 à 12 atomes de carbone, un groupe alcoxylalcoxy ayant 2 à 12 atomes de carbone, un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, un groupe
15 alkylcarbonyloxy ayant 2 à 4 atomes de carbone, un groupe acryloyloxy ou un groupe méthacryloyloxy,

A^{a50} représente une simple liaison ou $^*-X^{a51}-(A^{a52}-X^{a52})_{nb}-$, et * représente une liaison aux atomes de carbone auxquels $-R^{a50}$ est lié,

20 A^{a52} représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

X^{a51} et X^{a52} représentent chacun indépendamment $-O-$, $-CO-O-$ ou $-O-CO-$,

nb représente 0 ou 1, et

mb représente un entier de 0 à 4, et quand mb est un entier de 2
25 ou plus, une pluralité de R^{a51} peuvent être identiques ou différents les uns des autres.

[0057]

Des exemples d'atome d'halogène dans R^{a50} et R^{a51} incluent un atome de fluor, un atome de chlore et un atome de brome.

Des exemples de groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène dans R^{a50} incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe difluorométhyle, un groupe méthyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe 2,2,2-trifluoroéthyle, un groupe 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, un groupe éthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe 2,2,3,3,3-pentafluoropropyle, un groupe propyle, un groupe perfluorobutyle, un groupe 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, un groupe butyle, un groupe perfluoropentyle, un groupe 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle et un groupe perfluorohexyle.

R^{a50} est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle, et de préférence encore un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

Des exemples de groupe alkyle dans R^{a51} incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle et un groupe hexyle. Le groupe alkyle est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un groupe méthyle ou un groupe éthyle, et de préférence encore un groupe méthyle.

Des exemples de groupe alcoxy dans R^{a51} incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe isopropoxy, un groupe butoxy, un groupe sec-butoxy et un groupe tert-butoxy. Le groupe alcoxy est de préférence un groupe alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un groupe méthoxy ou un groupe éthoxy, et de préférence encore un groupe méthoxy.

Des exemples de groupe alcoxyalkyle dans R^{a51} incluent un groupe méthoxyméthyle, un groupe éthoxyéthyle, un groupe propoxyméthyle, un groupe isopropoxyméthyle, un groupe butoxyméthyle, un groupe sec-butoxyméthyle et un groupe tert-butoxyméthyle. Le groupe alcoxyalkyle est de préférence un groupe alcoxyalkyle ayant 2 à 8 atomes de carbone, de préférence encore un groupe méthoxyméthyle ou un groupe éthoxyéthyle, et de préférence encore un groupe méthoxyméthyle.

Des exemples de groupe alcoxyalcoxy dans R^{a51} incluent un groupe méthoxyméthoxy, un groupe méthoxyéthoxy, un groupe éthoxyméthoxy,

un groupe éthoxyéthoxy, un groupe propoxyméthoxy, un groupe isopropoxyméthoxy, un groupe butoxyméthoxy, un groupe sec-butoxyméthoxy et un groupe tert-butoxyméthoxy. Le groupe alcoxyalcoxy est de préférence un groupe alcoxyalcoxy ayant 2 à 8 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe méthoxyéthoxy ou un groupe éthoxyéthoxy.

Des exemples de groupe alkylcarbonyle dans R^{a51} incluent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle. Le groupe alkylcarbonyle est de préférence un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 3 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe acétyle.

Des exemples de groupe alkylcarbonyloxy dans R^{a51} incluent un groupe acétyloxy, un groupe propionyloxy et un groupe butyryloxy. Le groupe alkylcarbonyloxy est de préférence un groupe alkylcarbonyloxy ayant 2 à 3 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe acétyloxy.

R^{a51} est de préférence un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe alcoxyalcoxy ayant 2 à 8 atomes de carbone, de préférence encore un atome de fluor, un atome d'iode, un groupe hydroxy, un groupe méthyle, un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe éthoxyéthoxy ou un groupe éthoxyméthoxy, et de préférence encore un atome de fluor, un atome d'iode, un groupe hydroxy, un groupe méthyle, un groupe méthoxy ou un groupe éthoxyéthoxy.

[0058]

Des exemples de $*-X^{a51}-(A^{a52}-X^{a52})_{nb}-$ incluent $*-O-$, $*-CO-O-$, $*-O-CO-$, $*-CO-O-A^{a52}-CO-O-$, $*-O-CO-A^{a52}-O-$, $*-O-A^{a52}-CO-O-$, $*-CO-O-A^{a52}-O-CO-$ et $*-O-CO-A^{a52}-O-CO-$. Parmi ceux-ci, $*-CO-O-$, $*-CO-O-A^{a52}-CO-O-$ ou $*-O-A^{a52}-CO-O-$ est préférable.

Des exemples de groupe alcanediyle dans A^{52} incluent un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un groupe butane-1,4-diyle, un groupe pentane-1,5-diyle, un groupe hexane-1,6-diyle, un groupe butane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle, un groupe pentane-1,4-diyle et un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle.

A^{a52} est de préférence un groupe méthylène ou un groupe éthylène.

A^{a50} est de préférence une simple liaison, *-CO-O- ou *-CO-O- A^{a52} -CO-O-, de préférence encore une simple liaison, *-CO-O- ou *-CO-O-CH₂-CO-O-, et de préférence encore une simple liaison ou *-CO-O-.

mb est de préférence 0, 1 ou 2, de préférence encore 0 ou 1, et de
5 de préférence encore 0.

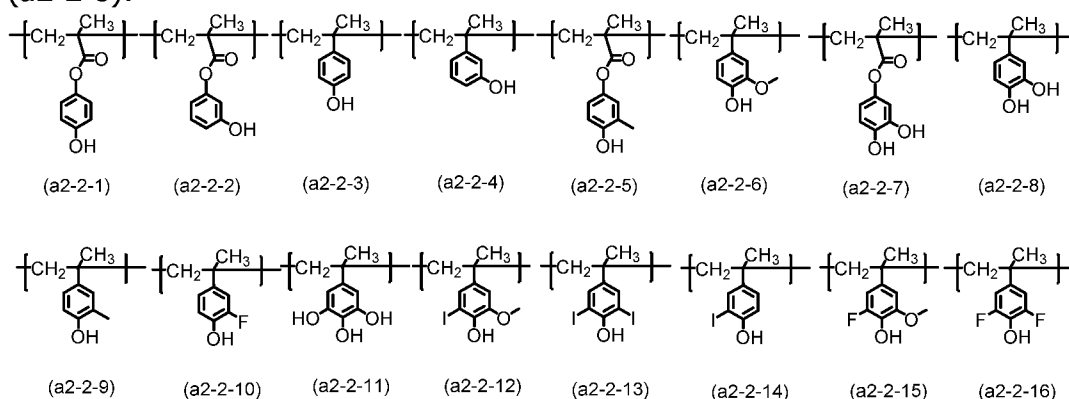
Le groupe hydroxy est de préférence lié à la position ortho ou la position para d'un cycle benzénique, et de préférence encore la position para.

[0059]

10 Des exemples d'unité structurelle (a2-A) incluent les unités structurelles dérivées des monomères mentionnés dans JP 2010-204634 A et JP 2012-12577 A.

Des exemples d'unité structurelle (a2-A) incluent les unités structurelles représentées par la formule (a2-2-1) à la formule (a2-2-16),
15 et une unité structurelle dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a50} dans l'unité structurelle (a2-A) est substitué avec un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe haloalkyle ou un autre groupe alkyle dans les unités structurelles représentées par la formule (a2-2-1) à la formule (a2-2-16). L'unité structurelle (a2-A) est de
20 préférence une unité structurelle représentée par la formule (a2-2-1), une unité structurelle représentée par la formule (a2-2-3), une unité structurelle représentée par la formule (a2-2-6) une unité structurelle représentée par la formule (a2-2-8), et les unités structurelles représentées par la formule (a2-2-12) à la formule (a2-2-14), et une unité
25 structurelle dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a50} dans l'unité structurelle (a2-A) est substitué avec un atome d'hydrogène dans ces unités structurelles et l'unité structurelle représentée par la formule (a2-2-1), une unité structurelle représentée par la formule (a2-2-3), une unité structurelle représentée par la formule (a2-2-6), une unité
30 structurelle représentée par la formule (a2-2-8) et les unités structurelles représentées par la formule (a2-2-12) à la formule (a2-2-14), de préférence encore une unité structurelle représentée par la formule (a2-2-3), une unité structurelle représentée par la formule (a2-2-8), les unités structurelles représentées par la formule (a2-2-12) à la formule (a2-2-14),
35 et une unité structurelle dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a50} dans l'unité structurelle (a2-A) est substitué avec un atome

d'hydrogène, dans l'unité structurale représentée par la formule (a2-2-3) ou l'unité structurale représentée par la formule (a2-2-8) et les unités structurales représentées par la formule (a2-2-12) à la formule (a2-2-14), et de préférence encore une unité structurale représentée par la formule (a2-2-8) et une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a50} dans l'unité structurale (a2-A) est substitué avec un atome d'hydrogène dans l'unité structurale représentée par la formule (a2-2-8).



10

Quand l'unité structurale (a2-A) est incluse dans la résine (A), la teneur de l'unité structurale (a2-A) est de préférence 5 à 80 mol%, de préférence encore 10 à 70 mol%, de préférence encore 15 à 65 mol%, et de préférence encore 15 à 50 mol%, sur la base de toutes les unités structurales.

15

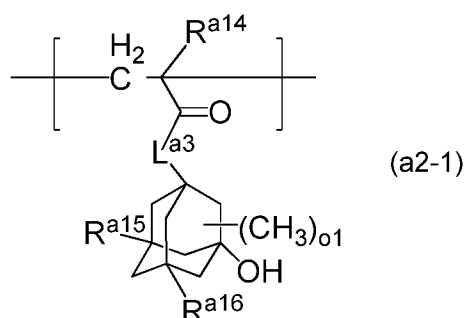
L'unité structurale (a2-A) peut être incluse dans une résine (A) par polymérisation, par exemple avec une unité structurale (a1-4) et traitement avec un acide comme l'acide p-toluènesulfonique. L'unité structurale (a2-A) peut aussi être incluse dans la résine (A) par polymérisation avec l'acétostyrène et traitement avec une substance alcaline comme l'hydroxyde de tétraméthylammonium.

20

[0060]

Des exemples d'unité structurale ayant un groupe hydroxy alcoolique dans l'unité structurale (a2) incluent une unité structurale représentée par la formule (a2-1) (dans la suite parfois appelée "unité structurale (a2-1)").

25



Dans la formule (a2-1),

L^{a3} représente $-O-$ ou $*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$,

5 $k2$ représente un entier de 1 à 7, et $*$ représente un site de liaison à $-CO-$,

R^{a14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R^{a15} et R^{a16} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe hydroxy, et

10 $o1$ représente un entier de 0 à 10.

[0061]

Dans la formule (a2-1), L^{a3} est de préférence $-O-$ ou $-O-(CH_2)_{f1}-CO-O-$ ($f1$ représente un entier de 1 à 4), et de préférence encore $-O-$,

R^{a14} est de préférence un groupe méthyle,

15 R^{a15} est de préférence un atome d'hydrogène,

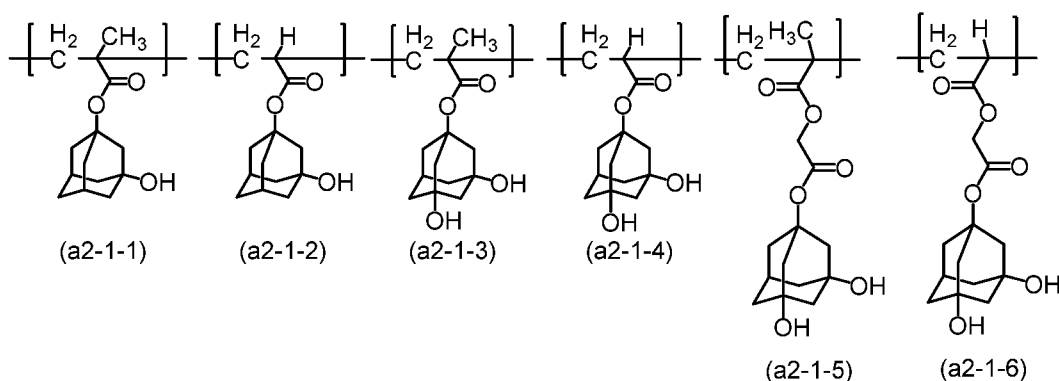
R^{a16} est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy, et

$o1$ est de préférence un entier de 0 à 3, et de préférence encore 0 ou 1.

20 [0062]

L'unité structurale (a2-1) inclut, par exemple, des unités structurales dérivées des monomères mentionnés dans JP 2010-204646 A. Une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a2-1-1) à la formule (a2-1-6) est préférable, une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a2-1-1) à la formule (a2-1-4) est préférable encore, et une unité structurale représentée par la formule (a2-1-1) ou la formule (a2-1-3) est préférable encore.

25



Quand la résine (A) inclut l'unité structurale (a2-1), la teneur est habituellement de 1 à 45 mol%, de préférence de 1 à 40 mol%, de préférence encore de 1 à 35 mol%, de préférence encore de 2 à 20 mol% et de préférence encore de 2 à 10 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

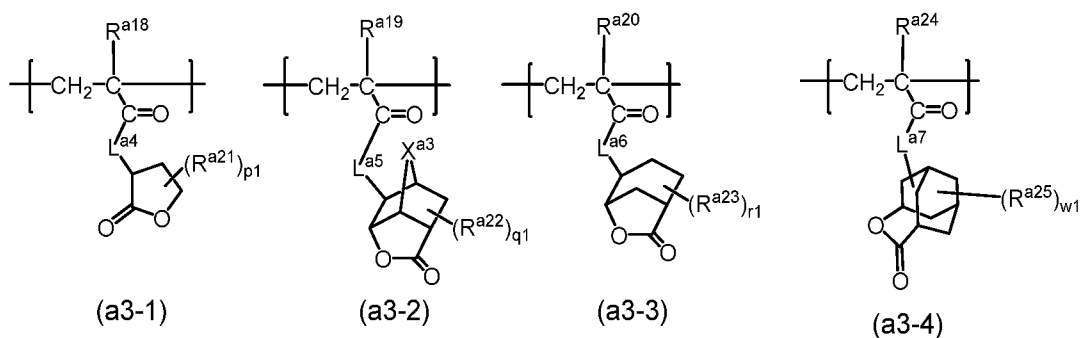
[0063]

<Unité structurale (a3)>

Le cycle lactone appartenant à l'unité structurale (a3) peut être un cycle monocyclique comme un cycle β -propiolactone, un cycle γ -butyrolactone ou un cycle δ -valérolactone, ou un cycle condensé d'un cycle lactone monocyclique et de l'autre cycle. De préférence, un cycle γ -butyrolactone, un cycle adamantanelactone ou un cycle ponté incluant une structure cyclique de γ -butyrolactone (par exemple une unité structurale représentée par la formule (a3-2) suivante est citée à titre d'exemple.

[0064]

L'unité structurale (a3) est de préférence une unité structurale représentée par la formule (a3-1), la formule (a3-2), la formule (a3-3) ou la formule (a3-4). Ces unités structurales peuvent être incluses seules, ou deux ou plusieurs unités structurales peuvent être incluses:



où, dans la formule (a3-1), la formule (a3-2), la formule (a3-3) et la formule (a3-4),

L^{a4} , L^{a5} et L^{a6} représentent chacun indépendamment -O- ou un groupe représenté par $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$ ($k3$ représente un entier de 1 à 7),

L^{a7} représente -O-, $*-O-L^{a8}-O-$, $*-O-L^{a8}-CO-O-$, $*-O-L^{a8}-CO-O-L^{a9}-CO-O-$ ou $*-O-L^{a8}-O-CO-L^{a9}-O-$,

L^{a8} et L^{a9} représentent chacun indépendamment un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

$*$ représente une liaison à un groupe carbonyle,

R^{a18} , R^{a19} et R^{a20} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R^{a24} représente un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène, un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène,

X^{a3} représente $-CH_2-$ ou un atome d'oxygène,

R^{a21} représente un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 4 atomes de carbone,

R^{a22} , R^{a23} et R^{a25} représentent chacun indépendamment un groupe carboxy, un groupe cyano ou un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 4 atomes de carbone,

$p1$ représente un entier de 0 à 5,

$q1$ représente un entier de 0 à 3,

$r1$ représente un entier de 0 à 3,

$w1$ représente un entier de 0 à 8, et

quand $p1$, $q1$, $r1$ et/ou $w1$ est/sont 2 ou plus, une pluralité de R^{a21} , R^{a22} , R^{a23} et/ou R^{a25} peuvent être identiques ou différents les uns des autres.

[0065]

Des exemples de groupe hydrocarboné aliphatique dans R^{a21} , R^{a22} , R^{a23} et R^{a25} incluent les groupes alkyle comme un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle et un groupe tert-butyle.

Des exemples d'atome d'halogène dans R^{a24} incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

Des exemples de groupe alkyle dans R^{a24} incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle et un groupe hexyle, et le groupe alkyle est de préférence un
5 groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

Des exemples de groupe alkyle ayant un atome d'halogène dans R^{a24} incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe perfluoroisopropyle, un groupe
10 perfluorobutyle, un groupe perfluorosec-butyle, un groupe perfluorotert-butyle, un groupe perfluoropentyle, un groupe perfluorohexyle, un groupe trichlorométhyle, un groupe tribromométhyle, un groupe triiodométhyle et analogues.

Des exemples de groupe alcanediyle dans L^{a8} et L^{a9} incluent un
15 groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un groupe butane-1,4-diyle, un groupe pentane-1,5-diyle, un groupe hexane-1,6-diyle, un groupe butane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle, un groupe pentane-1,4-diyle et un groupe 2-méthylbutane-1,4-
20 diyle.
[0066]

Dans la formule (a3-1) à la formule (a3-3), de préférence, L^{a4} à L^{a6} sont chacun indépendamment -O- ou un groupe dans lequel $k3$ est un entier de 1 à 4 dans *-O-(CH₂)_{k3}-CO-O-, de préférence encore -O- et *-O-
25 CH₂-CO-O-, et de préférence encore un atome d'oxygène,
 R^{a18} à R^{a21} sont de préférence un groupe méthyle,
de préférence, R^{a22} et R^{a23} sont chacun indépendamment un groupe carboxy, un groupe cyano ou un groupe méthyle, et
de préférence, $p1$, $q1$ et $r1$ sont chacun indépendamment un entier
30 de 0 à 2, et de préférence encore 0 ou 1.
[0067]

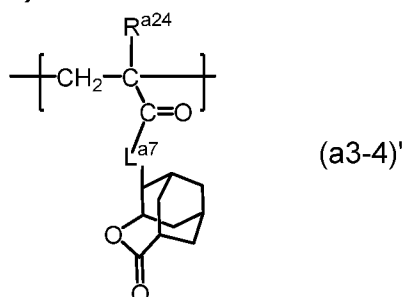
Dans la formule (a3-4), R^{a24} est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un
35 groupe éthyle, et de préférence encore un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R^{a25} est de préférence un groupe carboxy, un groupe cyano ou un groupe méthyle,

L^{a7} est de préférence $-O-$ ou $*-O-L^{a8}-CO-O-$, et de préférence encore $-O-$, $-O-CH_2-CO-O-$ ou $-O-C_2H_4-CO-O-$, et

5 $w1$ est de préférence un entier de 0 à 2, et de préférence encore 0 ou 1.

En particulier, la formule (a3-4) est de préférence la formule (a3-4)':



10

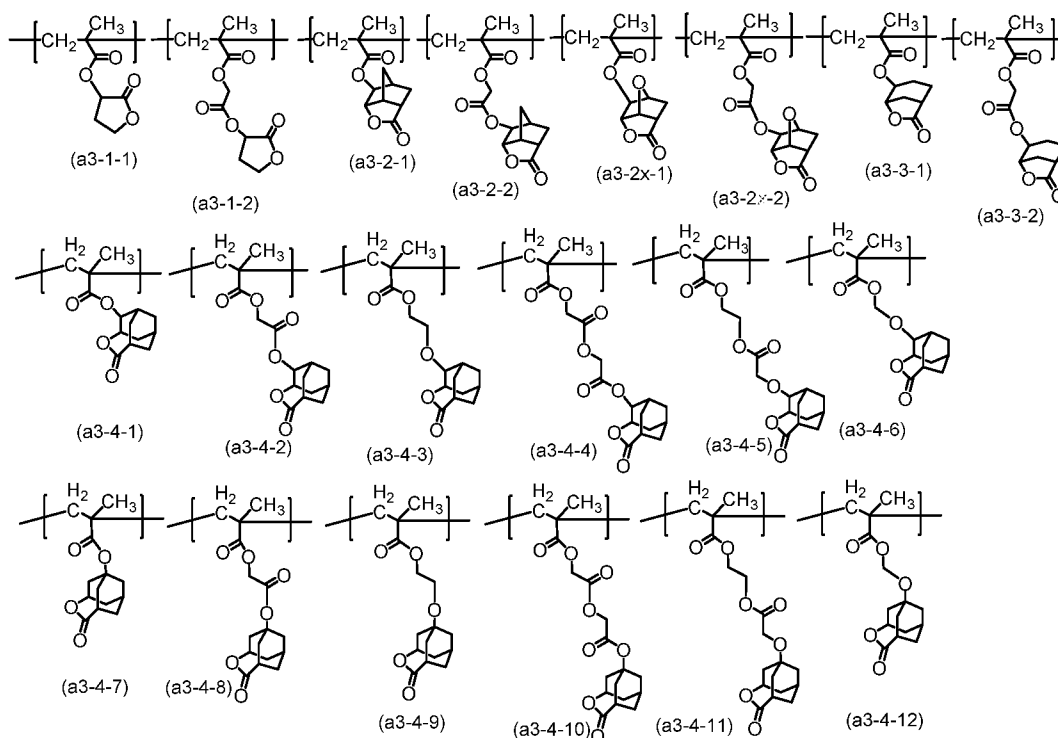
où R^{a24} et L^{a7} sont les mêmes que ceux définis ci-dessus.

[0068]

Des exemples d'unité structurale (a3) incluent les unités structurales dérivées des monomères mentionnés dans JP 2010-204646 A, des monomères mentionnés dans JP 2000-122294 A et des monomères mentionnés dans JP 2012-41274 A. L'unité structurale (a3) est de préférence une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a3-1-1), la formule (a3-1-2), la formule (a3-2-1), la formule (a3-2-2), la formule (a3-3-1), la formule (a3-3-2) et la formule (a3-4-1) à la formule (a3-4-12), et les unités structurales dans lesquelles les groupes méthyle correspondant à R^{a18} , R^{a19} , R^{a20} et R^{a24} dans la formule (a3-1) à la formule (a3-4) sont substitués avec des atomes d'hydrogène dans les unités structurales ci-dessus.

[0069]

25



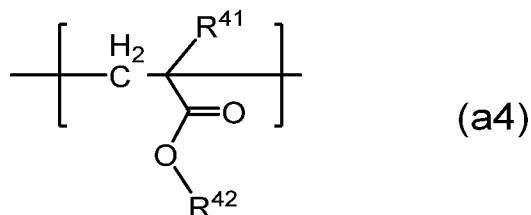
Quand la résine (A) inclut l'unité structurale (a3), la teneur totale est habituellement de 1 à 70 mol%, de préférence de 1 à 65 mol%, et de préférence encore de 1 à 60 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

Chaque teneur de l'unité structurale (a3-1), de l'unité structurale (a3-2), de l'unité structurale (a3-3) ou de l'unité structurale (a3-4) est de préférence de 1 à 60 mol%, de préférence encore de 1 à 50 mol%, et de préférence encore de 1 à 50 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

[0070]

<Unité structurale (a4)>

Des exemples d'unité structurale (a4) incluent l'unité structurale suivante:



où, dans la formule (a4),

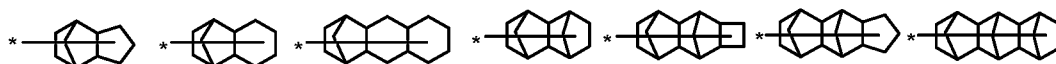
R⁴¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et

R^{42} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 24 atomes de carbone ayant un atome de fluor, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$.

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé représenté par R^{42} incluent un groupe hydrocarboné à chaîne et un groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique ou polycyclique, et les groupes formés en combinant ces groupes.

[0071]

Des exemples de groupe hydrocarboné à chaîne incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe décyle, un groupe dodécyle, un groupe pentadécyle, un groupe hexadécyle, un groupe heptadécyle et un groupe octadécyle. Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique ou polycyclique incluent des groupes cycloalkyle comme un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle et un groupe cyclooctyle; et les groupes hydrocarbonés saturés alicycliques polycycliques comme un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants (* représente une liaison).

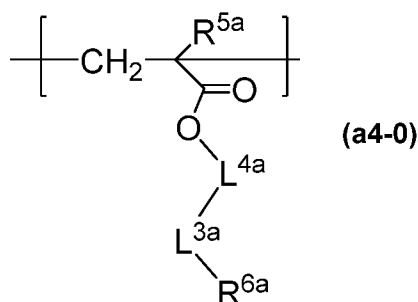


Des exemples de groupe formé par combinaison incluent les groupes formés en combinant un ou plusieurs groupes alkyle ou un ou plusieurs groupes alcanediyle avec un ou plusieurs groupes hydrocarbonés alicycliques, et incluent un groupe alcanediyle-groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné alicyclique-groupe alkyle, un groupe alcanediyle-groupe hydrocarboné alicyclique-groupe alkyle et analogues.

[0072]

Des exemples d'unité structurale (a4) incluent une unité structurale représentée par au moins une choisie dans le groupe consistant en la formule (a4-0), la formule (a4-1), la formule (a4-2), la formule (a4-3) et la formule (a4-4):

35



où, dans la formule (a4-0),

R^{5a} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

5 L^{4a} représente une simple liaison ou un groupe alcanediyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

L^{3a} représente un groupe perfluoroalcanediyle ayant 1 à 8 atomes de carbone ou un groupe perfluorocycloalcanediyle ayant 3 à 12 atomes de carbone, et

10 R^{6a} représente un atome d'hydrogène ou un atome de fluor.

[0073]

Des exemples de groupe alcanediyle dans L^{4a} incluent les groupes alcanediyle linéaires comme un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle et un groupe butane-1,4-diyle; et les groupes

15 alcanediyle ramifiés comme un groupe éthane-1,1-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un groupe butane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,3-diyle et un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle.

[0074]

Des exemples de groupe perfluoroalcanediyle dans L^{3a} incluent un

20 groupe difluorométhylène, un groupe perfluoroéthylène, un groupe perfluoropropane-1,1-diyle, un groupe perfluoropropane-1,3-diyle, un groupe perfluoropropane-1,2-diyle, un groupe perfluoropropane-2,2-diyle, un groupe perfluorobutane-1,4-diyle, un groupe perfluorobutane-2,2-diyle, un groupe perfluorobutane-1,2-diyle, un groupe perfluoropentane-1,5-

25 diyle, un groupe perfluoropentane-2,2-diyle, un groupe perfluoropentane-3,3-diyle, un groupe perfluorohexane-1,6-diyle, un groupe perfluorohexane-2,2-diyle, un groupe perfluorohexane-3,3-diyle, un groupe perfluoroheptane-1,7-diyle, un groupe perfluoroheptane-2,2-diyle, un groupe perfluoroheptane-3,4-diyle, un groupe perfluoroheptane-4,4-diyle,

30 un groupe perfluorooctane-1,8-diyle, un groupe perfluorooctane-2,2-diyle,

un groupe perfluorooctane-3,3-diyle, un groupe perfluorooctane-4,4-diyle et analogues.

Des exemples de groupe perfluorocycloalcanediyle dans L^{3a} incluent un groupe perfluorocyclohexanediyle, un groupe perfluorocyclopentanediiyle, un groupe perfluorocycloheptanediyle, un groupe perfluoroadamantanediyle et analogues.

[0075]

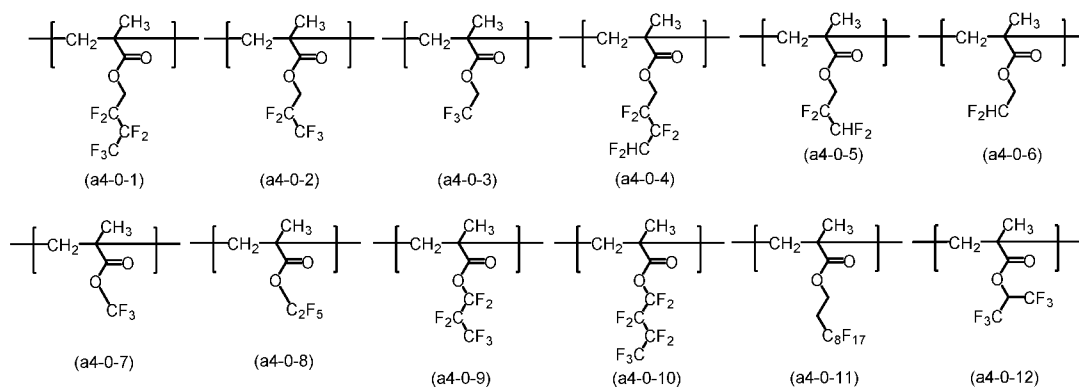
L^{4a} est de préférence une simple liaison, un groupe méthylène ou un groupe éthylène, et de préférence encore une simple liaison ou un groupe méthylène.

L^{3a} est de préférence un groupe perfluoroalcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe perfluoroalcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone.

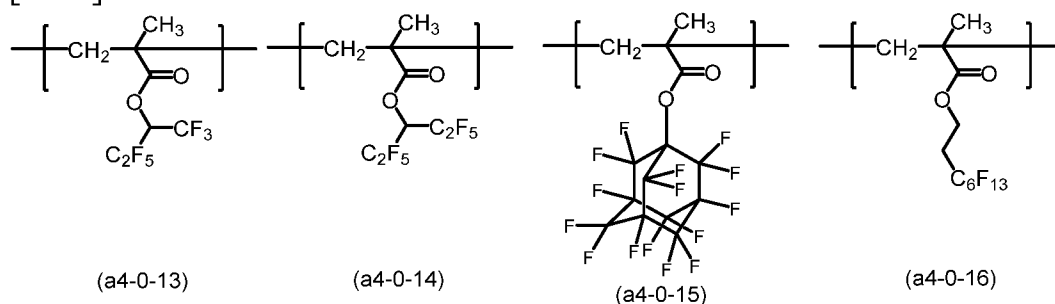
[0076]

Des exemples d'unité structurale (a4-0) incluent les unités structurales suivantes, et les unités structurales dans lesquelles un groupe méthyle correspondant à R^{5a} dans l'unité structurale (a4-0) est substitué avec un atome d'hydrogène dans les unités structurales suivantes :

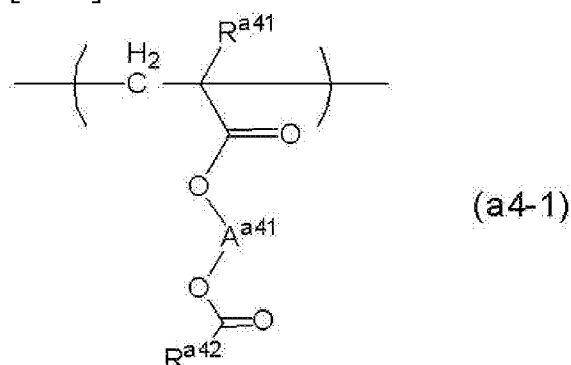
20



[0077]

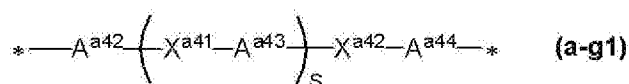


[0078]



où, dans la formule (a4-1),

- 5 R^{a41} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
 R^{a42} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 20 atomes de carbone qui peut avoir un substituant, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par -O- ou -CO-,
 A^{a41} représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone qui peut avoir un substituant ou un groupe représenté par la
 10 formule (a-g1), dans lequel au moins l'un de A^{a41} et R^{a42} a, comme substituant, un atome d'halogène (de préférence un atome de fluor) :



15

où, dans la formule (a-g1),

- s représente 0 ou 1,
 A^{a42} et A^{a44} représentent chacun indépendamment un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 5 atomes de carbone qui peut
 20 avoir un substituant,
 A^{a43} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné divalent ayant 1 à 5 atomes de carbone qui peut avoir un substituant,
 X^{a41} et X^{a42} représentent chacun indépendamment -O-, -CO-, -CO-O- ou -O-CO-, dans lequel le nombre total d'atomes de carbone de A^{a42} ,
 25 A^{a43} , A^{a44} , X^{a41} et X^{a42} est 7 ou moins, et
 * est une liaison et * sur le côté droit représente une liaison à -O-CO- R^{a42} .

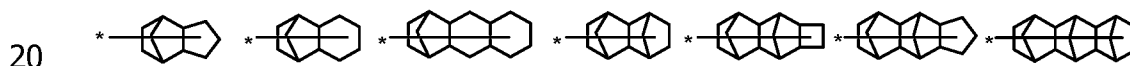
[0079]

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé dans R^{a42} incluent un groupe hydrocarboné saturé à chaîne et un groupe hydrocarboné alicyclique saturé monocyclique ou polycyclique, et les groupes formés en combinant ces groupes.

[0080]

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé à chaîne incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe décyle, un groupe dodécyle, un groupe pentadécyle, un groupe hexadécyle, un groupe heptadécyle et un groupe octadécyle.

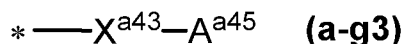
Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique saturé monocyclique ou polycyclique incluent les groupes cycloalkyle comme un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle et un groupe cyclooctyle; et les groupes hydrocarbonés alicycliques polycycliques saturés comme un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants (* représente une liaison).



Des exemples de groupe formé par combinaison incluent les groupes formés en combinant un ou plusieurs groupes alkyle ou un ou plusieurs groupes alcanediyle avec un ou plusieurs groupes hydrocarbonés saturés alicycliques, et incluent un groupe alcanediyle-groupe hydrocarboné saturé alicyclique, un groupe hydrocarboné saturé alicyclique-groupe alkyle, un groupe alcanediyle-groupe hydrocarboné saturé alicyclique -groupe alkyle et analogues.

[0081]

Des exemples de substituant qui peut être possédé par R^{a42} incluent au moins un choisi dans le groupe consistant en un atome d'halogène et un groupe représenté par la formule (a-g3). Des exemples d'atome d'halogène incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode, et un atome d'halogène est de préférence un atome de fluor:



où, dans la formule (a-g3),

X^{a43} représente un atome d'oxygène, un groupe carbonyle, $*\text{-O-CO-}$ ou $*\text{-CO-O-}$,

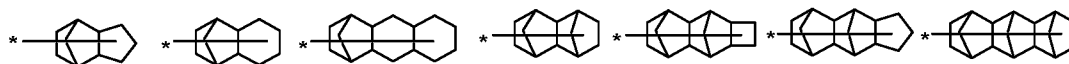
5 A^{a45} représente un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 17 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène, et

$*$ représente une liaison à R^{a42} .

Dans $R^{a42}\text{-}X^{a43}\text{-}A^{a45}$, quand R^{a42} n'a pas d'atome d'halogène, A^{a45} représente un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 17 atomes de carbone qui a au moins un atome d'halogène.

[0082]

Des exemples de groupe hydrocarboné dans A^{a45} incluent les groupes alkyle comme un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe décyle, un groupe dodécyle, un groupe pentadécyle, un groupe hexadécyle, un groupe heptadécyle et un groupe octadécyle; les groupes hydrocarbonés alicycliques monocycliques comme un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle et un groupe cyclooctyle; et les groupes hydrocarbonés alicycliques polycycliques comme un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants ($*$ représente une liaison).



25

Des exemples de groupe formé par combinaison incluent des groupes formés en combinant un ou plusieurs groupes alkyle ou un ou plusieurs groupes alcanediyle avec un ou plusieurs groupes hydrocarbonés alicycliques, et incluent un groupe alcanediyle-groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné alicyclique-groupe alkyle, un groupe alcanediyle-groupe hydrocarboné alicyclique-groupe alkyle et analogues.

30

[0083]

R^{a42} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé ayant éventuellement un atome d'halogène, et de préférence encore un groupe

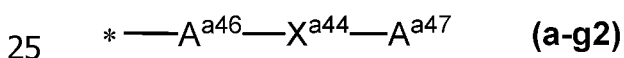
alkyle ayant un atome d'halogène et/ou un groupe hydrocarboné saturé ayant un groupe représenté par la formule (a-g3).

Quand R^{a42} est un groupe hydrocarboné saturé ayant un atome d'halogène, un groupe hydrocarboné saturé ayant un atome de fluor est préférable, un groupe perfluoroalkyle ou un groupe perfluorocycloalkyle est préférable encore, un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone est préférable encore, et un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone est particulièrement préférable. Des exemples de groupe perfluoroalkyle incluent un groupe perfluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe perfluorobutyle, un groupe perfluoropentyle, un groupe perfluorohexyle, un groupe perfluoroheptyle et un groupe perfluorooctyle. Des exemples de groupe perfluorocycloalkyle incluent un groupe perfluorocyclohexyle et analogues.

Quand R^{a42} est un groupe hydrocarboné saturé ayant un groupe représenté par la formule (a-g3), le nombre total d'atomes de carbone de R^{a42} est de préférence 15 ou moins, et de préférence encore 12 ou moins, incluant le nombre d'atomes de carbone inclus dans le groupe représenté par la formule (a-g3). Quand il a le groupe représenté par la formule (a-g3) comme substituant, leur nombre est de préférence 1.

[0084]

Quand R^{a42} est un groupe hydrocarboné saturé ayant le groupe représenté par la formule (a-g3), R^{a42} est de préférence encore un groupe représenté par la formule (a-g2) :



où, dans la formule (a-g2),

A^{a46} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 17 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène,

30 X^{a44} représente $** - O - CO -$ ou $** - CO - O -$ ($**$ représente un site de liaison à A^{a46}),

A^{a47} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 17 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène,

le nombre total d'atomes de carbone de A^{a46} , A^{a47} et X^{a44} est 18 ou moins, et au moins l'un de A^{a46} et A^{a47} a au moins un atome d'halogène, et
35 * représente une liaison à un groupe carbonyle.

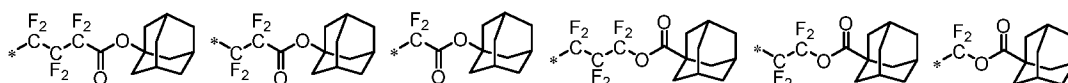
[0085]

Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné saturé pour A^{a46} est de préférence 1 à 6, et de préférence encore 1 à 3.

- 5 Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné aliphatique pour A^{a47} est de préférence 4 à 15, et de préférence encore 5 à 12, et A^{a47} est de préférence encore un groupe cyclohexyle ou un groupe adamantyle.

[0086]

- 10 Une structure préférée du groupe représenté par la formule (a-g2) est la structure suivante (* est une liaison à un groupe carbonyle).



[0087]

- 15 Des exemples de groupe alcanediyle dans A^{a41} incluent les groupes alcanediyle linéaires comme un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle, un groupe butane-1,4-diyle, un groupe pentane-1,5-diyle et un groupe hexane-1,6-diyle; et les groupes alcanediyle ramifiés comme un groupe propane-1,2-diyle, un groupe butane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle, un groupe 1-méthylbutane-1,4-diyle et un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle.
- 20

Des exemples de substituant dans le groupe alcanediyle représenté par A^{a41} incluent un groupe hydroxy et un groupe alcoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone.

- 25 A^{a41} est de préférence un groupe alcanediyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un groupe alcanediyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe éthylène.

[0088]

- 30 Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par A^{a42}, A^{a43} et A^{a44} dans le groupe représenté par la formule (a-g1) incluent un groupe alcanediyle linéaire ou ramifié et un groupe hydrocarboné alicyclique divalent monocyclique ou polycyclique, et les groupes formés en combinant un groupe alcanediyle et un groupe hydrocarboné alicyclique divalent. Des exemples spécifiques de ceux-ci
- 35 incluent un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-

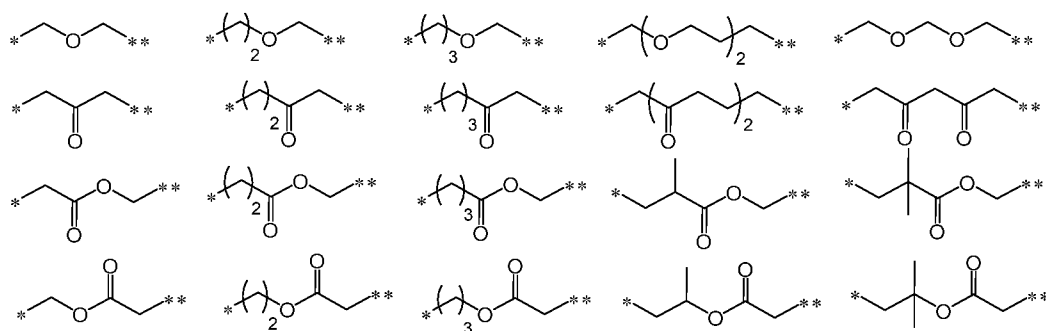
1,3-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un groupe butane-1,4-diyle, un groupe 1-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle et analogues.

- 5 Des exemples de substituant du groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par A^{a42} , A^{a43} et A^{a44} incluent un groupe hydroxy et un groupe alcoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone.

s est de préférence 0.

[0089]

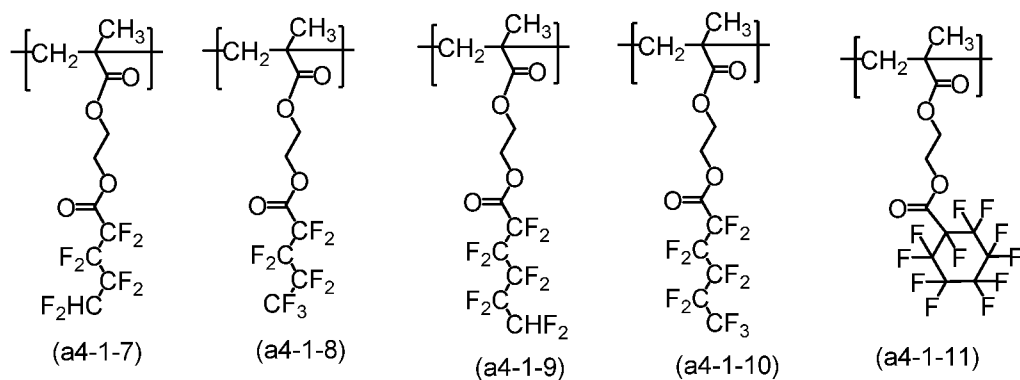
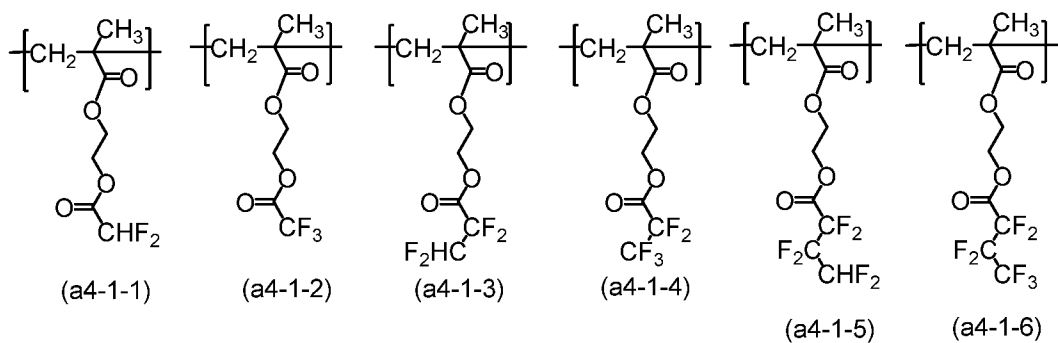
- 10 Dans un groupe représenté par la formule (a-g1), des exemples de groupe dans lequel X^{a42} est -O-, -CO-, -CO-O- ou -O-CO- incluent les groupes suivants. Dans des exemples suivants, * et ** représente une liaison, et ** est une liaison à -O-CO- R^{a42} .



