



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

(11) 1027509 A1

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION BELGE

(41) Date de publication : 10/03/2021

(21) Numéro de demande : BE2020/5595

(22) Date de dépôt : 27/08/2020

(62) Divisée de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : C07C 309/06, C07C 309/17, C07C 381/12, G03F 7/004, G03F 7/039

(30) Données de priorité :

29/08/2019 JP 2019-156973

(71) Demandeur(s) :

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

(72) Inventeur(s) :

KOMURO Katsuhiko
554-8558 OSAKA
Japon

TAKAHASHI Yuki
554-8558 OSAKA
Japon

ICHIKAWA Koji
554-8558 OSAKA
Japon

(54) SEL, AGENT DE DESACTIVATION, COMPOSITION DE RESIST ET PROCEDE DE PRODUCTION DE MOTIF DE RESIST

(57) La présente invention concerne un sel capable de produire un motif de résist avec un facteur d'erreur de masque (MEF) satisfaisant et une composition de résist comprenant le sel. Sont décrits un sel représenté par la formule (I) telle que définie dans la revendication 1, un agent de désactivation ou quencher et une composition les incluant où, dans la formule (I), R1 représente un atome d'halogène, un groupe fluorure d'alkyle ou un groupe hydrocarboné, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O- ou -CO-; R2 et R3 représentent chacun indépendamment un atome d'halogène, un groupe fluorure d'alkyle ou un groupe hydrocarboné, -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O- ou -CO-, ou R2 et R3 peuvent être liés l'un à l'autre pour former une liaison simple ou un pont alcanediyle avec les atomes de carbone auxquels R2 et R3 sont liés, et -CH₂- inclus dans le pont alcanediyle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO-, -SO- ou -SO₂-; m1 représente un entier de 0 à 3; m2 et m3 représentent un entier de 0 à 4; R4, R5 et R6 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou -X₂-R7, dans lequel au moins l'un de R4, R5 et R6 représente -X₂-R7, X₂ représente * -CO-O-, * -O-CO- ou analogues; et R7 représente un groupe hydrocarboné comprenant un groupe hydrocarboné cyclique (-CH₂-inclus dans le groupe peut être remplacé par -O-, -S- ou analogues).

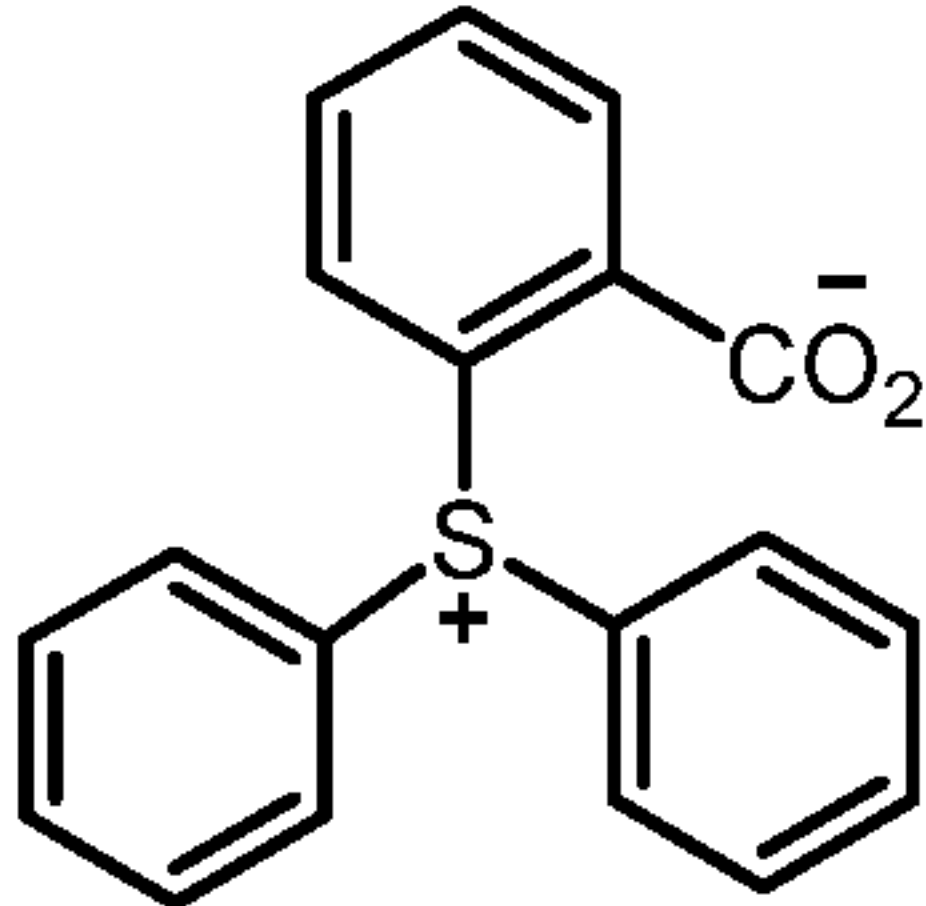
SEL, AGENT DE DESACTIVATION, COMPOSITION DE RESIST ET
PROCEDE DE PRODUCTION DE MOTIF DE RESIST

5 DOMAINE DE L'INVENTION
[0001]

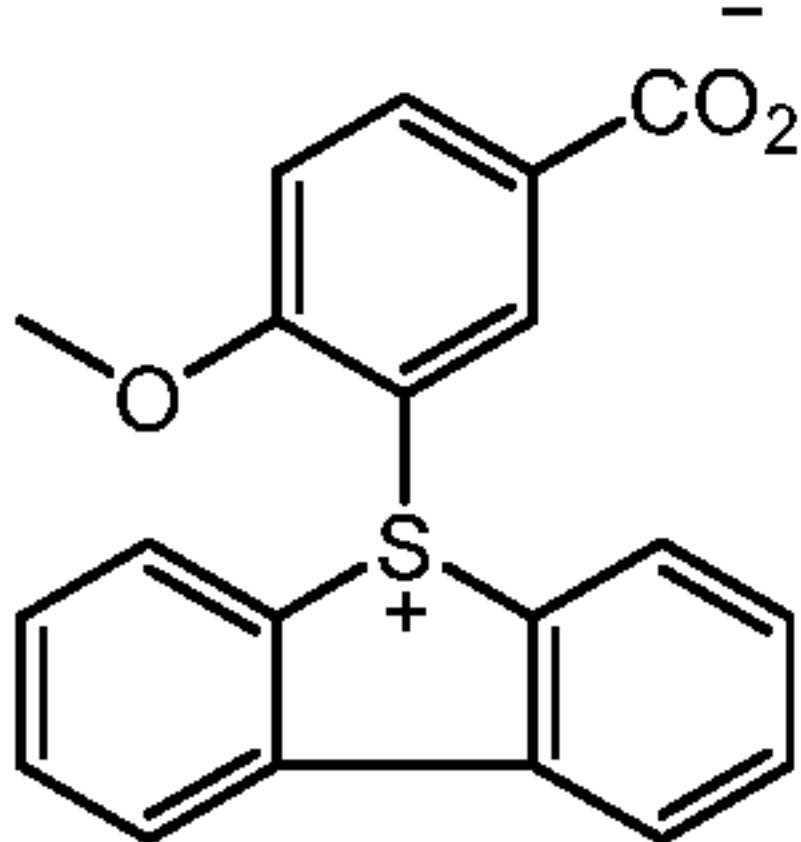
La présente invention concerne un sel, un agent de désactivation « Quencher » incluant un sel et une composition de résist, et un procédé pour produire un motif de résist utilisant la composition de résist.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION
[0002]

Le document de brevet 1 mentionne une composition de résist incluant un sel ayant la formule structurale suivante, une résine comprenant une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide, et un générateur d'acide.



Le document de brevet 2 mentionne une composition de résist comprenant un sel ayant la formule structurale suivante, une résine comprenant une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide, et un générateur d'acide.



Document de l'état de la technique
Document de brevet

[0003]

Document de brevet 1: JP 2017-202993 A

Document de brevet 2 : JP 2018-066985 A

5 Description de l'invention

Problèmes à résoudre par l'invention

[0004]

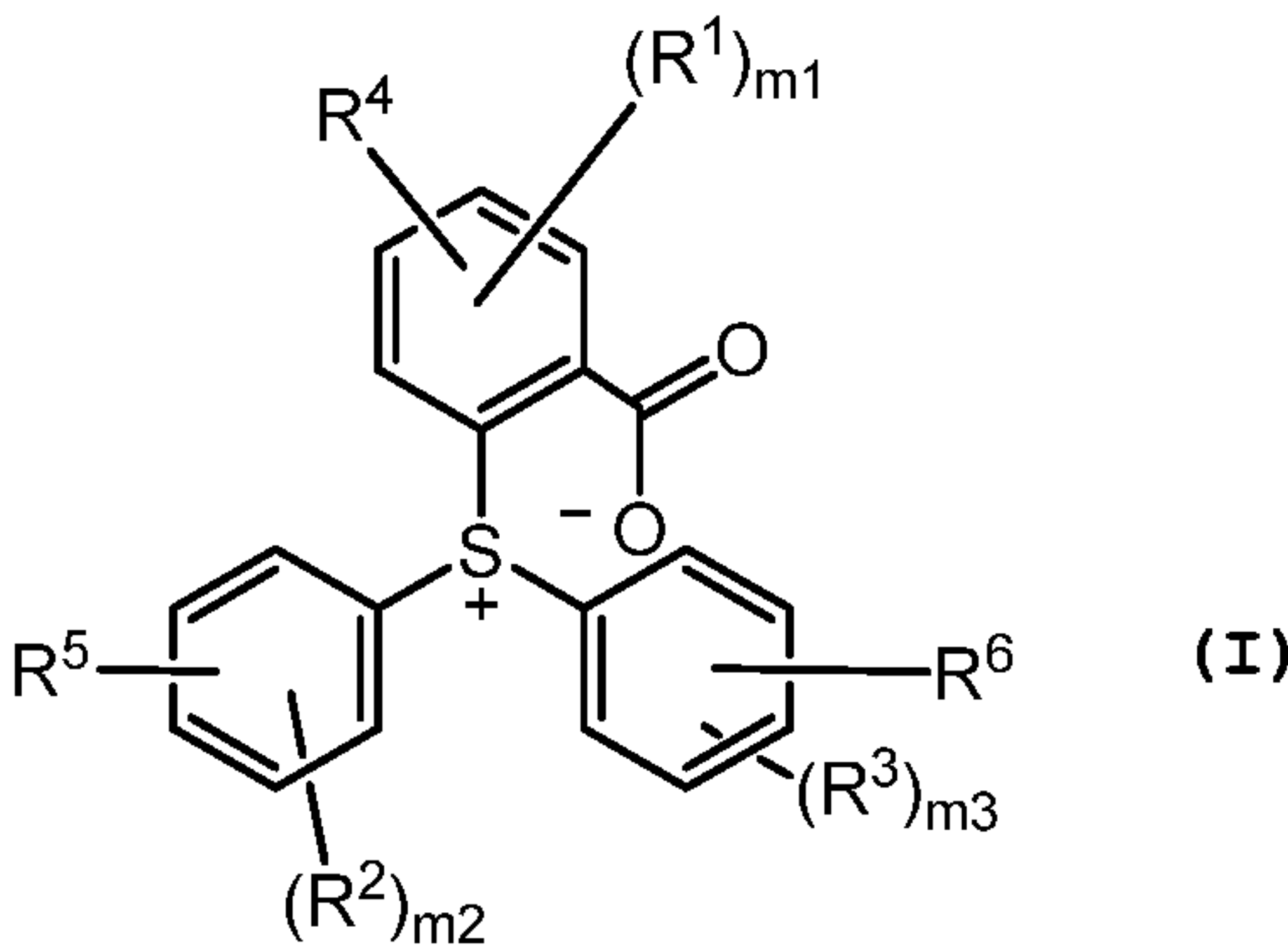
Un objet de la présente invention est de fournir un sel apte à produire un motif de résist ayant un facteur d'erreur de masque (MEF pour « mask error factor ») meilleur que celui d'un motif de résist formé à partir d'une composition de résist incluant les sels susmentionnés.

Moyens permettant de résoudre les problèmes

[0005]

15 La présente invention inclut les inventions suivantes.

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



où, dans la formule (I),

20 R^1 représente un atome d'halogène, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$,

25 R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'halogène, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone, $-CH_2-$ compris dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par $-O-$, $-CO-$, ou R^2 et R^3 peuvent être liés l'un à l'autre pour former une liaison simple ou un pont alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone avec les atomes de

carbone auxquels R^2 et R^3 sont liés, et $-CH_2-$ inclus dans le pont alcanediyle peut être remplacé par $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ ou $-SO_2-$

m_1 représente un entier de 0 à 3, et lorsque m_1 vaut 2 ou plus, une pluralité de R^1 peuvent être identiques ou différents les uns des autres,

m_2 représente un entier de 0 à 4, et lorsque m_2 vaut 2, ou plus, une pluralité de R^2 peuvent être identiques ou différents les uns des autres,

m_3 représente un entier de 0 à 4, et quand m_3 vaut 2 ou plus, une pluralité de R^3 peuvent être identiques ou différents les uns des autres,

R^4 , R^5 et R^6 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou $-X^2-R^7$,

dans lequel au moins l'un de R^4 , R^5 et R^6 représente $-X^2-R^7$,
 X^2 représente * $-CO-O-$, * $-O-CO-$ ou * $-O-CO-O-$, et * représente un site de liaison au cycle benzénique, et

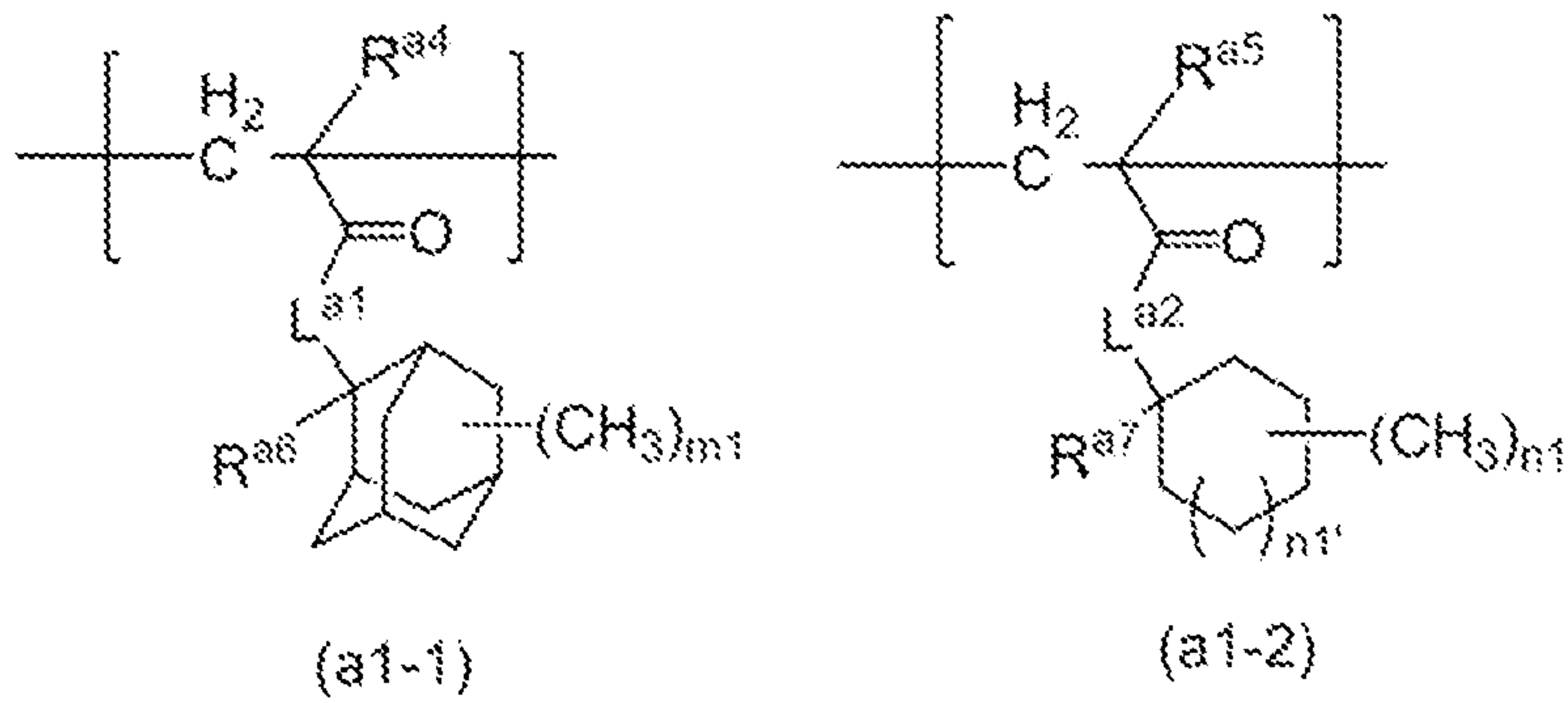
R^7 représente un groupe hydrocarboné incluant un groupe hydrocarboné cyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné cyclique peut avoir un substituant), et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ ou $-CO-$.

[2] Le sel selon [1], où R^4 représente $-X^2-R^7$.

[3] Un agent de désactivation comprenant un sel selon [1] ou [2].

[4] Une composition de résist comprenant l'agent de désactivation selon [3], une résine incluant une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide, et un générateur d'acide.

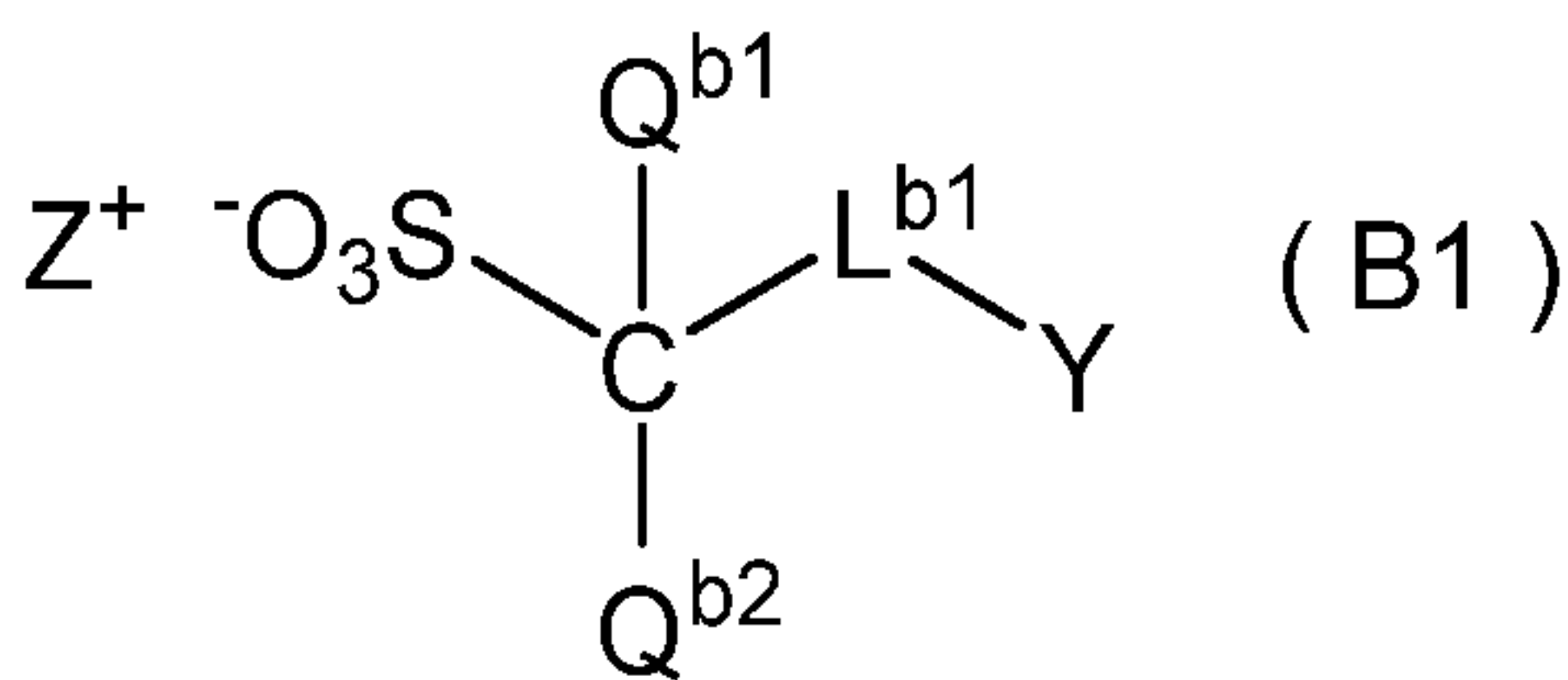
[5] La composition de résist selon [4], dans laquelle la résine comprenant une unité structurale incluant un groupe labile en milieu acide inclut au moins une résine choisie dans le groupe consistant en une unité structurale représentée par la formule (a1-1) et une unité structurale représentée par la formule (a1-2):



où, dans la formule (a1-1) et la formule (a1-2),
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 un site
5 de liaison à -CO-,
R^{a4} et R^{a5} représentent chacun indépendamment un atome
d'hydrogène ou un groupe méthyle,
R^{a6} et R^{a7} représentent chacun indépendamment un groupe
alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique
10 ayant 3 à 18 atomes de carbone, ou un groupe obtenu 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.

15

[6] La composition de résist selon [4] ou [5], où le générateur d'acide
inclut un sel représenté par la formule (B1) :



20

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
25 à 24 atomes de carbone, -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé

divalent peut être remplacé par -O- ou -CO-, et l'atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy,

Y représente un groupe méthyle qui peut avoir un substituant
5 ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 24 atomes de carbone qui peut avoir un substituant, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S(O)₂- ou -CO-, et

Z⁺ représente un cation organique.

[7] La composition de résist selon l'un quelconque de [4] à [6],
10 comprenant en outre un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré par le générateur d'acide.

[8] La composition de résist selon l'un quelconque de [4] à [7], comprenant en outre une résine comprenant une unité structurelle ayant un atome de fluor.

15 [9] Un procédé pour produire un motif de résist, qui comprend:

(1) une étape d'application de la composition de résist selon l'un quelconque de [4] à [8] sur un substrat,

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

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

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

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

25

Effets de l'invention

[0006]

Il est possible de produire un motif de résist avec un facteur d'erreur de masque (MEF) satisfaisant en utilisant une composition de
30 résist incluant un sel de la présente invention.

Mode pour mettre en œuvre l'invention

[0007]

35 Tel qu'il est utilisé ici, le terme « (méth)acrylate » signifie « au moins un de : acrylate et méthacrylate ». Des termes tels que « acide

(méth) acrylique» et «(méth) acryloyle» ont également la même signification.

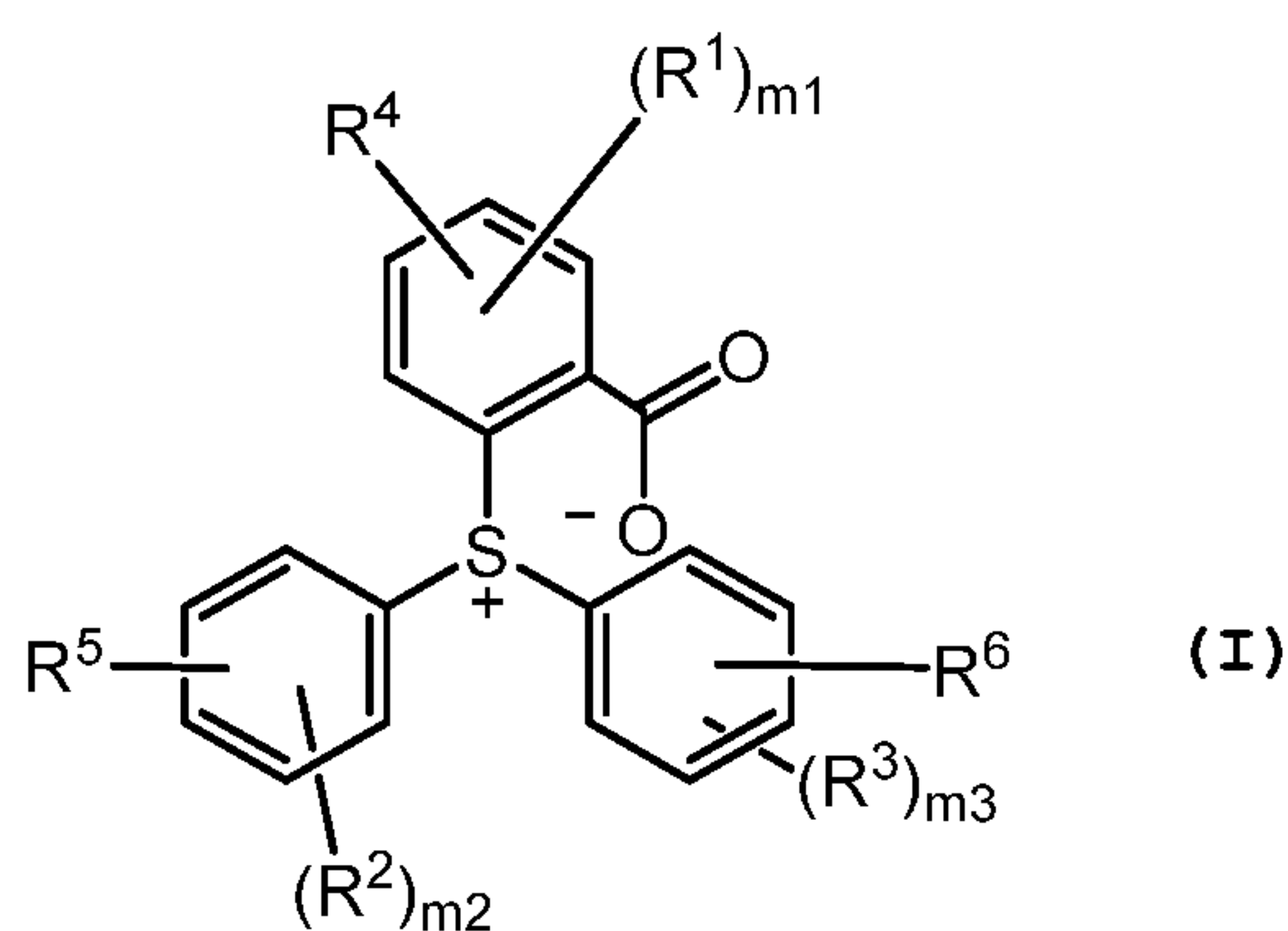
Sauf indication contraire, pour ce qui concerne les groupes capables d'avoir des structures linéaires, ramifiées et / ou cycliques tels qu'un "groupe hydrocarboné aliphatique", ces groupes incluent l'une quelconque de ces structures. «Groupe combiné» signifie un groupe obtenu en liant deux ou plusieurs groupes cités à titre d'exemple, et une valence du groupe peut varier de manière appropriée en fonction de l'état de liaison. «dérivé» ou «induit» signifie qu'une liaison C = C polymérisable incluse dans la molécule devient un groupe -C-C- par la polymérisation. Lorsque des stéréoisomères existent, tous les stéréoisomères sont inclus.

Tel qu'utilisé ici, le terme « composant solide de composition de résist » signifie la quantité totale de composants, en excluant le solvant (E) mentionné ci-dessous de la quantité totale de la composition de résist.

[0008]

[Sel représenté par la formule (I)]

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



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

[0009]

Dans la formule (I), des exemples de l'atome d'halogène dans R^1 , R^2 et R^3 incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

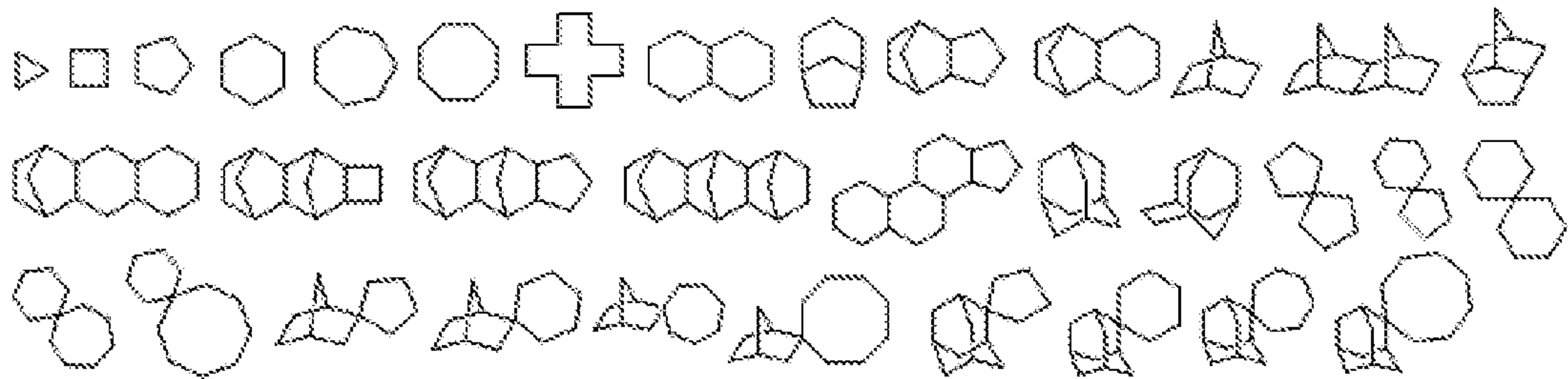
Des exemples du groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone dans R^1 , R^2 et R^3 incluent les groupes fluorure d'alkyle tels qu'un groupe trifluorométhyle, un groupe difluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe 2,2,2-trifluoroéthyle, un groupe 1,1,2,2-
5 tétrafluoroéthyle, un groupe 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 préférence de 1 à 4, de
10 préférence de 1 à 3.

Des exemples du groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone dans R^1 , R^2 et R^3 incluent un groupe hydrocarboné à chaîne tel qu'un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné aromatique et un groupe obtenu en combinant ces groupes.

15 Des exemples du groupe alkyle 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 groupe hexyle, un groupe octyle et un groupe nonyle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alkyle est de
20 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.

Le groupe hydrocarboné alicyclique peut être monocyclique, polycyclique ou un cycle spiro, ou peut être saturé ou insaturé. Des
25 exemples du groupe hydrocarboné alicyclique incluent les groupes cycloalkyle monocycliques tels qu'un groupe cyclopropyle, un groupe cyclobutyle, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cyclooctyle, un groupe cyclononyle, un groupe cyclodécyle et un groupe cyclododécyle; et des groupes cycloalkyle polycycliques tels qu'un groupe norbornyle et un groupe adamantyle. Le nombre d'atomes de carbone du
30 groupe hydrocarboné alicyclique est de préférence de 3 à 16, de préférence encore de 3 à 12 et préférence encore de 3 à 10.

Des exemples spécifiques du groupe hydrocarboné alicyclique comprennent les groupes suivants et analogues. Le site de liaison peut
35 être à n'importe quelle position.



Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique incluent des groupes aryle tels qu'un groupe phényle, un groupe naphthyle, un groupe biphényle, un groupe anthryl et un groupe phénantryl. Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné aromatique est de préférence de 6 à 14 et de préférence encore de 6 à 10.

Des exemples du groupe combiné incluent un groupe obtenu en combinant le groupe alkyle mentionné ci-dessus et le groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe cycloalkylalkyle, etc.), un groupe aralkyle (un groupe benzyle, etc.), un groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe alkyle (un groupe p-méthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe tolyle, un groupe xyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyle-6-éthylphényle, etc.), un groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle etc.) un groupe arylcycloalkyle (un groupe phénylcyclohexyle, etc.), et analogues.

Quand $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné dans R^1 , R^2 et R^3 est remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$, le nombre d'atomes de carbone avant le remplacement est pris comme le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné.

Des exemples du groupe remplacé incluent un groupe hydroxy (un groupe dans lequel $\text{-CH}_2\text{-}$ inclus dans un groupe méthyle est remplacé par -O-), un groupe carboxy (un groupe dans lequel $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ inclus dans un groupe éthyle est remplacé par -O-CO-), un groupe alcoxy (un groupe dans lequel $\text{-CH}_2\text{-}$ inclus à n'importe quelle position dans un groupe alkyle est remplacé par -O-), un groupe alcoxycarbonyle (un groupe dans lequel $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ inclus à n'importe quelle position dans un groupe alkyle est remplacé par -O-CO-), un groupe alkylcarbonyle (un groupe dans lequel $\text{-CH}_2\text{-}$ inclus à n'importe quelle position dans un groupe alkyle est remplacé par -CO-), un groupe alkylcarbonyloxy (un groupe dans lequel $\text{-CH}_2\text{-}$ inclus à n'importe quelle position dans un groupe alkyle est remplacé par -COO-).

30 CH₂ - inclus à n'importe quelle position dans un groupe alkyle est
remplacé par -CO-), un groupe alkylcarbonyloxy (un groupe dans lequel -

CH₂-CH₂- est inclus à n'importe quelle position dans un groupe alkyle est remplacé par -CO-O-) et analogues.

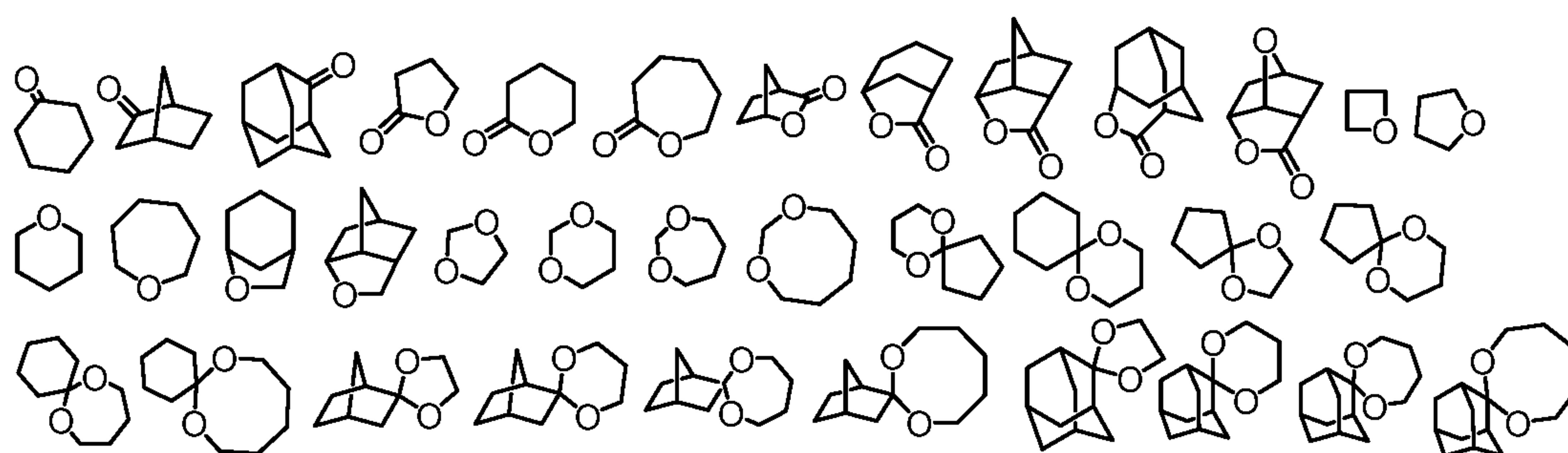
Des exemples du groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe heptyloxy, un groupe octyloxy, un groupe nonyloxy, un groupe décyl oxy, un groupe undécyl oxy et un groupe dodécyl oxy. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alcoxy 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 alcoxycarbonyle incluent un groupe méthoxycarbonyle, un groupe éthoxycarbonyle, un groupe propoxycarbonyle et un groupe butoxycarbonyle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alcoxycarbonyle est de préférence de 2 à 13, de préférence encore de 2 à 10, de préférence encore de 2 à 7, et de préférence encore de 2 à 5.

Des exemples du 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 13, de préférence encore de 2 à 10, de préférence encore de 2 à 7, et de préférence encore de 2 à 5.

Des exemples du groupe alkylcarbonyloxy incluent un groupe méthylcarbonyloxy, un groupe éthylcarbonyloxy, un groupe propylcarbonyloxy et un groupe butylcarbonyloxy. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alkylcarbonyloxy est de préférence de 2 à 13, de préférence encore de 2 à 10, de préférence encore de 2 à 7, et de préférence encore de 2 à 5.

Des exemples du groupe dans lequel -CH₂- inclus dans un groupe hydrocarboné alicyclique est remplacé par -O- ou -CO- incluent les groupes suivants. le site de liaison peut être n'importe quelle position.



m1 est de préférence un entier de 0 à 2, de préférence encore 1 ou 2, et de préférence encore 2.

5 m2 et m3 représentent chacun indépendamment de préférence un entier de 0 à 3, de préférence encore un entier de 0 à 2, et de préférence encore 1 ou 2.

10 R¹ est de préférence un atome de fluor, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 10 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O- ou -CO-),

de préférence encore un atome de fluor, un groupe alkyl ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 15 10 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O- ou -CO-),

de préférence encore un atome de fluor, ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-), et

20 de préférence encore un groupe alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-).

R² et R³ représentent chacun indépendamment de préférence un atome de fluor, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un 25 groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 10 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peuvent être remplacés par -O- ou -CO-), ou R² et R³ sont liés l'un à l'autre pour former une liaison simple ou un pont alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone avec des 30 atomes de carbone auxquels R² et R³ sont liés (-CH₂- inclus dans le pont alcanediyle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO-, -SO- ou -SO₂-),

de préférence, un atome de fluor, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 10 atomes de 35 carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle et le groupe alicyclique un groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O- ou -CO-), ou R² et R³

sont liés l'un à l'autre pour former une liaison simple ou un pont alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone avec des atomes de carbone auxquels R^2 et R^3 sont liés (-CH₂- inclus dans le pont alcanediyle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO-, -SO- ou -SO₂-),

- 5 de préférence encore un atome de fluor, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 2 atomes de carbone ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-), ou R^2 et R^3 sont liés l'un à l'autre pour former une liaison simple ou un pont alcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone avec
- 10 des atomes de carbone auxquels R^2 et R^3 sont liés (-CH₂- inclus dans le pont alcanediyle peut être remplacé par -O -, -S-, -CO-, -SO- ou -SO₂-), et de préférence encore un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-), ou R^2 et R^3 sont liés l'un à l'autre pour former une liaison simple ou
- 15 un pont alcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone avec des atomes de carbone auxquels R^2 et R^3 sont liés (-CH₂- inclus dans le pont alcanediyle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO-, -SO- ou -SO₂ -)
- de préférence, lorsque R^2 et R^3 sont liés l'un à l'autre pour former une liaison simple ou un pont alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de
- 20 carbone avec des atomes de carbone auxquels R^2 et R^3 sont liés (-CH₂- inclus dans le pont alcanediyle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO-, -SO- ou -SO₂-), R^2 et R^3 sont liés l'un à l'autre pour former de préférence une liaison simple ou un pont alcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone avec des atomes de carbone auxquels R^2 et R^3 sont liés (-CH₂- inclus dans le
- 25 pont alcanediyle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO-, -SO- ou -SO₂-), et de préférence encore une simple liaison ou un pont alcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le pont alcanediyle peut être remplacé par -O- ou -CO-).

- Lorsque R^2 et R^3 sont liés l'un à l'autre pour former une liaison
- 30 simple ou un pont alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone avec des atomes de carbone auxquels R^2 et R^3 sont liés (-CH₂- inclus dans le pont alcanediyle peut être remplacé par -O -, -S-, -CO-, -SO- ou -SO₂-), R^2 et R^3 peuvent être liés à n'importe quelle position du cycle benzénique, de préférence des atomes de carbone adjacents aux atomes de carbone
- 35 auxquels S^+ est lié, des atomes de carbone du cycle benzénique.

[0010]

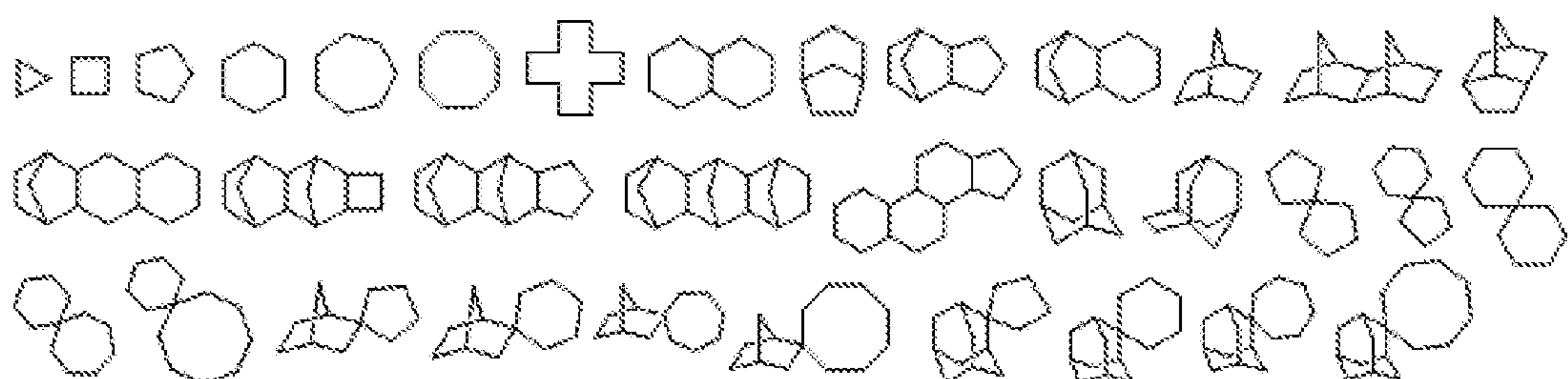
Des exemples du groupe hydrocarboné incluant un groupe hydrocarboné cyclique dans R^7 dans la formule (I) incluent des groupes hydrocarbonés cycliques tels qu'un groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique ou polycyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone et un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou un groupe obtenu en combinant ces groupes, groupes obtenus en combinant éventuellement un groupe hydrocarboné cyclique tel qu'un groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique ou polycyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone et un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone avec un groupe chaîne hydrocarbonée ayant 1 à 6 atomes de carbone (groupe alkyle, groupe alcényle, groupe alcynyle) et analogues.

[0011]

Le groupe hydrocarboné alicyclique peut être un cycle monocyclique, polycyclique ou spiro, ou peut être saturé ou insaturé. Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique 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; et des groupes cycloalkyle polycycliques tels qu'un groupe décahydronaphtyle, un groupe norbornyle et un groupe adamantyle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné alicyclique est de préférence de 3 à 16, de préférence encore de 5 à 16, et de préférence encore de 6 à 16.

Des exemples spécifiques du groupe hydrocarboné alicyclique incluent les groupes suivants et analogues. Le site de liaison peut être n'importe quelle position.

30



Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique incluent des groupes aryle tels qu'un groupe phényle, un groupe naphthyle, un groupe biphényle, un groupe anthryle, un groupe phénanthryle et un groupe binaphtyle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné aromatique est de préférence de 6 à 14, et de préférence encore de 6 à 10.

[0012]

Des exemples de groupe alkyle 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 groupe hexyle, un heptyle un groupe, un groupe octyle, un groupe nonyle, un groupe décyle, un groupe undécyle et un groupe dodécyle. 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, et de préférence encore 1 à 4.

Des exemples du groupe alcényle 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 isooctynyle groupe, un groupe nonényle et analogues.

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 .

[0013]

Des exemples du groupe combiné incluent:

Un groupe obtenu en combinant un groupe hydrocarboné alicyclique avec un groupe hydrocarboné aromatique (-CH₂- inclus dans le groupe combiné peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), un groupe obtenu en combinant un un groupe hydrocarboné alicyclique avec un groupe hydrocarboné à chaîne (groupe alkyle, groupe alcényle, groupe alcynyle) (-CH₂- inclus dans le groupe combiné peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-) et un groupe obtenu en combinant un groupe hydrocarboné aromatique avec un groupe hydrocarboné à chaîne (groupe

alkyle, groupe alcényle, groupe alcynyle) (-CH₂- inclus dans le groupe combiné peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-).

En combinaison, deux ou plusieurs groupes hydrocarbonés alicycliques, groupes hydrocarbonés aromatiques et groupes hydrocarbonés à chaîne (groupe alkyle, groupe alcényle, groupe alcynyle, etc.) peuvent être utilisés en combinaison. Tout groupe peut être lié à X². Dans les groupes mentionnés ci-dessus, des groupes ayant des valences différentes (groupe alcanediyle, groupe alcanétriyle, groupe cycloalcanediyle, groupe cycloalcanetriyle, etc.) peuvent être inclus. Le nombre total d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné incluant le groupe hydrocarboné cyclique dans R⁷ est, par exemple, de 3 à 24 et est de préférence de 4 à 18, et de préférence encore de 5 à 16.

[0014]

Des exemples spécifiques du groupe combiné incluent:

groupe hydrocarboné alicyclique-groupe hydrocarboné à chaîne-* (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné à chaîne et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-) tel qu'un groupe adamantylméthyle, un groupe adamantyléthyle, un groupe cyclohexylméthyle et un groupe cyclohexyléthyle,

groupe hydrocarboné à chaîne-groupe hydrocarboné alicyclique- * (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné de chaîne et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-) tel qu'un groupe méthyladamantyle, un groupe méthylcyclohexyle et un groupe diméthylcyclohexyle,

groupe hydrocarboné à chaîne-groupe hydrocarboné aromatique-* (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné de chaîne peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-) tel qu'un groupe tolyle et un groupe xyle,

groupe hydrocarboné à chaîne-groupe hydrocarboné alicyclique-groupe hydrocarboné à chaîne- * (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné à chaîne et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-) tel que un groupe méthylcyclohexylméthyle,

groupe hydrocarboné aromatique-groupe hydrocarboné à chaîne-* (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné à chaîne peut être

remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-) tel qu'un groupe benzyle et un groupe phénéthyle,

groupe hydrocarboné à chaîne-groupe hydrocarboné aromatique-groupe hydrocarboné à chaîne-* (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné à chaîne peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), tel qu'un groupe tolylméthyle,

groupe hydrocarboné aromatique-groupe hydrocarboné alicyclique-* (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-) tel qu'un groupe phényladamantyle, et

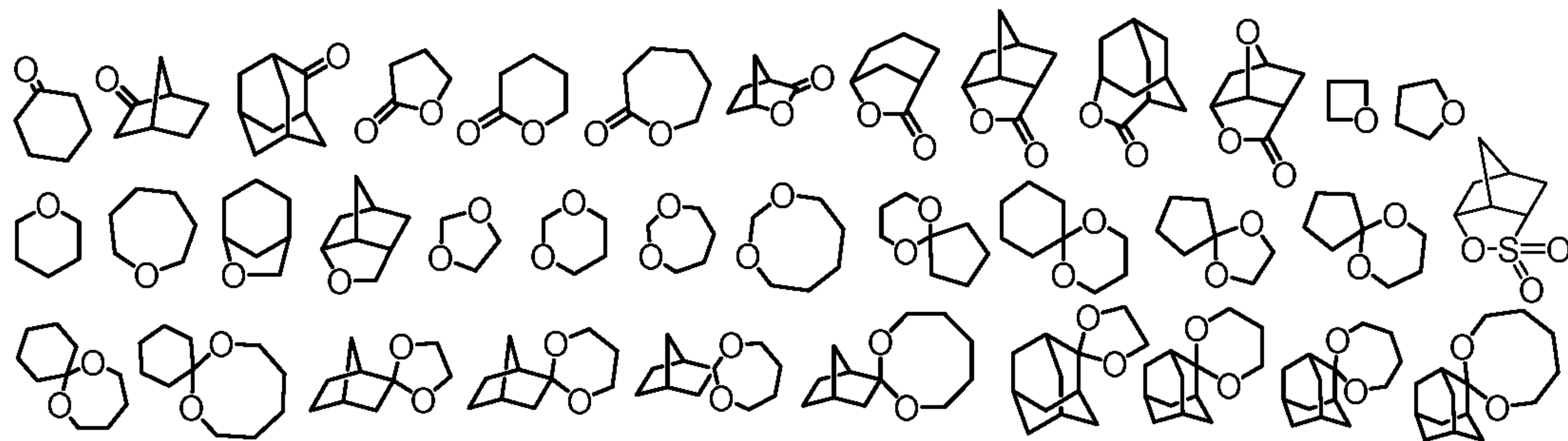
groupe hydrocarboné alicyclique-groupe hydrocarboné aromatique-* (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-) tel qu'un groupe cyclohexylphényle et un groupe adamantylphényle. * représente un site de liaison à X².

[0015]

Lorsque -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné dans R⁷ est remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-, le nombre d'atomes de carbone avant remplacement est le nombre total d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné. Le nombre peut être 1, 2 ou plus.

Des exemples du groupe dans lequel -CH₂- inclus dans un groupe hydrocarboné est remplacé par -O- ou -CO- incluent un groupe hydroxy, un groupe carboxy, des groupes alcoxy tels qu'un groupe méthoxy, un groupe éthoxy et un groupe butoxy, cycloalcoxy des groupes tels qu'un groupe cyclohexyloxy, des groupes cycloalkylalkoxy tels qu'un groupe cyclohexylméthoxy, des groupes alkylcarbonyle tels qu'un groupe acétyle, des groupes alcoxycarbonyle tels qu'un groupe méthoxycarbonyle, des groupes alkylcarbonyloxy tels qu'un groupe acétyloxy, des groupes alcoxycarbonyloxy tels qu'un groupe butoxycarbonyloxy, et des groupes alcoxycarbonyloxy tels qu'un groupe butoxycarbonyloxy des groupes groupe aromatic hydrocarboné-groupe carbonyloxy tels qu'un groupe benzoyloxy.

Des exemples du groupe dans lequel -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique est remplacé par -O-, -CO- ou -SO₂- comprennent les groupes suivants. Le site de liaison peut être n'importe quelle position.



[0016]

Des exemples du substituant qui peut appartenir au groupe hydrocarboné cyclique incluent un atome d'halogène, un groupe cyano et un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O-, -S -, -CO- ou -SO₂-).

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 ayant 1 à 12 atomes de carbone incluent 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 groupe hexyle, un groupe octyle, un groupe nonyle et analogues. 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 -CH₂- inclus dans le groupe alkyle en tant que substituant est remplacé par -O- ou -CO-, le nombre d'atomes de carbone avant le remplacement est le nombre total d'atomes de carbone du groupe alkyle. Des exemples du groupe remplacé incluent un groupe hydroxy (groupe dans lequel -CH₂-inclus dans le groupe méthyle est remplacé par -O-), un groupe carboxy (groupe dans lequel -CH₂-CH₂- inclus dans un groupe éthyle est remplacé par -O-CO-), un groupe alcoxy (groupe dans lequel -CH₂- à n'importe quelle position incluse dans un groupe alkyle est remplacé par -O-), un groupe alcoxycarbonyle (groupe dans lequel -CH₂-CH₂- à n'importe quelle position incluse dans un groupe alkyle est remplacé par -O-CO-), un groupe alkylcarbonyle (groupe dans lequel -CH₂- à n'importe quelle position incluse dans un groupe alkyle est remplacé par -CO-), un groupe alkylcarbonyloxy (groupe dans lequel -CH₂-CH₂- à n'importe quelle position incluse dans un groupe alkyle est remplacé par -CO-O-) et analogues.

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 octyloxy, un groupe 2-éthylhexyloxy, un groupe nonyloxy, un groupe décylxy, un groupe undécylxy et analogues.

Le groupe alcoxycarbonyle, le groupe alkylcarbonyle et le groupe alkylcarbonyloxy représentent un groupe dans lequel un groupe carbonyle ou un groupe carbonyloxy est lié au groupe alkyle ou groupe alcoxy susmentionnés.

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 butoxycarbonyle et analogues. 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 acétyloxy, un groupe propionyloxy et un groupe butyryloxy.

Le groupe hydrocarboné cyclique peut avoir un substituant ou une pluralité de substituants.

[0017]

Le groupe hydrocarboné cyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné cyclique peut avoir un substituant, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné cyclique peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂- ou -CO-) est:

de préférence un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné alicyclique peut avoir un substituant, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂- ou -CO-), ou un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné aromatique peut avoir un substituant),

de préférence encore un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné alicyclique peut avoir au moins un choisi dans le groupe consistant en un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxy et un atome de fluor, et -CH₂-

inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-,
-S-, -SO₂- ou -CO-), ou un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18
atomes de carbone (le groupe hydrocarboné aromatique peut avoir au
moins un choisi parmi le groupe consistant en un groupe alkyle ayant 1 à
5 4 atomes de carbone, un groupe hydroxy et un atome de fluor), et

de préférence encore un groupe hydrocarboné alicyclique
polycyclique ayant 6 à 16 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné
alicyclique peut avoir au moins un choisi dans le groupe constitué d'un
groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxy et un
10 atome de fluor, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique
peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂- ou -CO-).

[0018]

Le groupe hydrocarboné incluant un groupe hydrocarboné
cyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone dans R⁷ (le groupe hydrocarboné
cyclique peut avoir un substituant et -CH₂- inclus dans le groupe
hydrocarboné peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂- ou -CO-) est:

de préférence un groupe hydrocarboné incluant un groupe
hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone (le groupe
hydrocarboné alicyclique peut avoir un substituant, et -CH₂- inclus dans le
20 groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂- ou -CO-), ou
un groupe hydrocarboné incluant un groupe hydrocarboné aromatique
ayant 6 à 18 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné aromatique
peut avoir un substituant, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné
peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂- ou -CO-),

25 de préférence encore un groupe hydrocarboné incluant un
groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone (le
groupe hydrocarboné alicyclique peut avoir au moins un choisi dans le
groupe consistant en un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un
groupe hydroxy et un atome de fluor, et -CH₂- inclus dans le groupe
30 hydrocarboné peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂- ou -CO-), ou un
groupe hydrocarboné incluant un groupe hydrocarboné aromatique ayant
6 à 18 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné aromatique peut avoir
au moins un choisi dans le groupe consistant en un groupe alkyle ayant 1
à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxy et un atome de fluor, et -CH₂-
35 inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂-
ou -CO-),

de préférence encore un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné alicyclique peut avoir au moins un choisi dans le groupe constitué d'un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxy et un atome de fluor, et -CH₂ -

5 inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂- ou -CO-), un groupe obtenu en combinant un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone avec un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 6 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné alicyclique peut avoir au moins un choisi dans le groupe

10 consistant en un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxy et un atome de fluor, et -CH₂- inclus dans le groupe combiné peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂- ou -CO-), un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné aromatique peut avoir au moins un choisi dans le groupe consistant en un

15 groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxy et un atome de fluor), ou un groupe obtenu en combinant un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone avec un groupe hydrocarboné chaîne ayant 1 à 6 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné aromatique peut avoir au moins un choisi dans le groupe

20 constitué par un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxy et un atome de fluor, et -CH₂- inclus dans le groupe combiné peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂- ou -CO-), et

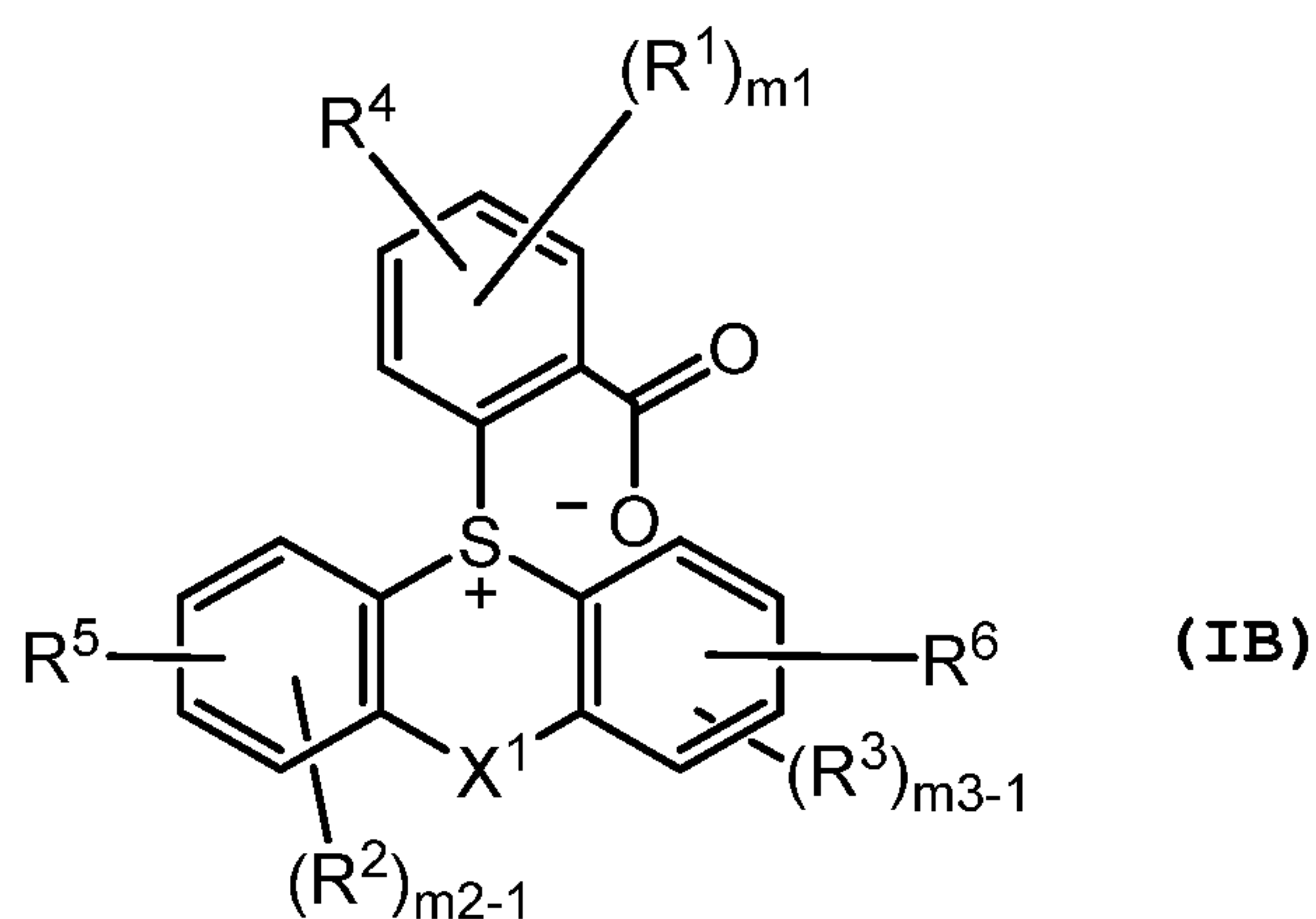
de préférence encore un groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique ayant 6 à 16 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné

25 alicyclique peut avoir au moins un choisi dans le groupe consistant en un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxy et un atome de fluor, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂- ou -CO-), ou un groupe obtenu en combinant un groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique ayant 6 à 16

30 atomes de carbone avec une chaîne hydrocarbonée groupe ayant 1 à 4 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné alicyclique peut avoir au moins un choisi dans le groupe consistant en un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxy et un atome de fluor, et -CH₂- inclus dans le groupe combiné peut être remplacé par -O-, -S-, -SO₂- ou -

35 CO-).

Lorsque, dans la formule (I), R^2 et R^3 sont liés l'un à l'autre pour former une liaison simple ou un pont alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone avec les atomes de carbone auxquels R^2 et R^3 sont liés ($-\text{CH}_2-$ inclus dans le pont alcanediyle peut être remplacé par $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$ ou $-\text{SO}_2-$), des exemples du sel représenté par la formule (I) incluent un sel représenté par la formule (IB):

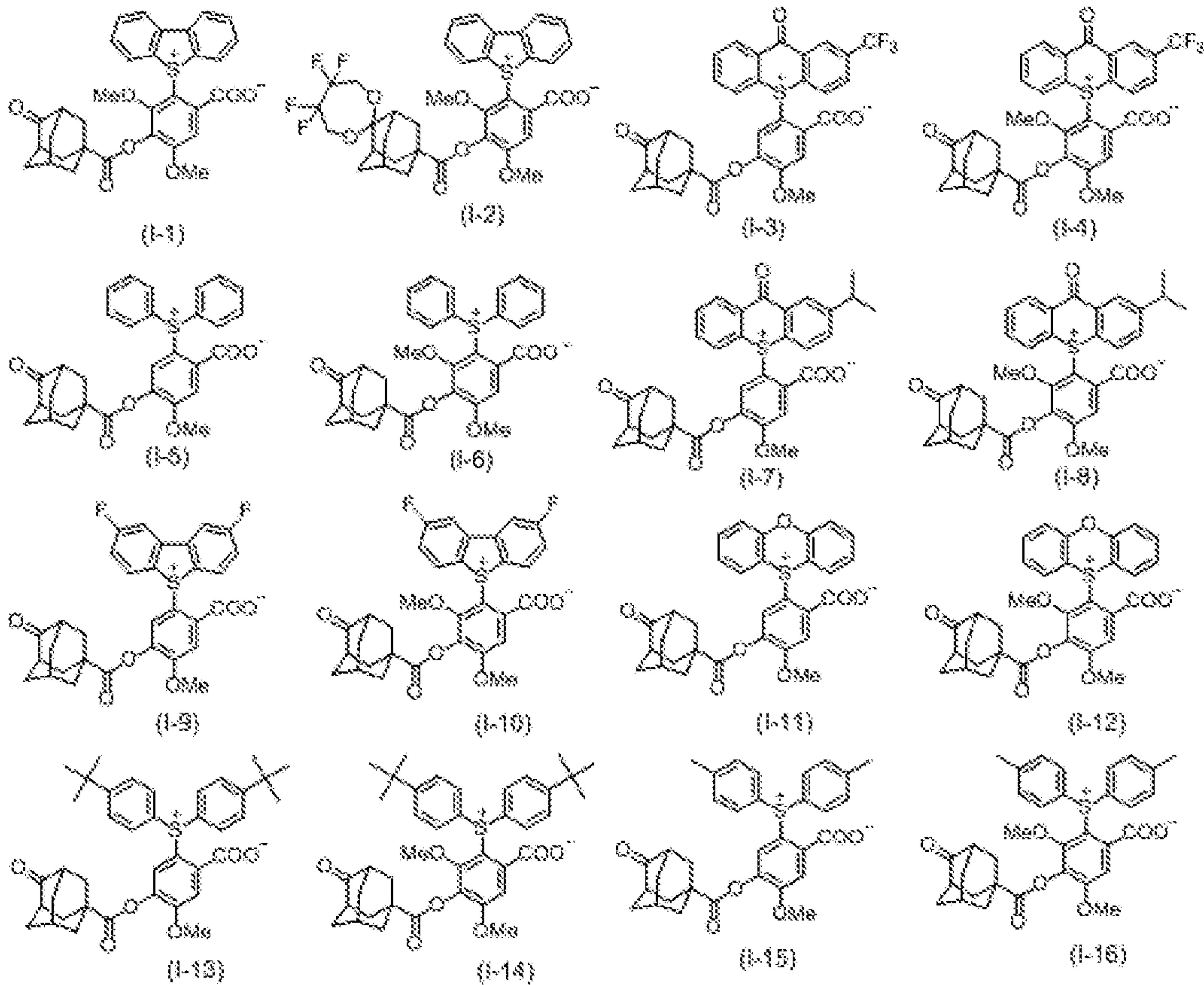


où, dans la formule (I),
 R^1 , R^2 , R^3 , m_1 , m_2 , m_3 , R^4 , R^5 , R^6 , X^2 et R^7 sont tels que définis ci-dessus,
 et
 X^1 représente une liaison simple, $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$ ou $-\text{SO}_2-$.

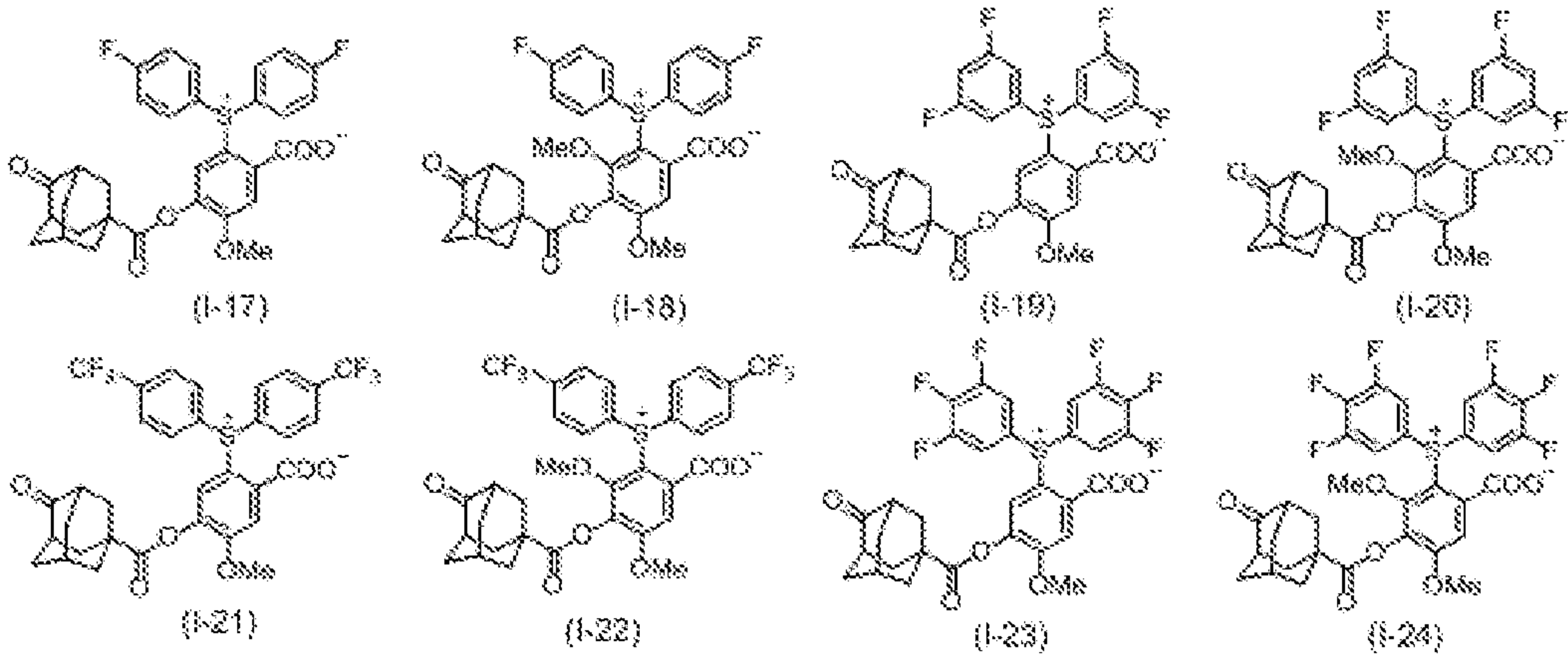
[0019]

Des exemples du sel (I) incluent des sels représentés par les formules suivantes.

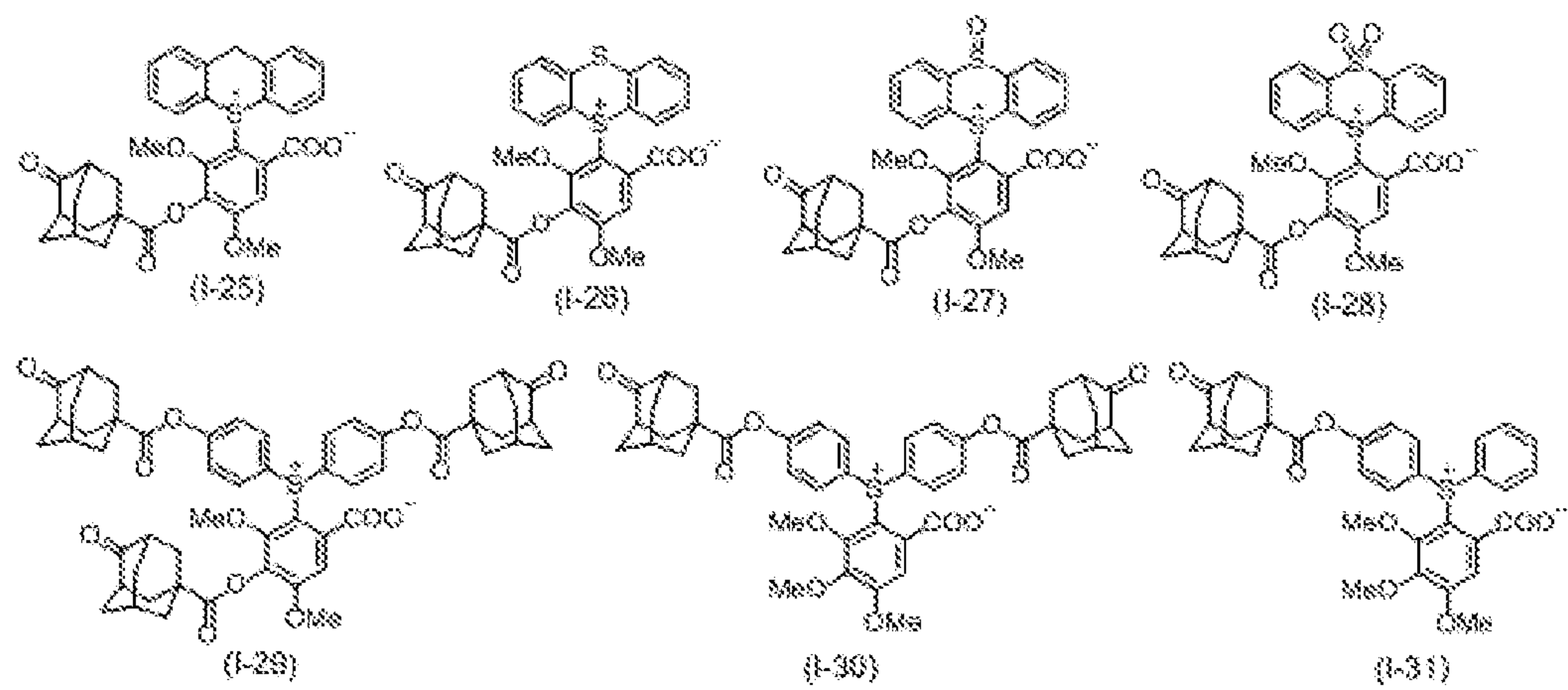
5



[0020]

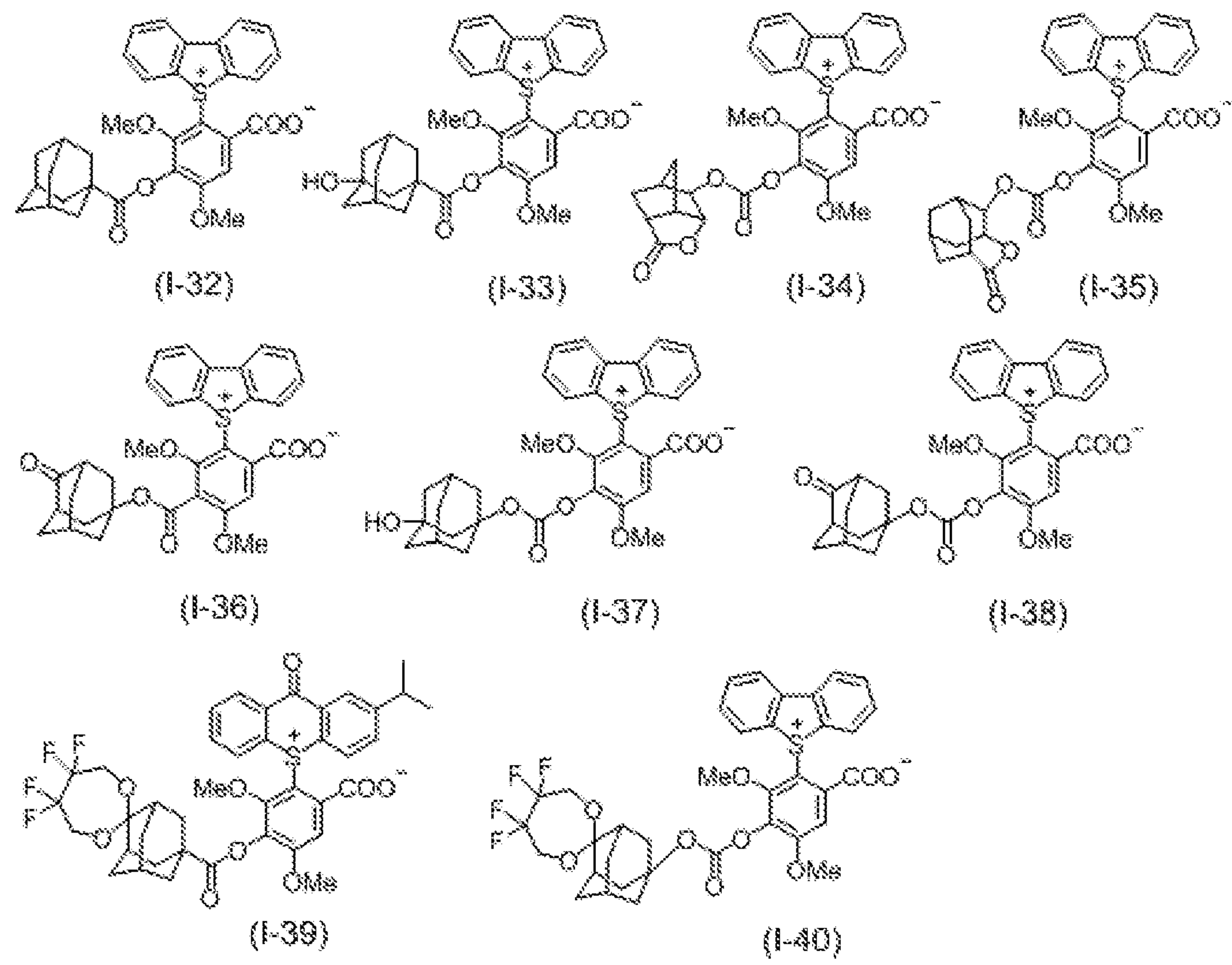


[0021]



[0022]

5

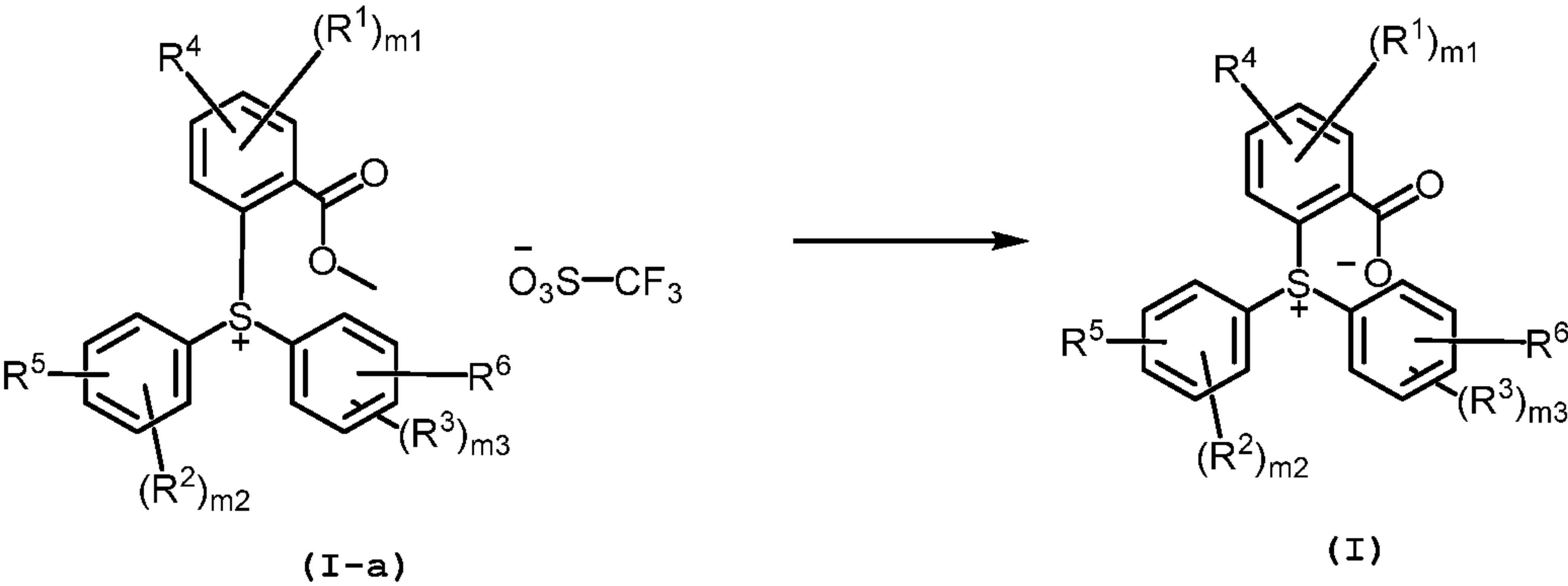


[0023]

<Procédé de synthèse du sel (I)>

Le sel (I) peut être produit en mélangeant un sel représenté par la formule (I-a) en présence d'un catalyseur basique dans un solvant:

5



où tous les symboles sont comme définis ci-dessus.

Des exemples de la base comprennent l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et analogues.

10

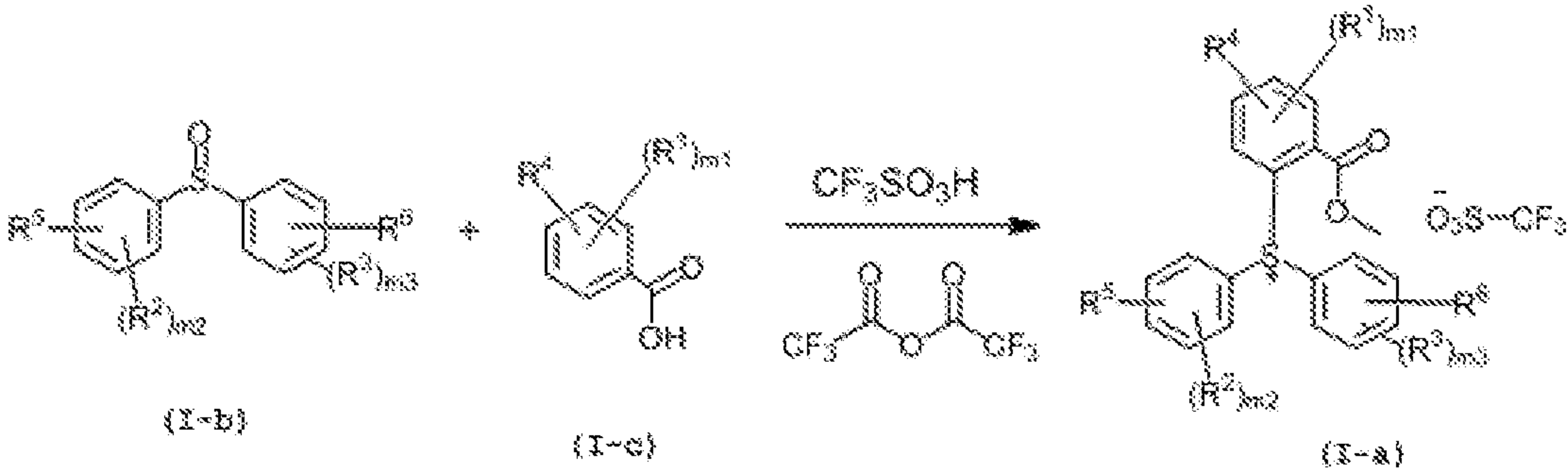
Des exemples de solvant comprennent le chloroforme et analogues.

La réaction est généralement effectuée à une température dans une plage de 0 à 80 ° C pendant 0,5 à 24 heures.

[0024]

15

Le sel représenté par la formule (I-a) peut être produit en faisant réagir un composé représenté par la formule (I-b) avec un composé représenté par la formule (I-c) en présence d'acide trifluorométhanesulfonique et d'anhydride trifluoroacétique dans un solvant:



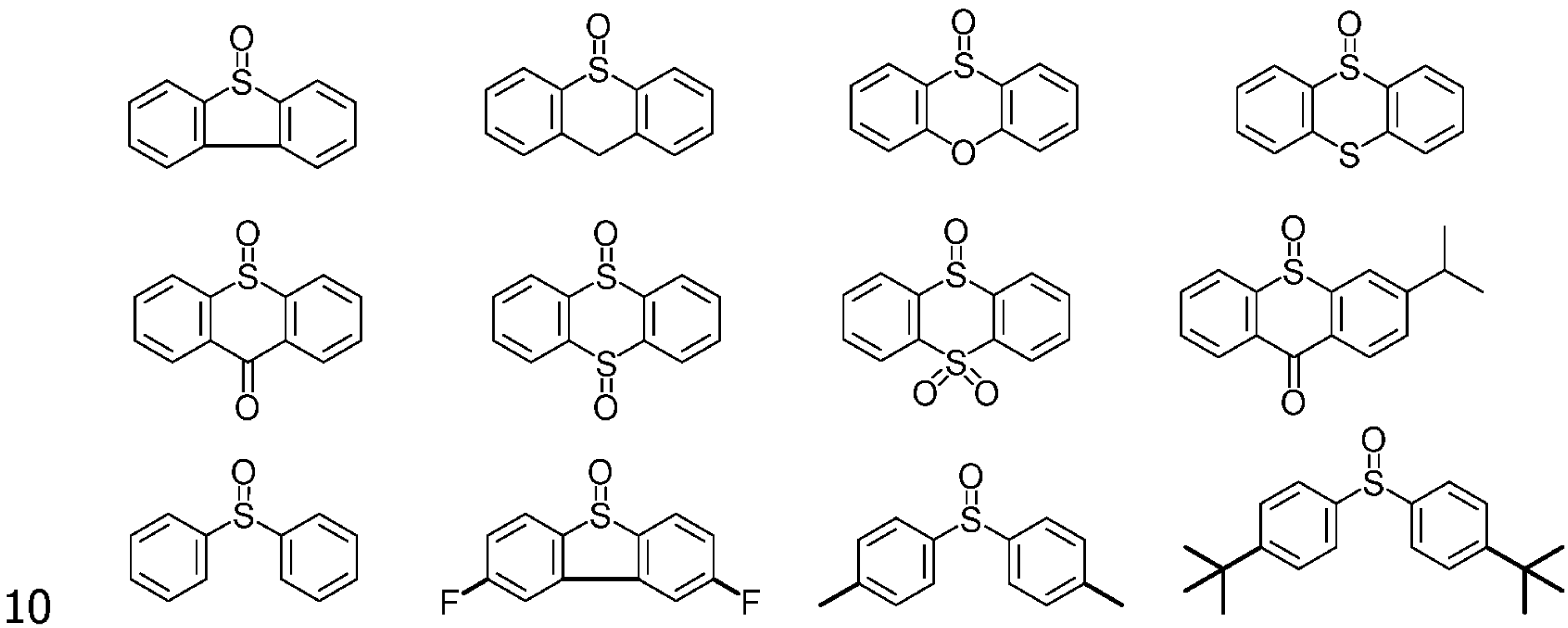
20

où tous les symboles sont comme définis ci-dessus.

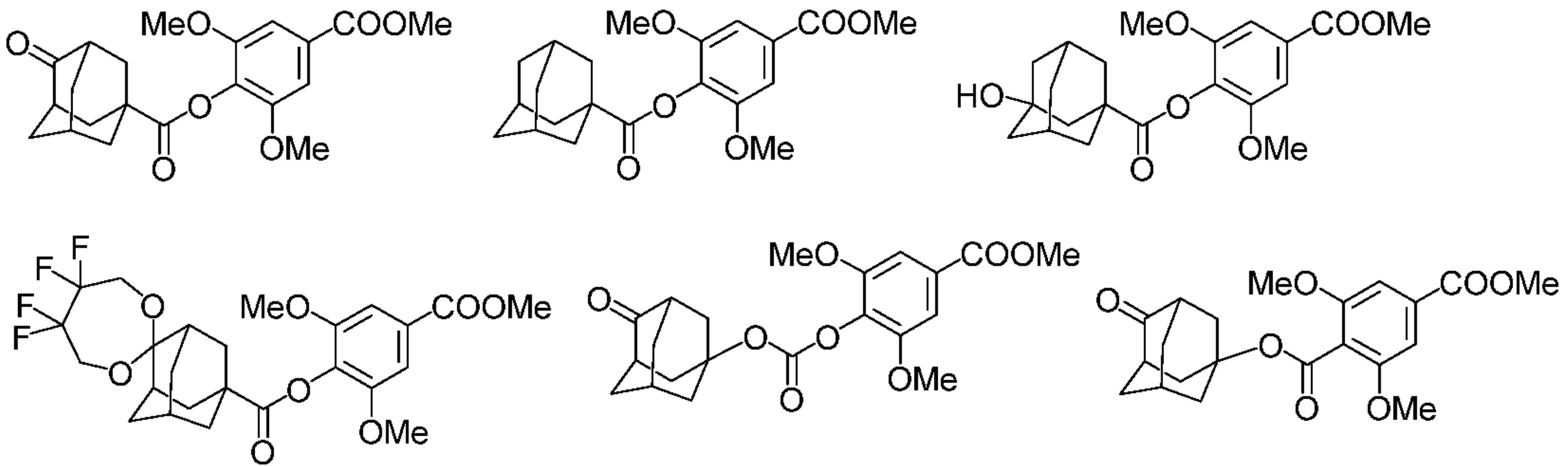
Des exemples de solvant incluent le chloroforme, l'acétonitrile et analogues.

La réaction est habituellement effectuée à une température dans une plage allant de 0 à 60°C pendant 0,5 à 24 heures.

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



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



[0025]
<Agent de désactivation, « Quencher »>

20 Le quencher de la présente invention inclut un sel (I). Le quencher peut contenir un sel (I), ou deux ou plusieurs sels (I).

L'agent de désactivation de la présente invention peut inclure, en plus du sel (I), un agent de désactivation connu dans le domaine du résist (dans la suite parfois appelé "quencher (C)"). Le quencher (C) peut être utilisé seul ou deux ou plusieurs quenchers peuvent être utilisés en
5 combinaison.

[0026]

<Agent de désactivation (ou quencher) (C)>

Des exemples de l'agent de désactivation (C) comprennent un composé organique basique contenant de l'azote et un sel générant un
10 acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré par un générateur d'acide (B) mentionné ultérieurement (à l'exclusion d'un sel représenté par la formule (I)). Il est particulièrement préférable d'inclure un sel générant un acide carboxylique ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré par le générateur d'acide (B) tel qu'un sel interne
15 d'acide faible (dans la suite parfois appelé « sel interne d'acide faible (D) »).

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
20 d'amine aliphatique incluent une amine primaire, une amine secondaire et une amine tertiaire.

[0027]

Des exemples d'amine incluent la 1-naphtylamine, la 2-naphtylamine, l'aniline, la diisopropylaniline, la 2-, 3- ou 4-méthylaniline, la
25 4-nitroaniline, la N-méthylaniline, la N,N-diméthylaniline, la diphénylamine, l'hexylamine, l'heptylamine, l'octylamine, la nonylamine, la décylamine, la dibutylamine, la dipentylamine, la dihexylamine, la diheptylamine, la dioctylamine, la dinonylamine, la didécylamine, la triéthylamine, la triméthylamine, la tripropylamine, la tributylamine, la tripentylamine, la
30 trihexylamine, la triheptylamine, la trioctylamine, la trinonylamine, la tridécylamine, la méthyldibutylamine, la méthyldipentylamine, la méthyldihexylamine, la méthyldiheptylamine, la méthyldioctylamine, la méthyldinonylamine, la méthyldidécylamine, l'éthyldibutylamine, l'éthyldipentylamine, l'éthyldihexylamine, l'éthyldiheptylamine, l'éthyldioctylamine, l'éthyldinonylamine, l'éthyldidécylamine, la dicyclohexylméthylamine, la tris[2-(2-

méthoxyéthoxy)éthyl]amine, la 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-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 la diisopropylaniline, et de préférence encore la 2,6-diisopropylaniline.

[0028]

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 phényltriméthylammonium, l'hydroxyde de 3-(trifluorométhyl)phényltriméthylammonium, le salicylate de tétra-n-butylammonium et la choline.

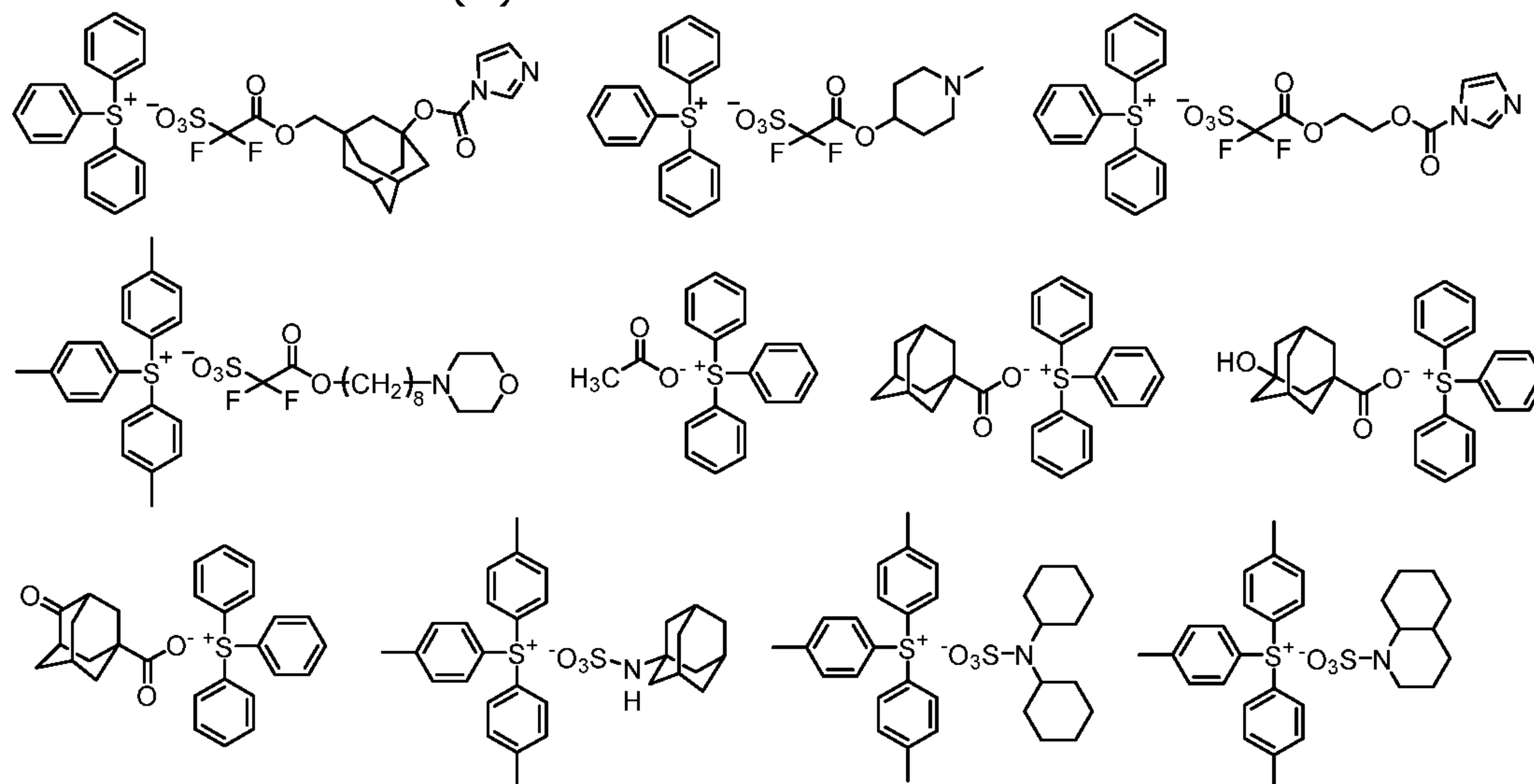
[0029]

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 (pK_a). 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:

$-3 < pK_a$, de préférence $-1 < pK_a < 7$, et de préférence encore $0 < pK_a < 5$.

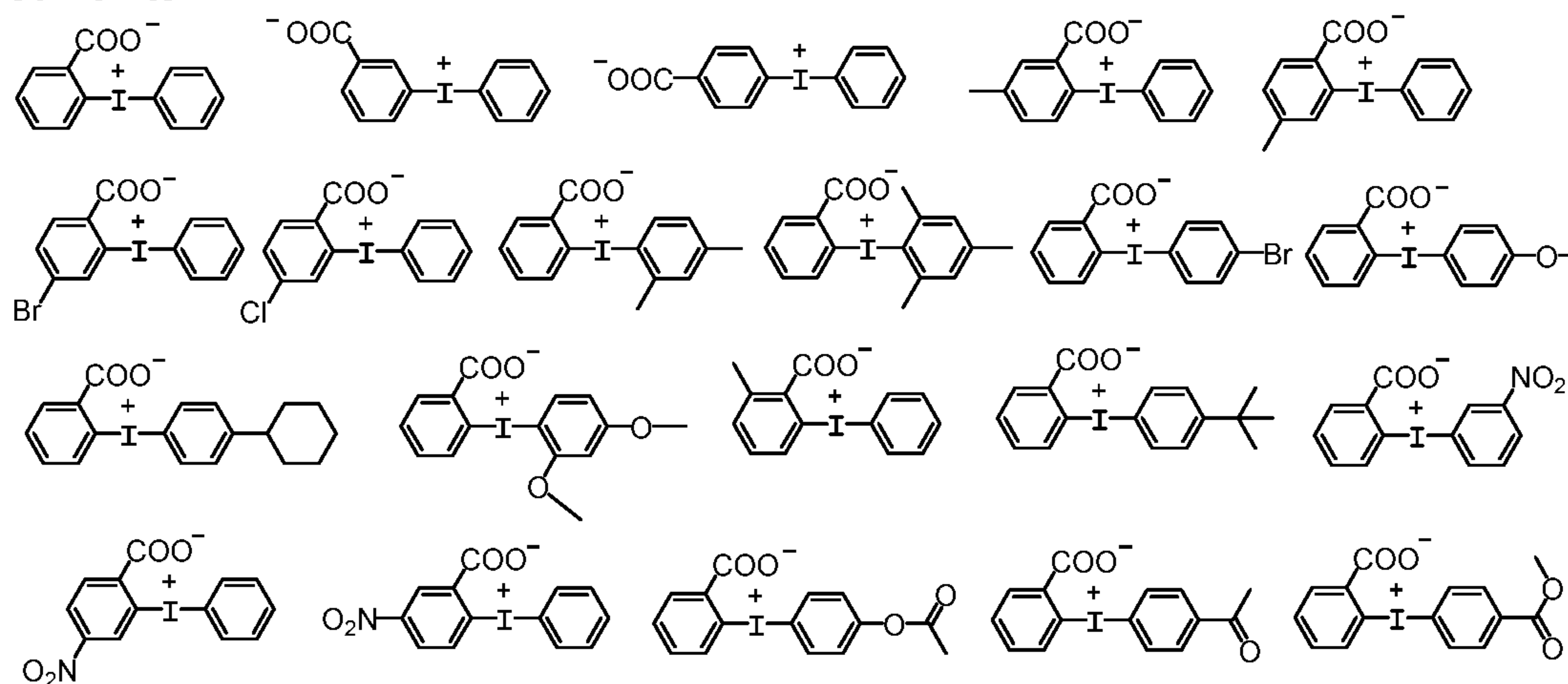
Des exemples de sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide (B) incluent les sels représentés par les formules suivantes, un sel représenté par la formule (D) mentionné dans JP 2015-147926 A (dans la suite appelé parfois "sel interne d'acide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



5 [0030]

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



[0031]

10 Lorsque le sel (I) et le quencher (C) sont inclus en tant qu'agent de désactivation, un rapport entre la teneur en sel (I) et celle du quencher (C) (rapport en masse; sel (I): quencher (C)) est généralement compris entre 1:99 et 99: 1, de préférence entre 2:98 et 98:2, de préférence encore entre 5:95 et 95:5, de préférence encore entre 10:90 et 90:10 et
15 de préférence encore entre 15:85 et 85:15.

[0032]

<Composition de résist>

La composition de résist de la présente invention inclut un agent de désactivation incluant un sel (I), une résine comprenant une unité structurelle ayant un groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelée «résine (A)») et un générateur d'acide (dans la suite parfois appelé «générateur d'acide (B)'). 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 groupe hydroxy ou un groupe carboxy).

La composition de résist de la présente invention comprend de préférence un solvant (dans la suite parfois appelé «solvant (E)').

[0033]

<Agent de désactivation (Quencher)>

Dans la composition de résist de la présente invention, la teneur en sel (I) est habituellement de 0,001 à 20% en masse, de préférence de 0,005 à 15% en masse, et de préférence encore de 0,01 à 10% en masse, sur la base de la teneur en solides de la composition de résist. Lorsque l'agent de désactivation comprend l'agent de désactivation (C), la teneur en agent de désactivation (C) est de préférence de 0.01 à 20% en masse, de préférence encore de 0,01 à 15% en masse, de préférence encore d'environ 0,01 à 10% en masse, de préférence encore de 0,01 à 5% en masse, et de préférence encore de 0,01 à 3% en masse, sur la base de la teneur en solides de la composition de résist.

[0034]

<Résine A>

La résine (A) inclut une unité structurelle ayant un groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelée «unité structurelle (a1)'). Il est préférable que la résine (A) inclue en outre une unité structurelle autre que l'unité structurelle (a1). Des exemples d'unité structurelle autre que l'unité structurelle (a1) incluent une unité structurelle n'ayant pas de groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelée «unité structurelle (s)'), une unité structurelle autre que l'unité structurelle (a1) et l'unité structurelle (s) (par exemple, une unité structurelle ayant un atome d'halogène mentionné plus loin (dans la suite parfois appelée «unité structurelle (a4)'), une unité structurelle ayant un groupe

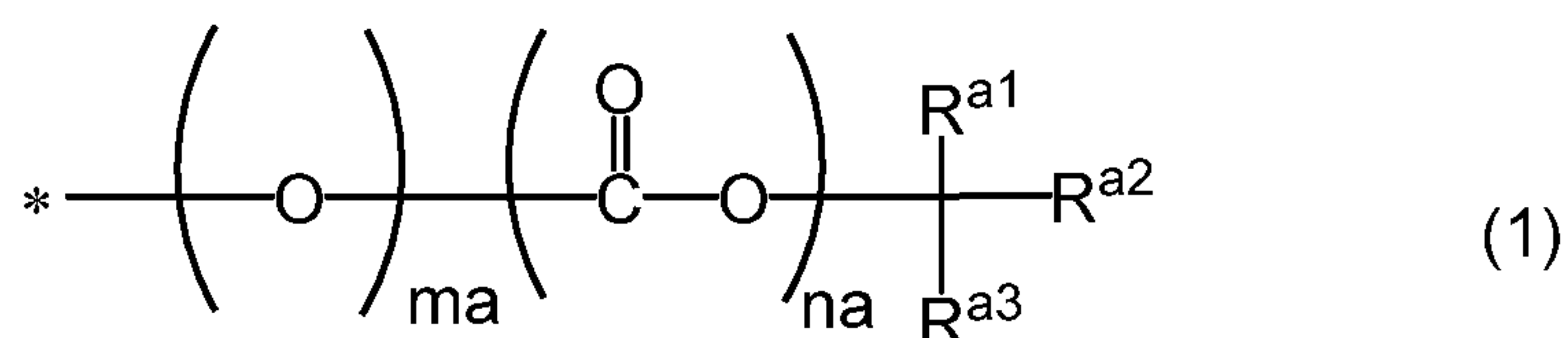
hydrocarboné non partant mentionné plus tard (dans la suite parfois appelée « unité structurale (a5) ») et d'autres unités structurales dérivées de monomères connus dans la technique.

[0035]

5 <Unité Structurale (a1)>

L'unité structurale (a1) est dérivée d'un composé comprenant un groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelé « monomère (a1) »).

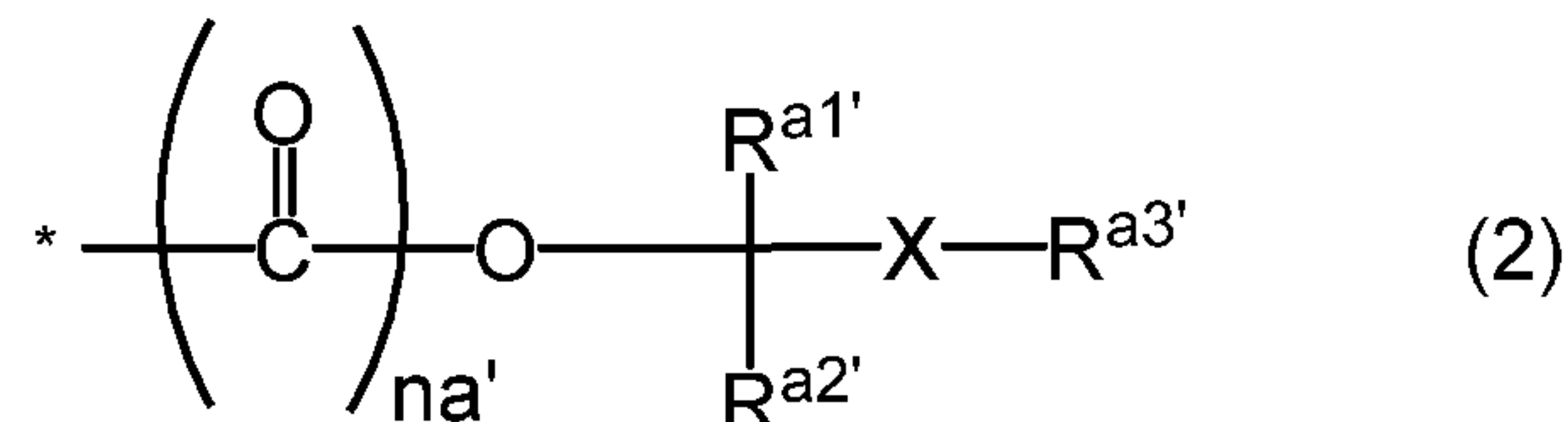
10 Le groupe labile en milieu acide contenu dans la résine (A) est de préférence un groupe représenté par la formule (1) (dans la suite également appelé groupe (1)) et / ou un groupe représenté par la formule (2) (dans la suite également appelé groupe (2)):



15 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 hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone ou un groupe obtenu en combinant ceux-ci, ou R^{a1} et R^{a2} sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone avec l'atome de carbone auquel R^{a1} et R^{a2} sont liés,

20 ma et na représentent chacun un nombre entier de 0 ou 1, et au moins un de ceux-ci représente 1, et

* représente un site de liaison.



25 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 X et avec l'atome de carbone auquel $\text{R}^{a2'}$ et $\text{R}^{a3'}$ sont liés, et $-\text{CH}_2-$ inclus

30

dans le groupe hydrocarboné et le groupe hétérocyclique peuvent être remplacés par -O- ou -S-,

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

na' représente 0 ou 1, et

5 * représente un site de liaison.

[0036]

Des exemples du 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
10 octyle et analogues.

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

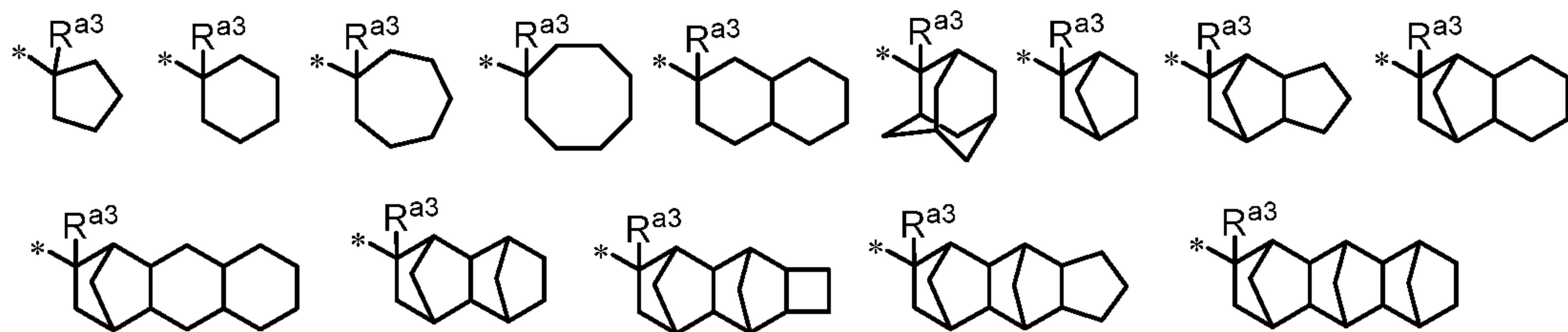
20



Le groupe obtenu en combinant un groupe alkyle avec un groupe hydrocarboné alicyclique inclut, par exemple, un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle, un groupe
25 méthylnorbornyle, un groupe cyclohexylméthyle, un groupe adamantylméthyle, un groupe adamantyldiméthyle, un groupe norbornyléthyle et analogues.

De préférence ma est 0 et na est 1.

Lorsque R^{a1} et R^{a2} sont liés l'un à l'autre pour former un groupe
30 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 un site de liaison à -O-



[0037]

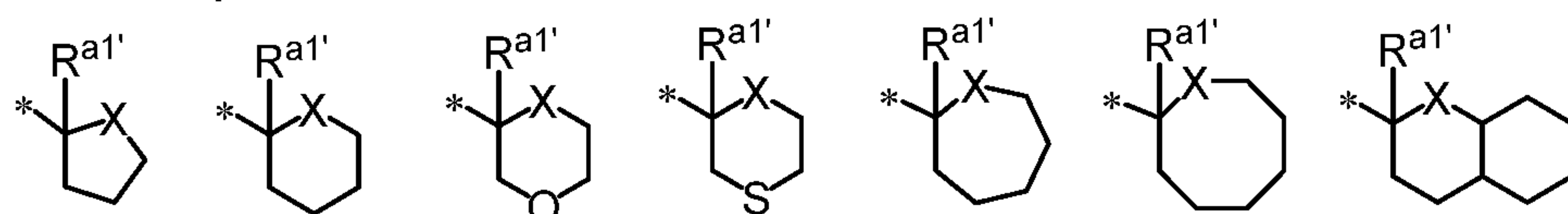
Des exemples du groupe hydrocarboné pour R^{a1'}, R^{a2'} et R^{a3'} incluent un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné aromatique et des groupes obtenus en combinant ces groupes.

Des exemples du groupe alkyle et du groupe hydrocarboné alicyclique incluent ceux qui sont identiques à ceux mentionnés dans R^{a1}, R^{a2} et R^{a3}.

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

Des exemples du groupe combiné incluent un groupe obtenu en combinant le groupe alkyle mentionné ci-dessus et le groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe cycloalkylalkyle, etc.), un groupe aralkyle comme un groupe benzyle, un groupe hydrocarboné aromatique 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.), un groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle, etc.) un groupe arylcycloalkyle (un groupe phénylcyclohexyle, etc.), et analogues.

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



Parmi R^{a1'} et R^{a2'}, au moins un est de préférence un atome d'hydrogène.

na' est de préférence 0.

[0038]

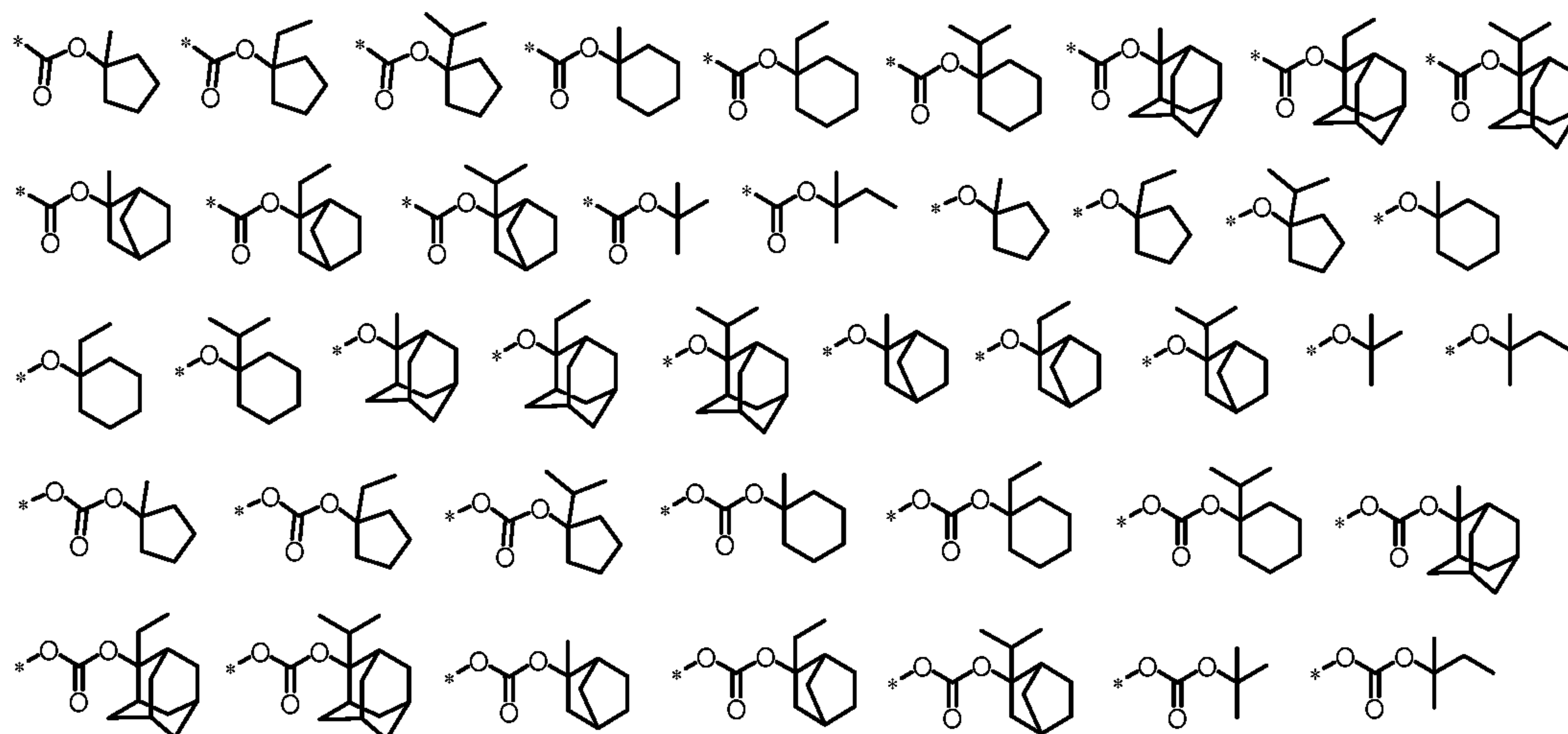
Des exemples du groupe (1) incluent les groupes suivant.

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 carbone auxquels R^{a1} et R^{a2} sont liés, R^{a3} est un groupe alkyle, $ma = 0$ et $na = 1$.

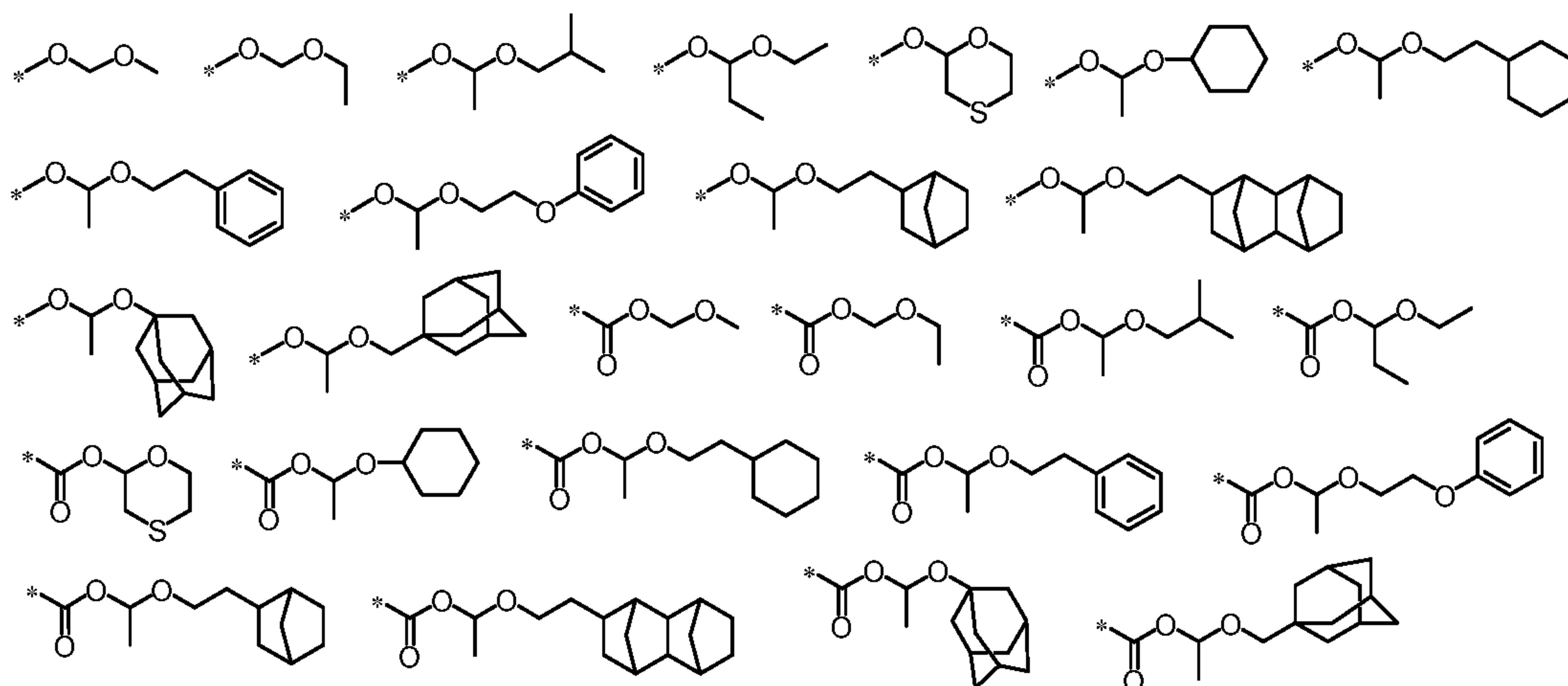
Un groupe où, dans la formule (1), R^{a1} et R^{a2} sont chacun indépendamment un groupe alkyle, R^{a3} est un groupe adamantyle, $ma = 0$ et $na = 1$.

Des exemples spécifiques de groupe (1) incluent les groupes suivants. * représente un site de liaison.



[0039]

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



[0040]

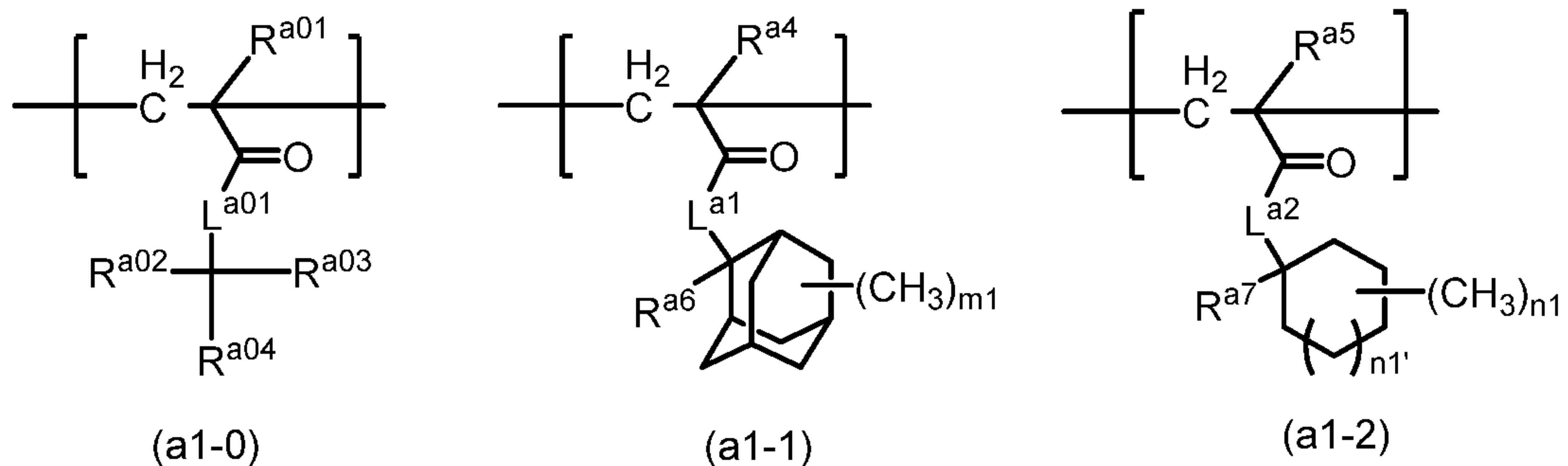
Le monomère (a1) est de préférence un monomère ayant un groupe labile en milieu acide et une liaison insaturée éthylénique, et de préférence encore un monomère (méth)acrylique ayant un groupe labile en milieu acide.

[0041]

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.

[0042]

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)). L'unité structurale est de préférence au moins une unité structurale choisie dans le groupe constitué d'une unité structurale (a1-1) et d'une unité structurale (a1-2). Ces unités structurales peuvent être utilisées seules, ou deux ou plusieurs unités structurales peuvent être utilisées en combinaison.



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 un site
 de liaison à -CO-,

5 R^{a01} , R^{a4} et R^{a5} représentent chacun indépendamment un atome
 d'hydrogène ou un groupe méthyle,

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 ou des groupes obtenus en
 10 combinant ces groupes,

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

15 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.

[0043]

R^{a01} , R^{a4} et R^{a5} sont de préférence un groupe méthyle.
 20 L^{a01} , L^{a1} et L^{a2} sont de préférence un atome d'oxygène ou *-O-
 (CH₂)_{k01}-CO-O- (dans lequel k01 est de préférence un entier de 1 à 4, et
 de préférence encore 1), et de préférence encore un atome d'oxygène.

 Des exemples de groupe alkyle, de groupe hydrocarboné
 alicyclique et de groupes obtenus en combinant ces groupes dans R^{a02} ,
 25 R^{a03} , R^{a04} , R^{a6} et R^{a7} incluent les mêmes groupes que ceux mentionnés
 pour R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} de 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.

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 ou un groupe isopropyle, et de préférence encore un groupe éthyle ou un groupe isopropyle.

Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné alicyclique de R^{a02} , R^{a03} , R^{a04} , R^{a6} et R^{a7} est de préférence 5 à 12, et de préférence encore 5 à 10.

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

R^{a02} et R^{a03} sont de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes 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, un groupe cyclohexyle ou un groupe adamantyle.

De préférence, R^{a6} et R^{a7} sont chacun indépendamment un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence encore un groupe méthyle, un groupe éthyle ou un groupe isopropyle, et de préférence encore un groupe éthyle ou un groupe isopropyle.

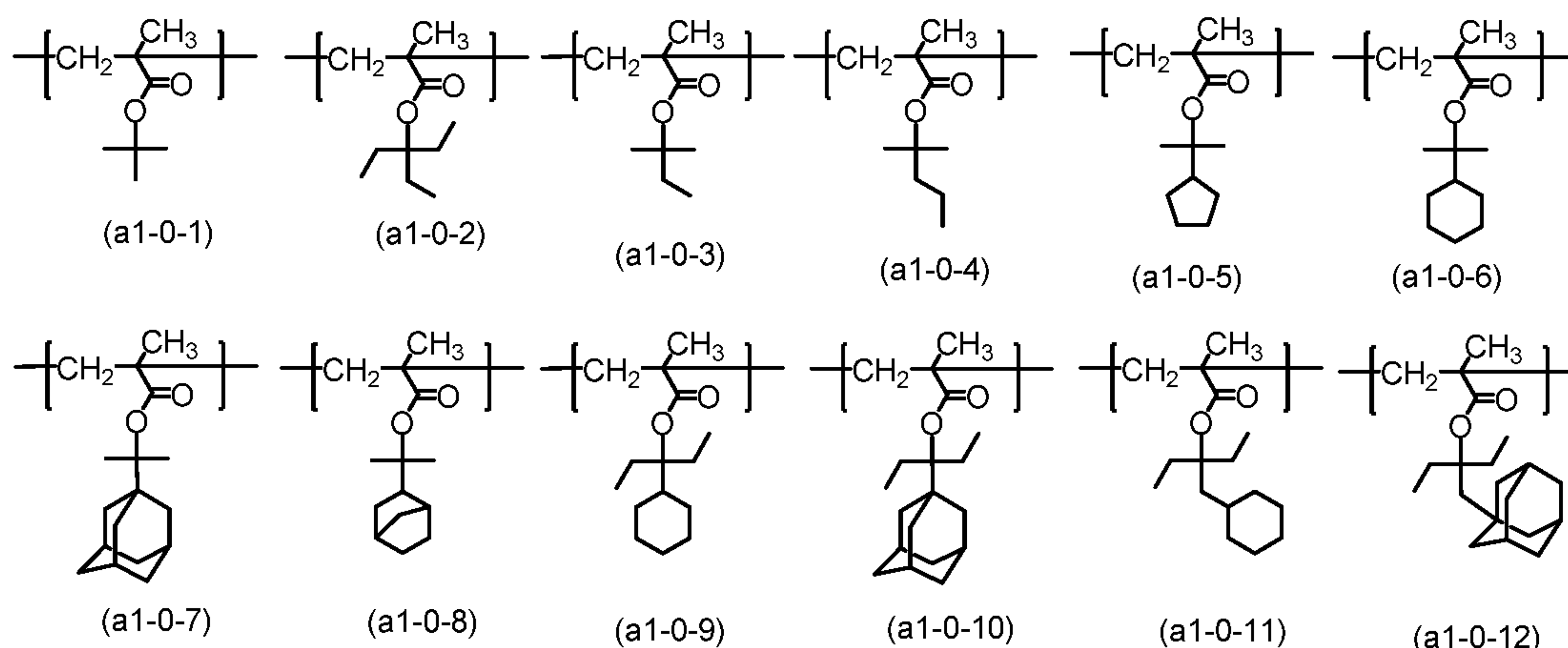
$m1$ est de préférence un entier de 0 à 3, et de préférence encore 0 ou 1,

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

$n1'$ est de préférence 0 ou 1.