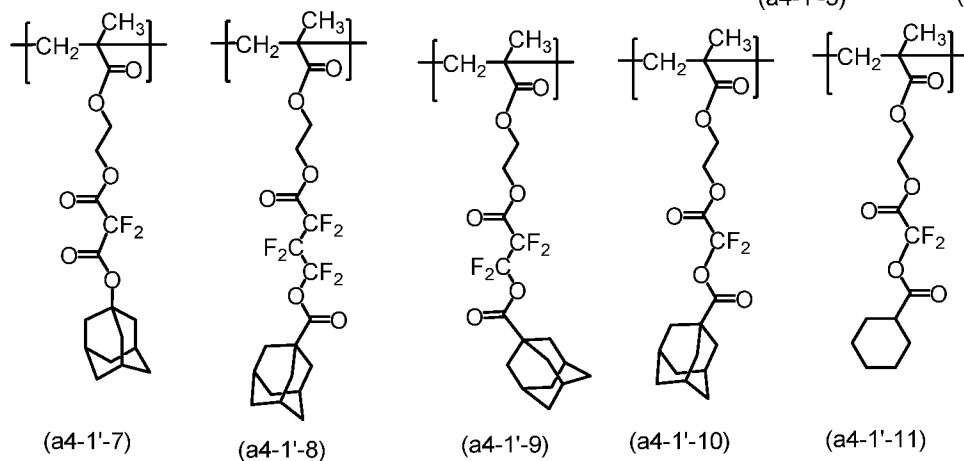
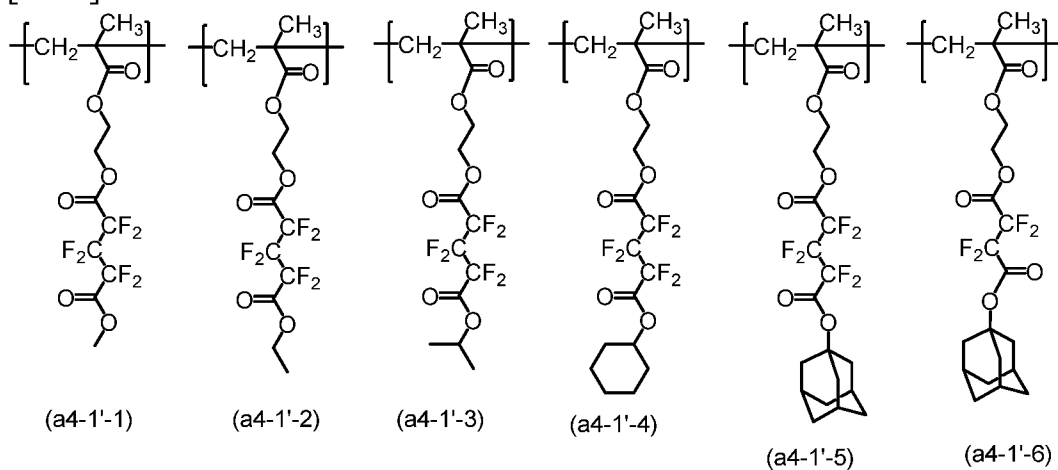
15

[0090]

- Des exemples d'unité structurale représentée par la formule (a4-1) incluent les unités structurales suivantes, et les unités structurales dans lesquelles un groupe méthyle correspondant à R^{a41} dans l'unité structurale représentée par la formule (a4-1) dans les unités structurales suivantes est substitué avec un atome d'hydrogène.
- 20

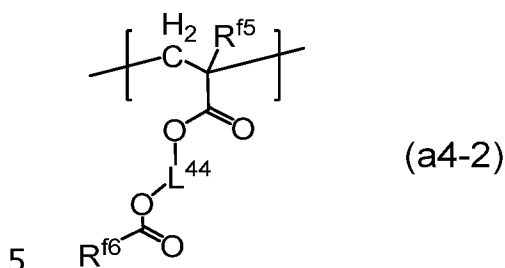


[0091]



[0092]

Des exemples d'unité structurale représentée par la formule (a4-1) est de préférence une unité structurale représentée par la formule (a4-2):



où, dans la formule (a4-2),

R^{f5} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

10 L^{44} représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et le $-CH_2-$ inclus dans le groupe alcanediyle peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$,

R^{f6} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 20 atomes de carbone ayant un atome de fluor, et

la limite supérieure du nombre total d'atomes de carbone de L^{44} et
15 R^{f6} est 21.

[0093]

Des exemples de groupe alcanediyle comme pour L^{44} incluent les mêmes groupes que ceux mentionnés pour A^{a41} .

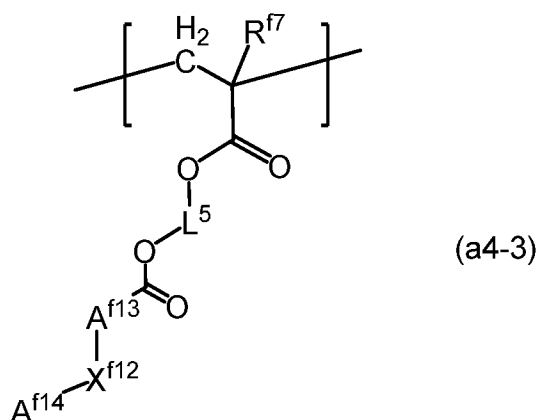
20 Des exemples de groupe hydrocarboné saturé comme pour R^{f6} incluent les mêmes groupes que ceux mentionnés pour R^{a42} .

Le groupe alcanediyle dans L^{44} est de préférence un groupe alcanediyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe éthylène.

[0094]

25 Des exemples de l'unité structurale représentée par la formule (a4-2) incluent les unités structurales représentées chacune par la formule (a4-1-1) à la formule (a4-1-11). Des exemples de l'une unité structurale représentée par la formule (a4-2) incluent une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{f5} dans une unité
30 structurale (a4-2) est substitué avec un atome d'hydrogène :

[0095]



où, dans la formule (a4-3),

5 R^{f7} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
 L^5 représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

A^{f13} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone ayant éventuellement un atome de fluor,

10 X^{f12} représente *-O-CO- ou *-CO-O- (* représente une liaison à A^{f13}),

A^{f14} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 17 atomes de carbone ayant éventuellement un atome de fluor, et

15 au moins l'un de A^{f13} et A^{f14} a un atome de fluor, et la limite supérieure du nombre total d'atomes de carbone de L^5 , A^{f13} et A^{f14} est 20.
 [0096]

Des exemples de groupe alcanediyle dans L^5 incluent ceux qui sont les mêmes que ceux mentionnés dans le groupe alcanediyle pour A^{a41} .

[0097]

20 Le groupe hydrocarboné saturé divalent ayant éventuellement un atome de fluor dans A^{f13} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé à chaîne divalent ayant éventuellement un atome de fluor et un groupe hydrocarboné alicyclique saturé divalent ayant éventuellement un atome de fluor, et de préférence encore un groupe perfluoroalcanediyle.

25 Des exemples de groupe hydrocarboné aliphatique divalent ayant éventuellement un atome de fluor incluent les groupes alcanediyle comme un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propanediyle, un groupe butanediyle et un groupe pentanediyle; et les groupes

perfluoroalcanediyle comme un groupe difluorométhylène, un groupe perfluoroéthylène, un groupe perfluoropropanediyle, un groupe perfluorobutanediyle et un groupe perfluoropentanediyle.

Le groupe hydrocarboné alicyclique divalent ayant éventuellement un atome de fluor peut être monocyclique ou polycyclique. Des exemples de groupe monocyclique incluent un groupe cyclohexane-diyle et un groupe perfluorocyclohexanediyle. Des exemples de groupe polycyclique incluent un groupe adamantanediyle, un groupe norbornane-diyle, un groupe perfluoroadamantanediyle et analogues.

[0098]

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé et de groupe hydrocarboné saturé ayant éventuellement un atome de fluor comme pour A^{f14} incluent les mêmes groupes que ceux mentionnés comme pour R^{a42} . Parmi ces groupes, sont préférables les groupes alkyle fluorés comme un groupe trifluorométhyle, un groupe difluorométhyle, un groupe méthyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe 2,2,2-trifluoroéthyle, un groupe 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, un groupe éthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe 2,2,3,3,3-pentafluoropropyle, un groupe propyle, un groupe perfluorobutyle, un groupe 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, un groupe butyle, un groupe perfluoropentyle, un groupe 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe perfluorohexyle, un groupe heptyle, un groupe perfluoroheptyle, un groupe octyle et un groupe perfluorooctyle; un groupe cyclopropylméthyle, un groupe cyclopropyle, un groupe cyclobutylméthyle, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe perfluorocyclohexyle, un groupe adamantyle, un groupe adamantylméthyle, un groupe adamantyldiméthyle, un groupe norbornyle, un groupe norbornylméthyle, un groupe perfluoroadamantyle, un groupe perfluoroadamantylméthyle et analogues.

[0099]

Dans la formule (a4-3), L^5 est de préférence un groupe éthylène.

Le groupe hydrocarboné saturé divalent comme pour A^{f13} est de préférence un groupe incluant un groupe hydrocarboné à chaîne divalent ayant 1 à 6 atomes de carbone et un groupe hydrocarbonéalicyclique divalent ayant 3 à 12 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe hydrocarboné à chaîne divalent ayant 2 à 3 atomes de carbone.

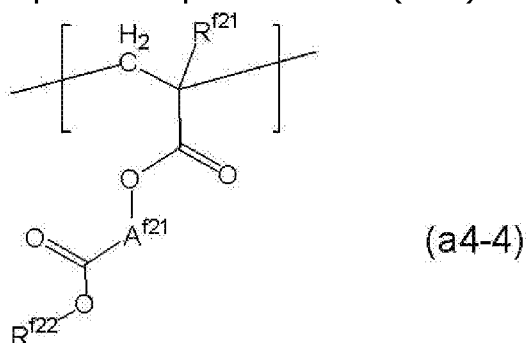
Le groupe hydrocarboné comme pour A^{f14} est de préférence un groupe incluant un groupe hydrocarboné saturé ayant 3 à 12 atomes de carbone et un groupe hydrocarboné saturé alicyclique ayant 3 à 12 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe incluant un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 3 à 10 atomes de carbone et un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 10 atomes de carbone. Parmi ces groupes, A^{f14} est de préférence un groupe incluant un groupe hydrocarboné saturé alicyclique ayant 3 à 12 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe cyclopropylméthyle, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe norbornyle et un groupe adamantyle.

[0100]

Des exemples d'unité structurale représentée par la formule (a4-3) incluent, par exemple, les unités structurales représentées chacune par la formule (a4-1'-1) à la formule (a4-1'-11). Des exemples d'unité structurale représentée par (a4-3) incluent aussi une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{f7} dans une unité structurale (a4-3) est substitué avec un atome d'hydrogène.

[0101]

L'unité structurale (a4) comprend également une unité structurale représentée par la formule (a4-4):

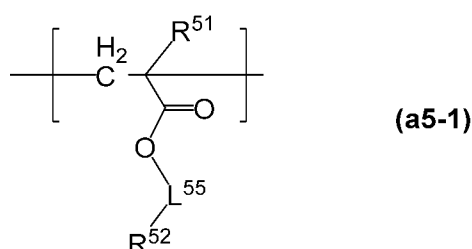


où, dans la formule (a4-4),

R^{f21} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
 A^{f21} représente $-(CH_2)_{j1}-$, $-(CH_2)_{j2}-O-(CH_2)_{j3}-$ ou $-(CH_2)_{j4}-CO-O-(CH_2)_{j5}-$,
 $j1$ à $j5$ représentent chacun indépendamment un entier de 1 à 6, et
 R^{f22} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 10 atomes de carbone ayant un atome de fluor.

Des exemples de groupe hydrocarboné non partant appartenant à l'unité structurale (a5) incluent les groupes ayant un groupe hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique. Parmi ceux-ci, l'unité structurale (a5) est de préférence un groupe ayant un groupe hydrocarboné alicyclique.

L'unité structurale (a5) inclut, par exemple, une unité structurale représentée par la formule (a5-1) :



10

où, dans la formule (a5-1),

R^{51} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R^{52} représente un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être substitué avec un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 8 atomes de carbone, et

L^{55} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$.

20 [0104]

Le groupe hydrocarboné alicyclique dans R^{52} peut être monocyclique ou polycyclique. Le groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique inclut, par exemple, un groupe cyclopropyle, un groupe cyclobutyle, un groupe cyclopentyle et un groupe cyclohexyle. Le groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique inclut, par exemple, un groupe adamantyle et un groupe norbornyle.

Le groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 8 atomes de carbone inclut, par exemple, les groupes alkyle comme un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe octyle et un groupe 2-éthylhexyle.

30

Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique ayant un substituant incluent un groupe 3-méthyladamantyle et analogues.

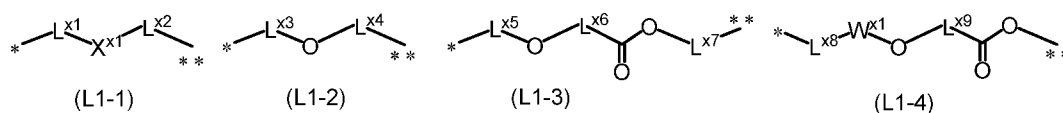
R^{52} est de préférence un groupe hydrocarboné alicyclique non substitué ayant 3 à 18 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe adamantyle, un groupe norbornyle ou un groupe cyclohexyle.
[0105]

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent dans L^{55} incluent un groupe hydrocarboné saturé à chaîne divalent et un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent, et un groupe hydrocarboné saturé à chaîne divalent est préférable.

Le groupe hydrocarboné saturé à chaîne divalent inclut, par exemple, les groupes alcanediyle comme un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propanediyle, un groupe butanediyle et un groupe pentanediyle.

Le groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent peut être monocyclique ou polycyclique. Des exemples de groupe hydrocarboné saturé alicyclique monocyclique incluent les groupes cycloalcanediyle comme un groupe cyclopentanediyle et un groupe cyclohexanediyle. Des exemples de groupe hydrocarboné saturé alicyclique polycyclique divalent incluent un groupe adamantanediyle et un groupe norbornanediyle.
[0106]

Des exemples du groupe dans lequel $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par L^{55} est remplacé par $-O-$ ou $-CO-$ incluent les groupes représentés par la formule (L1-1) à la formule (L1-4). Dans les formules suivantes, * et ** représentent chacun une liaison, et * représente une de liaison à un atome d'oxygène.



Dans la formule (L1-1),
 X^{x1} représente $-O-CO-$ ou $-CO-O-$ (* représente une de liaison à L^{x1}),

L^{x1} représente un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 16 atomes de carbone,

L^{x2} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 15 atomes de carbone, et

le nombre total d'atomes de carbone de L^{x1} et L^{x2} est 16 ou moins.

Dans la formule (L1-2),

L^{x3} représente un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 17 atomes de carbone,

5 L^{x4} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 16 atomes de carbone, et

le nombre total d'atomes de carbone de L^{x3} et L^{x4} est 17 ou moins.

Dans la formule (L1-3),

10 L^{x5} représente un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 15 atomes de carbone,

L^{x6} et L^{x7} représentent chacun indépendamment une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 14 atomes de carbone, et

15 le nombre total d'atomes de carbone de L^{x5} , L^{x6} et L^{x7} est 15 ou moins.

Dans la formule (L1-4),

L^{x8} et L^{x9} représentent une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 12 atomes de carbone,

20 W^{x1} représente un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent ayant 3 à 15 atomes de carbone, et

le nombre total d'atomes de carbone de L^{x8} , L^{x9} et W^{x1} est 15 ou moins.

[0107]

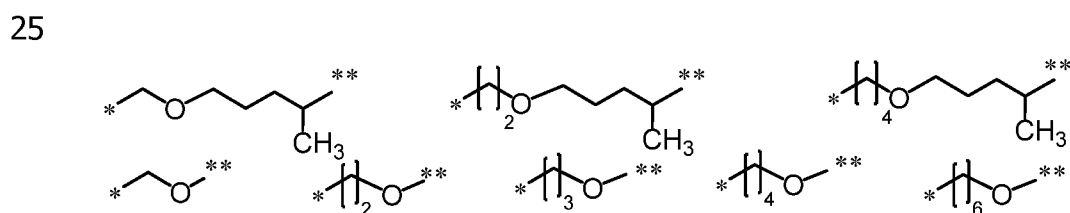
25 L^{x1} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe méthylène ou un groupe éthylène.

L^{x2} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone, et de préférence encore une simple liaison.

30 L^{x3} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone.

L^{x4} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone.

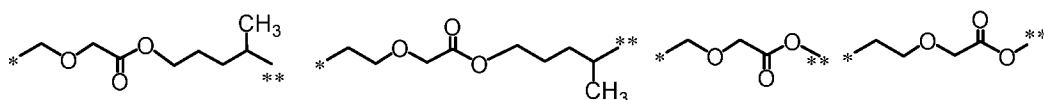
35 L^{x5} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe méthylène ou un groupe éthylène.



[0110]

Le groupe représenté par la formule (L1-3) inclut, par exemple, les groupes divalents suivants.

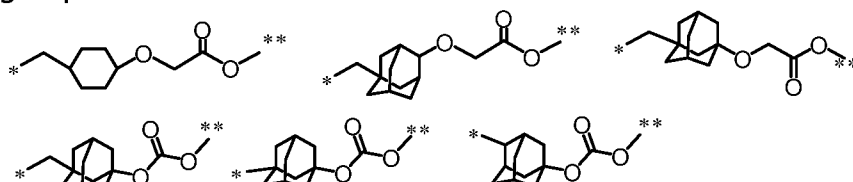
5



[0111]

Le groupe représenté par la formule (L1-4) inclut, par exemple, les groupes divalents suivants.

10



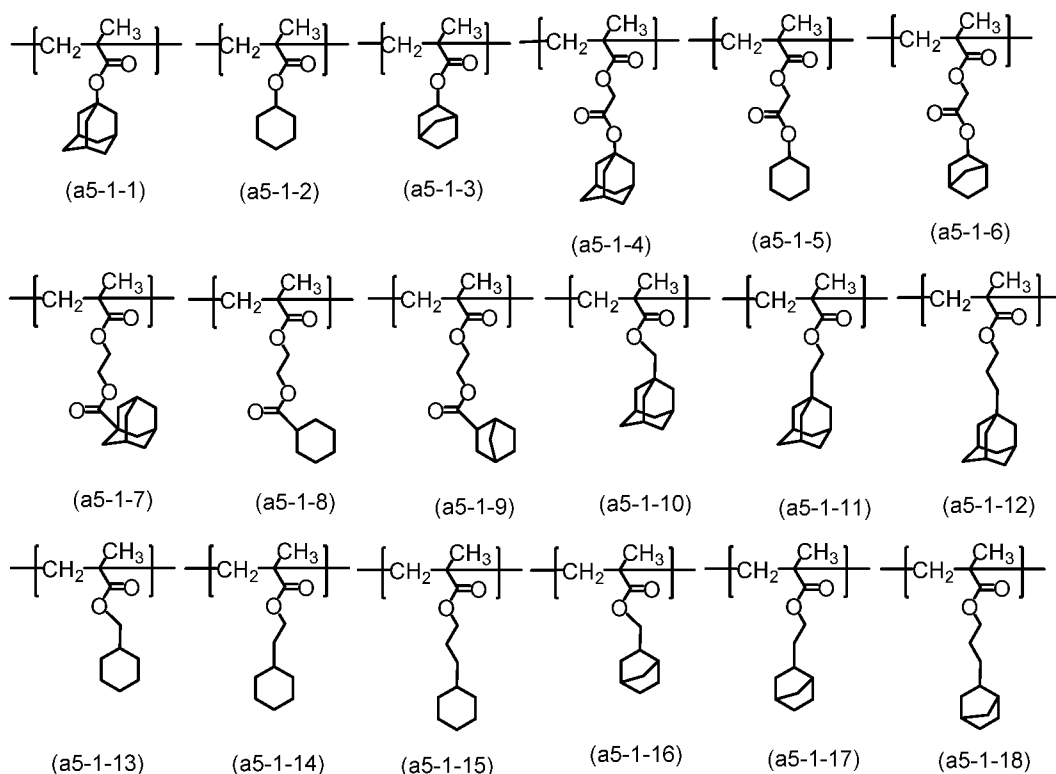
L^{55} est de préférence une simple liaison ou un groupe représenté par la formule (L1-1).

[0112]

15

Des exemples d'unité structurale (a5-1) incluent les unités structurales suivantes et les unités structurales dans lesquelles un groupe méthyle correspondant à R^{51} dans l'unité structurale (a5-1) est substitué avec un atome d'hydrogène dans les unités structurales suivantes.

20



Quand la résine (A) inclut l'unité structurale (a5), la teneur est de préférence 1 à 30 mol%, de préférence encore 2 à 20 mol%, et de préférence encore 3 à 15 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

<Unité structurale (a6)>

[0113]

L'unité structurale (a6) est une unité structurale ayant un groupe -SO₂-, et de préférence a un groupe -SO₂- dans la chaîne latérale.

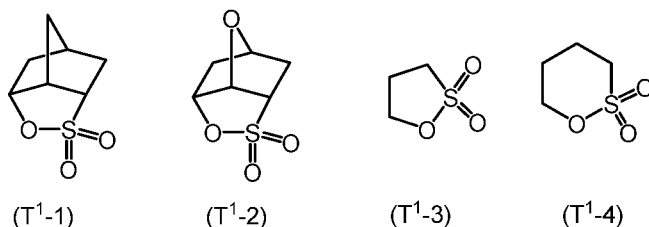
L'unité structurale ayant groupe -SO₂- peut avoir une structure linéaire ayant un groupe -SO₂-, une structure ramifiée ayant un groupe -SO₂- ou une structure cyclique ayant un groupe -SO₂-. La structure cyclique ayant un groupe -SO₂- peut être une structure monocyclique ou polycyclique. Une unité structurale ayant une structure cyclique ayant un groupe -SO₂- est préférable, et une unité structurale ayant une structure cyclique (cycle sultone) contenant -SO₂-O- est préférable encore.

[0114]

Des exemples de cycle sultone incluent les cycles représentés par les formules (T1-1), les formules (T1-2), les formules (T1-3) et les formules (T1-4) suivantes. Le site de liaison peut être à une position quelconque. Le cycle sultone peut être un type monocyclique, mais c'est

de préférence un type polycyclique. Le cycle sultone polycyclique signifie un cycle de pontage contenant -SO₂-O- comme groupe d'atomes constituant le cycle, et des exemples de celui-ci incluent les cycles représentés par les formules (T1-1) et (T1-2). Comme le cycle représenté par la formule (T1-2), le cycle sultone peut contenir en outre un hétéroatome en plus de -SO₂-O- comme groupe d'atomes constituant le cycle. Des exemples d'hétéroatome incluent un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un atome d'azote, et un atome d'oxygène est préférable.

10



[0115]

Le cycle sultone peut avoir un substituant, et comme substituant, un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe cyano, ou un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone qui peut avoir un atome d'halogène ou un groupe hydroxy. Des exemples de celui-ci incluent un groupe alcoxy ayant 1 à 12, un groupe aryle ayant 6 à 12 atomes de carbone, un groupe aralkyle ayant 7 à 12 atomes de carbone, un groupe glycidyloxy, un groupe alcoxycarbonyle ayant 2 à 12 atomes de carbone et un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone.

[0116]

Des exemples d'atome d'halogène incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

Des exemples de groupe alkyle incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe octyle et un groupe décyle, de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe méthyle.

Des exemples de groupe alkyle ayant un atome d'halogène incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe perfluoroisopropyle, un groupe

perfluorobutyle, un groupe perfluorosec-butyle, un groupe perfluorotert-butyle, un groupe perfluoropentyle et un groupe perfluorohexyle. Des exemples de celui-ci incluent un groupe trichlorométhyle, un groupe tribromométhyle et un groupe triiodométhyle, et de préférence un groupe trifluorométhyle.

Des exemples de groupe alkyle ayant un groupe hydroxy incluent un groupe hydroxyalkyle comme un groupe hydroxyméthyle et un groupe 2-hydroxyéthyle.

Des exemples de groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe heptyloxy, un groupe octyloxy, un groupe décyl oxy et un groupe dodécyl oxy.

Le groupe aryle inclut un groupe phényle, un groupe naphthyle, un groupe anthryle, un groupe p-méthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe p-adamantylphényle, un groupe tolyle, un groupe xyle, un groupe cumyle, un groupe mésityle, un groupe biphényle et un groupe phénanthryle. Les groupes incluent les groupes 2,6-diéthylphényle et les groupes 2-méthyl-6-éthylphényle.

Des exemples de groupe aralkyle incluent un groupe benzyle, un groupe phénéthyle, un groupe phénylpropyle, un groupe naphthylméthyle et un groupe naphthyléthyle.

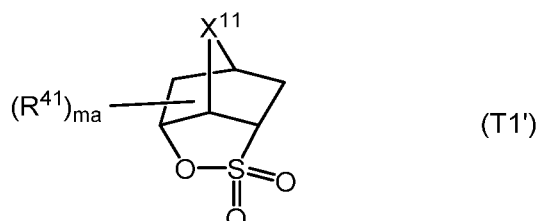
Des exemples de groupe alcoxycarbone incluent un groupe dans lequel un groupe alcoxy comme un méthoxycarbone et un groupe éthoxycarbone est lié à un groupe carbone, de préférence un groupe alcoxycarbone ayant 6 atomes de carbone ou moins, et de préférence encore un groupe méthoxycarbone.

Des exemples de groupe alkylcarbone incluent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle.

[0117]

Un cycle sultone n'ayant pas de substituant est préférable du point de vue selon lequel le monomère duquel l'unité structurelle (a6) est dérivée peut être produit aisément.

Comme cycle sultone, un cycle représenté par la formule (T1') suivante est préférable.



Dans la formule (T1'),

5 X^{11} représente un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupe méthylène.

R^{41} a un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe cyano, un groupe alcoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone, et un groupe aryle ayant 6 à 12 atomes de carbone, qui peut avoir un atome d'halogène ou un groupe hydroxy. Un
10 groupe aralkyle ayant 7 à 12 atomes de carbone, un groupe glycidyloxy, un groupe alcoxycarbonyle ayant 2 à 12 atomes de carbone, ou un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone.

m_a représente un entier de 0 à 9. Quand m_a est 2 ou plus, une pluralité de R^{41} peuvent être identiques ou différents.

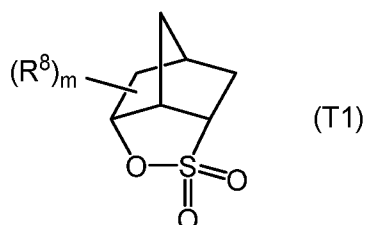
15 Le site de liaison de R^{41} est à une position quelconque du cycle sultone.]

X^{11} est de préférence un atome d'oxygène ou un groupe méthylène, et de préférence encore un groupe méthylène.

Des exemples de R^{41} incluent ceux similaires au substituant du cycle sultone, et un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone qui
20 peut avoir un atome d'halogène ou un groupe hydroxy est préférable.

[0118]

Comme cycle sultone, le cycle représenté par la formule (T1) est préférable encore.



25

Dans la formule (T1),

R^8 représente un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe cyano, un groupe alcoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone, ou un groupe aryle ayant 6 à 12 atomes de carbone, qui peut avoir un atome d'halogène ou un groupe hydroxy.

- 5 Un groupe aralkyle ayant 7 à 12 atomes de carbone, un groupe glycidyloxy, un groupe alcoxycarbonyle ayant 2 à 12 atomes de carbone, ou un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone.

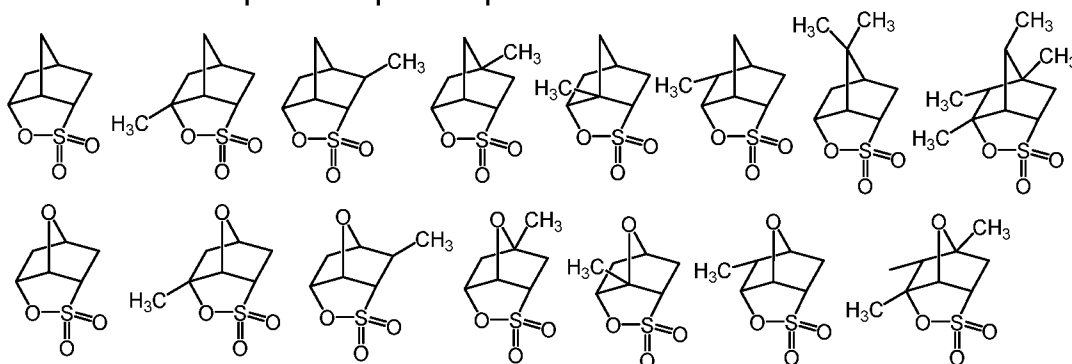
m représente un entier de 0 à 9. Quand m est 2 ou plus, la pluralité de R^8 peuvent être identiques ou différents. Le site de liaison de $(R^8)_m$ est à une position quelconque d'un cycle sultone.

R^8 est le même que R^{41} .

Le ma dans la formule (T1') et m dans la formule (T1) sont de préférence 0 ou 1, et de préférence encore 0.

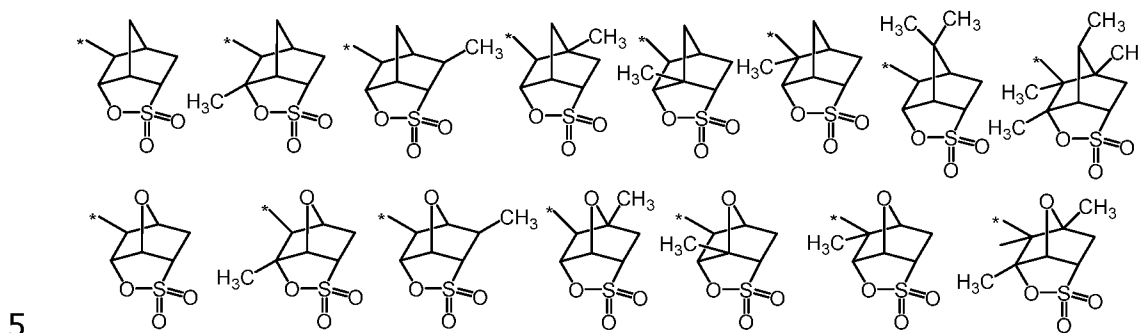
[0119]

- 15 Des exemples de cycle représenté par la formule (T1') et de cycle représenté par la formule (T1) incluent les cycles suivants. Le site de liaison est à une position quelconque.



[0120]

L'unité structurelle ayant un cycle sultone a de préférence les groupes suivants. * représente le site de liaison dans les groupes suivants.



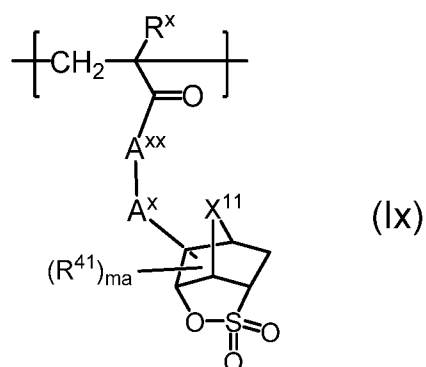
[0121]

10 L'unité structurelle ayant un groupe $-SO_2-$ a de préférence encore un groupe dérivé d'un groupe polymérisable. Des exemples de groupe polymérisable incluent un groupe vinyle, un groupe acryloyle, un groupe méthacryloyle, un groupe acryloyloxy, un groupe méthacryloyloxy, un groupe acryloylamino, un groupe méthacryloylamino, un groupe acryloylthio, un groupe méthacryloylthio et analogues.

15 Parmi ceux-ci, le monomère qui conduit à l'unité structurelle (a6) est de préférence un monomère ayant une liaison éthyléniquement insaturée, et de préférence encore un monomère (méth)acrylique.

[0122]

20 L'unité structurelle (a6) est de préférence une unité structurelle représentée par la formule (Ix).



Dans la formule (Ix), Rx représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone qui peut avoir un atome d'halogène.

A^{xx} représente un atome d'oxygène, -N(R^c)- ou un atome de soufre.

5 A^x représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, et -CH₂- contenu dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par -O-, -CO- ou -N (R^d)-.

X¹¹ représente un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupe méthylène.

10 R⁴¹ a un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe cyano, un groupe alcoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone, et un groupe aryle ayant 6 à 12 atomes de carbone, qui peut avoir un atome d'halogène ou un groupe hydroxy. Un groupe aralkyle ayant 7 à 12 atomes de carbone, un groupe glycidyloxy,
15 un groupe alcoxycarbonyle ayant 2 à 12 atomes de carbone, ou un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone.

ma représente un entier de 0 à 9. Quand ma est 2 ou plus, une pluralité de R⁴¹ peuvent être identiques ou différents.

R^c et R^d représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un
20 groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone.
[0123]

Des exemples d'atome d'halogène de R^x incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

Des exemples de groupe alkyle de Rx incluent un groupe méthyle,
25 un groupe éthyle, un groupe n-propyle, un groupe isopropyle, un groupe n-butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe n-pentyle et un groupe n-hexyle. C'est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

30 Des exemples de groupe alkyle ayant un atome d'halogène de R^x incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe perfluoroisopropyle, un groupe perfluorobutyle, un groupe perfluorosec-butyle, un groupe perfluorotert-butyle et un groupe perfluoropentyle. Un groupe perfluorohexyle, un
35 groupe trichlorométhyle, un groupe tribromométhyle, un groupe triiodométhyle et analogues peuvent être mentionnés.

R^x est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle, et de préférence encore un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

5 Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent de A^x incluent un groupe alcanediyle linéaire, un groupe alcanediyle ramifié, un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent monocyclique ou polycyclique, et une combinaison de deux ou plusieurs de ces groupes.

10 Spécifiquement, un groupe alcanediyle linéaire est par exemple un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un groupe butane-1,4-diyle, un groupe pentane-1,5-diyle, un groupe hexane-1,6-diyle, un groupe heptan-1,7-diyle, un groupe octane-1,8-diyle, un groupe nonan-1,9-diyle, un groupe décan-1,10-diyle, un groupe undécane-1,11-diyle, groupe dodécane-1,12-
15 diyle, un groupe tridécane-1,13-diyle, un groupe tétradécane-1,14-diyle, un groupe pentadécane-1,15-diyle, un groupe hexadécane-1,16-diyle, un groupe heptadécane-1, 17-diyle,

un groupe alcanediyle ramifié est par exemple un groupe éthane-1,1-diyle, un groupe propane-1,1-diyle et un groupe propane-2,2-diyle; un
20 groupe butane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle, un groupe pentane-1,4-diyle ou un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle;

un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent monocyclique est par exemple un groupe cycloalcanediyle tel qu'un groupe cyclobutane-
25 1,3-diyle, un groupe cyclopentane-1,3-diyle, un groupe cyclohexane-1,4-diyle, un groupe cyclooctane-1,5-diyle, etc. ;

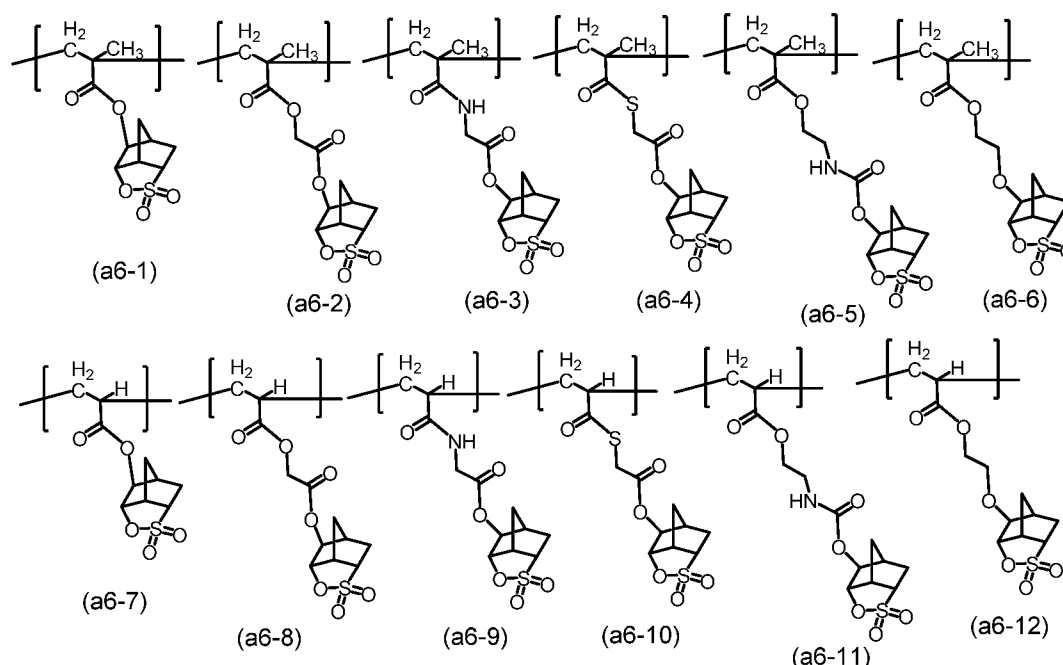
un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent polycyclique est par exemple un groupe norbornane-1,4-diyle, un groupe norbornane-2,5-
diyle, un groupe adamantane-1,5-diyle et un groupe adamantane-2,6-
30 diyle.

[0124]

Des exemples de R^{41} , X^{11} et m_a sont les mêmes que ceux dans la formule (T1').

Des exemples de cycle sultone incluent ceux mentionnés ci-dessus,
35 et parmi eux, ceux mentionnés ci-dessus dans lesquels la position de liaison est spécifiée sont préférables.

Des exemples d'unité structurale (a6) incluent les unités structurales suivantes.



5

[0125]

Parmi celles-ci, les unités structurales représentées par la formule (a6-1), la formule (a6-2), la formule (a6-6), la formule (a6-7), la formule (a6-8) et la formule (a6-12) sont préférables, et les unités structurales représentées par la formule (a6-1), la formule (a6-2), les formules (a6-7) et (a6-8) sont préférables encore.

Quand la résine (A) a une unité structurale (a6), la teneur de l'unité structurale (a6) est de préférence 1 à 50 mol%, de préférence encore 2 à 40 mol%, et de préférence encore 3 à 30 mol% par rapport à toutes les unités structurales de la résine (A).

[0126]

<Unité structurale (II)>

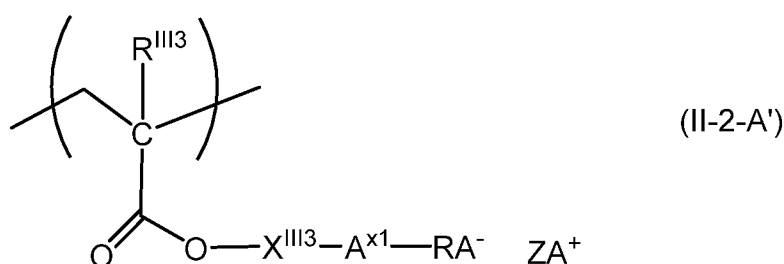
La résine (A) peut inclure en outre une unité structurale qui est décomposée par exposition à un rayonnement pour générer un acide (dans la suite parfois appelée « unité structurale (II) »). Des exemples spécifiques d'unité structurale (II) incluent les unités structurales mentionnées dans JP 2016-79235 A, et une unité structurale ayant un groupe sulfonate ou un groupe carboxylate et un cation organique dans

20

une chaîne latérale ou une unité structurale ayant un groupe sulfonio et un anion organique dans une chaîne latérale sont préférables.

[0127]

- 5 L'unité structurale ayant un groupe sulfonate ou un groupe carboxylate dans une chaîne latérale est de préférence une unité structurale représentée par la formule (II-2-A') :



- 10 où, dans la formule (II-2-A'),

X^{III3} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-O-$, $-S-$ ou $-CO-$, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome d'halogène, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène, ou un groupe hydroxy,

- 15 A^{x1} représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alcanediyle peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

RA^- représente un groupe sulfonate ou un groupe carboxylate,

R^{III3} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène, et

- 25 ZA^+ représente un cation organique.

[0128]

Des exemples d'atome d'halogène représenté par R^{III3} incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

- 30 Des exemples de groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène représenté par R^{III3} incluent

ceux qui sont les mêmes que le groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène représenté par R^{a8} .

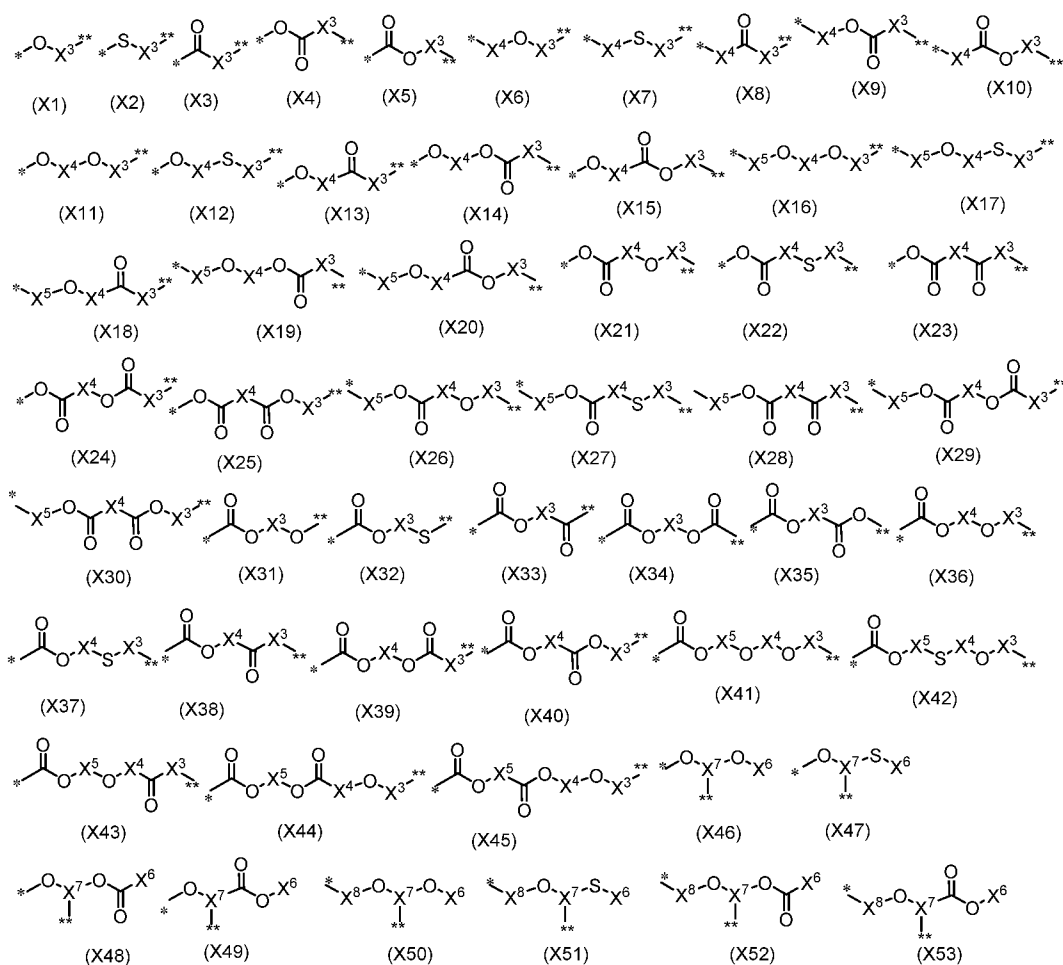
Des exemples de groupe alcanediyle ayant 1 à 8 atomes de carbone représenté par A^{x1} incluent un groupe méthylène, un groupe
5 éthylène, un groupe propane-1,3-diyle, un groupe butane-1,4-diyle, un groupe pentane-1,5-diyle, un groupe hexane-1,6-diyle, un groupe éthane-1,1-diyle, un groupe propane-1,1-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un groupe propane-2,2-diyle, un groupe pentane-2,4-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle, un groupe
10 pentane-1,4-diyle, un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle et analogues.