[0044]

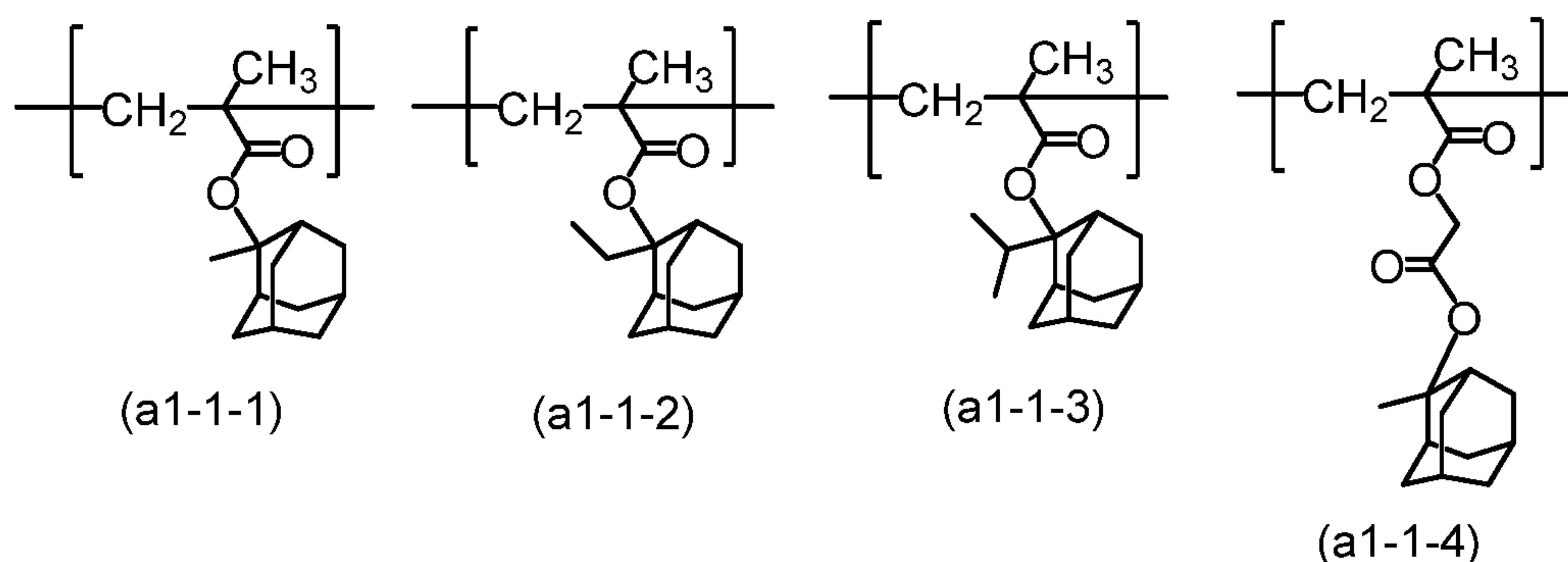
L'unité structurale (a1-0) inclut, par exemple, une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-0-1) à la formule (a1-0-12) et une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a01} dans l'unité structurale (a1-0) est substitué avec un atome d'hydrogène et est de préférence une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-0-1) à la formule (a1-0-10).



[0045]

L'unité structurale (a1-1) inclut, par exemple, les unités structurales dérivées des monomères mentionnés dans JP 2010-204646

- 5 A. Parmi ces unités structurales, une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-1-1) à la formule (a1-1-4) 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
- 10 formule (a1-1-1) à la formule (a1-1-4) est préférée encore.

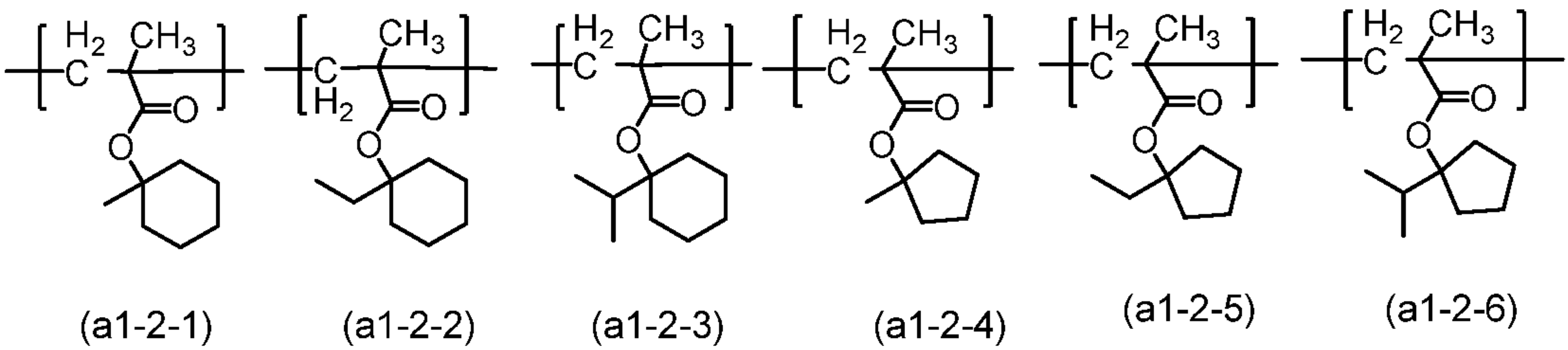


[0046]

Des exemples d'unité structurale (a1-2) incluent une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-2-1) à la

15 formule (a1-2-6) et une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a5} dans l'unité structurale (a1-2) est substitué avec un atome d'hydrogène, et une unité structurale représentée par l'une

quelconque de la formule (a1-2-2), la formule (a1-2-5) et la formule (a1-2-6) est préférées.



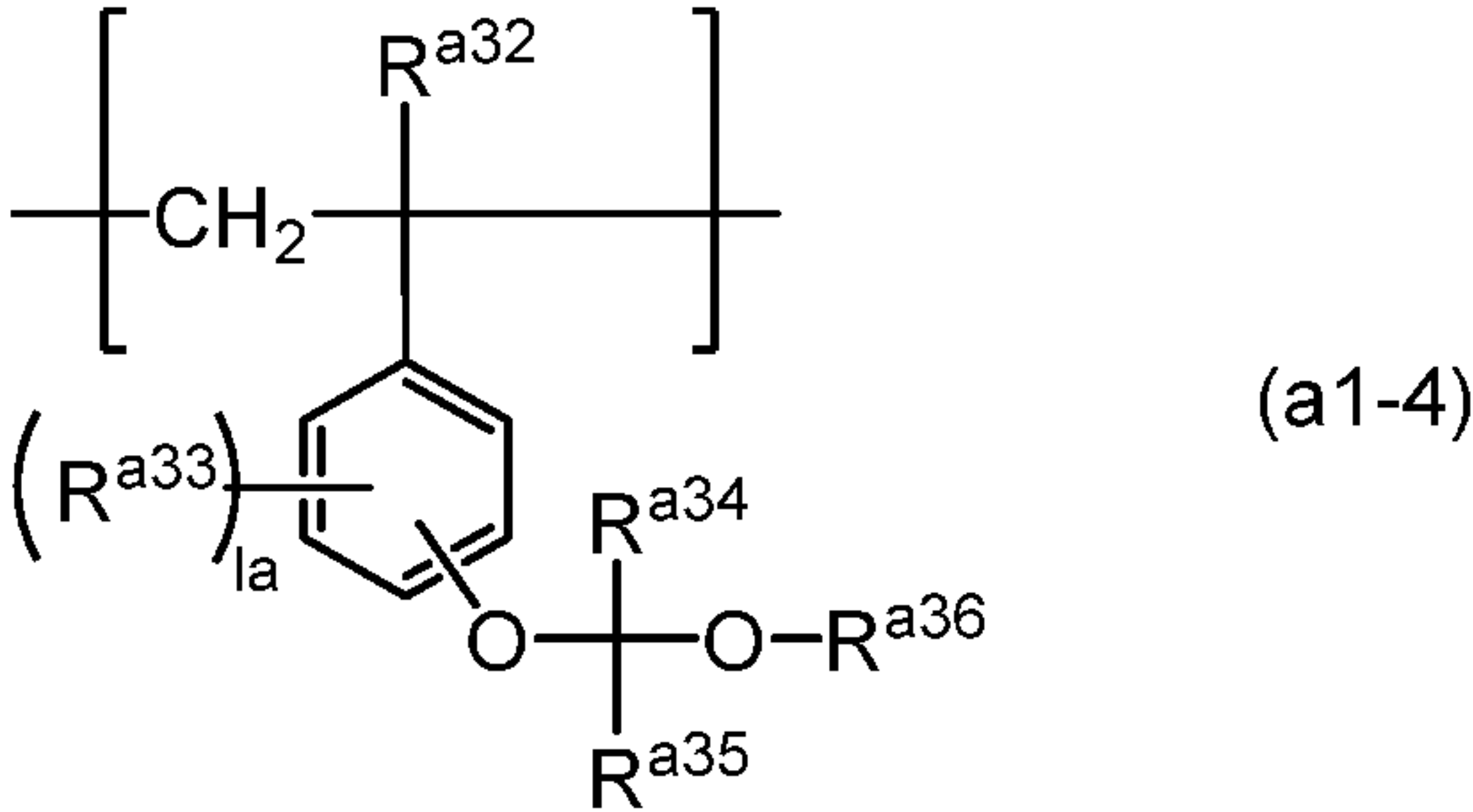
[0047]

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

10 Quand la résine (A) inclut une unité structurale (a1-1) et/ou une unité structurale (a1-2), leur teneur totale est habituellement 10 à 95 mol%, de préférence 15 à 90 mol%, de préférence encore 20 à 85 mol%, de préférence encore 25 à 75 mol%, et de préférence encore 30 à 70 mol% sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

[0048]

15 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)"):



20 où, dans la formule (a1-4),
Ra³² représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone qui peut avoir éventuellement un atome d'halogène,

25 Ra³³ 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 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,

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

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-.

[0049]

Des exemples de groupe alkyle dans R^{a32} et R^{a33} incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe 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 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 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, un groupe perfluorohexyle et analogues.

Des exemples de groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe pentyloxy et un groupe hexyloxy. Parmi ces groupes, un groupe alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone est préféré, un groupe méthoxy ou un

groupe éthoxy sont préférés encore, et un groupe méthoxy est préféré encore.

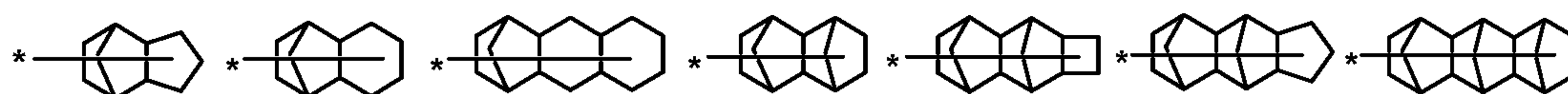
Des exemples de groupe alkylcarbonyle incluent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle.

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

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

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 heptyle, un groupe octyle et analogues.

Le groupe hydrocarboné alicyclique peut être monocyclique ou
15 polycyclique, et des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique incluent les groupes cycloalkyle comme 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
20 adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants (* représente un site de liaison).



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

Des exemples de groupe combiné incluent un groupe obtenu en combinant le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique mentionnés ci-dessus (par exemple un groupe cycloalkylalkyle), un groupe
30 aralkyle comme un groupe benzyle, un groupe hydrocarboné aromatique 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.), un groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe
35 hydrocarboné alicyclique (un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle, etc.), un groupe aryl-cyclohexyle comme 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 des groupes
5 obtenus en combinant ces groupes.

[0050]

Dans la formule (a1-4), R^{a32} est de préférence un atome d'hydrogène,

R^{a33} est de préférence un groupe alcoxy ayant 1 à 4 atomes de
10 carbone, de préférence encore un groupe méthoxy et un groupe éthoxy, et de préférence encore un groupe méthoxy,

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

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

R^{a35} est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de
15 carbone ou un groupe hydrocarboné alicyclique, et de préférence encore un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

Le groupe hydrocarboné 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 aliphatique 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.

[0051]

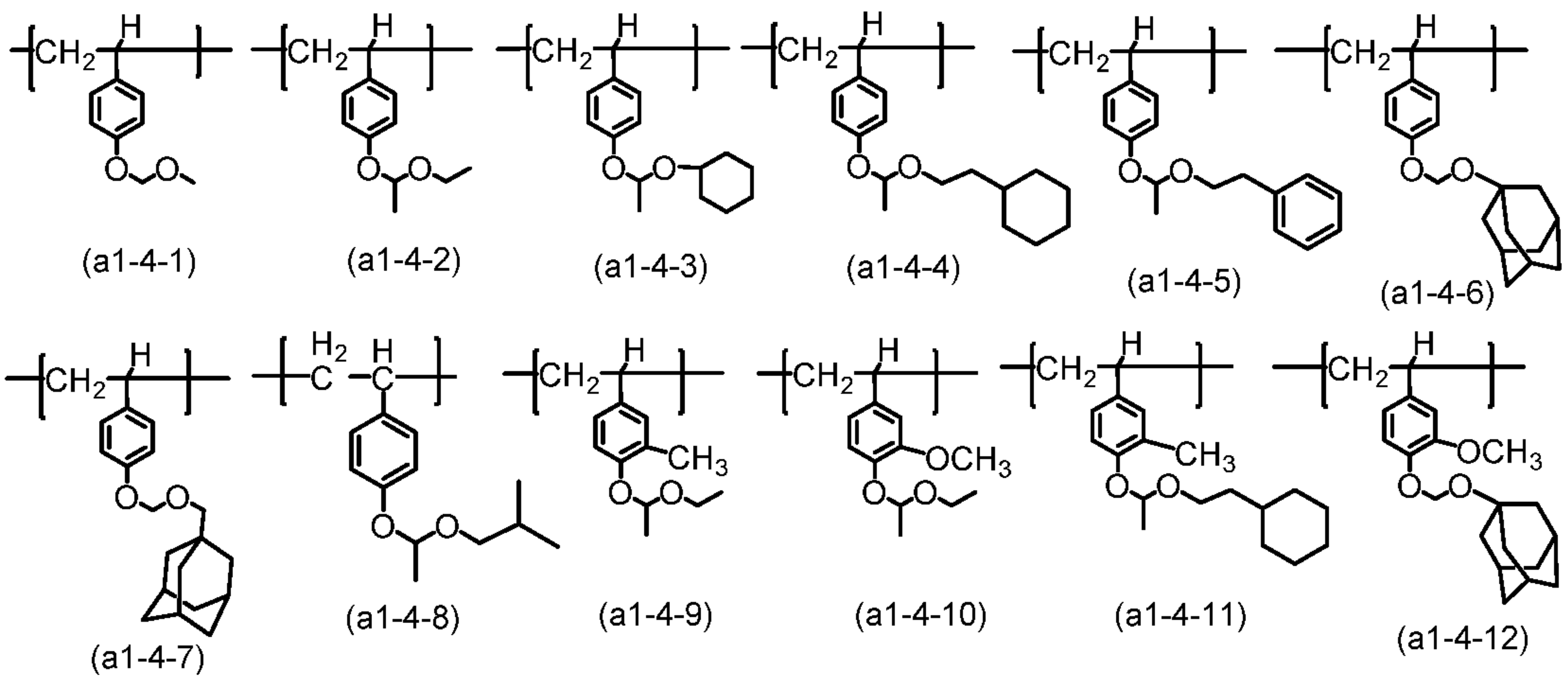
$-OC(R^{a34})(R^{a35})-O-R^{a36}$ dans l'unité structurelle (a1-4) est
30 éliminé par mise en contact avec un acide (par exemple, l'acide p-toluènesulfonique) pour former un groupe hydroxy.

[0052]

L'unité structurelle (a1-4) inclut, par exemple, les unités structurelles dérivées des monomères mentionnés dans JP 2010-204646
35 A. L'unité structurelle inclut de préférence les unités structurelles représentées par la formule (a1-4-1) à la formule (a1-4-12) et une unité

structurale dans laquelle un atome d'hydrogène correspondant à R^{a32} dans l'unité structurale (a1-4) est substitué avec un groupe méthyle, et de préférence encore les unités structurales représentées par la formule (a1-4-1) à la formule (a1-4-5) et la formule (a1-4-10).

5

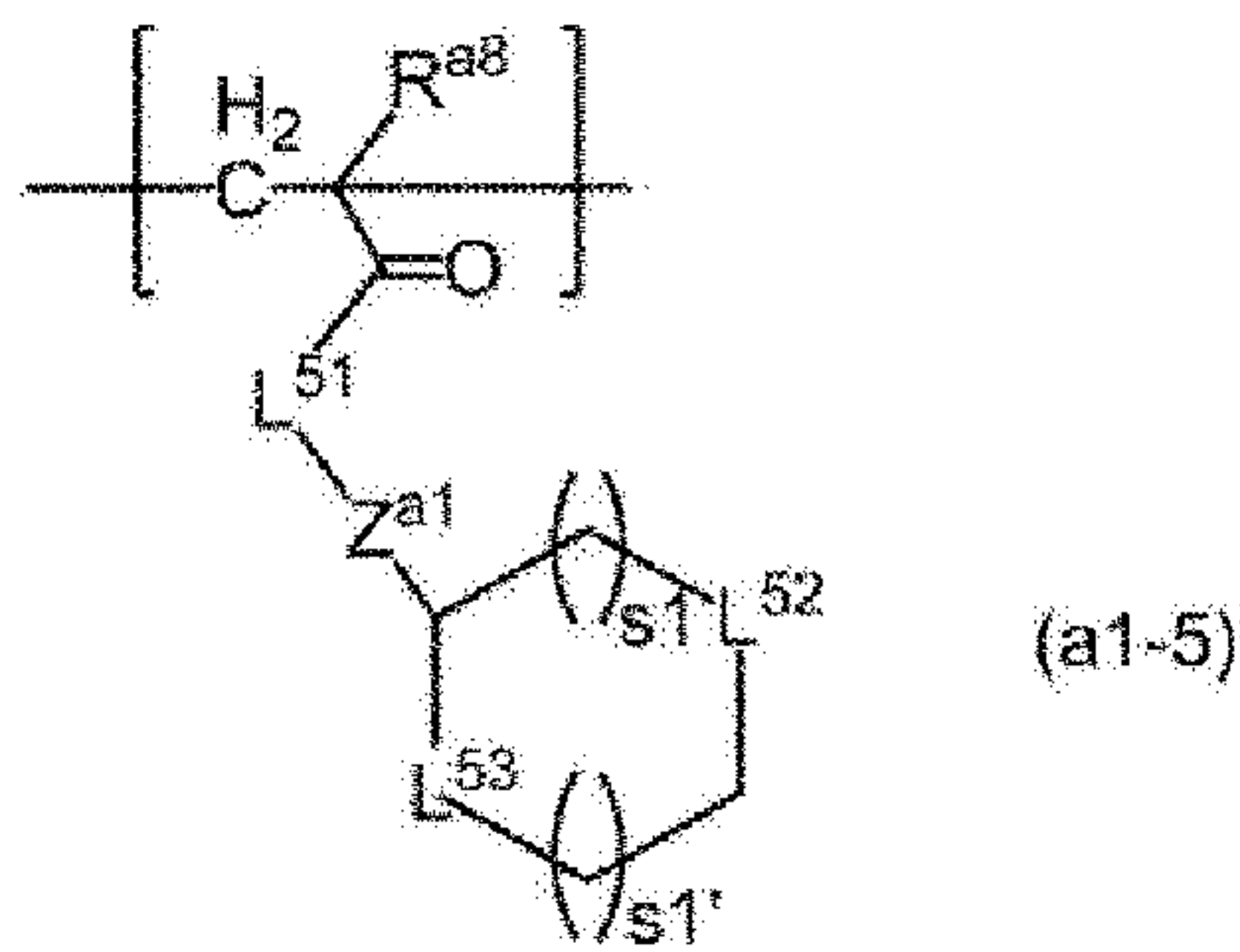


[0053]

Quand la résine (A) inclut l'unité structurale (a1-4), la teneur est de préférence 10 à 95 mol%, de préférence encore 15 à 90 mol%, de préférence encore 20 à 85 mol%, de préférence encore 20 à 70 mol%, et de préférence encore 20 à 60 mol%, sur la base du total de toutes les unités structurales de la résine (A).

15 [0054]

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)").



20 Dans la formule (a1-5),

R^{a8} 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,

Z^{a1} représente une simple liaison ou $^{*}-(CH_2)_{h3}-CO-L^{54}-$, $h3$ représente un entier de 1 à 4, et * représente un site de 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.

10 [0055]

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
 15 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,

20 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-,

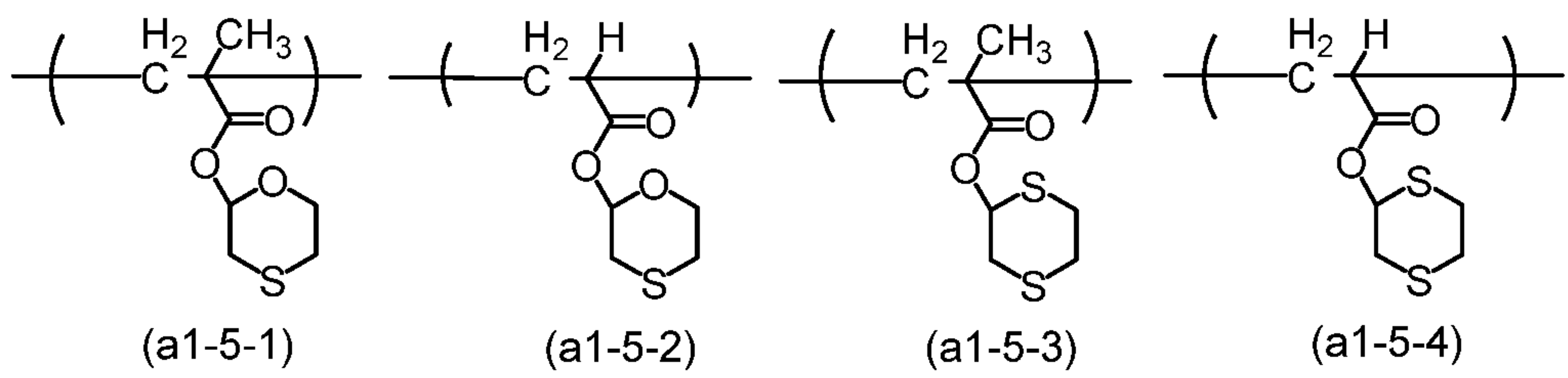
$s1$ est de préférence 1,

$s1'$ est de préférence un entier de 0 à 2, et

25 Z^{a1} est de préférence une simple liaison ou $^{*}-CH_2-CO-O-$.

[0056]

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
 30 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 préférées encore.

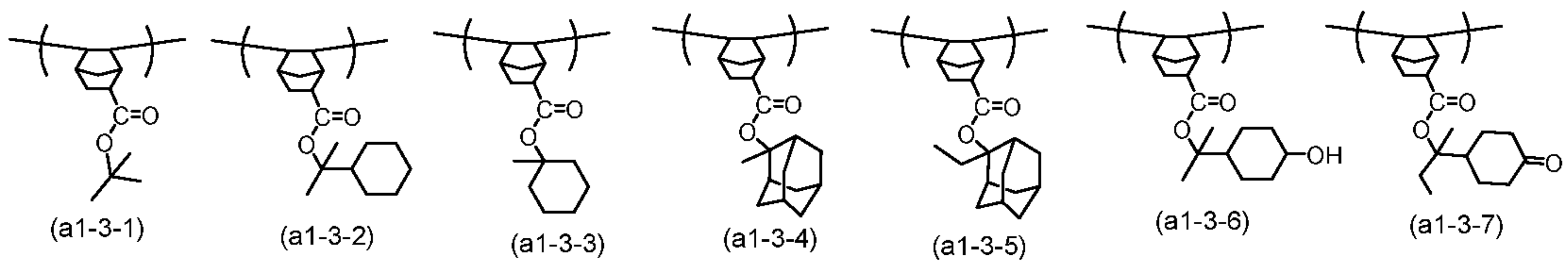


[0057]

Quand la résine (A) inclut l'unité structurelle (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 structurelles de la résine (A).

[0058]

L'unité structurelle (a1) inclut aussi les unités structurelles suivantes.



[0059]

Quand la résine (A) inclut les unités structurelles mentionnées ci-dessus comme (a1-3-1) à (a1-3-7), la teneur est de préférence 10 à 95 mol%, de préférence encore 15 à 90 mol%, de préférence encore 20 à 85 mol%, de préférence encore 20 à 70 mol%, et de manière particulièrement préférable 20 à 60 mol%, sur la base de toutes les unités structurelles de la résine (A).

[0060]

<Unité structurelle (s)>

L'unité structurelle (s) est dérivée d'un monomère n'ayant pas de groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelé "monomère (s)"). Il est possible d'utiliser, comme monomère duquel l'unité structurelle (s) est dérivée, un monomère n'ayant pas de groupe labile en milieu acide connu dans le domaine des résists.

L'unité structurelle (s) a de préférence un groupe hydroxy ou un cycle lactone. Quand une résine incluant une unité structurelle ayant un groupe hydroxy et n'ayant pas de groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelée "unité structurelle (a2)") et/ou une unité structurelle

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'adhésion à un substrat.

5 [0061]

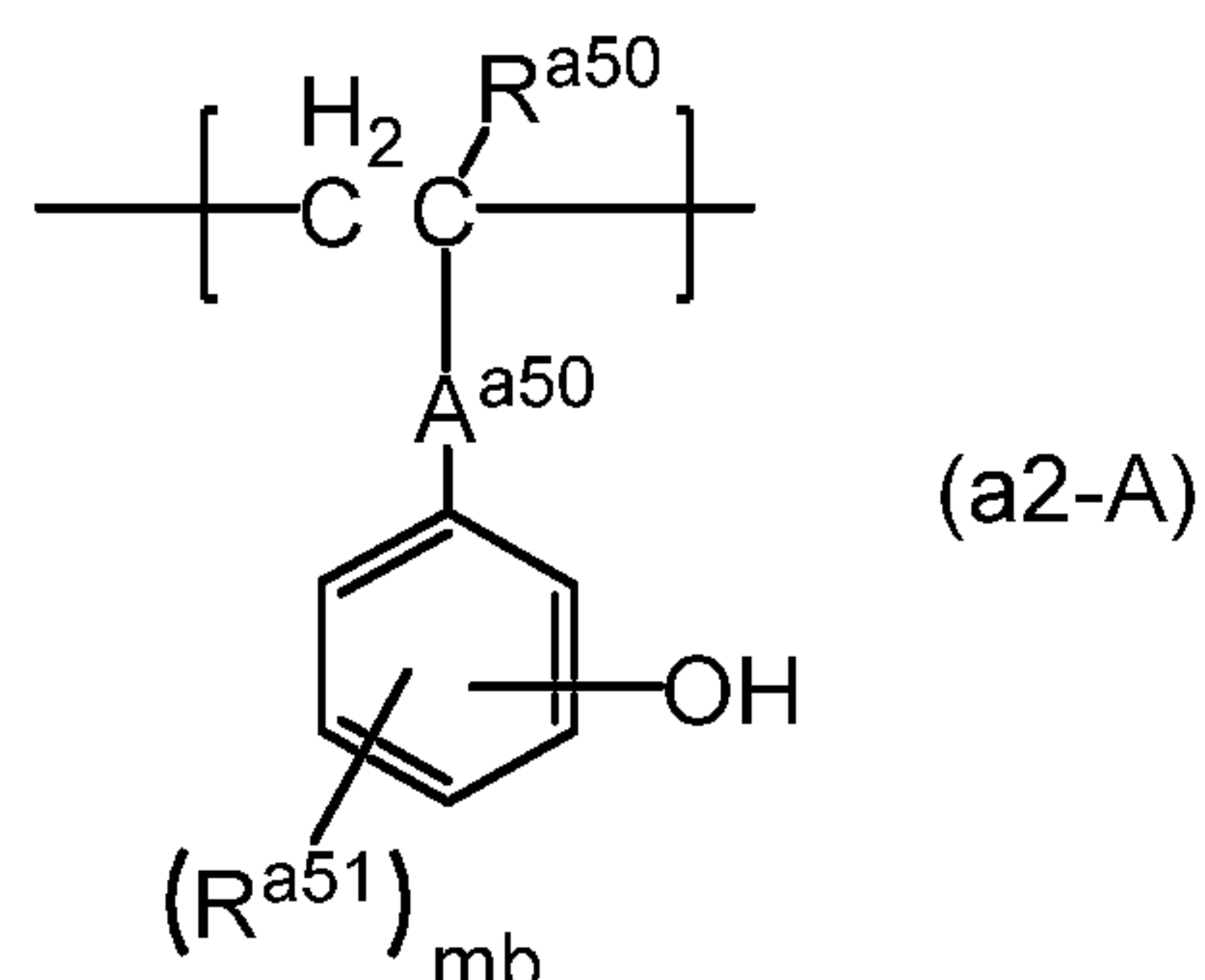
<Unité structurale (a2)>

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

Quand un motif de résist est produit à partir de la composition
 10 de résist de la présente invention, dans le cas où l'on utilise, comme source d'exposition, des rayons à haute énergie comme un laser excimère à KrF (248 nm), un faisceau d'électrons ou de la lumière ultraviolette extrême (UVE), une unité structurale (a2) ayant un groupe hydroxy phénolique est utilisé de préférence comme unité structurale (a2), et une
 15 unité structurale (a2-A) mentionnée ci-après est utilisée de préférence encore. Quand on utilise un laser excimère à 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 de préférence encore utilisé une unité structurale (a2-1) mentionnée ultérieurement.
 20 L'unité structurale (a2) peut être incluse seule, ou deux ou plusieurs unités structurales peuvent être incluses.

[0062]

Dans l'unité structurale (a2), des exemples d'unité structurale ayant un groupe hydroxy phénolique incluent une unité structurale
 25 représentée par la formule (a2-A) (dans la suite parfois appelée "unité structurale (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,

5 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 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,

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

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

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

15 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.

[0063]

20 Des exemples d'atome d'halogène dans R^{a50} 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
25 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-
30 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
35 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.

5 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. Un groupe alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone est préféré, un groupe méthoxy ou un groupe éthoxy est préféré encore, et un groupe méthoxy
10 est préféré encore.

Des exemples de groupe alkylcarbonyle dans R^{a51} incluent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle.

Des exemples de groupe alkylcarbonyloxy dans R^{a51} incluent un groupe acétyloxy, un groupe propionyloxy et un groupe butyryloxy.

15 R^{a51} est de préférence un groupe méthyle.

[0064]

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, $*-CO-O-$, $*-CO-O-A^{a52}-CO-O-$
20 ou $*-O-A^{a52}-CO-O-$ sont préférés.

[0065]

Des exemples de groupe alcanediyle 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-
25 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.

30 [0066]

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 $*-CO-O-CH_2-CO-O-$, et de préférence encore une simple liaison ou $*-CO-O-$.

[0067]

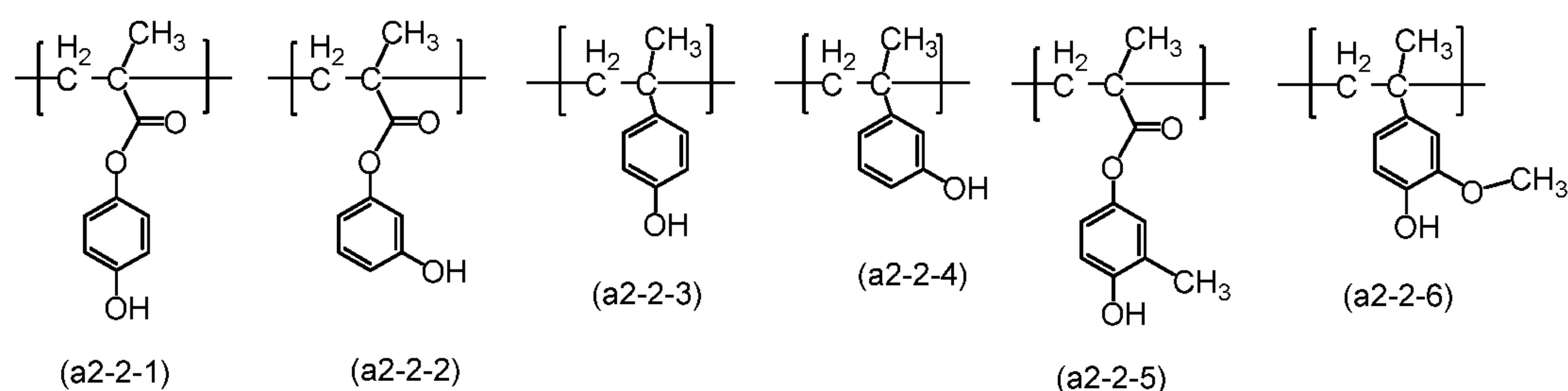
35 mb est de préférence 0, 1 ou 2, de préférence encore 0 ou 1, et de manière particulièrement préférable 0.

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

[0068]

5 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 (a2-2-6), et
 10 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 les unités structurelles représentées par la formule (a2-2-1) à la formule (a2-2-6). L'unité structurelle (a2-A) est de préférence représentée par la formule (a2-2-1), une unité structurelle représentée par
 15 la formule (a2-2-3), une unité structurelle représentée par la formule (a2-2-6) 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 structurelle représentée par la formule (a2-2-1), l'unité structurelle représentée par la formule (a2-2-3) ou l'unité
 20 structurelle représentée par la formule (a2-2-6).



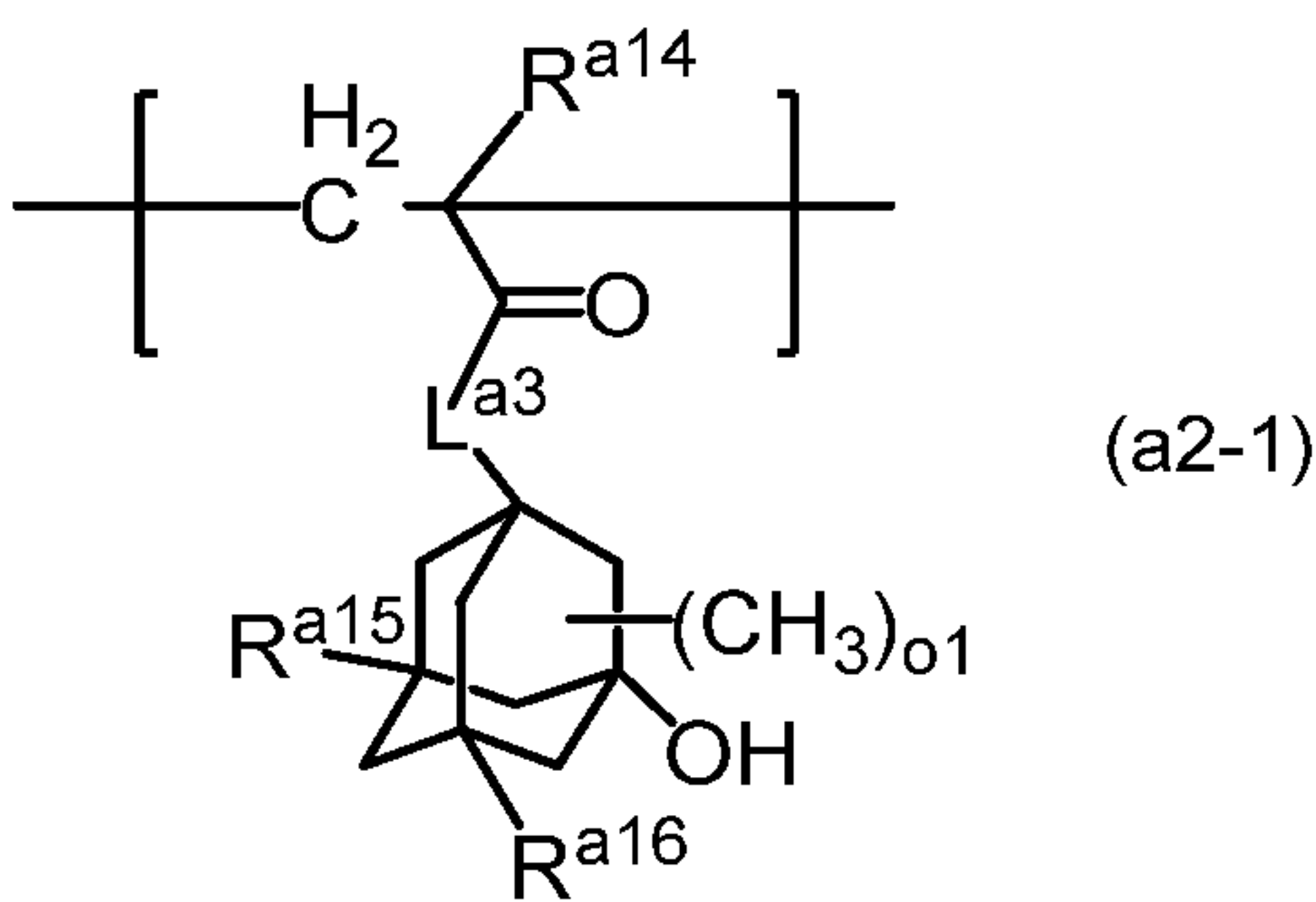
[0069]

25 Quand l'unité structurelle (a2-A) est incluse dans la résine (A), la teneur de l'unité structurelle (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 20 à 65 mol%, sur la base de toutes les unités structurelles.

30 L'unité structurelle (a2-A) peut être incluse dans une résine (A) en traitant une résine incluant une unité structurelle (a1-4) avec un acide comme l'acide p-toluènesulfonique. L'unité structurelle (a2-A) peut aussi

être incluse dans la résine (A) par polymérisation avec l'acétoxystyrène et traitement avec une substance alcaline comme l'hydroxyde de tétraméthylammonium.
[0070]

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



10 Dans la formule (a2-1),
L^{a3} représente -O- ou *-O-(CH₂)_{k2}-CO-O-,
k2 représente un entier de 1 à 7, et * représente une liaison à -CO-,
R^{a14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
15 R^{a15} et R^{a16} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe hydroxy, et
o1 représente un entier de 0 à 10.

[0071]

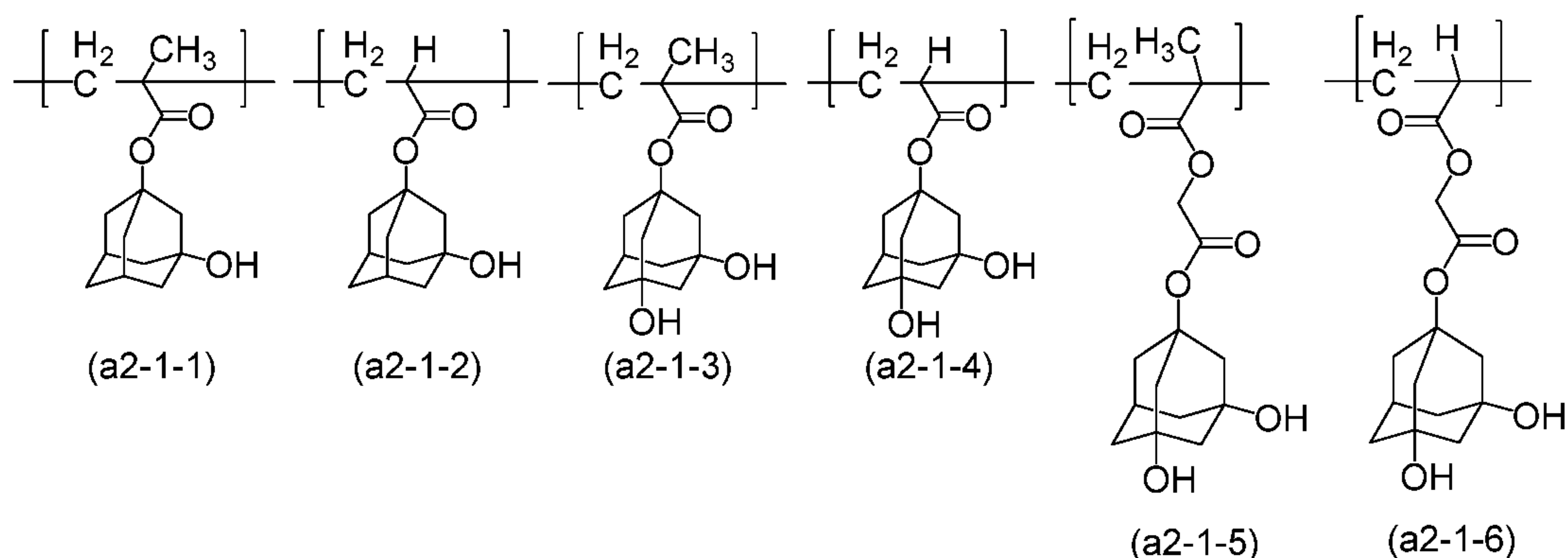
Dans la formule (a2-1), L^{a3} est de préférence -O- ou -O-(CH₂)_{f1}-CO-O- (f1 représente un entier de 1 à 4), et de préférence encore -O-,
20 R^{a14} est de préférence un groupe méthyle,
R^{a15} est de préférence un atome d'hydrogène,
R^{a16} est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy, et
25 o1 est de préférence un entier de 0 à 3, et de préférence encore 0 ou 1.

[0072]

L'unité structurelle (a2-1) inclut, par exemple, les unités structurelles 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 préférée, une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a2-1-1) à la formule (a2-1-4) est préférée encore, et une unité structurale représentée par la

5 formule (a2-1-1) ou la formule (a2-1-3) est préférée encore.



[0073]

Quand la résine (A) inclut l'unité structurale (a2-1), la teneur

10 est habituellement 1 à 45 mol%, de préférence 1 à 40 mol%, de préférence encore 1 à 35 mol%, et de préférence encore 1 à 20 mol%, et de préférence encore 1 à 10 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

15 [0074]

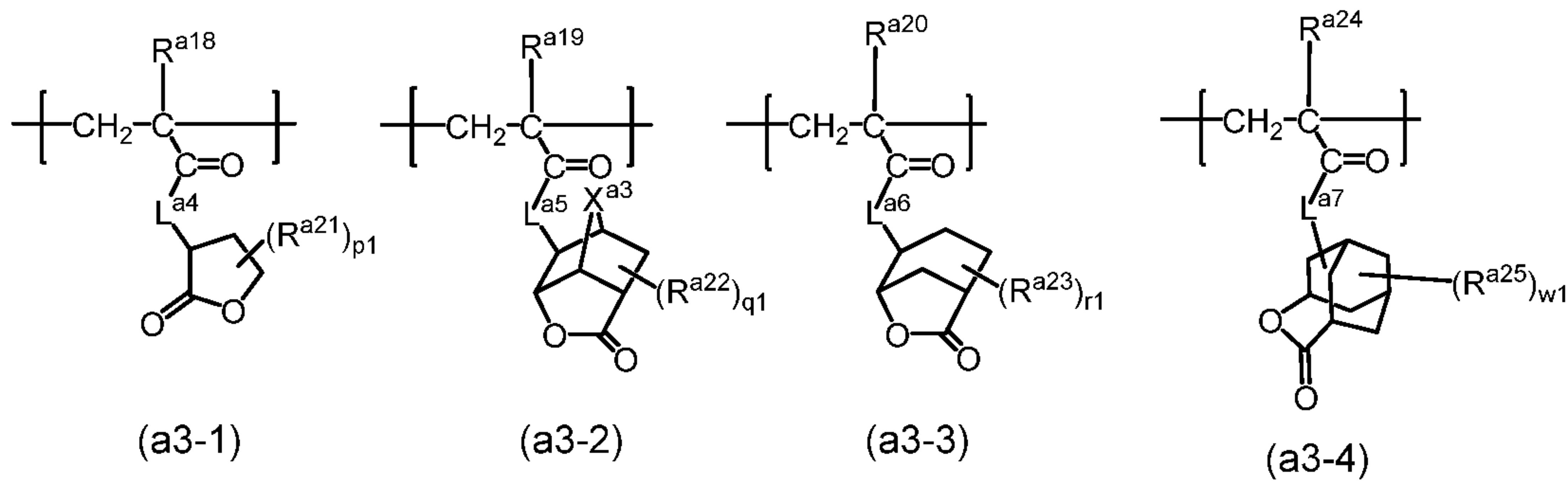
<Unité structurale (a3)>

Le cycle lactone porté par 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

20 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 suivante (a3-2)) est cité à titre d'exemple.

[0075]

25 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),

5 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 $^*-O-L^{a8}-O-CO-L^{a9}-O-$,

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

 * représente un site de liaison à un groupe carbonyle,

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

15 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

20 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,

25 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

30 autres.

[0076]

Des exemples du 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 du 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 groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

Des exemples du 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 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 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.

[0077]

Dans la formule (a3-1) à la formule (a3-3), L^{a4} , L^{a5} , et L^{a6} sont chacun indépendamment de préférence -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-CH₂-CO-O-, et de préférence encore un atome d'oxygène,

R^{a18} , R^{a19} , R^{a20} et R^{a21} sont chacun indépendamment 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, p_1 , q_1 et r_1 sont chacun indépendamment un entier de 0 à 2, et de préférence encore 0 ou 1.

[0078]

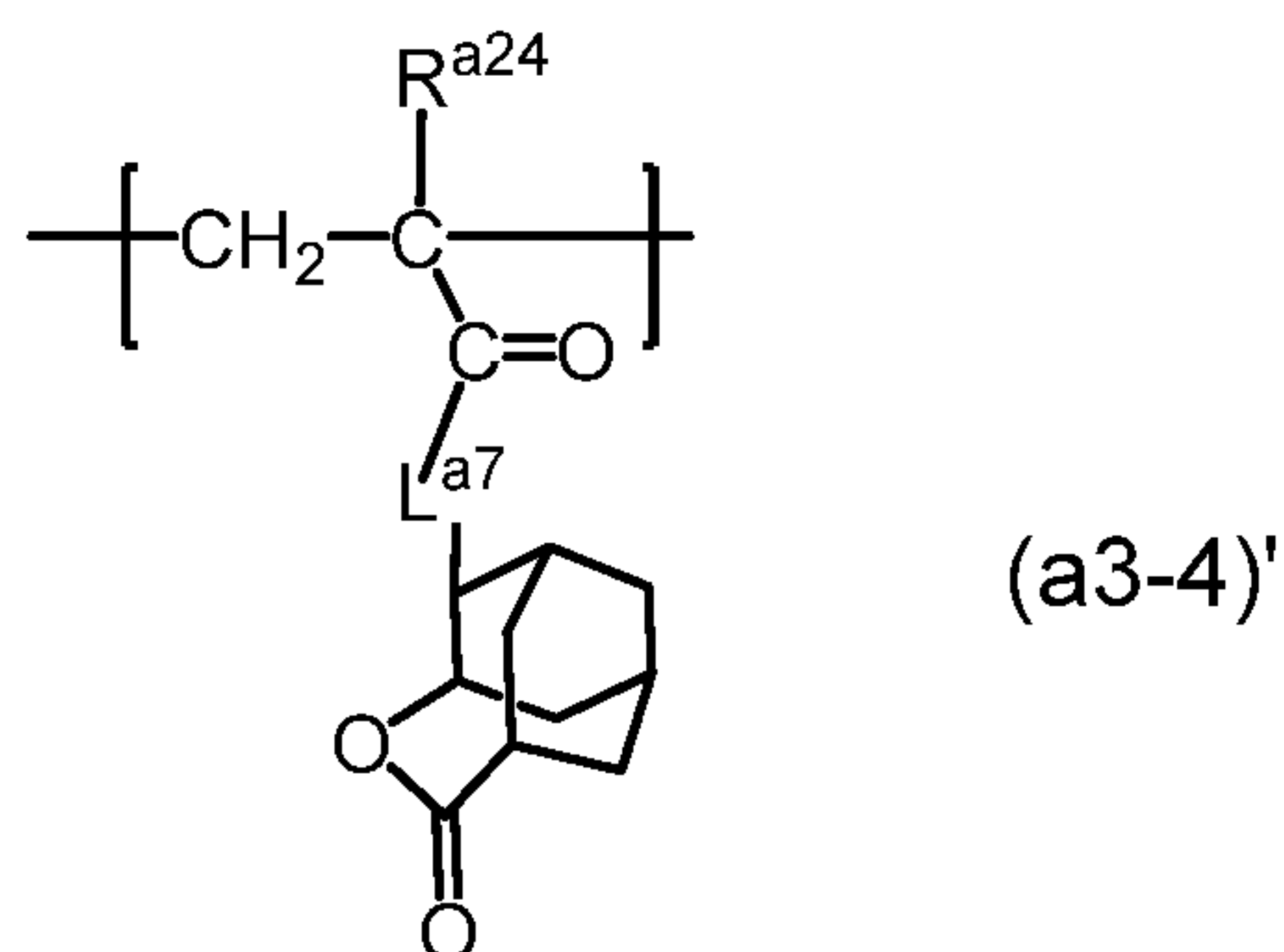
Dans la formule (a3-4), R^{a24} est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle, et de préférence encore un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

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

w_1 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)':

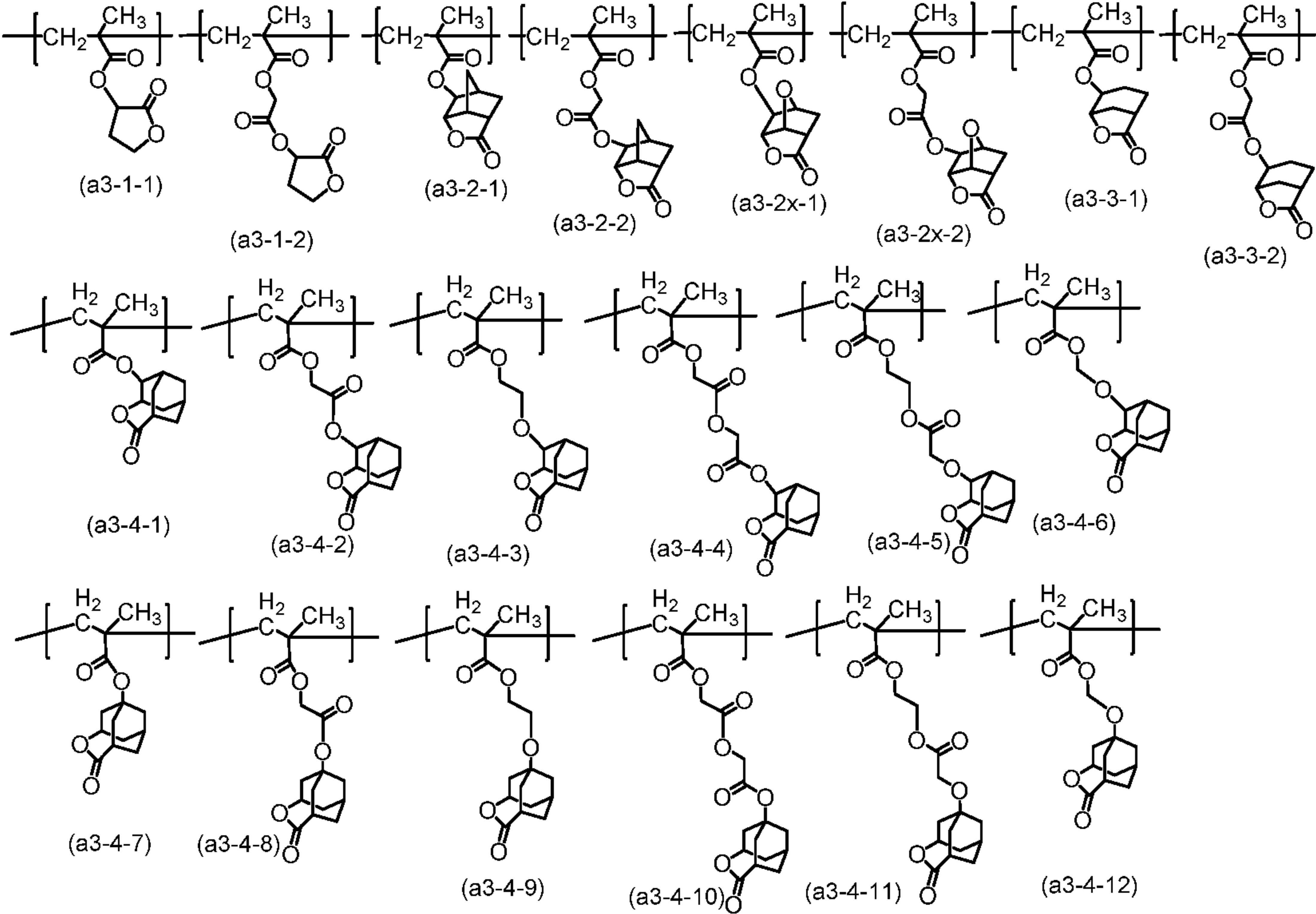


où R^{a24} et L^{a7} sont les mêmes que ceux définis ci-dessus.

[0079]

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.

[0080]



[0081]

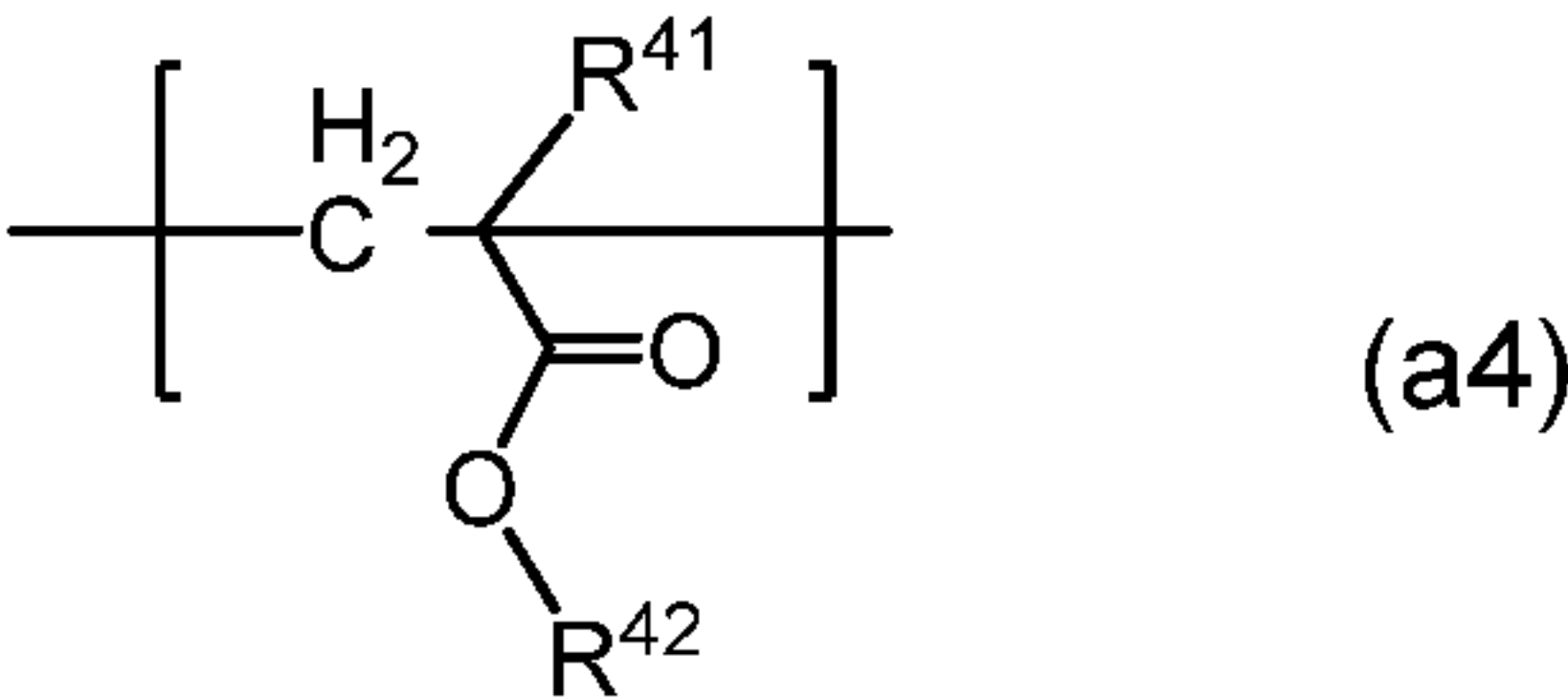
Quand la résine (A) inclut l'unité structurelle (a3), la teneur totale est habituellement 5 à 70 mol%, de préférence 10 à 65 mol%, et de préférence encore 10 à 60 mol%, sur la base de toutes les unités structurelles de la résine (A).

Chaque teneur de l'unité structurelle (a3-1), l'unité structurelle (a3-2), l'unité structurelle (a3-3) ou l'unité structurelle (a3-4) est de préférence 5 à 60 mol%, de préférence encore 5 à 50 mol%, et de préférence encore 10 à 50 mol%, sur la base de toutes les unités structurelles de la résine (A).

[0082]

<Unité structurelle (a4)>

Des exemples d'unité structurelle (a4) incluent les unités structurelles suivantes:



où, dans la formule (a4),

R^{41} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et

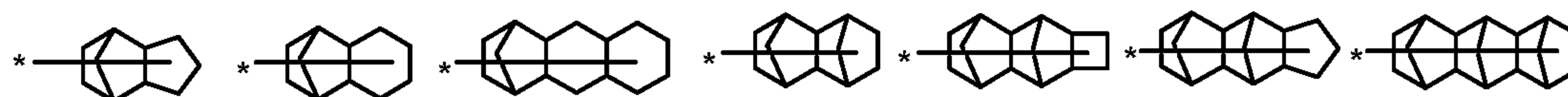
R^{42} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 24 atomes de carbone qui a un atome de fluor, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$.

Des exemples du 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.

[0083]

Des exemples du 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 du groupe hydrocarboné saturé alicyclique 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 un site de liaison).



25

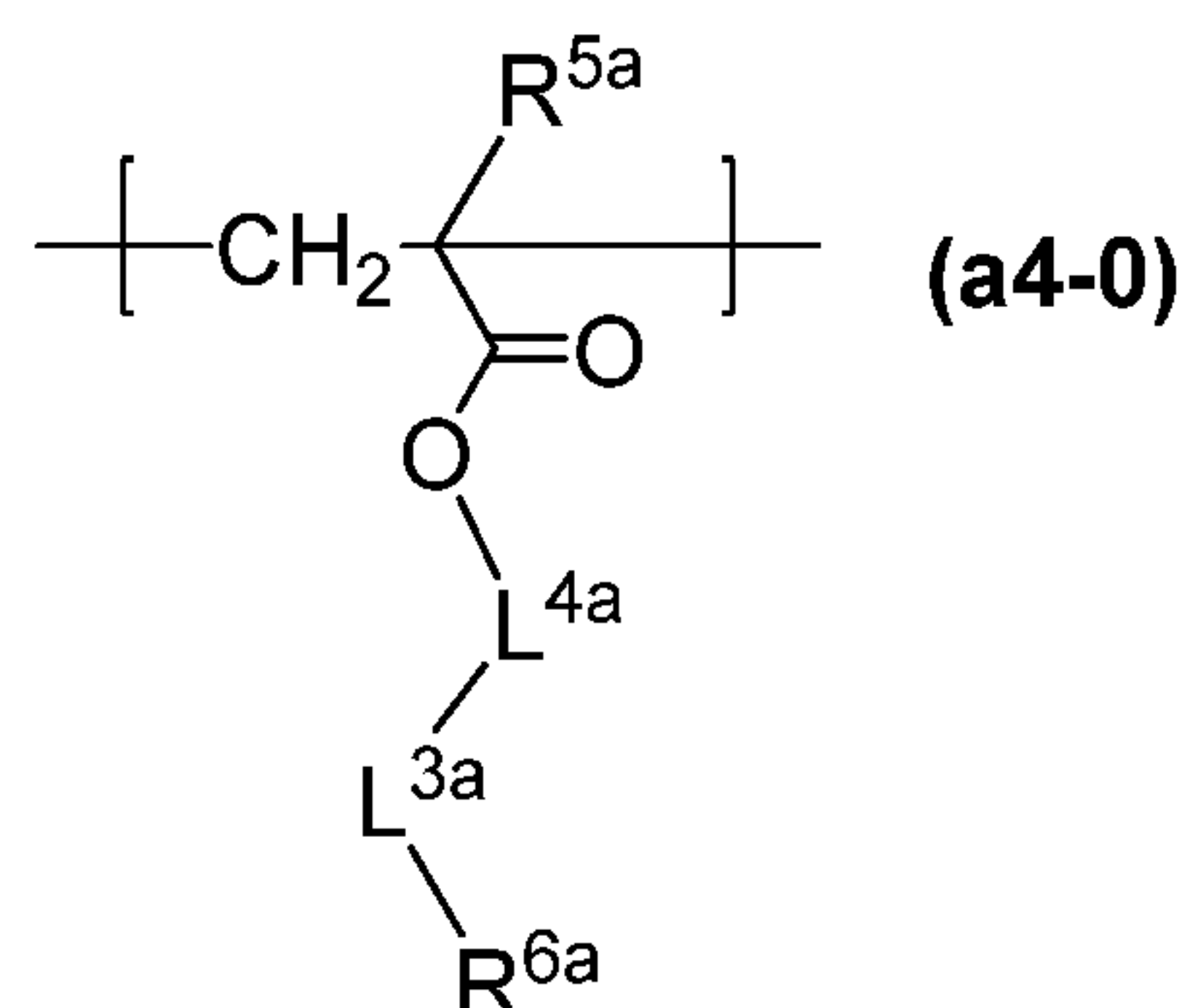
Des exemples du groupe formé par combinaison incluent des groupes formés en combinant un ou plusieurs groupes alkyle ou un ou plusieurs groupes alcanediyle avec un ou plusieurs groupes hydrocarbonés alicycliques, et incluent un groupe alcanediyle-groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné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

[0084]

Des exemples d'unité structurale (a4) incluent une unité structurale représentée par au moins une choisie dans le groupe

35

consistant en la formule (a4-0), la formule (a4-1), la formule (a4-2), la formule (a4-3) et la formule (a4-4):



5 où, dans la formule (a4-0),

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

L^{4a} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 4 atomes de carbone,

10 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

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

[0085]

Des exemples du groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent dans L^{4a} incluent les groupes alcanediyle linéaires comme un
15 groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle et un groupe butane-1,4-diyle; et les groupes 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-
20 méthylpropane-1,2-diyle.