Des exemples de groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone qui peut être substitué avec A^{x1} incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe perfluoroisopropyle, un groupe perfluorobutyle, un groupe
15 perfluorosec-butyle, un groupe perfluorotert-butyle, un groupe perfluoropentyle, un groupe perfluorohexyle et analogues.

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone représenté par X^{III3} incluent un groupe alcanediyle linéaire ou ramifié, un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent monocyclique ou polycyclique, ou une combinaison de ceux-ci.
20

Des exemples spécifiques de ceux-ci incluent les groupes alcanediyle linéaires comme un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un groupe butane-1,4-diyle, un groupe pentane-1,5-diyle, un groupe hexane-1,6-diyle, un groupe heptane-1,7-diyle, un groupe octane-1,8-diyle, un groupe
25 nonane-1,9-diyle, un groupe décane-1,10-diyle, un groupe undécane-1,11-diyle et un groupe dodécane-1,12-diyle; les groupes alcanediyle ramifiés comme un groupe butane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle, un groupe pentane-1,4-diyle et un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle; les groupes cycloalcanediyle comme un groupe cyclobutane-1,3-diyle, un groupe cyclopentane-1,3-diyle, un groupe cyclohexane-1,4-diyle et un groupe cyclooctane-1,5-diyle; et les groupes hydrocarbonés saturés alicycliques polycycliques divalents comme un groupe norbornane-1,4-diyle, un groupe norbornane-2,5-diyle,
30 un groupe adamantane-1,5-diyle et un groupe adamantane-2,6-diyle.
35

Ceux dans lesquels -CH₂- inclu dans le groupe hydrocarboné saturé sont remplacés par -O-, -S- ou -CO- incluent, par exemple, les groupes divalents représentés par la formule (X1) à la formule (X53). Avant le remplacement de -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé par -O-, -S- ou -CO-, le nombre d'atomes de carbone est 17 ou moins. Dans les formules suivantes, * et ** représentent un site de liaison, et * représente une liaison à A^{x1}.



10

[0129]

X³ représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 16 atomes de carbone.

15 X⁴ représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 15 atomes de carbone.

X⁵ représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 13 atomes de carbone.

X^6 représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 14 atomes de carbone.

X^7 représente un groupe hydrocarboné saturé trivalent ayant 1 à 14 atomes de carbone.

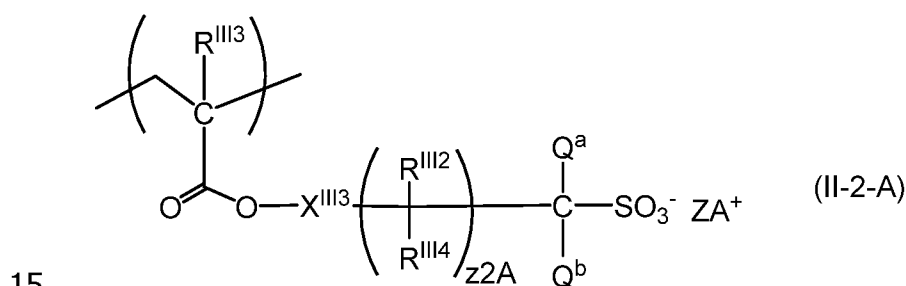
5 X^8 représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 13 atomes de carbone.

[0130]

Des exemples de ZA^+ dans la formule (II-2-A') incluent ceux qui sont identiques au cation Z^+ dans le sel représenté par la formule (B1) mentionné plus loin.

[0131]

L'unité structurale représentée par la formule (II-2-A') est de préférence une unité structurale représentée par la formule (II-2-A):



où, dans la formule (II-2-A), R^{III3} , X^{III3} et ZA^+ sont les mêmes que ceux définis ci-dessus,

$z2A$ représente un entier de 0 à 6,

20 R^{III2} et R^{III4} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et quand $z2A$ est 2 ou plus, une pluralité de R^{III2} et R^{III4} peuvent être identiques ou différents les uns des autres, et

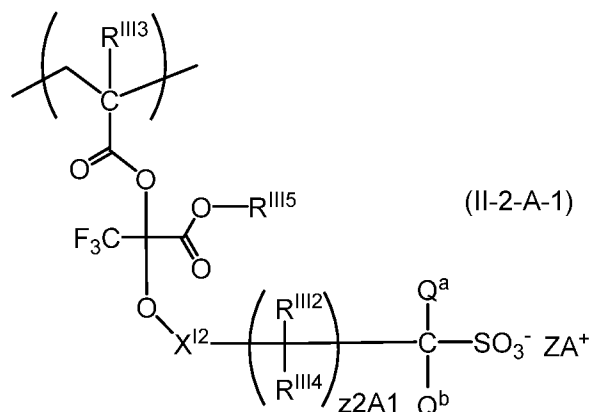
25 Q^a et Q^b représentent chacun indépendamment un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone.

Des exemples de groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone représenté par R^{III2} , R^{III4} , Q^a et Q^b incluent ceux qui sont les mêmes que le groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone représenté par Q^{b1} mentionné plus loin.

30

[0132]

L'unité structurale représentée par la formule (II-2-A) est de préférence une unité structurale représentée par la formule (II-2-A-1):



5

où, dans la formule (II-2-A-1),

R^{III2}, R^{III3}, R^{III4}, Q^a, Q^b et ZA⁺ sont les mêmes que ceux définis ci-dessus,

10 R^{III5} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 12 atomes de carbone,

z2A1 représente un entier de 0 à 6, et

X^{I2} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 11 atomes de carbone, -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par -O-, -S- ou -CO-, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome d'halogène ou un groupe hydroxy.

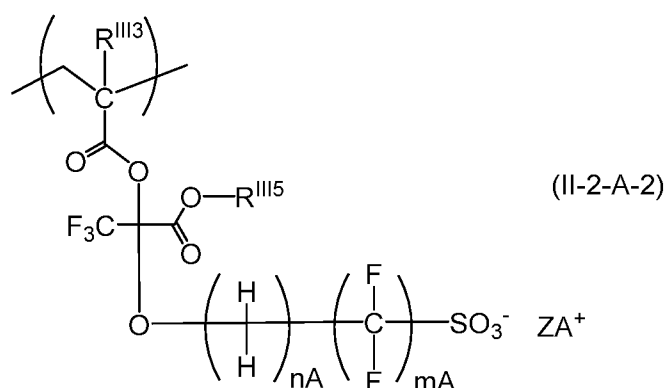
Des exemples de groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 12 atomes de carbone représenté par R^{III5} incluent les groupes alkyle linéaires ou ramifiés comme un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe nonyle, un groupe décyle, un groupe undécyle et un groupe dodécyle.

25 Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par X^{I2} incluent ceux qui sont les mêmes que le groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par X^{III3}.

[0133]

L'unité structurale représentée par la formule (II-2-A-1) est de préférence encore une unité structurale représentée par la formule (II-2-A-2):

5



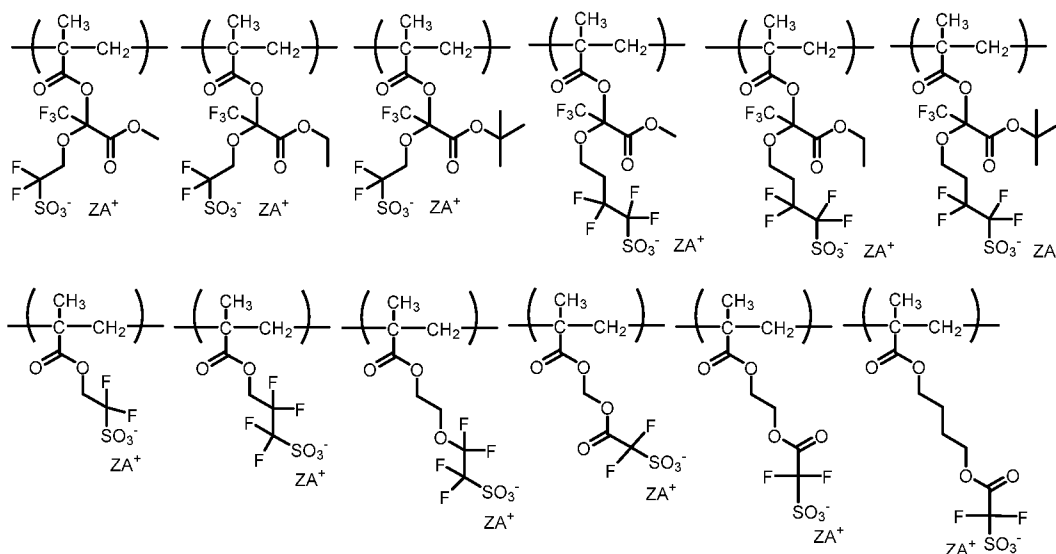
où, dans la formule (II-2-A-2), R^{III3} , R^{III5} et ZA^+ sont les mêmes que ceux définis ci-dessus, et

10 mA et nA représentent chacun indépendamment 1 ou 2.

[0134]

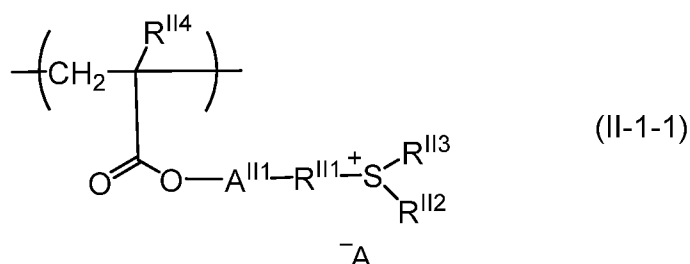
Des exemples de l'unité structurale représentée par la formule (II-2-A') incluent les unités structurales suivantes, les unités structurales dans lesquelles un groupe correspondant à un groupe méthyle de R^{III3} est substitué avec un atome d'hydrogène, un atome d'halogène (par exemple un atome de fluor) ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène (par exemple, un groupe trifluorométhyle, etc.) et les unités structurales mentionnées dans WO 2012/050015 A. ZA^+ représente un cation organique.

15



[0135]

- L'unité structurale ayant un groupe sulfonio et un anion organique dans une chaîne latérale est de préférence une unité structurale représentée par la formule (II-1-1) :



où, dans la formule (II-1-1),

- $\text{A}^{\text{II}1}$ représente une simple liaison ou un groupe de liaison divalent,
 $\text{R}^{\text{II}1}$ représente un groupe hydrocarboné aromatique divalent ayant 6 à 18
 10 atomes de carbone,
 $\text{R}^{\text{II}2}$ et $\text{R}^{\text{II}3}$ représentent chacun indépendamment un groupe
 hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone, et $\text{R}^{\text{II}2}$ et $\text{R}^{\text{II}3}$ peuvent être
 liés l'un à l'autre pour former un cycle avec l'atome de soufre auquel $\text{R}^{\text{II}2}$
 et $\text{R}^{\text{II}3}$ sont liés,
 15 $\text{R}^{\text{II}4}$ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un
 groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un
 atome d'halogène, et

A^- représente un anion organique.

Des exemples de groupe hydrocarboné aromatique divalent ayant 6 à 18 atomes de carbone représenté par R^{II1} incluent un groupe phénylène et un groupe naphtylène.

Des exemples de groupe hydrocarboné représenté par R^{II2} et R^{II3} incluent un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné aromatique, et les groupes formés en combinant ces groupes.

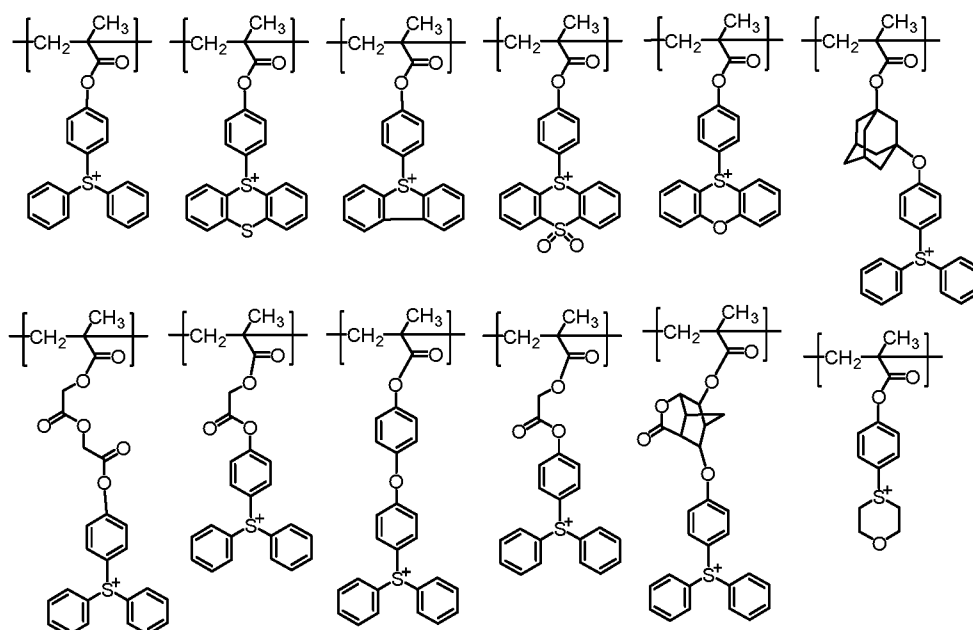
Des exemples d'atome d'halogène représenté par R^{II4} incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

Des exemples de groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène représenté par R^{II4} incluent ceux qui sont les mêmes que le groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène représenté par R^{a8} .

Des exemples de groupe de liaison divalent représenté par A^{II1} incluent un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être remplacé par $-O-$, $-S-$ ou $-CO-$. Des exemples spécifiques de ceux-ci incluent ceux qui sont les mêmes que le groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone représenté par X^{III3} .

[0136]

Des exemples d'unité structurale incluant un cation dans la formule (II-1-1) incluent les unités structurales suivantes, et les unités structurales dans lesquelles un groupe correspondant à un groupe méthyle de R^{II4} est substitué avec un atome d'hydrogène, un atome de fluor, un groupe trifluorométhyle ou analogues.

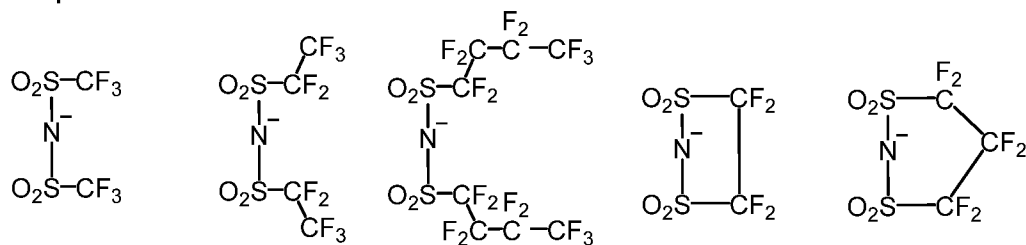


[0137]

- 5 Des exemples d'anion organique représenté par A^- incluent un anion d'acide sulfonique, un anion sulfonylimide, un anion sulfonylméthide et un anion d'acide carboxylique. L'anion organique représenté par A^- est de préférence un anion d'acide sulfonique et l'anion d'acide sulfonique est de préférence encore, un anion inclus dans le sel représenté plus loin
- 10 représenté par la formule (B1).

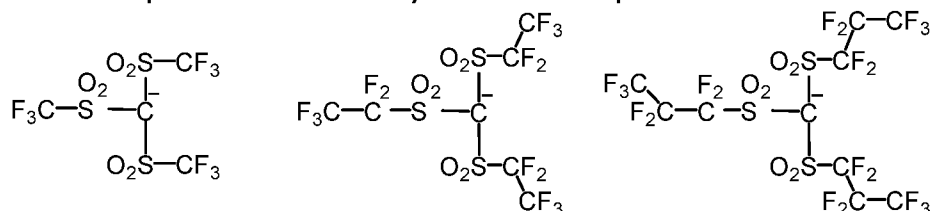
[0138]

Des exemples de l'anion sulfonylimide représenté par A^- comprennent les suivants.



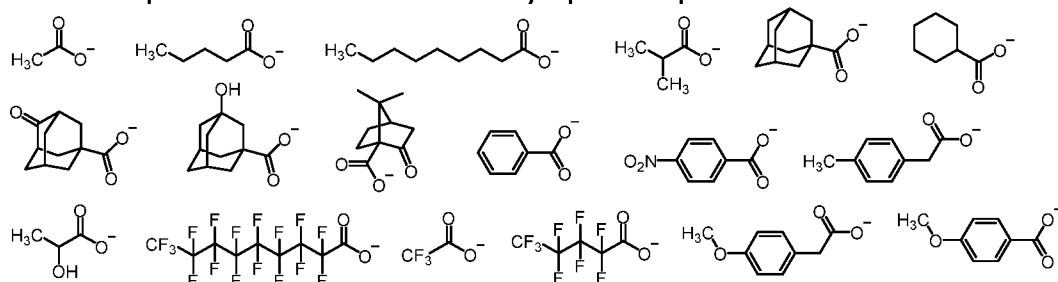
[0139]

Des exemples d'anion sulfonyleméthide comprennent les suivants.



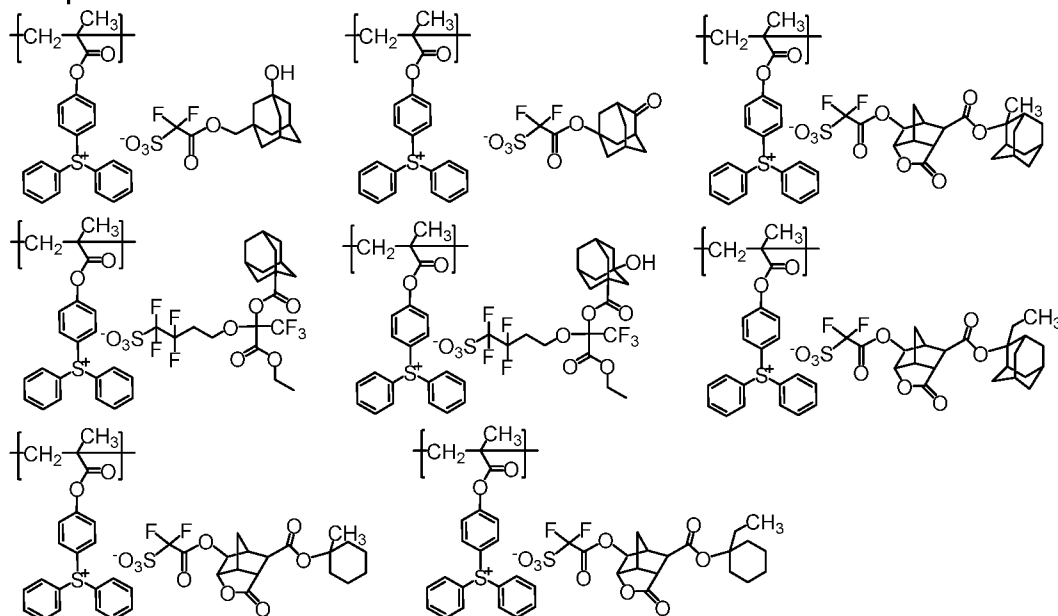
[0140]

5 Des exemples d'anion d'acide carboxylique comprennent les suivants.



[0141]

Des exemples d'unité structurale représentée par la formule (II-1-1) comprennent les unités structurales suivantes.



10

Lorsque l'unité structurale (II) est incluse dans la résine (A), la teneur en unité structurale (II) est de préférence de 1 à 20 mol%, de préférence encore de 2 à 15 mol% en mole, et de préférence encore de 3 à 10 mol%, sur la base sur toutes les unités structurales de la résine (A).

[0142]

La résine (A) peut inclure une unité structurelle autre que les unités structurelles mentionnées ci-dessus, et des exemples de l'unité structurelle incluent des unités structurelles bien connues dans ce domaine technique.

5 [0143]

La résine (A) est de préférence une résine composée d'une unité structurelle (I), une résine composée d'une unité structurelle (I) et d'une unité structurelle (a1), une résine composée d'une unité structurelle (I) et d'une unité structurelle (s), une résine composée d'une unité structurelle (I), d'une unité structurelle (a1) et d'une unité structurelle (s), une résine composée d'une unité structurelle (I), une unité structurelle (a1), une unité structurelle (s), une unité structurelle (a4) et / ou une unité structurelle (a5), une résine composée uniquement d'une unité structurelle (I), ou une résine composée uniquement d'une unité structurelle (I) et d'une unité structurelle (a4), et de préférence encore une résine composée d'une unité structurelle (I), une résine composée d'une unité structurelle (I) et d'une unité structurelle (a1), une résine composée d'une unité structurelle (I), une unité structurelle (a1) et une unité structurelle (s), une résine composée d'une unité structurelle (I) et d'une unité structurelle (s), ou une résine composée uniquement d'une unité structurelle (I), d'une unité structurelle (a4) et d'une unité structurelle (a5), une résine composée uniquement d'une unité structurelle (I) et une unité structurelle (a4), une résine composée uniquement d'une unité structurelle (I), d'une unité structurelle (a4) et d'une unité structurelle (a1).

10
15
20
25

[0144]

L'unité structurelle (a1) est de préférence au moins une unité choisie dans le groupe consistant en une unité structurelle (a1-0), une unité structurelle (a1-0X), une unité structurelle (a1-1) et une unité structurelle (a1-2) (de préférence l'unité structurelle ayant un groupe cyclohexyle et un groupe cyclopentyle), et de préférence encore au moins deux choisis dans le groupe constitué d'une unité structurelle (a1-0), une unité structurelle (a1-0X), une unité structurelle (a1-1) et une unité structurelle (a1-2) (de préférence l'unité structurelle ayant un groupe cyclohexyle ou un groupe cyclopentyle).

30
35

L'unité structurelle (s) est de préférence au moins une unité choisie dans le groupe constitué d'une unité structurelle (a2) et d'une unité structurelle (a3). L'unité structurelle (a2) est de préférence une unité structurelle (a2-A) ou une unité structurelle (a2-1). L'unité structurelle
5 (a3) est de préférence au moins une unité choisie dans le groupe consistant en une unité structurelle représentée par la formule (a3-1), une unité structurelle représentée par la formule (a3-2) et une unité structurelle représentée par la formule (a3-4).

[0145]

10 Les unités structurelles respectives constituant la résine (A) peuvent être utilisées seules, ou deux ou plusieurs unités structurelles peuvent être utilisées en combinaison. En utilisant un monomère à partir duquel ces unités structurelles sont dérivées, il est possible de produire par un procédé de polymérisation connu (par exemple, un procédé de
15 polymérisation radicalaire). La teneur en unités structurelles respectives incluses dans la résine (A) peut être ajustée en fonction de la quantité de monomère utilisé dans la polymérisation.

La masse moléculaire moyenne en masse de la résine (A) est de préférence de 2 000 ou plus (de préférence encore de 2 500 ou plus, et
20 de préférence encore de 3 000 ou plus), et de 50 000 ou moins (de préférence encore de 30 000 ou moins, et de préférence encore de 15 000 ou moins).

Dans la présente description, la masse moléculaire moyenne en masse est une valeur déterminée par chromatographie par perméation de gel. La chromatographie par perméation de gel peut être mesurée dans
25 les conditions d'analyse mentionnées dans les exemples.

[0146]

[Composition de résist]

La composition de résist de la présente invention inclut de préférence une résine (A) et un générateur d'acide connu dans le domaine
30 des résists (dans la suite parfois appelé «générateur d'acide (B)»).

La composition de résist de la présente invention peut en outre comprendre une résine autre que la résine (A).

La composition de résist de la présente invention inclut de préférence un agent de désactivation comme un sel générant un acide
35 ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du

générateur d'acide (dans la suite appelé parfois "agent de désactivation (C)'), et inclut de préférence un solvant (dans la suite appelé parfois "solvant (E)').

[0147]

5 <Résine autre que la résine (A)>

Dans la composition de résist de la présente invention, une résine autre que la résine (A) peut être utilisée en combinaison. La résine autre que la résine (A) est une résine n'incluant aucune unité structurale (I), et des exemples de la résine incluent une résine incluant une unité
10 structurale ayant un groupe labile en milieu acide et n'incluant aucune unité structurale (I) (dans la suite parfois appelée «résine (A2)»), une résine composée uniquement d'une unité structurale (a4) et d'une résine composée d'une unité structurale (a4) et d'une unité structurale (a5) (dans la suite, une résine composée uniquement d'une unité structurale (a4) et une résine composée d'une unité structurale (a4) et d'une unité
15 structurale (a5) peuvent parfois être désignées collectivement sous le nom de résine (X)).

Dans la résine (X), la teneur en unité structurale (a4) est de préférence de 30 mol% ou plus, de préférence encore de 40 mol% ou plus, et de préférence encore de 45 mol% ou plus, sur la base du total de
20 toutes les unités structurales de la résine (X).

L'unité structurale respective constituant la résine (X) peut être utilisée seule, ou deux ou plusieurs unités structurales peuvent être utilisées en combinaison. En utilisant un monomère à partir duquel ces
25 unités structurales sont dérivées, il est possible de produire une résine par un procédé de polymérisation connu (par exemple, un procédé de polymérisation radicalaire). La teneur en unités structurales respectives incluses dans la résine (X) peut être ajustée en fonction de la quantité de monomère utilisé dans la polymérisation.

30 La masse moléculaire moyenne en masse de la résine (A2) et de la résine (X) est chacune indépendamment de préférence 6 000 ou plus (de préférence encore de 7 000 ou plus) et 80 000 ou moins (de préférence encore de 60 000 ou moins). Le moyen de mesure masse moléculaire moyenne en masse de la résine (A2) et de la résine (X) est le même que
35 dans le cas de la résine (A).

Lorsque la composition de résist de la présente invention inclut la résine (A2), la teneur est habituellement de 1 à 2 500 parties en masse (de préférence encore de 10 à 1 000 parties en masse) sur la base de 100 parties en masse de la résine (A).

5 Lorsque la composition de résist inclut la résine (X), la teneur est de préférence de 1 à 60 parties en masse, de préférence encore de 1 à 50 parties en masse, de préférence encore de 1 à 40 parties en masse, de préférence encore de 1 à 30 parties en masse , et de préférence encore 1 à 8 parties en masse, sur la base de 100 parties en masse de la résine
10 (A).

[0148]

La teneur en résine (A) dans la composition de résist est de préférence de 80% en masse ou plus et de 99% en masse ou moins, et de préférence encore de 90% en masse ou plus et de 99% en masse ou moins, sur la base du composant solide. de la composition de résist.
15 Lorsqu'on inclut la résine autre que la résine (A), la teneur totale en résine (A) et en résine autre que la résine (A) est de préférence de 80% en masse ou plus et de 99% en masse ou moins, de préférence encore de 90% en masse ou plus et de 99% en masse ou moins, sur la base du
20 composant solide de la composition de résist. Le composant solide de la composition de résist et la teneur en résine de celle-ci peuvent être mesurés par un moyen d'analyse connu tel que la chromatographie liquide ou la chromatographie en phase gazeuse.

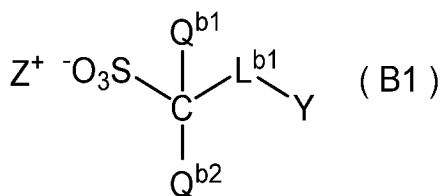
[0149]

25 <Générateur d'acide (B)>

Un générateur d'acide non ionique ou ionique peut être utilisé comme générateur d'acide (B). Des exemples de générateur d'acide non ionique incluent les esters sulfonates (par exemple, ester 2-nitrobenzylique, sulfonate aromatique, sulfonate d'oxime, N-sulfonyloxyimide, sulfonyloxycétone, diazonaphtoquinone 4-sulfonate), les sulfones (par exemple, disulfone, cétosulfone, sulfonyldiazométhane) et analogues. Des exemples typiques de générateur d'acide ionique incluent les sels d'onium contenant un cation onium (par exemple, un sel de diazonium, un sel de phosphonium, un sel de sulfonium, un sel
30 d'iodonium). Des exemples d'anion du sel d'onium incluent un anion acide sulfonique, un anion sulfonylimide, un anion sulfonylméthide et analogues.

- Des exemples spécifiques de générateur d'acide (B) incluent les composés générant un acide par exposition à un rayonnement mentionnés dans JP 63-26653 A, JP 55-164824 A, JP 62-69263 A, JP 63-146038 A, JP 63-163452 A, JP 62-153853 A, JP 63-146029 A, le brevet US No. 3.779.778, le brevet US No. 3.849.137, le brevet DE No. 3914407 et le brevet EP No. 126.712. Des composés produits par un procédé connu peuvent aussi être utilisés. Deux ou plusieurs générateurs d'acide (B) peuvent aussi être utilisés en combinaison.
- [0150]

- 10 Le générateur d'acide (B) est de préférence un générateur d'acide contenant du fluor, et de préférence encore un sel représenté par la formule (B1) (dans la suite parfois appelé "générateur d'acide (B1)" :



- 15 où, dans la formule (B1),
 Q^{b1} et Q^{b2} représentent chacun indépendamment un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,
 L^{b1} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 24 atomes de carbone, $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé
20 peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy,
 Y représente un groupe méthyle qui peut avoir un substituant ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 24 atomes de carbone qui
25 peut avoir un substituant, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par $-\text{O}-$, $-\text{S}(\text{O})_2-$ ou $-\text{CO}-$, et
 Z^+ représente un cation organique.

- 30 [0151]

Des exemples de groupe perfluoroalkyle représenté Q^{b1} et Q^{b2} incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe

perfluoropropyle, un groupe perfluoroisopropyle, un groupe perfluorobutyle, un groupe perfluorosec-butyle, un groupe perfluorotert-butyle, un groupe perfluoropentyle et un groupe perfluorohexyle.

De préférence, Q^{b1} et Q^{b2} sont chacun indépendamment un atome
5 de fluor ou un groupe trifluorométhyle, et de préférence encore, ils sont l'un et l'autre des atomes de fluor.

[0152]

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent dans L^{b1}
incluent un groupe alcanediyle linéaire, un groupe alcanediyle ramifié, et
10 un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent monocyclique ou polycyclique, ou le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être un groupe formé en utilisant deux ou plusieurs de ces groupes en combinaison.

Des exemples spécifiques incluent les groupes alcanediyle linéaires
15 comme un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle, un groupe butane-1,4-diyle, un groupe pentane-1,5-diyle, un groupe hexane-1,6-diyle, un groupe heptane-1,7-diyle, un groupe octane-1,8-diyle, un groupe nonane-1,9-diyle, un groupe décane-1,10-diyle, un groupe undécane-1,11-diyle, un groupe dodécane-1,12-diyle, un groupe
20 tridécane-1,13-diyle, un groupe tétradécane-1,14-diyle, un groupe pentadécane-1,15-diyle, un groupe hexadécane-1,16-diyle et un groupe heptadécane-1,17-diyle;

des groupes alcanediyle ramifiés comme un groupe éthane-1,1-diyle, un groupe propane-1,1-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un
25 groupe propane-2,2-diyle, un groupe pentane-2,4-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle, un groupe pentane-1,4-diyle et un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle;

des groupes hydrocarbonés saturés alicycliques divalents monocycliques qui sont des groupes cycloalcanediyle comme un groupe
30 cyclobutane-1,3-diyle, un groupe cyclopentane-1,3-diyle, un groupe cyclohexane-1,4-diyle et un groupe cyclooctane-1,5-diyle; et

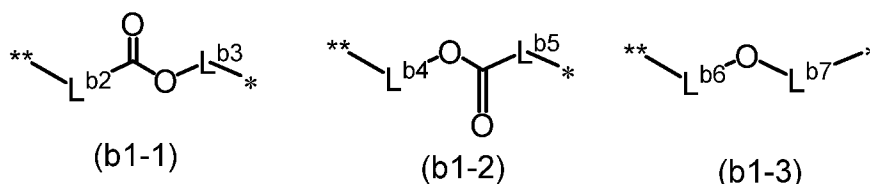
des groupes hydrocarbonés saturés alicycliques divalents polycycliques comme un groupe norbornane-1,4-diyle, un groupe norbornane-2,5-diyle, un groupe adamantane-1,5-diyle et un groupe
35 adamantane-2,6-diyle.

[0153]

Le groupe dans lequel -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par L^{b1} est remplacé par -O- ou -CO- inclut, par exemple, un groupe représenté par l'une quelconque de la formule (b1-1) à la formule (b1-3). Dans les groupes représentés par la formule (b1-1) à la formule (b1-3) et les groupes représentés par la formule (b1-4) à la formule (b1-11) qui sont des exemples spécifiques, * et ** représentent un site de liaison, et * représente une liaison à -Y.

[0154]

10



Dans la formule (b1-1),

L^{b2} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 22 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor,

L^{b3} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 22 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par -O- ou -CO-, et

le nombre total d'atomes de carbone de L^{b2} et L^{b3} est 22 ou moins.

Dans la formule (b1-2),

L^{b4} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 22 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor,

L^{b5} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 22 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par -O- ou -CO-, et

le nombre total d'atomes de carbone de L^{b4} et L^{b5} est 22 ou moins.

Dans la formule (b1-3),

5 L^{b6} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 23 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy,

10 L^{b7} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 23 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$, et

le nombre total d'atomes de carbone de L^{b6} et L^{b7} est 23 ou moins.

15 [0155]

Dans les groupes représentés par la formule (b1-1) à la formule (b1-3), quand $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé est remplacé par $-O-$ ou $-CO-$, le nombre d'atomes de carbone avant remplacement est pris comme le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné saturé.

20 Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent incluent ceux qui sont les mêmes que le groupe hydrocarboné saturé de L^{b1} .

[0156]

L^{b2} est de préférence une simple liaison.

25 L^{b3} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 4 atomes de carbone.

L^{b4} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être substitué avec un atome de fluor.

30 L^{b5} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone.

L^{b6} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 4 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor.

35

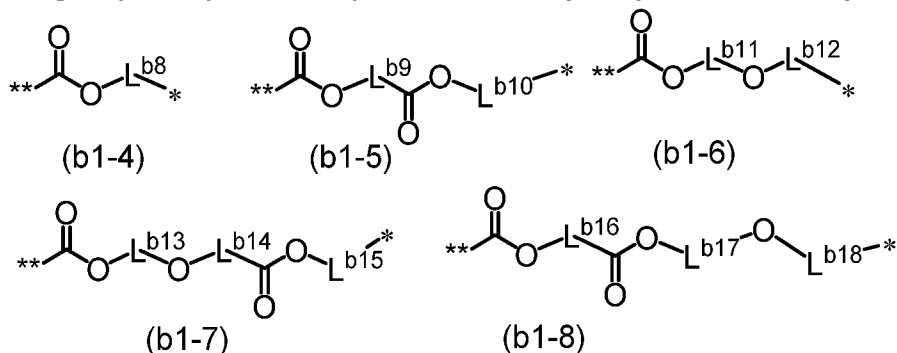
L^{b7} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$.

[0157]

Le groupe dans lequel $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par L^{b1} est remplacé par $-O-$ ou $-CO-$ est de préférence un groupe représenté par la formule (b1-1) ou la formule (b1-3).

[0158]

Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-1) incluent les groupes représentés par la formule (b1-4) à la formule (b1-8).



Dans la formule (b1-4),

L^{b8} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 22 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy.

Dans la formule (b1-5),

L^{b9} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 20 atomes de carbone, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$.

L^{b10} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 19 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et

le nombre total d'atomes de carbone de L^{b9} et L^{b10} est 20 ou moins.

Dans la formule (b1-6),

5 L^{b11} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 21 atomes de carbone,

L^{b12} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 20 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et

10 le nombre total d'atomes de carbone de L^{b11} et L^{b12} est 21 ou moins.

Dans la formule (b1-7),

L^{b13} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 19 atomes de carbone,

15 L^{b14} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$,

L^{b15} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et

20 le nombre total d'atomes de carbone de L^{b13} à L^{b15} est 19 ou moins.

Dans la formule (b1-8),

25 L^{b16} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$,

L^{b17} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone,

30 L^{b18} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 17 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et

35 le nombre total d'atomes de carbone de L^{b16} à L^{b18} est 19 ou moins.

[0159]

L^{b8} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 4 atomes de carbone.

5 L^{b9} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone.

L^{b10} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 19 atomes de carbone, et de préférence encore une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone.

10 L^{b11} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone.

L^{b12} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone.

15 L^{b13} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 12 atomes de carbone.

L^{b14} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 6 atomes de carbone.

20 L^{b15} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, et de préférence encore une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone.

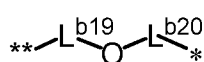
L^{b16} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 12 atomes de carbone.

25 L^{b17} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 6 atomes de carbone.

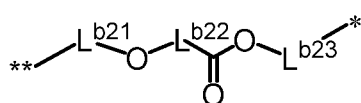
L^{b18} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 17 atomes de carbone, et de préférence encore une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 4 atomes de carbone.

30 [0160]

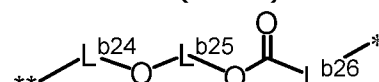
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-3) incluent les groupes représentés par la formule (b1-9) à la formule (b1-11).



(b1-9)



(b1-10)



(b1-11)

Dans la formule (b1-9),

L^{b19} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 23 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor,

L^{b20} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 23 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor, un groupe hydroxy ou un groupe alkylcarbonyloxy, $-CH_2-$ inclus dans le groupe alkylcarbonyloxy peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alkylcarbonyloxy peut être substitué avec un groupe hydroxy, et

le nombre total d'atomes de carbone de L^{b19} et L^{b20} est 23 ou moins.

Dans la formule (b1-10),

L^{b21} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 21 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor,

L^{b22} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 21 atomes de carbone,

L^{b23} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 21 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor, un groupe hydroxy ou un groupe alkylcarbonyloxy, $-CH_2-$ inclus dans le groupe alkylcarbonyloxy peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alkylcarbonyloxy peut être substitué avec un groupe hydroxy, et

le nombre total d'atomes de carbone de L^{b21} , L^{b22} et L^{b23} est 21 ou moins.

Dans la formule (b1-11),

L^{b24} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 20 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor,

L^{b25} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 21 atomes de carbone,

L^{b26} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 20 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor, un groupe hydroxy ou un groupe alkylcarbonyloxy, $-CH_2-$ inclus dans le groupe alkylcarbonyloxy peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alkylcarbonyloxy peut être substitué avec un groupe hydroxy, et

le nombre total d'atomes de carbone de L^{b24} , L^{b25} et L^{b26} est 21 ou moins.

[0161]

Dans les groupes représentés par la formule (b1-9) à la formule (b1-11), quand un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé est substitué avec un groupe alkylcarbonyloxy, le nombre d'atomes de carbone avant substitution est pris comme le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné saturé.

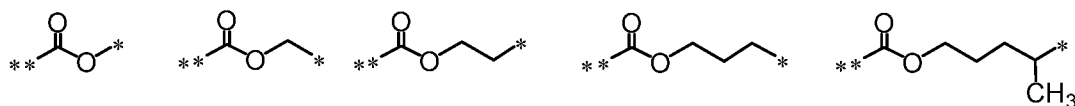
[0162]

Des exemples de groupe alkylcarbonyloxy incluent un groupe acétyloxy, un groupe propionyloxy, un groupe butyryloxy, un groupe cyclohexylcarbonyloxy, un groupe adamantylcarbonyloxy et analogues.

[0163]

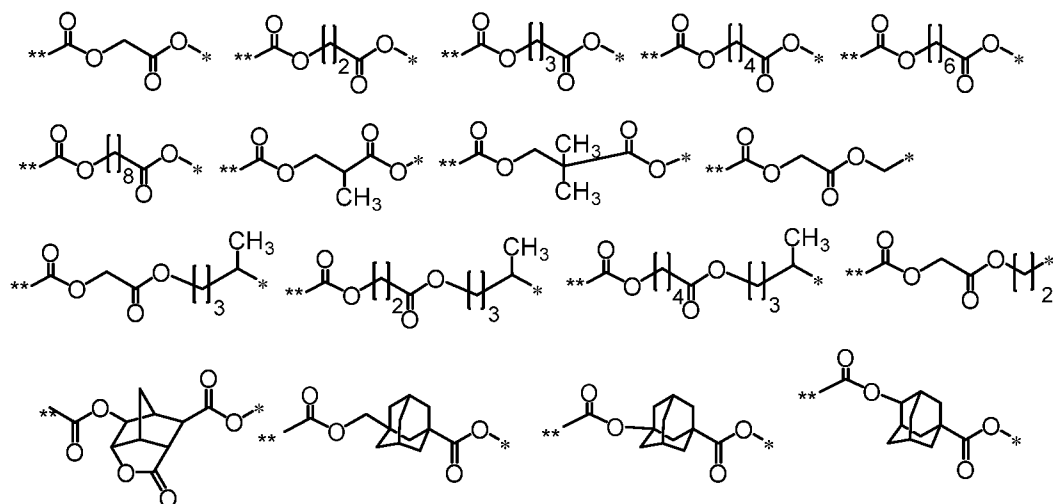
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-4) incluent les suivants:

25



[0164]

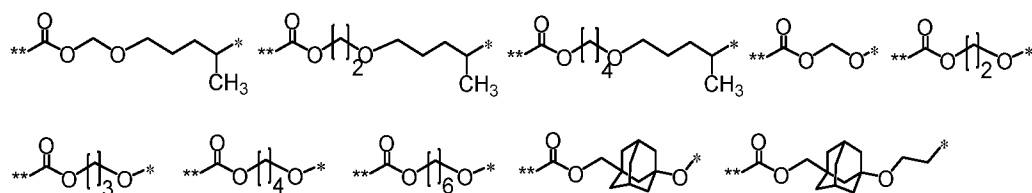
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-5) incluent les suivants:



5

[0165]

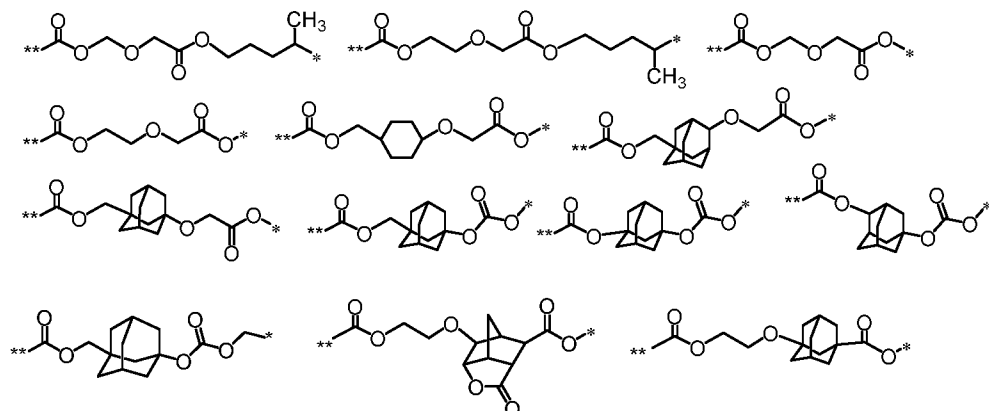
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-6) incluent les suivants:



10

[0166]

Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-7) incluent les suivants:

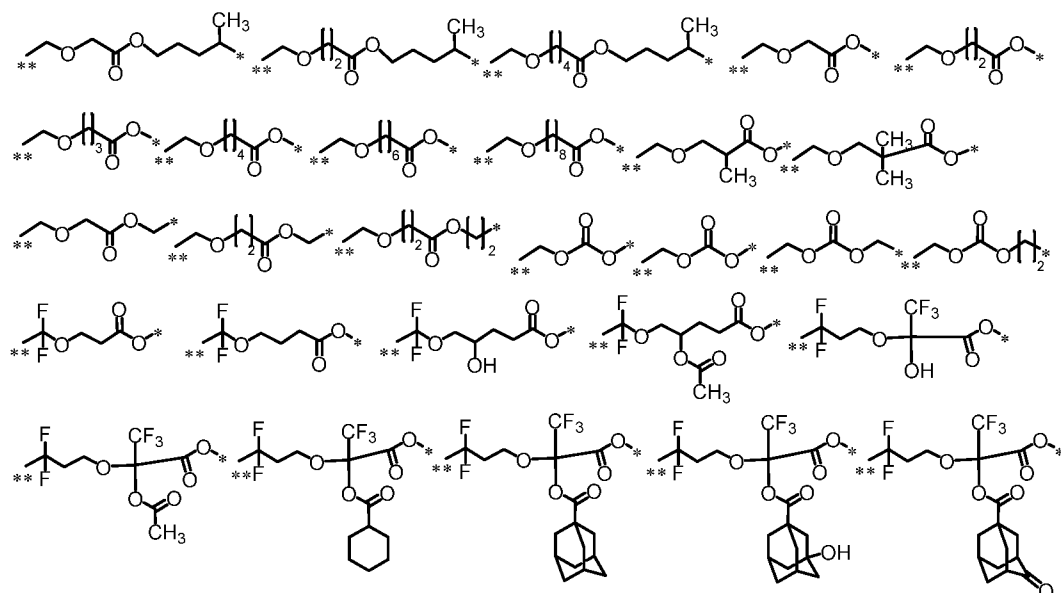


15

15

[0170]

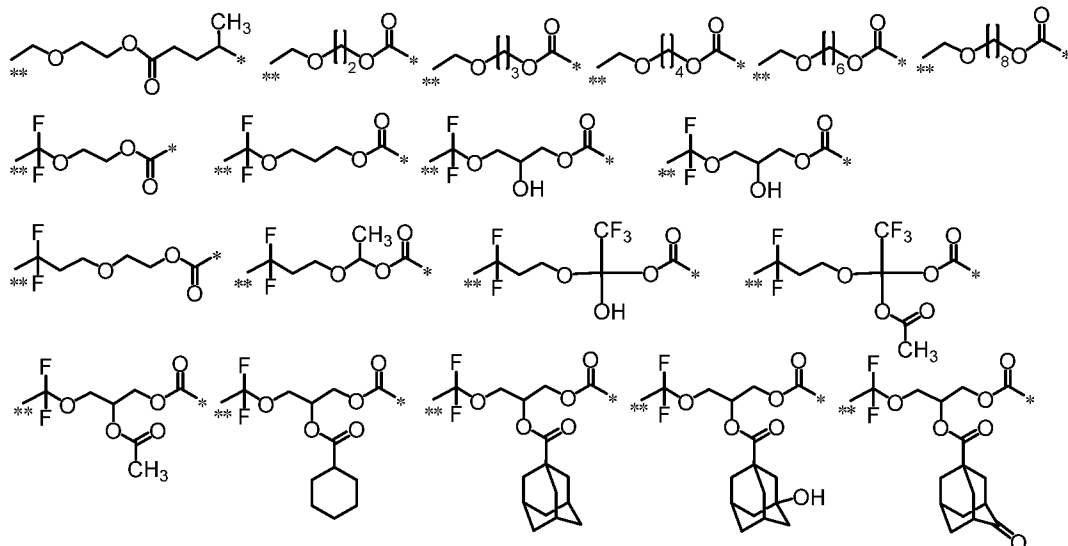
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-10) incluent les suivants:



5

[0171]

Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-11) incluent les suivants:



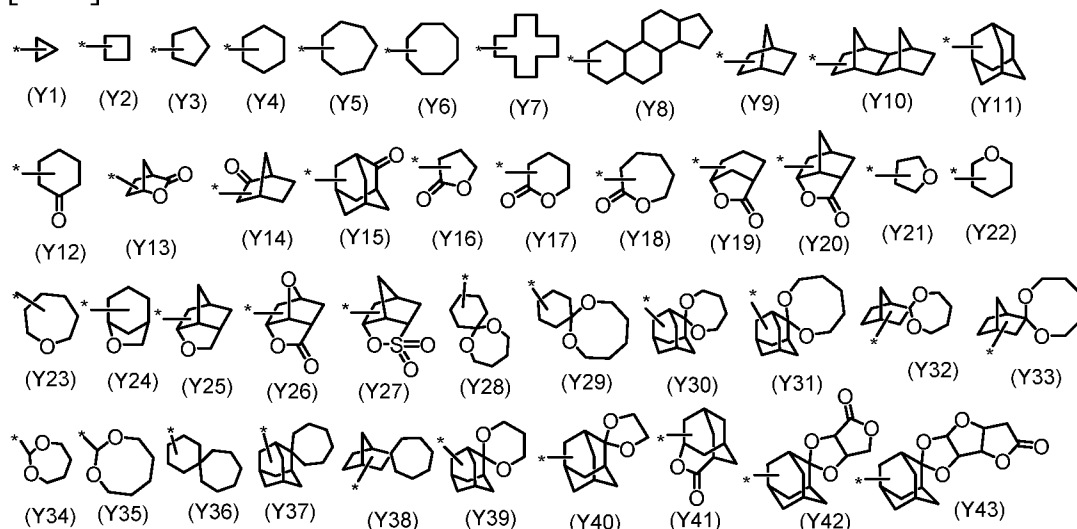
10

[0172]

Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y incluent les groupes représentés par la formule (Y1) à la formule (Y11) et la formule (Y36) à la formule (Y38).

- Quand $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y^1 est remplacé par $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$ ou $-\text{CO}-$, le nombre peut être 1, ou 2 ou plus. Des exemples d'un tel groupe incluent les groupes représentés par la formule (Y12) à la formule (Y35) et la formule (Y39) et la formule (Y43). * représente une liaison à L^{b1} .

[0173]



- Le groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y est de préférence un groupe représenté par l'une quelconque de la formule (Y1) à la formule (Y20), la formule (Y26), la formule (Y27), la formule (Y30), la formule (Y31) et la formule (Y39) à la formule (Y43), de préférence encore un groupe représenté par la formule (Y11), la formule (Y15), la formule (Y16), la formule (Y20), la formule (Y26), la formule (Y27), la formule (Y30), la formule (Y31), la formule (Y39), la formule (Y40), la formule (Y42) ou la formule (Y43), et de préférence encore un groupe représenté par la formule (Y11), la formule (Y15), la formule (Y20), la formule (Y26), la formule (Y27), la formule (Y30), la formule (Y31), la formule (Y39), la formule (Y40), la formule (Y42) ou la formule (Y43).

- Quand le groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y^1 est un cycle spiro ayant un atome d'oxygène, comme la formule (Y28) à la formule (Y35) et la formule (Y39) ou la formule (Y40), la formule (Y42) ou la formule (Y43), le groupe alcanediyle entre deux atomes d'oxygène inclut de préférence un ou plusieurs atomes de fluor. Parmi les groupes alcanediyle inclus dans une structure de céta, il est préférable qu'un groupe méthylène adjacent à l'atome d'oxygène ne soit pas substitué avec un atome de fluor.

[0174]

Des exemples de substituant du groupe méthyle représenté par Y^1 incluent un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 16 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, un groupe glycidyloxy, un groupe $-(CH_2)_{j_a}-CO-O-R^{b1}$ ou un groupe $-(CH_2)_{j_a}-O-CO-R^{b1}$ (où R^{b1} représente un groupe alkyle ayant 1 à 16 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 16 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone ou des groupes obtenus en combinant ces groupes, $-CH_2-$ inclus dans le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par $-O-$, $-SO_2-$ ou $-CO-$, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alkyle, le groupe hydrocarboné alicyclique et le groupe hydrocarboné aromatique peut être substitué avec un groupe hydroxy ou un atome de fluor, et ja représente un entier de 0 à 4,).

Des exemples de substituant du groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y incluent un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle ayant 1 à 16 atomes de carbone qui peut être substitué avec un groupe hydroxy, ($-CH_2-$ inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$), un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 16 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, un groupe aralkyle ayant 7 à 21 atomes de carbone, un groupe glycidyloxy, un groupe $-(CH_2)_{j_a}-CO-O-R^{b1}$ ou un groupe $-(CH_2)_{j_a}-O-CO-R^{b1}$ (où R^{b1} représente un groupe alkyle ayant 1 à 16 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 16 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone ou des groupes obtenus en combinant ces groupes, $-CH_2-$ inclus dans le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par $-O-$, $-SO_2-$ ou $-CO-$, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alkyle, le groupe hydrocarboné alicyclique et le groupe hydrocarboné aromatique peut être substitué avec un groupe hydroxy ou un atome de fluor et ja représente un entier de 0 à 4,).

Des exemples d'atome d'halogène incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique incluent un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe méthylcyclohexyle,

un groupe diméthylcyclohexyle, un groupe cycloheptyle, un groupe cyclooctyle, un groupe norbornyle, un groupe adamantyle et analogues. Le groupe hydrocarboné alicyclique peut avoir un groupe hydrocarboné à chaîne, et des exemples de celui-ci incluent un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné alicyclique est de préférence de 3 à 12, et de préférence encore de 3 à 10.

Des exemples de groupe hydrocarboné aromatique incluent les groupes aryle tels qu'un groupe phényle, un groupe naphthyle, un groupe anthryle, un groupe biphényle et un groupe phénanthryle. Le groupe hydrocarboné aromatique peut avoir un groupe hydrocarboné à chaîne ou un groupe hydrocarboné alicyclique, et des exemples du groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné à chaîne incluent un groupe tolyle, un groupe xylyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe p-éthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyl-6-éthylphényle) et analogues, et des exemples du groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné alicyclique inclut un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle, et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné aromatique est de préférence de 6 à 14, de préférence encore de 6 à 10.

Des exemples de groupe alkyle incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe 2-éthylhexyle, un groupe octyle, un groupe nonyle, un groupe décyle, un groupe undécyle, un groupe dodécyle et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alkyle est de préférence de 1 à 12, de préférence encore de 1 à 6, et de préférence encore de 1 à 4.

Des exemples de groupe alkyle substitué avec un groupe hydroxy incluent les groupes hydroxyalkyle tels qu'un groupe hydroxyméthyle et un groupe hydroxyéthyle.

Des exemples de groupe aralkyle incluent un groupe benzyle, un groupe phénéthyle, un groupe phénylpropyle, un groupe naphthylméthyle et un groupe naphthyléthyle.

Des exemples de groupe dans lequel -CH₂- inclus dans le groupe alkyle est remplacé par -O-, -SO₂- ou -CO- incluent un groupe alcoxy, un groupe alkylsulfonyle, un groupe alcoxycarbonyle, un groupe alkylcarbonyle, un groupe alkylcarbonyloxy, ou des groupes obtenus en combinant ces groupes.

Des exemples de groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe heptyloxy, un groupe octyloxy, un groupe décylloxy et un groupe dodécylloxy. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alcoxy est de préférence de 1 à 12, de préférence encore de 1 à 6, et de préférence encore de 1 à 4.

Des exemples de groupe alcoxycarbonyle incluent un groupe méthoxycarbonyle, un groupe éthoxycarbonyle, un groupe butoxycarbonyle et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alcoxycarbonyle est de préférence de 2 à 12, de préférence encore de 2 à 6, et de préférence encore de 2 à 4.

Des exemples de groupe alkylsulfonyle incluent un groupe méthylsulfonyle, un groupe éthylsulfonyle, un groupe propylsulfonyle et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alkylsulfonyle est de préférence de 1 à 11 atomes de carbone, de préférence encore 1 à 6 atomes de carbone, et de préférence encore 1 à 4 atomes de carbone.

Des exemples de groupe alkylcarbonyle incluent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alkylcarbonyle est de préférence de 2 à 12, de préférence encore de 2 à 6, et de préférence encore de 2 à 4.

Des exemples de groupe alkylcarbonyloxy incluent un groupe acétyloxy, un groupe propionyloxy et un groupe butyryloxy. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alkylcarbonyloxy est de préférence de 2 à 12, de préférence encore de 2 à 6, et de préférence encore de 2 à 4.

Des exemples de groupe combiné incluent un groupe obtenu en combinant un groupe alcoxy avec un groupe alkyle, un groupe obtenu en combinant un groupe alcoxy avec un groupe alcoxy, un groupe obtenu en combinant un groupe alcoxy avec un groupe alkylcarbonyle, un groupe obtenu en combinant un groupe alcoxy avec un groupe alkylcarbonyloxy et analogues.

Des exemples de groupe obtenu en combinant un groupe alcoxy avec un groupe alkyle incluent les groupes alcoxyalkyle tels qu'un groupe méthoxyméthyle, un groupe méthoxyéthyle, un groupe éthoxyéthyle, un groupe éthoxyméthyle et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du
5 groupe alcoxyalkyle est de préférence de 2 à 12, de préférence encore de 2 à 6, et de préférence encore de 2 à 4.

Des exemples de groupe obtenu en combinant un groupe alcoxy avec un groupe alcoxy incluent les groupes alcoxyalcoxy tels qu'un groupe méthoxyméthoxy, un groupe méthoxyéthoxy, un groupe éthoxyméthoxy,
10 un groupe éthoxyéthoxy et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alcoxyalcoxy est de préférence de 2 à 12, de préférence encore de 2 à 6, et de préférence encore de 2 à 4.

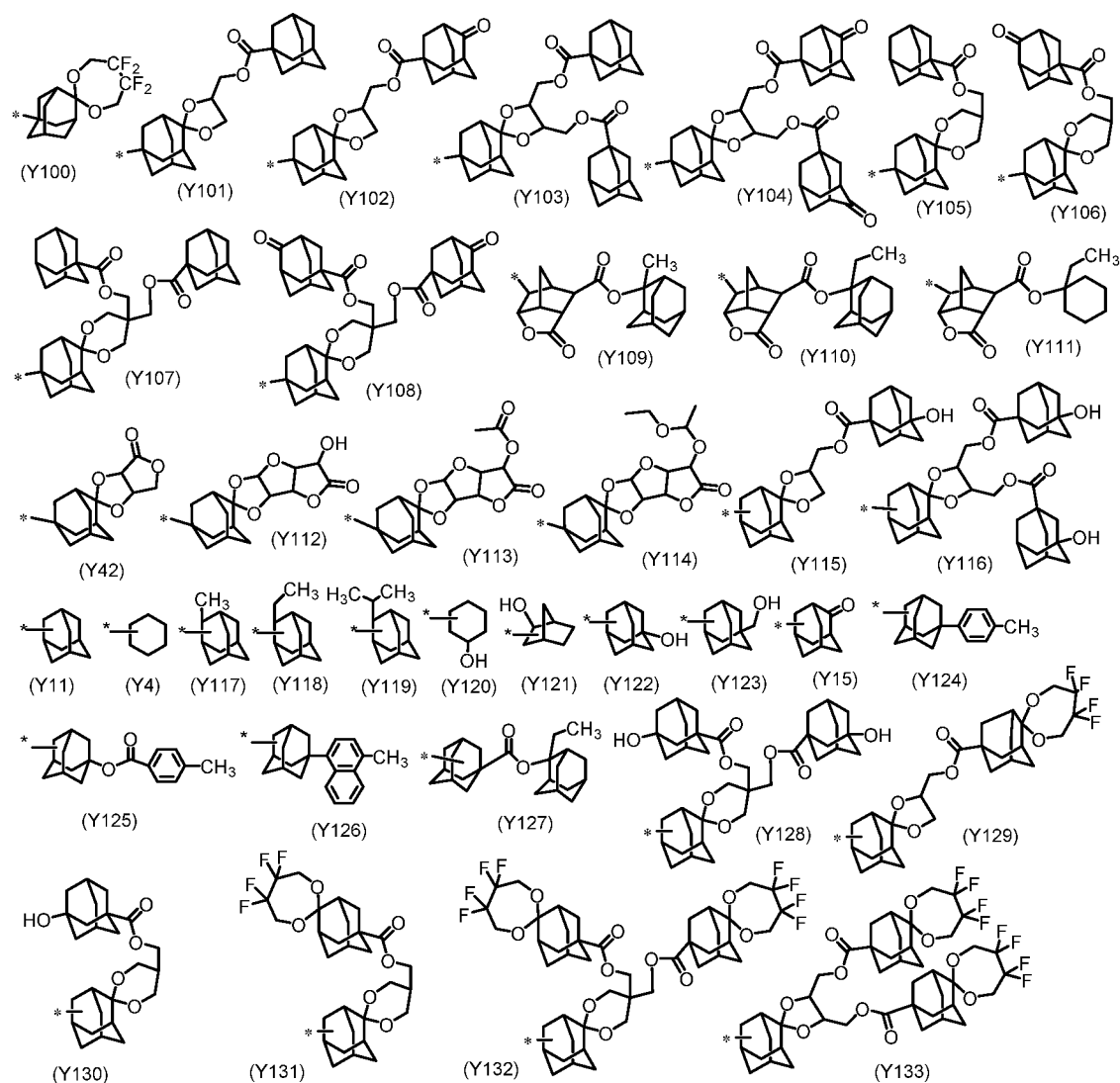
Des exemples de groupe obtenu en combinant un groupe alcoxy avec un groupe alkylcarbonyle incluent les groupes alcoxyalkylcarbonyle
15 tels qu'un groupe méthoxyacétyle, un groupe méthoxypropionyle, un groupe éthoxyacétyle, un groupe éthoxypropionyle et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alcoxyalkylcarbonyle est de préférence de 3 à 13, de préférence encore de 3 à 7, et de préférence encore de 3 à 5.

Des exemples de groupe obtenu en combinant un groupe alcoxy avec un groupe alkylcarbonyloxy incluent les groupes
20 alcoxyalkylcarbonyloxy tels qu'un groupe méthoxyacétyloxy, un groupe méthoxypropionyloxy, un groupe éthoxyacétyloxy, un groupe éthoxypropionyloxy et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du
25 groupe alcoxyalkylcarbonyloxy est de préférence de 3 à 13, de préférence encore de 3 à 7, et de préférence encore de 3 à 5.

Des exemples de groupe dans lequel -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique est remplacé par -O-, -SO₂- ou -CO- incluent les
groupes représentés par la formule (Y12) à la formule (Y35), la formule
30 (Y39) à la formule (Y43) et analogues.

[0175]

Des exemples de Y incluent les suivants.



5

[0176]

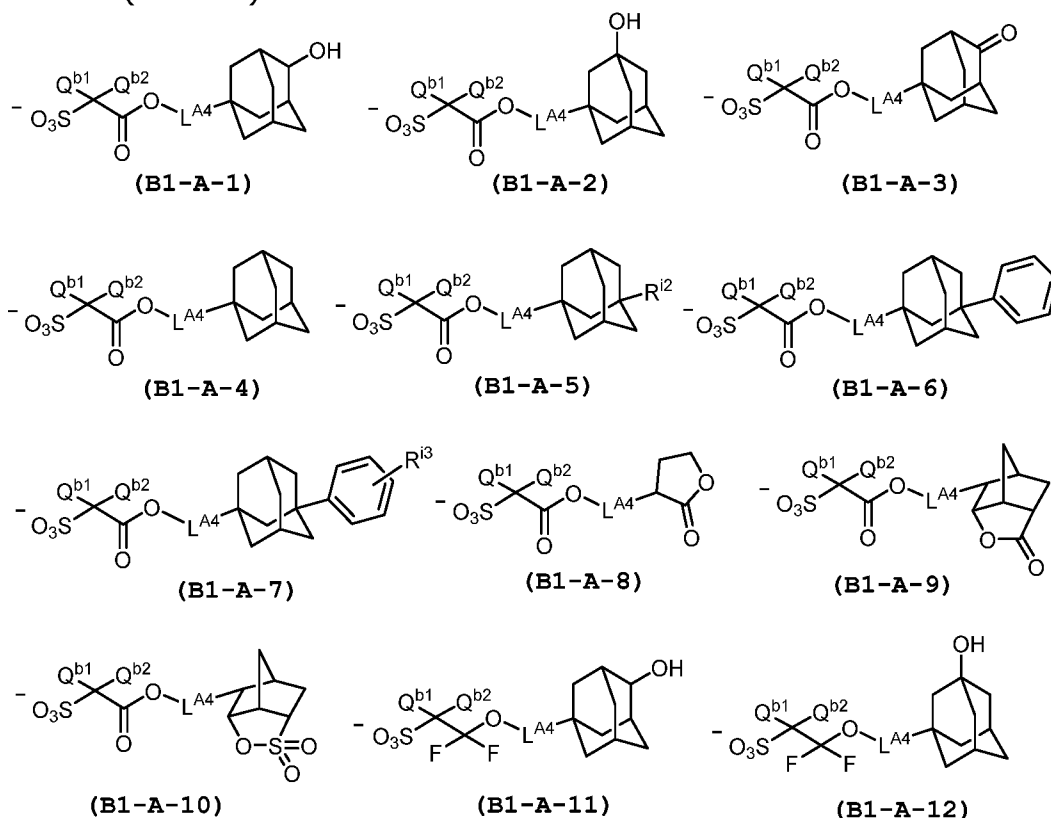
Y est de préférence un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 24 atomes de carbone pouvant avoir un substituant, de préférence encore un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone pouvant avoir un substituant, de préférence encore un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone pouvant avoir un substituant, de préférence encore un groupe adamantyle qui peut avoir un substituant, et -CH₂- constituant le groupe hydrocarboné alicyclique ou le groupe adamantyle peut être remplacé par -CO-, -SO₂- ou -CO -.

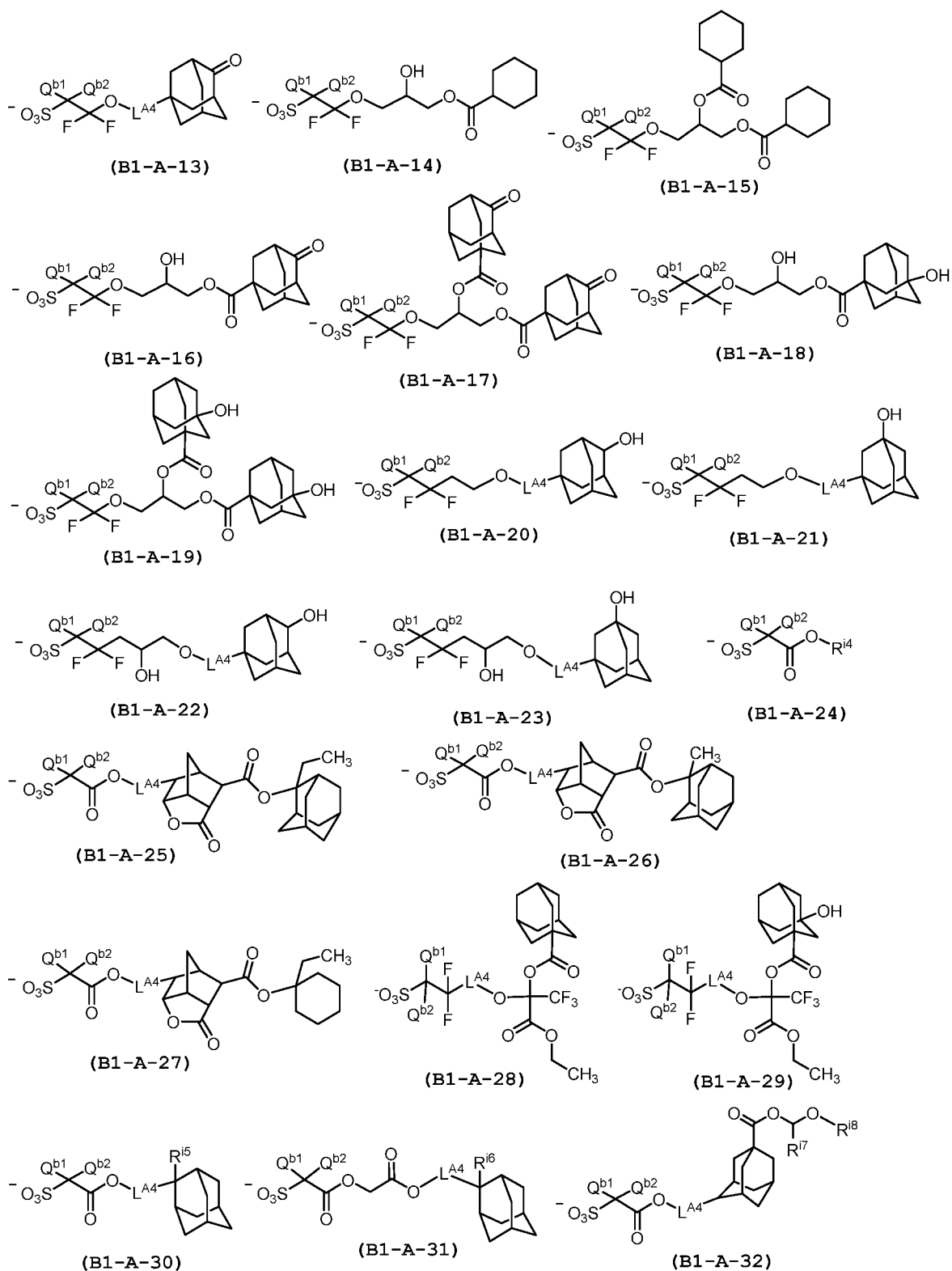
10

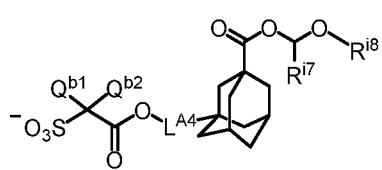
Spécifiquement, Y est de préférence un groupe adamantyle, un groupe hydroxyadamantyle, un groupe oxoadamantyle ou les groupes représentés par la formule (Y42) et la formule (Y100) à la formule (Y114).

[0177]

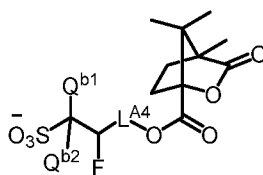
- 5 L'anion dans le sel représenté par la formule (B1) est de préférence les anions représentés par la formule (B1-A-1) à la formule (B1-A-59) [dans la suite parfois appelé «anion (B1-A-1)» selon le numéro de la formule], et de préférence encore un anion représenté par l'une
- 10 A-9), la formule (B1-A-10), la formule (B1-A-24) à la formule (B1-A-33), la formule (B1-A-36) à la formule (B1-A-40) et la formule (B1-A-47) à la formule (B1-A-59).



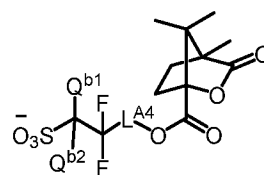




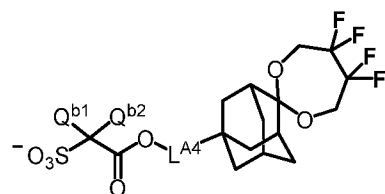
(B1-A-33)



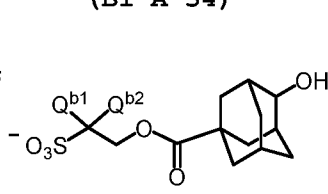
(B1-A-34)



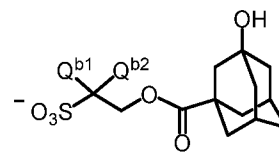
(B1-A-35)



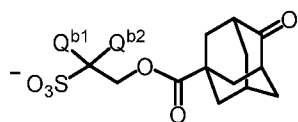
(B1-A-36)



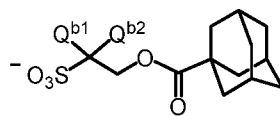
(B1-A-37)



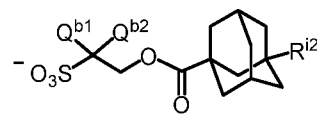
(B1-A-38)



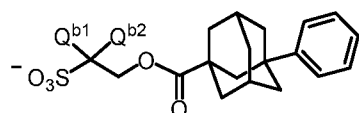
(B1-A-39)



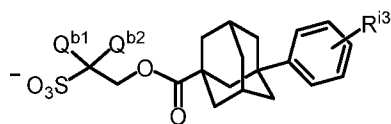
(B1-A-40)



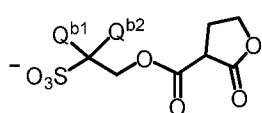
(B1-A-41)



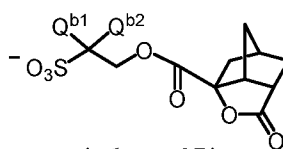
(B1-A-42)



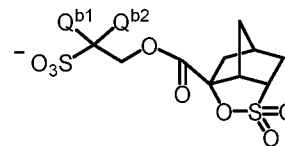
(B1-A-43)



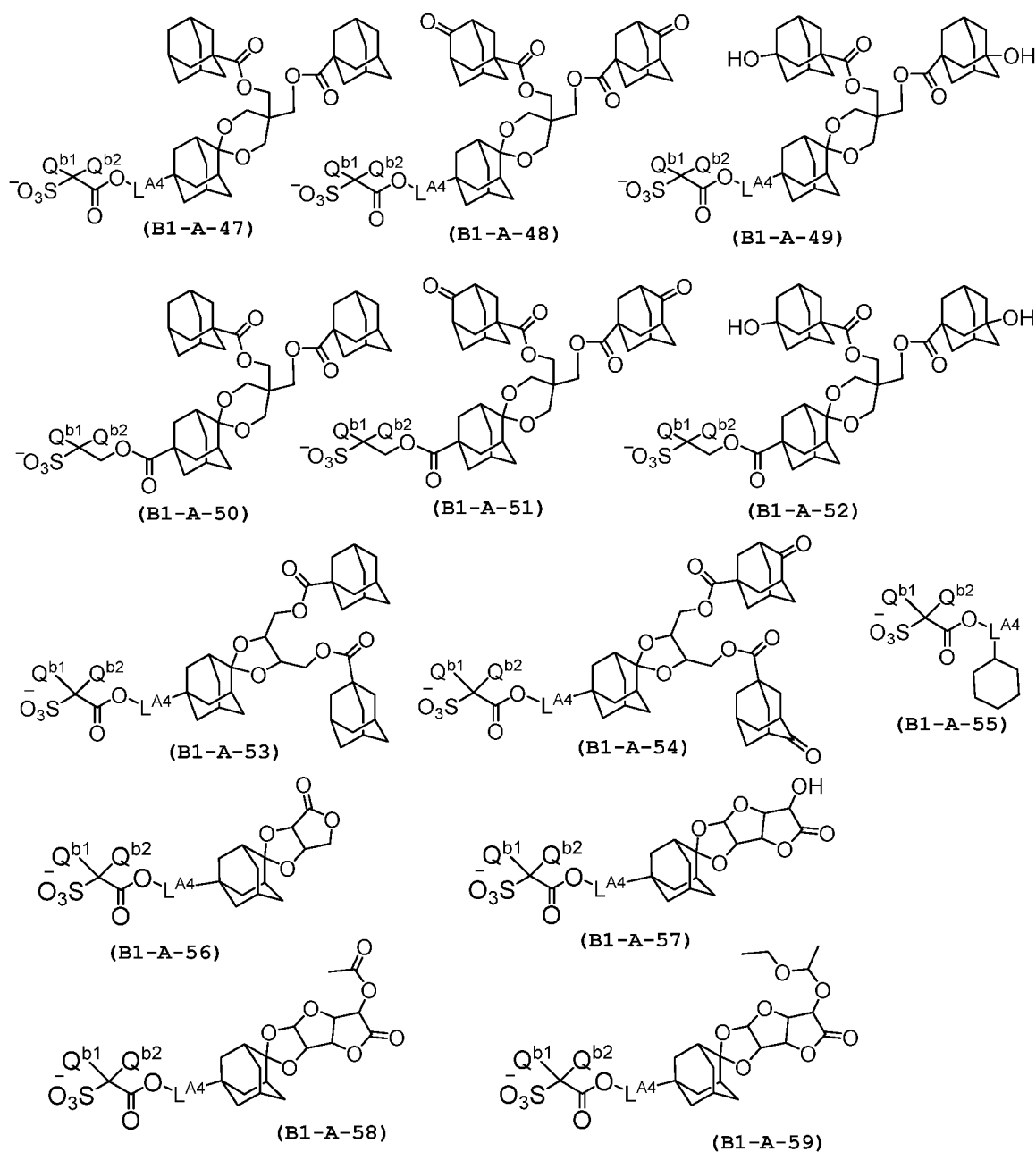
(B1-A-44)



(B1-A-45)



(B1-A-46)



R^{i2} à R^{i7} représentent chacun indépendamment, par exemple, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence un groupe méthyle ou un groupe éthyle. R^{i8} est, par exemple, un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 12 atomes de carbone, de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 5 à 12 atomes de carbone, ou les groupes formés en combinant ces groupes, et de préférence encore un groupe méthyle, un

5

10

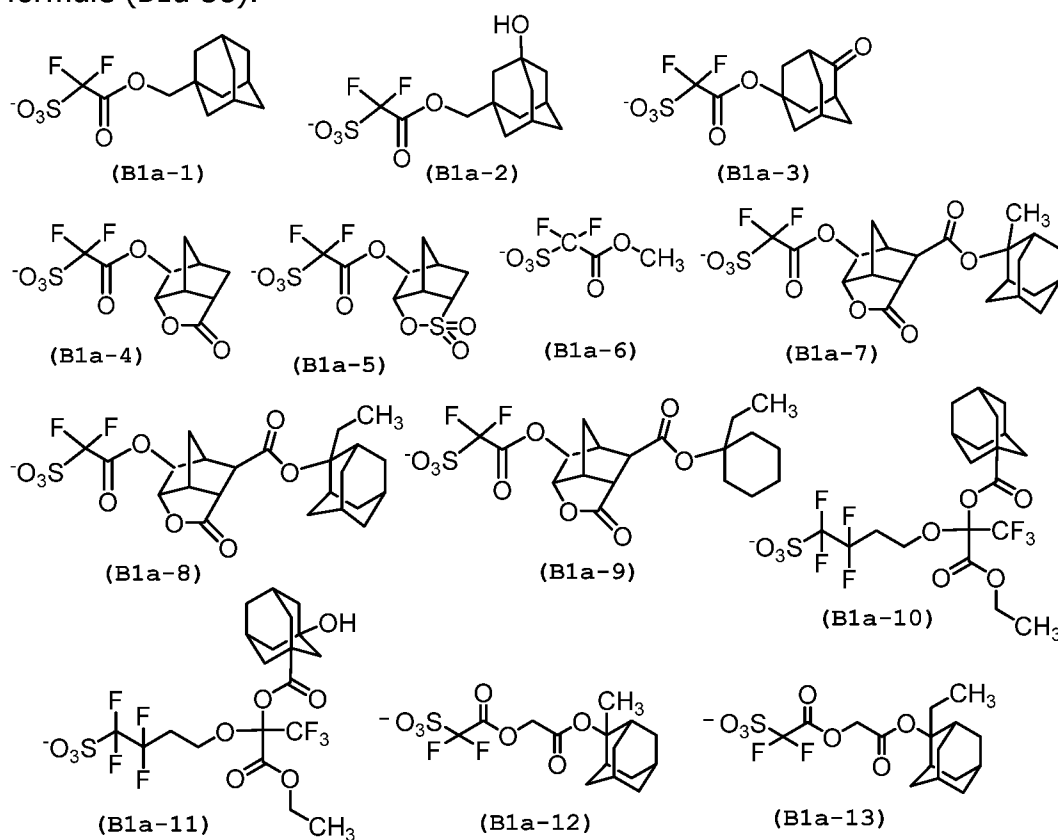
L^{A4} est

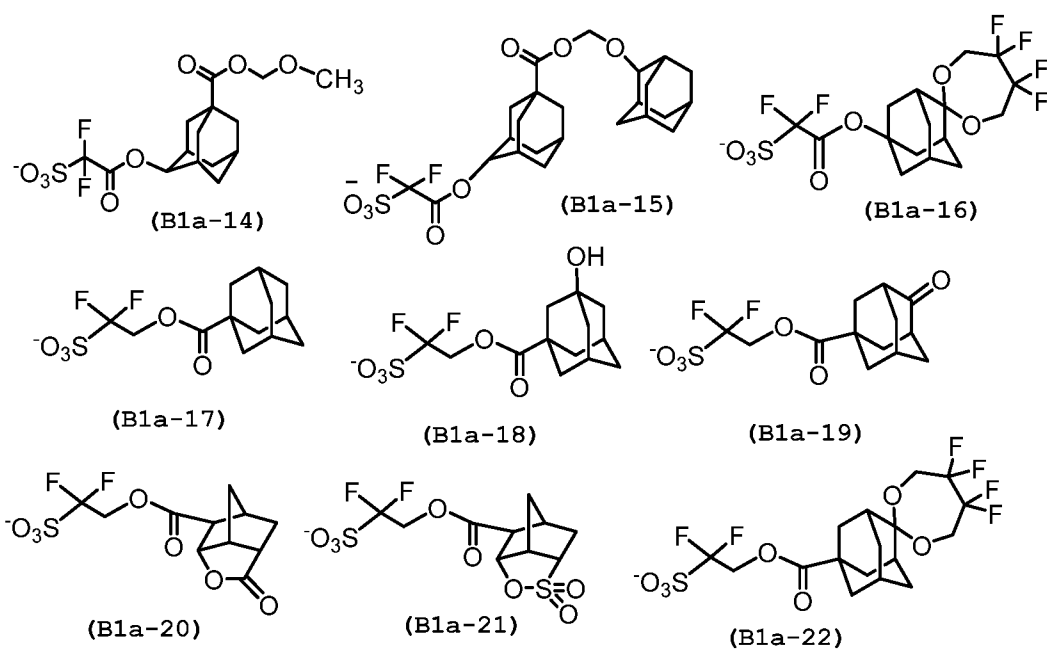
une simple liaison ou un groupe alcanediyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

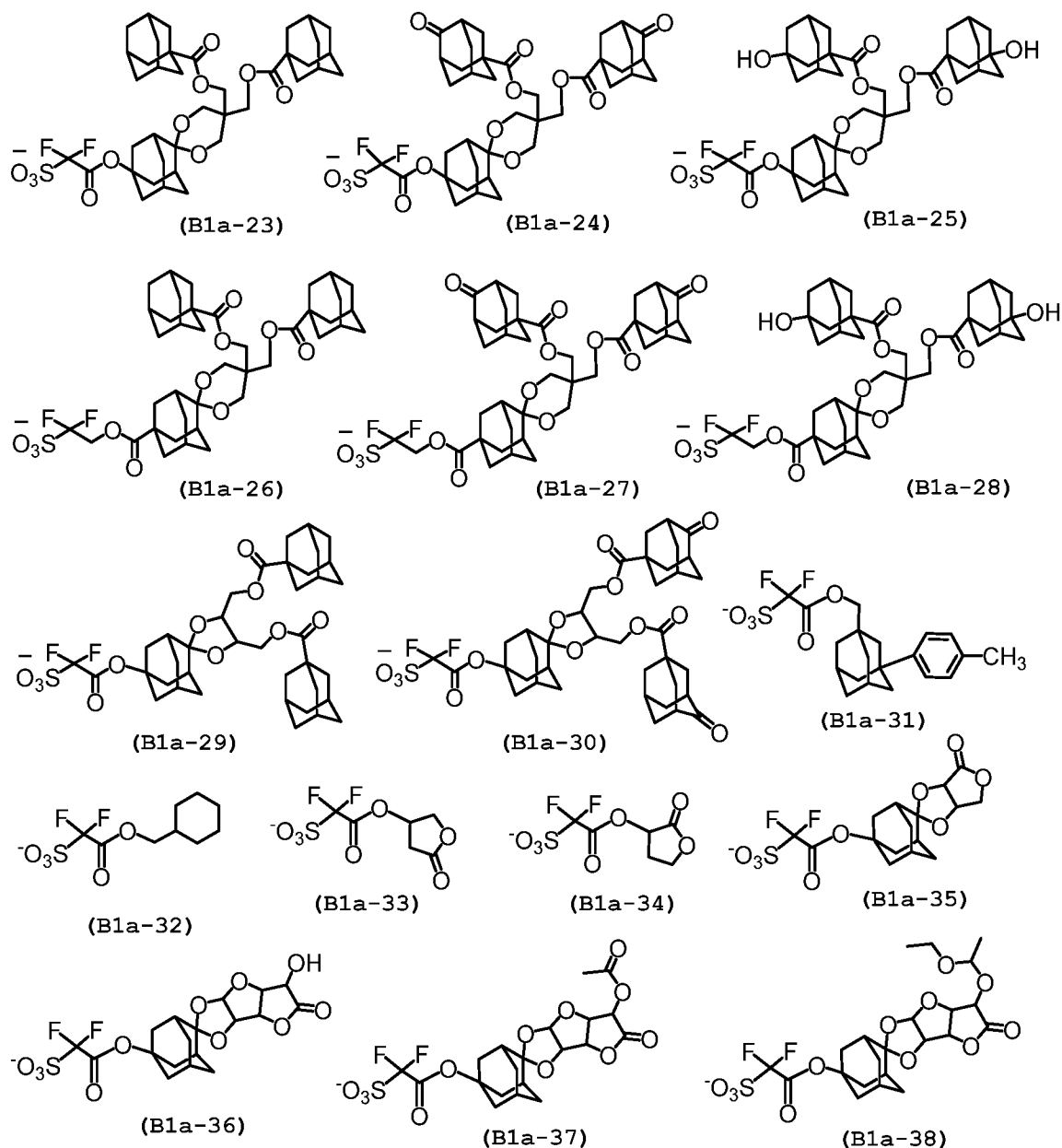
Q^{b1} et Q^{b2} sont les mêmes que ceux définis ci-dessus.

Des exemples spécifiques d'anion dans le sel représenté par la
 5 formule (B1) incluent les anions mentionnés dans JP 2010-204646 A.
 [0178]

Des exemples de l'anion dans le sel représenté par la formule (B1) préférés incluent les anions représentés par la formule (B1a-1) à la formule (B1a-38).







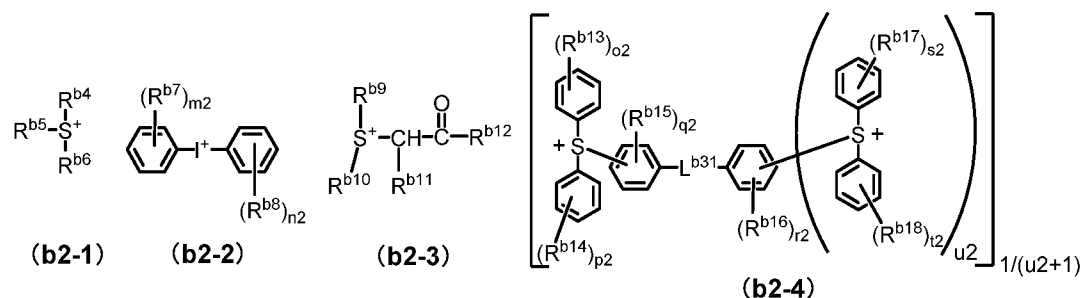
Parmi ces anions, l'anion est de préférence un anion représenté par l'un quelconque de la formule (B1a-1) à la formule (B1a-3), la formule (B1a-7) à la formule (B1a-16), la formule (B1a-18), la formule (B1a-19) et la formule (B1a-22) à la formule (B1a-38).