Des exemples du groupe perfluoroalcanediyle dans L^{3a} incluent un 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,
25 un groupe perfluorobutane-1,4-diyle, un groupe perfluorobutane-2,2-diyle, un groupe perfluorobutane-1,2-diyle, un groupe perfluoropentane-1,5-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
30 groupe perfluoroheptane-1,7-diyle, un groupe perfluoroheptane-2,2-diyle,

un groupe perfluoroheptane-3,4-diyle, un groupe perfluoroheptane-4,4-diyle, 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 du groupe perfluorocycloalcanediyle dans L^{3a} incluent un groupe perfluorocyclohexanediyle, un groupe perfluorocyclopentanediyle, un groupe perfluorocycloheptanediyle, un groupe perfluoroadamantanediyle et analogues.

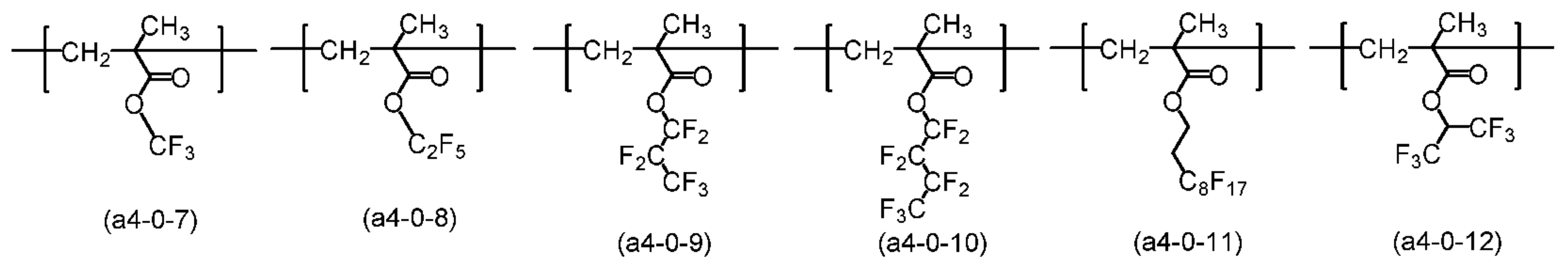
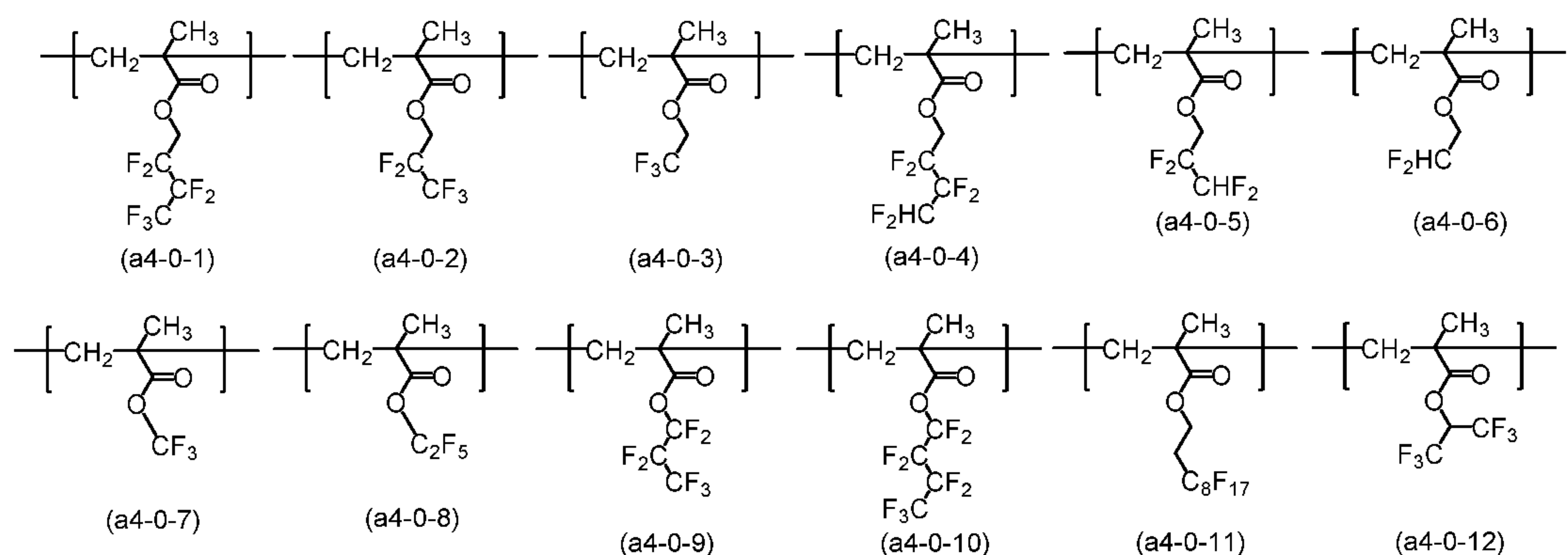
[0086]

10 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.

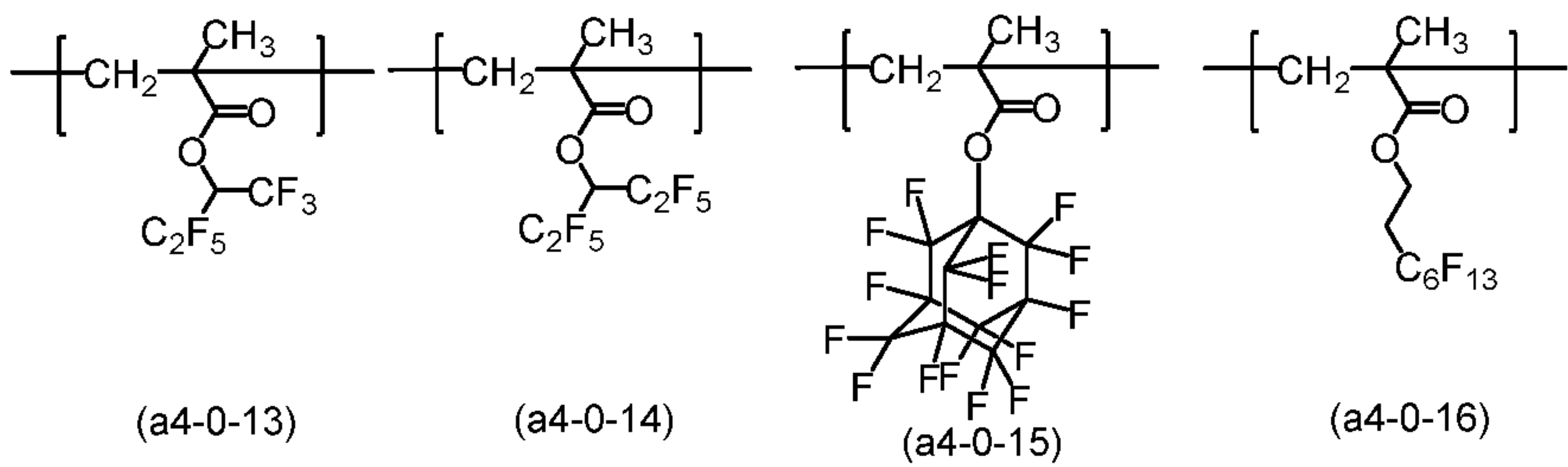
L^{3a} est de préférence un groupe perfluoroalcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe perfluoroalcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone.

[0087]

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

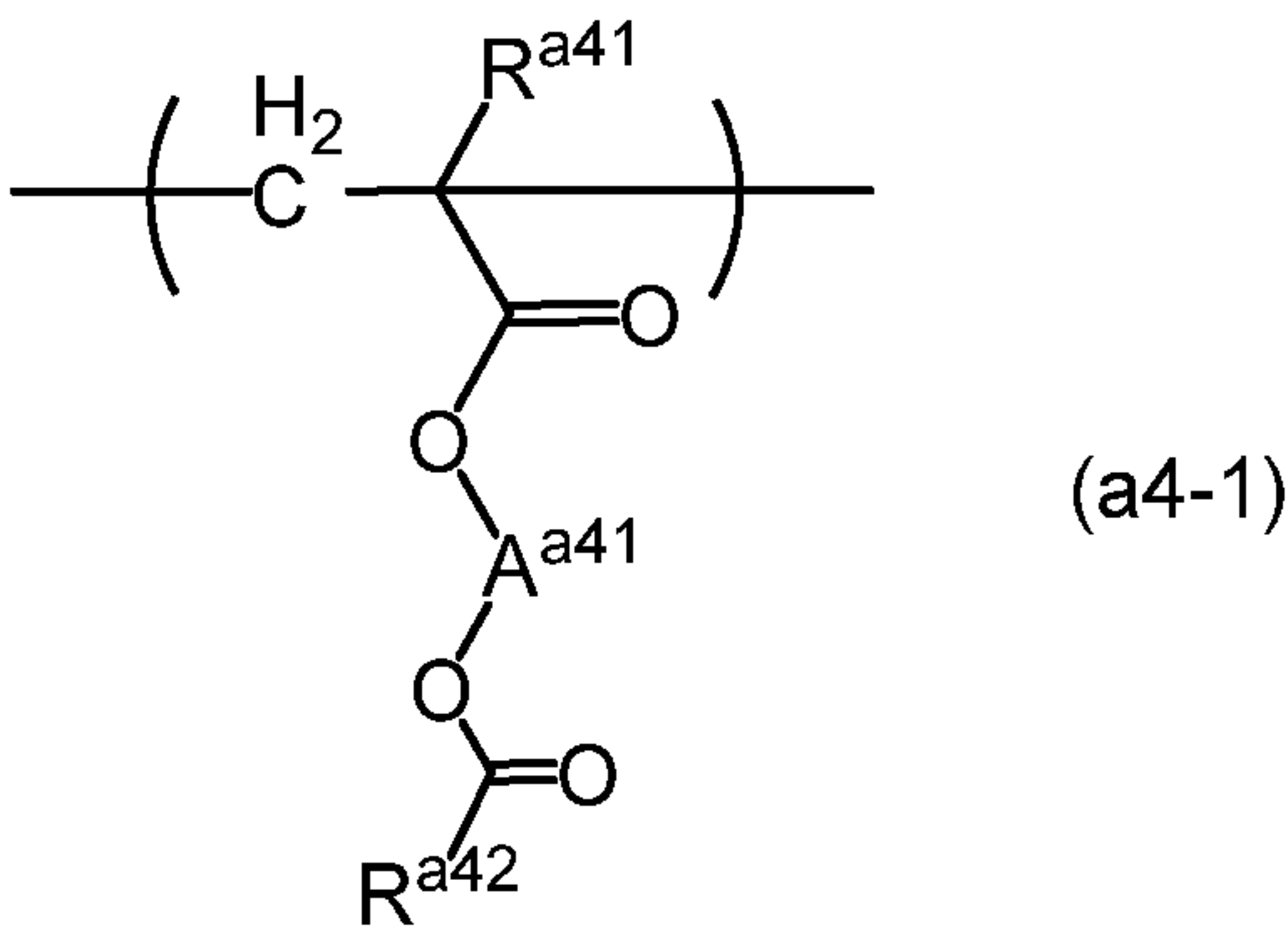


[0088]



5

[0089]



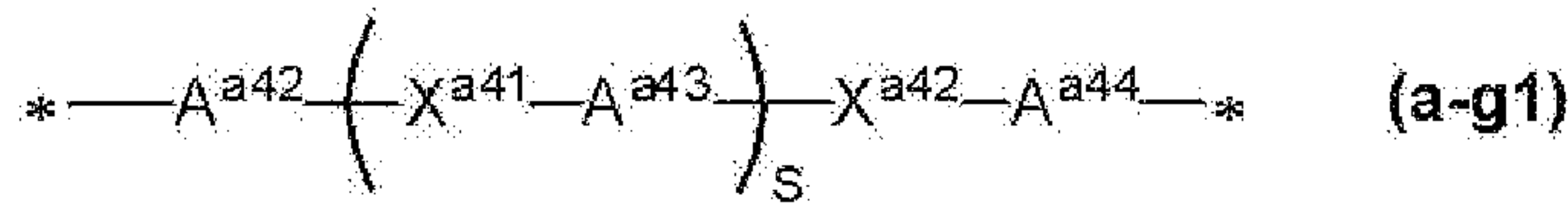
où, dans la formule (a4-1),

R^{a41} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

10 R^{a42} représente un groupe hydrocarboné 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 formule (a-g1), dans lequel au moins l'un de A^{a41} et R^{a42} a, comme

15 substituant, un atome d'halogène (de préférence un atome de fluor):



[dans lequel , 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 avoir un substituant,

20

A^{a43} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné aliphatique divalent ayant 1 à 5 atomes de carbone qui peut avoir un substituant,

- 5 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} , A^{a43} , A^{a44} , X^{a41} et X^{a42} est 7 ou moins], et

* est un site de liaison et * sur le côté droit est un site de liaison à -O-CO- R^{a42} .

[0090]

- 10 Des exemples du 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.

- 15 Des exemples du 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.

- 20 Des exemples du 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 comme un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants (* représente un site de liaison).



- 30 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 saturés, et incluent un groupe alcanediyle-groupe hydrocarboné alicyclique saturé, un groupe hydrocarboné alicyclique saturé-groupe alkyle, un groupe alcanediyle-groupe hydrocarboné alicyclique saturé-groupe alkyle et analogues.

[0091]

Des exemples de substituant porté 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 de fluor est préféré:



où, dans la formule (a-g3),

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

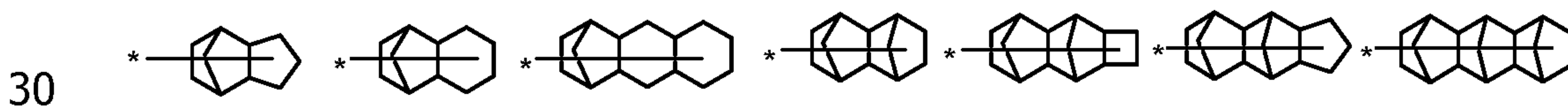
A^{a45} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 17 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène, et

* représente un site de 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 ayant 1 à 17 atomes de carbone ayant au moins un atome d'halogène.

[0092]

Des exemples de groupe hydrocarboné aliphatique 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 un site de liaison):



Des exemples de groupe formé par combinaison incluent un groupe obtenu 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.
[0093]

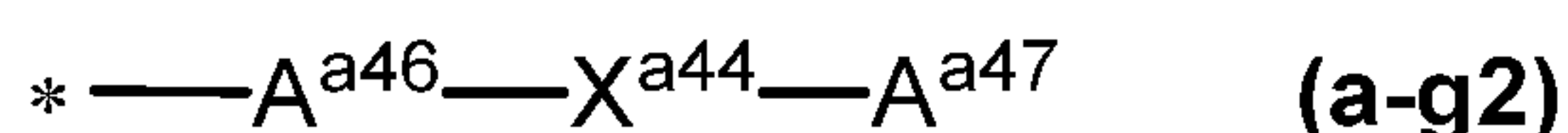
5 R^{a42} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé ayant éventuellement un atome d'halogène, et de préférence encore un groupe alkyle ayant un atome d'halogène et/ou un groupe hydrocarboné saturé ayant un groupe représenté par la formule (a-g3).

10 Lorsque R^{a42} est un groupe hydrocarboné saturé ayant un atome d'halogène, un groupe hydrocarboné saturé ayant un atome de fluor est préféré, un groupe perfluoroalkyle ou un groupe perfluorocycloalkyle est préféré encore, un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone est préféré encore, et un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone est particulièrement préféré. Des exemples
15 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.

20 Lorsque 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
25 par la formule (a-g3) comme substituant, leur nombre est de préférence 1.

[0094]

Lorsque R^{a42} est un groupe hydrocarboné saturé ayant le groupe représenté par la formule (a-g3), R^{a42} est de préférence encore un
30 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,

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

A^{a47} représente un groupe hydrocarboné aliphatique 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

* représente un site de liaison à un groupe carbonyle.

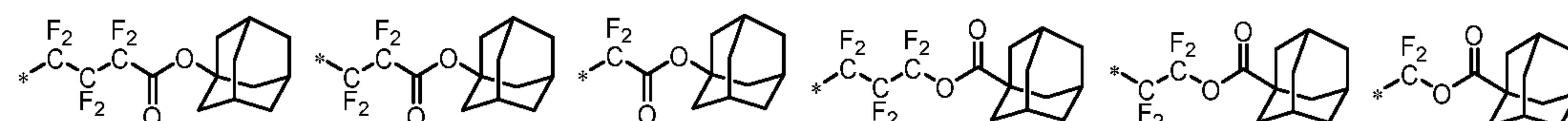
10 [0095]

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.

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.

[0096]

La structure préférée du groupe représenté par la formule (a-g2) est la structure suivante (* est un site de liaison à un groupe carbonyle).



[0097]

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.

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

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.

[0098]

- 5 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 saturé alicyclique divalent monocyclique, et les groupes hydrocarbonés saturés divalents formés en combinant un groupe
- 10 alcanediyle et un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent. Des exemples spécifiques de ceux-ci 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
- 15 analogues.

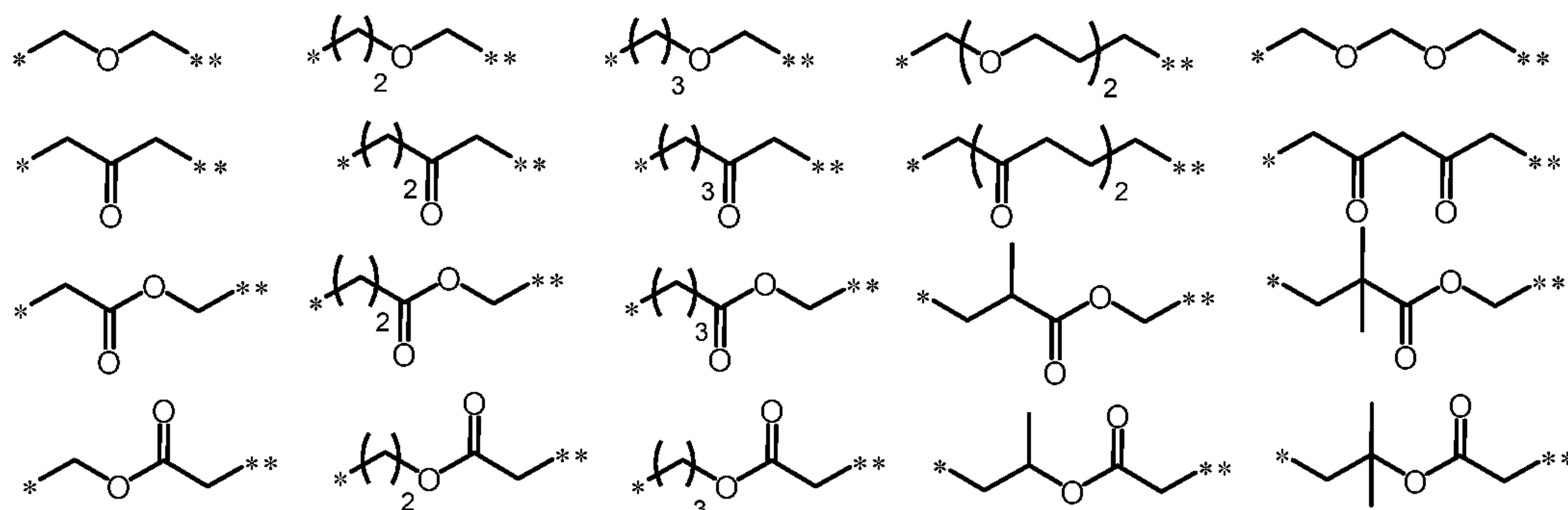
Des exemples de substituant du groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par A^{a42} , A^{a43} et A^{a44} incluent un groupe hydroxy et un groupe alcoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone.

s est de préférence 0.

- 20 [0099]

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 ** représentent chacun un site liaison, et ** est un site de liaison à $-O-CO-R^{a42}$.

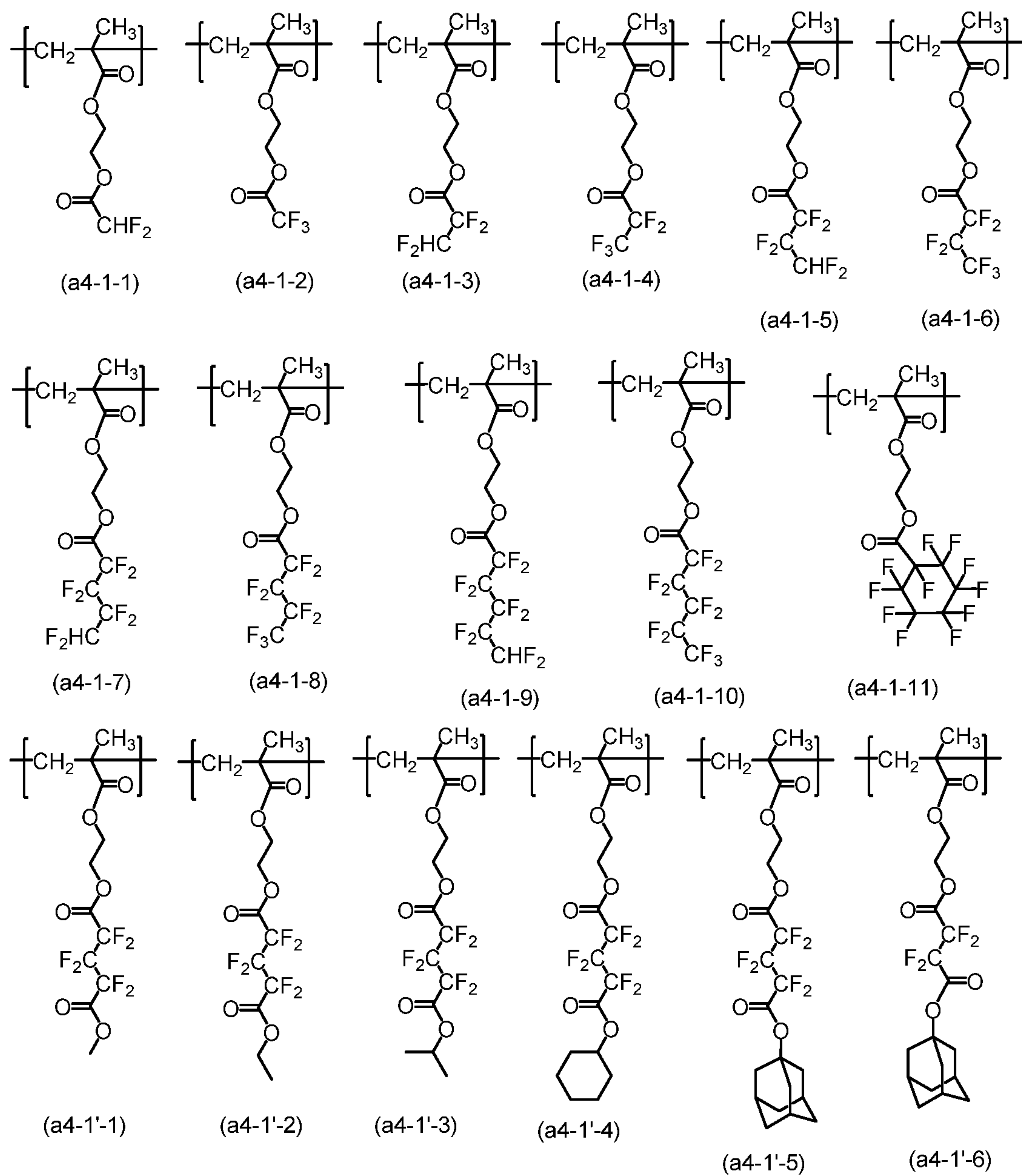
- 25



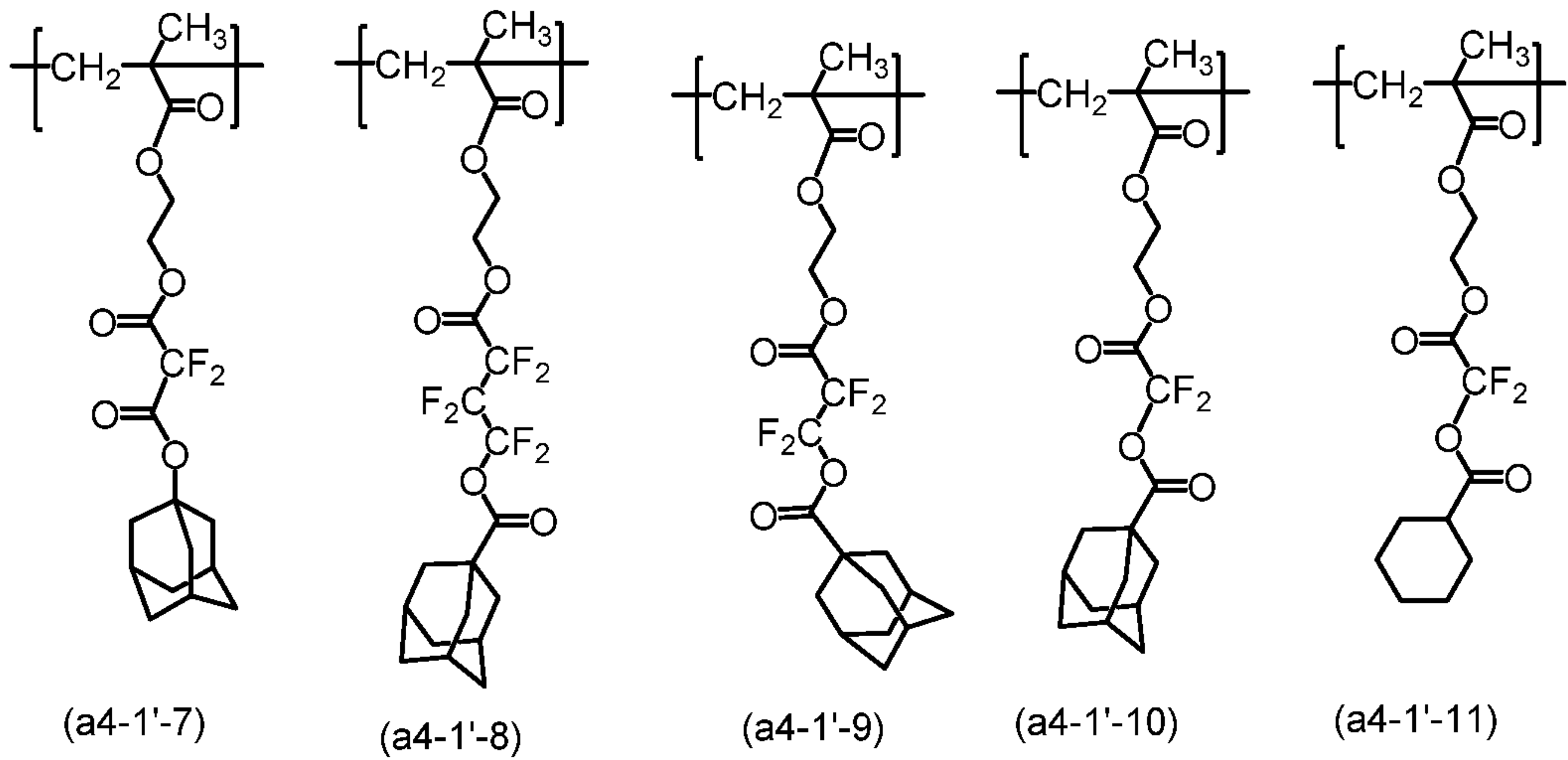
[0100]

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 A^{a41} dans l'unité

structurale représentée par la formule (a4-1) dans les unités structurales suivantes est substitué avec un atome d'hydrogène.

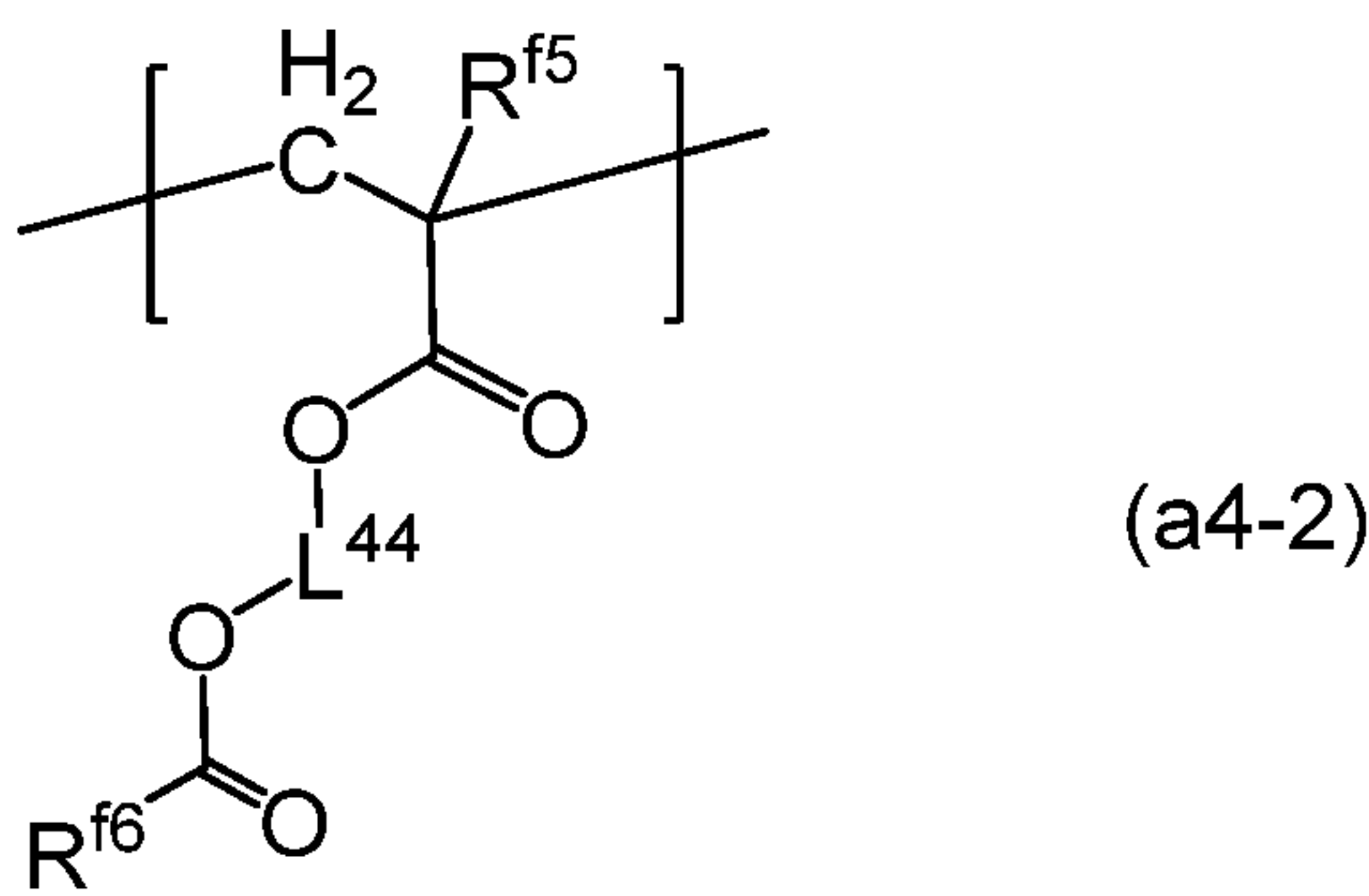


[0101]



[0102]

5 Des exemples d'unité structurale représentée par la formule (a4-1) incluent une unité structurale représentée par la formule (a4-2):



10 où, dans la formule (a4-2),
R^{f5} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
L⁴⁴ représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et -CH₂- inclus dans le groupe alcanediyle peut être remplacé par -O- ou -CO-,
15 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 L⁴⁴ et R^{f6} est 21.

[0103]

Des exemples du groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone de L^{44} incluent les mêmes groupes que ceux mentionnés pour le groupe alcanediyle A^{a41} .

5 Des exemples du groupe hydrocarboné saturé de R^{f6} incluent les mêmes groupes que ceux mentionnés pour R^{42} .

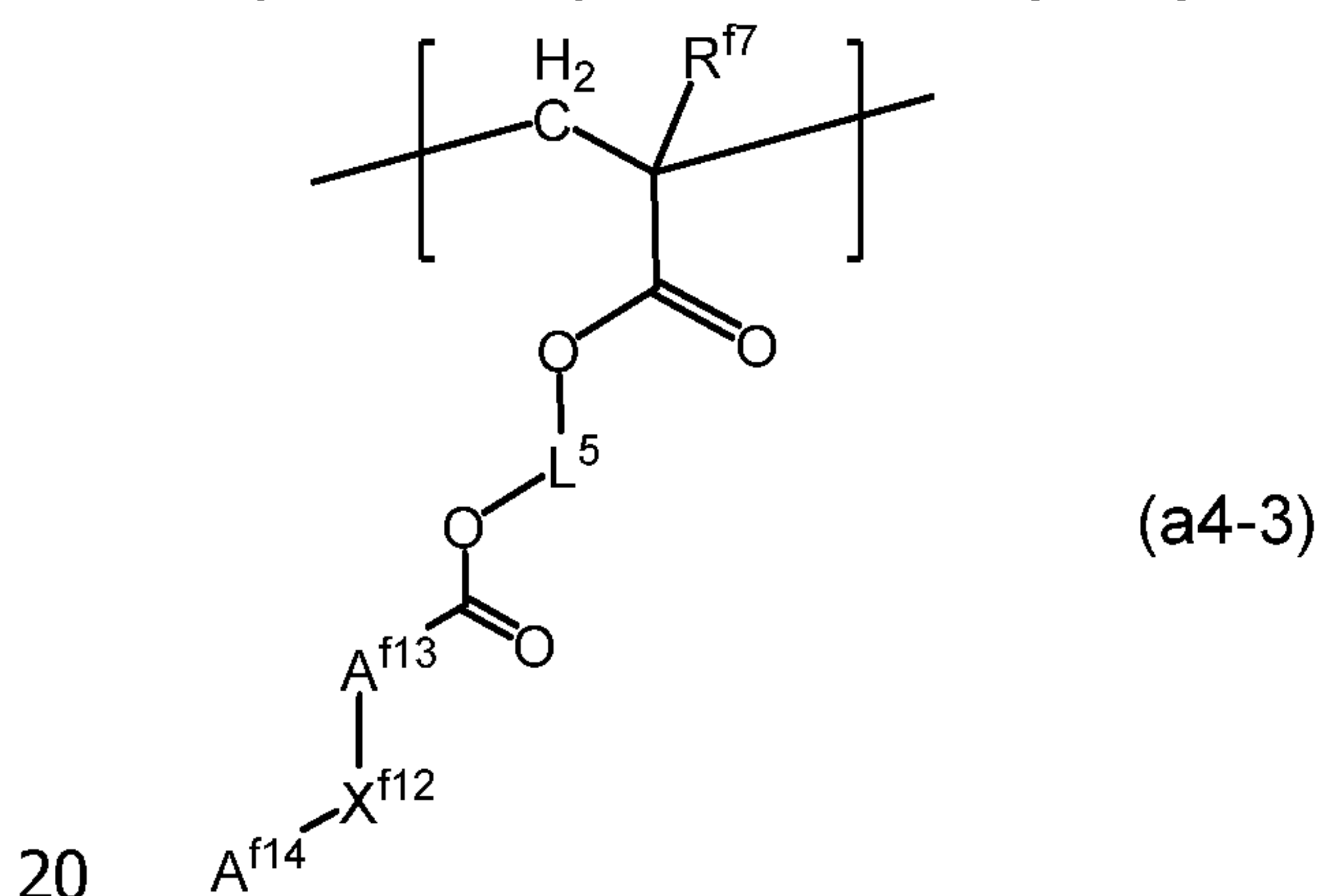
Le groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone dans L^{44} est de préférence un groupe alcanediyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe éthylène.

10 [0104]

L'unité structurale représentée par la formule (a4-2) inclut, par exemple, les unités structurales représentées par la formule (a4-1-1) à la formule (a4-1-11). Une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{f5} dans l'unité structurale (a4-2) est substitué avec un atome d'hydrogène est aussi citée à titre d'exemple comme unité structurale représentée par la formule (a4-2).

[0105]

Des exemples de l'unité structurale (a4) incluent une unité structurale représentée par la formule (a4-3):



où, dans la formule (a4-3),

R^{f7} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

25 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,

X^{f12} représente *-O-CO- ou *-CO-O- (* représente un site de 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

5 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. [0106]

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

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

15 Des exemples de groupe hydrocarboné saturé 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
20 groupe perfluoroéthylène, un groupe perfluoropropanediyle, un groupe perfluorobutanediyle et un groupe perfluoropentanediyle.

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

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé et de groupe hydrocarboné saturé ayant éventuellement un atome de fluor pour A^{f14}
30 incluent les mêmes groupes que ceux mentionnés pour R^{a42} . Parmi ces groupes, sont préférés 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,
35 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
5 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
10 perfluoroadamantylméthyle et analogues.

[0107]

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

Le groupe hydrocarboné saturé divalent de A^{f13} est de
15 préférence un groupe incluant un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 6 atomes de carbone et un groupe hydrocarboné alicyclique 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.

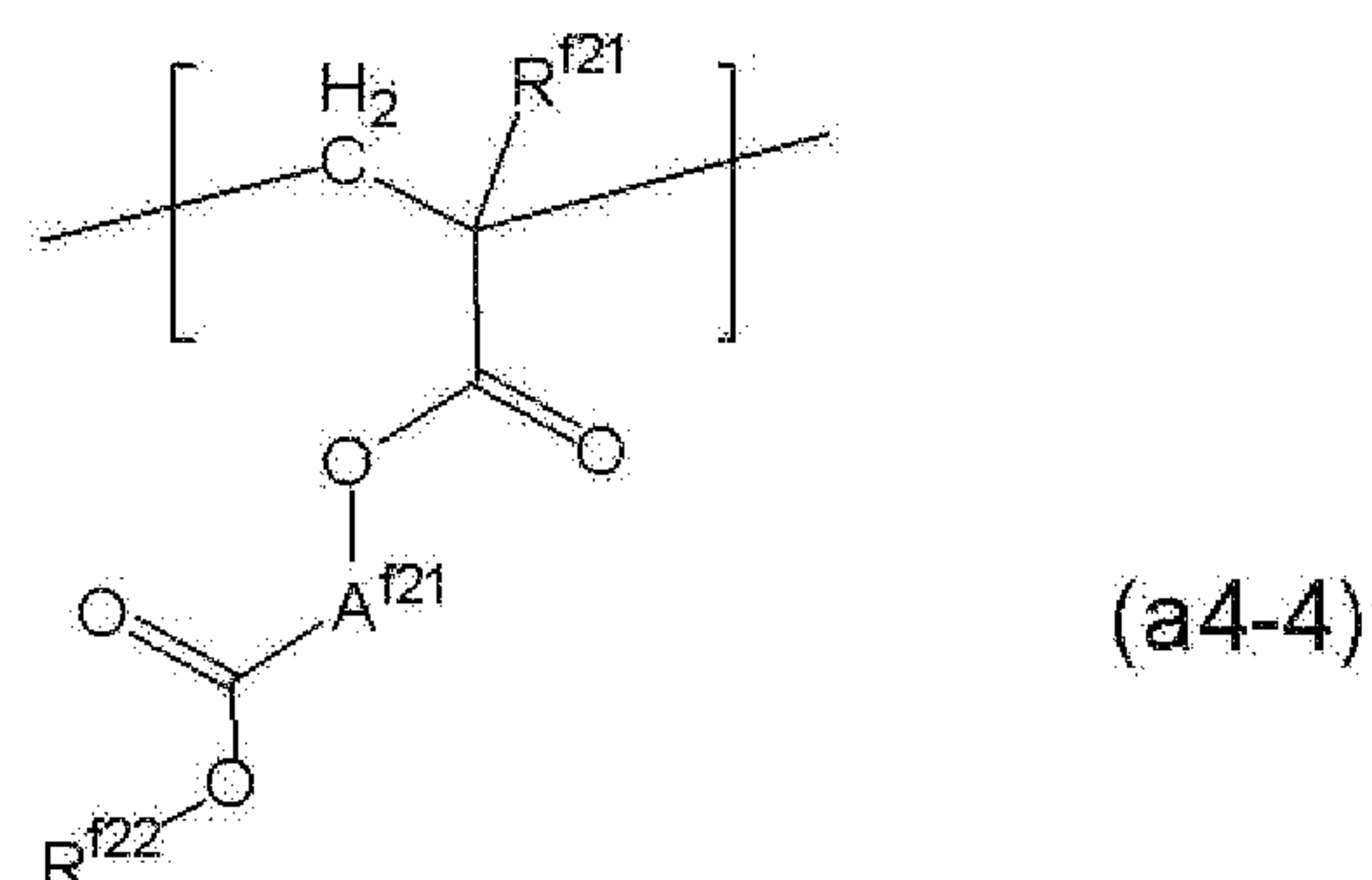
Le groupe hydrocarboné saturé de A^{f14} est de préférence un
20 groupe incluant un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 3 à 12 atomes de carbone et un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 12 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe incluant un groupe hydrocarboné saturé à chaîne ayant 3 à 10 atomes de carbone et un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 10 atomes de carbone. Parmi
25 ces groupes, A^{f14} est de préférence un groupe incluant un groupe hydrocarboné 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.

[0108]

30 L'unité structurelle représentée par la formule (a4-3) inclut, par exemple, les unités structurelles représentées par la formule (a4-1'-1) à la formule (a4-1'-11). Une unité structurelle dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{f7} dans l'unité structurelle (a4-3) est substitué avec un atome d'hydrogène est aussi citée à titre d'exemple comme unité
35 structurelle représentée par la formule (a4-3).

[0109]

Il est aussi possible de citer à titre d'exemple, comme unité structurelle (a4), une unité structurelle représentée par la formule (a4-4):



5 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

10 6, et

R^{f22} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 10 atomes de carbone ayant un atome de fluor.

[0110]

Des exemples du groupe hydrocarboné saturé pour R^{f22} incluent ceux qui sont les mêmes que le groupe hydrocarboné saturé représenté par R^{a42} . R^{f22} est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 10 atomes de carbone ayant un atome de fluor ou un groupe hydrocarboné saturé alicyclique ayant 1 à 10 atomes de carbone ayant un atome de fluor, de préférence encore un groupe alkyle ayant 1 à 10 atomes de carbone ayant un atome de fluor, et de préférence encore, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant un atome de fluor.

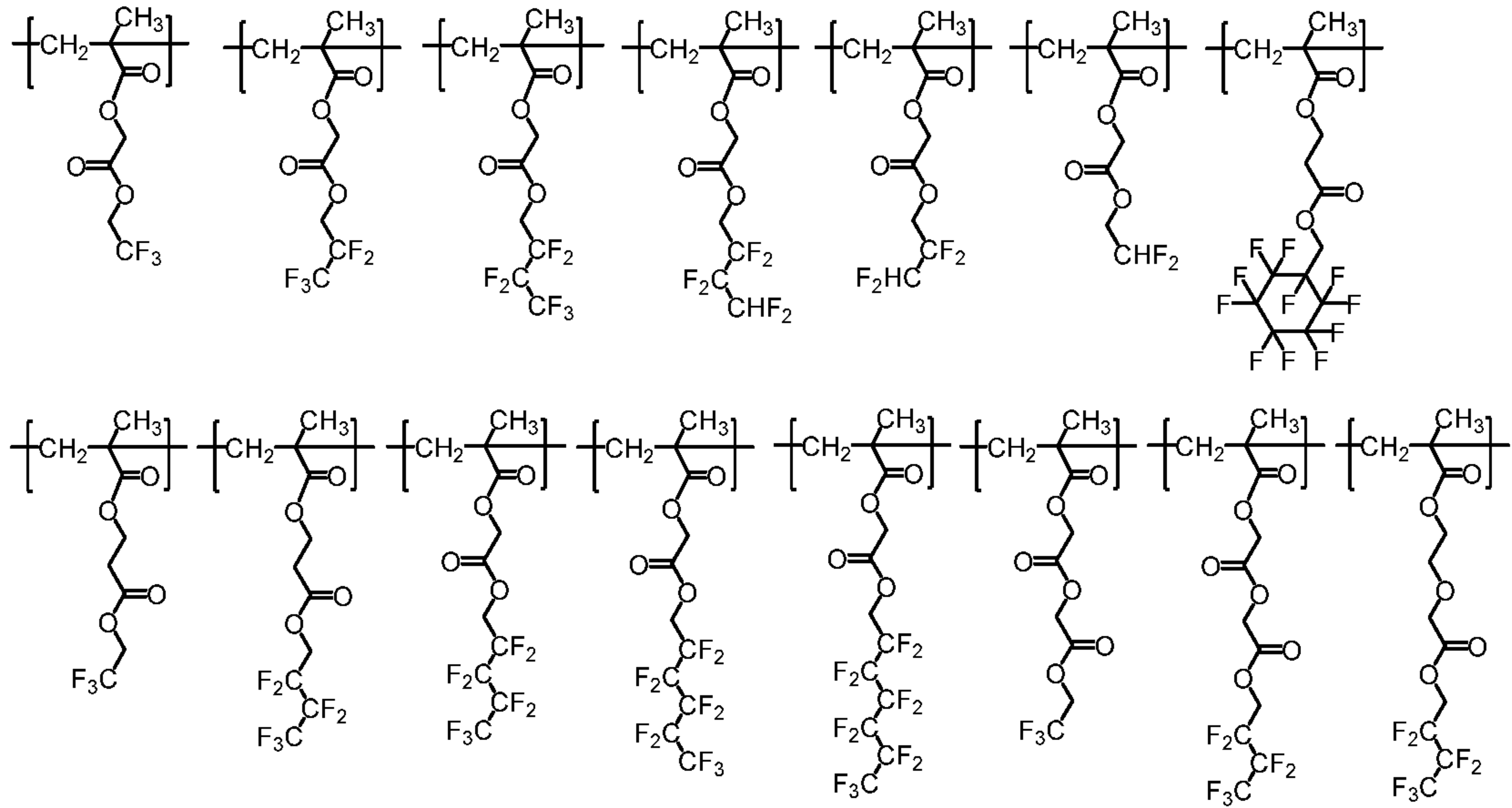
[0111]

Dans la formule (a4-4), A^{f21} est de préférence $-(CH_2)_{j1}-$, de préférence encore un groupe éthylène ou un groupe méthylène, et de préférence encore un groupe méthylène.

[0112]

L'unité structurelle représentée par la formule (a4-4) inclut, par exemple, les unités structurelles suivantes et les unités structurelles dans lesquelles un groupe méthyle correspondant à R^{f21} dans l'unité structurelle

(a4-4) est substitué avec un atome d'hydrogène dans les unités structurales représentées par les formules suivantes.



[0113]

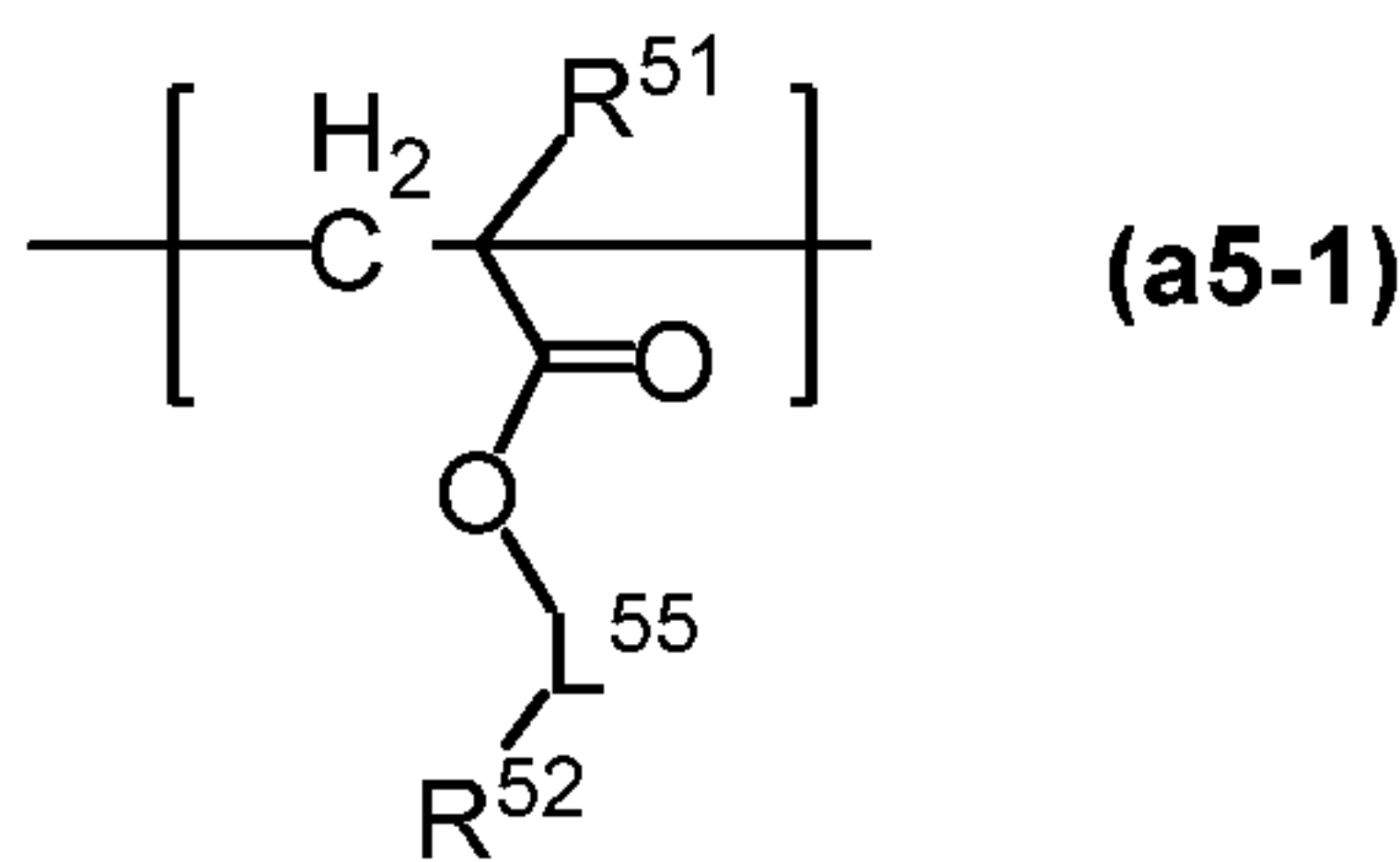
Quand la résine (A) inclut l'unité structurale (a4), la teneur est de préférence 1 à 20 mol%, de préférence encore 2 à 15 mol%, et de préférence encore 3 à 10 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

[0114]

<Unité structurale (a5)>

Des exemples de groupe hydrocarboné non partant porté par 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):



où, dans la formule (a5-1),

R⁵¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R⁵² 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

5 L⁵⁵ représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par -O- ou -CO-.

[0115]

10 Le groupe hydrocarboné alicyclique dans R⁵² 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.

15 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.

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

R⁵² 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.

25 Des exemples du groupe hydrocarboné saturé divalent dans L⁵⁵ incluent un groupe hydrocarboné saturé à chaîne divalent et un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent, et un groupe hydrocarboné saturé à chaîne divalent est préféré.

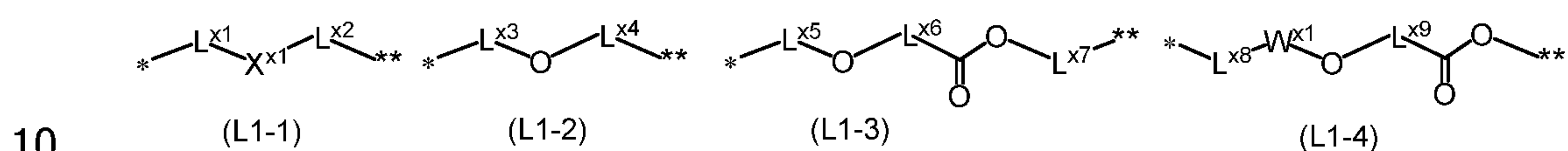
30 Le groupe hydrocarboné saturé à chaîne divalent inclut, par exemple, les groupes alcanediyle comme un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propanediyle, un groupe butanediyle et un groupe pentanediyle.

35 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 polycyclique hydrocarboné saturé alicyclique divalent incluent un groupe adamantanediyle et un groupe norbornanediyle.

[0116]

Le groupe dans lequel $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par L^{55} est remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$ inclut, par exemple, les groupes représentés par la formule (L1-1) à la formule (L1-4). Dans les formules suivantes, $*$ et $**$ représentent chacun un site de liaison, et $*$ représente un site de liaison à un atome d'oxygène.



Dans la formule (L1-1),
 X^{x1} représente $-\text{O}-\text{CO}-$ ou $-\text{CO}-\text{O}-$ ($*$ représente un site 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.

20 Dans la formule (L1-2),
 L^{x3} représente un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 17 atomes de carbone,

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

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

Dans la formule (L1-3),
 L^{x5} représente un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 15 atomes de carbone,

30 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

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

35 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,

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

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

[0117]

10 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.

15 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.

20 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.

L^{x6} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe méthylène ou un groupe éthylène.

25 L^{x7} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone.

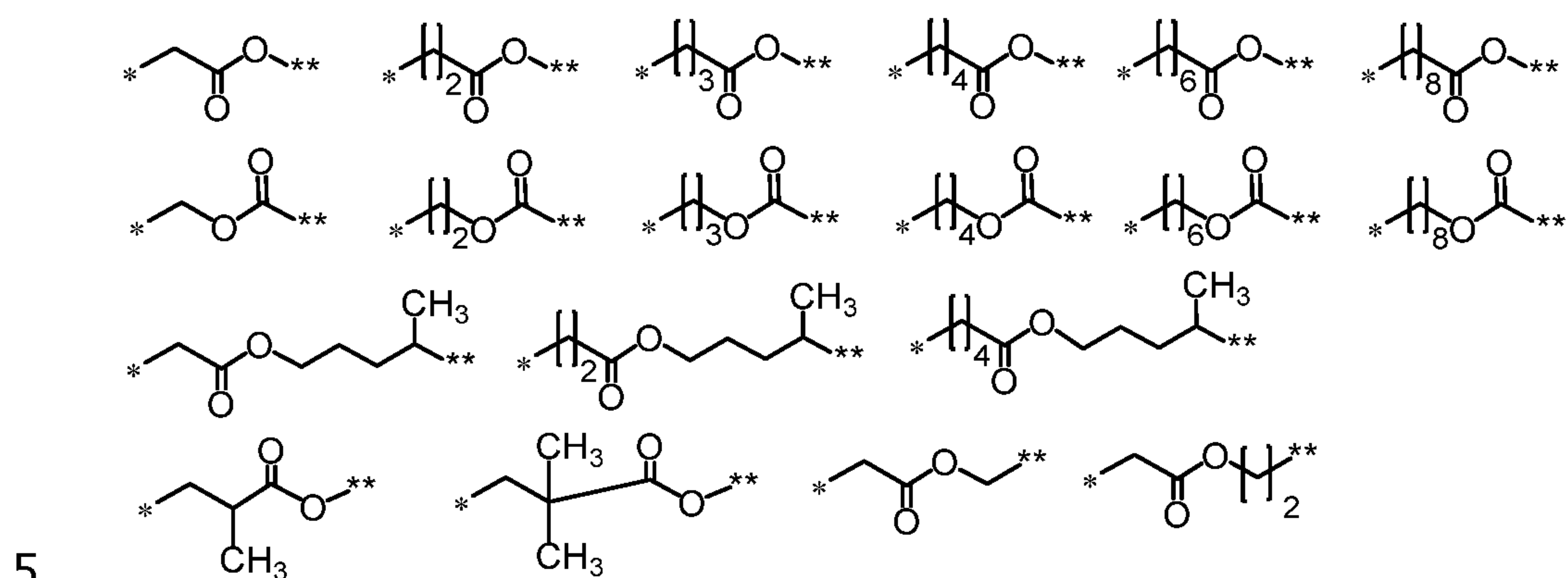
L^{x8} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone, et de préférence encore une simple liaison ou un groupe méthylène.

30 L^{x9} 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 ou un groupe méthylène.

W^{x1} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent ayant 3 à 10 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe cyclohexanediyle ou un groupe adamantanediyle.

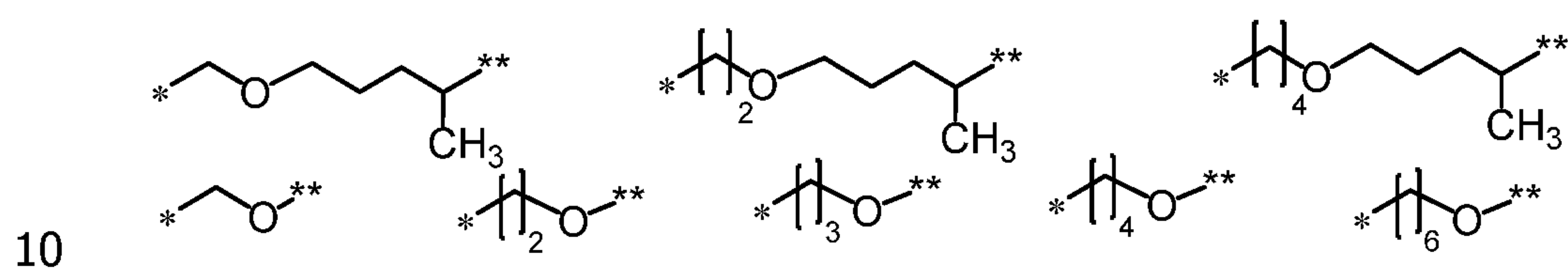
[0118]

Le groupe représenté par la formule (L1-1) inclut, par exemple, les groupes divalents suivants.



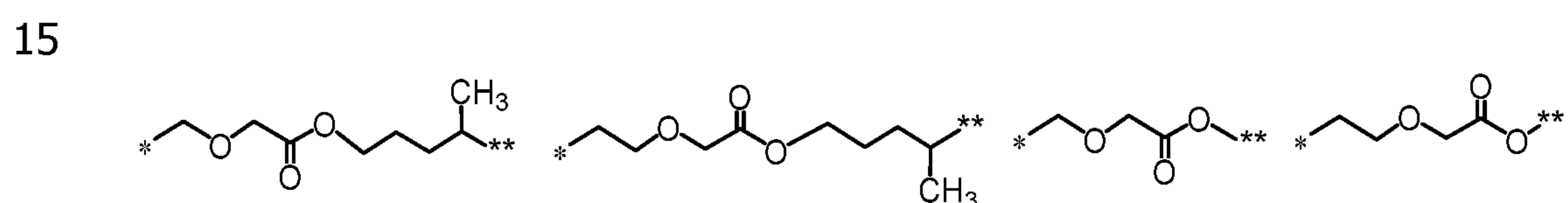
[0119]

Le groupe représenté par la formule (L1-2) inclut, par exemple, les groupes divalents suivants.