[0179]

Des exemples de cation organique de Z^+ incluent un cation onium organique, un cation sulfonium organique, un cation iodonium organique, un cation ammonium organique, un cation benzothiazolium et un cation phosphonium organique. Parmi ceux-ci, un cation sulfonium organique et

un cation iodonium organique sont préférés, et un cation arylsulfonium est davantage préféré. Des exemples spécifiques de ceux-ci incluent un cation représenté par l'une quelconque de la formule (b2-1) à la formule (b2-4) (dans la suite parfois appelé «cation (b2-1)» selon le numéro de formule).

5



Dans la formule (b2-1) à la formule (b2-4),

R^{b4} à R^{b6} représentent chacun indépendamment un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 30 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 36 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 36 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné à chaîne peut être substitué avec un groupe hydroxy, un groupe alcoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 12 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être substitué avec un atome d'halogène, un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone ou un groupe glycidyloxy, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné aromatique peut être substitué avec un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone ou un groupe alcoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone,

R^{b4} et R^{b5} peuvent être liés l'un à l'autre pour former un cycle avec les atomes de soufre auxquels R^{b4} et R^{b5} sont liés, et $-CH_2-$ inclus dans le cycle peut être remplacé par $-O-$, $-S-$ ou $-CO-$,

R^{b7} et R^{b8} représentent chacun indépendamment un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 12 atomes de carbone ou un groupe alcoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone,

m2 et n2 représentent chacun indépendamment un entier de 0 à 5,
quand m2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b7} peuvent être
identiques ou différents, et quand n2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b8}
peuvent être identiques ou différents,

5 R^{b9} et R^{b10} représentent chacun indépendamment un groupe
hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 36 atomes de carbone ou un groupe
hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 36 atomes de carbone,

R^{b9} et R^{b10} peuvent être liés l'un à l'autre pour former un cycle avec
les atomes de soufre auxquels R^{b9} et R^{b10} sont liés, et -CH₂- inclus dans le
10 cycle peut être remplacé par -O-, -S- ou -CO-,

R^{b11} représente un atome d'hydrogène, un groupe hydrocarboné à
chaîne ayant 1 à 36 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné
alicyclique ayant 3 à 36 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné
aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone,

15 R^{b12} représente un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 12
atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18
atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18
atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe
hydrocarboné à chaîne peut être substitué avec un groupe hydrocarboné
20 aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène
inclus dans le groupe hydrocarboné aromatique peut être substitué avec
un groupe alcoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone ou un groupe
alkylcarbonyloxy ayant 1 à 12 atomes de carbone,

R^{b11} et R^{b12} peuvent être liés l'un à l'autre pour former un cycle
25 ensemble avec -CH-CO- auquel R^{b11} et R^{b12} sont liés, et -CH₂- inclus dans
le cycle peut être remplacé par -O-, -S- ou -CO-,

R^{b13} à R^{b18} représentent chacun indépendamment un atome
d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe hydrocarboné aliphatique
ayant 1 à 12 atomes de carbone ou un groupe alcoxy ayant 1 à 12 atomes
30 de carbone,

L^{b31} représente un atome de soufre ou un atome d'oxygène,

o2, p2, s2 et t2 représentent chacun indépendamment un entier de
0 à 5,

q2 et r2 représentent chacun indépendamment un entier de 0 à 4,

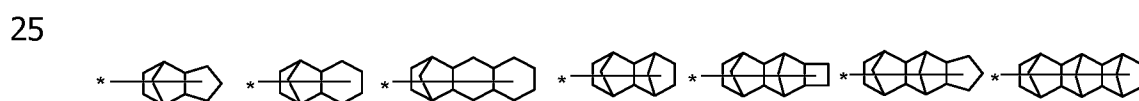
35 u2 représente 0 ou 1,

quand o2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b13} peuvent être identiques ou différents, quand p2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b14} peuvent être identiques ou différents, quand q2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b15} peuvent être identiques ou différents, quand r2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b16} peuvent être identiques ou différents, quand s2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b17} peuvent être identiques ou différents, et quand t2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b18} peuvent être identiques ou différents, et le groupe hydrocarboné aliphatique représente un groupe hydrocarboné à chaîne et un groupe hydrocarboné alicyclique.

Des exemples de groupe hydrocarboné à chaîne incluent les groupes alkyle comme un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe octyle et un groupe 2-éthylhexyle.

En particulier, le groupe hydrocarboné à chaîne comme pour R^{b9} à R^{b12} a de préférence 1 à 12 atomes de carbone.

Le groupe hydrocarboné alicyclique peut être monocyclique ou polycyclique, et des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique incluent les groupes cycloalkyle comme un groupe cyclopropyle, un groupe cyclobutyle, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle, un groupe cyclooctyle et un groupe cyclodécyle. Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique incluent un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants.



En particulier, le groupe hydrocarboné alicyclique comme pour R^{b9} à R^{b12} a de préférence 3 à 18 atomes de carbone, et de préférence encore 4 à 12 atomes de carbone.

Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique dans lequel un atome d'hydrogène est substitué avec un groupe hydrocarboné aliphatique incluent un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle, un groupe 2-méthyladamantan-2-yle, un groupe 2-éthyladamantan-2-yle, un groupe 2-isopropyladamantan-2-yle, un groupe méthylnorbornyle, un groupe isobornyle et analogues. Dans le groupe hydrocarboné alicyclique

dans lequel un atome d'hydrogène est substitué avec un groupe hydrocarboné aliphatique, le nombre total d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné alicyclique et du groupe hydrocarboné aliphatique est de préférence 20 ou moins.

- 5 Le groupe fluorure d'alkyle signifie un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone qui a un atome de fluor, et des exemples de celui-ci incluent un groupe fluorométhyle, un groupe difluorométhyle, un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluorobutyle et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du groupe fluorure d'alkyle est de préférence de 1 à 10 9, de préférence encore de 1 à 6, de préférence encore de 1 à 4.
[0180]

- Des exemples de groupe hydrocarboné aromatique incluent les groupes aryle comme un groupe phényle, un groupe biphényle, un groupe naphthyle et un groupe phénanthryle. Le groupe hydrocarboné aromatique
15 peut avoir un groupe hydrocarboné à chaîne ou un groupe hydrocarboné alicyclique et des exemples de ceux-ci incluent un groupe hydrocarboné aromatique qui a un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 18 atomes de carbone (un groupe tolyle, un groupe xylyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe p-éthylphényle, un groupe p-tert-
20 butylphényle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyl-6-éthylphényle etc.), et un groupe hydrocarboné aromatique qui a un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone (un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle etc.). Quand le groupe hydrocarboné aromatique a un groupe hydrocarboné à chaîne
25 ou un groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 18 atomes de carbone et un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone sont préférables.

- Des exemples de groupe hydrocarboné aromatique dans lequel un atome d'hydrogène est substitué avec un groupe alcoxy incluent un
30 groupe p-méthoxyphényle et analogues.

- Des exemples de groupe hydrocarboné à chaîne dans lequel un atome d'hydrogène est substitué avec un groupe hydrocarboné aromatique incluent les groupes aralkyle comme un groupe benzyle, un groupe phénéthyle, un groupe phénylpropyle, un groupe trityle, un groupe
35 naphthylméthyle et un groupe naphtyléthyle.

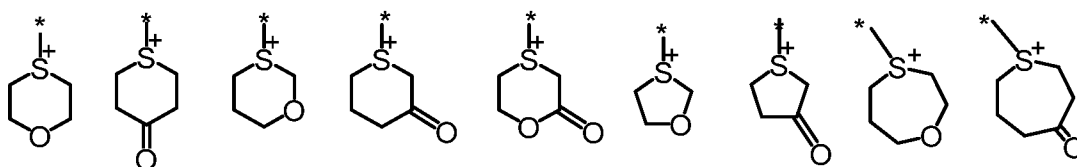
Des exemples de groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe heptyloxy, un groupe octyloxy, un groupe décyl oxy et un groupe dodécyl oxy.

- 5 Des exemples de groupe alkylcarbonyle incluent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle.

Des exemples d'atome d'halogène incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

- 10 Des exemples de groupe alkylcarbonyloxy incluent un groupe méthylcarbonyloxy, un groupe éthylcarbonyloxy, un groupe propylcarbonyloxy, un groupe isopropylcarbonyloxy, un groupe butylcarbonyloxy, un groupe sec-butylcarbonyloxy, un groupe tert-butylcarbonyloxy, un groupe pentyloxy, un groupe hexylcarbonyloxy, un groupe octylcarbonyloxy et un groupe 2-éthylhexylcarbonyloxy.

- 15 Le cycle formé avec les atomes de soufre auxquels R^{b4} et R^{b5} sont liés, peut être un cycle monocyclique, polycyclique, aromatique, non aromatique, saturé ou insaturé. Ce cycle inclut un cycle ayant 3 à 18 atomes de carbone et est de préférence un cycle ayant 4 à 18 atomes de carbone. Le cycle contenant un atome de soufre inclut un cycle à 3 à 12 chaînons et est de préférence un cycle à 3 à 7 chaînons et inclut de
- 20 manière spécifique, les cycles suivants. * représente un site de liaison.



- 25 Le cycle formé en liant l'un à l'autre R^{b9} et R^{b10} peut être un cycle monocyclique, polycyclique, aromatique, non aromatique, saturé ou insaturé. Ce cycle inclut un cycle à 3 à 12 chaînons et est de préférence un cycle à 3 à 7 chaînons. Des exemples du cycle incluent un cycle thiolan-1-ium (un cycle tétrahydrothiophénium), un cycle thian-1-ium, un cycle
- 30 1,4-oxathian-4-ium et analogues.

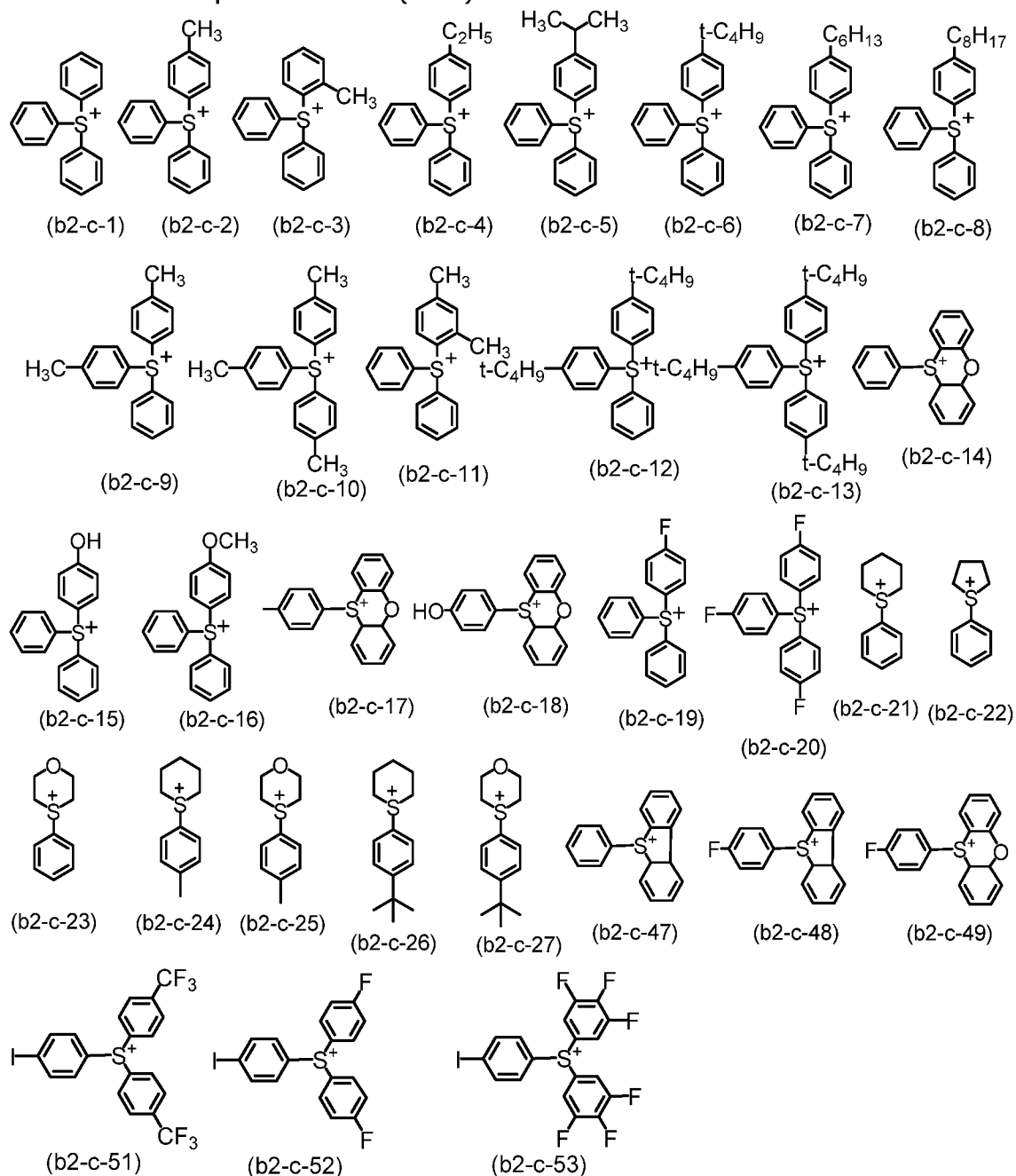
Le cycle formé en liant l'un à l'autre R^{b11} et R^{b12} peut être un cycle monocyclique, polycyclique, aromatique, non aromatique, saturé ou insaturé. Ce cycle inclut un cycle à 3 à 12 chaînons et est de préférence

un cycle à 3 à 7 chaînons. Des exemples de ceux-ci incluent un cycle oxocycloheptane, un cycle oxocyclohexane, un cycle oxonorborene, un cycle oxadamantane et analogues.

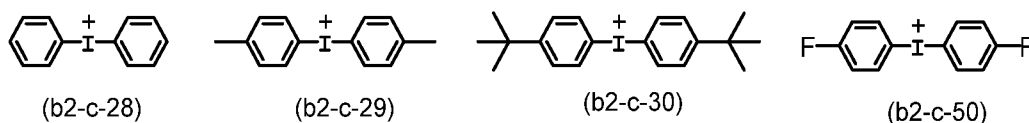
[0181]

- 5 Parmi le cation (b2-1) au cation (b2-4), un cation (b2-1) est préférable.

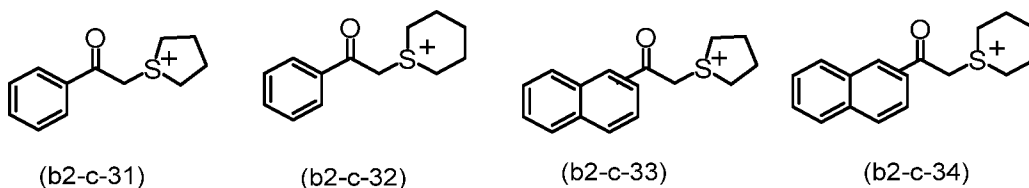
Des exemples de cation (b2-1) incluent les cations suivants.



Des exemples de cation (b2-2) incluent les cations suivants.



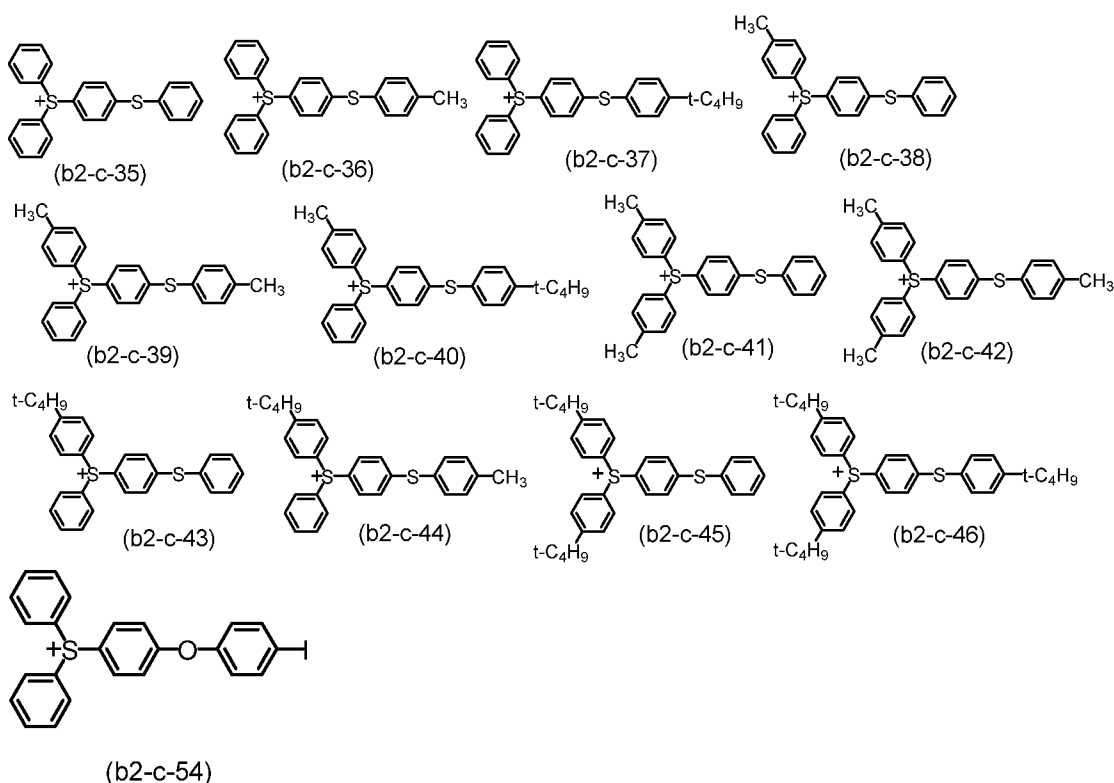
Des exemples de cation (b2-3) incluent les cations suivants.



5

[0182]

Des exemples de cation (b2-4) incluent les cations suivants.



10

[0183]

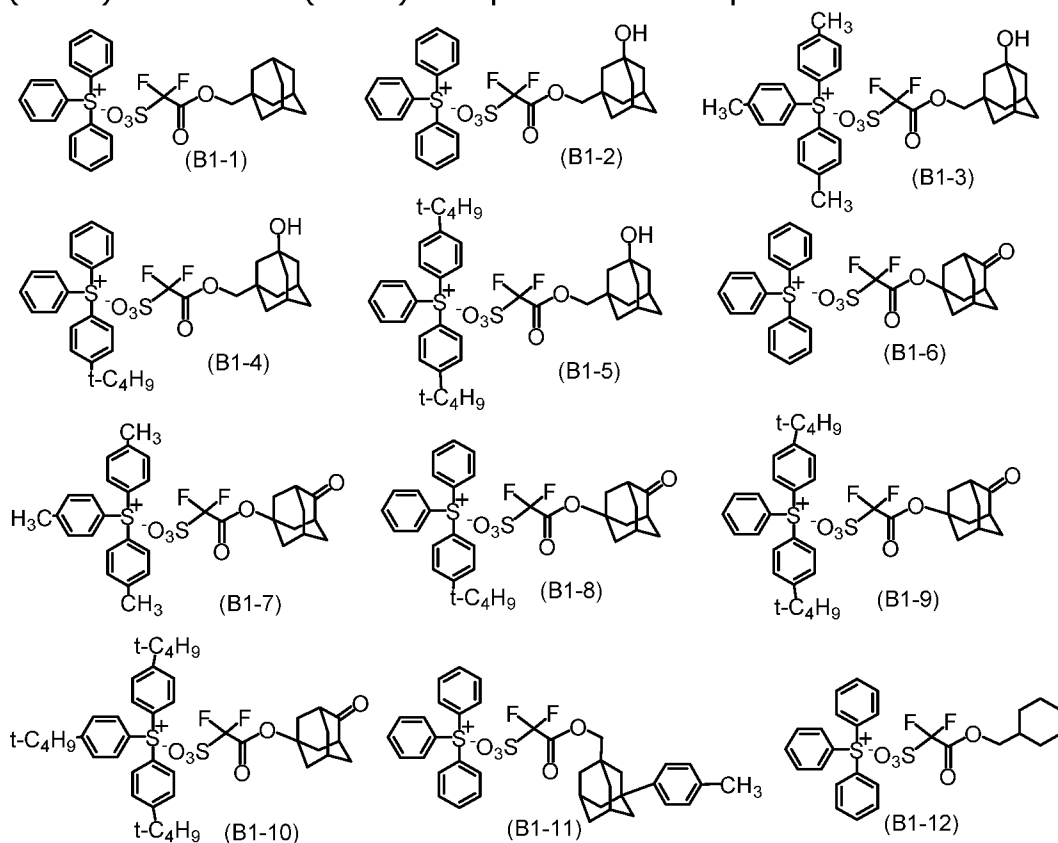
Le générateur d'acide (B) est une combinaison des anions mentionnés ci-dessus et des cations organiques mentionnés ci-dessus, et ceux-ci peuvent être éventuellement combinés. Des exemples du

15 générateur d'acide (B) sont de préférence des combinaisons d'anions représentés par l'une quelconque de la formule (B1a-1) à la formule (B1a-3), et de la formule (B1a-7) à la formule (B1a-16), la formule (B1a-18), la

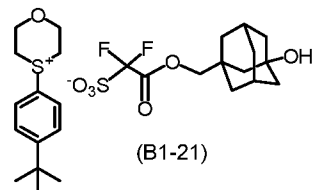
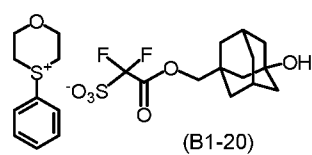
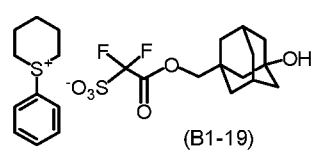
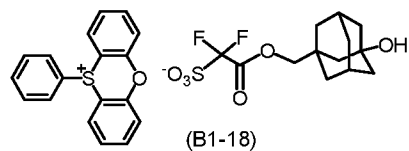
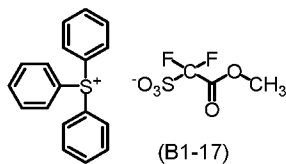
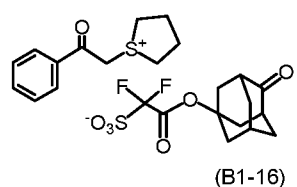
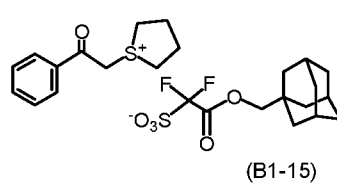
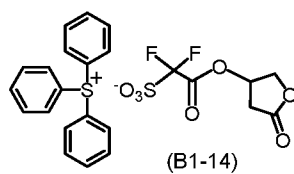
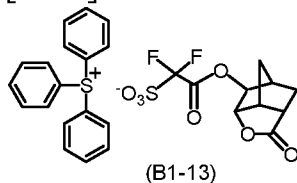
formule (B1a-19) et de la formule (B1a-22) à la formule (B1a-38) avec un cation (b2-1), un cation (b2-3) ou un cation (b2-4).

[0184]

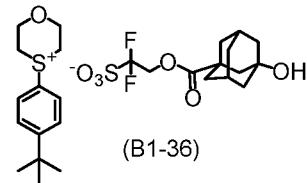
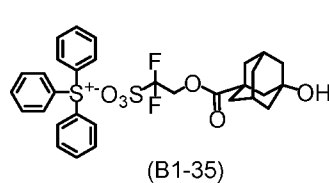
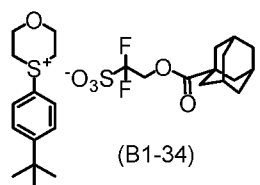
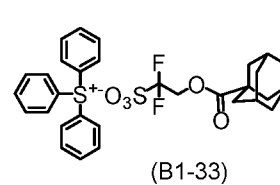
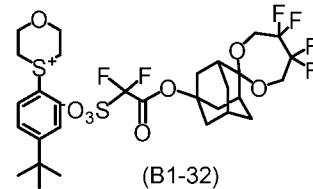
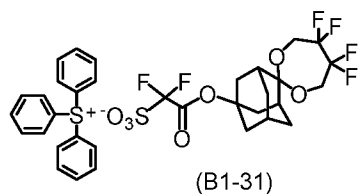
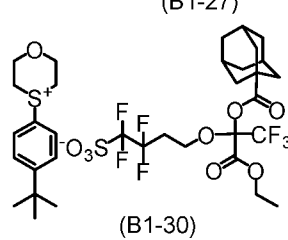
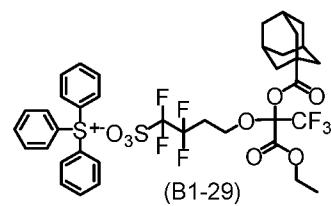
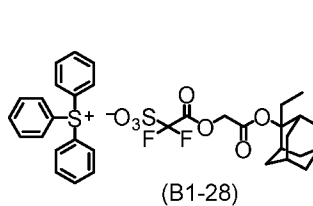
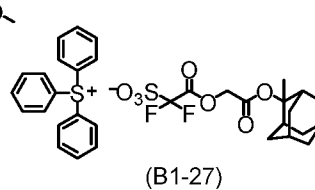
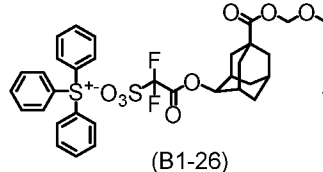
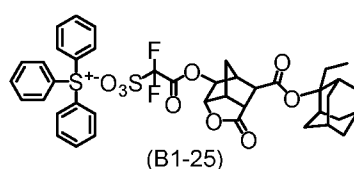
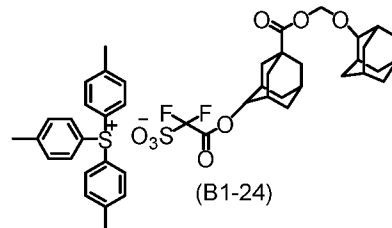
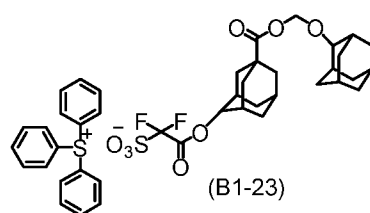
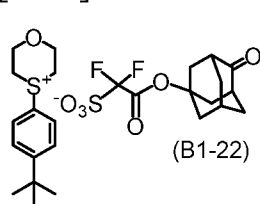
Des exemples du générateur d'acide (B) sont de préférence ceux représentés par la formule (B1-1) à la formule (B1-56). Parmi ces générateurs d'acide, ceux contenant un cation arylsulfonium sont préférés, et ceux représentés par la formule (B1-1) à la formule (B1-3), la formule (B1-5) à la formule (B1-7), la formule (B1-11) à la formule (B1-14), la formule (B1-20) à la formule (B1-26), la formule (B1-29) et la formule (B1-31) à la formule (B1-56) sont particulièrement préférables.



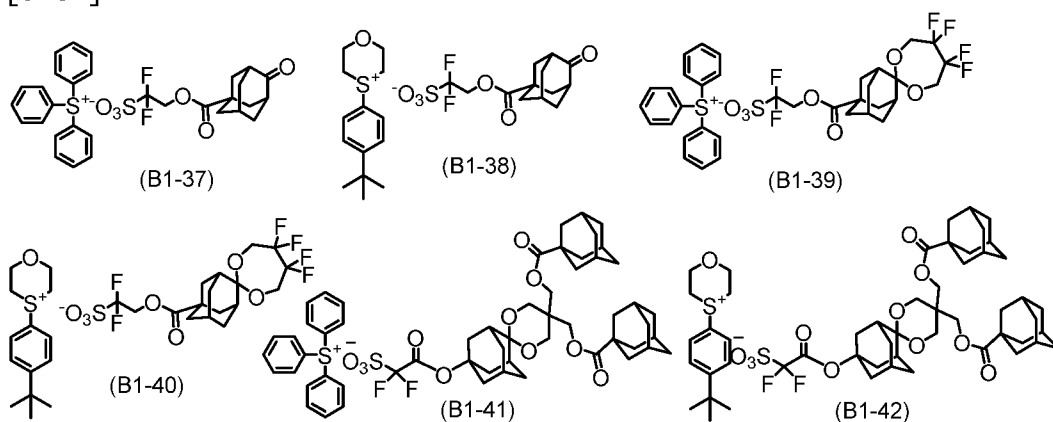
[0185]



[0186]

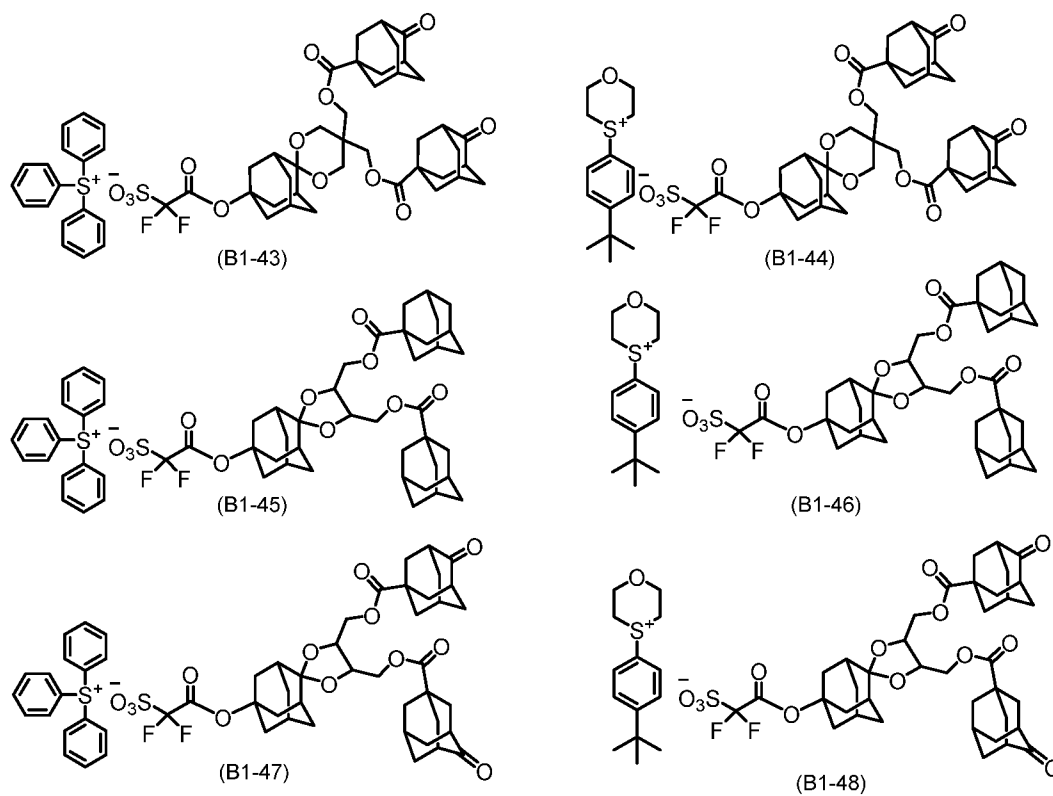


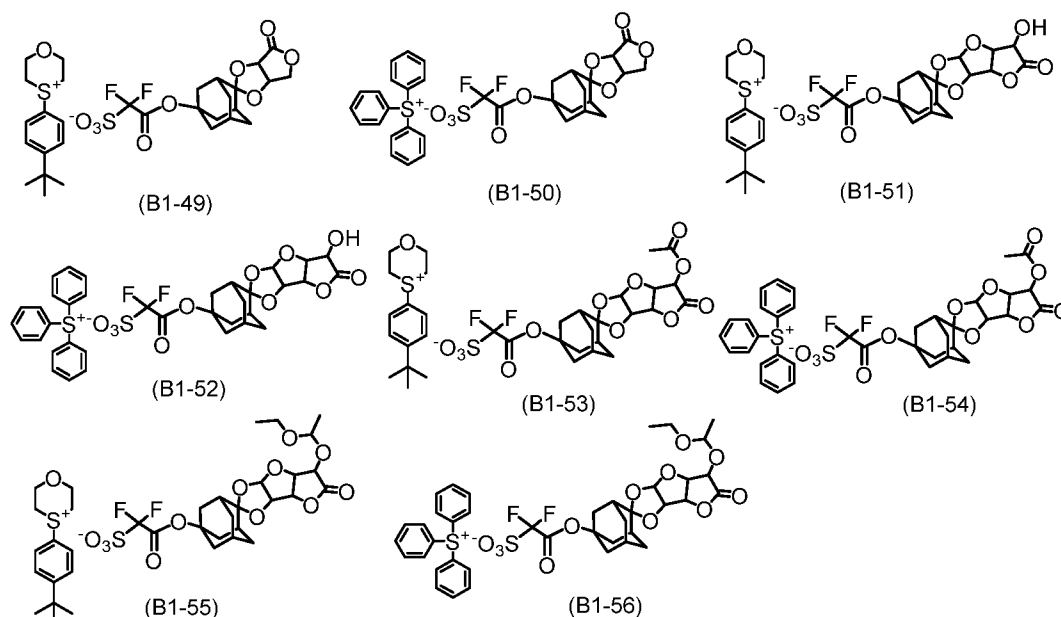
[0187]



[0188]

5





[0189]

Dans la composition de résist de la présente invention, la teneur du générateur d'acide est de préférence de 1 partie en masse ou plus et de 45 parties en masse ou moins, de préférence encore 1 partie en masse ou plus et de 40 parties en masse ou moins, et de préférence encore 3 parties en masse ou plus et de 35 parties en masse ou moins, sur la base de 100 parties en masse de la résine (A). La composition de résist de la présente invention peut comprendre un seul générateur d'acide (B) ou peut en inclure une pluralité.

[0190]

<Solvant (E)>

La teneur du solvant (E) dans la composition de résist est habituellement 90% en masse ou plus et 99,9% en masse ou moins, de préférence 92% en masse ou plus et 99% en masse ou moins, et de préférence encore 94% en masse ou plus et 99% en masse ou moins. La teneur du solvant (E) peut être mesurée, par exemple, par un moyen d'analyse connu comme la chromatographie liquide ou la chromatographie en phase gazeuse.

Des exemples de solvant (E) incluent les esters d'éther de glycol comme l'acétate d'éthylcellosolve, l'acétate de méthylcellosolve et l'acétate de monométhyléther de propylèneglycol; les éthers de glycol comme le monométhyléther de propylèneglycol; les esters comme le lactate d'éthyle,

l'acétate de butyle, l'acétate d'amyle et le pyruvate d'éthyle; les cétones comme l'acétone, la méthylisobutylcétone, la 2-heptanone et la cyclohexanone; et les esters cycliques comme la γ -butyrolactone. Le solvant (E) peut être utilisé seul, ou deux ou plusieurs solvants peuvent être utilisés.

[0191]

<Agent de désactivation (C)>

Des exemples d'agent de désactivation (C) incluent un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir d'un générateur d'acide (B) et un composé organique contenant de l'azote basique. Quand la composition de résist inclut l'agent de désactivation (C), la teneur de l'agent de désactivation (C) est de préférence environ 0,01 à 15% en masse, et de préférence encore d'environ 0,01 à 10% en masse, sur la base de la quantité du composant solide de la composition de résist.

[0192]

<Sel générant un acide dont l'acidité est inférieure à celle de l'acide généré par le générateur d'acide>

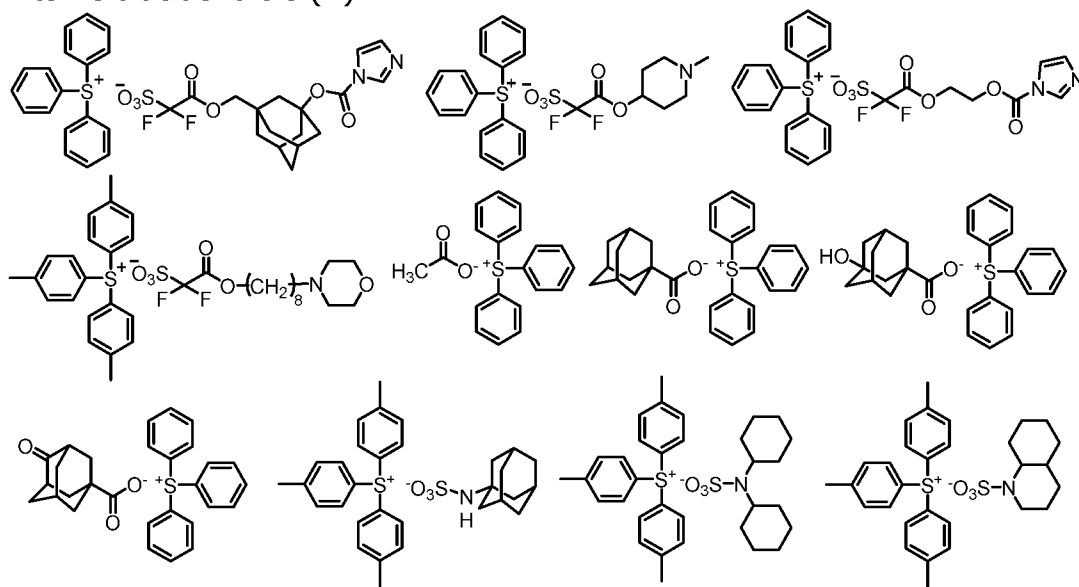
Des exemples de composé organique contenant de l'azote basique incluent une amine et un sel d'ammonium. Des exemples d'amine incluent une amine aliphatique et une amine aromatique. Des exemples d'amine aliphatique incluent une amine primaire, une amine secondaire et une amine tertiaire.

L'acidité dans un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide (B) est indiquée par la constante de dissociation d'acide (pKa). Concernant le sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide (B), la constante de dissociation d'acide d'un acide généré à partir du sel répond habituellement à l'inégalité suivante: $-3 < pKa$, de préférence $-1 < pKa < 7$, et de préférence encore $0 < pKa < 5$.

Des exemples de sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide (B) incluent les sels représentés par les formules suivantes, un sel représenté par la formule (D) mentionné dans JP 2015-147926 A (dans la suite appelé parfois "sel interne d'acide faible (D)"), et les sels mentionnés dans JP 2012-229206 A, JP 2012-6908 A, JP 2012-72109 A, JP 2011-39502 A et JP 2011-191745 A. Le sel générant un acide ayant une acidité inférieure à

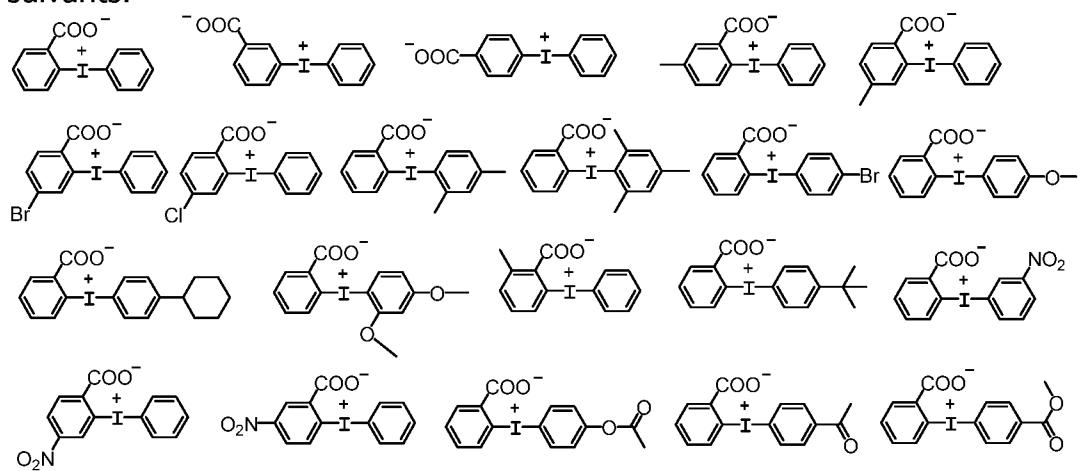
celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide (B) est de préférence un sel générant un acide carboxylique ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide (B) (un sel ayant un anion acide carboxylique) et de préférence encore un sel interne d'acide faible (D).

5



[0193]

Des exemples de sel interne d'acide faible (D) incluent les sels suivants.



10

[0194]

Des exemples d'amine incluent la 1-naphtylamine, la 2-naphtylamine, l'aniline, la diisopropylaniline, la 2-, 3- ou 4-méthylaniline, la 4-nitroaniline, la N-méthylaniline, la N,N-diméthylaniline, la diphténylamine, l'hexylamine, l'heptylamine, l'octylamine, la nonylamine, la décylamine, la dibutylamine, la dipentylamine, la dihexylamine, la diheptylamine, la

15

dioctylamine, la dinonylamine, la didécylamine, la triéthylamine, la
 triméthylamine, la tripropylamine, la tributylamine, la tripentylamine, la
 trihexylamine, la triheptylamine, la trioctylamine, la trinonylamine, la
 tridécylamine, la méthyldibutylamine, la méthyldipentylamine, la
 5 méthyldihexylamine, la méthyldicyclohexylamine, la méthyldiheptylamine,
 la méthyldioctylamine, la méthyldinonylamine, la méthyldidécylamine,
 l'éthyldibutylamine, l'éthyldipentylamine, l'éthyldihexylamine,
 l'éthyldiheptylamine, l'éthyldioctylamine, l'éthyldinonylamine,
 l'éthyldidécylamine, la dicyclohexylméthylamine, la tris[2-(2-
 10 méthoxyéthoxy)éthyl]amine, la triisopropanolamine, l'éthylènediamine, la
 tétraméthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, le 4,4'-diamino-1,2-
 diphényléthane, le 4,4'-diamino-3,3'-diméthyldiphénylméthane, le 4,4'-
 diamino-3,3'-diéthyldiphénylméthane, la 2,2'-méthylènebisaniline,
 l'imidazole, le 4-méthylimidazole, la pyridine, la 4-méthylpyridine, le 1,2-
 15 di(2-pyridyl)éthane, le 1,2-di(4-pyridyl)éthane, le 1,2-di(2-pyridyl)éthène,
 le 1,2-di(4-pyridyl)éthène, le 1,3-di(4-pyridyl)propane, le 1,2-di(4-
 pyridyloxy)éthane, la di(2-pyridyl)cétone, le sulfure de 4,4'-dipyridyle, le
 disulfure de 4,4'-dipyridyle, la 2,2'-dipyridylamine, la 2,2'-dipicolylamine, la
 bipyridine et analogues, de préférence les amines aromatiques comme la
 20 diisopropylaniline, et de préférence encore la 2,6-diisopropylaniline.

Des exemples de sel d'ammonium incluent l'hydroxyde de
 tétraméthylammonium, l'hydroxyde de tétraisopropylammonium,
 l'hydroxyde de tétrabutylammonium, l'hydroxyde de tétrahexylammonium,
 l'hydroxyde de tétraoctylammonium, l'hydroxyde de
 25 phényltriméthylammonium, l'hydroxyde de 3-
 (trifluorométhyl)phényltriméthylammonium, le salicylate de tétra-n-
 butylammonium et la choline.