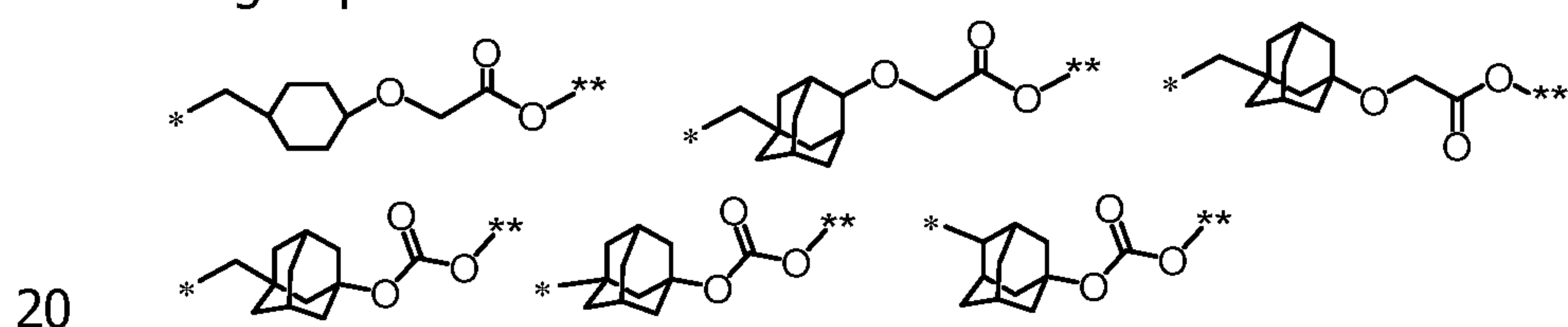
[0120]

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



[0121]

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



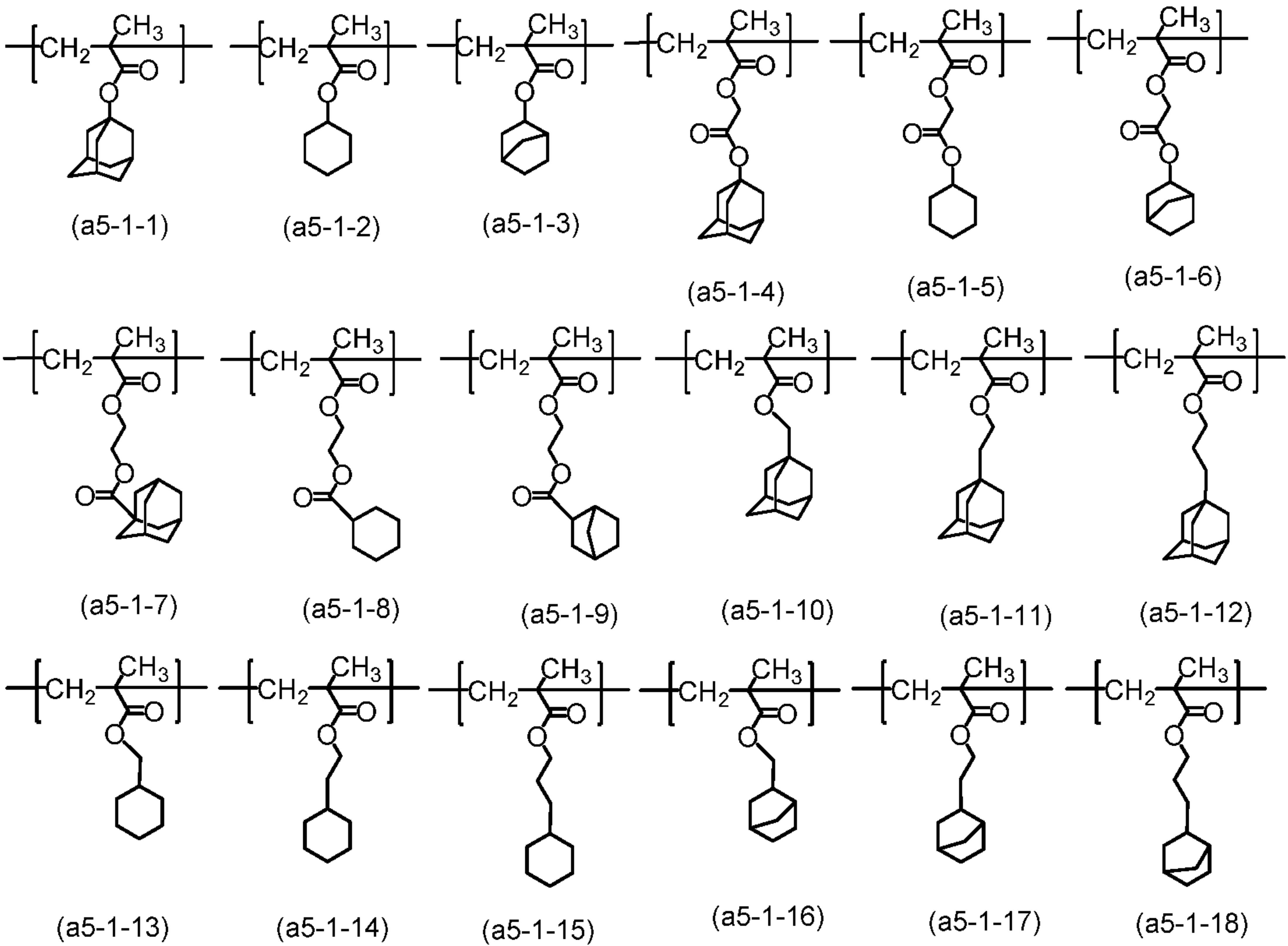
[0122]

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

[0123]

5

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) dans les unités structurales suivantes est substitué avec un atome d'hydrogène.



10

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).

[0124]

15

<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 de l'unité structurale (II) incluent les unités structurales

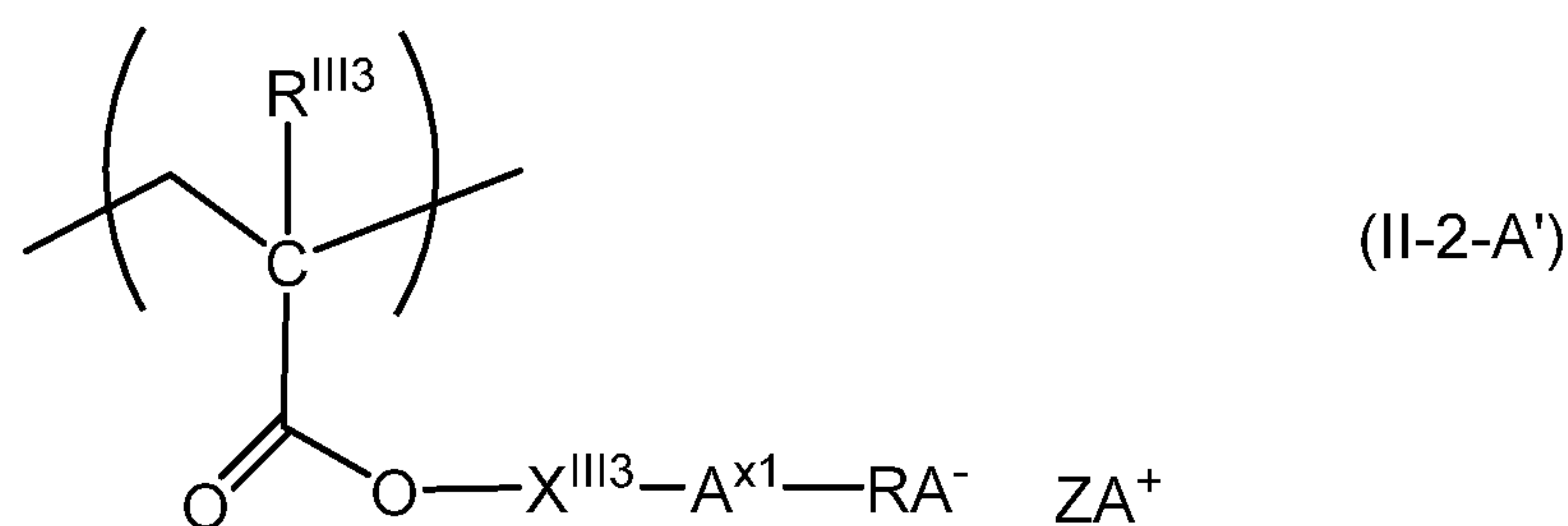
mentionnées dans JP 2016-79235 A, et une unité structurale ayant un groupe sulfonate ou un groupe carboxylate et un cation organique dans une chaîne latérale ou une unité structurale ayant un groupe sulfonio et un anion organique dans une chaîne latérale sont préférées.

5

[0125]

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,

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

ZA^+ représente un cation organique.

[0126]

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 du 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} .

- 5 Des exemples du groupe alcanediyle ayant 1 à 8 atomes de carbone représenté par A^{x1} incluent 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 éthane-1,1-diyle, un groupe propane-1,1-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un
- 10 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, un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle et analogues.

- Des exemples du groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone dans lequel un atome d'hydrogène peut être substitué dans A^{x1}
- 15 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 et analogues.

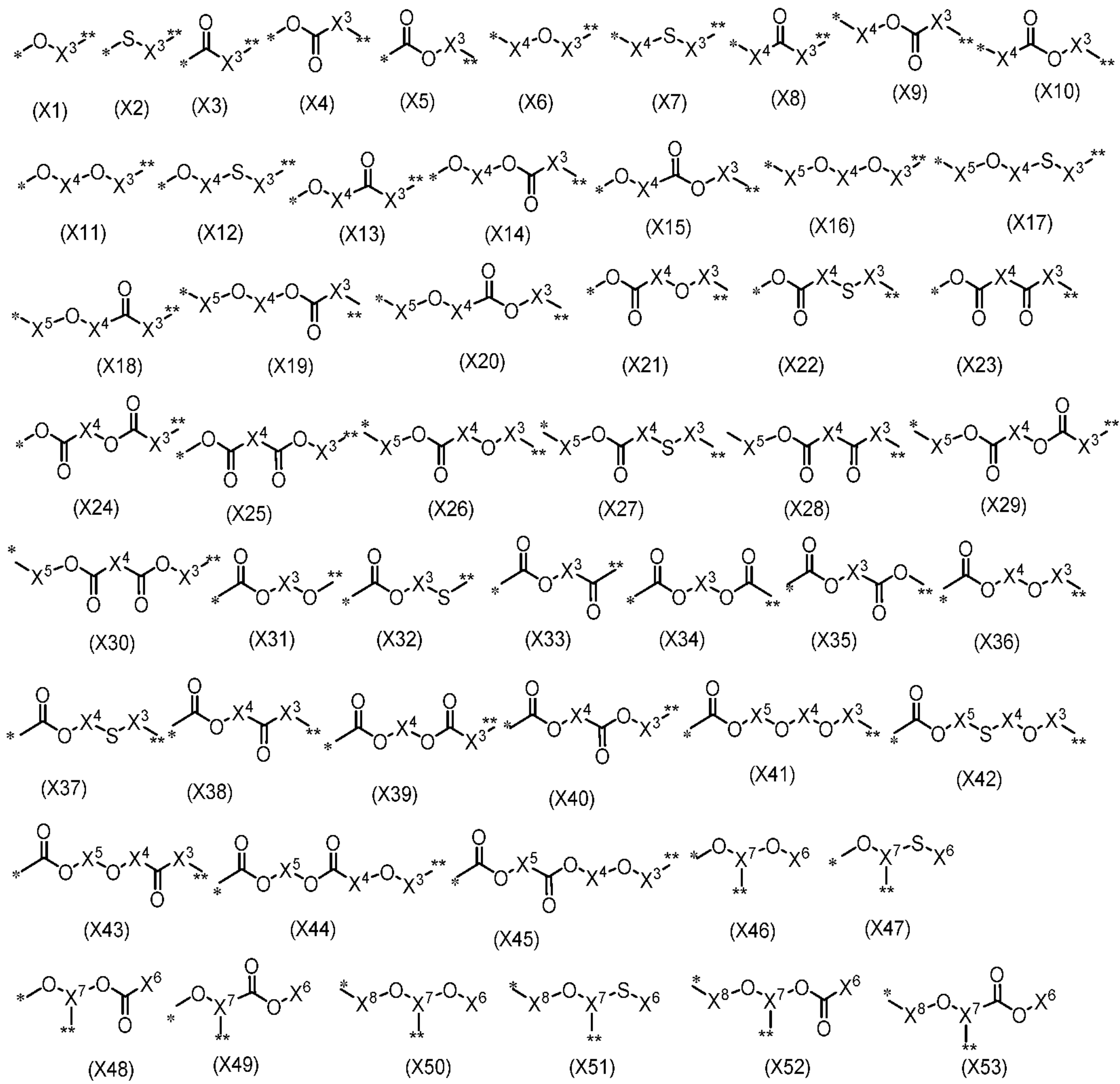
- 20 Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone représenté par X^{III3} incluent un groupe alcanediyle linéaire ou ramifié, un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent monocyclique ou polycyclique, ou une combinaison de ceux-ci.

- Des exemples spécifiques de ceux-ci incluent les groupes
- 25 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 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;
- 30 et les groupes hydrocarbonés saturés alicycliques polycycliques divalents

comme un groupe norbornane-1,4-diyle, un groupe norbornane-2,5-diyle, un groupe adamantane-1,5-diyle et un groupe adamantane-2,6-diyle.

Ceux dans lesquels -CH₂- inclus 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 un site de liaison à A^{x1}.

10



[0127]

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

15

X^4 représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 15 atomes de carbone.

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

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

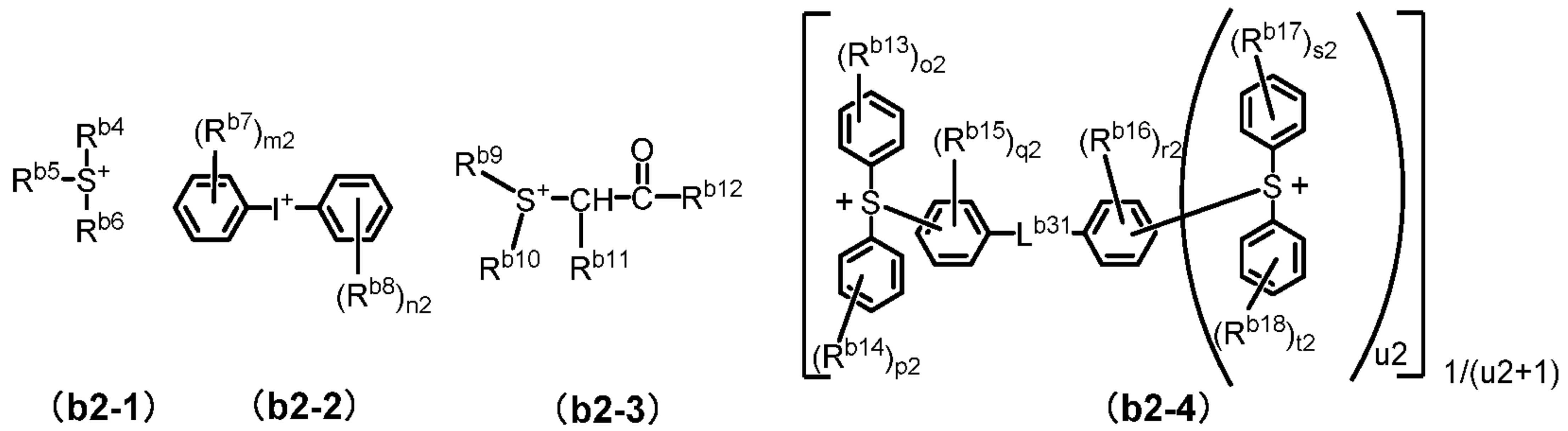
X^7 représente un groupe hydrocarboné saturé trivalent ayant 1 à 14 atomes de carbone.

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

[0128]

Des exemples de cation organique de ZA^+ incluent un cation onium organique, un cation sulfonium organique, un cation iodonium organique, un cation ammonium organique, un cation benzothiazolium et
15 un cation phosphonium organique. Parmi ces cations organiques, un cation sulfonium organique et un cation iodonium organique sont préférés, et un cation arylsulfonium est préféré encore. 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
20 (b2-1)" selon le numéro de la formule).

[0129]



Dans la formule (b2-1) à la formule (b2-4),
25 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,
- 5 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
- 10 peut être substitué avec un atome d'halogène, un groupe hydroxy 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 $-CO-$,
- 15 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,
- m_2 et n_2 représentent chacun indépendamment un entier de 0
- 20 à 5,
- quand m_2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b7} peuvent être identiques ou différents, et quand n_2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b8} peuvent être identiques ou différents,
- R^{b9} et R^{b10} représentent chacun indépendamment un groupe
- 25 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 $-CH_2-$ inclus dans le cycle peut être remplacé par $-O-$, $-S-$ ou $-CO-$,
- 30 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,
- R^{b12} représente un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 12
- 35 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 aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné aromatique peut être substitué avec
 5 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, incluant -CH-CO- auquel R^{b11} et R^{b12} sont liés, et -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S- ou -CO-,

10 R^{b13} à R^{b18} représentent chacun indépendamment 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,

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

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

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

u2 représente 0 ou 1, et

quand o2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b13} sont identiques ou
 20 différents, quand p2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b14} sont identiques ou différents, quand q2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b15} sont identiques ou différents, quand r2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b16} sont identiques ou différents, quand s2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b17} sont identiques ou différents, et quand t2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b18} sont identiques
 25 ou différents.

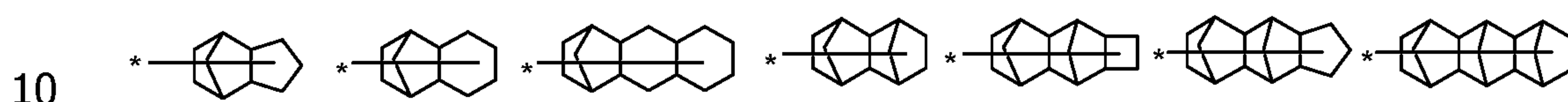
[0130]

Le groupe hydrocarboné aliphatique représente un groupe hydrocarboné à chaîne et un groupe hydrocarboné alicyclique.

Des exemples du groupe hydrocarboné à chaîne incluent les
 30 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 pour R^{b9} à R^{b12}
 35 a de préférence 1 à 12 atomes de carbone.

Le groupe hydrocarboné alicyclique peut être monocyclique ou polycyclique, et des exemples du 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 du groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique incluent un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants.



En particulier, le groupe hydrocarboné alicyclique 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.

[0131]

15 Des exemples du 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.

25 [0132]

Des exemples de groupe hydrocarboné aromatique incluent les groupes aryle comme un groupe phényle, un groupe biphényle, un groupe naphtyle, un groupe anthryle, 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

30

35

groupe hydrocarboné alicyclique incluent un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle et analogues.

Quand un groupe hydrocarboné aromatique a un groupe hydrocarboné à chaîne 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 du groupe hydrocarboné aromatique dans lequel un atome d'hydrogène est substitué avec un groupe alcoxy incluent un groupe p-méthoxyphényle et analogues.

Des exemples du 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 naphthylméthyle et un groupe naphthyléthyle.

[0133]

Des exemples du 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.

Des exemples du groupe alkylcarbonyle incluent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle.

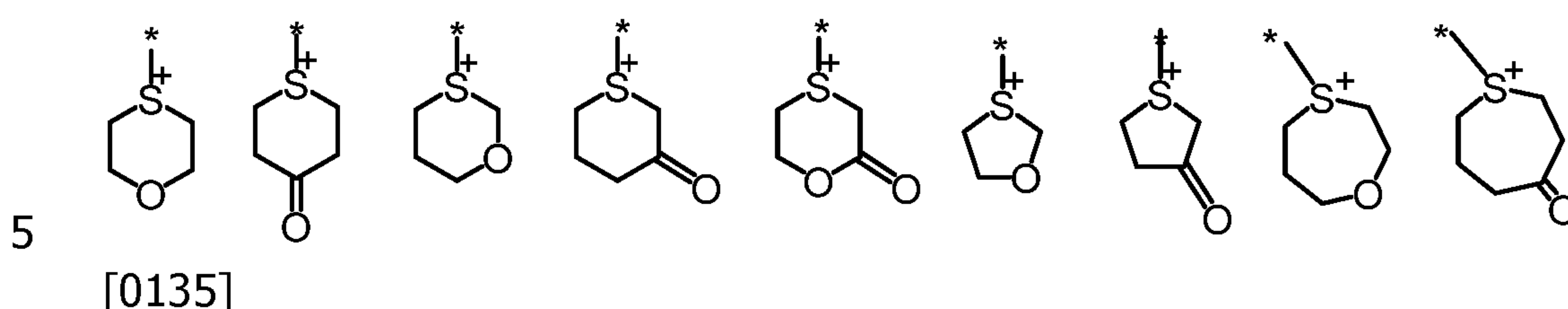
Des exemples d'atome d'halogène incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

Des exemples du 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 pentylcarbonyloxy, un groupe hexylcarbonyloxy, un groupe octylcarbonyloxy et un groupe 2-éthylhexylcarbonyloxy.

[0134]

Le cycle formé par liaison de R^{b4} et R^{b5} l'un avec l'autre, 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, par exemple, les cycles suivants et analogues. * représente un site de liaison.



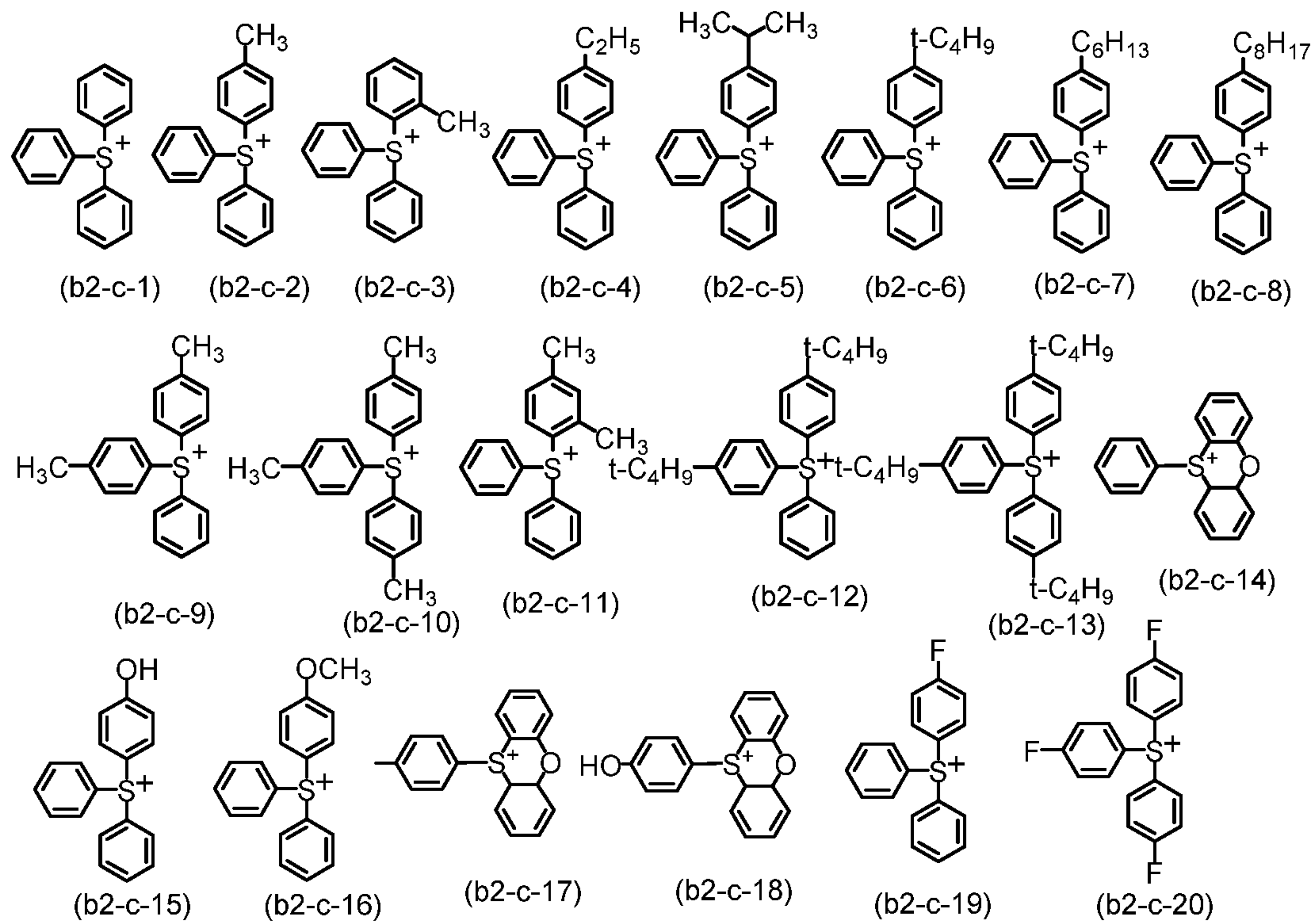
10 Le cycle formé en combinant R^{b9} et R^{b10} ensemble peut être un cycle monocyclique, polycyclique, aromatique, non aromatique, saturé ou insaturé. Ce cycle inclut un cycle à 3 à 12 chaînons et est de préférence un cycle à 3 à 7 chaînons. Le cycle inclut, par exemple, un cycle thiolan-1-ium (cycle tétrahydrothiophénium), un cycle thian-1-ium, un cycle 1,4-oxathian-4-ium et analogues.

15 Le cycle formé en combinant R^{b11} et R^{b12} ensemble 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 oxoadamantane et analogues.

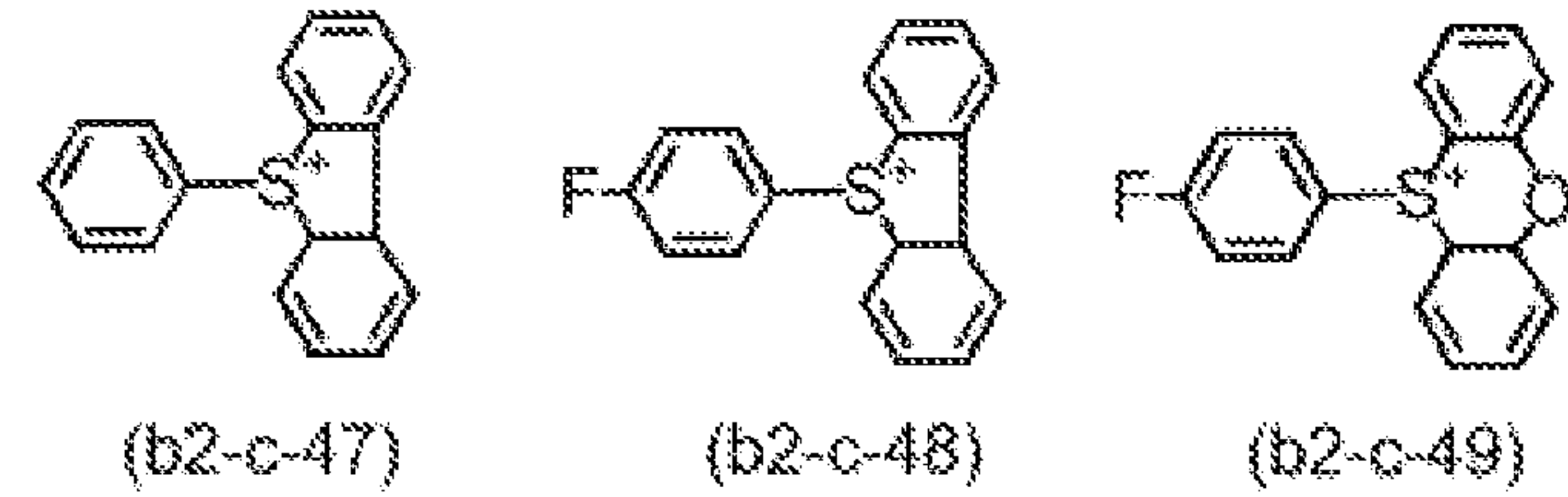
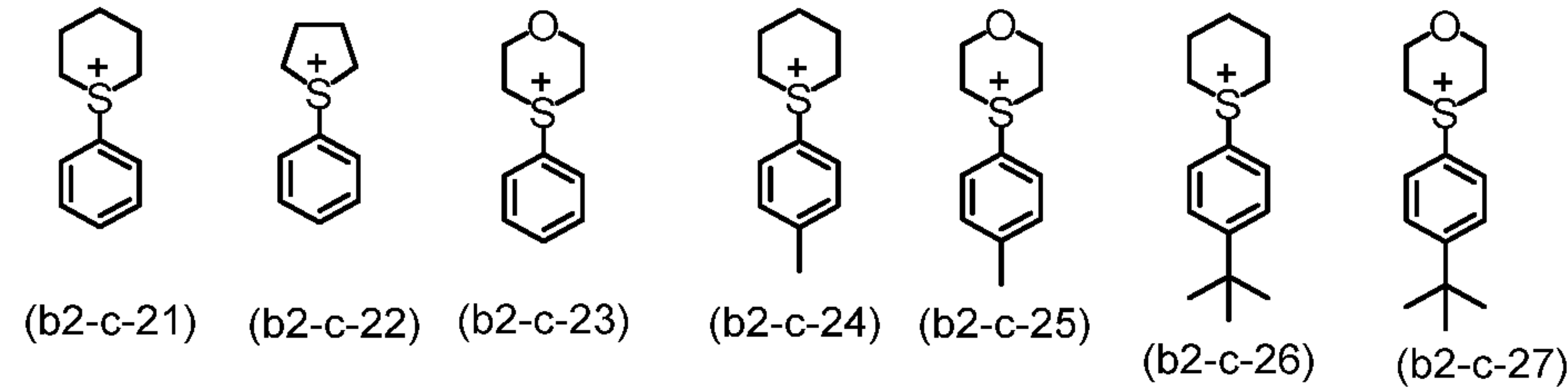
[0136]

20 Parmi le cation (b2-1) au cation (b2-4), un cation (b2-1) est préféré.

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



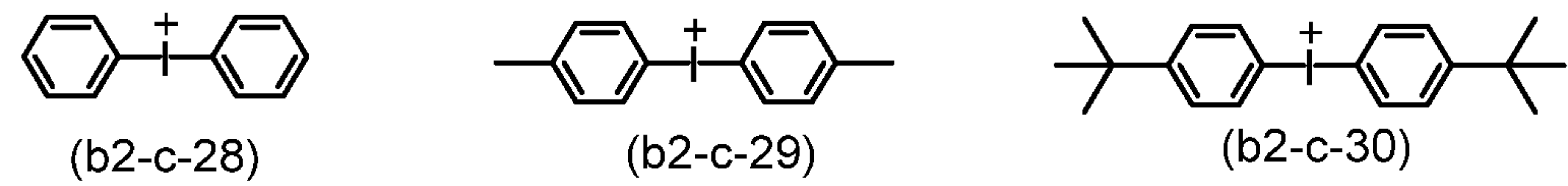
[0137]

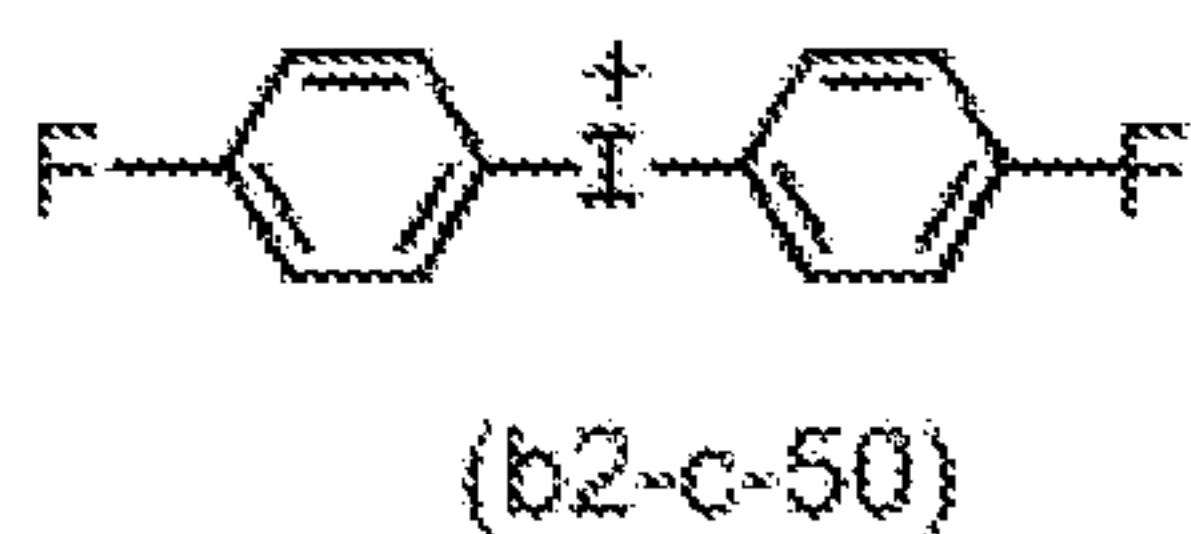


5

[0138]

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

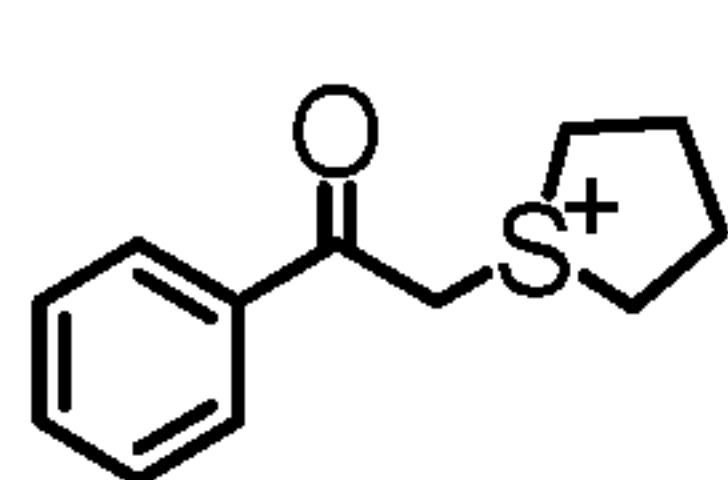




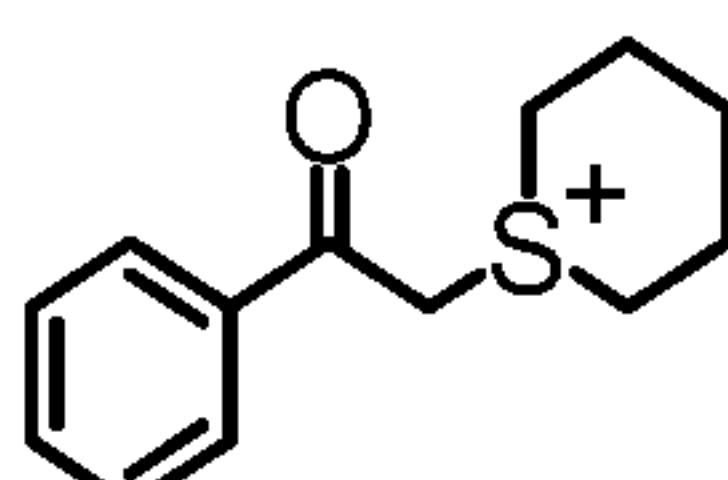
[0139]

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

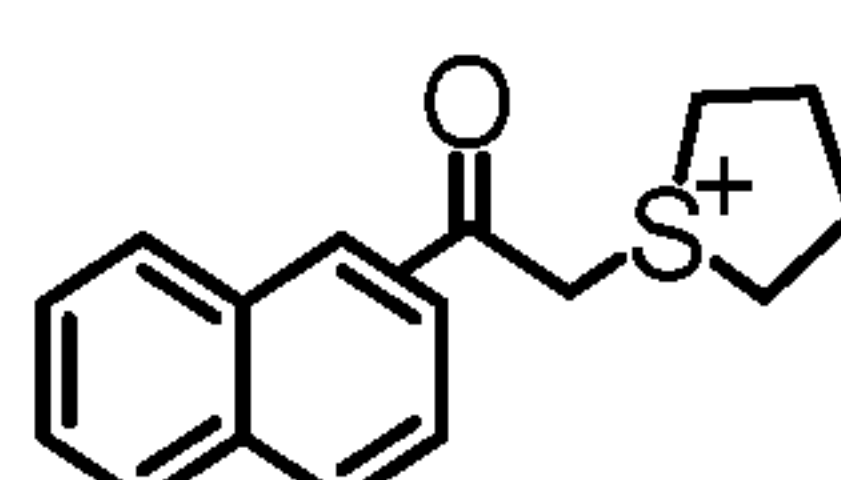
5



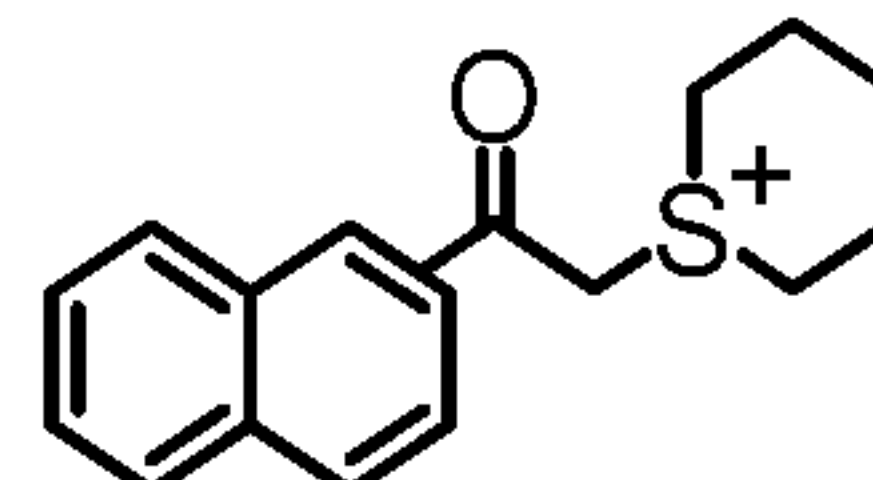
(b2-c-31)



(b2-c-32)



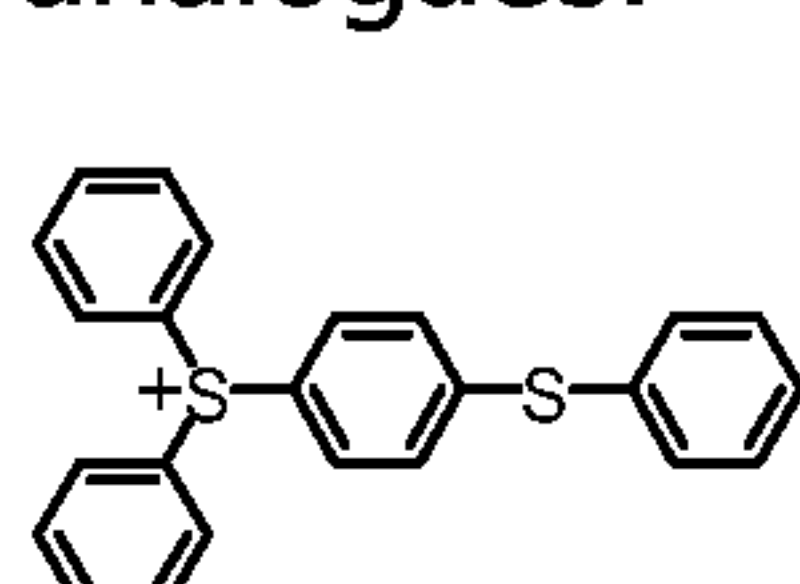
(b2-c-33)



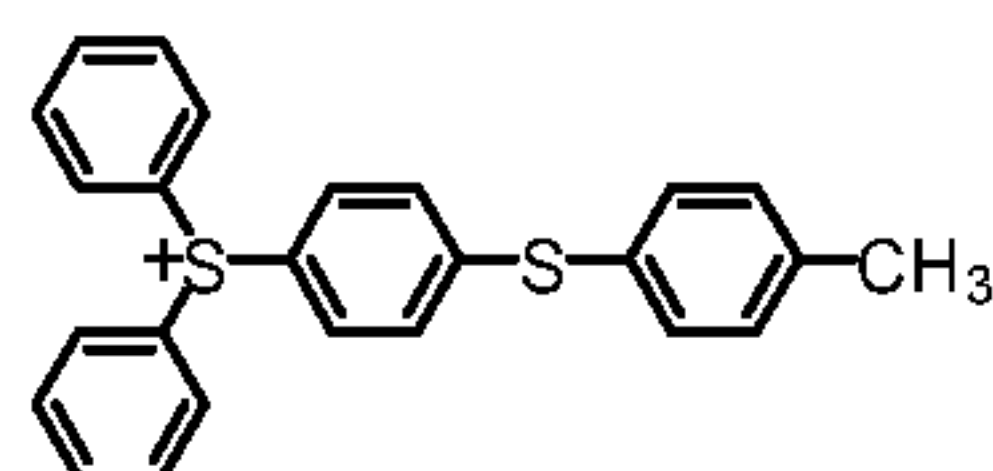
(b2-c-34)

[0140]

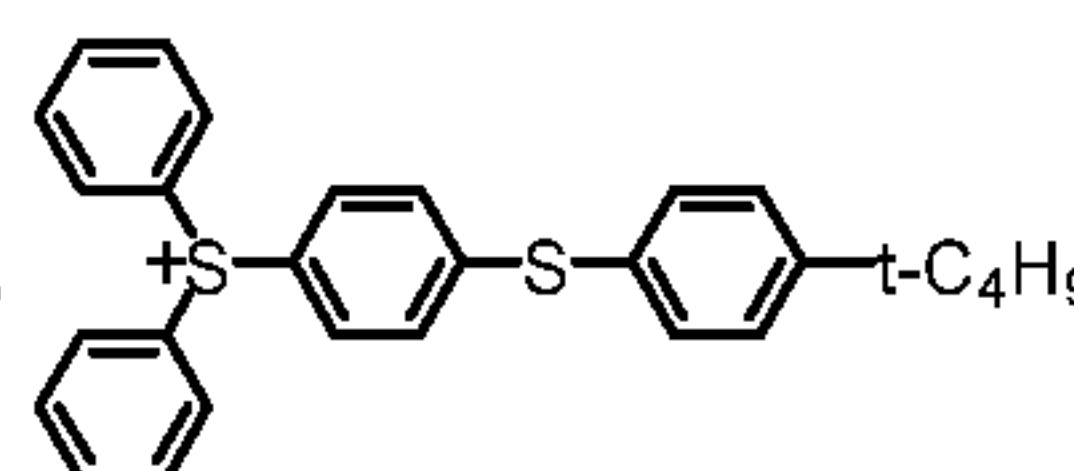
Des exemples de cation (b2-4) incluent les cations suivants et analogues.



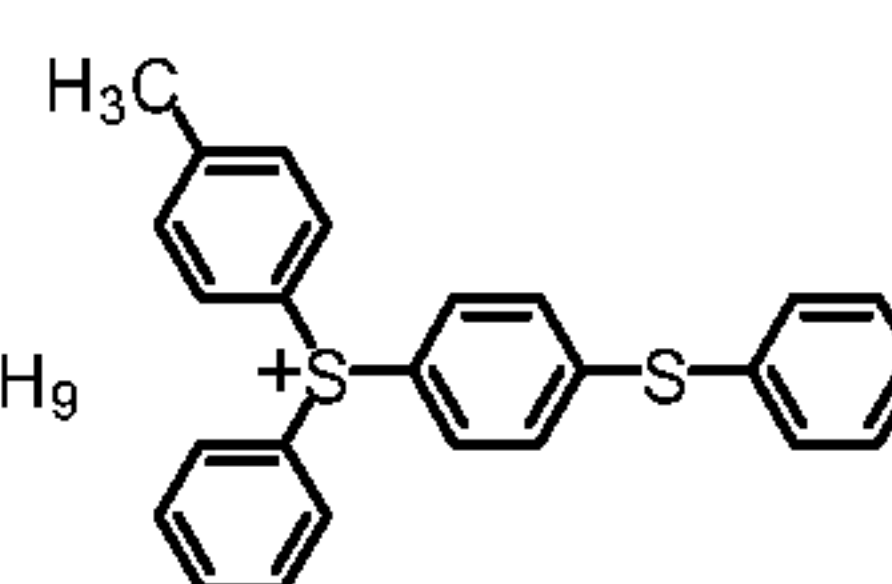
(b2-c-35)



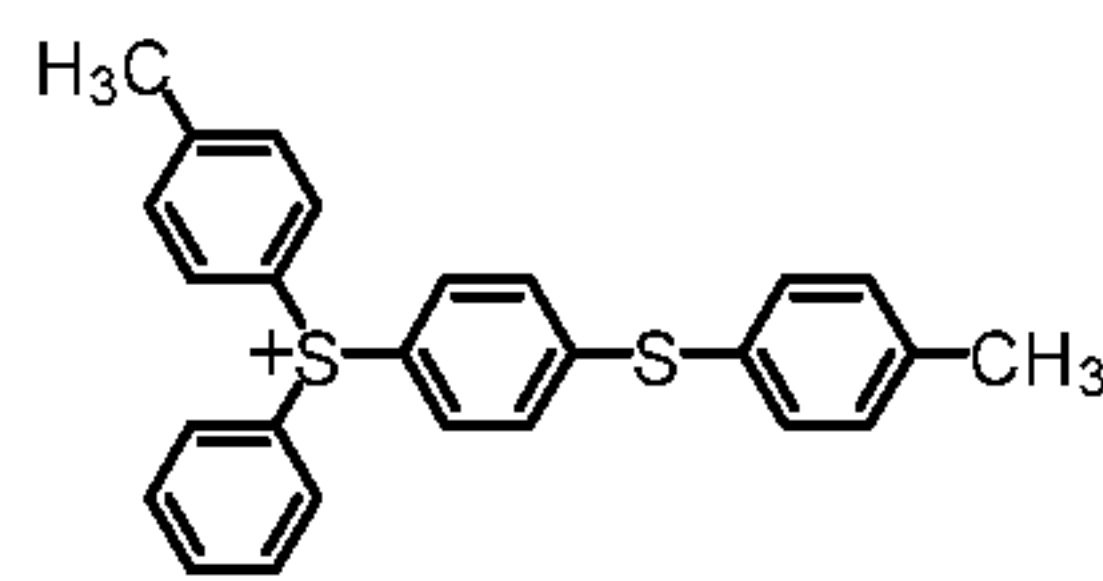
(b2-c-36)



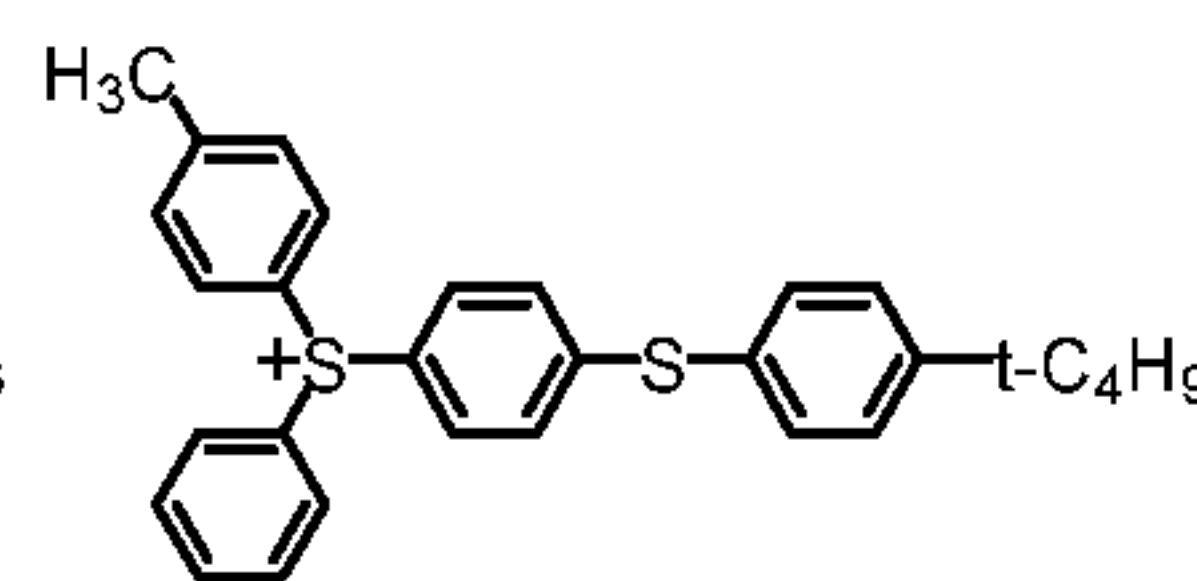
(b2-c-37)



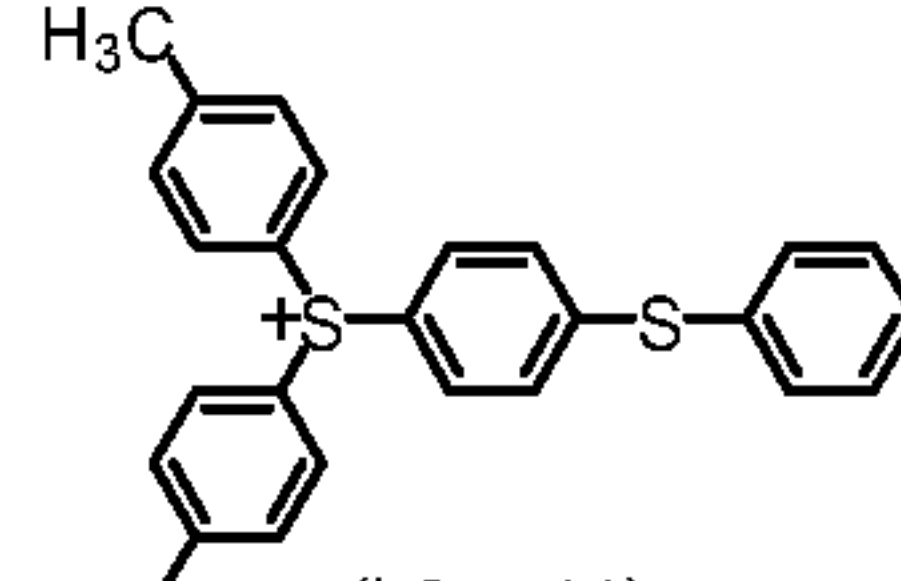
(b2-c-38)



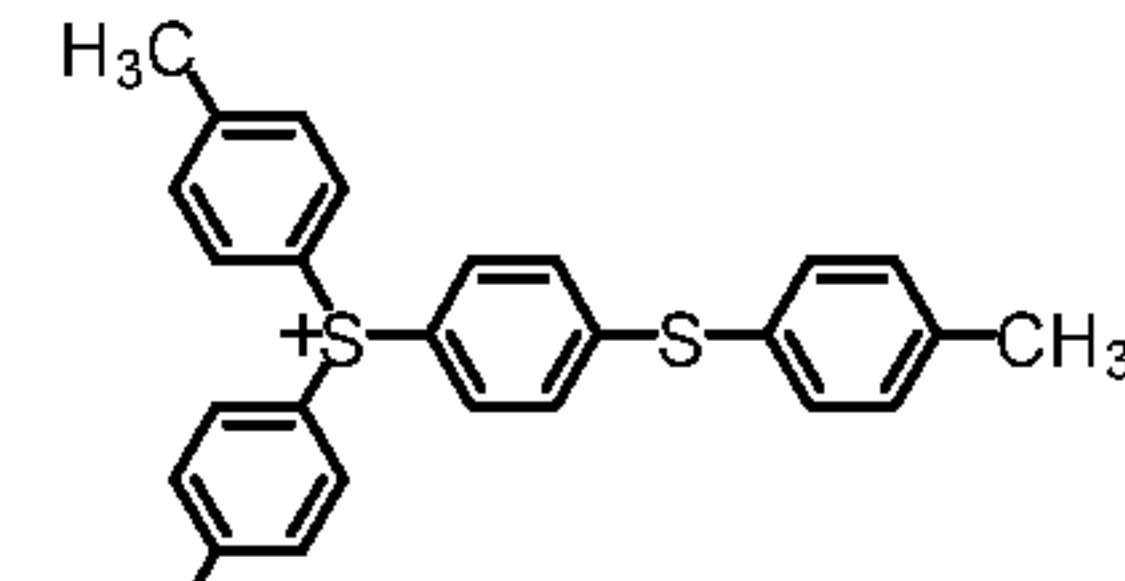
(b2-c-39)



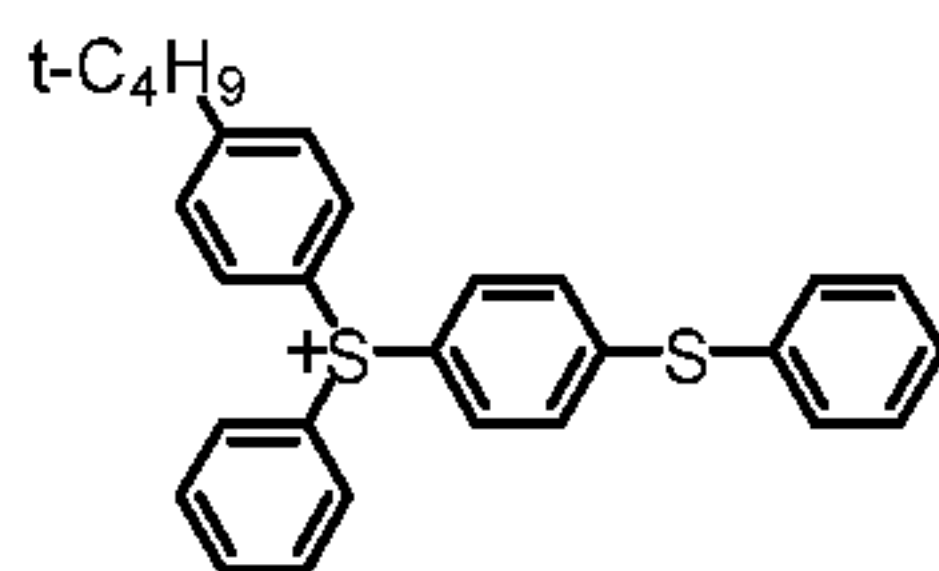
(b2-c-40)



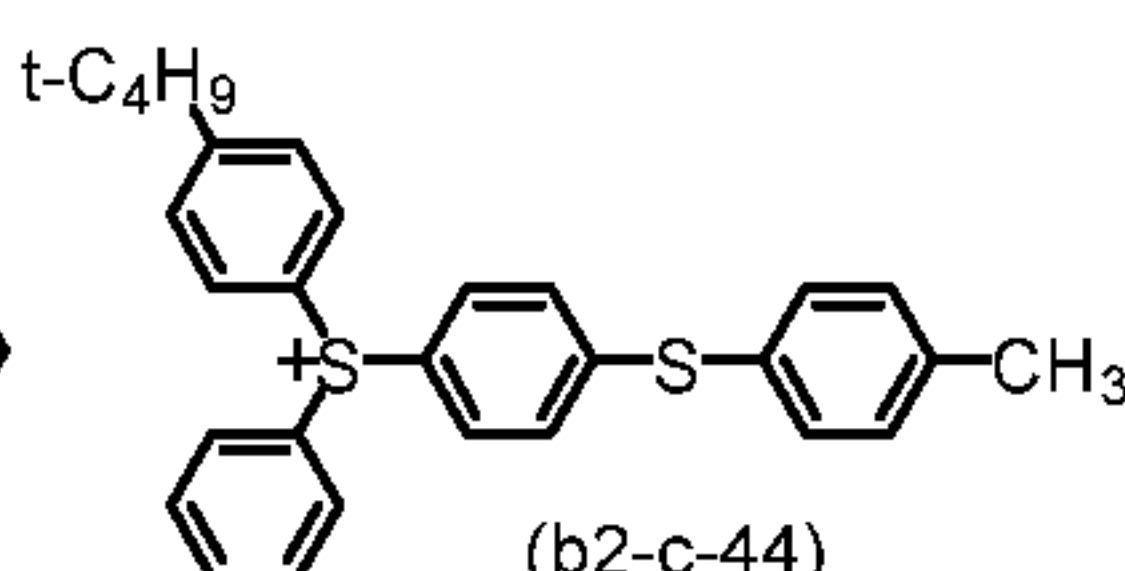
(b2-c-41)



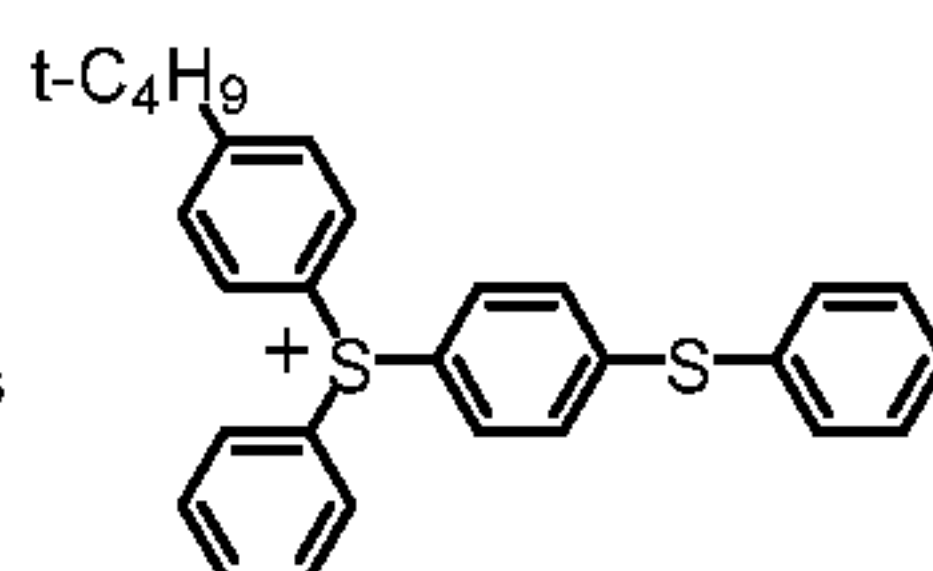
(b2-c-42)



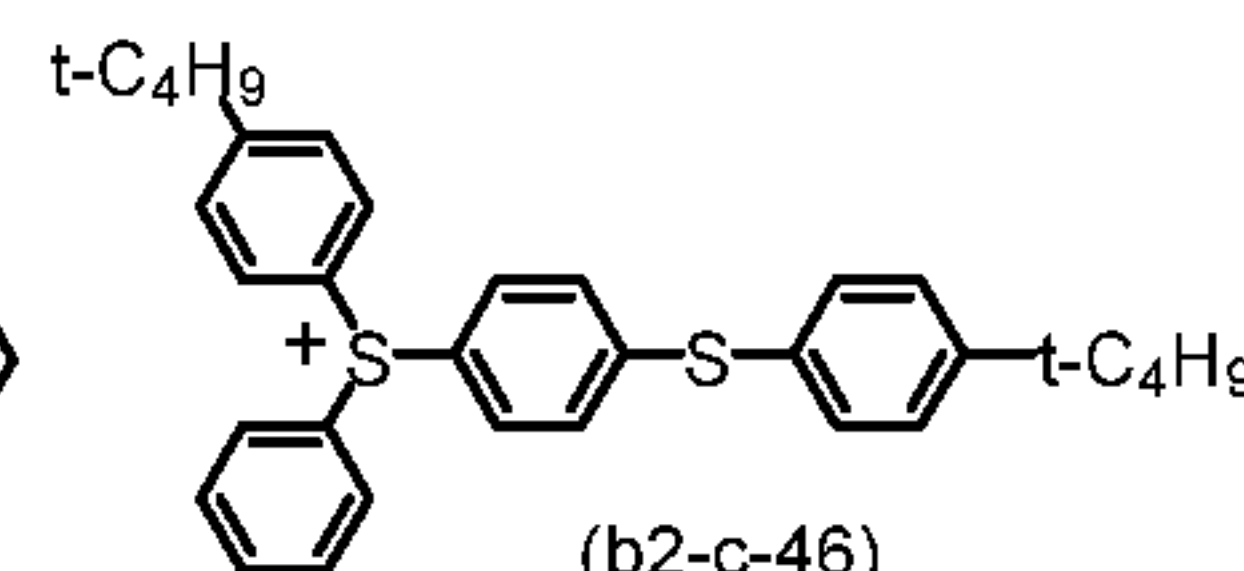
(b2-c-43)



(02-C-44)



(b2-c-45)

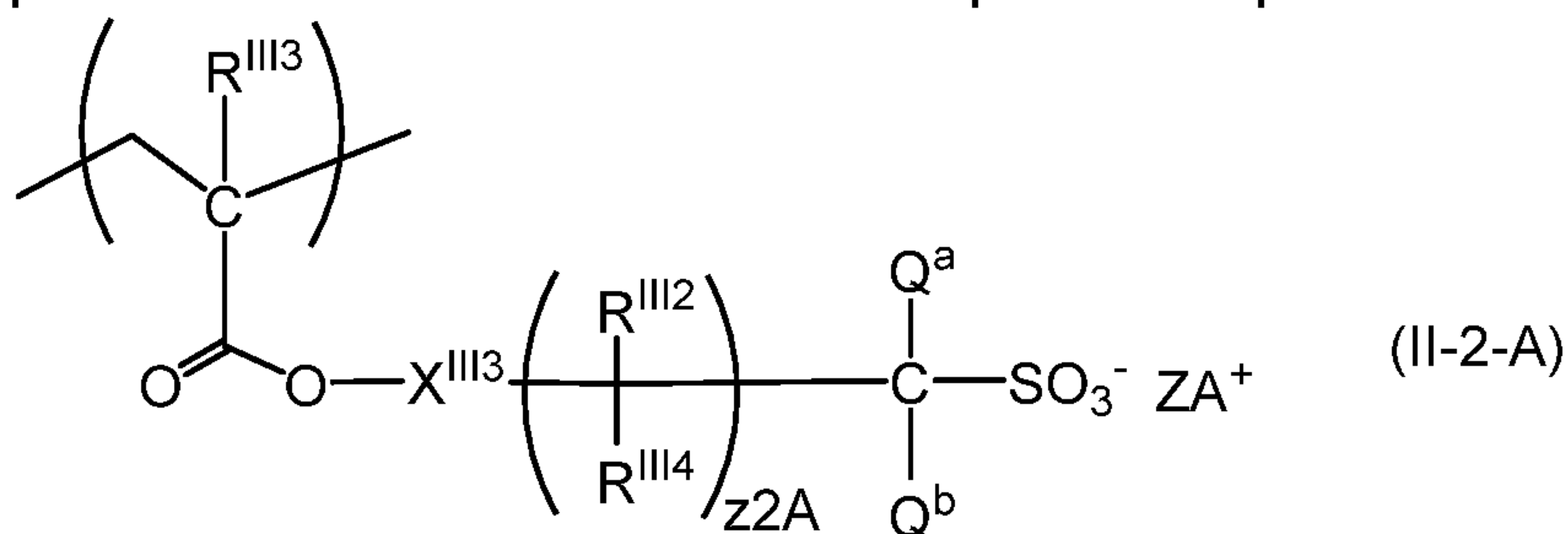


(DZ-C-40)

10

[0141]

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



15

où, dans la formule (II-2-A),

R^{III3} , X^{III3} et ZA^+ sont tels que ceux définis ci-dessus,

$z2A$ représente un entier de 0 à 6,

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

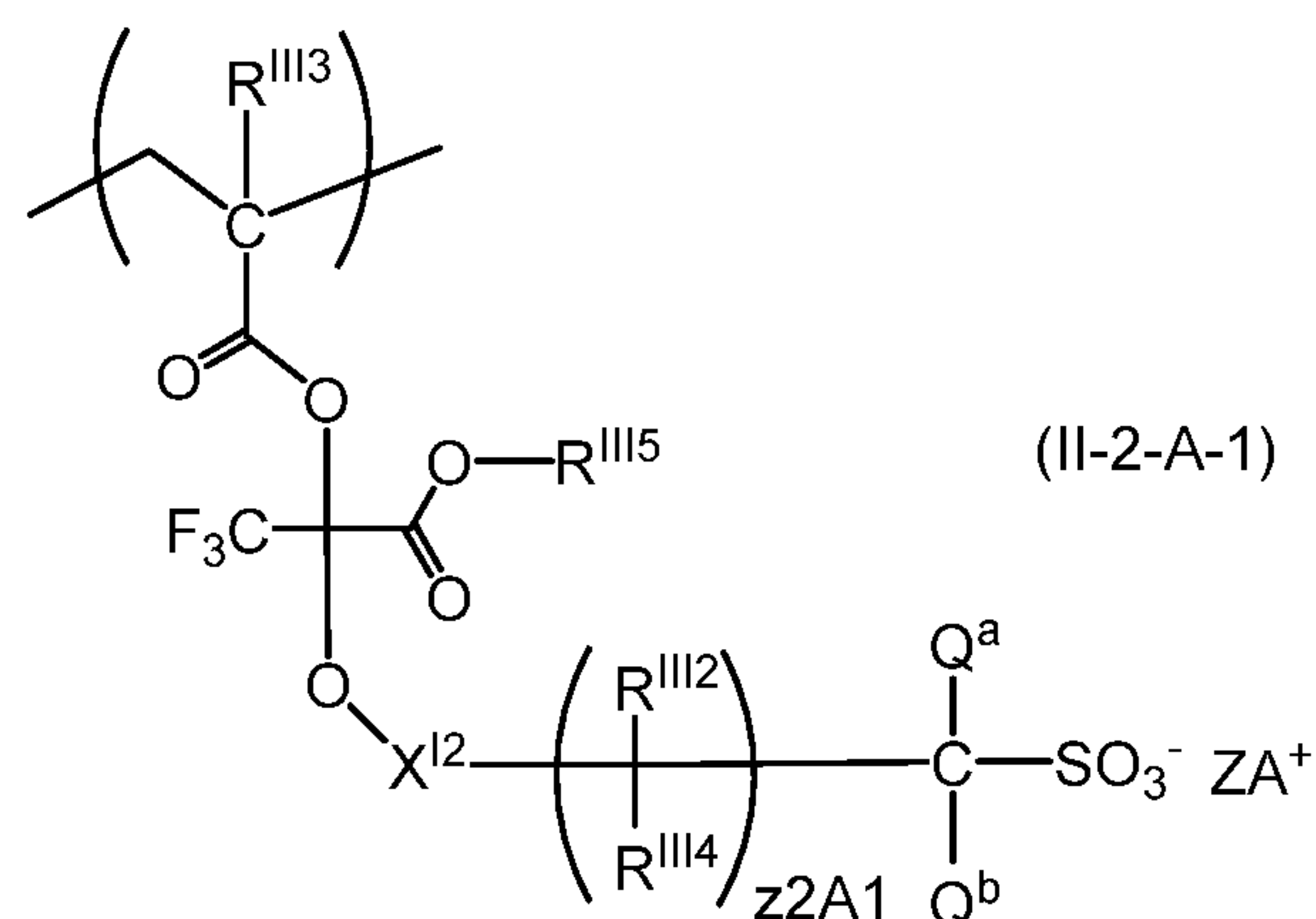
Q^a et Q^b représentent chacun indépendamment un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone.