[0195]

<Autres composants>

30 La composition de résist de la présente invention peut aussi inclure
 des composants autres que les composants mentionnés ci-dessus (dans la
 suite appelés parfois "autres composants (F)"). Les autres composants (F)
 ne sont pas limités particulièrement et il est possible d'utiliser différents
 additifs connus dans le domaine des résists, par exemple des
 35 sensibilisateurs, des inhibiteurs de dissolution, des tensioactifs, des
 stabilisants et des colorants.

[0196]

<Préparation de composition de résist>

La composition de résist de la présente invention peut être préparée en mélangeant une résine de la présente invention (A), un
5 générateur d'acide (B) et un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide, et , si nécessaire, une résine (A2), une résine (X), un agent de désactivation (« Quencher ») (C), un solvant (E) et d'autres composants (F). L'ordre de mélange de ces composants est un ordre quelconque et il n'est pas limité
10 particulièrement. Il est possible de choisir, comme température pendant le mélange, une température appropriée de 10 à 40°C, selon le type de la résine, la solubilité dans le solvant (E) de la résine et analogues. Il est possible de choisir, comme durée de mélange, une durée appropriée de 0,5 à 24 heures selon la température de mélange. Le moyen de mélange
15 n'est pas particulièrement limité et il est possible d'utiliser un mélange avec agitation.

Après le mélange des composants respectifs, le mélange est de préférence filtré sur un filtre ayant un diamètre de pores d'environ 0,003 à 0,2 µm.

20 [0197]

<Procédé pour produire un motif de résist>

Le procédé pour produire un motif de résist de la présente invention comprend:

- (1) une étape d'application de la composition de résist de la présente
25 invention sur un substrat,
- (2) une étape de séchage de la composition appliquée pour former une couche de composition,
- (3) une étape d'exposition de la couche de composition,
- (4) une étape de chauffage de la couche de composition exposée, et
30 (5) une étape de développement de la couche de composition chauffée.

[0198]

La composition de résist peut être appliquée habituellement sur un substrat au moyen d'un appareil utilisé conventionnellement, comme un applicateur centrifuge. Des exemples de substrat incluent les substrats
35 inorganiques comme une galette de silicium. Avant l'application de la

composition de résist, le substrat peut être lavé, et un film antireflet organique peut être formé sur le substrat.

Le solvant est retiré par séchage de la composition appliquée pour former une couche de composition. Le séchage est conduit par évaporation du solvant au moyen d'un dispositif de chauffage comme une plaque chauffante (appelé "précuisson") ou un dispositif de décompression. La température de chauffage est de préférence 50 à 200°C et la durée de chauffage est de préférence 10 à 180 secondes. La pression pendant le séchage sous pression réduite est de préférence environ 1 à $1,0 \times 10^5$ Pa.

La couche de composition ainsi obtenue est habituellement exposée au moyen d'un dispositif d'alignement ou un dispositif d'alignement à immersion dans un liquide. Il est possible d'utiliser, comme source d'exposition, différentes sources d'exposition, par exemple, des sources d'exposition capables d'émettre un faisceau laser dans une région des ultraviolets comme un laser excimère à KrF (longueur d'onde de 248 nm), un laser excimère à ArF (longueur d'onde de 193 nm) et un laser excimère à F₂ (longueur d'onde de 157 nm), une source d'exposition capable d'émettre un faisceau laser à harmoniques dans une région des ultraviolets lointains ou une région des ultraviolets sous vide par conversion de longueur d'onde de faisceau laser à partir d'une source laser à l'état solide (laser à YAG ou à semi-conducteur), une source d'exposition capable d'émettre un faisceau d'électrons ou des UVE et analogues. Dans la présente description, une telle exposition à un rayonnement est parfois appelée collectivement "exposition". L'exposition est habituellement conduite à travers un masque correspondant à un motif requis. Quand un faisceau d'électrons est utilisé comme source d'exposition, l'exposition peut être conduite par écriture directe sans utiliser de masque.

La couche de composition exposée est soumise à un traitement thermique (appelé "cuisson de post-exposition") pour favoriser la réaction de déprotection dans un groupe labile en milieu acide. La température de chauffage est habituellement environ 50 à 200°C, et de préférence environ 70 à 150°C.

La couche de composition chauffée est habituellement développée avec une solution de développement au moyen d'un appareil de

développement. Des exemples de procédé de développement incluent un procédé par immersion, un procédé à palettes, un procédé par pulvérisation, un procédé de distribution dynamique et analogues. La température de développement est de préférence, par exemple, 5 à 60°C et la durée de développement est de préférence, par exemple, 5 à 300 secondes. Il est possible de produire un motif de résist positif ou un motif de résist négatif en choisissant le type de la solution de développement comme suit.

Quand le motif de résist positif est produit à partir de la composition de résist de la présente invention, une solution de développement alcaline est utilisée comme solution de développement. La solution de développement alcaline peut être différentes solutions alcalines aqueuses utilisées dans ce domaine. Des exemples de celles-ci incluent les solutions aqueuses d'hydroxyde de tétraméthylammonium et d'hydroxyde de (2-hydroxyéthyl)triméthylammonium (communément connu comme étant la choline). Le tensioactif peut être contenu dans la solution de développement alcaline.

Il est préférable que le motif de résist développé soit lavé avec de l'eau ultrapure, après quoi l'eau restant sur le substrat et le motif est retirée.

Quand le motif de résist négatif est produit à partir de la composition de résist de la présente invention, une solution de développement contenant un solvant organique (dans la suite appelée parfois "solution de développement organique") est utilisée comme solution de développement.

Des exemples de solvant organique contenu dans la solution de développement organique incluent les solvants cétoniques comme la 2-hexanone et la 2-heptanone; les solvants esters d'éther de glycol comme l'acétate de monométhyléther de propylèneglycol; les solvants esters comme l'acétate de butyle; les solvants éthers de glycol comme le monométhyléther de propylèneglycol; les solvants amides comme le N,N-diméthylacétamide; et les solvants hydrocarbonés aromatiques comme l'anisole.

La teneur du solvant organique dans la solution de développement organique est de préférence 90% en masse ou plus et 100% en masse ou moins, de préférence encore 95% en masse ou plus et 100% en masse ou

moins, et de préférence encore la solution de développement organique est composée essentiellement du solvant organique.

En particulier, la solution de développement organique est de préférence une solution de développement contenant de l'acétate de butyle et/ou de la 2-heptanone. La teneur totale de l'acétate de butyle et de la 2-heptanone dans la solution de développement organique est de préférence 50% en masse ou plus et 100% en masse ou moins, de préférence encore 90% en masse ou plus et 100% en masse ou moins, et de préférence encore la solution de développement organique est composée essentiellement d'acétate de butyle et/ou de 2-heptanone.

Le tensioactif peut être contenu dans la solution de développement organique. Une quantité d'eau à l'état de traces peut être contenue dans la solution de développement organique.

Pendant le développement, le développement peut être arrêté en remplaçant le solvant par un solvant d'un type différent de celui de la solution de développement organique.

Le motif de résist développé est de préférence lavé avec une solution de rinçage. La solution de rinçage n'est pas limitée particulièrement tant qu'elle ne dissout pas le motif de résist, et il est possible d'utiliser une solution contenant un solvant organique ordinaire qui est de préférence un solvant alcoolique ou un solvant ester.

Après le lavage, la solution de rinçage qui reste sur le substrat et le motif est de préférence retirée.

[0199]

<Applications>

La composition de résist de la présente invention est appropriée comme composition de résist pour exposition à un laser excimère à KrF, une composition de résist pour exposition à un laser excimère à ArF, une composition de résist pour exposition à un faisceau d'électrons (FE) ou une composition de résist pour exposition aux UVE, et plus approprié comme une composition de résist pour exposition à un faisceau d'électrons (FE) ou d'une composition de résist pour exposition aux UVE, et la composition de résist est utile pour le traitement fin des semiconducteurs.

[Exemples]

[0200]

La présente invention va être décrite plus spécifiquement au moyen d'exemples. Les pourcentages et les parties exprimant les teneurs ou les quantités utilisées dans des exemples sont en masse sauf indication

5 contraire.

La masse moléculaire moyenne en poids est une valeur déterminée par chromatographie par perméation de gel selon les conditions d'analyse suivantes.

10 Équipement: type HLC-8120 GPC (fabriqué par TOSOH CORPORATION)

Colonne: TSKgel Multipore H_{XL}-M × 3 + colonne de garde (fabriquée par TOSOH CORPORATION)

Éluant: tétrahydrofurane

Débit: 1,0 mL/min

15 Détecteur: détecteur RI

Température de la colonne: 40°C

Quantité d'injection: 100 µl

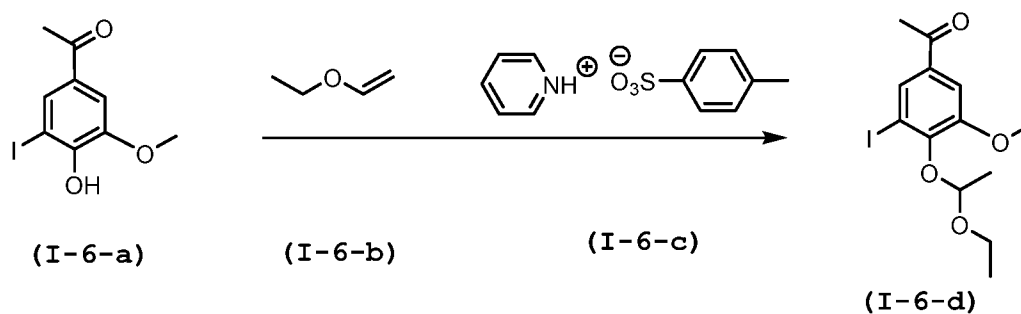
Etalons de masse moléculaire: polystyrène standard (fabriqué par TOSOH CORPORATION)

20 Les structures des composés ont été confirmées en mesurant un pic d'ion moléculaire par spectrométrie de masse (chromatographie liquide: Modèle 1100, fabriqué par Agilent Technologies, Inc., spectrométrie de masse: Modèle LC/MSD, fabriqué par Agilent Technologies, Inc.). La valeur de ce pic d'ion moléculaire dans des exemples suivants est indiquée

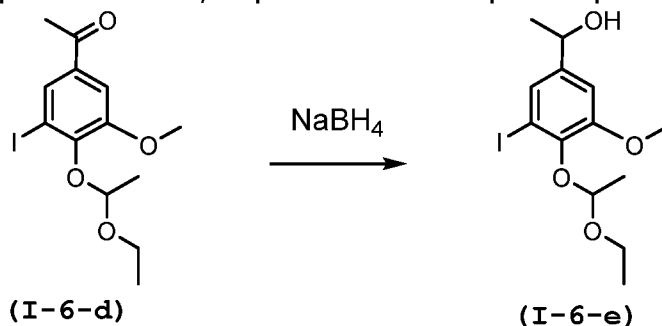
25 par "MASSE".

[0201]

Exemple 1: Synthèse du composé représenté par la formule (I-5)

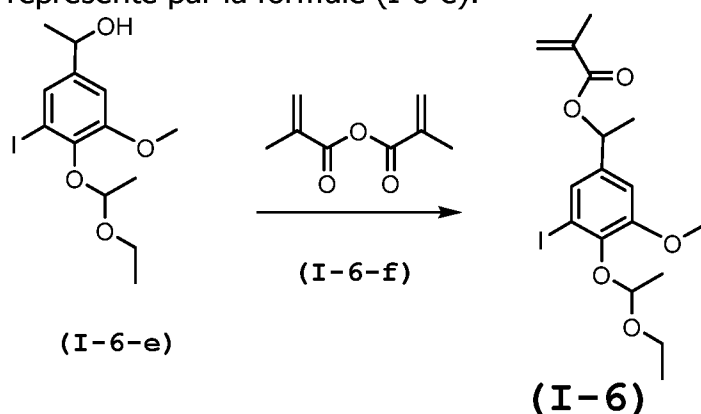


5,36 parties d'un composé représenté par la formule (I-6-a), 0,46 partie d'un composé représenté par la formule (I-6-c) et 30 parties de chloroforme ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes. A la solution mélangée ainsi obtenu, on a ajouté 2,00 parties d'un composé représenté par la formule (I-6-b), ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 20 parties de chloroforme et 20 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 60 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée quatre fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 6,89 parties d'un composé représenté par la formule (I-6-d).



6,80 parties d'un composé représenté par la formule (I-6-d) et 30 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mélangée ainsi obtenue, une solution mixte de 0,35 partie de borohydrure de sodium et 5,30 parties d'eau ayant subi un échange d'ions a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a été concentré, puis 80 parties d'éther tert-butylméthylique et 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées au résidu concentré, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 90 parties d'eau ayant

subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane/acétate d'éthyle = 2/1) pour obtenir 6,43 parties d'un composé représenté par la formule (I-6-e).



10

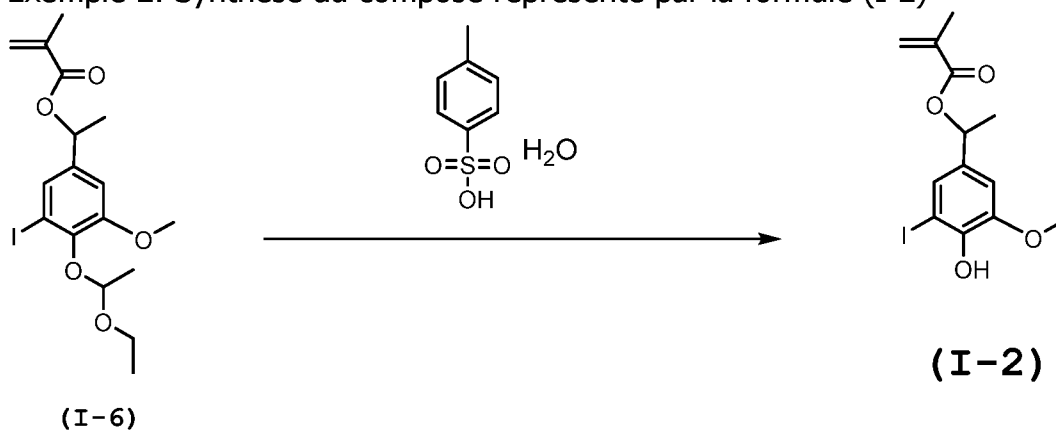
6,43 parties d'un composé représenté par la formule (I-6-e), 3,06 parties de pyridine, 0,86 partie de diméthylaminopyridine et 30 parties de méthylisobutyl cétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mélangée ainsi obtenue, 3,25 parties d'un composé représenté par la formule (I-6-f) ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, on a ajouté 100 parties de n-heptane et 50 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10%, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 50 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. A la couche organique ainsi récupérée, 50 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 50 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à

23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement un solvant: n-heptane / acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 5,66 parties d'un composé représenté par la formule (I-6).

MASSE (spectrométrie de masse): 435,1 [M + H]⁺

[0202]

10 Exemple 2: Synthèse du composé représenté par la formule (I-2)

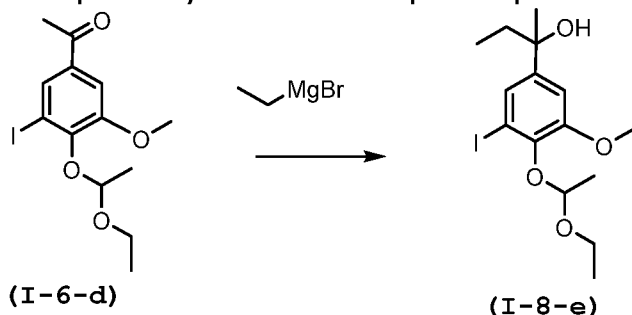


1,45 parties d'un composé représenté par la formule (I-6) et 3 parties de méthylisobutylcétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes. A la solution mélangée ainsi obtenue, on a ajouté goutte à goutte 2,40 parties d'une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique à 2,5%, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 1 heure. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 10 parties de méthylisobutylcétone et 5 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 5 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement un solvant: n-heptane / acétate d'éthyle = 1/1) pour obtenir 0,28 partie d'un composé représenté par la formule (I-2).

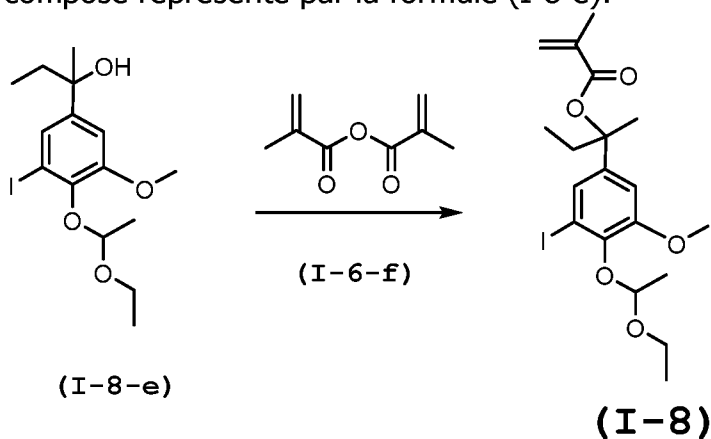
MASSE (spectrométrie de masse): 363,0 [M+H]⁺

[0203]

Exemple 3: Synthèse du composé représenté par la formule (I-8)



- 5 3,27 parties d'un composé représenté par la formule (I-6-d) et 20 parties de tétrahydrofurane ont été mélangées, suivi par une agitation à 23 ° C pendant 30 minutes et un refroidissement supplémentaire à 5 ° C. A la solution mixte ainsi obtenue, on a ajouté 1,44 partie de bromure d'éthylmagnésium, suivi par une agitation à 23 ° C pendant 18 heures. Au
- 10 mélange réactionnel ainsi obtenu, 50 parties de chloroforme et 20 parties d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium ont été ajoutées, et après agitation à 23 ° C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 20 parties d'eau échangée d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23 ° C
- 15 pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 μm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement :
- 20 n-heptane / acétate d'éthyle = 2/1) pour obtenir 2,68 parties d'un composé représenté par la formule (I-8-e).

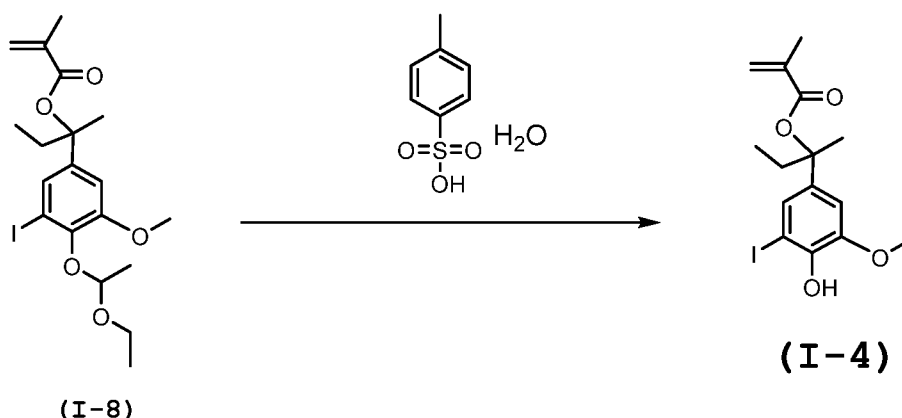


2,31 parties d'un composé représenté par la formule (I-8-e), 1,02 partie de pyridine, 0,29 partie de diméthylaminopyridine et 20 parties de méthylisobutyl cétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mélangée ainsi obtenue, 1,08 partie d'un composé représenté par la formule (I-6-f) a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 50 parties de n-heptane et 30 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 30 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. A la couche organique ainsi récupérée, 30 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 30 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane/acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 1,68 partie d'un composé représenté par la formule (I-8).

MASSE (spectrométrie de masse): 463,1 [M+H]⁺

[0204]

Exemple 4: Synthèse du composé représenté par la formule (I-4)

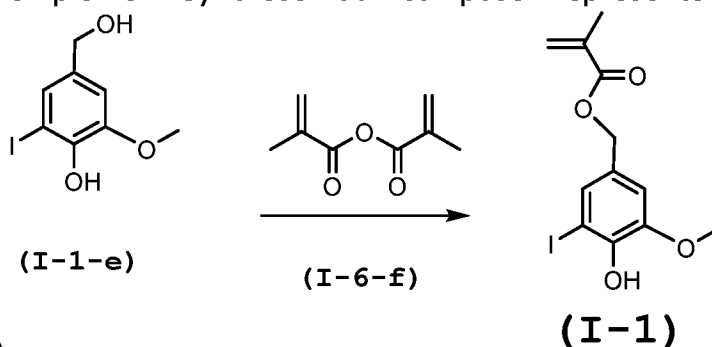


1,54 parties d'un composé représenté par la formule (I-8) et 3 parties de méthylisobutylcétone ont été mélangées, puis agitées à 23°C pendant 30 minutes. A la solution mélangée ainsi obtenue, on a ajouté goutte à goutte 2,40 parties d'une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique à 2,5%, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 1 heure. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 10 parties de méthylisobutylcétone et 5 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 5 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., développant un solvant: n-heptane / acétate d'éthyle = 1/1) pour obtenir 0,14 partie d'un composé représenté par la formule (I-4).

MASSE (spectrométrie de masse): 391,0 [M+H]⁺

[0205]

Exemple 5: Synthèse du composé représenté par la formule (I-



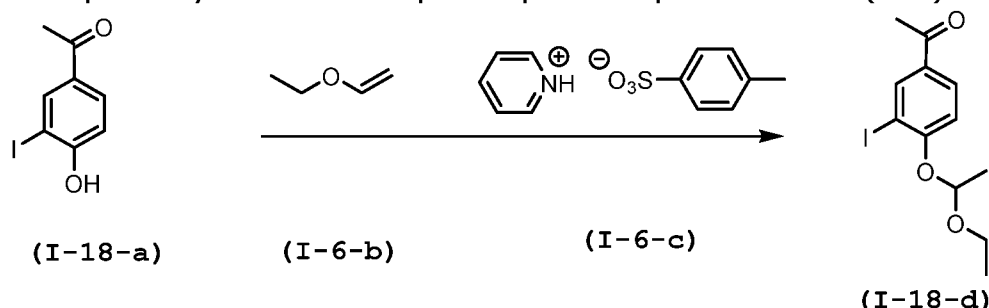
1)

4,92 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-e), 3,06 parties de pyridine, 0,86 partie de diméthylaminopyridine et 30 parties de méthylisobutylcétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mélangée ainsi obtenue, 3,25 parties d'un composé représenté par la formule (I-6-f) ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, on a ajouté 100 parties de n-heptane et 50 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10%, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 50 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. A la couche organique ainsi récupérée, 50 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 50 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 3,92 parties d'un composé représenté par la formule (I-1).

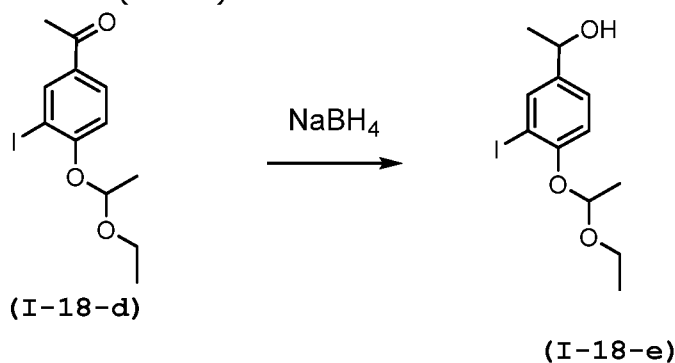
MASSE (spectrométrie de masse): 349,0 [M+H]⁺

[0206]

Exemple 6: Synthèse du composé représenté par la formule (I-18)

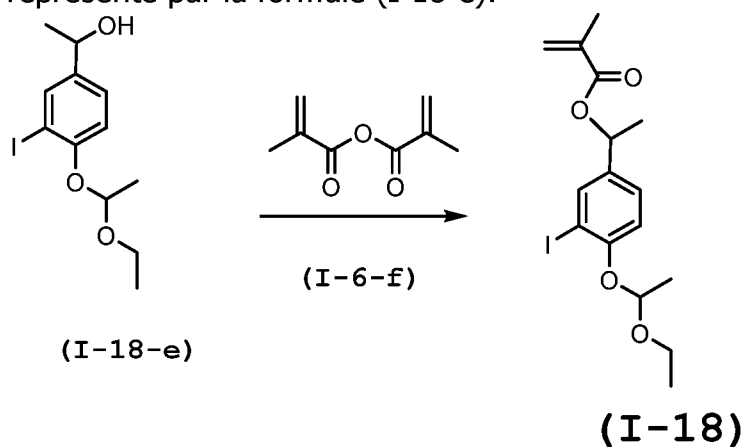


- 4,81 parties d'un composé représenté par la formule (I-18-a), 0,46
- 5 partie d'un composé représenté par la formule (I-6-c) et 30 parties de chloroforme ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes. A la solution mixte ainsi obtenue, on a ajouté 2,00 parties d'un composé représenté par la formule (I-6-b), ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange réactionnel ainsi
- 10 obtenu, 20 parties de chloroforme et 20 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 20 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la
- 15 couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée quatre fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 μm ; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 4,77 parties d'un composé représenté par la
- 20 formule (I-18-d).



3.12 parties d'un composé représenté par la formule (I-18-d) et 30 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une

agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mélangée ainsi obtenue, une solution mixte de 0,18 partie de borohydrure de sodium et 2,65 parties d'eau ayant subi un échange d'ions a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a été concentré, puis 40 parties d'éther tert-butylméthylique et 20 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées au résidu concentré, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 20 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 2/1) pour obtenir 2,96 parties d'un composé représenté par la formule (I-18-e).



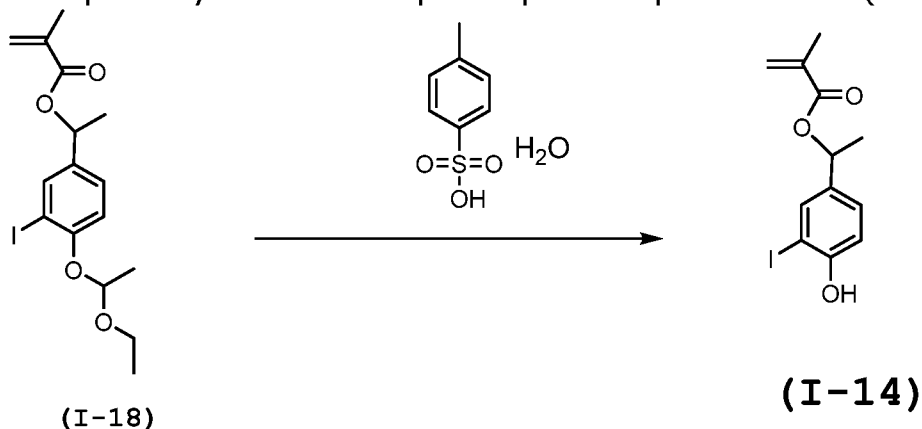
2,95 parties d'un composé représenté par la formule (I-18-e), 1,53 partie de pyridine, 0,43 partie de diméthylaminopyridine et 30 parties de méthylisobutyl cétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mélangée ainsi obtenue, 1,63 partie d'un composé représenté par la formule (I-6-f) a été ajoutée, ce qui a été suivie d'une agitation à 23°C pendant 18 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 50 parties de n-heptane et 30 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche

organique ainsi obtenue, 30 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. A la couche organique ainsi récupérée, 30 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 30 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 2,91 parties d'un composé représenté par la formule (I-18).

MASSE (spectrométrie de masse): 405,1 [M+H]⁺

[0207]

Exemple 7: Synthèse du composé représenté par la formule (I-14)



1,35 parties d'un composé représenté par la formule (I-18) et 3 parties de méthylisobutylcétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes. A la solution mélangée ainsi obtenue, on a ajouté goutte à goutte 2,40 parties d'une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique à 2,5%, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 1 heure. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 10 parties de méthylisobutylcétone et 5 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi

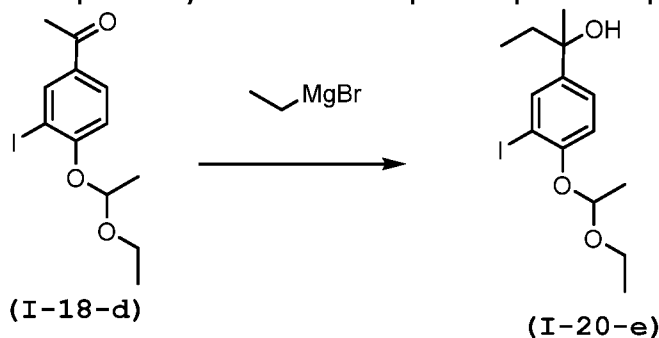
obtenue, 5 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange

5 concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 1/1) pour obtenir 0,22 partie d'un composé représenté par la formule (I-14).

MASSE (spectrométrie de masse): 333,0 [M+H]⁺

10 [0208]

Exemple 8: Synthèse du composé représenté par la formule (I-20)

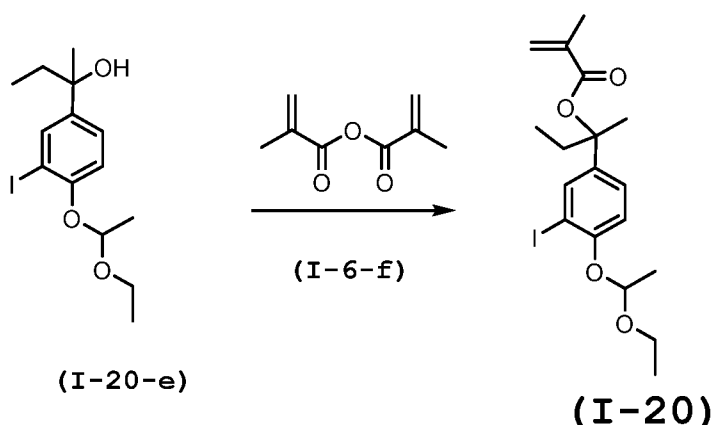


1,50 parties d'un composé représenté par la formule (I-18-d) et 20 parties de tétrahydrofurane ont été mélangées, ce qui a été suivi par une

15 agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mixte ainsi obtenue, 0,72 partie de bromure d'éthylmagnésium a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 50 parties de chloroforme et 20 parties d'une solution aqueuse saturée de chlorure

20 d'ammonium ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 20 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a

25 été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 2/1) pour obtenir 1,22 partie d'un composé représenté par la formule (I-20-e).

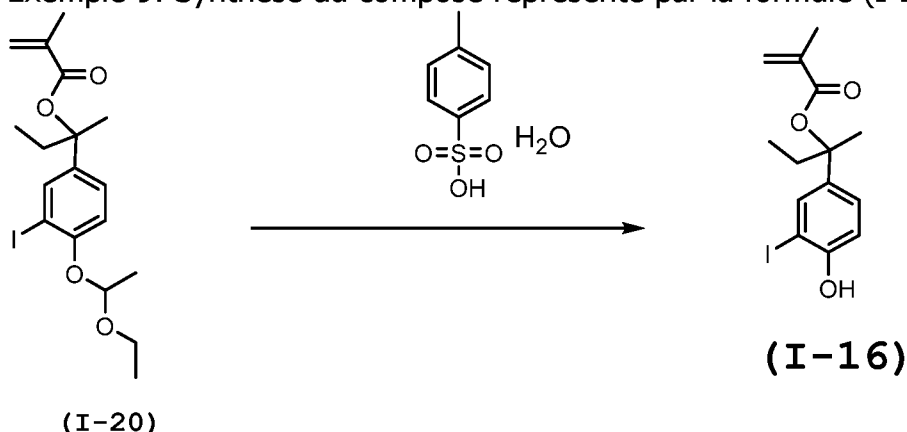


1,07 parties d'un composé représenté par la formule (I-20-e), 0,51 partie de pyridine, 0,15 partie de diméthylaminopyridine et 20 parties de méthylisobutylcétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mélangée ainsi obtenue, 0,54 partie d'un composé représenté par la formule (I-6-f) a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 50 parties de n-heptane et 30 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 30 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. A la couche organique ainsi récupérée, 30 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 30 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 1,01 partie d'un composé représenté par la formule (I-20).

MASSE (spectrométrie de masse): 433,1 [M+H]⁺

[0209]

Exemple 9: Synthèse du composé représenté par la formule (I-16)

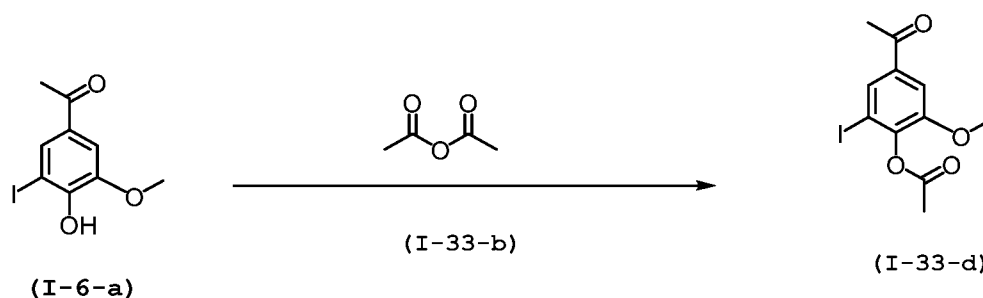


1,44 parties d'un composé représenté par la formule (I-20) et 3 parties de méthylisobutylcétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes. A la solution mélangée ainsi obtenue, on a ajouté goutte à goutte 2,40 parties d'une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique à 2,5%, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 1 heure. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 10 parties de méthylisobutylcétone et 5 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 5 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane/acétate d'éthyle = 1/1) pour obtenir 0,15 partie d'un composé représenté par la formule (I-16).

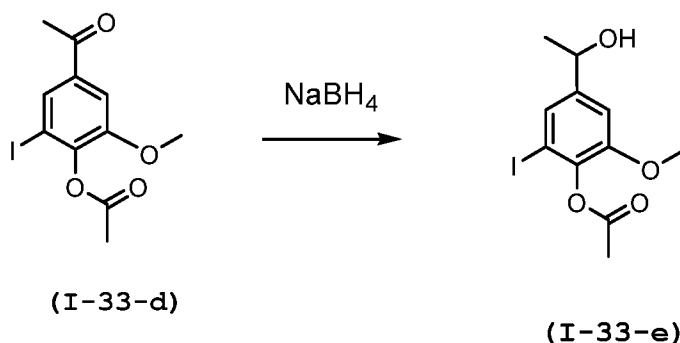
MASSE (spectrométrie de masse): 361,0 [M+H]⁺

[0210]

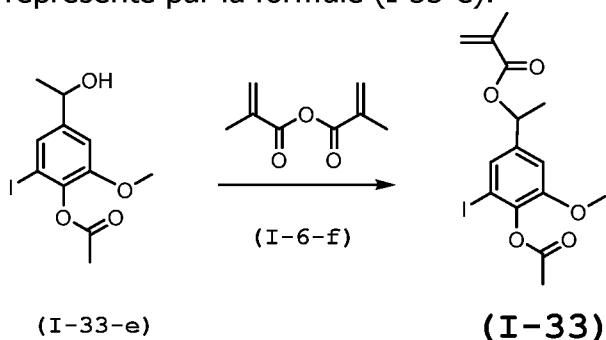
Exemple 10: Synthèse du composé représenté par la formule (I-33)



5,25 parties d'un composé représenté par la formule (I-6-a), 3,13 parties de pyridine, 0,44 partie de diméthylaminopyridine et 40 parties de tétrahydrofurane ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et un refroidissement supplémentaire à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, on a ajouté 2,20 parties d'un composé représenté par la formule (I-33-b), ce qui a été suivi par une agitation à 5°C pendant 30 minutes et en outre par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi obtenu, 60 parties de chloroforme et 15 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage a été répétée trois fois. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 1/1) pour obtenir 5,53 parties d'un composé représenté par la formule (I-33-d).



3.12 parties d'un composé représenté par la formule (I-33-d) et 20 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mixte ainsi obtenue, une solution mixte de 0,18 partie de borohydrure de sodium et 2,65 parties d'eau ayant subi un échange d'ions a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a été concentré, puis 40 parties d'éther tert-butylméthylique et 20 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées au résidu concentré, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 90 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 2/1) pour obtenir 2,99 parties d'un composé représenté par la formule (I-33-e).



2,95 parties d'un composé représenté par la formule (I-33-e), 1,53 partie de pyridine, 0,43 partie de diméthylaminopyridine et 20 parties de méthylisobutyl cétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une

agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mixte ainsi obtenue, 1,63 partie d'un composé représenté par la formule (I-6-f) a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu,

5 50 parties de n-heptane et 25 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 25 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche

10 organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. A la couche organique ainsi récupérée, 25 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 25 parties d'eau ayant

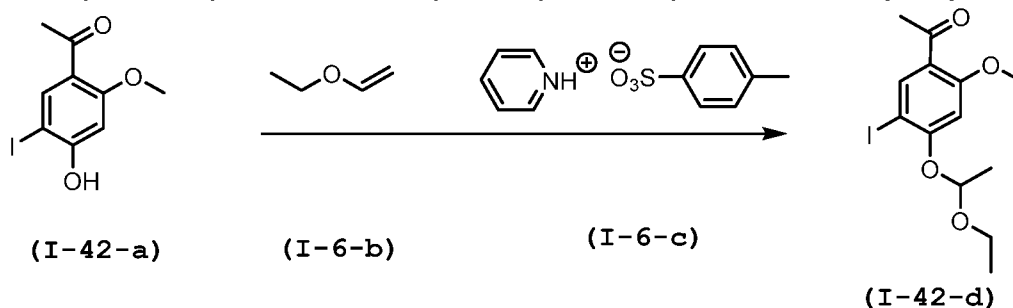
15 subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210

20 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane/acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 2,88 parties d'un composé représenté par la formule (I-33).

MASSE (spectrométrie de masse): 405,1 [M+H]⁺

[0211]

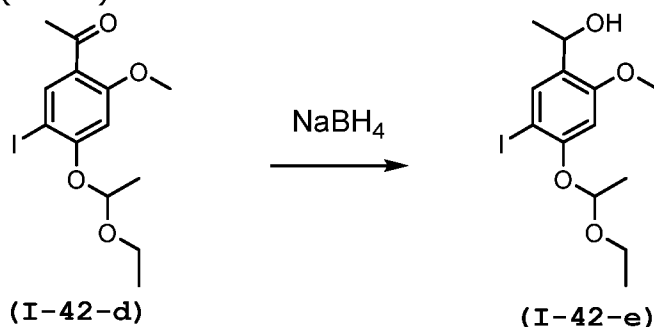
25 Exemple 11: Synthèse du composé représenté par la formule (I-42)



5,36 parties d'un composé représenté par la formule (1-42-a), 0,46 partie d'un composé représenté par la formule (1-6-c) et 30 parties de chloroforme ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C

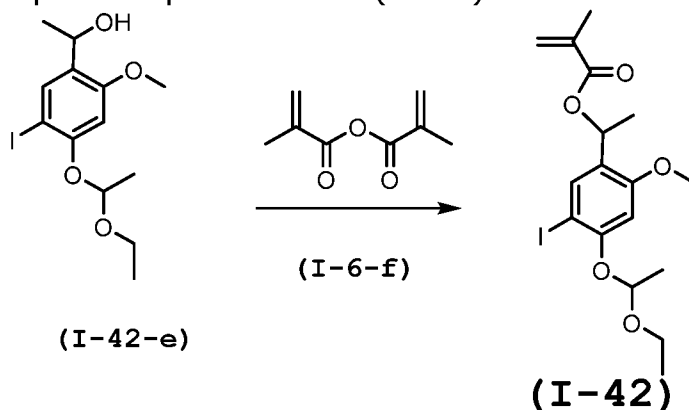
30 pendant 30 minutes. A la solution mixte ainsi obtenue, on a ajouté 2,00

parties d'un composé représenté par la formule (I-6-b), ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 20 parties de chloroforme et 20 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 60 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée quatre fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane/acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 6,95 parties d'un composé représenté par la formule (I-42-d).



6,80 parties d'un composé représenté par la formule (I-42-d) et 30 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et un refroidissement supplémentaire à 5°C. A la solution mixte ainsi obtenue, une solution mixte de 0,35 partie de borohydrure de sodium et 5,30 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a été concentré, puis 80 parties d'éther tert-butylméthylique et 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées au résidu concentré, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 90 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été

isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 μm ; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 2/1) pour obtenir 5,38 parties d'un composé représenté par la formule (I-42-e).



5

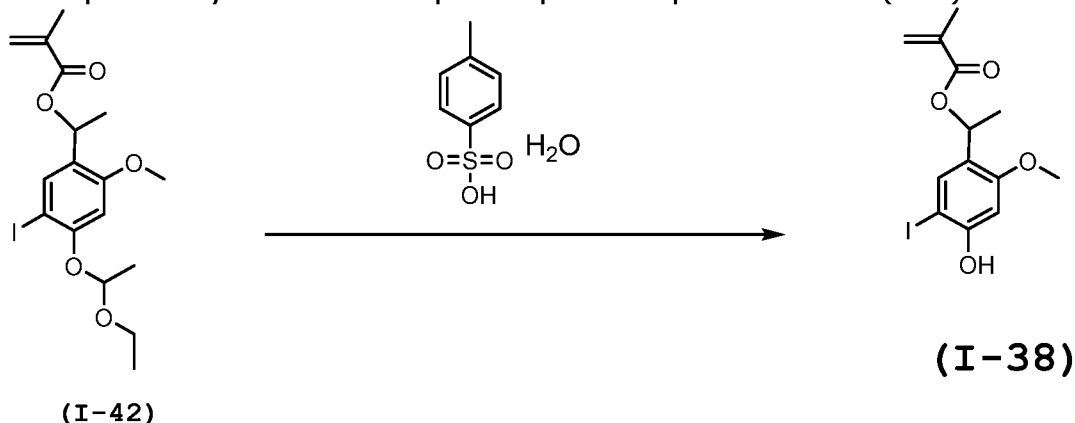
3,22 parties d'un composé représenté par la formule (I-42-e), 1,53 partie de pyridine, 0,43 partie de diméthylaminopyridine et 20 parties de méthylisobutylcétone ont été mélangées, suivies d'une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mixte ainsi obtenue, 1,63 partie d'un composé représenté par la formule (I-6-f) a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 50 parties de n-heptane et 25 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 25 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. A la couche organique ainsi récupérée, 25 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 25 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 μm ; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane/acétate d'éthyle

= 5/1) pour obtenir 3,39 parties d'un composé représenté par la formule (I-42).

MASSE (spectrométrie de masse): 435,1 [M+H]⁺

[0212]

5 Exemple 12: Synthèse du composé représenté par la formule (I-38)

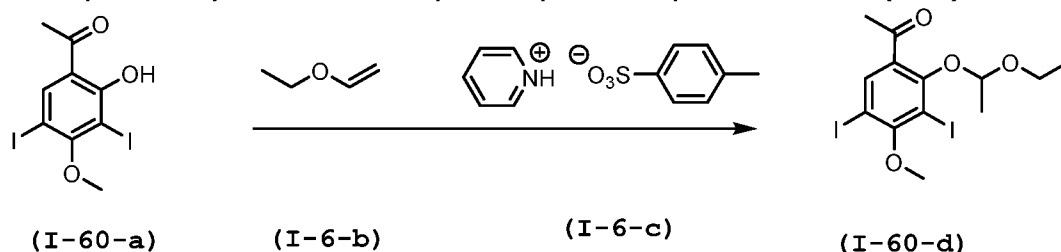


1,45 parties d'un composé représenté par la formule (I-42) et 3 parties de méthylisobutylcétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes. A la solution mélangée ainsi obtenue, on a ajouté goutte à goutte 2,40 parties d'une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique à 2,5%, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 1 heure. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 10 parties de méthylisobutylcétone et 5 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 5 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 1/1) pour obtenir 0,33 partie d'un composé représenté par la formule (I-38).

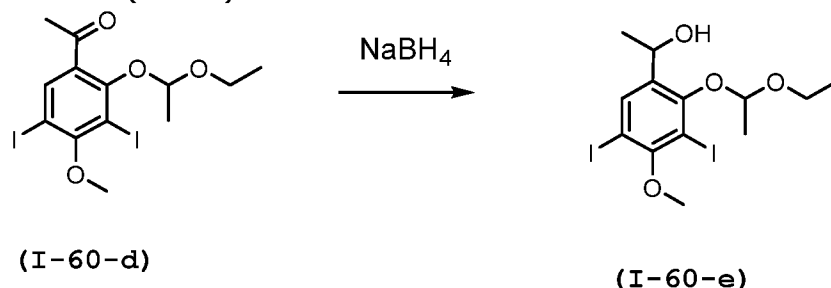
MASSE (spectrométrie de masse): 363,0 [M+H]⁺

[0213]

Exemple 13: Synthèse du composé représenté par la formule (I-60)

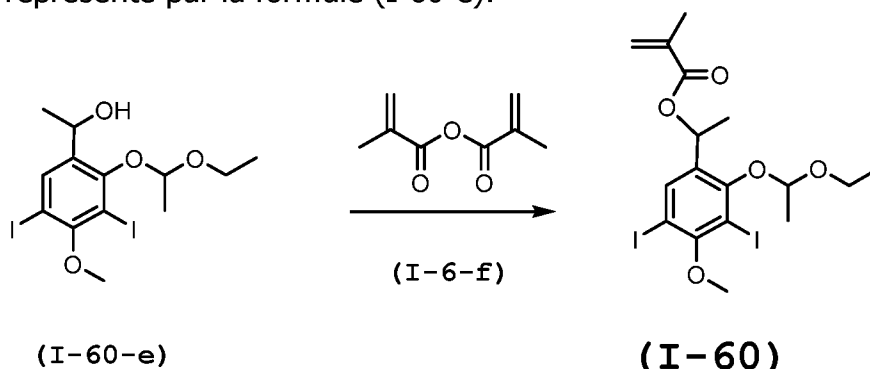


7,67 parties d'un composé représenté par la formule (I-60-a), 0,46
 5 partie d'un composé représenté par la formule (I-6-c) et 30 parties de
 chloroforme ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C
 pendant 30 minutes. A la solution mixte ainsi obtenue, on a ajouté 2,00
 parties d'un composé représenté par la formule (I-6-b), ce qui a été suivi
 par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange réactionnel ainsi
 10 obtenu, 20 parties de chloroforme et 20 parties d'une solution aqueuse de
 carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C
 pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la
 couche organique ainsi obtenue, 60 parties d'eau ayant subi un échange
 d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la
 15 couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à
 l'eau a été répétée quatre fois. La couche organique ainsi obtenue a été
 concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne
 (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 μm ; fabriquée par Kanto
 Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate
 20 d'éthyle = 5/1) pour obtenir 7,11 parties d'un composé représenté par la
 formule (I-60-d).



6,41 parties d'un composé représenté par la formule (I-60-d) et 30
 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une
 25 agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à
 5°C. A la solution mélangée ainsi obtenue, une solution mixte de 0,25

- partie de borohydrure de sodium et 3,75 parties d'eau ayant subi un échange d'ions a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a été concentré, puis 80 parties d'éther tert-butylméthylique et 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées au résidu concentré, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 90 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 2/1) pour obtenir 4,97 parties d'un composé représenté par la formule (I-60-e).



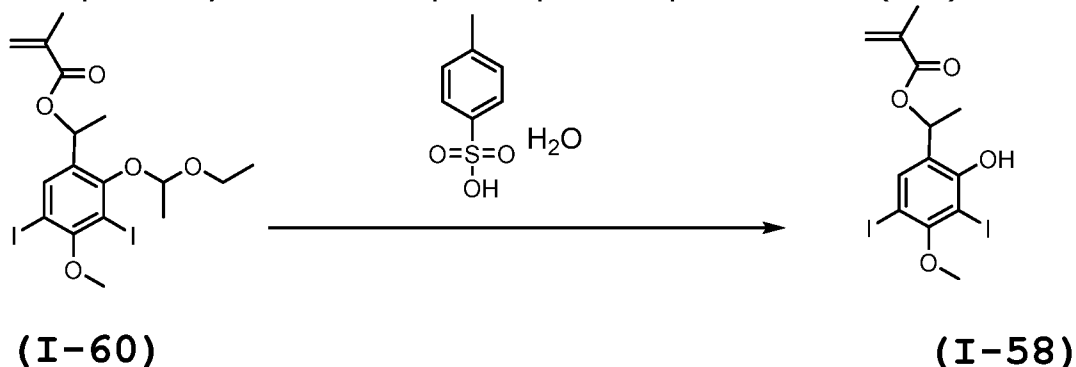
- 4,33 parties d'un composé représenté par la formule (I-60-e), 1,53 partie de pyridine, 0,43 partie de diméthylaminopyridine et 20 parties de méthylisobutylcétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mélangée ainsi obtenue, 1,63 partie d'un composé représenté par la formule (I-6-f) a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 50 parties de n-heptane et 25 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 25 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a

été répétée cinq fois. A la couche organique ainsi récupérée, 25 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 25 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 3,82 parties d'un composé représenté par la formule (I-60).

MASSE (spectrométrie de masse): 561,0 [M+H]⁺

[0214]

Exemple 14: Synthèse du composé représenté par la formule (I-58)

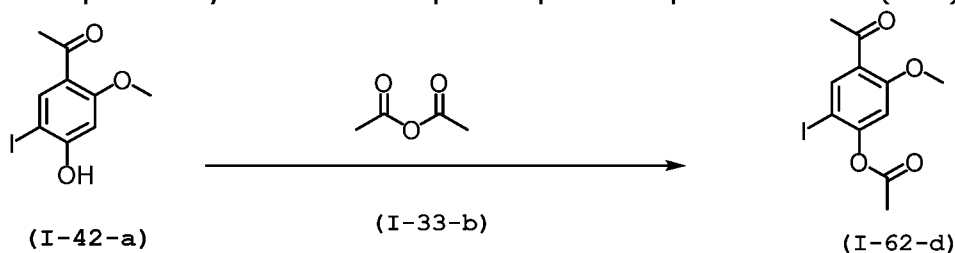


1,87 parties d'un composé représenté par la formule (I-60) et 3 parties de méthylisobutylcétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes. A la solution mélangée ainsi obtenue, on a ajouté goutte à goutte 2,40 parties d'une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique à 2,5%, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 1 heure. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 10 parties de méthylisobutylcétone et 5 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 5 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange

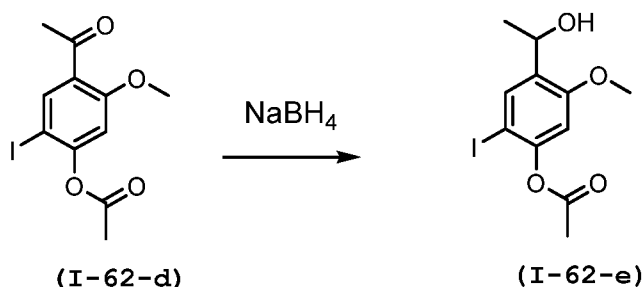
concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 μm ; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 1/1) pour obtenir 0,48 partie d'un composé représenté par la formule (1-58).

- 5 MASSE (spectrométrie de masse): 488,9 $[\text{M}+\text{H}]^+$
[0215]

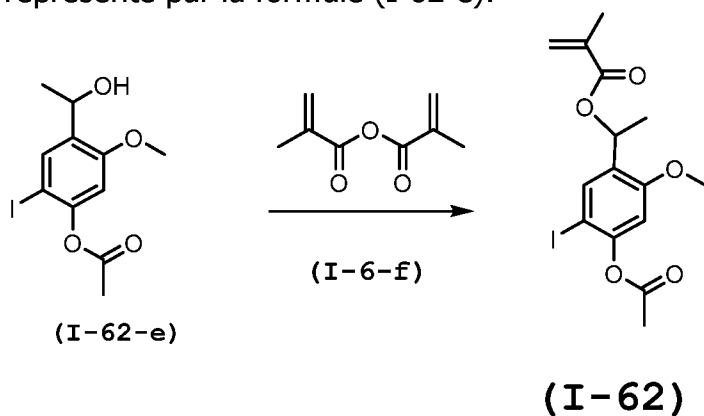
Exemple 15: Synthèse du composé représenté par la formule (I-62)



- 10 5,25 parties d'un composé représenté par la formule (I-42-a), 3,13 parties de pyridine, 0,44 partie de diméthylaminopyridine et 40 parties de tétrahydrofurane ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, on a ajouté 2,20 parties d'un composé représenté
- 15 par la formule (I-33-b), ce qui a été suivi par une agitation à 5°C pendant 30 minutes et en outre par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi obtenu, 60 parties de chloroforme et 15 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été
- 20 isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage a été répétée trois fois. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions
- 25 ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 μm ; fabriquée par Kanto
- 30 Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 1/1) pour obtenir 5,33 parties d'un composé représenté par la formule (I-62-d).



3.12 parties d'un composé représenté par la formule (I-62-d) et 20 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mixte ainsi obtenue, une solution mixte de 0,18 partie de borohydrure de sodium et 2,62 parties d'eau ayant subi un échange d'ions a été ajoutée, ce qui a été suivi d'une agitation à 23°C pendant 18 heures. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a été concentré, puis 50 parties d'éther tert-butylméthylique et 25 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées au résidu concentré, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 25 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 2/1) pour obtenir 2,14 parties d'un composé représenté par la formule (I-62-e).

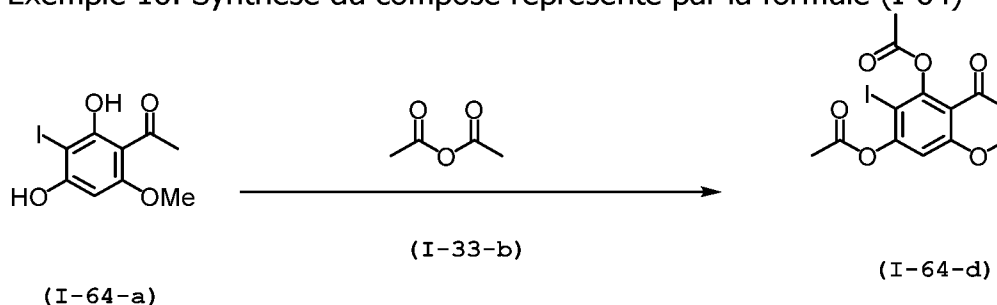


1,48 parties d'un composé représenté par la formule (I-62-e), 0,77 partie de pyridine, 0,22 partie de diméthylaminopyridine et 20 parties de méthylisobutyl cétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mélangée ainsi obtenue, 0,82 partie d'un composé représenté par la formule (I-6-f) a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 30 parties de n-heptane et 15 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. A la couche organique ainsi récupérée, 15 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 1,52 partie d'un composé représenté par la formule (I-62).

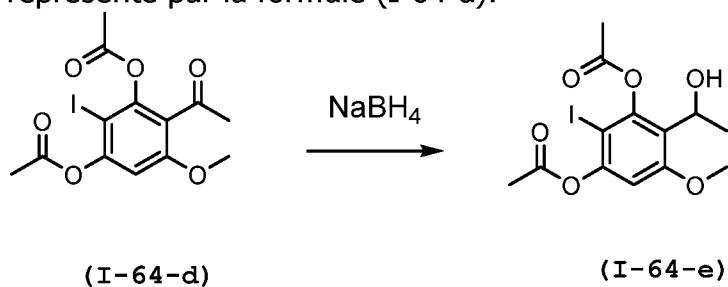
MASSE (spectrométrie de masse): 405,0 [M+H]⁺

[0216]

Exemple 16: Synthèse du composé représenté par la formule (I-64)



5,54 parties d'un composé représenté par la formule (I-64-a), 6,26 parties de pyridine, 0,88 partie de diméthylaminopyridine et 50 parties de tétrahydrofurane ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C . Au mélange ainsi obtenu, 4,40 parties d'un composé représenté par la formule (I-33-b) ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 5°C pendant 30 minutes et en outre par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi obtenu, 60 parties de chloroforme et 15 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage a été répétée trois fois. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 1/1) pour obtenir 6,51 parties d'un composé représenté par la formule (I-64-d).

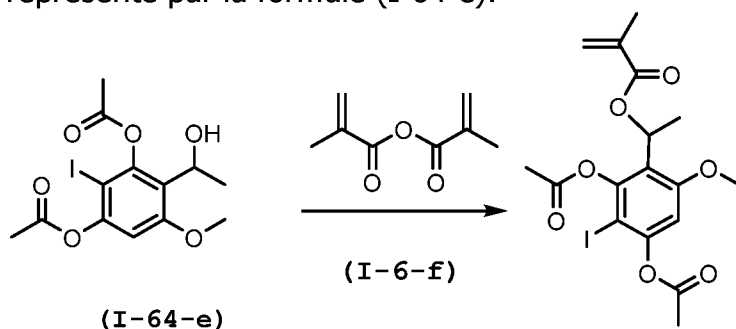


25

3,66 parties d'un composé représenté par la formule (I-64-d) et 20 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mixte ainsi obtenue, une solution mixte de 0,18 partie de borohydrure de sodium et 2,62 parties d'eau ayant subi un échange d'ions a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant

30

18 heures. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a été concentré, puis 50 parties d'éther tert-butylméthylique et 25 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées au résidu concentré, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 25 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 2/1) pour obtenir 2,39 parties d'un composé représenté par la formule (I-64-e).

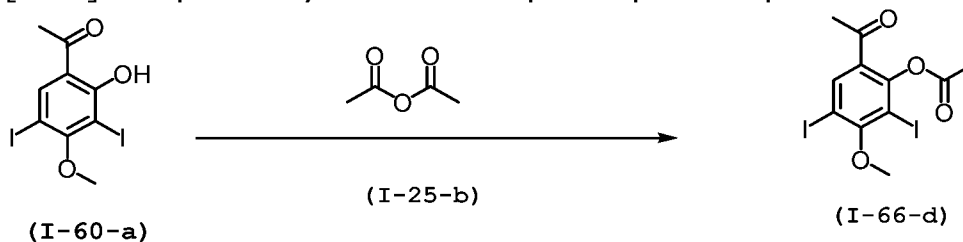


1,74 parties d'un composé représenté par la formule (I-64-e), 0,77 partie de pyridine, 0,22 partie de diméthylaminopyridine et 20 parties de méthylisobutyl cétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. C. A la solution mélangée ainsi obtenue, 0,82 partie d'un composé représenté par la formule (I-6-f) a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 30 parties de n-heptane et 15 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. A la couche organique ainsi récupérée, 15 parties

d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 1,66 partie d'un composé représenté par la formule (I-64).

MASSE (spectrométrie de masse): 463,0 [M+H]⁺

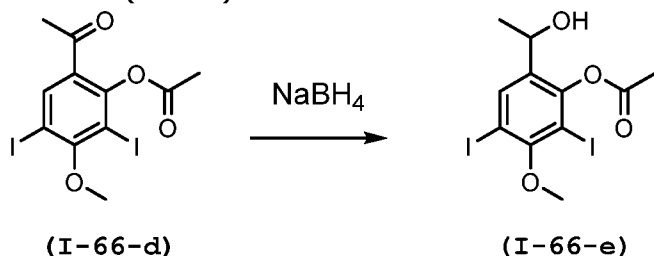
[0217]Exemple 17: Synthèse du composé représenté par la formule (I-66)



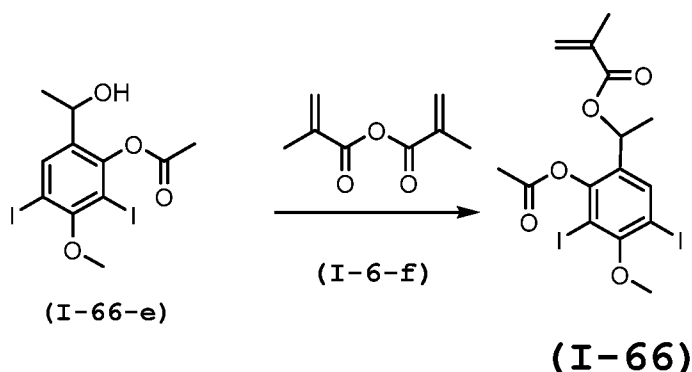
15

7,51 parties d'un composé représenté par la formule (I-60-a), 3,13 parties de pyridine, 0,44 partie de diméthylaminopyridine et 40 parties de tétrahydrofurane ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, on a ajouté 2,20 parties d'un composé représenté par la formule (I-33-b), ce qui a été suivi par une agitation à 5°C pendant 30 minutes et en outre par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi obtenu, 60 parties de chloroforme et 15 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage a été répétée trois fois. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a

été répétée trois fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 μm ; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 1/1) pour obtenir 7,61 parties d'un composé représenté par la formule (I-66-d).



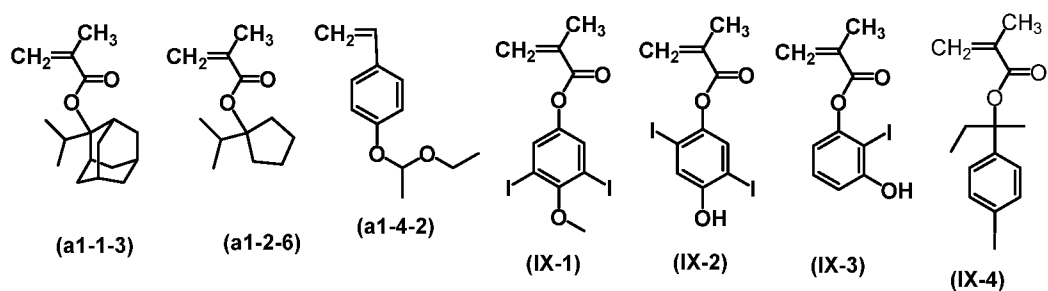
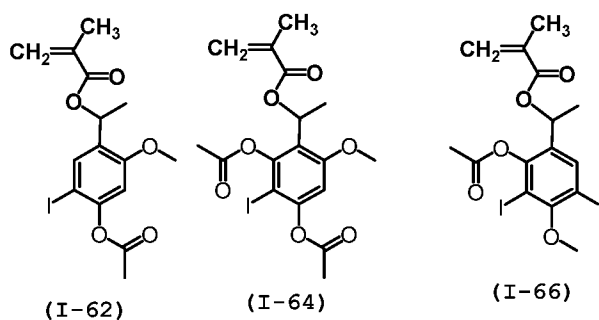
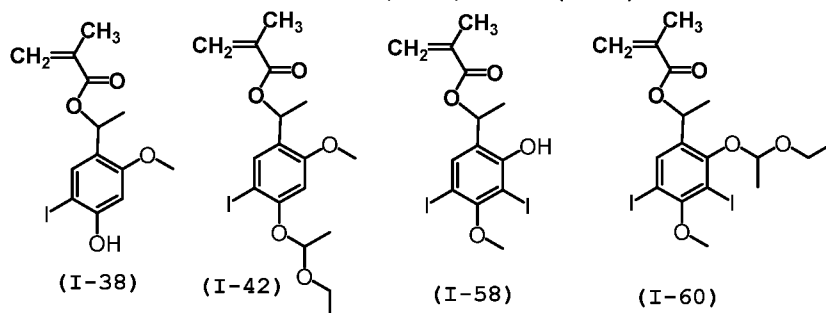
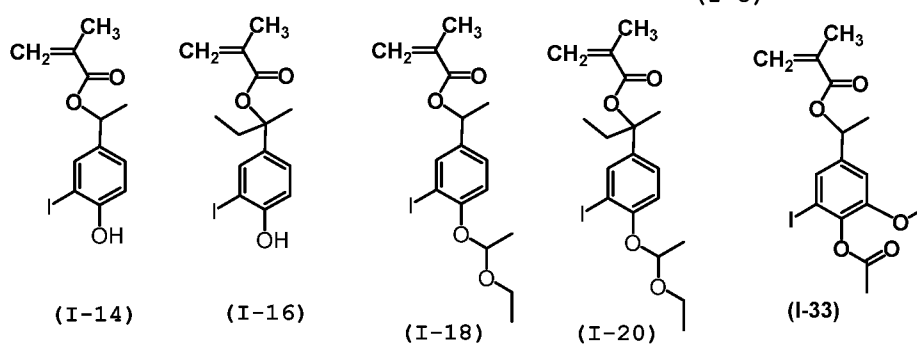
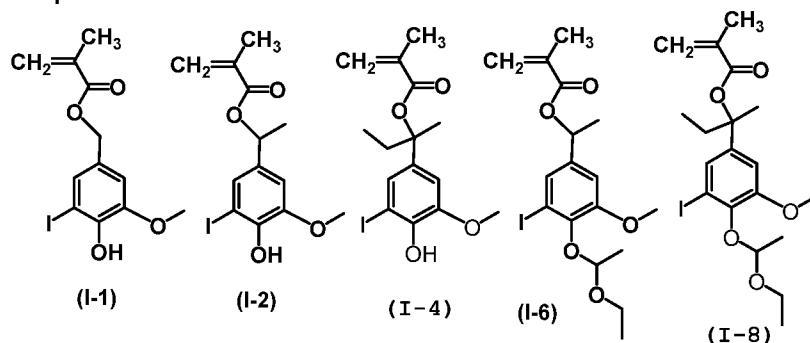
4,29 parties d'un composé représenté par la formule (I-66-d) et 20 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mixte ainsi obtenue, une solution mixte de 0,18 partie de borohydrure de sodium et 2,62 parties d'eau ayant subi un échange d'ions a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a été concentré, puis 50 parties d'éther tert-butylméthylique et 25 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées au résidu concentré, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 25 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 μm ; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 2/1) pour obtenir 2,49 parties d'un composé représenté par la formule (I-66-e).



2,04 parties d'un composé représenté par la formule (I-66-e), 0,77 partie de pyridine, 0,22 partie de diméthylaminopyridine et 20 parties de méthylisobutyl cétone ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. A la solution mélangée ainsi obtenue, 0,82 partie d'un composé représenté par la formule (I-6-f) a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 18 heures. Au mélange réactionnel ainsi obtenu, 30 parties de n-heptane et 15 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. A la couche organique ainsi récupérée, 15 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis le mélange concentré a été isolé à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 5/1) pour obtenir 1,89 partie d'un composé représenté par la formule (I-66).

MASSE (spectrométrie de masse): 530,9 [M+H]⁺
[0218]
Synthèse de résine

Les composés (monomères) utilisés dans la synthèse de la résine sont indiqués ci-dessous.

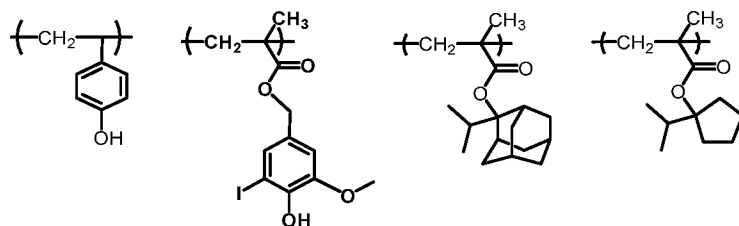


Dans la suite, ces composés sont appelés «monomère (a1-1-3)» selon le numéro de formule.

[0219]

5 Exemple 18 [Synthèse de la résine A1]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-1), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28:10:32:30 [acétoxystyrène: monomère (I-1): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% en mole et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par le chauffage du mélange à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et en outre par une récupération pour obtenir une résine A1 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,8 \times 10^3$ avec un rendement de 64%. Cette résine A1 a les unités structurales suivantes.



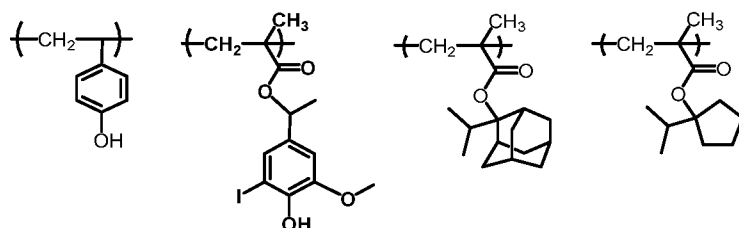
A1

[0220]

Exemple 19 [Synthèse de la résine A2]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-2), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28:10:32:30 de [acétoxystyrène: monomère (1-2): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)] et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois

la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et en outre par une récupération pour obtenir une résine A2 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,6 \times 10^3$ avec un rendement de 59%. Cette résine A2 a les unités structurales suivantes.

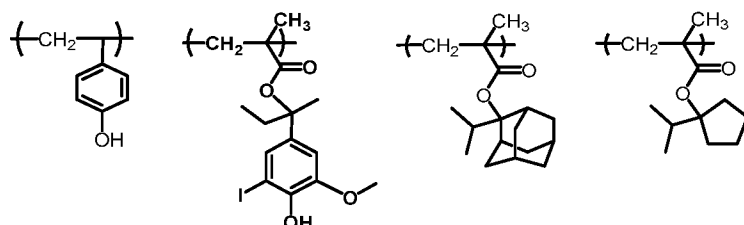
**A2**

[0221]

Exemple 20 [Synthèse de la résine A3]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-4), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (1-4): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été

suivi par une filtration et en outre par une récupération pour obtenir une résine A3 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 55%. Cette résine A3 a les unités structurales suivantes.

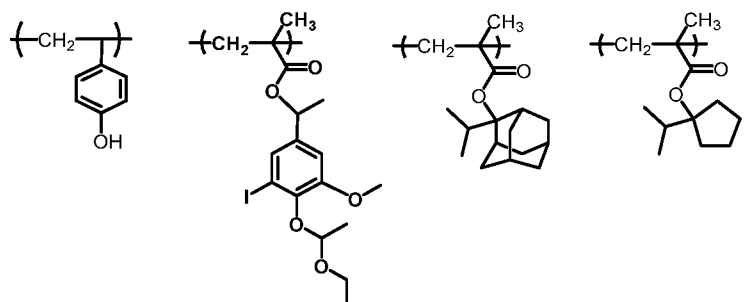
**A3**

5

[0222]

Exemple 21 [Synthèse de la résine A4]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-6), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (1-6): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaleronitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 1,2% en mole et 3,6% en mole sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et en outre par une récupération pour obtenir une résine A4 ayant une masse moléculaire moyenne en poids d'environ $5,2 \times 10^3$ avec un rendement de 55%. Cette résine A4 a les unités structurales suivantes.

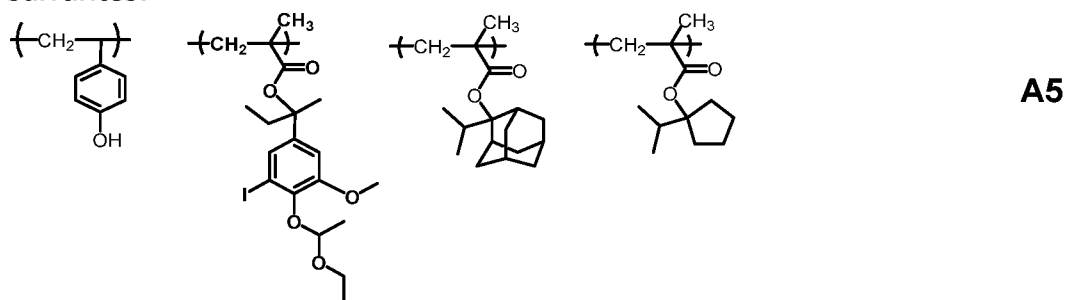
**A4**

25

[0223]

Exemple 22 [Synthèse de la résine A5]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-8), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (I-8): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi d'une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et en outre par une récupération pour obtenir une résine A5 ayant un masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 59%. Cette résine A5 a les unités structurales suivantes.

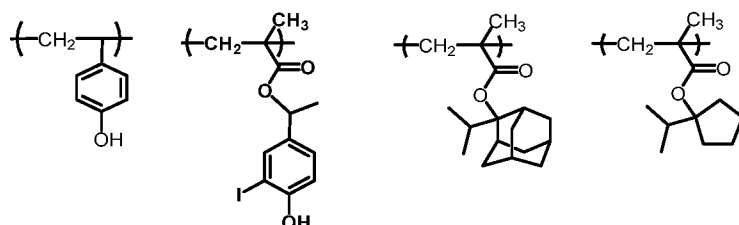


[0224]

Exemple 23 [Synthèse de la résine A6]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-14), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (I-14): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été

ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et en outre par une récupération pour obtenir une résine A6 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,5 \times 10^3$ avec un rendement de 67%. Cette résine A6 a les unités structurales suivantes.

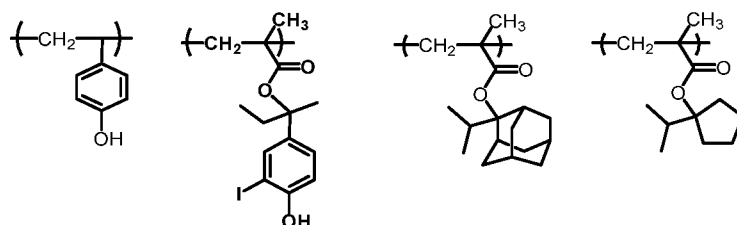
**A6**

[0225]

Exemple 24 [Synthèse de la résine A7]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-16), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (I-16): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par un chauffage du mélange à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et en outre par une récupération pour obtenir une résine A7 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,4 \times$

10^3 avec un rendement de 63%. Cette résine A7 a les unités structurales suivantes.

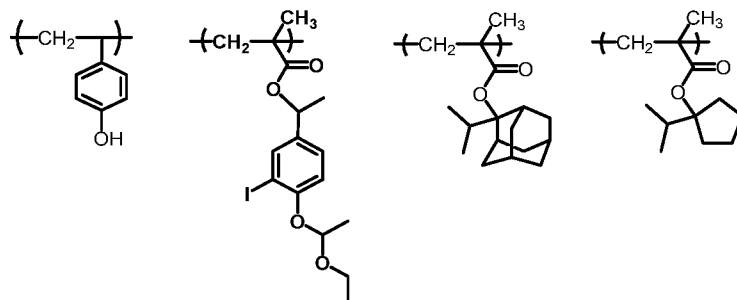


A7

[0226]

5 Exemple 25 [Synthèse de la résine A8]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-18), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28:10:32:30 [acétoxystyrène: monomère (1-18): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)] et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et en outre par une récupération pour obtenir une résine A8 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,3 \times 10^3$ avec un rendement de 59%. Cette résine A8 a les unités structurales suivantes.

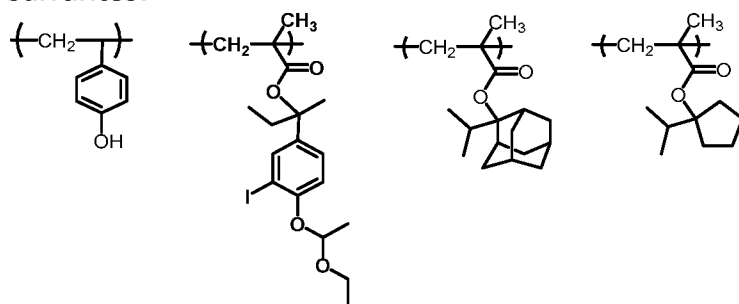


A8

[0227]

Exemple 26 [Synthèse de la résine A9]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-20), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (I-20): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)], et la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et en outre par une récupération pour obtenir une résine A9 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,1 \times 10^3$ avec un rendement de 53%. Cette résine A9 a les unités structurales suivantes.



A9

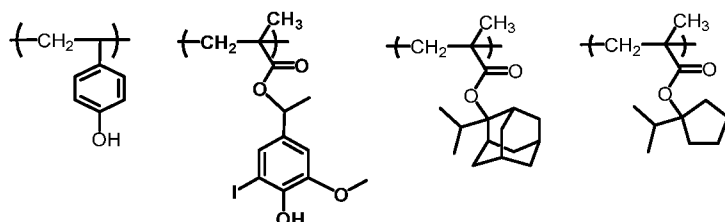
[0228]

Exemple 27 [Synthèse de la résine A10]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-33), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (I-33): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le

mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une récupération pour obtenir une résine A10 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 65%. Cette résine A10 a les unités structurales

suivantes.

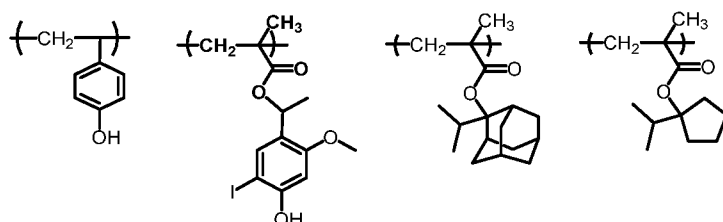


A10

[0229]

Exemple 28 [Synthèse de la résine A11]

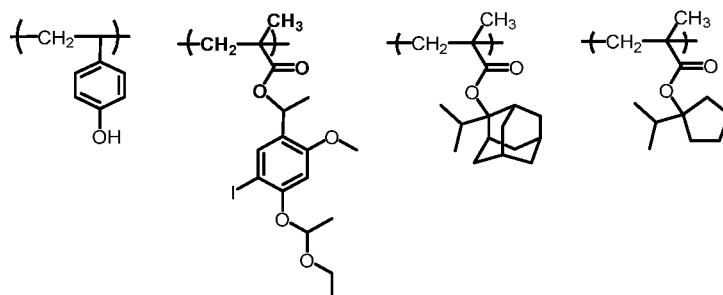
En utilisant de l'acétoxystyrène, un monomère (I-38), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (I-38): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)], et la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une récupération pour obtenir une résine A11 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 62%. Cette résine A11 a les unités structurales

**A11**

[0230]

Exemple 29 [Synthèse de la résine A12]

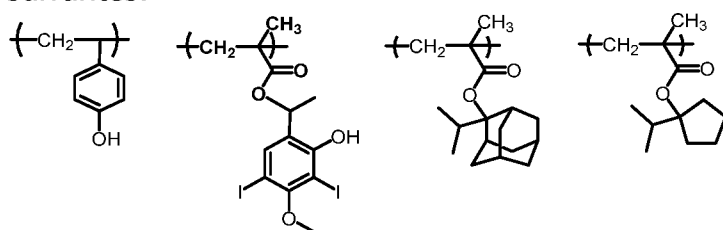
- 5 On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-42), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6) en tant que monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (I-42): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)] et de la méthylisobutylcétone ont été ajoutés en une quantité de 1,5
- 10 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de
- 15 réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été
- 20 suivi par une filtration et d'une récupération pour obtenir une résine A12 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,6 \times 10^3$ avec un rendement de 60%. Cette résine A12 a les unités structurales suivantes.

**A12**

[0231]

Exemple 30 [Synthèse de la résine A13]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-58), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6) en tant que monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (I-58): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)] et de la méthylisobutylcétone ont été ajoutés en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une récupération pour obtenir une résine A13 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,8 \times 10^3$ avec un rendement de 58%. Cette résine A13 a les unités structurales suivantes.

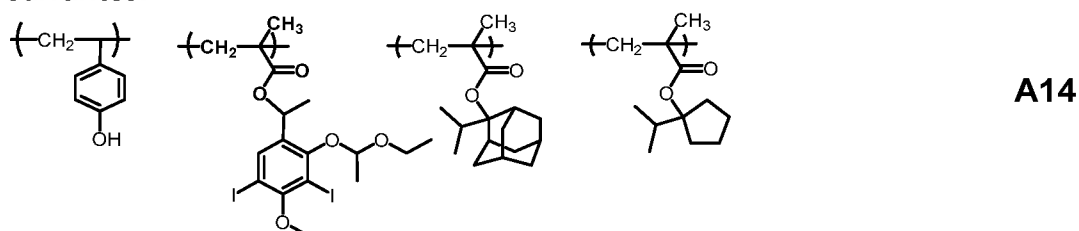
**A13**

[0232]

Exemple 31 [Synthèse de la résine A14]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-60), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6) en tant que monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (I-60): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)] et de la méthylisobutylcétone ont été ajoutés en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol%

sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une récupération pour obtenir une résine A14 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,9 \times 10^3$ avec un rendement de 55%. Cette résine A14 a les unités structurales suivantes.

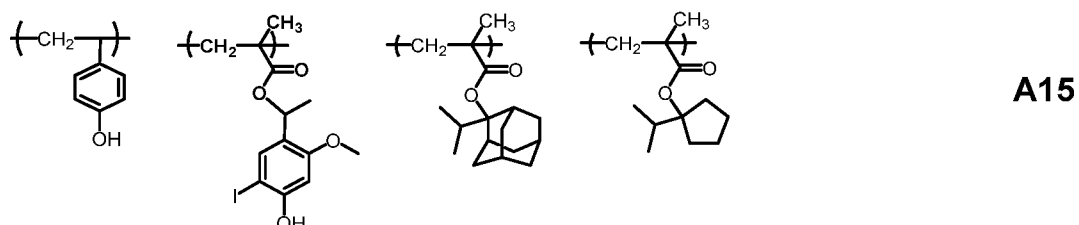


[0233]

Exemple 32 [Synthèse de la résine A15]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-62), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6) en tant que monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (I-62): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)] et de la méthylisobutylcétone ont été ajoutés en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une récupération pour obtenir une résine A15 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,2 \times 10^3$ avec

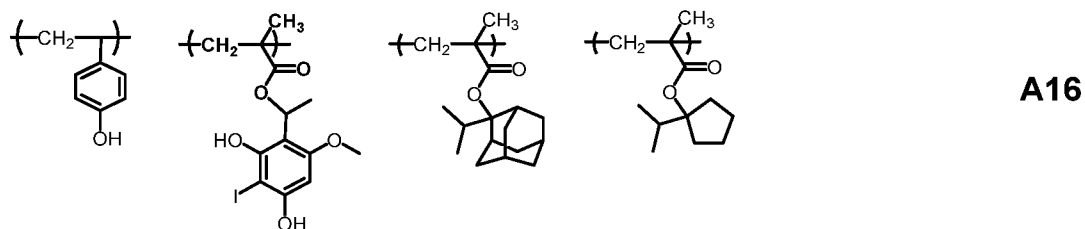
un rendement de 68%. Cette résine A15 a les unités structurales suivantes.



[0234]

5 Exemple 33 [Synthèse de la résine A16]

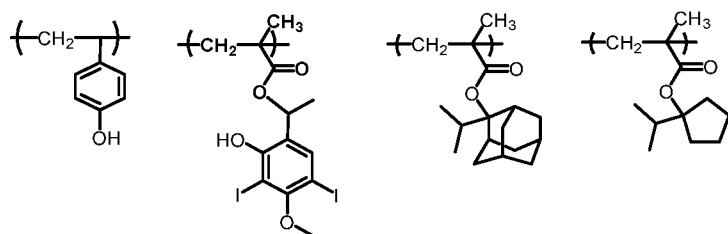
On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-64), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6) en tant que monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (I-64): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)] et de la méthylisobutylcétone ont été ajoutés en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une récupération pour obtenir une résine A15 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,5 \times 10^3$ avec un rendement de 60%. Cette résine A15 a les unités structurales suivantes.



[0234]

Exemple 34 [Synthèse de la résine A17]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (I-66), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6) en tant que monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (I-64): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)] et de la méthylisobutylcétone ont été ajoutés en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une récupération pour obtenir une résine AX1 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,3 \times 10^3$ avec un rendement de 57%. Cette résine A17 a les unités structurales suivantes.

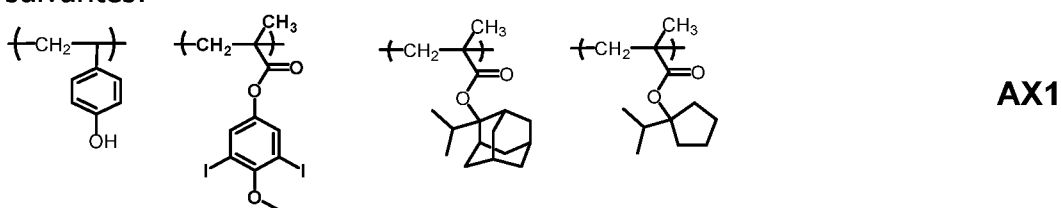
**A17**

[0236]

Exemple de synthèse 1 [Synthèse de la résine AX1]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (IX-1), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (IX-1): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)] et de la méthylisobutylcétone ont été ajoutés en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de

réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une récupération pour obtenir une résine AX1 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,8 \times 10^3$ avec un rendement de 68%. Cette résine AX1 a les unités structurales suivantes.

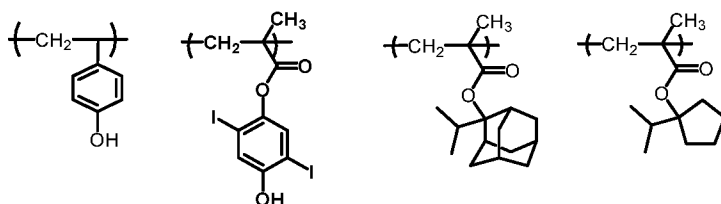


10

[0237]

Exemple de synthèse 2 [Synthèse de la résine AX2]

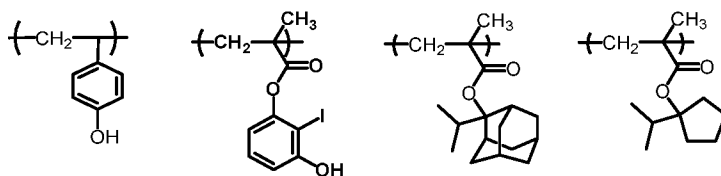
On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (IX-2), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28: 10: 32: 30 [acétoxystyrène: monomère (IX-2): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)], et la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une récupération pour obtenir une résine AX2 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,6 \times 10^3$ avec un rendement de 65%. Cette résine AX2 a les unités structurales suivantes.

**AX2**

[0238]

Exemple de synthèse 3 [Synthèse de la résine AX3]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (IX-3), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28:10:32:30 [acétoxystyrène: monomère (IX-3): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)] et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une récupération pour obtenir une résine AX3 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 70%. Cette résine AX3 a les unités structurales suivantes.

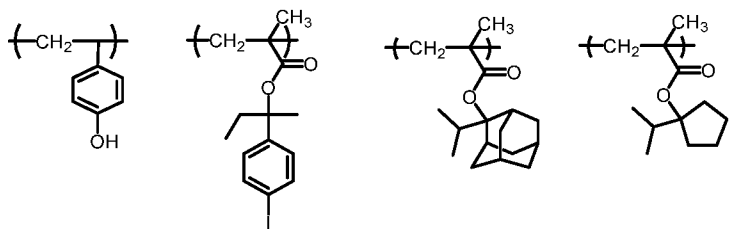
**AX3**

[0239]

Exemple de synthèse 4 [Synthèse de la résine AX4]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (IX-4), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 28:10:32:30 [acétoxystyrène: monomère (IX-4): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)], et la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité de 1,5 fois

la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en des quantités de 1,2 mol% et 3,6 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures et en outre par un isolement par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une récupération pour obtenir une résine AX4 ayant une masse moléculaire moyenne en masse d'environ $5,8 \times 10^3$ avec un rendement de 59%. Cette résine AX4 a les unités structurales suivantes.



AX4

15

[0240]

<Préparation de la composition de résist>

Le mélange obtenu en mélangeant les composants respectifs indiqués dans le tableau 1 et en outre en les dissolvant, a été filtré à travers un filtre en résine fluorée ayant un diamètre de pore de 0,2 µm pour préparer des compositions de résist.