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} qui est mentionné ultérieurement.

[0142]

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

15



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,

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

$z2A1$ représente un entier de 0 à 6, et

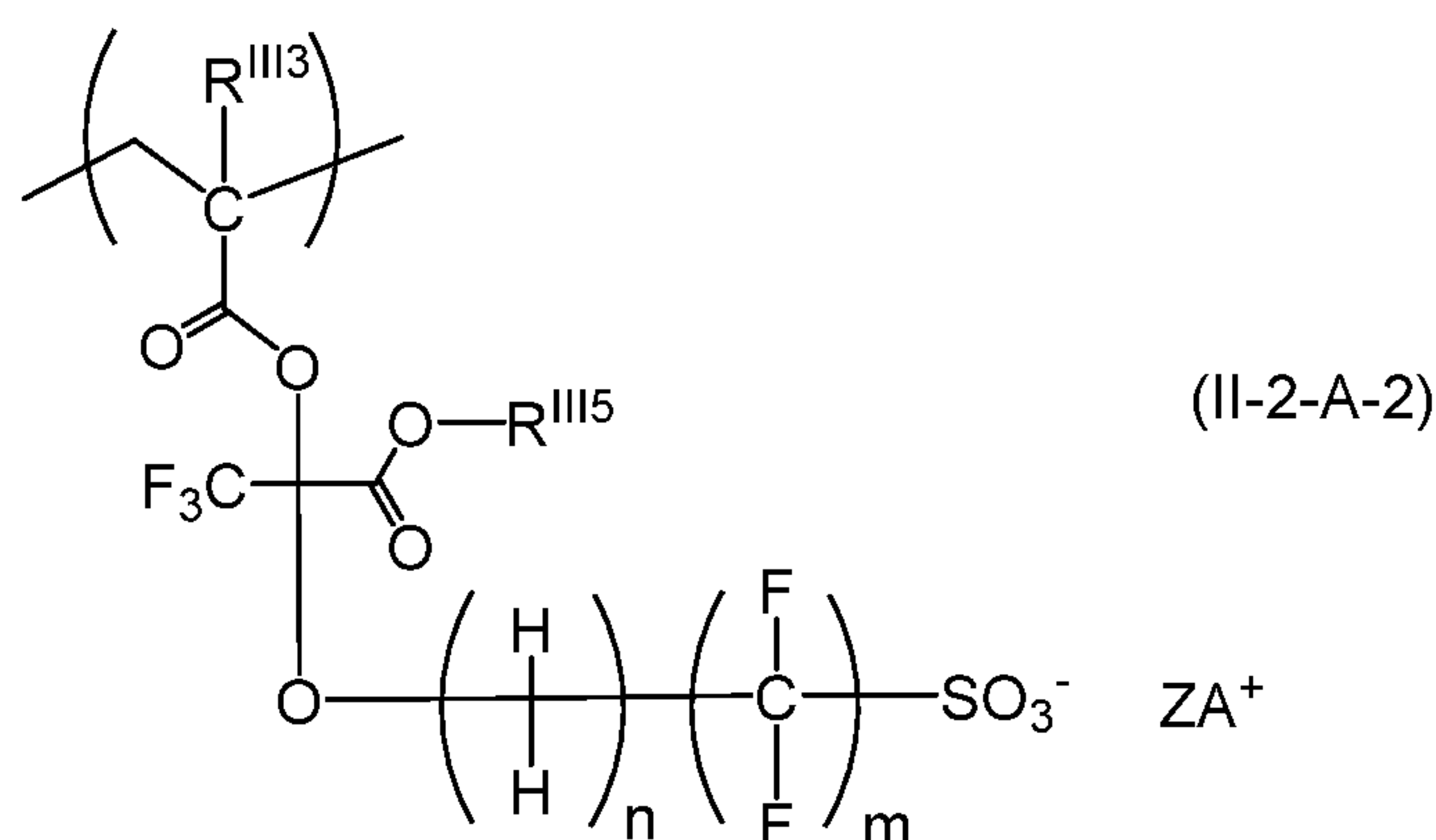
X^{I2} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 11 atomes de carbone, $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-O-$, $-S-$ ou $-CO-$, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome d'halogène ou 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.

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} .

[0143]

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

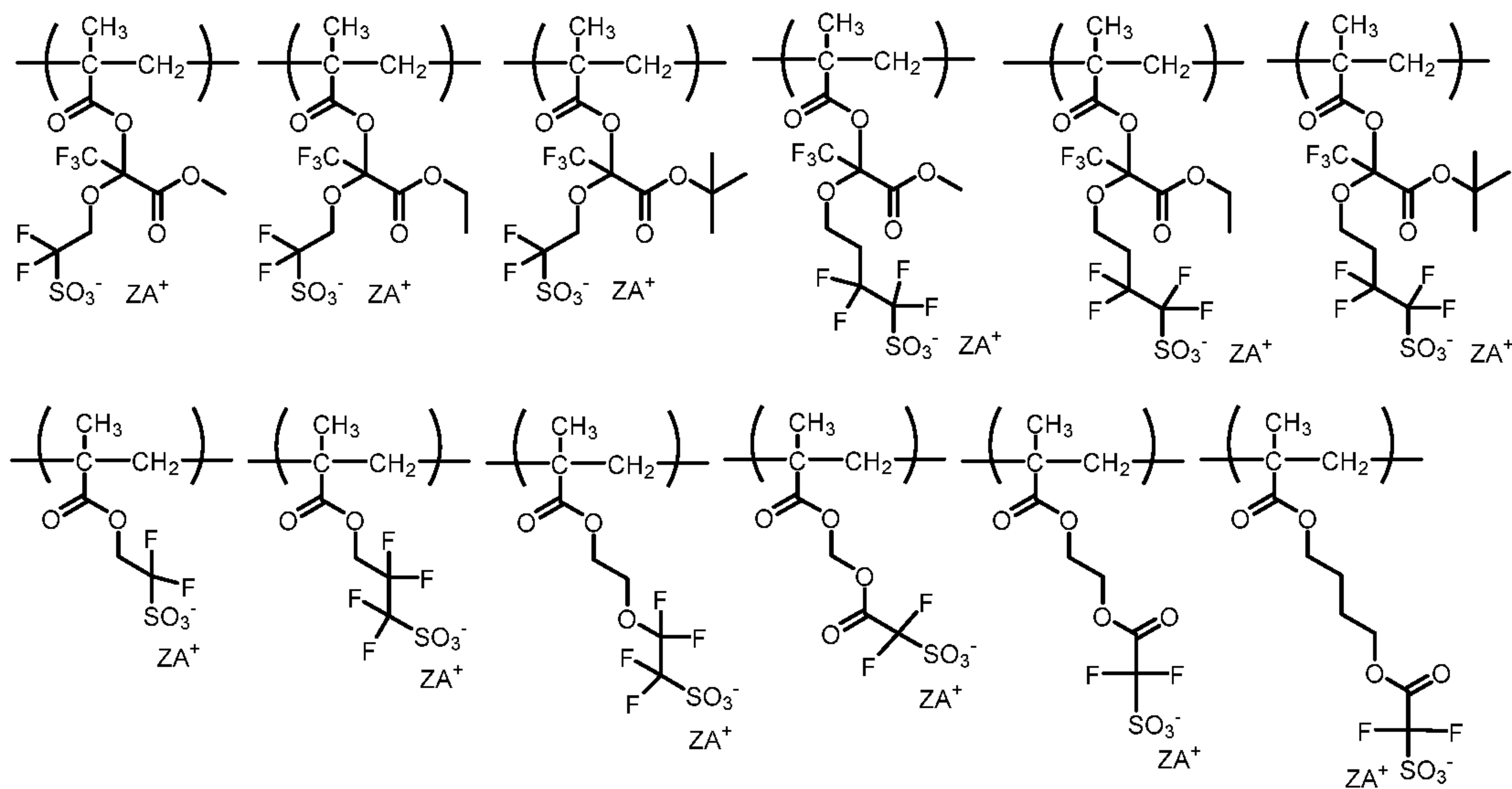


où, dans la formule (II-2-A-2), R^{III3} , R^{III5} et ZA^+ sont les mêmes que ceux définis ci-dessus, et

m et n représentent chacun indépendamment 1 ou 2.

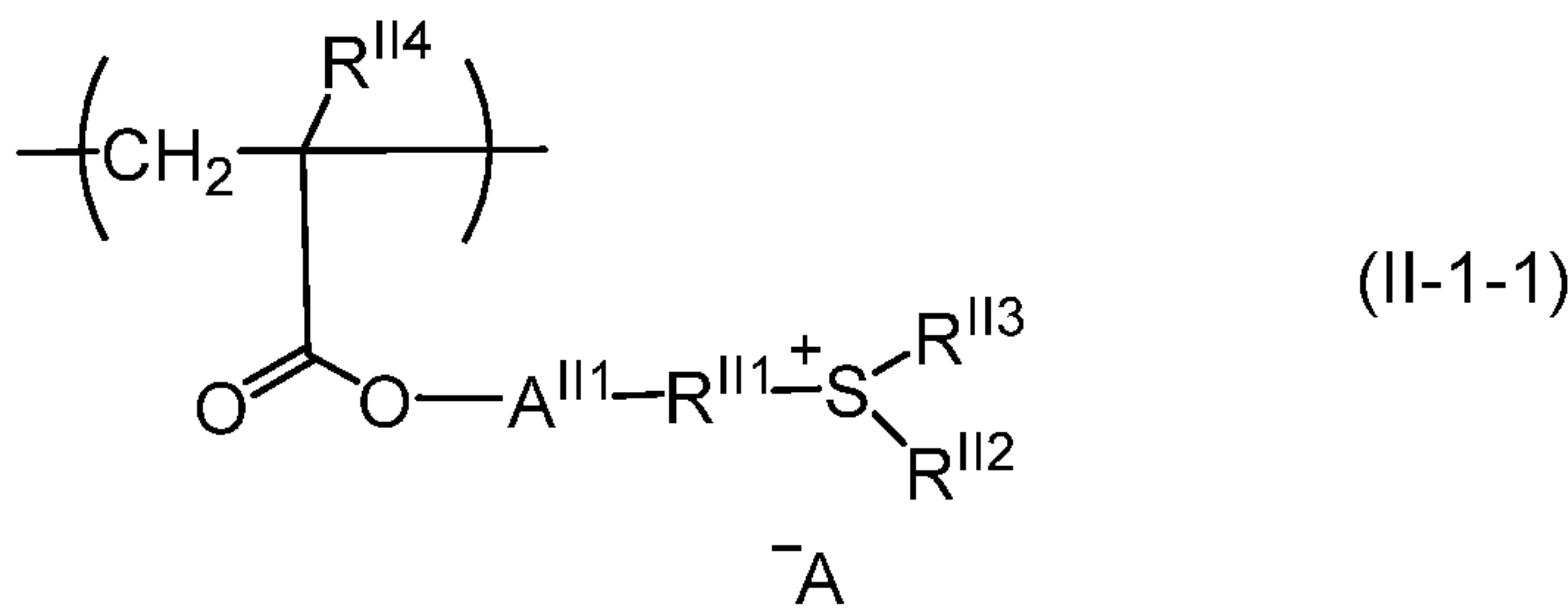
[0144]

L'unité structurale représentée par la formule (II-2-A') inclut, par exemple, les unités structurales suivantes, les unités structurales dans lesquelles un groupe correspondant à un groupe méthyle de R^{III3} est substitué par 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 pouvant éventuellement avoir un atome d'halogène (par exemple, un groupe trifluorométhyle, etc.) et analogues et les unités structurales mentionnées dans WO 2012/050015 A. ZA^+ représente un cation organique.



[0145]

5 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),

10 A^{II1} représente une simple liaison ou un groupe de liaison divalent,

R^{II1} représente un groupe hydrocarboné divalent aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone,

15 R^{II2} et R^{II3} représentent chacun indépendamment un groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone, et R^{II2} et R^{II3} peuvent être liés l'un à l'autre pour former un cycle avec les atomes de soufre auxquels R^{II2} et R^{II3} sont liés,

R^{II4} 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

20 A^- représente un anion organique.

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

- 5 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. Plus spécifiquement, ceux qui sont identiques au groupe hydrocarboné dans $R^{a1'}$, $R^{a2'}$ et $R^{a3'}$ sont illustrés.

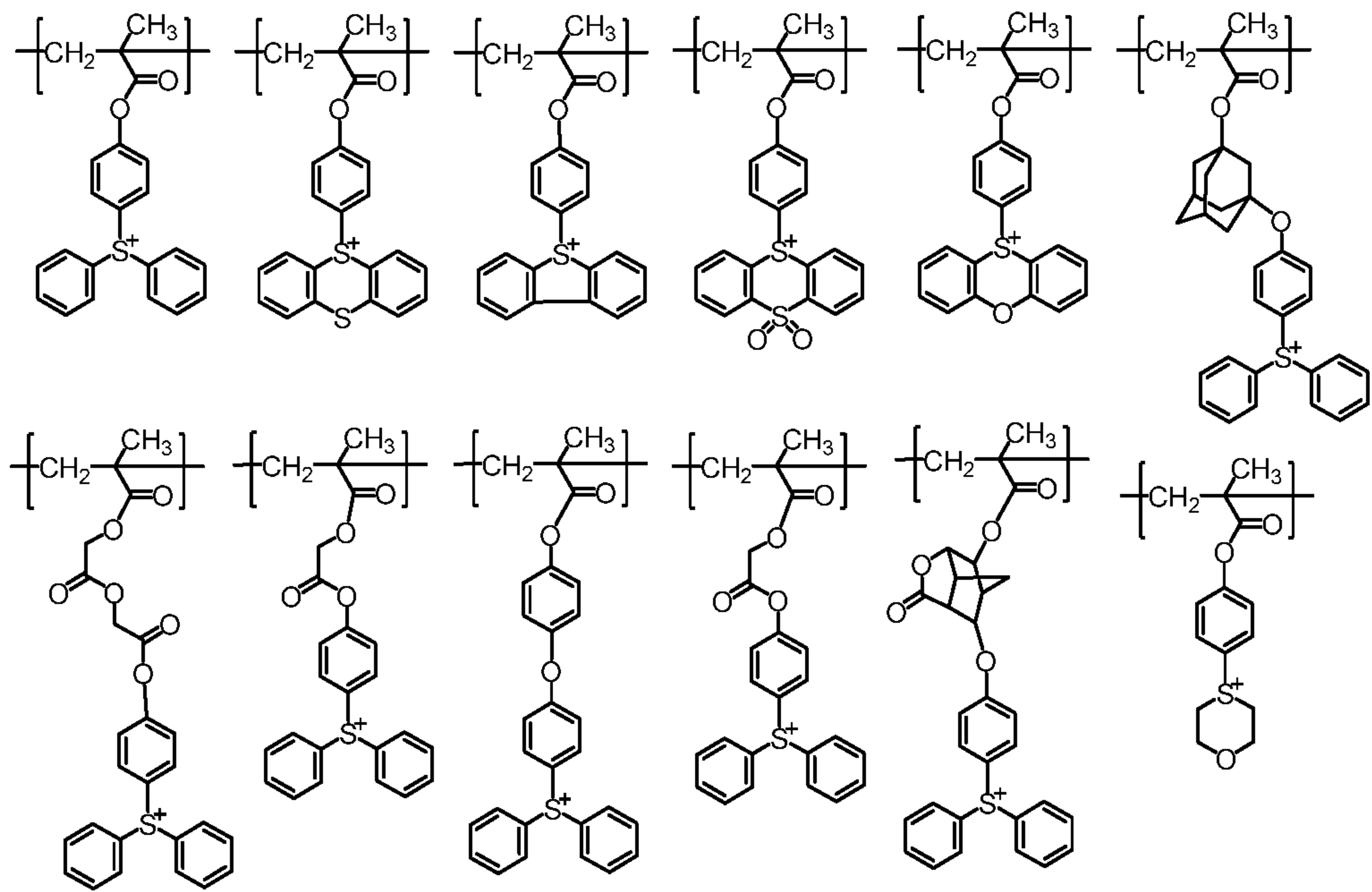
- 10 Des exemples d'atome d'halogène représenté par R^{II4} incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

- 15 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} .

- 20 Des exemples de groupe de liaison divalent représenté par A^{II1} incluent, par exemple, 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} .

[0146]

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

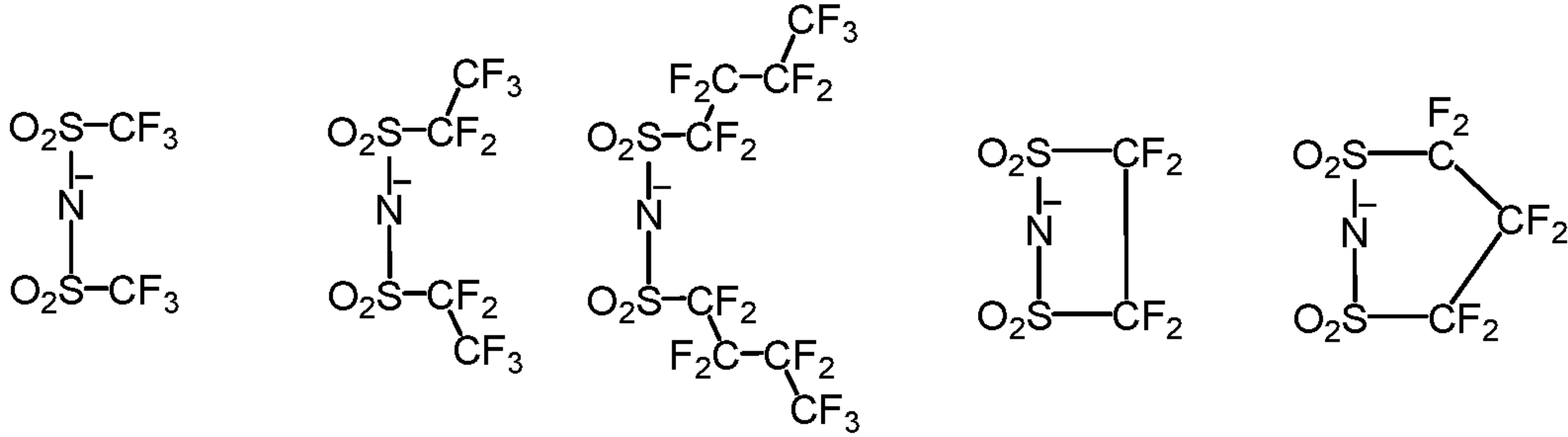


[0147]

Des exemples d'anion organique représenté par A⁻ incluent un anion acide sulfonique, un anion sulfonylimide, un anion sulfonylméthide et un anion acide carboxylique. L'anion organique représenté par A⁻ est de préférence un anion acide sulfonique, et l'anion acide sulfonique est de préférence un anion inclus dans le sel mentionné ultérieurement représenté par la formule (B1).

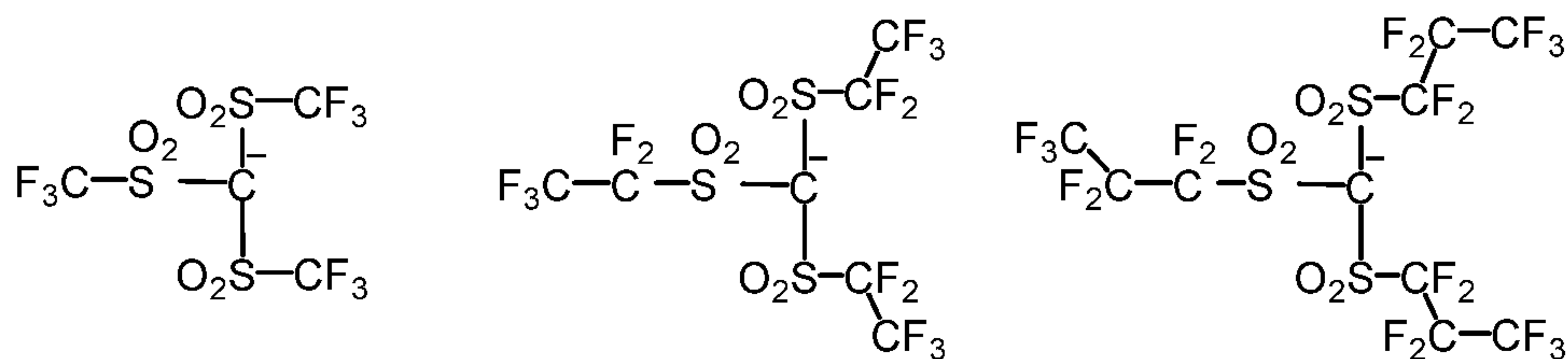
[0148]

Des exemples d'anion sulfonylimide représenté par A⁻ incluent les suivants.



[0149]

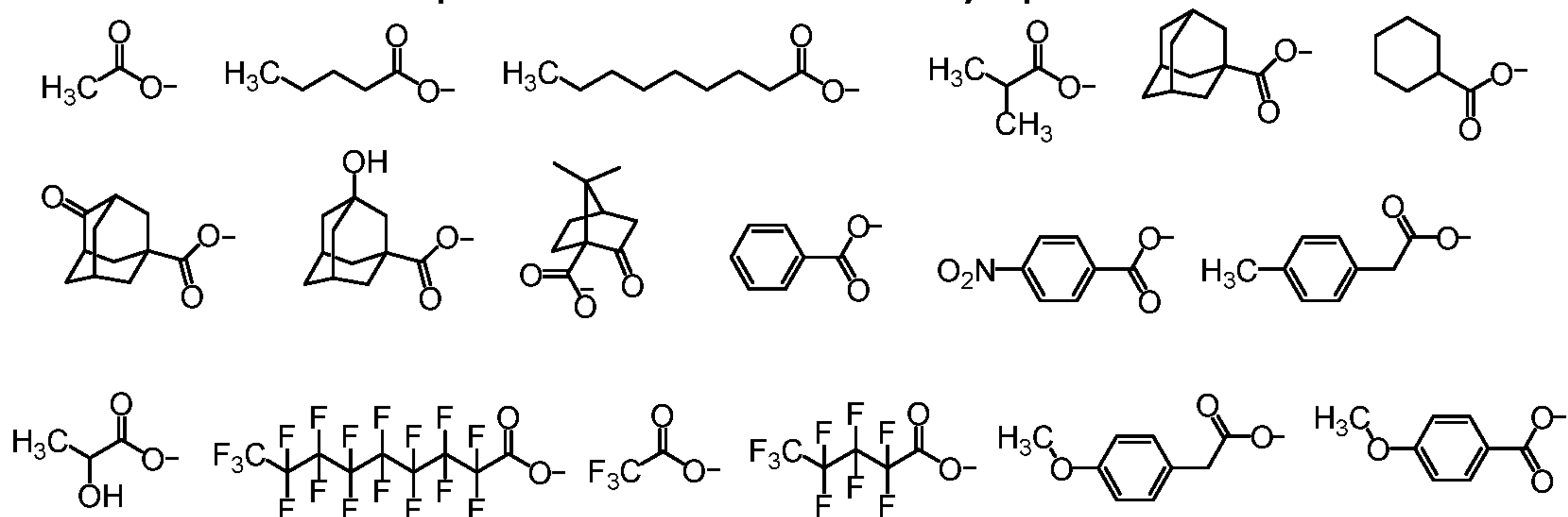
Des exemples d'anion sulfonylméthide incluent les suivants.



5

[0150]

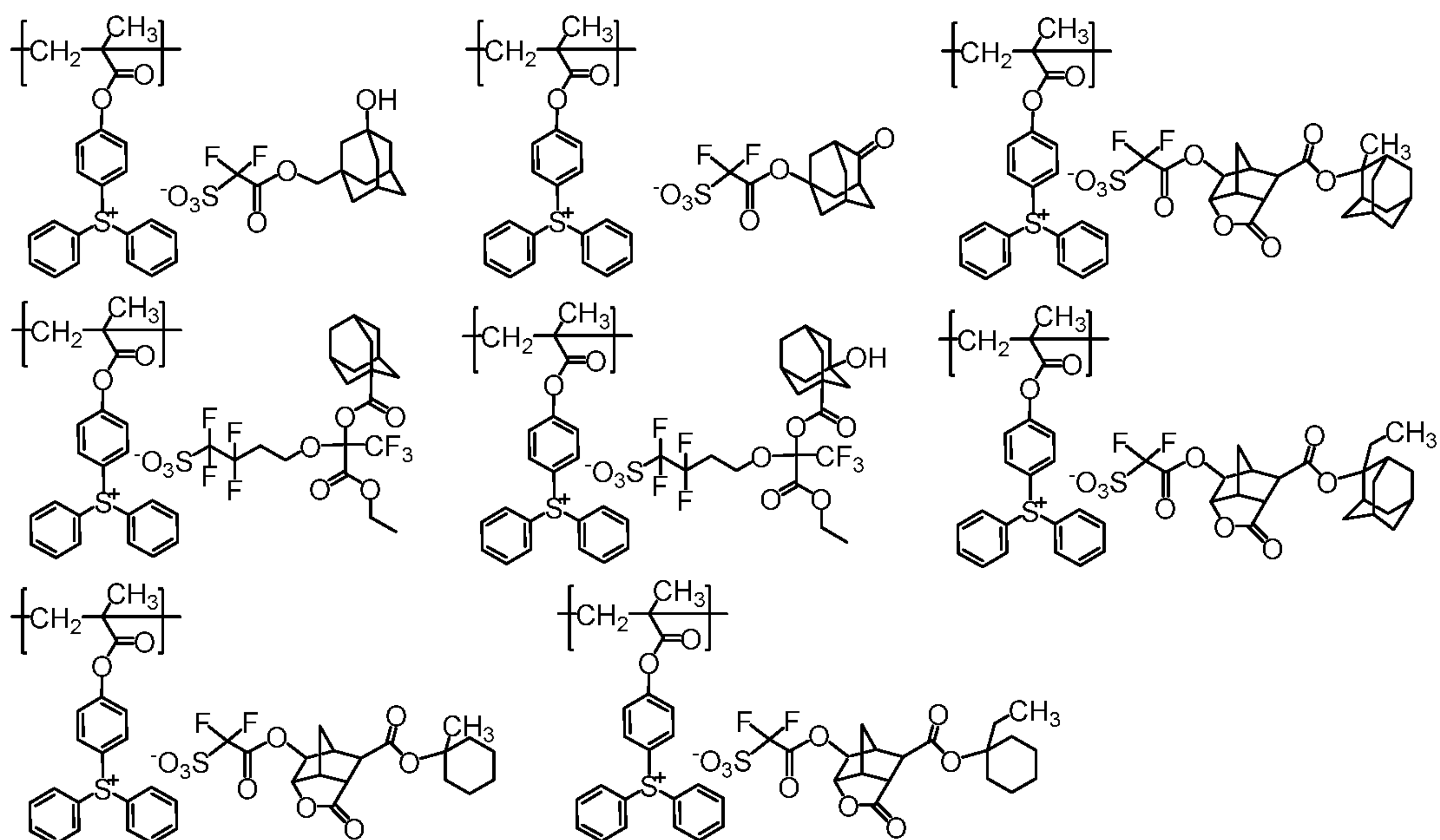
Des exemples d'anion acide carboxylique incluent les suivants.



10

[0151]

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



[0152]

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

[0153]

La résine (A) peut inclure des unités structurelles autres que les unités structurelles mentionnées ci-dessus, et des exemples de telles unités structurelles incluent les unités structurelles bien connues dans la technique.

[0154]

La résine (A) est de préférence une résine composée d'une unité structurelle (a1) et d'une unité structurelle (s), c'est à dire un copolymère d'un monomère (a1) et d'un monomère (s).

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

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

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 duquel ces unités structurelles sont dérivées, il est possible de produire une résine par un procédé de polymérisation connu (par exemple procédé de polymérisation radicalaire). La teneur des unités structurelles respectives

incluses dans la résine (A) peut être ajustée selon la quantité du monomère utilisé dans la polymérisation.

La masse moléculaire moyenne en poids de la résine (A) est de préférence 2000 ou plus (de préférence encore 2500 ou plus, et de préférence encore 3000 ou plus), et 50000 ou moins (de préférence encore 30000 ou moins, et de préférence encore 15000 ou moins). Dans la présente description, la masse moléculaire moyenne en poids est une valeur déterminée par chromatographie par perméation de gel dans les conditions mentionnées dans des exemples.

10 [0155]

<Résine autre que la résine (A)>

Dans la composition de résist de la présente invention, des résines autre que la résine (A) peuvent être utilisées en combinaison.

La résine autre que la résine (A) inclut, par exemple, une résine incluant une unité structurelle (a4) ou une unité structurelle (a5) (dans la suite appelée parfois résine (X)).

La résine (X) est de préférence une résine incluant une unité structurelle (a4), en particulier.

Dans la résine (X), la teneur de l'unité structurelle (a4) est de préférence 30 mol% ou plus, de préférence encore 40 mol% ou plus, et de préférence encore 45 mol% ou plus, sur la base du total de toutes les unités structurelles de la résine (X).

Des exemples d'unité structurelle, qui peut être incluse en outre dans la résine (X), incluent une unité structurelle (a1), une unité structurelle (a2), une unité structurelle (a3) et les unités structurelles dérivées d'autres monomères connus. En particulier, la résine (X) est de préférence une résine composée seulement d'une unité structurelle (a4) et/ou d'une unité structurelle (a5).

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

La masse moléculaire moyenne en poids de la résine (X) est de préférence 6000 ou plus (de préférence encore 7000 ou plus), et 80000 ou moins (de préférence encore 60000 ou moins). Le moyen de mesure de la masse moléculaire moyenne en poids de la résine (X) est le même que dans le cas de la résine (A).

[0156]

Quand la composition de résist inclut la résine (X), la teneur est de préférence 1 à 60 parties en masse, de préférence encore 1 à 50 parties en masse, de préférence encore 1 à 40 parties en masse, de préférence encore 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 (A).

[0157]

La teneur de la résine (A) dans la composition de résist est de préférence 80% en masse ou plus et 99% en masse ou moins, et de préférence encore 90% en masse ou plus et 99% en masse ou moins, sur la base du composant solide de la composition de résist. Quand on inclut des résines autres que la résine (A), la teneur totale de la résine (A) et des résines autres que la résine (A) est de préférence 80% en masse ou plus et 99% en masse ou moins, et de préférence encore 90% en masse ou plus et 99% en masse ou moins, sur la base du composant solide de la composition de résist. Le composant solide de la composition de résist et la teneur de la résine peuvent être mesurés par un moyen d'analyse connu comme la chromatographie liquide ou la chromatographie en phase gazeuse.

[0158]

<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 comprennent 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 du 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 d'iodonium). Des exemples de l'anion du sel d'onium incluent un anion

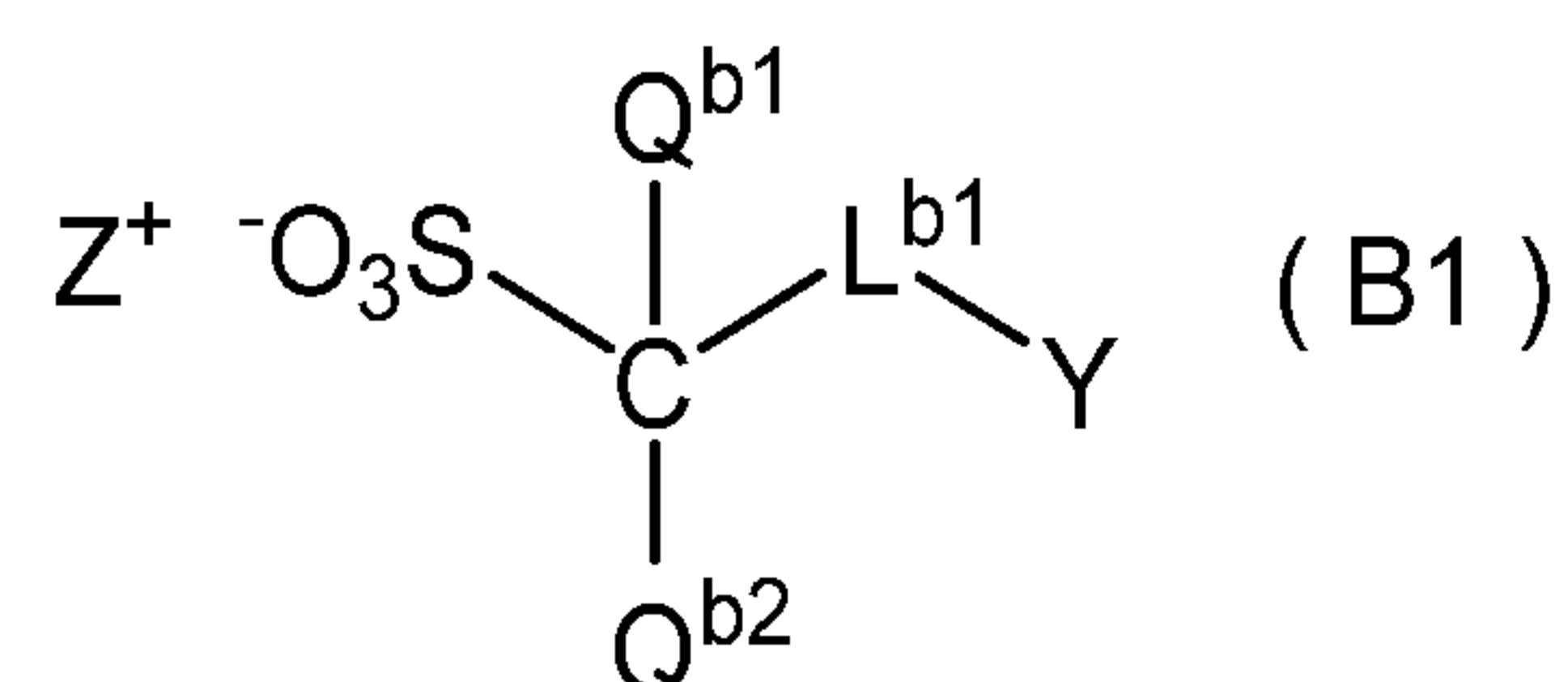
acide sulfonique, un anion sulfonylimide, un anion sulfonylméthide et analogues.

Des exemples spécifiques de générateur d'acide (B) incluent des 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.

[0159]

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 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,

Y représente un groupe méthyle qui peut avoir un substituant ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 24 atomes de carbone qui 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.

[0160]

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

30

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
5 atome de fluor ou un groupe trifluorométhyle, et de préférence encore, les deux sont des atomes de fluor.

Des exemples du groupe hydrocarboné saturé divalent dans L^{b1} incluent un groupe alcanediyle linéaire, un groupe alcanediyle ramifié et un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent monocyclique ou
10 polycyclique, ou le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être un groupe formé en combinant deux ou plusieurs de ces groupes
[0161]

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

Des exemples spécifiques de ceux-ci incluent les groupes alcanediyle linéaires comme un groupe méthylène, un groupe éthylène, un
20 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 tridécane-1,13-diyle, un groupe tétradécane-1,14-
25 diyle, un groupe pentadécane-1,15-diyle, un groupe hexadécane-1,16-diyle et un groupe heptadécane-1,17-diyle;

les groupes alcanediyle ramifiés comme 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-
30 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;

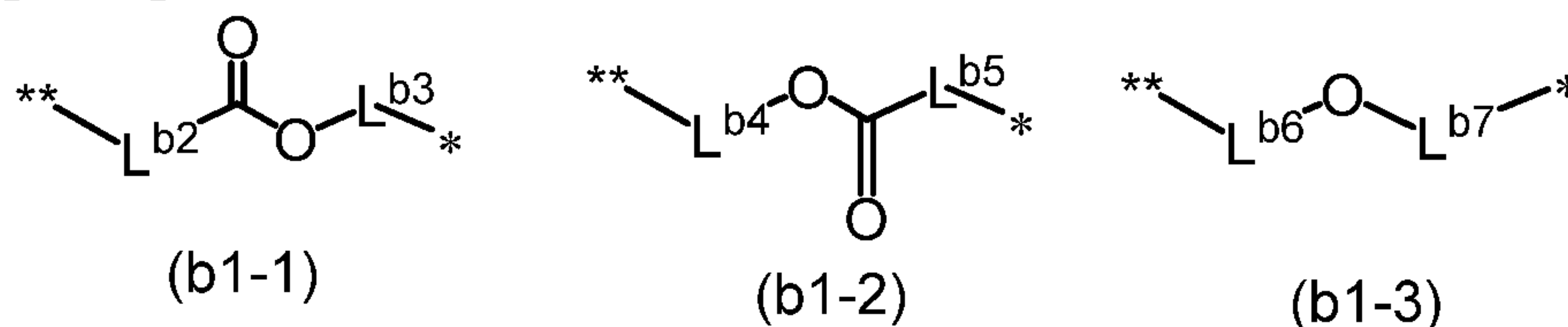
les groupes hydrocarbonés saturés alicycliques divalents monocycliques qui sont des groupes cycloalcanediyle comme un groupe cyclobutane-1,3-diyle, un groupe cyclopentane-1,3-diyle, un groupe
35 cyclohexane-1,4-diyle et un groupe cyclooctane-1,5-diyle; et

les 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 adamantane-2,6-diyle.

5 [0162]

Le groupe dans lequel $\text{-CH}_2\text{-}$ 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
10 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 de ceux-ci, * et ** représentent un site de liaison, et * représente un site de liaison à -Y .

[0163]



15

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
20 atome de fluor,

20

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 $\text{-CH}_2\text{-}$ inclus dans le groupe
25 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
30 atome de fluor,

30

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 $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$, et
5 le nombre total d'atomes de carbone de L^{b4} et L^{b5} est 22 ou moins.

Dans la formule (b1-3),
 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,

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

20 [0164]

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 le remplacement est pris comme le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné saturé.

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

L^{b2} est de préférence une simple liaison.
30 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.
35

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.

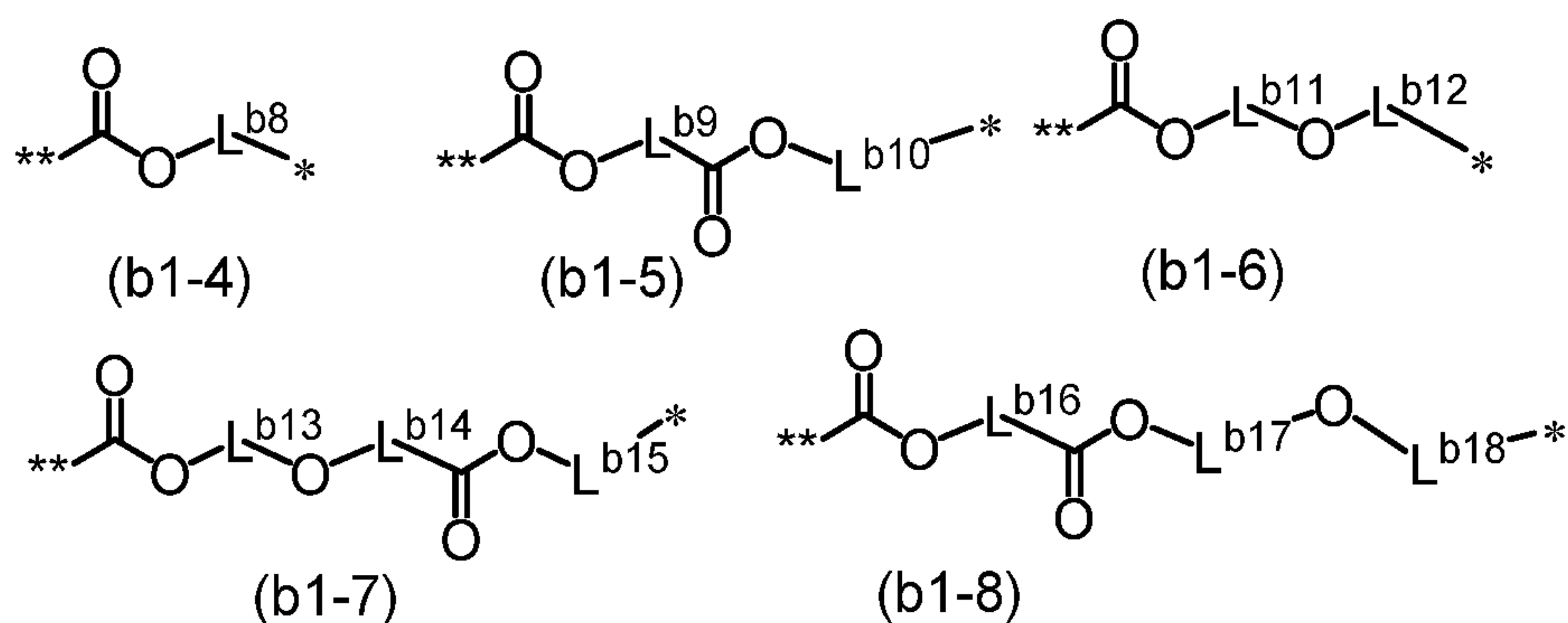
L^{b7} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent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

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).

[0165]

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

20



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 $-CO-$.

5 L^{b10} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent 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.

10 Dans la formule (b1-6),

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

15 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

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

Dans la formule (b1-7),

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

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 $-CO-$,

25 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

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

Dans la formule (b1-8),

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 $-CO-$,

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

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

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

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

10 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.

15 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.

20 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.

25 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.

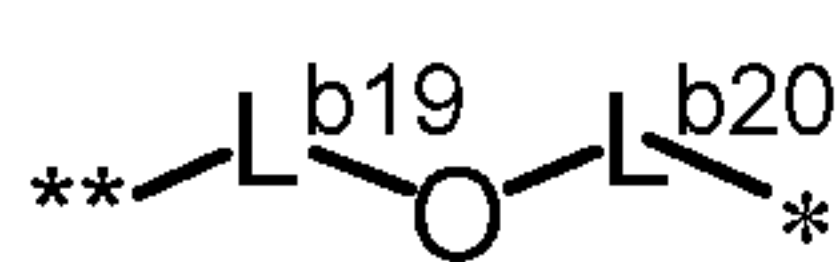
L^{b16} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 12 atomes de carbone.

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

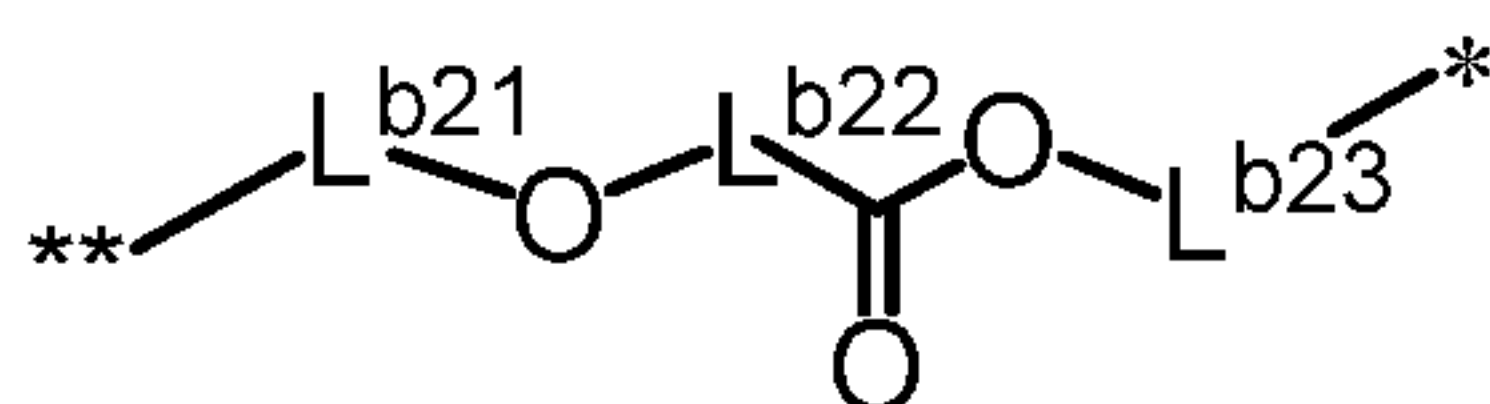
L^{b18} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 17 atomes de carbone, et de préférence encore une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 4 atomes de carbone.

[0166]

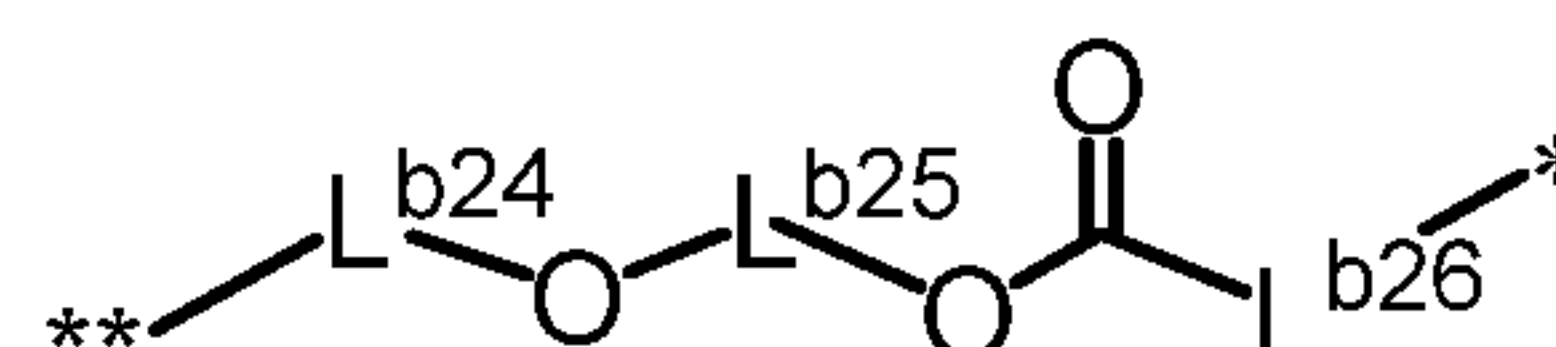
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-3) incluent les groupes représentés par la formule (b1-9) à la formule (b1-11).



(b1-9)



(b1-10)



(b1-11)

5

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, $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe alkylcarbonyloxy peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$ 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.

20

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,

25

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, $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe alkylcarbonyloxy peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$

30

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.

5 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,

10 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.

[0167]

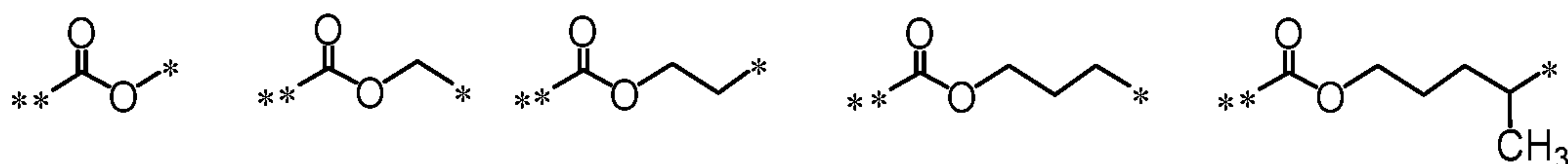
Dans les groupes représentés par la formule (b1-9) à la formule (b1-11), quand un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé est substitué avec un groupe alkylcarbonyloxy, le nombre d'atomes de carbone avant la substitution est pris comme le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné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

[0168]

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

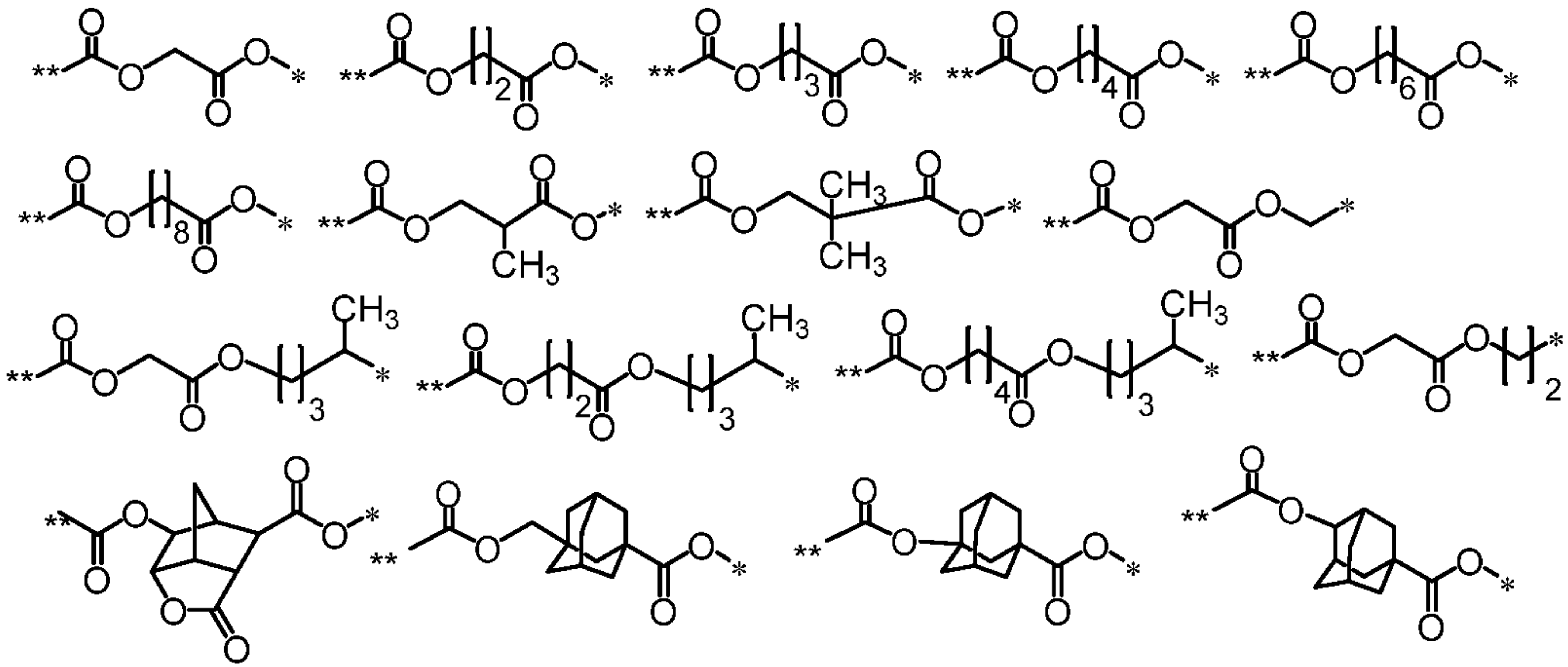
[0169]

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



[0170]

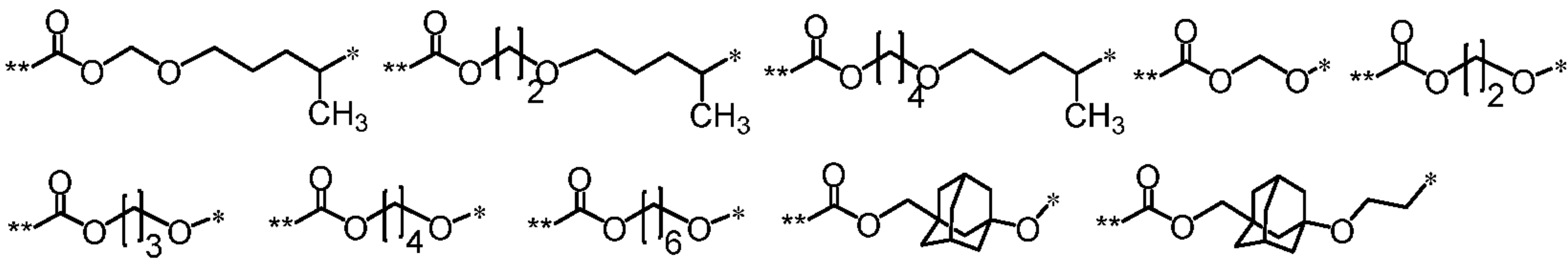
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-5) incluent les suivants:



5

[0171]

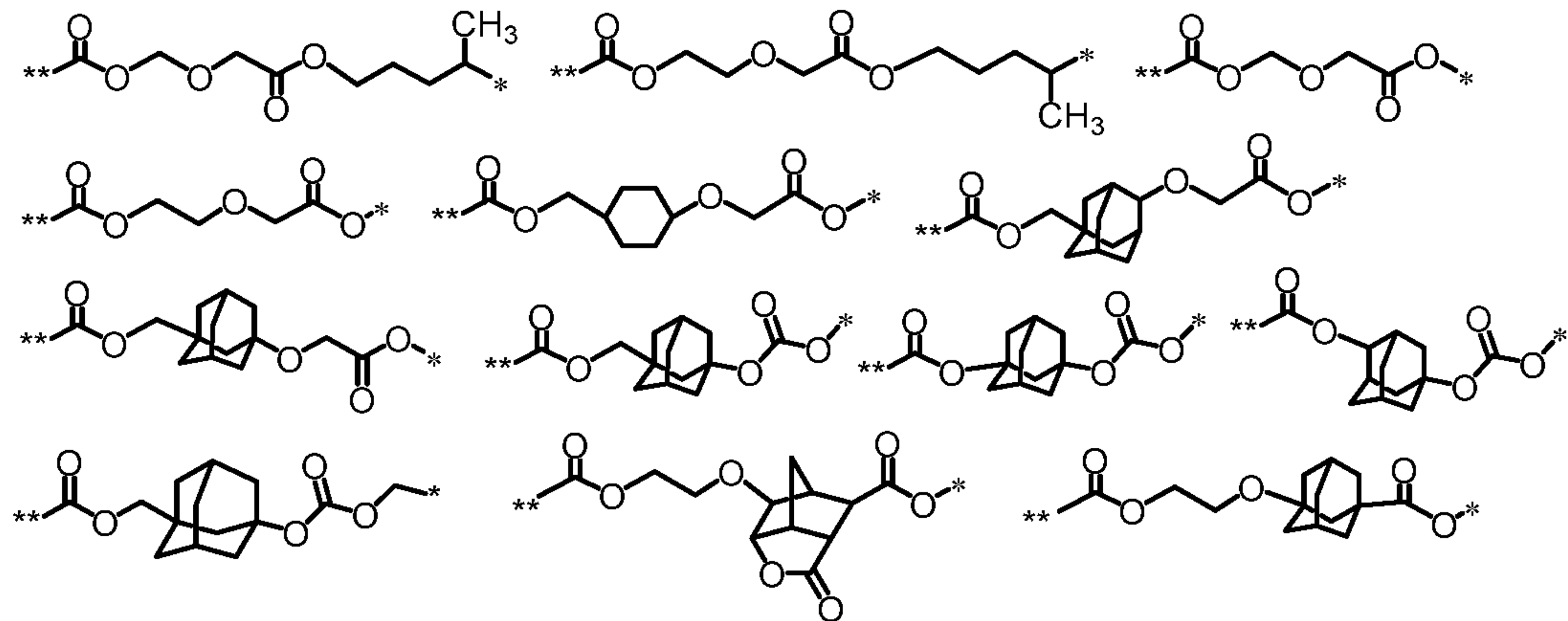
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-6) incluent les suivants:



10

[0172]

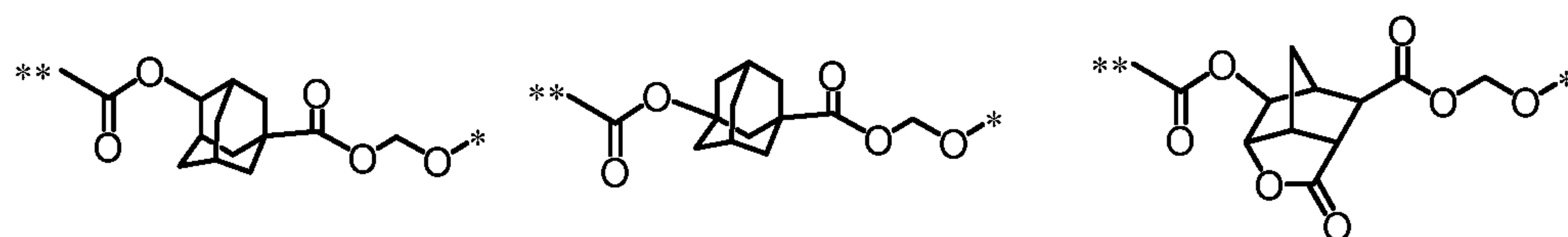
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-7) incluent les suivants:



15

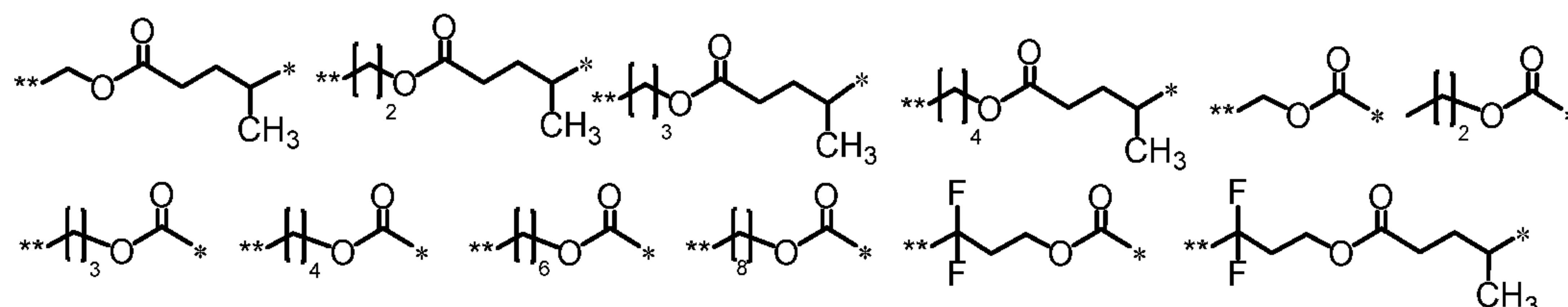
[0173]

Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-8) incluent les suivants:



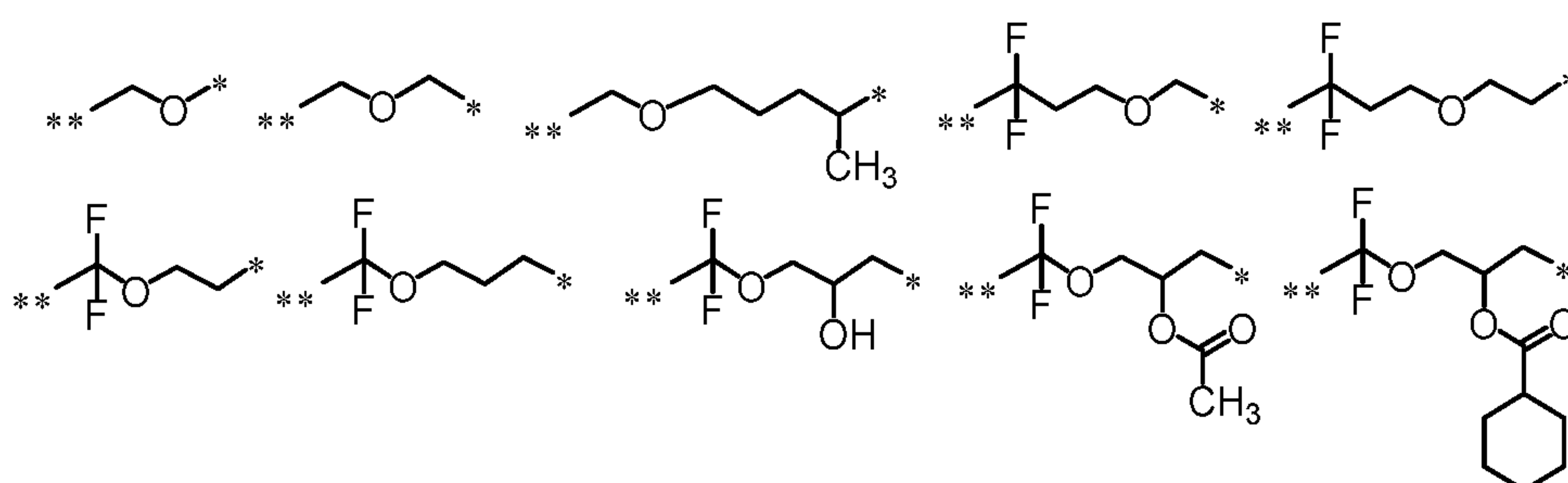
5 [0174]

Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-2) incluent les suivants:



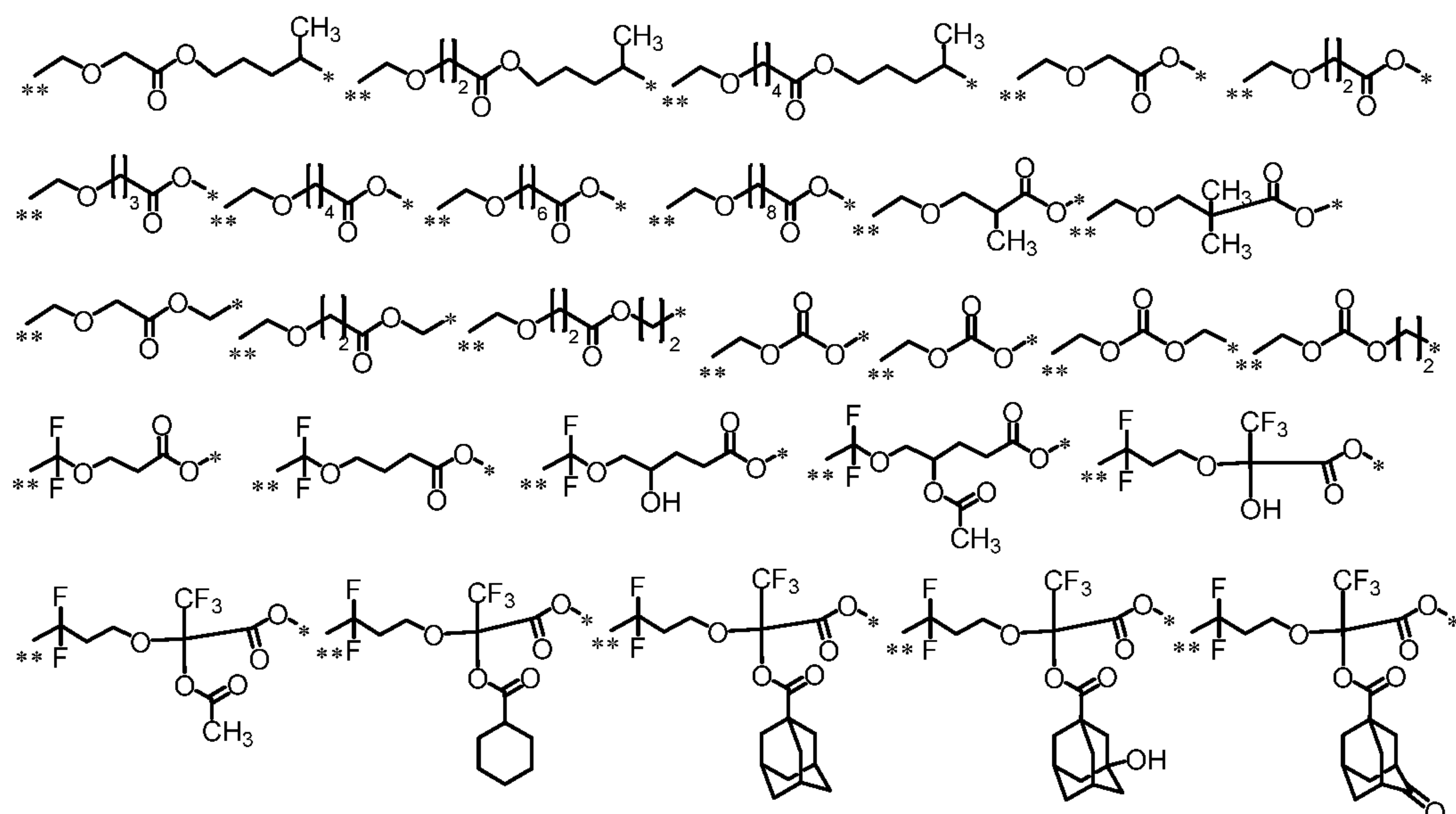
10 [0175]

Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-9) incluent les suivants:



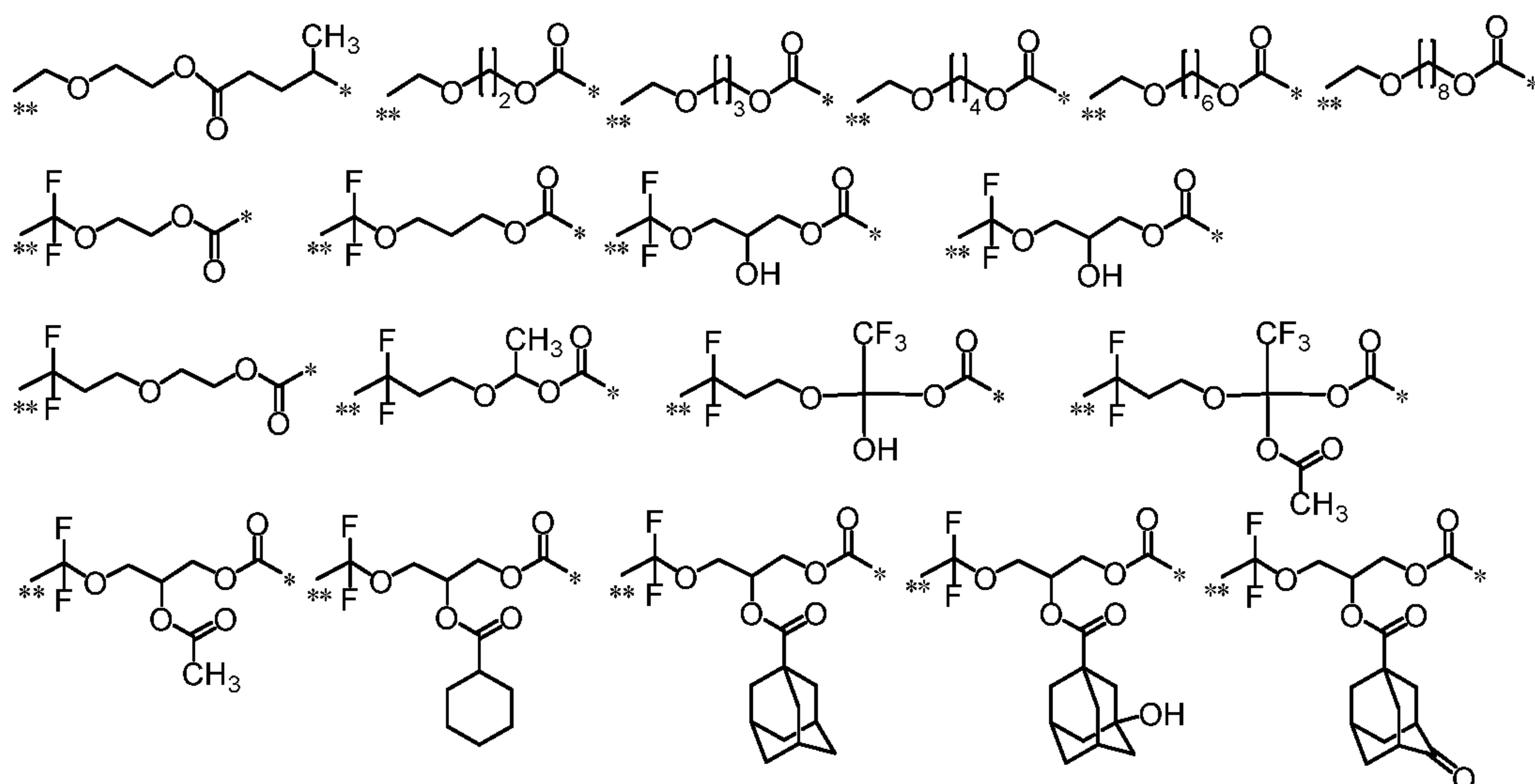
[0176]

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



5 [0177]

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



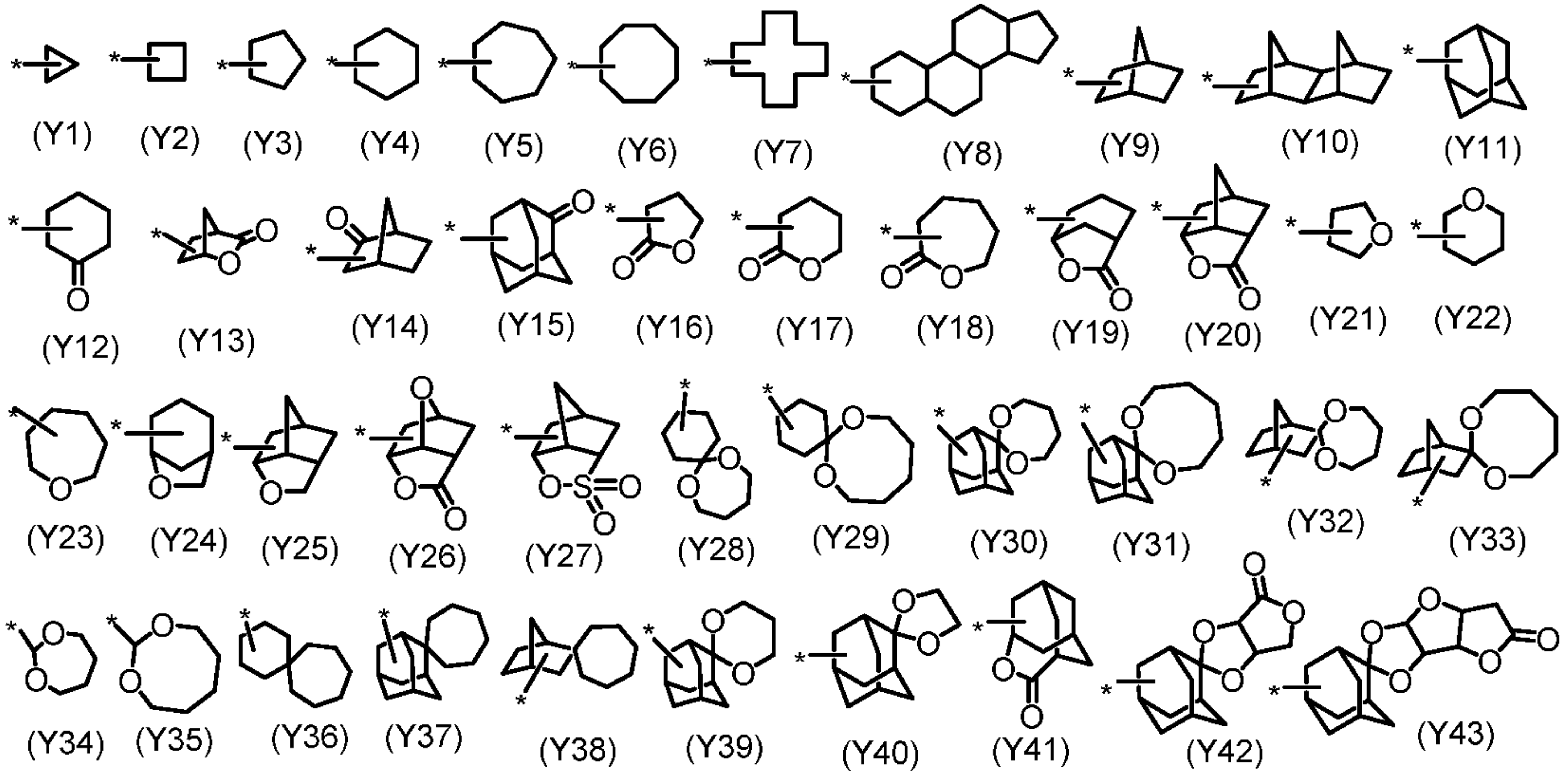
[0178]

10 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 -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y est remplacé par -O-, -S(O)₂- ou -CO-, le nombre peut être 1, ou 2 ou plus. Des exemples de tels groupes incluent la formule

15

(Y12) à la formule (Y35) et la formule (Y39) à la formule (Y43). * représente un site de liaison à L^{b1}.



- Le groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y est de
- 5 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
- 10 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).
- 15 Lorsque le groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y est un cycle spiro incluant un atome d'oxygène comme dans la formule (Y28) à la formule (Y35), la formule (Y39) à la formule (Y40), la formule (Y42) ou la formule (Y43) et analogues, le groupe alcanediyle entre deux atomes d'oxygène a de préférence un ou plusieurs atomes de fluor. Parmi
- 20 les groupes alcanediyle inclus dans une structure cétal, il est préféré qu'un groupe méthylène adjacent à l'atome d'oxygène ne soit pas substitué avec un atome de fluor.

[0179]

- Des exemples de substituant du groupe méthyle représenté par
- 25 Y 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 $-(CH_2)_{ja}-CO-O-R^{b1}$ ou un groupe $-(CH_2)_{ja}-O-CO-R^{b1}$ (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

5 groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou des groupes obtenus en combinant ces groupes, , $-CH_2-$ inclus dans un 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

10 groupe hydrocarboné alicyclique et le groupe hydrocarboné aromatique peut être substitué par un groupe hydroxy ou un atome de fluor et ja représente un entier de 0 à 4) et analogues.

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

15 substitué avec un groupe hydroxy ($-CH_2-$ inclus dans un groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique 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,

20 un groupe $-(CH_2)_{ja}-CO-O-R^{b1}$ ou un groupe $-(CH_2)_{ja}-O-CO-R^{b1}$ (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

25 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 par un groupe hydroxy ou un atome de fluor et ja représente un entier de 0 à 4) et analogues.

30 [0180]

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 du groupe hydrocarboné alicyclique incluent, par exemple, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe

35 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 ceux-ci comprennent 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 du groupe hydrocarboné aromatique incluent des groupes aryles 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, des exemples du groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné à chaîne ayant de 1 à 18 atomes de carbone incluent un groupe tolyle, un groupe xyle, 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 ayant de 1 à 18 atomes de carbone incluent 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, et de préférence encore de 6 à 10.

Des exemples du 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 9, 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 comme un groupe hydroxyméthyle et un groupe hydroxyéthyle.

Des exemples de groupe aralkyle incluent un groupe benzyle, un groupe phénéthyle, un groupe phénylpropyle, un groupe naphtylméthyle et un groupe naphtyléthyle.

Des exemples du groupe dans lequel $\text{-CH}_2\text{-}$ inclus dans le groupe alkyle est remplacé par -O- , $\text{-S(O)}_2\text{-}$ ou -CO- incluent un groupe alcoxy, un groupe alcoxycarbonyle, un groupe alkylcarbonyle, un groupe alkylcarbonyloxy, ou groupes obtenus en combinant ces groupes.

- 5 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 décyloxy et un groupe dodécyloxy. 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.

- 10 Des exemples du 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.

- 15 Des exemples du 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.

- 20 Des exemples de groupe alkylcarbonyloxy incluent un groupe acétyloxy, un groupe propionyloxy, un groupe butyryloxy et analogues. 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.

- 25 Des exemples du 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.

- 30 Des exemples du groupe obtenu en combinant un groupe alcoxy avec un groupe alkyle incluent des 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 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 du groupe obtenu en combinant un groupe alcoxy avec un groupe alcoxy incluent un groupe alcoxyalcoxy tel qu'un groupe méthoxyméthoxy, un groupe méthoxyéthoxy, un groupe éthoxyméthoxy, un groupe éthoxyéthoxy et analogues. Le nombre
5 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.

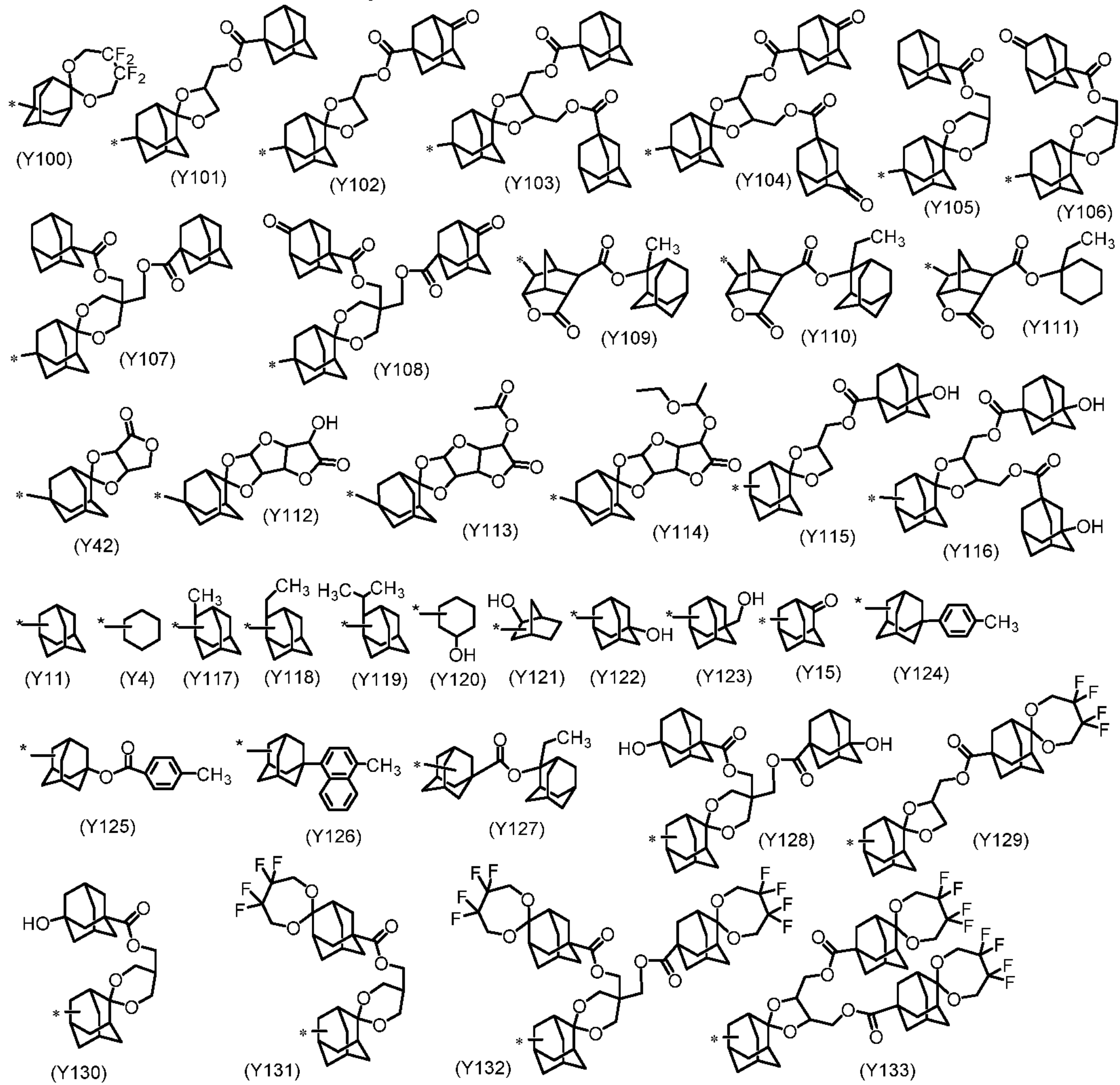
Des exemples du groupe obtenu en combinant un groupe alcoxy avec un groupe alkylcarbonyle incluent des groupes alcoxyalkylcarbonyle tels qu'un groupe méthoxyacétyle, un groupe
10 méthoxypropionyle, un groupe éthoxyacétyle, un groupe éthoxypropionyle et analogues. Le nombre d'atomes de carbone du groupe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

Des exemples du groupe dans lequel $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique est remplacé par $-O-$, $-S(O)_2-$ ou $-CO-$ incluent les groupes représentés par la formule (Y12) à la formule (Y35), la formule (Y39) à la formule (Y43) et analogues.

[0181]

Des exemples de Y incluent les suivants.



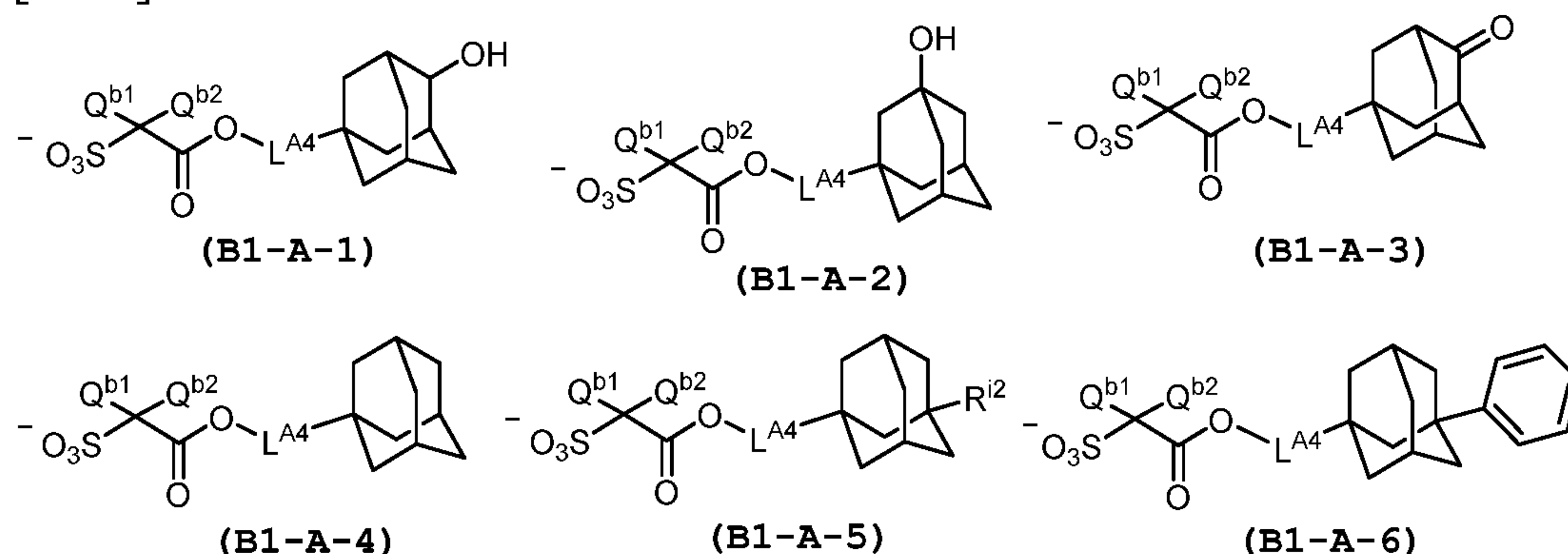
[0182]

Y est de préférence un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 24 atomes de carbone qui peuvent avoir un substituant, de préférence encore un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone qui peut avoir un substituant, de préférence encore un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone qui peut avoir un substituant, et 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-, -S(O)₂- ou -CO-. Plus spécifiquement, Y est de préférence un groupe adamantyle, un groupe hydroxyadamantyle, un groupe oxoadamantyle, ou des groupes représentés par la formule (Y42), et la formule (Y100) à la formule (Y114).

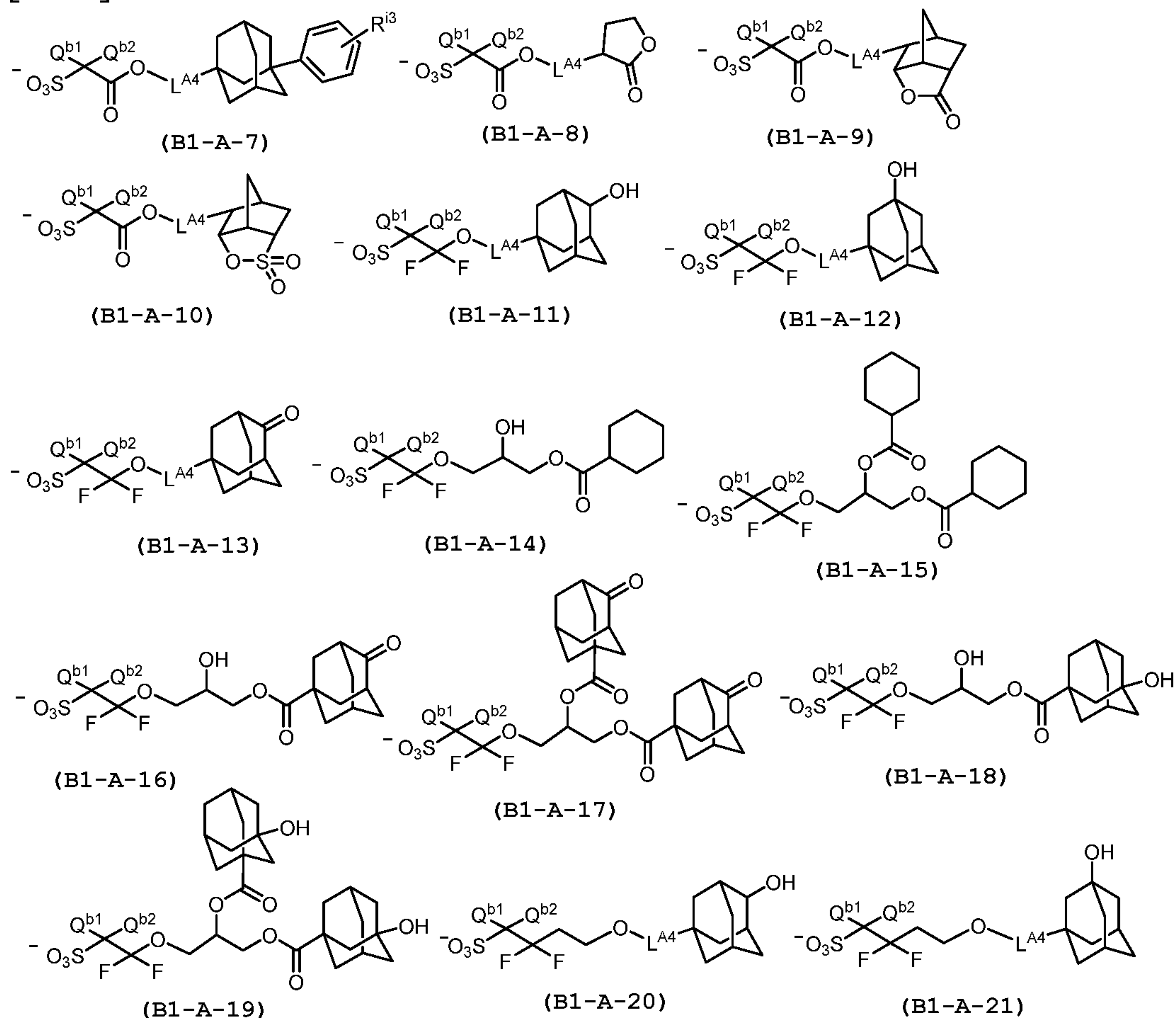
[0183]

L'anion dans le sel représenté par la formule (B1) est de préférence un anion représenté 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 quelconque de la formule (B1-A-1) à la formule (B1-A-4), la formule (B1-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).

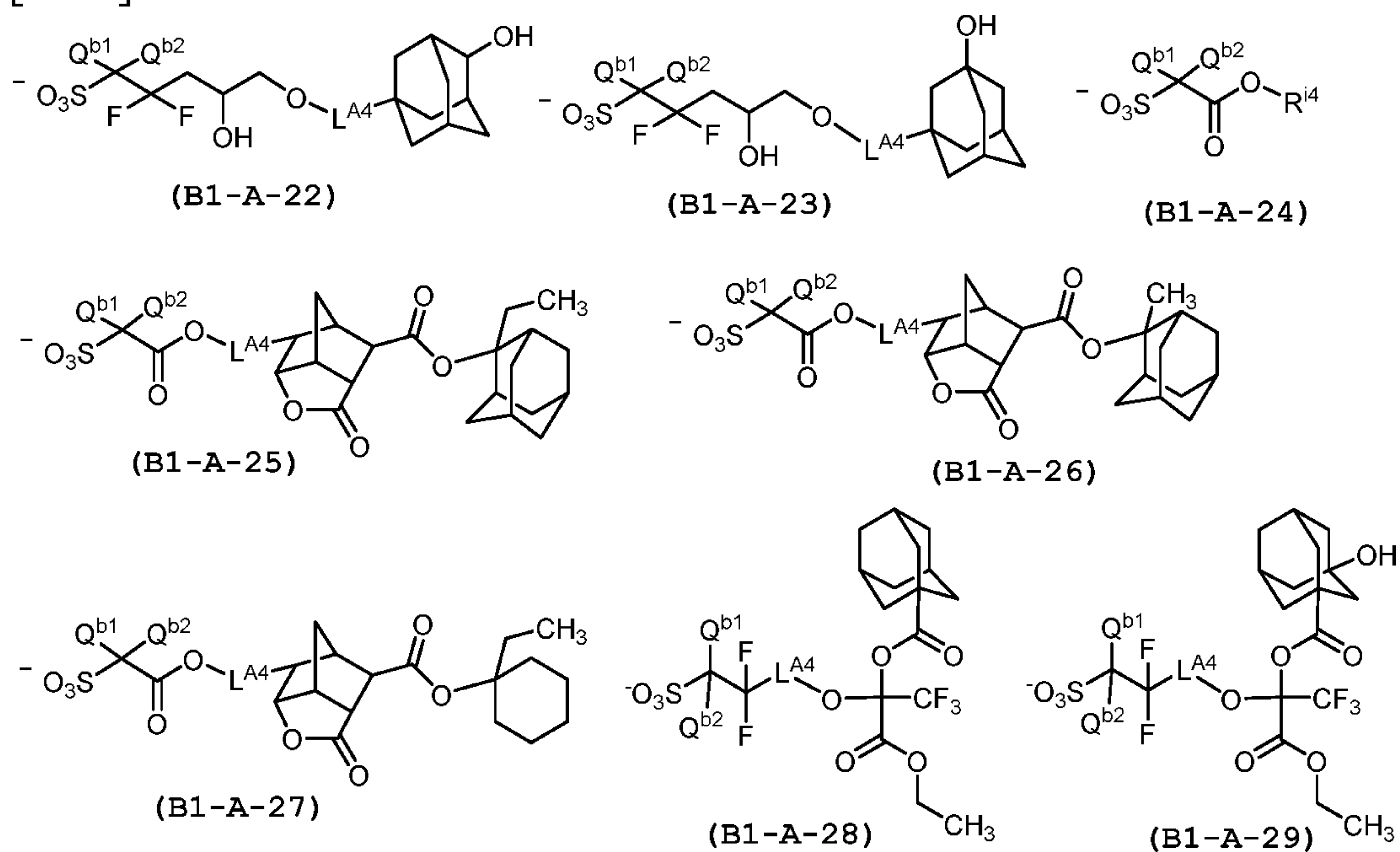
[0184]



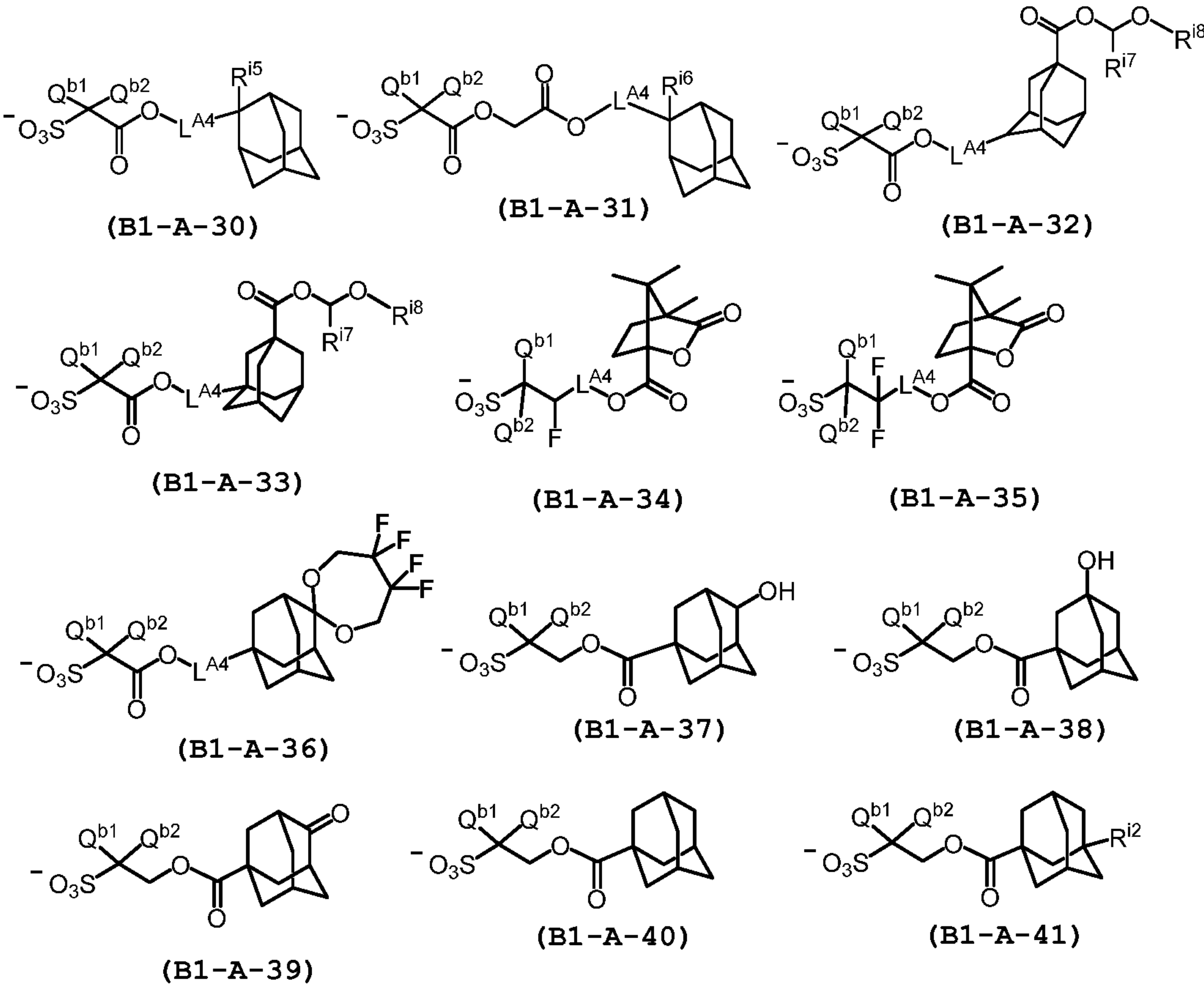
[0185]



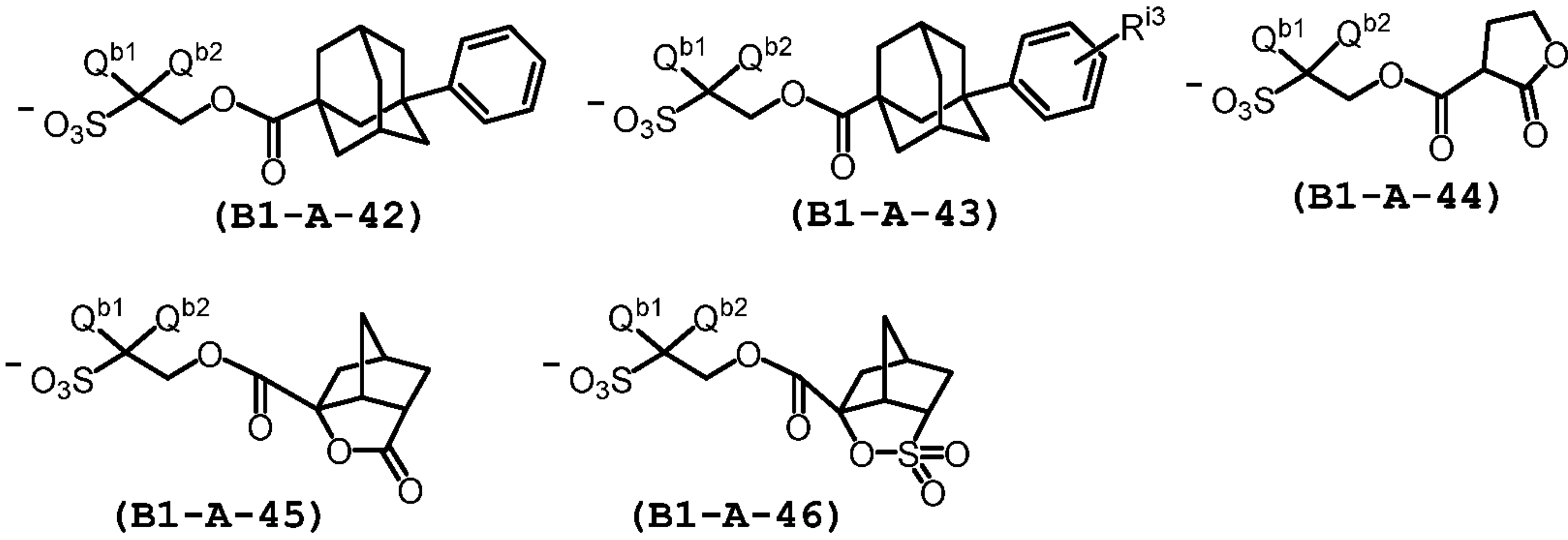
[0186]



[0187]

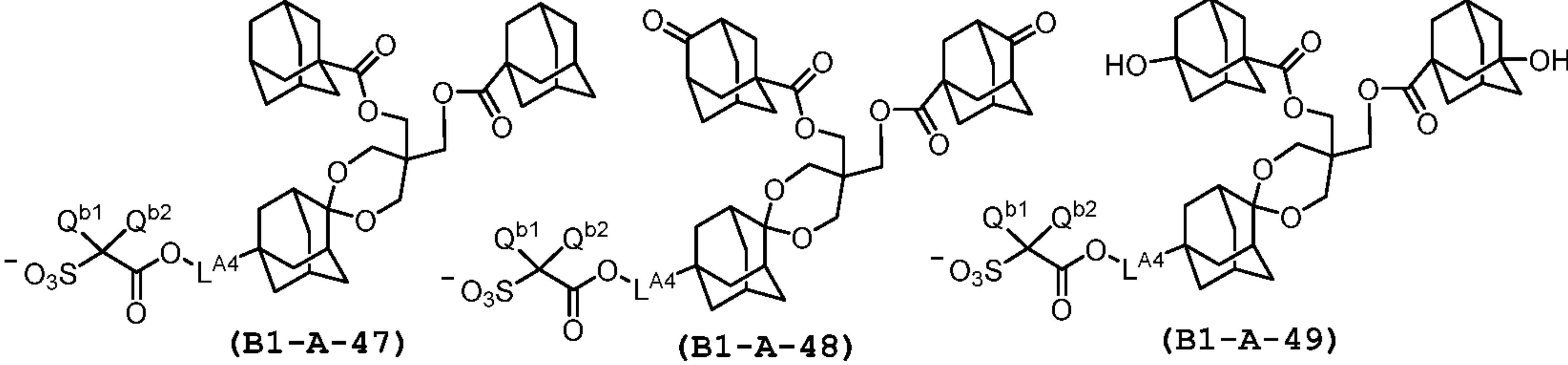


[0188]

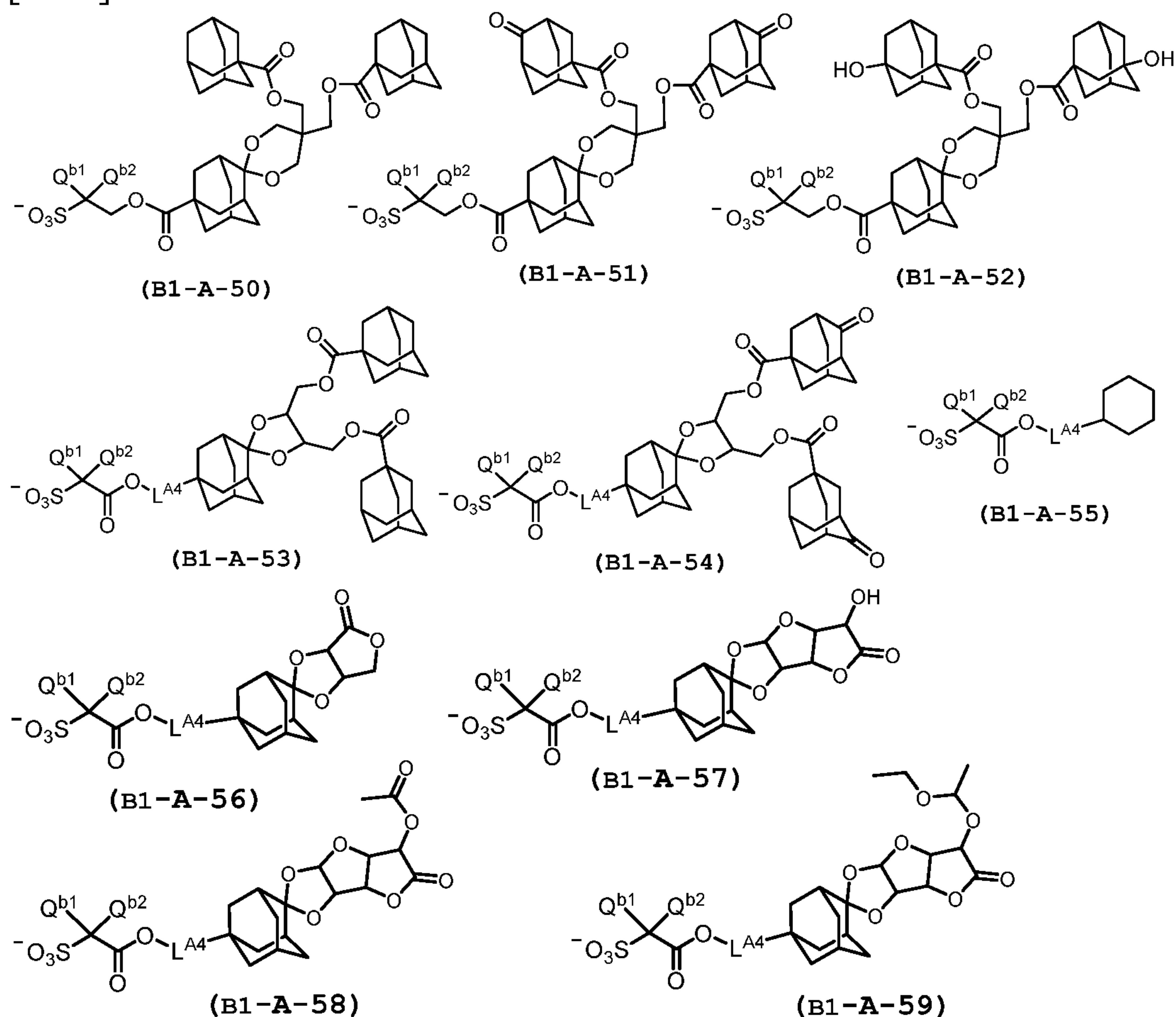


5

[0189]



[0190]

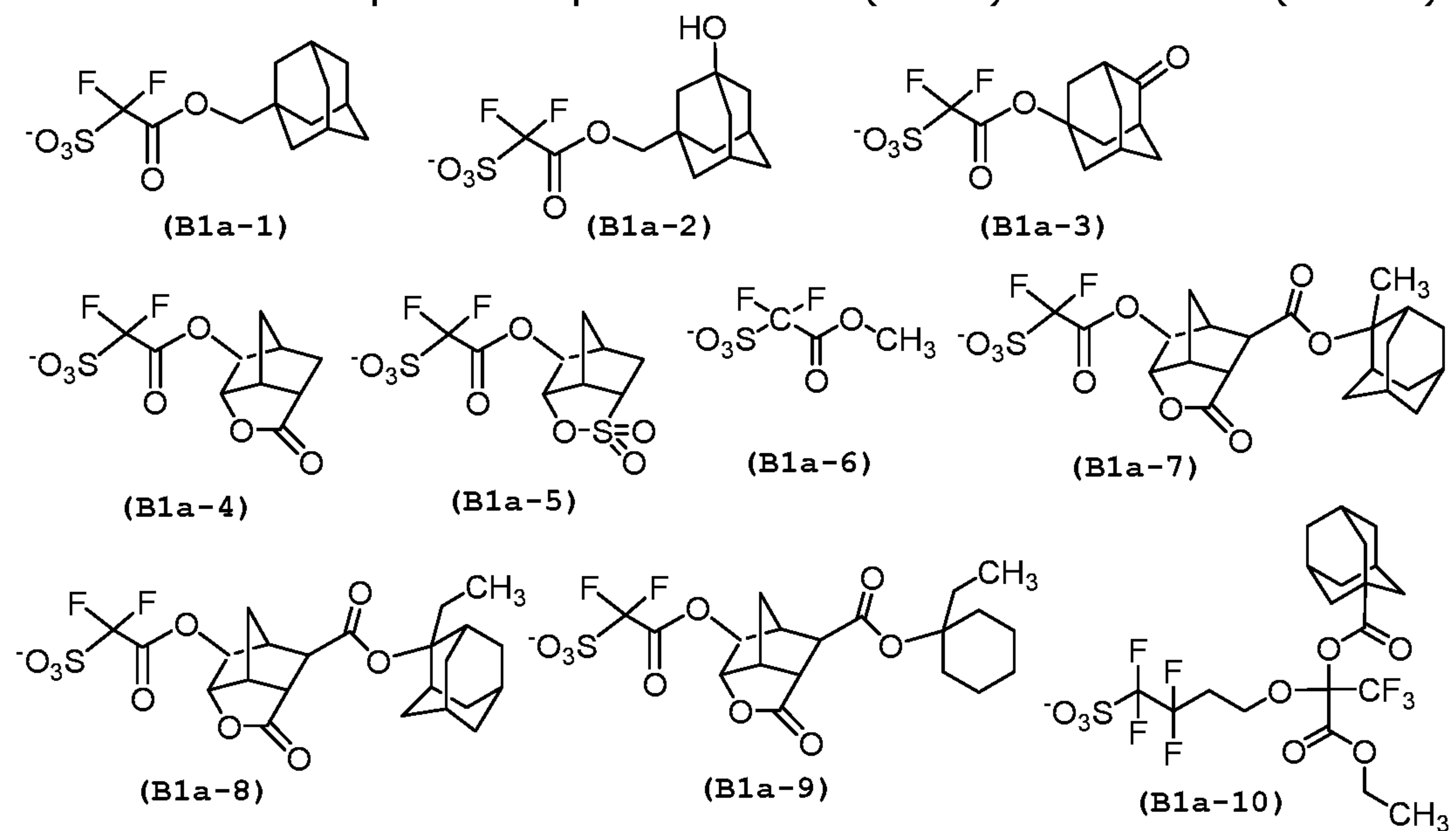


[0191]

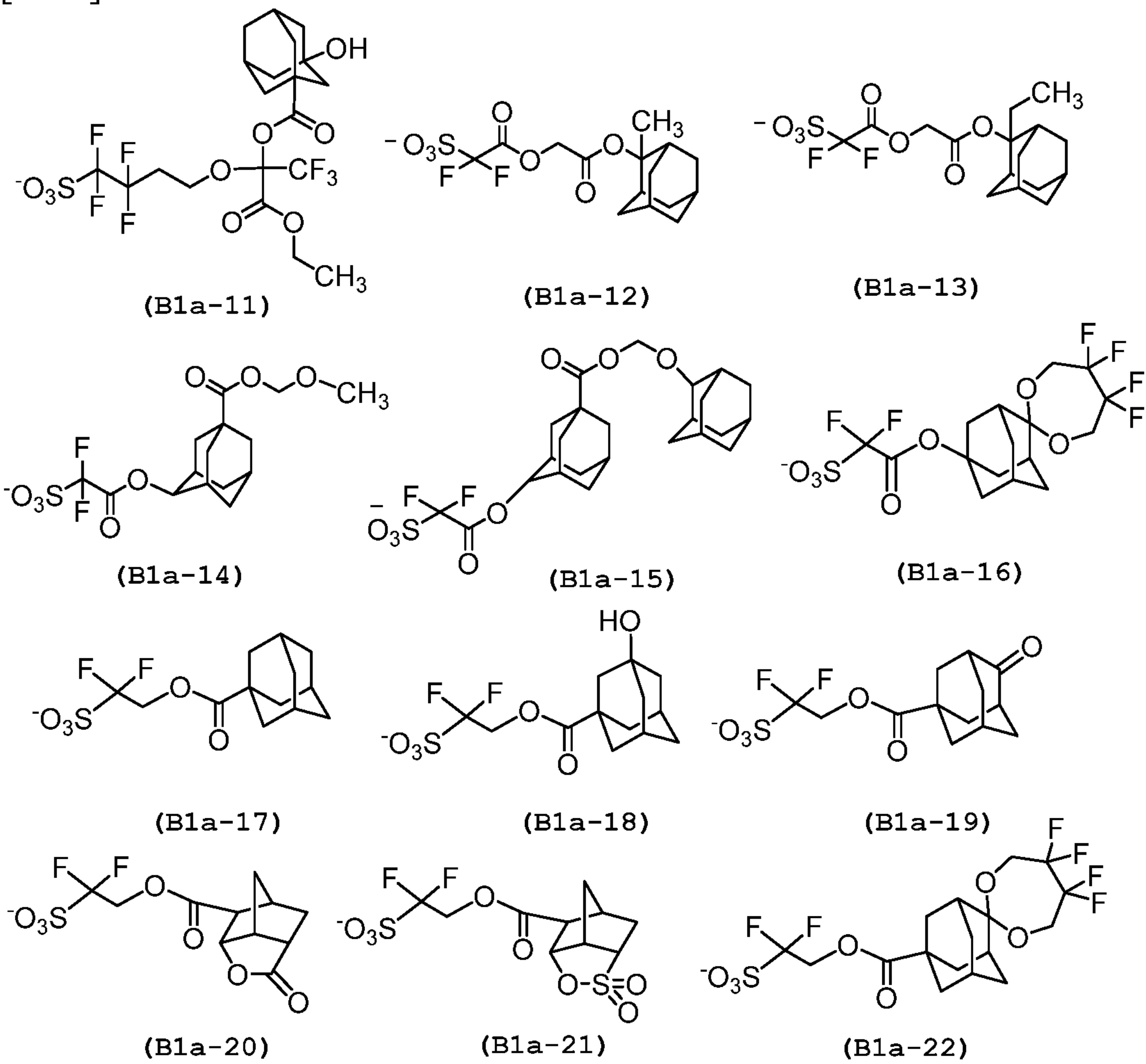
- 5 R^{i2} à R^{i7} représentent chacun indépendamment, par exemple, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence un groupe méthyle ou un groupe éthyle. R^{i8} est, par exemple, un groupe aliphatique hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 12 atomes de carbone, de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 5 à 12 atomes de carbone ou des groupes formés en combinant ces groupes, et de préférence encore un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe cyclohexyle ou un groupe adamantyle. L^{A4} est une simple liaison ou un groupe alcanediyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.
- 10
- 15 Q^{b1} et Q^{b2} sont les mêmes que ceux définis ci-dessus.
- Des exemples spécifiques de l'anion dans le sel représenté par la formule (B1) incluent des anions mentionnés dans JP 2010-204646 A.

[0192]

Des anions préférés dans le sel représenté par la formule (B1) sont des anions représentés par la formule (B1a-1) à la formule (B1a-38).

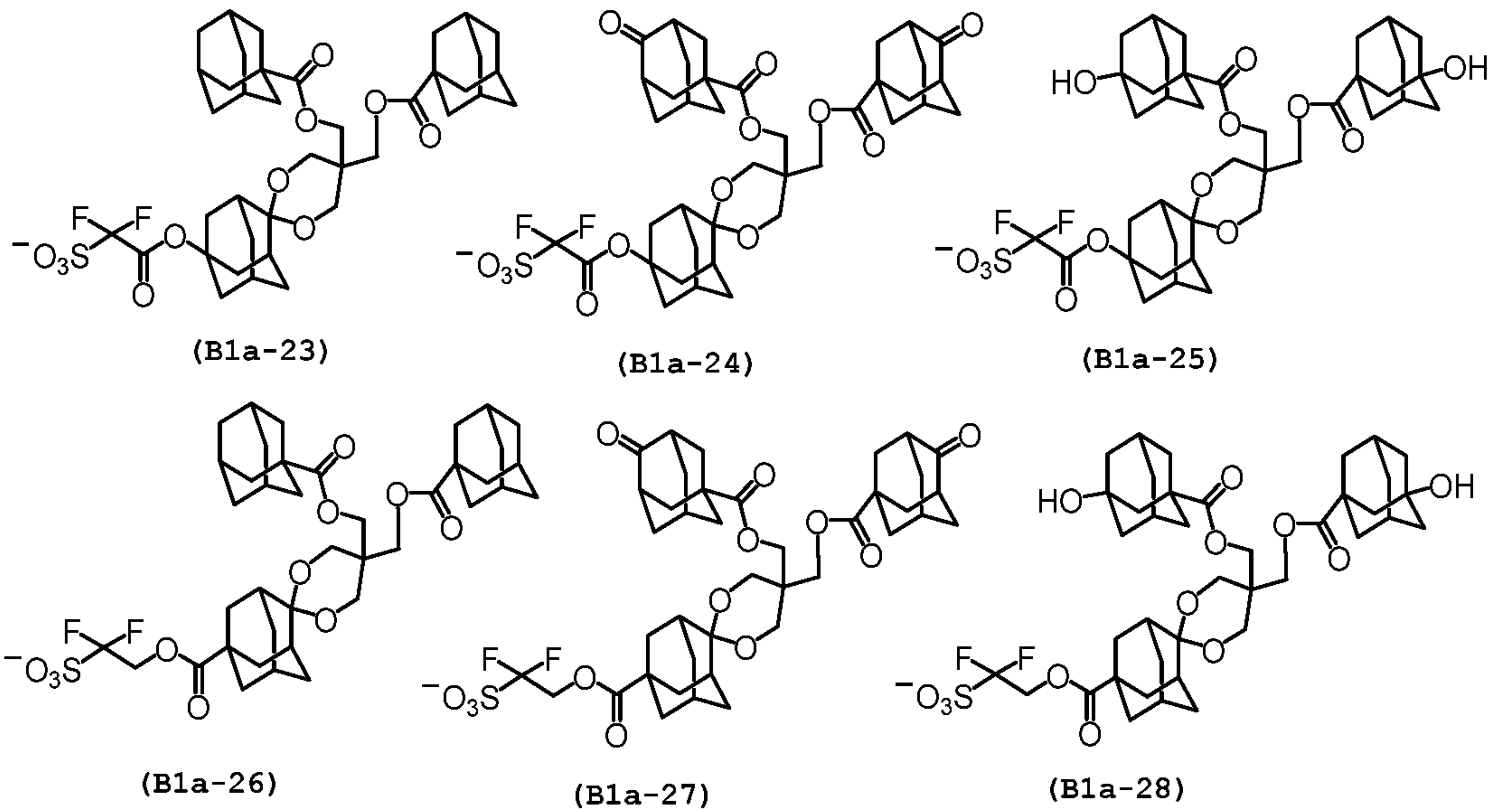


[0193]

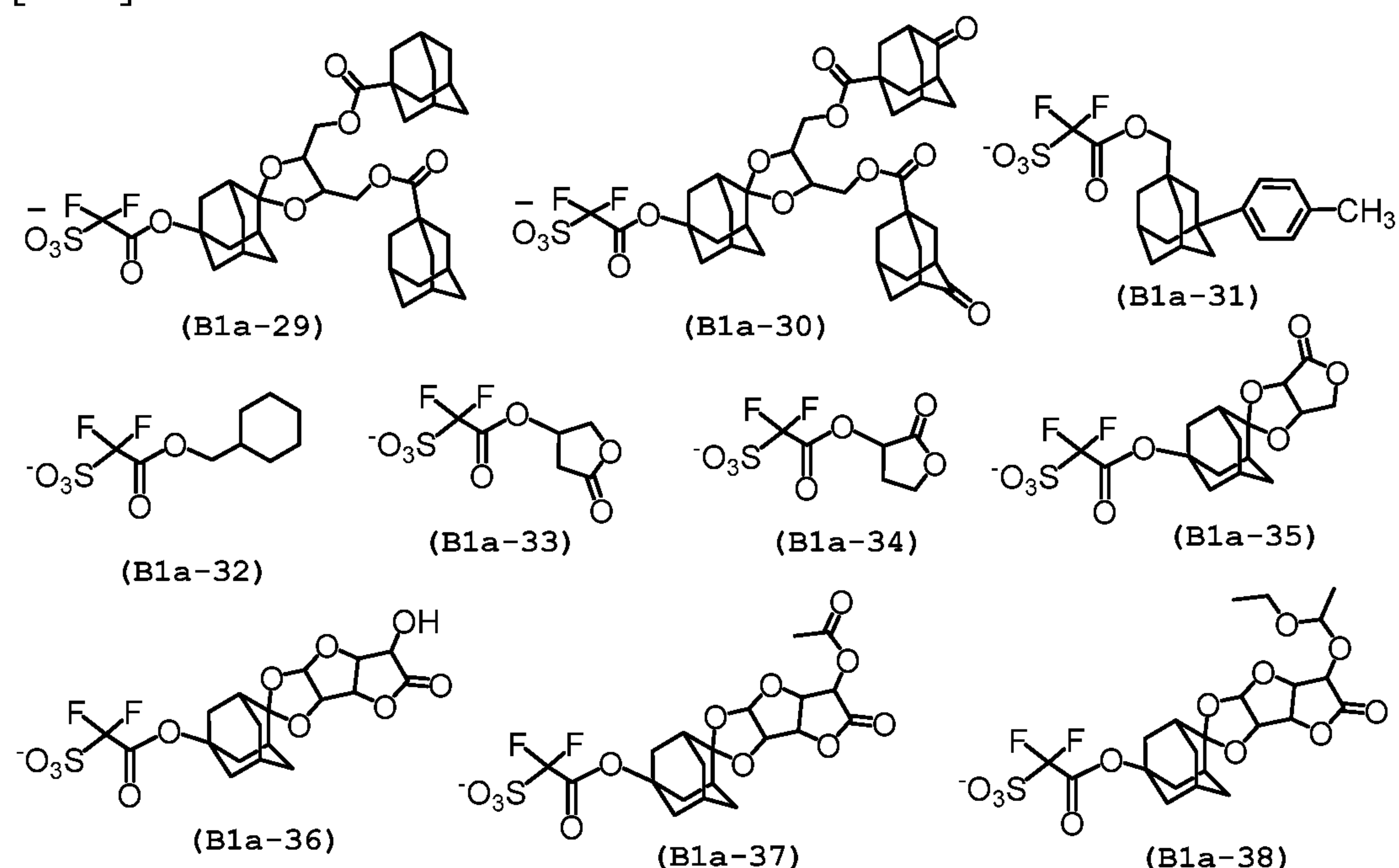


[0194]

5



[0195]



[0196]

5 Parmi ceux-ci, l'anion représenté 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 la formule (B1a-22) à la formule (B1a-38) est préférable.