20

Composition de résist	Résine	Générateur d'acide	Agent de désactivation	PB/PEB
Composition 1	A1 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/120°C
Composition 2	A2 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/120°C
Composition 3	A3 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/120°C
Composition 4	A4 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/120°C
Composition 5	A5 =	B1-43 =	D1 =	110°C/

Composition de résist	Résine	Générateur d'acide	Agent de désactivation	PB/PEB
	10 parties	3,4 parties	0,7 partie	120°C
Composition 6	A6 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition 7	A7 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition 8	A8 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition 9	A9 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition 10	A10 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition 11	A11 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition 12	A12 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition 13	A13 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition 14	A14 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition 15	A15 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition 16	A16 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition 17	A17 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition Comparative 1	AX1 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition Comparative 2	AX2 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition Comparative 3	AX3 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C
Composition Comparative 4	AX4 = 10 parties	B1-43 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	110°C/ 120°C

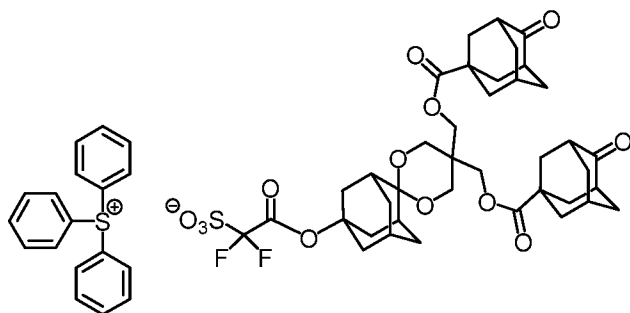
[0241]

<Résine>

A1 à A17, AX1 à AX4: Résine A1 à Résine A17, Résine AX1 à Résine AX4

5 <Générateur d'acide (B)>

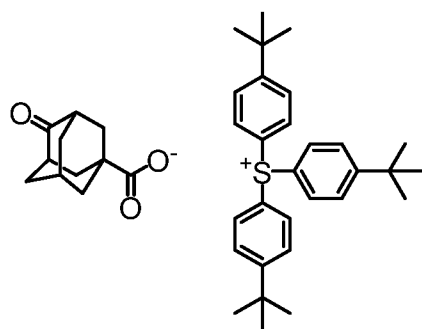
B1-43: sel représenté par la formule (B1-43); synthétisé par la méthode mentionnée dans JP 2016-47815 A



5 <Agent de désactivation (C)>

(Sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir d'un générateur d'acide)

D1: synthétisé par le procédé mentionné dans JP 2011-39502 A



10

<Solvant>

Acétate de monométhyléther de propylèneglycol 400 parties

Monométhyléther de propylèneglycol 100 parties

15 γ-butyrolactone 5 parties

[0242]

(Evaluation de l'exposition d'une composition de résist à un faisceau d'électrons)

20 Chaque galette de silicium de 6 pouces (15,24 cm) de diamètre a été traitée avec de l'hexaméthylidisilazane sur une plaque chauffante directe à 90°C pendant 60 secondes. Une composition de résist a été appliquée par application centrifuge sur la galette de silicium de sorte que l'épaisseur de la couche de composition est devenue 0,04 μm. La galette de silicium revêtue a ensuite été précuite sur la plaque chauffante directe

25 à la température montrée dans la colonne "PB" du tableau 2 pendant 60

secondes pour former une couche de composition. Au moyen d'un système d'écriture directe par faisceau d'électrons (« ELS-F125 125 keV », fabriqué par ELIONIX INC.), des motifs de trous de contact (pas des trous de 40 nm/diamètre des trous de 17 nm) ont été inscrits directement sur la

5 couche de composition formée sur la galette tandis que la dose d'exposition était changée par étapes après le développement.

Après l'exposition, une cuisson de post-exposition a été réalisée sur la plaque chauffante à la température indiquée dans la colonne "PEB" du tableau 2 pendant 60 secondes, suivie d'un développement à palette avec

10 une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 2,38% en masse pendant 60 secondes pour obtenir des motifs de résist.

Dans le motif de résist obtenu après le développement, la dose d'exposition à laquelle le diamètre des trous formés devenait égal à 17 nm a été définie comme sensibilité effective.

15 [0243]

<Evaluation de l'uniformité CD (CDU)>

Dans la sensibilité effective, le diamètre des trous du motif formé au moyen d'un masque ayant un diamètre de trous de 17 nm a été déterminé en mesurant 24 fois par trou et la moyenne des valeurs

20 mesurées a été choisie comme diamètre moyen des trous. L'écart-type a été déterminé dans les conditions selon lesquelles le diamètre moyen de 400 trous autour des motifs formés au moyen du masque ayant un diamètre de trous de 17 nm dans la même galette était choisi comme population.

25 Les résultats sont montrés dans le tableau 2. La valeur numérique entre parenthèses représente l'écart-type (nm).

[Tableau 2]

	Composition de résist	CDU
Exemple 35	Composition 1	3,04
Exemple 36	Composition 2	2,96
Exemple 37	Composition 3	3,02
Exemple 38	Composition 4	3,05
Exemple 39	Composition 5	3,10
Exemple 40	Composition 6	3,04
Exemple 41	Composition 7	3,10
Exemple 42	Composition 8	3,12
Exemple 43	Composition 9	3,16
Exemple 44	Composition 10	2,95
Exemple 45	Composition 11	2,92
Exemple 46	Composition 12	3,03
Exemple 47	Composition 13	2,96
Exemple 48	Composition 14	3,08
Exemple 49	Composition 15	2,92
Exemple 50	Composition 16	2,88
Exemple 51	Composition 17	2,96
Exemple Comparatif 1	Composition Comparative 1	3,69
Exemple Comparatif 2	Composition Comparative 2	3,28
Exemple Comparatif 3	Composition Comparative 3	3,31
Exemple Comparatif 4	Composition Comparative 4	3,33

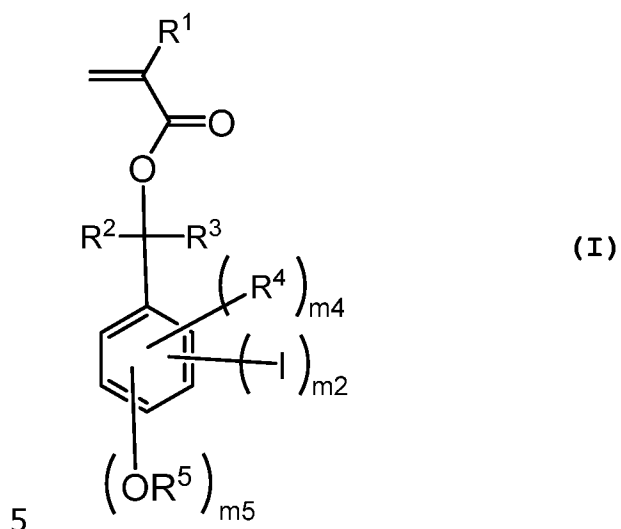
Comparées aux compositions comparatives 1 à 4, les compositions 1 à 17 présentaient un petit écart-type et une évaluation satisfaisante de l'uniformité CD (CDU).

[0244]

La priorité de la demande japonaise n ° 2020-095363, déposée le 1er juin 2020, dont le contenu est incorporé ici par référence, est revendiquée.

REVENDICATIONS

1 Un composé représenté par la formule (I) :



où, dans la formule (I),

R^1 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone pouvant avoir un atome d'halogène,

R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone,

R^4 représente un atome de fluor, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe fluorure d'alkyle ou le groupe alkyle peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$,

R^5 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 6 atomes de carbone ou un premier groupe labile en milieu acide,

m_2 représente un entier de 1 à 4,

m_4 représente un entier de 0 à 3, et lorsque m_4 vaut 2 ou plus, une pluralité de R^4 peuvent être identiques ou différents les uns des autres, et

m_5 représente 1 ou 2, et lorsque m_5 vaut 2, deux R^5 peuvent être identiques ou différents l'un de l'autre,

dans laquelle $2 \leq m_2 + m_4 + m_5 \leq 5$.

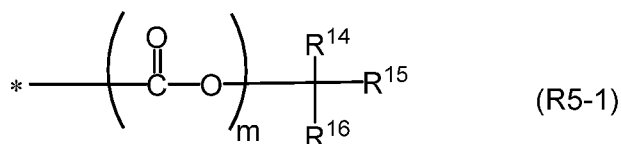
2. Le composé selon la revendication 1, dans lequel m2 vaut 1 ou 2 et m5 vaut 1.

3. Le composé selon la revendication 1 ou 2, où m4 est 1 et R⁴ est un groupe alcoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone.

4. Le composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel un site de liaison d'au moins un atome d'iode est en position méta par rapport à un site de liaison de -C(R²)(R³) dans le noyau benzène.

5. Le composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel un site de liaison de -OR⁵ est en position ortho ou para par rapport au site de liaison de -C(R²)(R³) dans le cycle benzénique.

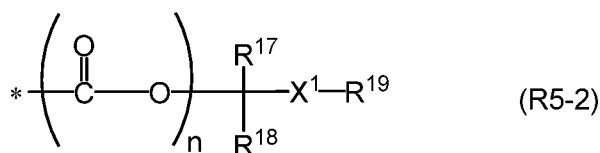
6. Le composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le groupe labile en milieu acide comme pour au moins l'un de R⁵ est un groupe représenté par la formule (R5-1) ou un groupe représenté par la formule (R5-2):



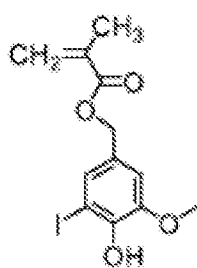
où, dans la formule (R5-1), R¹⁴, R¹⁵ et R¹⁶ représentent chacun indépendamment un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant 2 à 8 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou un groupe obtenu en combinant ces groupes, et R¹⁴ et R¹⁵ sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone avec les atomes de carbone auxquels R¹⁴ et R¹⁵ sont liés,

m représente 0 ou 1, et

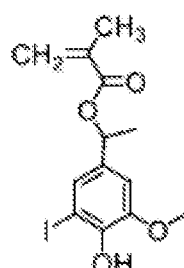
* représente un site de liaison:



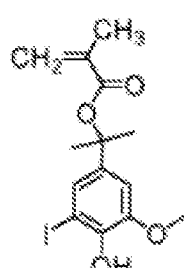
- où, dans la formule (R5-2), R^{17} et R^{18} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone, R^{19} représente un groupe hydrocarboné ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou R^{18} et R^{19} sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hétérocyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone avec les atomes de carbone et X^1 auxquels R^{18} et R^{19} sont liés, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné et le groupe hétérocyclique peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{S}-$,
- X^1 représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre,
 n représente 0 ou 1, et
 $*$ représente un site de liaison.
7. Le composé selon la revendication 6, dans lequel un site de liaison de $-\text{OR}^5$ est en position o ou en position p par rapport au site de liaison de $-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ dans le cycle benzénique.
8. Le composé selon la revendication 1, dans lequel R^5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 6 atomes de carbone et un site de liaison de $-\text{OR}^5$ est en position o ou en position p par rapport au site de liaison de $-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ dans le cycle benzénique.
9. Le composé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel R^4 est un groupe alcoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone, dans lequel un site de liaison de au moins un $-\text{R}^4$ est en position p par rapport au site de liaison de $-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ dans le cycle benzénique.
10. Le composé selon la revendication 1, qui est représenté par l'une des formules suivantes :



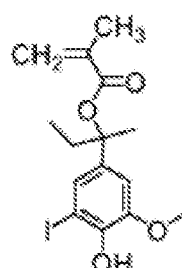
(I-1)



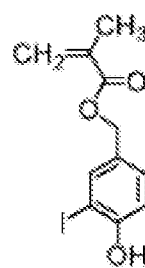
(I-2)



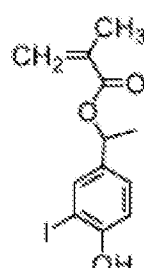
(I-3)



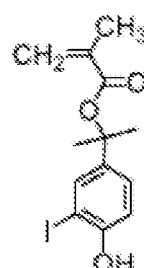
(I-4)



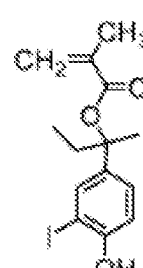
(I-13)



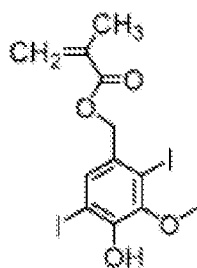
(I-14)



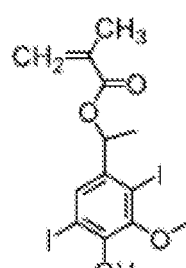
(I-15)



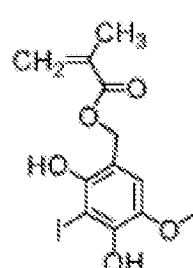
(I-16)



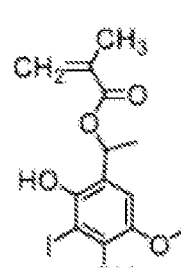
(I-21)



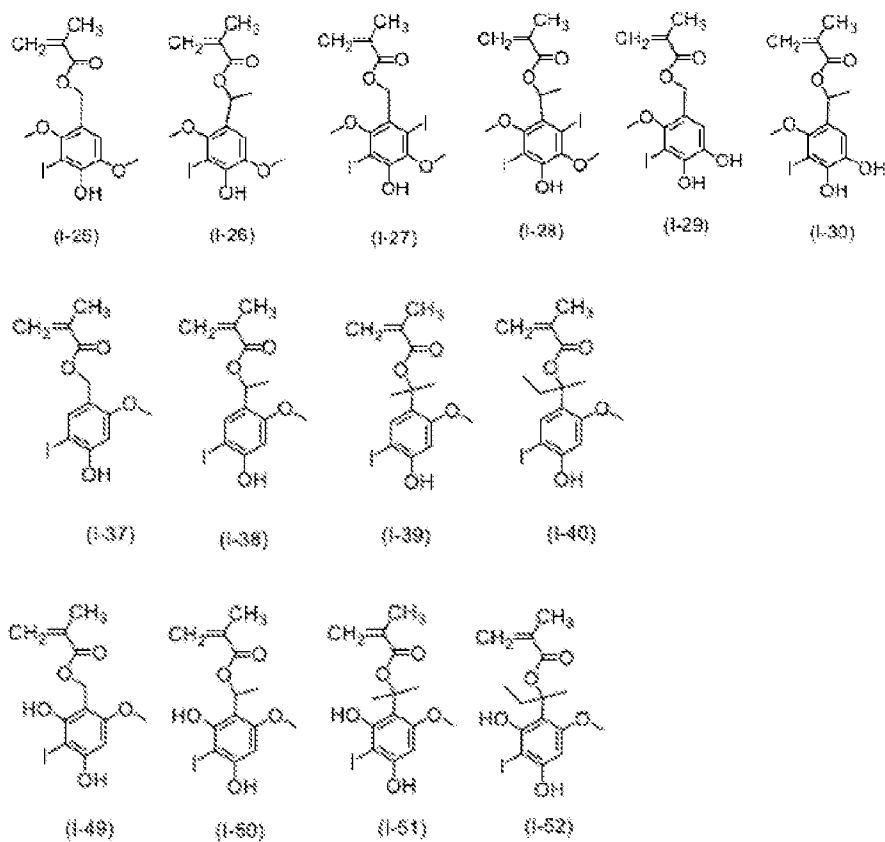
(I-22)



(I-23)

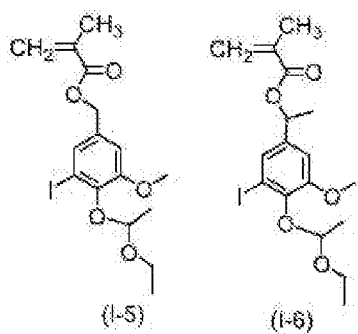


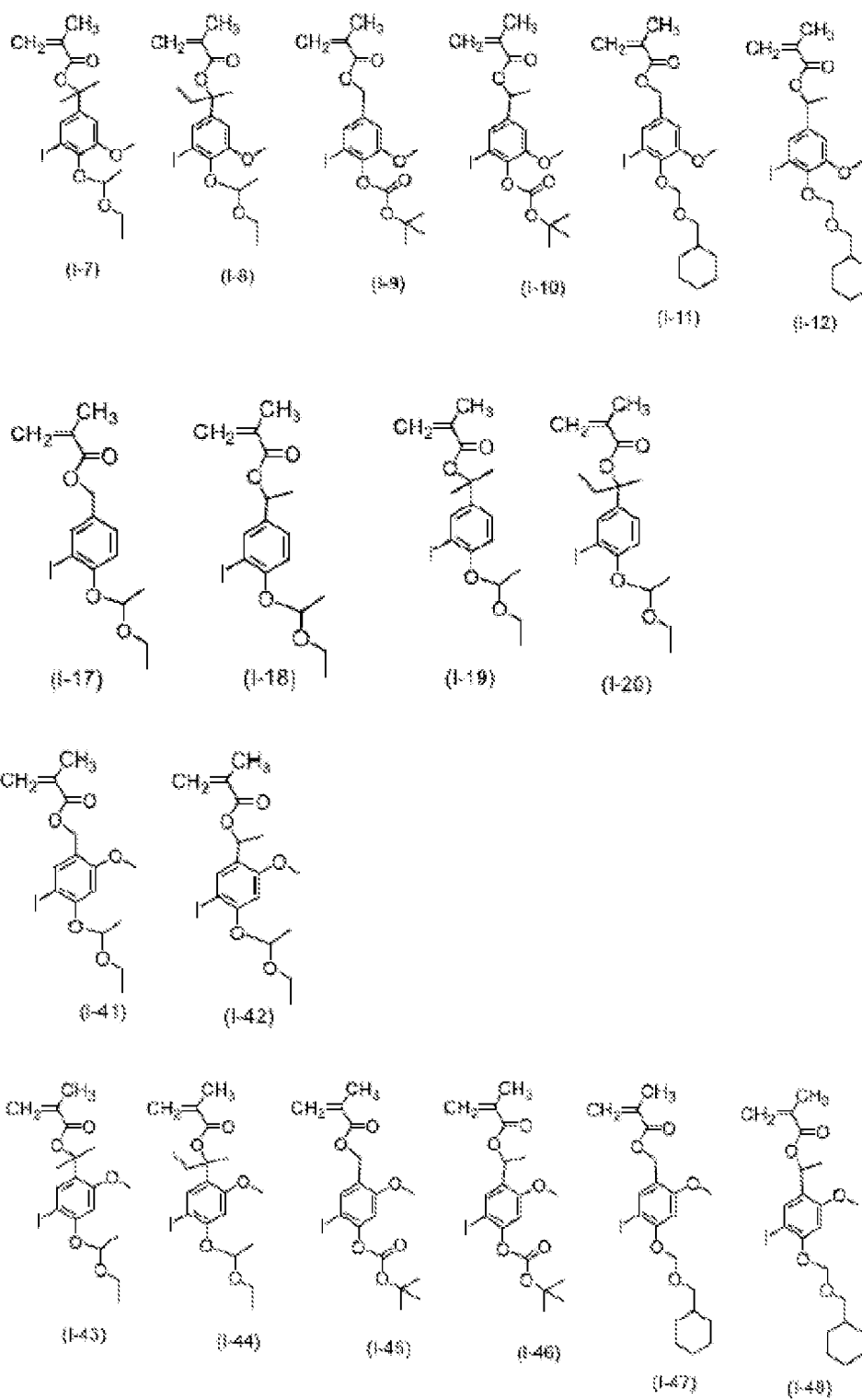
(I-24)

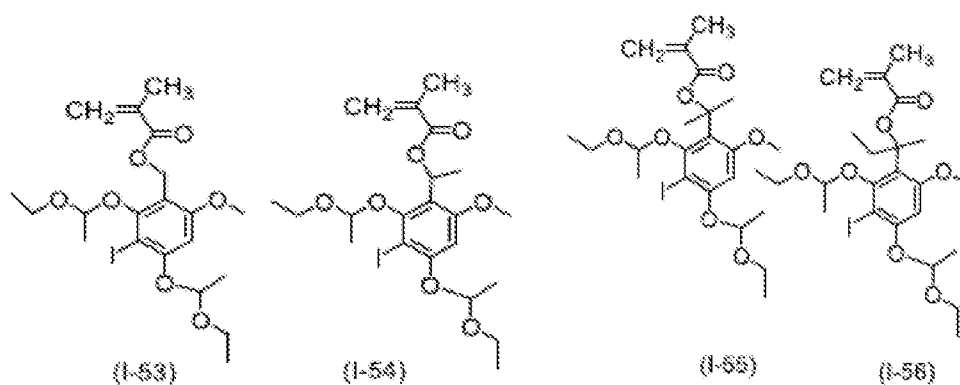


11. Le composé selon la revendication 1, qui est représenté par l'une des formules suivantes :

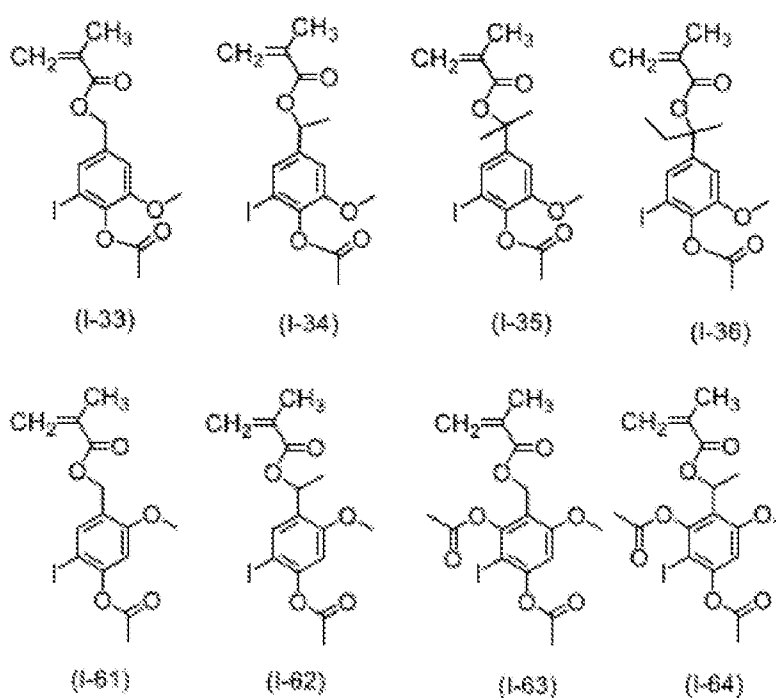
5



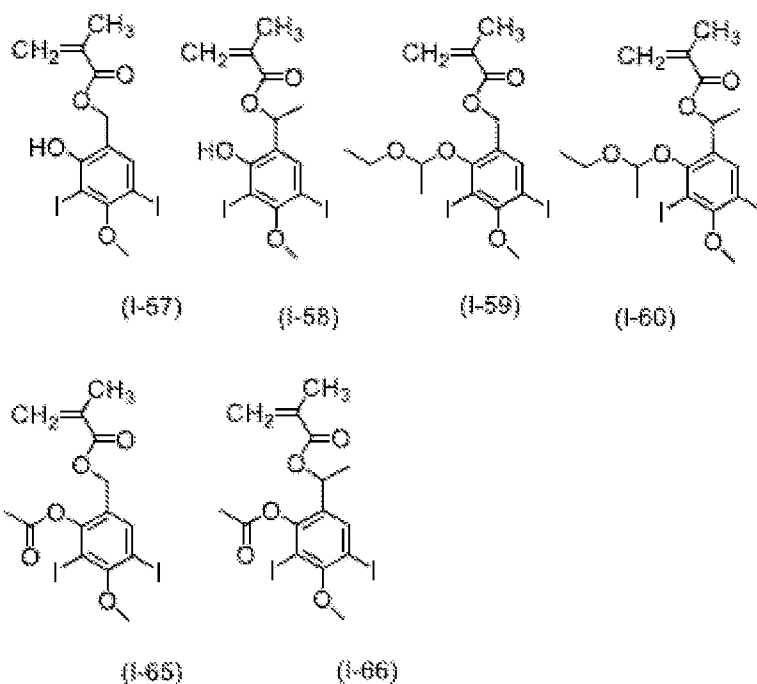




12. Le composé selon la revendication 1, qui est représenté par l'une des formules suivantes :



13. Le composé selon la revendication 1, qui est représenté par l'une des formules suivantes :



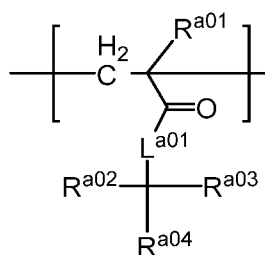
14. Une résine incluant une première unité structurale dérivée d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15. La résine selon la revendication 14, incluant en outre une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide autre que l'unité structurale dérivée du composé représenté par la formule (I).

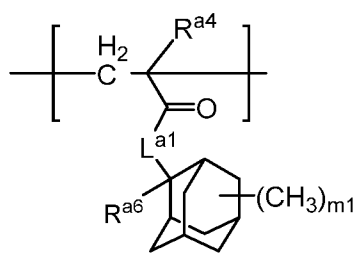
10

16. Une résine incluant une première unité structurale où la liaison C=C polymérisable incluse dans le composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 devient un groupe -C-C- par polymérisation.

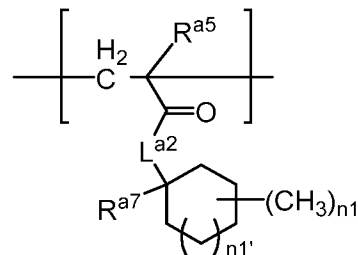
15 17. La résine selon la revendication 16, comprenant une unité structurale (a1) représentée par la formule (a1-0), la formule (a1-1) et la formule (a1-2) :



(a1-0)



(a1-1)



(a1-2)

où, dans la formule (a1-0), la formule (a1-1) et la formule (a1-2),
 L^{a01} , L^{a1} et L^{a2} représentent chacun indépendamment -O- ou *-O-
 5 $(CH_2)_{k1}-CO-O-$, $k1$ représente un entier de 1 à 7, et * représente une
 liaison à $-CO-$,

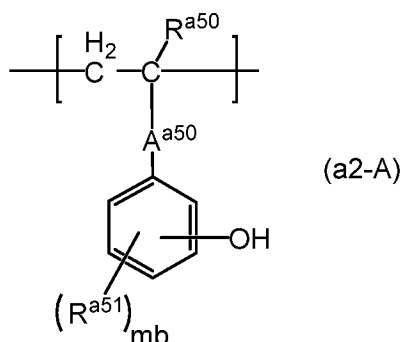
R^{a01} , R^{a4} et R^{a5} représentent chacun indépendamment un atome
 d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6
 atomes de carbone pouvant avoir un atome d'halogène,

10 R^{a02} , R^{a03} et R^{a04} représentent chacun indépendamment un groupe
 alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique
 ayant 3 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique
 ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou des groupes obtenus en combinant
 ces groupes,

15 R^{a6} et R^{a7} représentent chacun indépendamment un groupe alkyle
 ayant 1 à 8 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant 2 à 8 atomes de
 carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de
 carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de
 carbone ou des groupes obtenus en combinant ces groupes,

20 $m1$ représente un entier de 0 à 14,
 $n1$ représente un entier de 0 à 10, et
 $n1'$ représente un entier de 0 à 3.

18. La résine selon la revendication 16 ou 17, comprenant en outre une
 25 unité structurale représentée par la formule (a2-A) :



où, dans la formule (a2-A),

R^{a50} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène,

R^{a51} représente un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoxyalkyle ayant 2 à 12 atomes de carbone, un groupe alcoxyalcoxy ayant 2 à 12 atomes de carbone, un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, un groupe alkylcarbonyloxy ayant 2 à 4 atomes de carbone, un groupe acryloyloxy ou un groupe méthacryloyloxy,

A^{a50} représente une simple liaison ou $^*-X^{a51}-(A^{a52}-X^{a52})_{nb}-$, et * représente une liaison aux atomes de carbone auxquels $-R^{a50}$ est lié,

A^{a52} représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

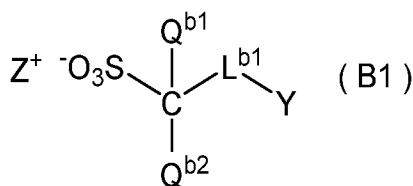
X^{a51} et X^{a52} représentent chacun indépendamment $-O-$, $-CO-O-$ ou $-O-CO-$,

nb représente 0 ou 1, et

mb représente un entier de 0 à 4, et quand mb est un entier de 2 ou plus, une pluralité de R^{a51} peuvent être identiques ou différents les uns des autres.

19. Une composition de résist comprenant la résine selon l'une quelconque des revendications 14 à 18 et un générateur d'acide.

20. La composition de résist selon la revendication 9, dans laquelle le générateur d'acide comprend un sel représenté par la formule (B1):



où, dans la formule (B1),

Q^{b1} et Q^{b2} représentent chacun indépendamment un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

5 L^{b1} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 24 atomes de carbone, $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy,

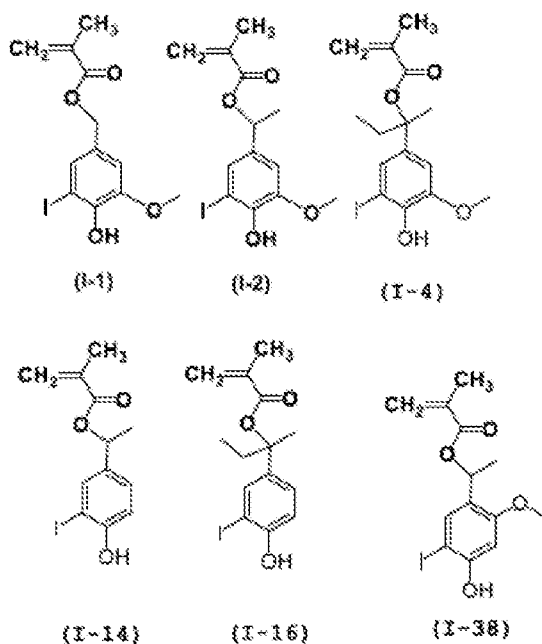
10 Y représente un groupe méthyle qui peut avoir un substituant ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 24 atomes de carbone qui pouvant avoir un substituant, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$ ou $-\text{CO}-$ et

Z^+ représente un cation organique.

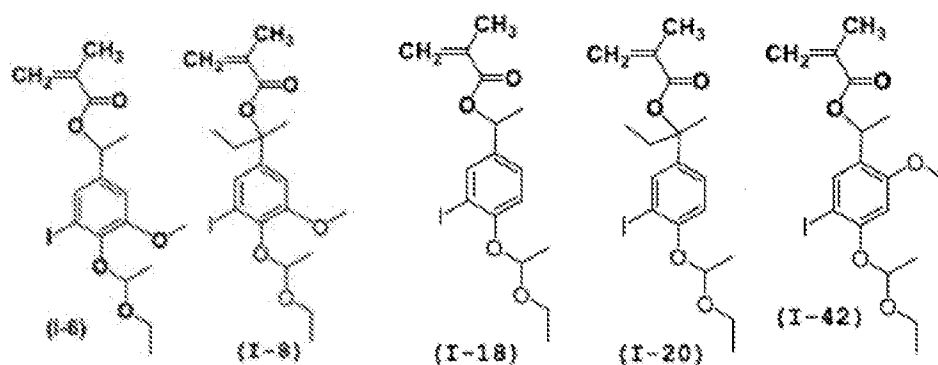
15

21. La composition de résist selon la revendication 19 ou 20, comprenant en outre un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide.

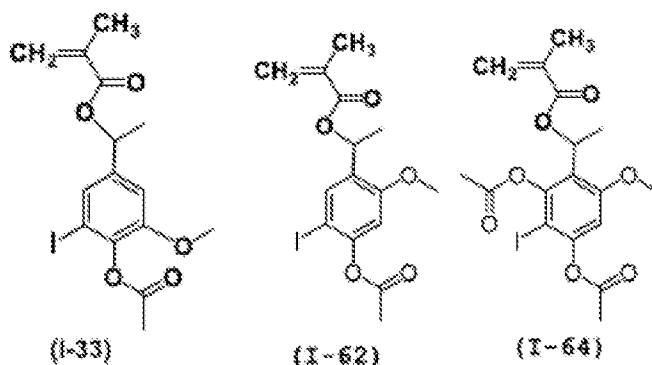
20 22. La composition de résist selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, où la première unité structurale dans laquelle une liaison $\text{C}=\text{C}$ polymérisable incluse dans le composé (I-2), le composé (I-4), le composé (I-14), le composé (I-16) ou le composé (I-38) devient un groupe $-\text{C}-\text{C}-$ par polymérisation :



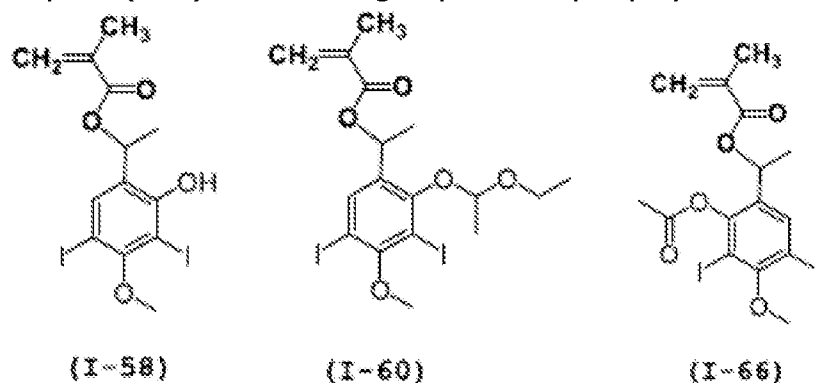
23. La composition de résist selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, où la première unité structurale dans laquelle une liaison C=C polymérisable incluse dans le composé (I-6), le composé (I-8), le composé (I-18), le composé (I-20) ou le composé (I-42) devient un groupe -C-C- par polymérisation :



24. La composition de résist selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, où la première unité structurale dans laquelle une liaison C=C polymérisable incluse dans le composé (I-33), le composé (I-62) ou le composé (I-64) devient un groupe -C-C- par polymérisation :



25. La composition de résist selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, où la première unité structurale dans laquelle une liaison C=C polymérisable incluse dans le composé (I-58), le composé (I-60) ou le composé (I-66) devient un groupe –C-C- par polymérisation :



26. Procédé de production d'un motif de résist, qui comprend:

- (1) une étape d'application de la composition de résist selon l'une quelconque des revendications 19 à 25 sur un substrat,
- 10 (2) une étape de séchage de la composition appliquée pour former une couche de composition,
- (3) une étape d'exposition de la couche de composition,
- (4) une étape de chauffage de la couche de composition exposée,
- et
- 15 (5) une étape de développement de la couche de composition chauffée.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL ÉTABLI EN VERTU DE L'ARTICLE XI.23., §10 DU CODE DE DROIT ÉCONOMIQUE BELGE

IDENTIFICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE	REFERENCE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE 3J077230WM1654VL
Demande nationale belge n° 202105430	Date du dépôt 28-05-2021
	Date de priorité revendiquée 01-06-2020
Déposant (Nom) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED	
Date de la requête d'une recherche de type international 05-06-2021	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international SN78963
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)	
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Voir rapport de recherche	
II. DOMAINES RECHERCHES	
Documentation minimale consultée	
Système de classification	Symboles de la classification
IPC	Voir rapport de recherche
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés	
III. ☐ IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. ☐ ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE À L'ÉTENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No

BE 202105430

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C69/54 G03F7/004 G03F7/039 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C G03F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A,D	JP 2018 095851 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 21 juin 2018 (2018-06-21) cité dans la demande * page 2; revendication 1 * -----	1-12
X	US 2018/284605 A1 (AQAD EMAD [US] ET AL) 4 octobre 2018 (2018-10-04) * page 3, alinéa 48 - page 4 * * page 14; revendication 1 * * page 15; revendication 11 * -----	1-12
X,P	WO 2021/029396 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 18 février 2021 (2021-02-18) * page 17, alinéa 46 * * page 48, alinéa 133; composé (M2) * * page 64; revendication 9 * ----- -/-	1-12
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée 26 octobre 2021		Date d'expédition du rapport de recherche de type international
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Jeanjean, Fabien

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	WO 2020/137935 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO [JP]) 2 juillet 2020 (2020-07-02) * page 23, alinéa 39 * * page 62 - page 65; composés (MAC-2H35I), (MAC-4H35I), (MAC-2H35I-BOC) * * page 66 - page 67; composés (MAC-2H35I-MeBOC), (MAC-4H35I-BOC) * * page 68 - page 69; composés (MAC-4H35I-MeBOC), (ACLAC-2H35I) * * page 96, alinéa 197 - alinéa 198; exemples 2-3 * -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 202105430

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2018095851	A	21-06-2018	AUCUN

US 2018284605	A1	04-10-2018	CN 108690164 A 23-10-2018
			JP 6697498 B2 20-05-2020
			JP 2018172640 A 08-11-2018
			KR 20180111531 A 11-10-2018
			KR 20200032069 A 25-03-2020
			KR 20200090702 A 29-07-2020
			TW 201837048 A 16-10-2018
			US 2018284605 A1 04-10-2018

WO 2021029396	A1	18-02-2021	TW 202112734 A 01-04-2021
			WO 2021029396 A1 18-02-2021

WO 2020137935	A1	02-07-2020	CN 113227028 A 06-08-2021
			KR 20210108939 A 03-09-2021
			TW 202039408 A 01-11-2020
			WO 2020137935 A1 02-07-2020



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN78963	Date du dépôt(jour/mois/année) 28.05.2021	Date de priorité (jour/mois/année) 01.06.2020	Demande n° BE202105430
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C07C69/54 G03F7/004 G03F7/039			
Déposant SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Cadre n° I Base de l'opinion
- ☐ Cadre n° II Priorité
- ☐ Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☒ Cadre n° VI Certains documents cités
- ☐ Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- ☒ Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de couverture) (Janvier 2007)	Examineur Jeanjean, Fabien
--	-------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE202105430

Cadre n° I Base de l'opinion

1. Cette opinion a été établie sur la base des revendications déposées avant le commencement de la recherche.
2. En ce qui concerne **la ou les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande, le cas échéant, cette opinion a été effectuée sur la base des éléments suivants :
 - a. Nature de l'élément:
 - ☐ un listage de la ou des séquences
 - ☐ un ou des tableaux relatifs au listage de la ou des séquences
 - b. Type de support:
 - ☐ sur papier
 - ☐ sous forme électronique
 - c. Moment du dépôt ou de la remise:
 - ☐ contenu(s) dans la demande telle que déposée
 - ☐ déposé(s) avec la demande, sous forme électronique
 - ☐ remis ultérieurement
3. ☐ De plus, lorsque plus d'une version ou d'une copie d'un listage des séquences ou d'un ou plusieurs tableaux y relatifs a été déposée, les déclarations requises selon lesquelles les informations fournies ultérieurement ou au titre de copies supplémentaires sont identiques à celles initialement fournies et ne vont pas au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle que déposée initialement, selon le cas, ont été remises.
4. Commentaires complémentaires :

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE202105430

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	1-12
	Non :	Revendications	
Activité inventive	Oui :	Revendications	
	Non :	Revendications	1-12
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-12
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VI Certains documents cités

☒ Certains documents publiés
voir le rapport de recherche

☐ Divulgations non écrites

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Ad point V

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

Il est fait référence aux documents suivants :

- D1 JP 2018 095851 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 21 juin 2018
 (2018-06-21)cité dans la demande
- D2 US 2018/284605 A1 (AQAD EMAD [US] ET AL) 4 octobre 2018
 (2018-10-04)

1 Nouveauté

1.1 L'objet des revendications 1 à 12 est nouveau.

1.2 D1 divulgue le composé de formule (I) (p. 2, cl. 1) dans laquelle L¹ représente une liaison simple ou -COO-. Le composé de formule (I) de la revendication 1 diffère au vu de la présence du groupe -C(R²)(R³)-.

L'objet des revendications 1 à 12 est donc nouveau par rapport à D1.

1.4 D2 divulgue le composé de formule (I) dans laquelle G peut représenter un groupe C₆₋₃₀ arylène substitué (p. 14, revendication 1). Il y a un recouvrement structural entre cette formule et la formule (I) de la revendication 1. La présente demande apporte un nouvel élément structural représenté par (OR⁵), établissant un nouvel enseignement technique. D2 divulgue certains composés spécifiques (p. 3-4, par. 48). Le composé de formule (I) de la revendication 1 diffère au vu de la présence du groupe -OR⁵-.

L'objet des revendications 1 à 12 est donc nouveau par rapport à D2.

2 Activité inventive

2.1 L'objet des revendications 1 à 12 n'implique pas d'activité.

2.2 D2 est considéré comme l'art antérieur le plus proche et divulgue un monomère de formule (I) qui présente un recouvrement structural avec la formule (I) de la revendication 1. D2 décrit aussi la composition de résist comprenant un copolymère du monomère de formule (I) (p. 15, revendication 11).

Au vu de ce recouvrement structural, D2 conduirait aux résines et aux compositions de résist revendiquées. La mise à disposition de résines alternatives utilisables dans des compositions de résist est donc résolue de manière évidente.

Le problème est donc regardé comme la mise à disposition de résines ayant des propriétés inattendues par rapport à l'art antérieur.

La description mentionne des tests comparatifs avec les résines AX1 à AX4. La résine AX4 semble la plus proche structurellement car elle comporte comme motif un monomère de D2 (p. 3, par. 48, cinquième monomère). Cependant les résines de la demande qui sont comparées ne sont pas les plus proches structurellement du composé de D2. Ces composés ont tous un atome d'oxygène en position para par rapport au groupe $-C(R^2)(R^3)-$ et non pas un atome d'iode comme dans le composé de D2. Les tests comparatifs ne peuvent donc être utilisés pour une généralisation aux composés revendiqués. Une activité inventive pourrait être reconnue pour les exemples et une raisonnable généralisation de ceux-ci.

Une activité inventive ne peut donc être reconnue pour l'objet des revendications 1 à 12.

Ad point VI

Certains documents cités

1 Le document WO2021029396 a été publié le 18-02-2021 et pourrait être pertinent pour la nouveauté en phase d'examen. Ce document décrit les composés du paragraphe 46 (p. 17) ainsi que le composé (M2) (p. 48, par. 133) qui sont compris par la formule (I) étant donné que l'expression "groupe labile en milieu acide" n'est pas claire. Ces composés peuvent faire partie d'une composition de résist (p. 64, revendication 9).

2 Le document WO2020137935 a été publié le 02-07-2020 et pourrait être pertinent pour la nouveauté en phase d'examen. Ce document décrit le composé de formule (3') (p. 23, par. 39) qui recouvre structurellement la formule (I). Il divulgue aussi les composés spécifiques (MAC-2H35I) (p. 62, par. 124), (MAC-4H35I) (p. 63, par. 127), (MAC-2H35I-BOC) (p. 65, par. 131), (MAC-2H35I-MeBOC) (p. 66, par. 133), (MAC-4H35I-BOC) (p. 67, par. 135), (MAC-4H35I-MeBOC) (p. 68, par. 137) et (ACLAC-2H35I) (p. 69, par. 140) qui sont compris par la formule (I) de la revendication 1. Ces composés peuvent faire partie d'une composition de résist (p. 96, ex. 2-3, par. 197-198).

Ad point VIII

Certaines observations relatives à la demande

Les expressions "groupe labile en milieu acide" et "unité structurelle dérivée d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6" employées dans les présentes revendications ont un sens relatif qui n'est pas bien établi, et elles laissent subsister un doute quant à la signification des caractéristiques techniques auxquelles elles se rapportent, au point que l'objet de desdites revendications n'est pas clairement défini.