[0197]

10 Des exemples du cation organique de Z^+ incluent un cation organique onium, un cation organique sulfonium, un cation organique iodonium, un cation organique ammonium, un cation benzothiazolium et un cation organique phosphonium, et comprennent ceux identiques au cation organique ZA^+ dans l'unité structurale représentée par la formule (II-2-A'). Parmi ceux-ci, un cation sulfonium organique et un cation iodonium organique sont préférables, et un cation arylsulfonium est davantage préférable.

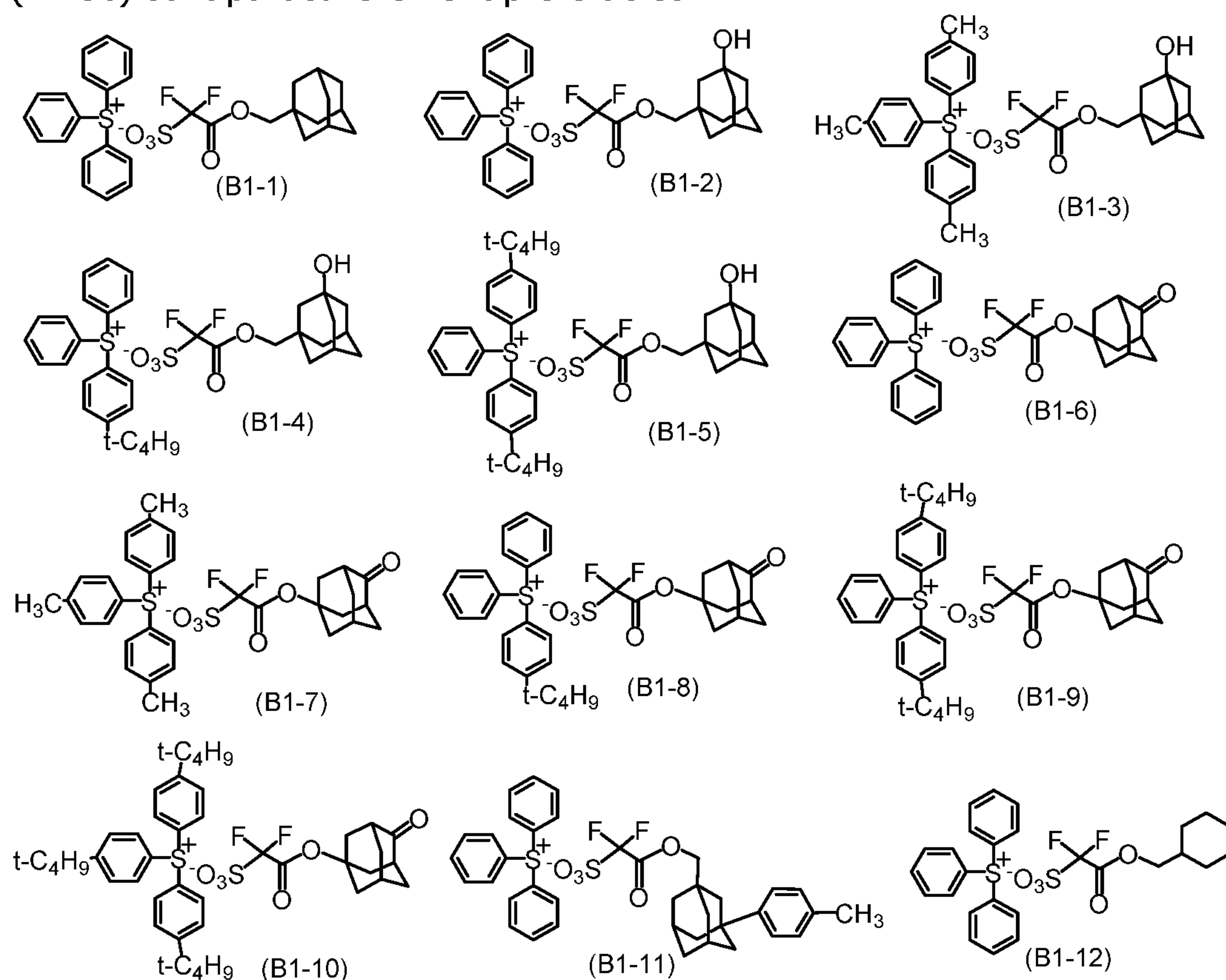
[0198]

20 Le générateur d'acide (B) est une combinaison des anions susmentionnés et des cations organiques susmentionnés, et ceux-ci peuvent être éventuellement combinés. Des exemples du générateur d'acide (B) sont de préférence des combinaisons d'un anion représenté par l'une quelconque de la formule (B1a-1) à la formule (B1a-3), de la formule (B1a-7) à la formule (B1a-16), la formule (B1a 18), la formule

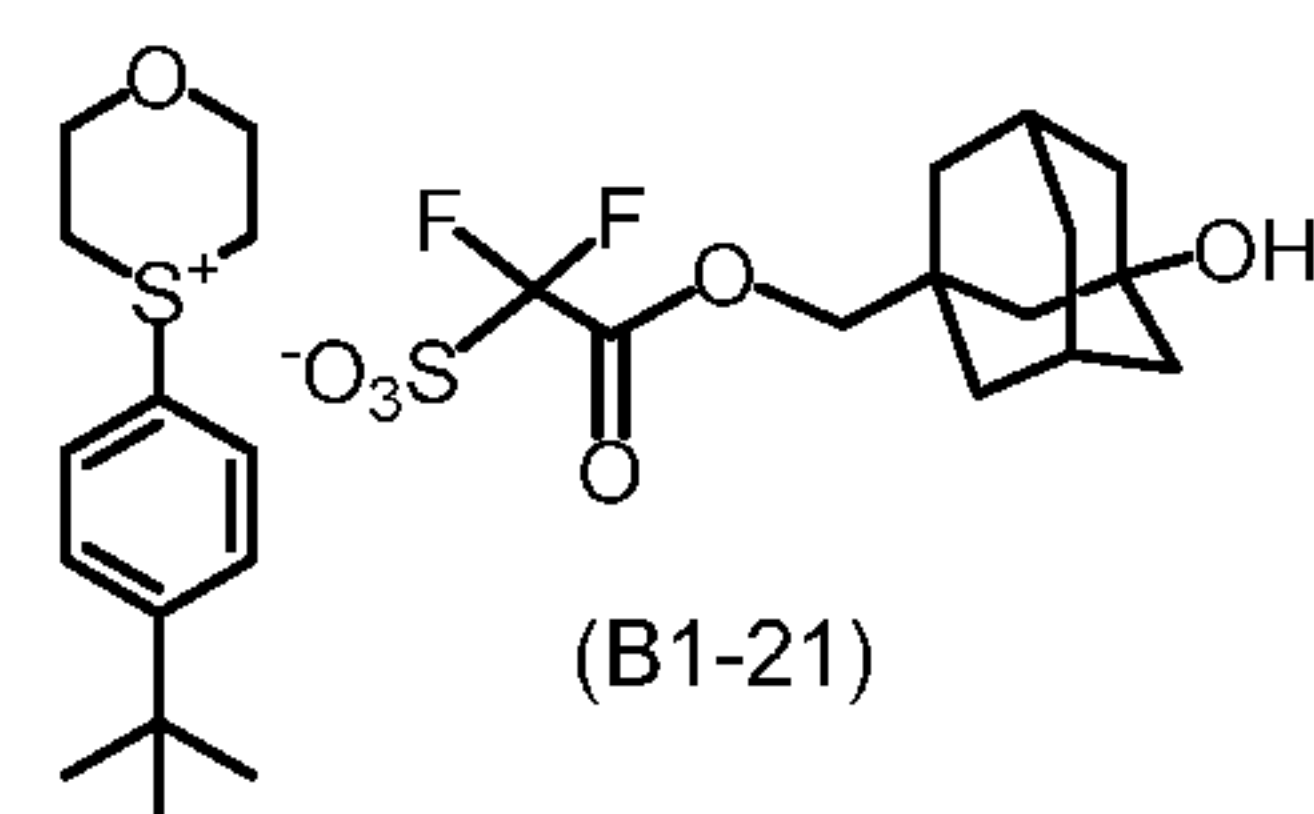
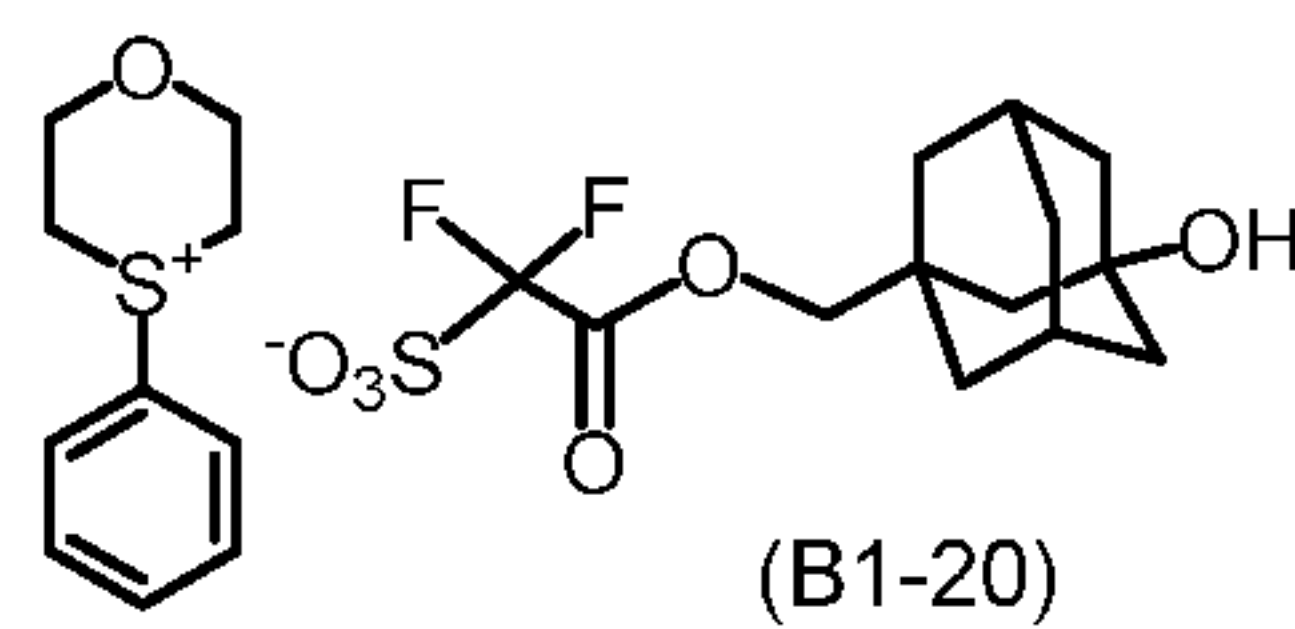
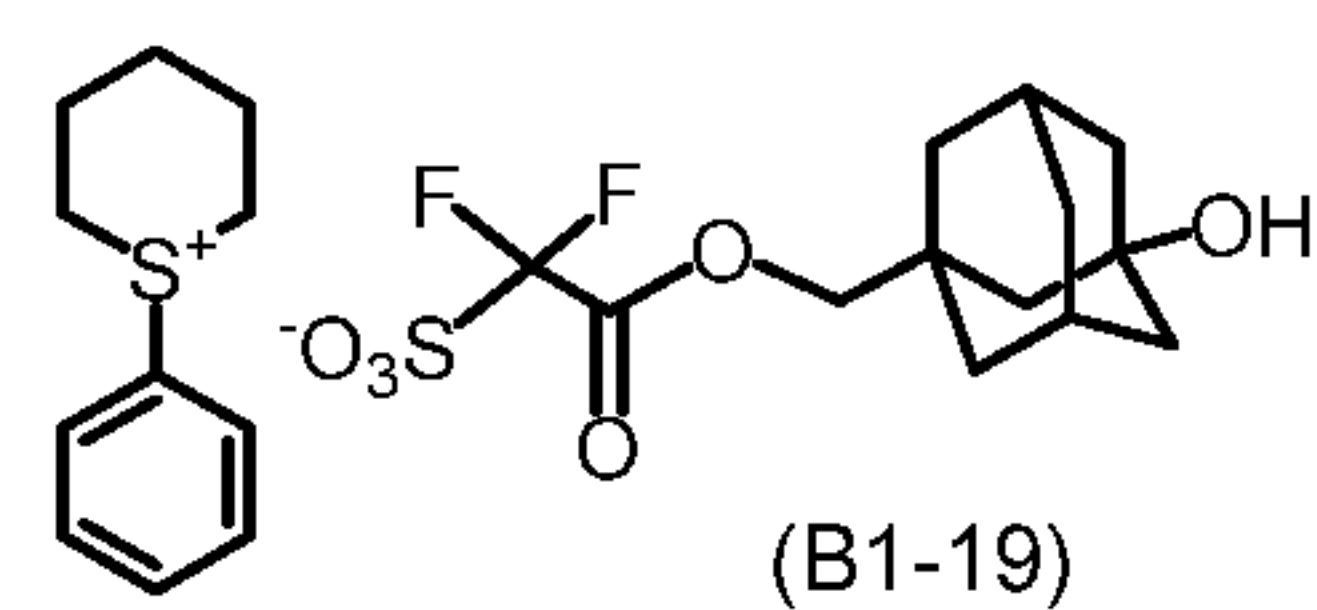
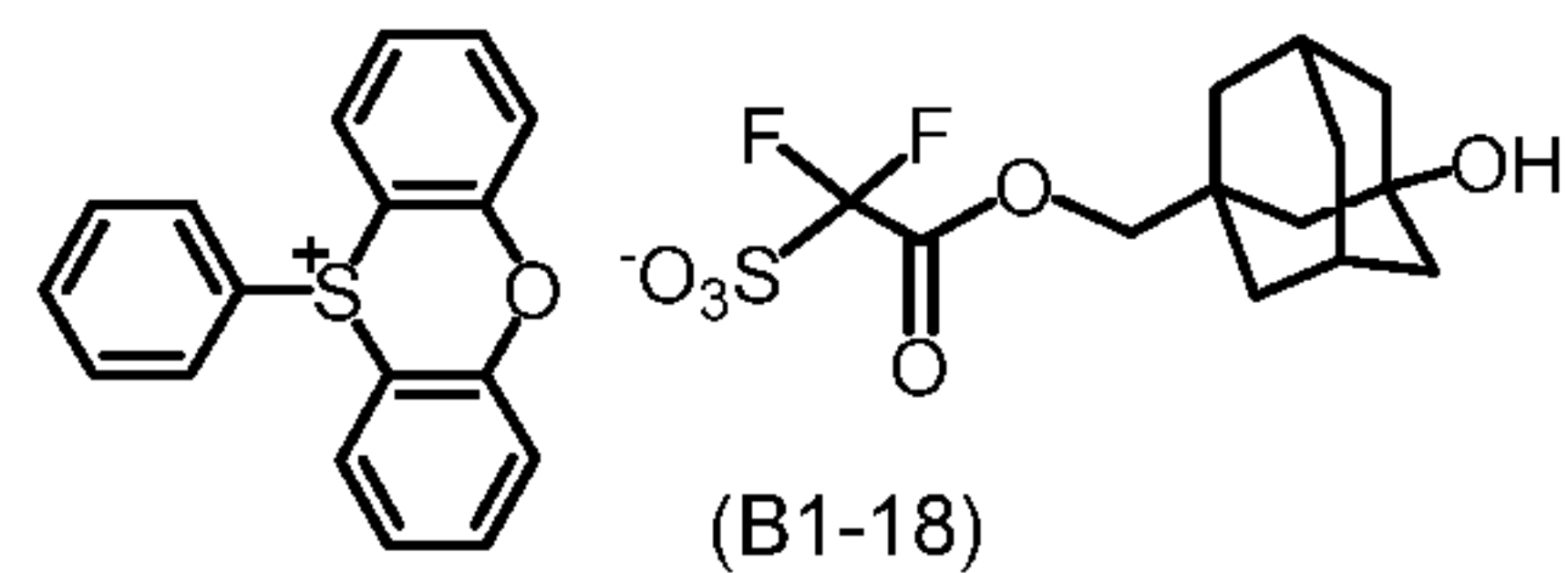
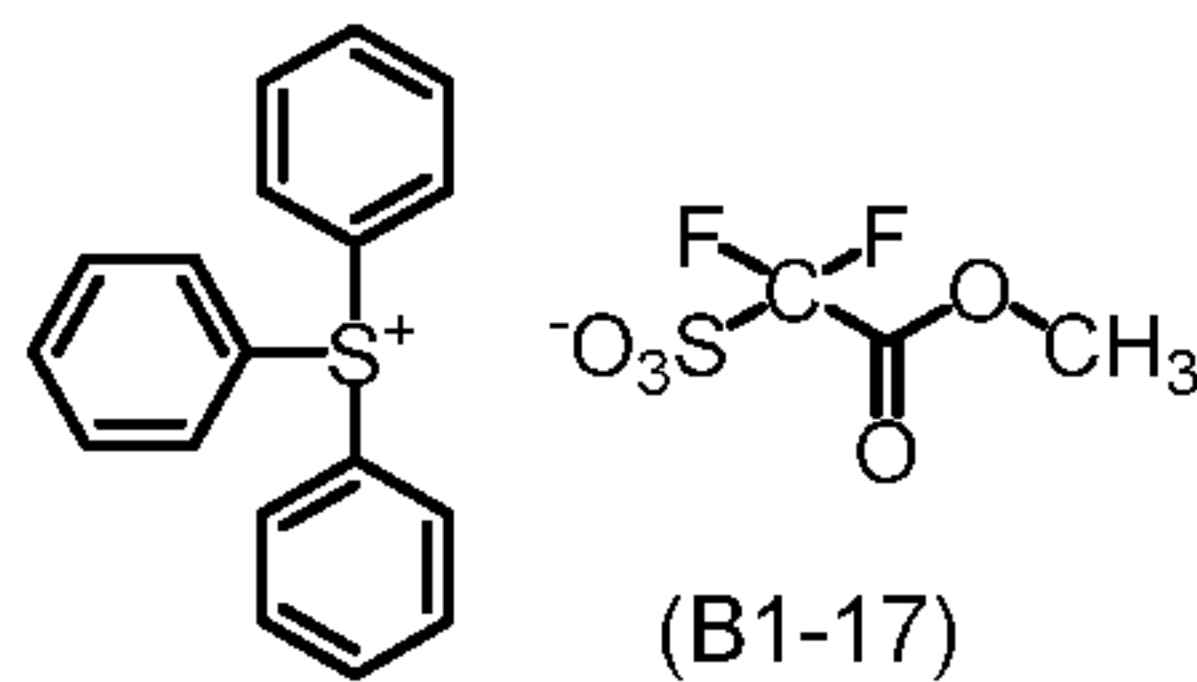
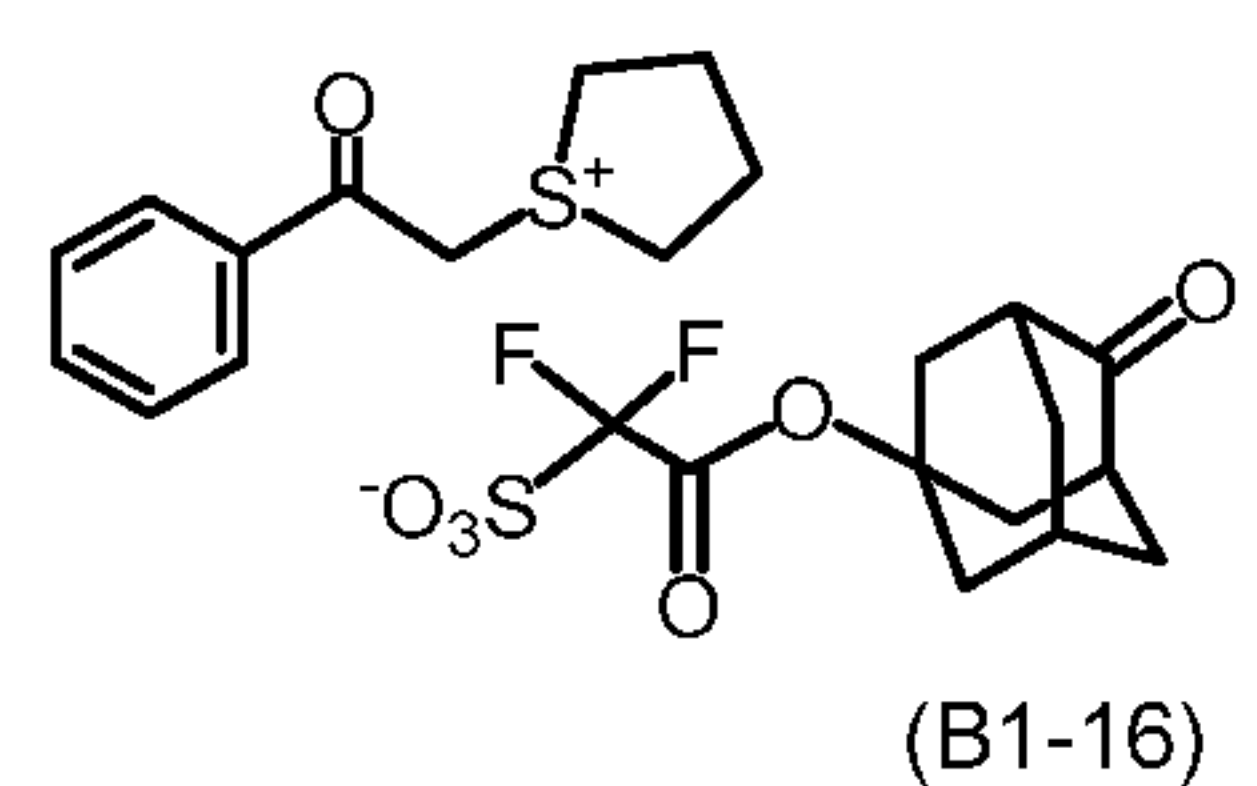
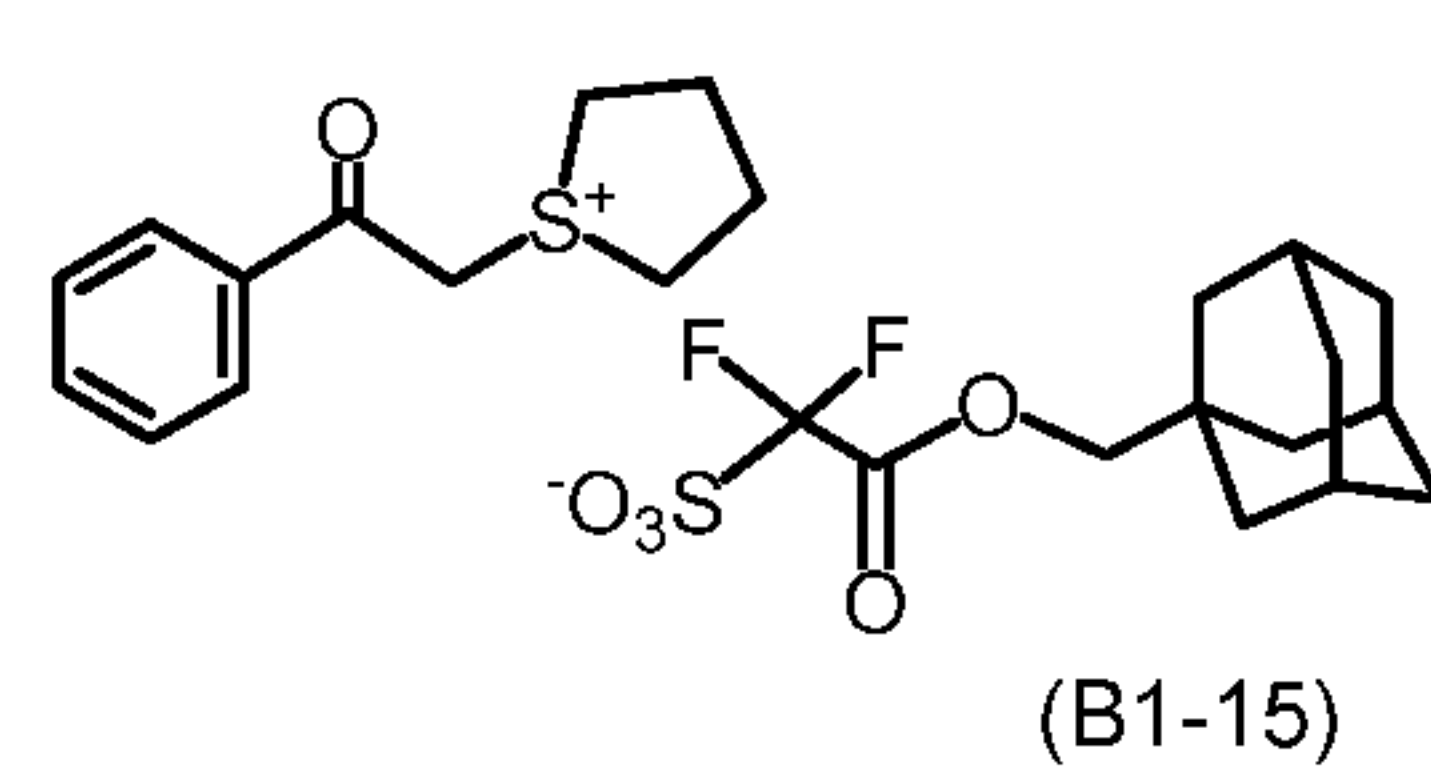
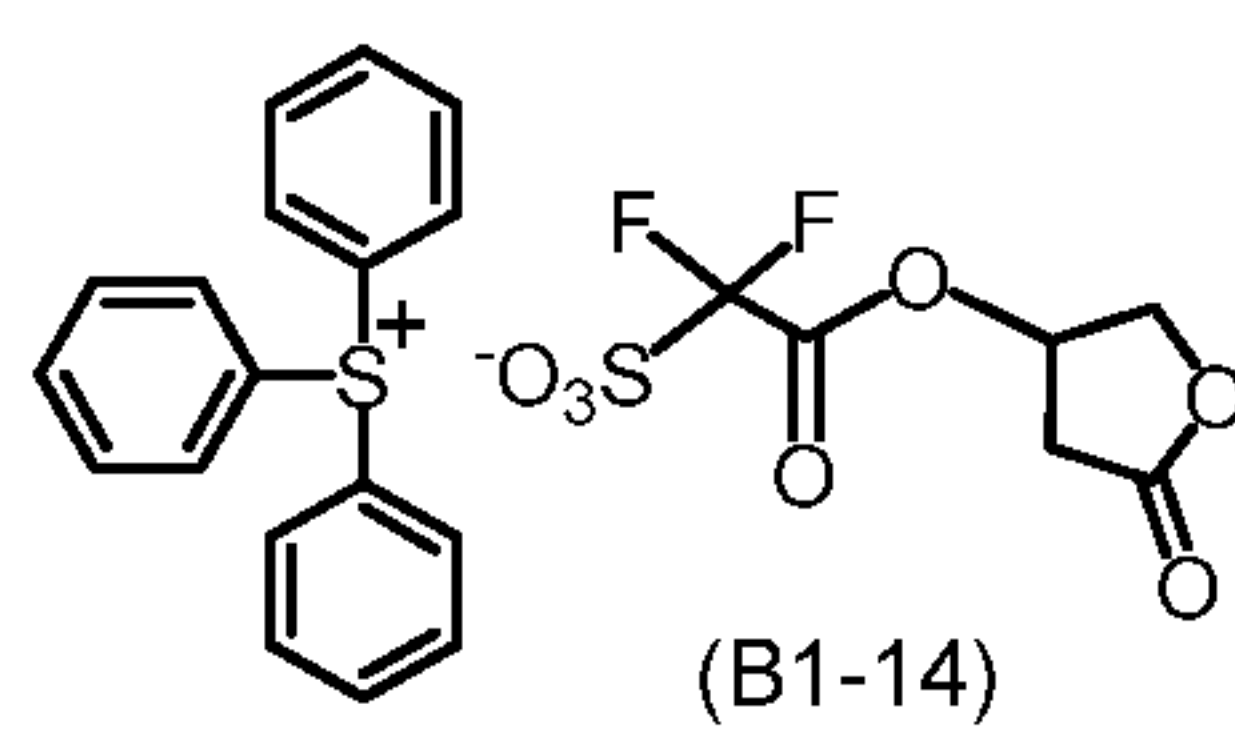
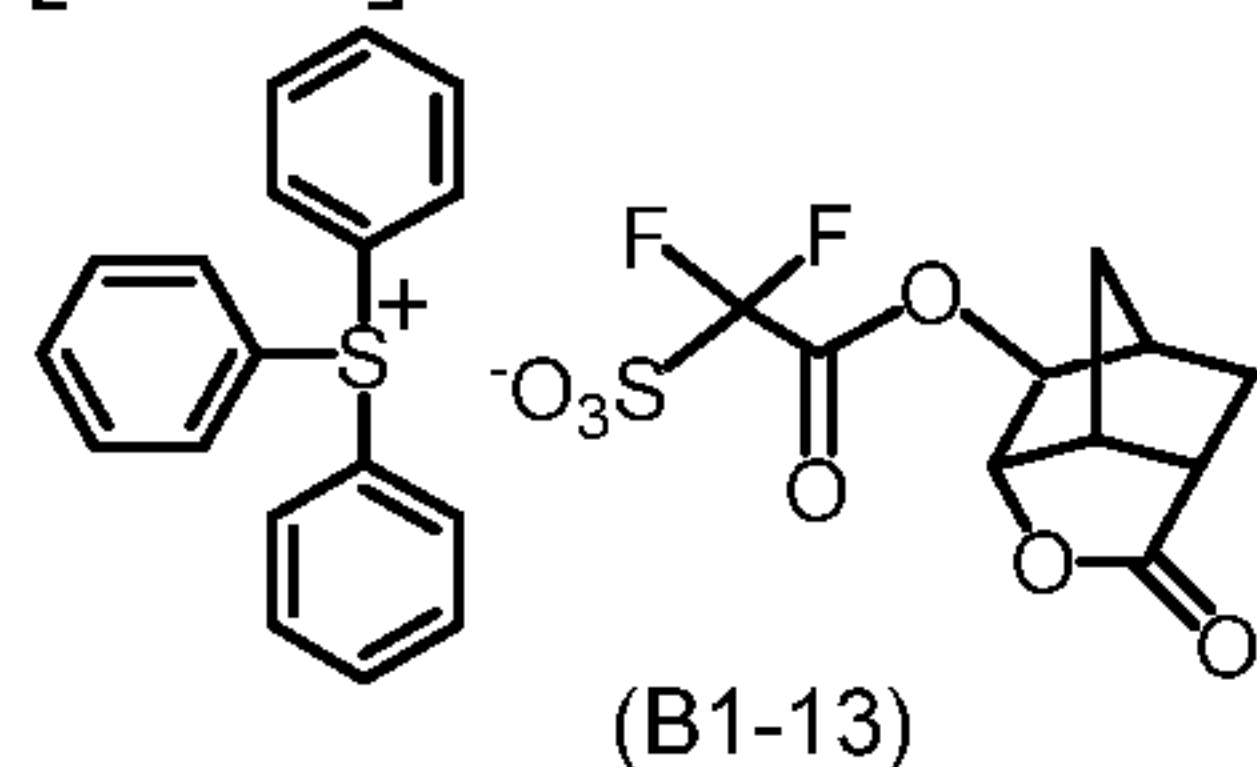
(B1a-19) et de la formule (B1a-22) à la formule (B1a-38) avec un cation (b2-1) ou un cation (b2-3).

[0199]

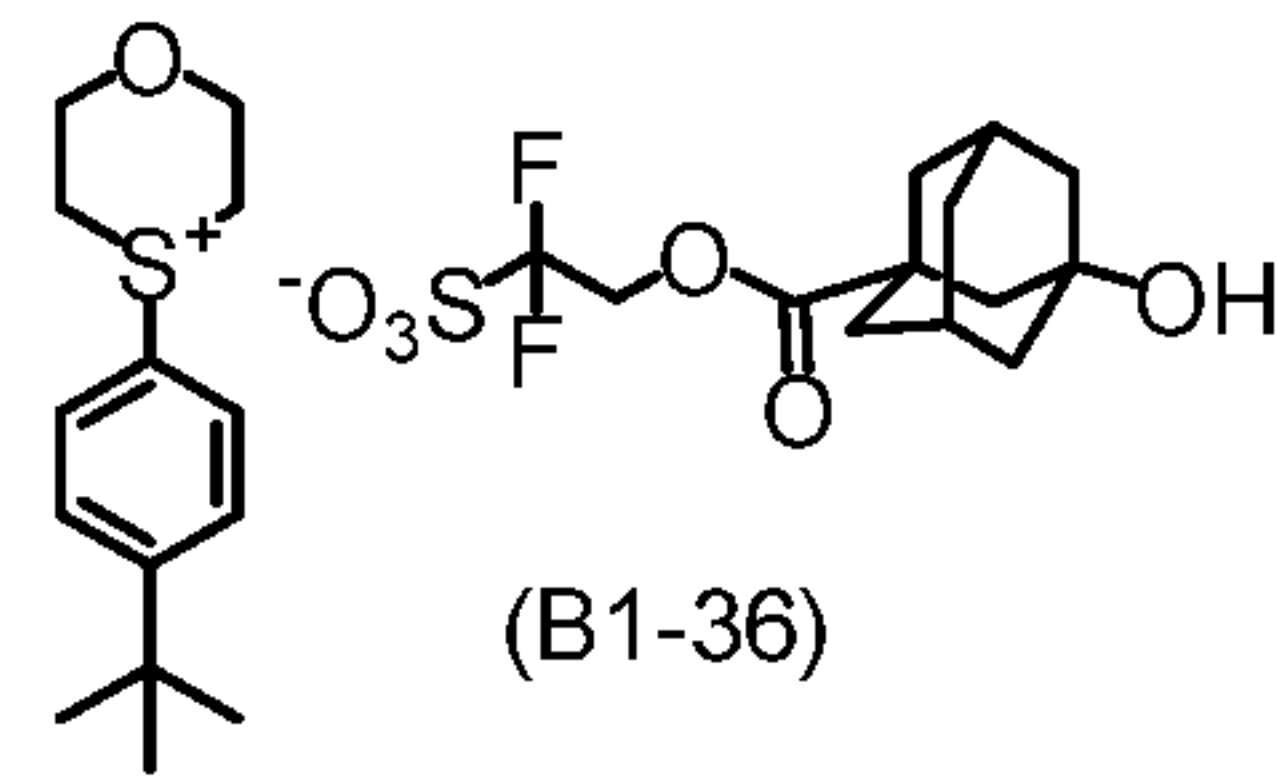
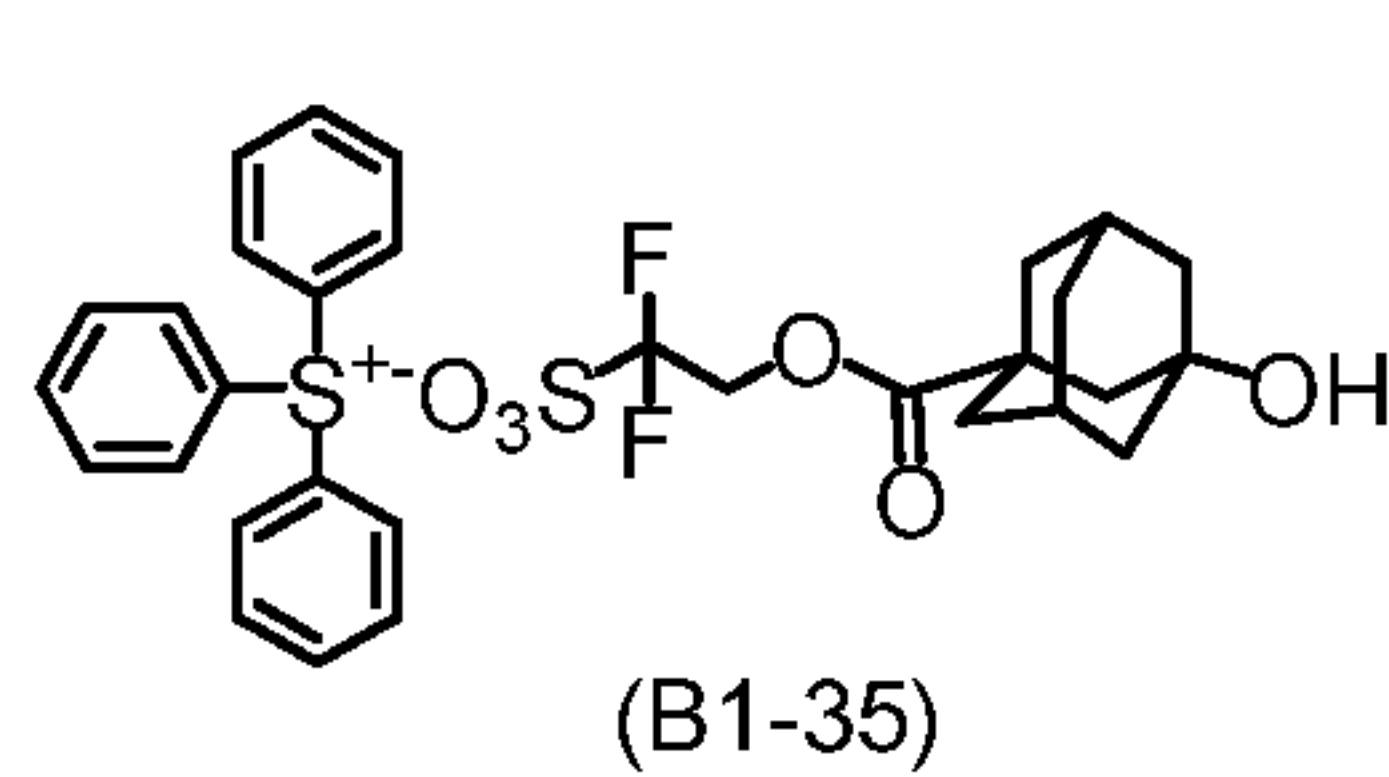
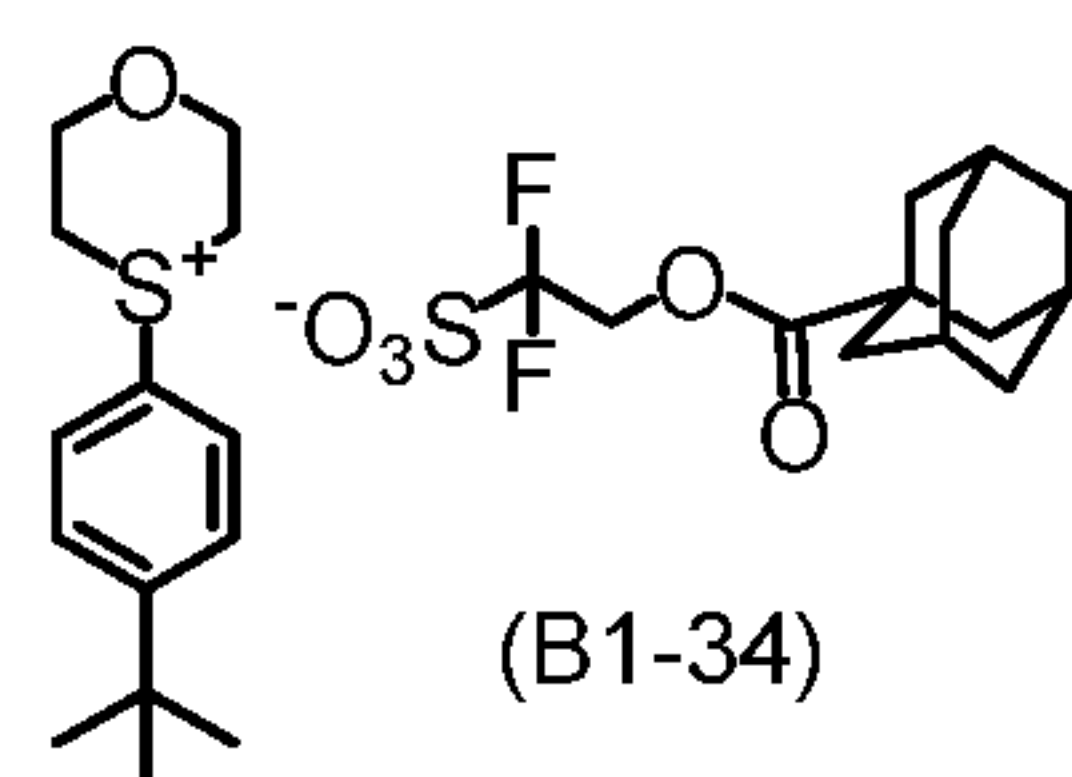
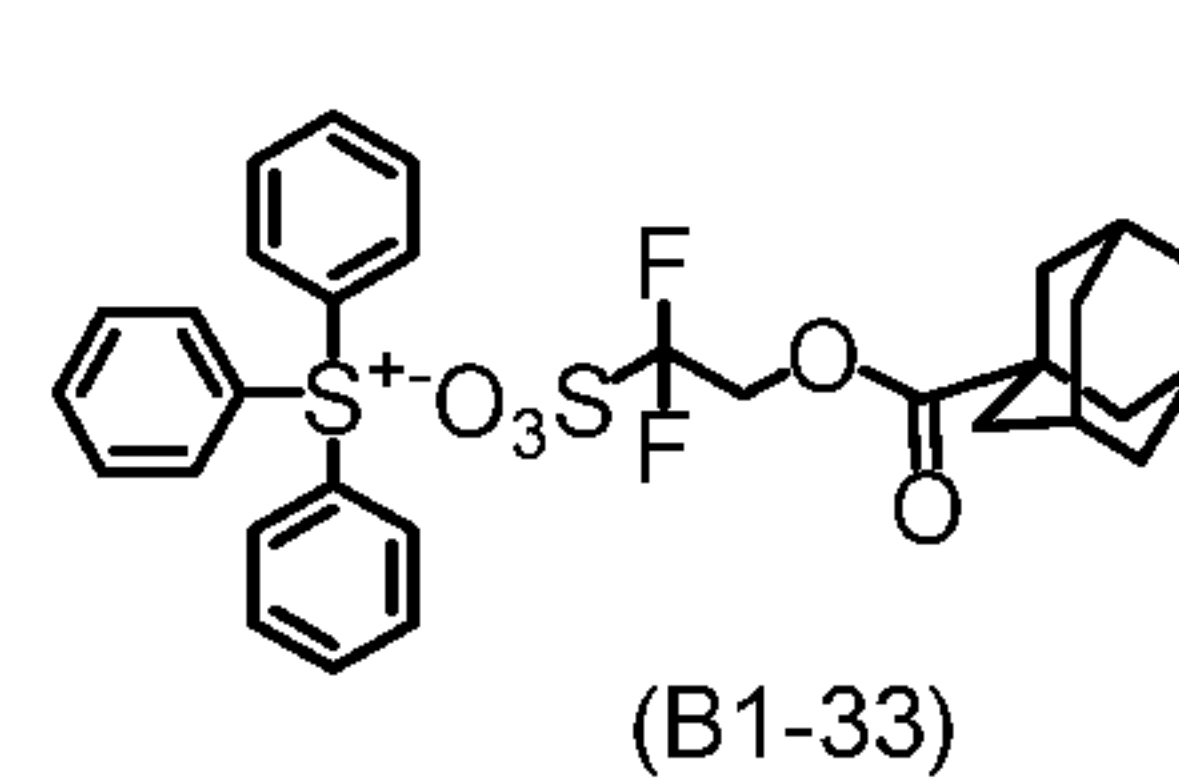
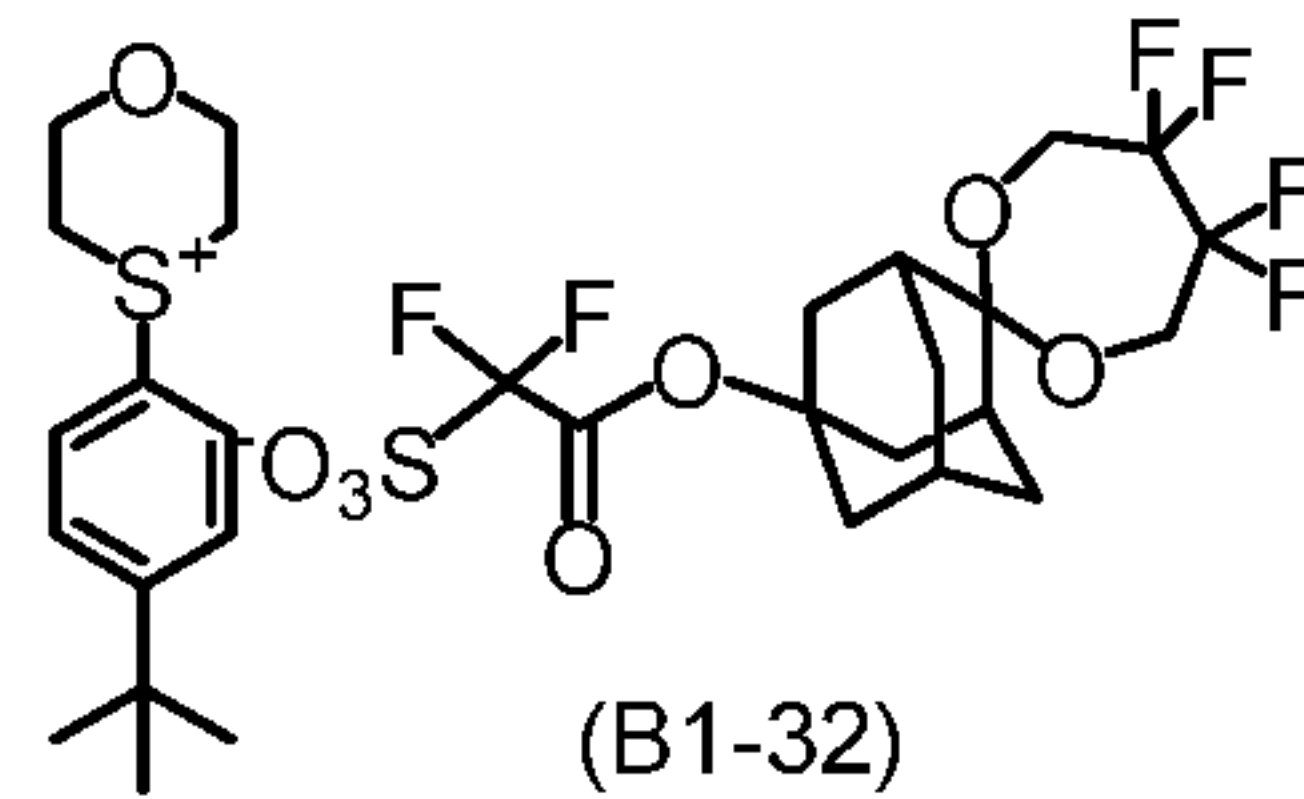
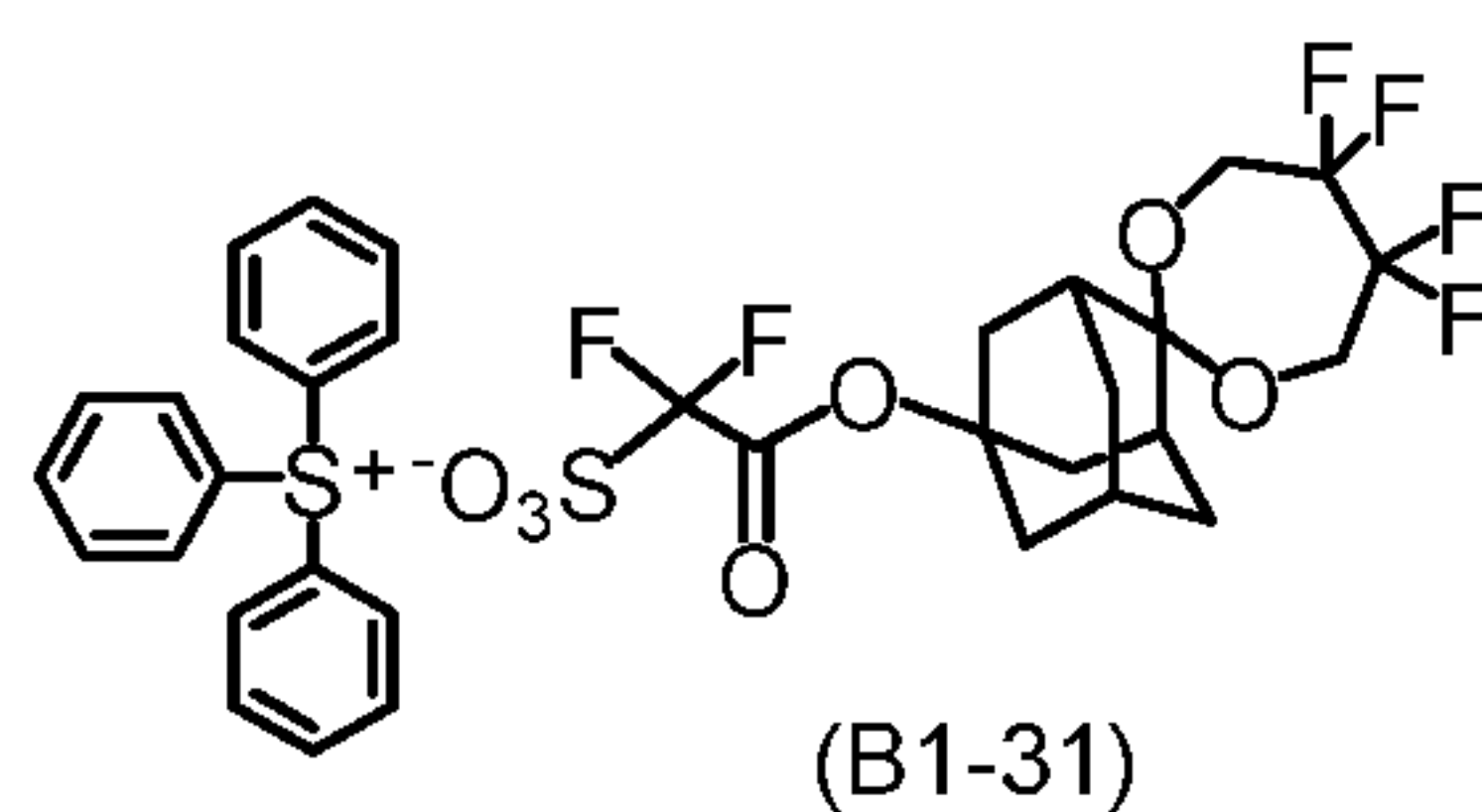
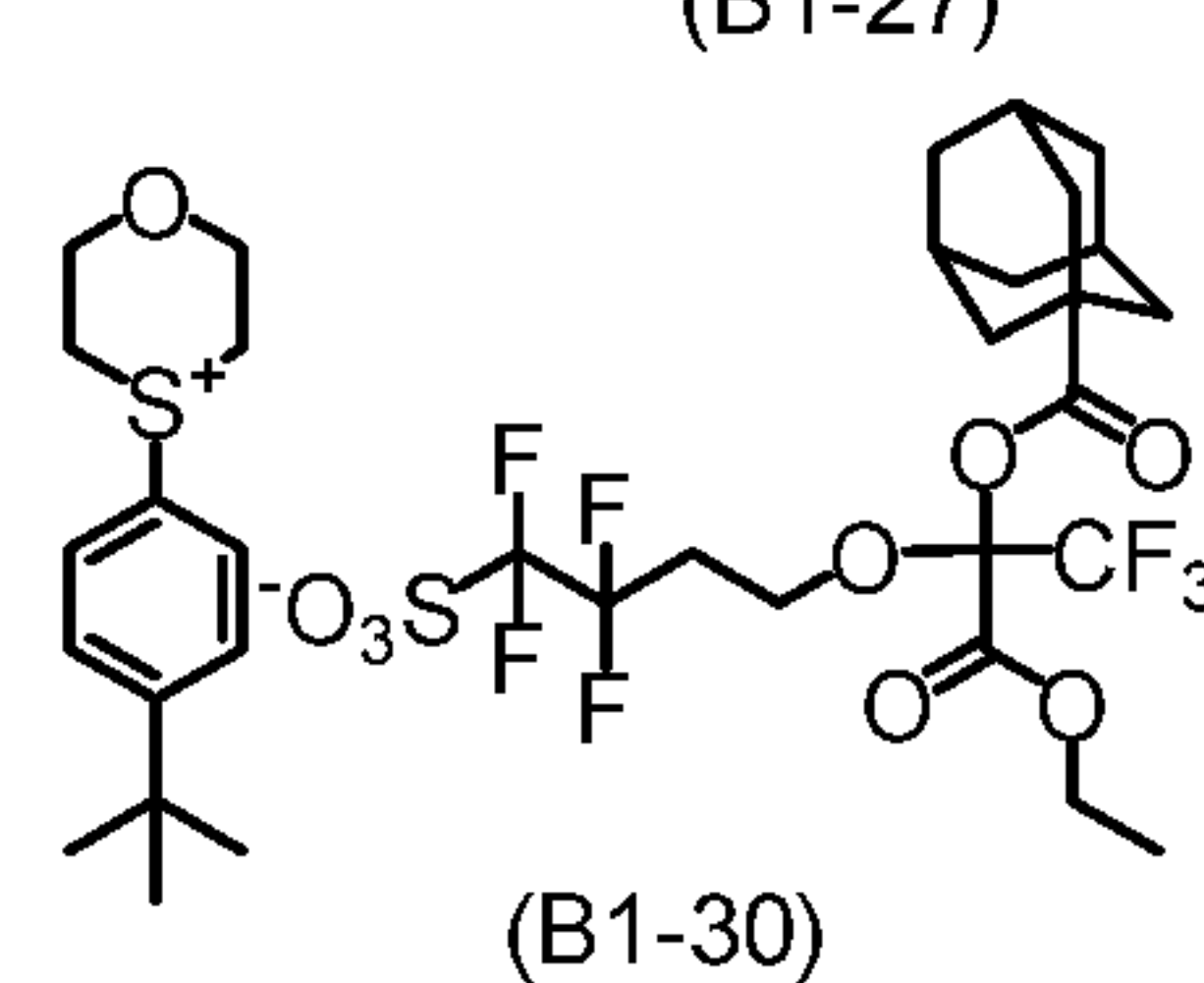
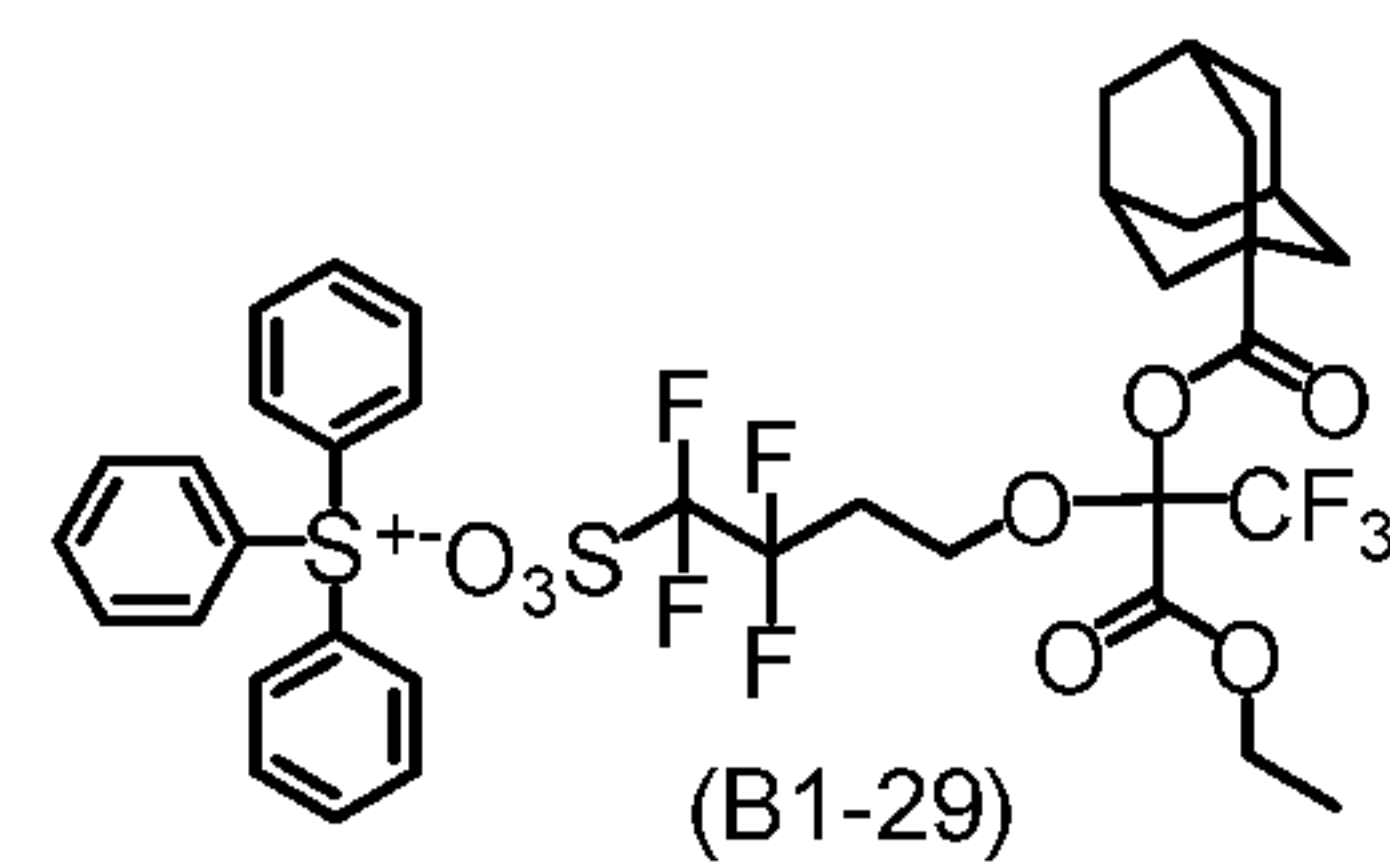
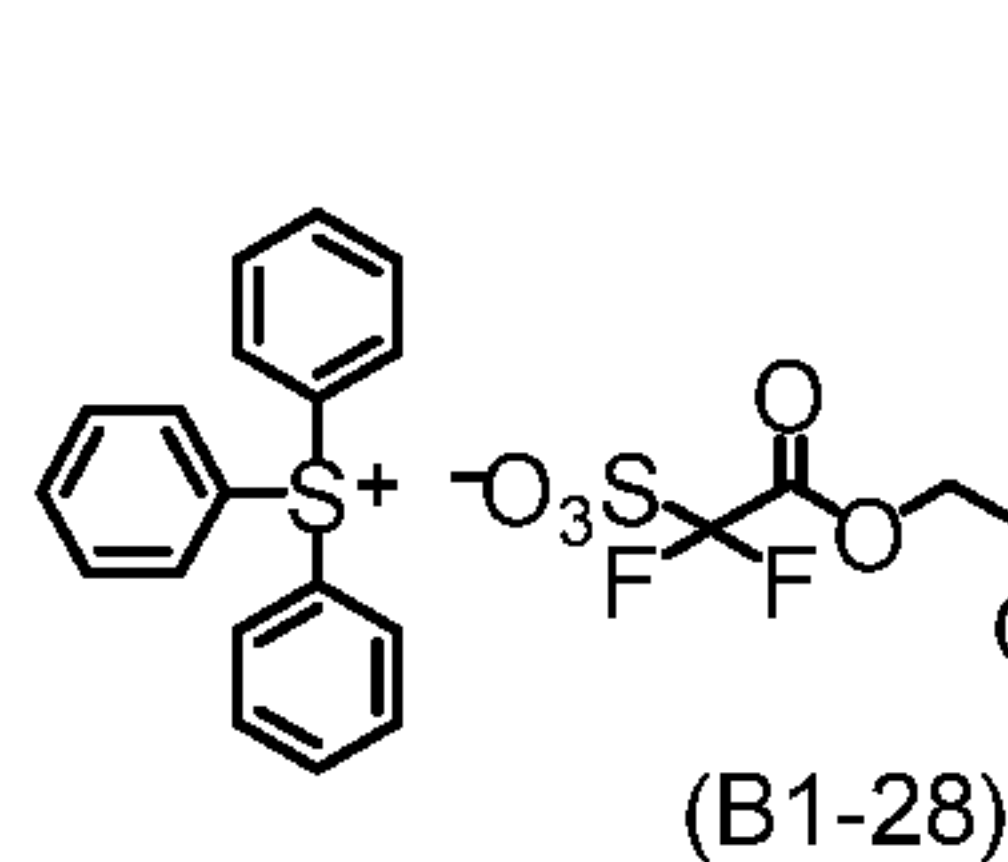
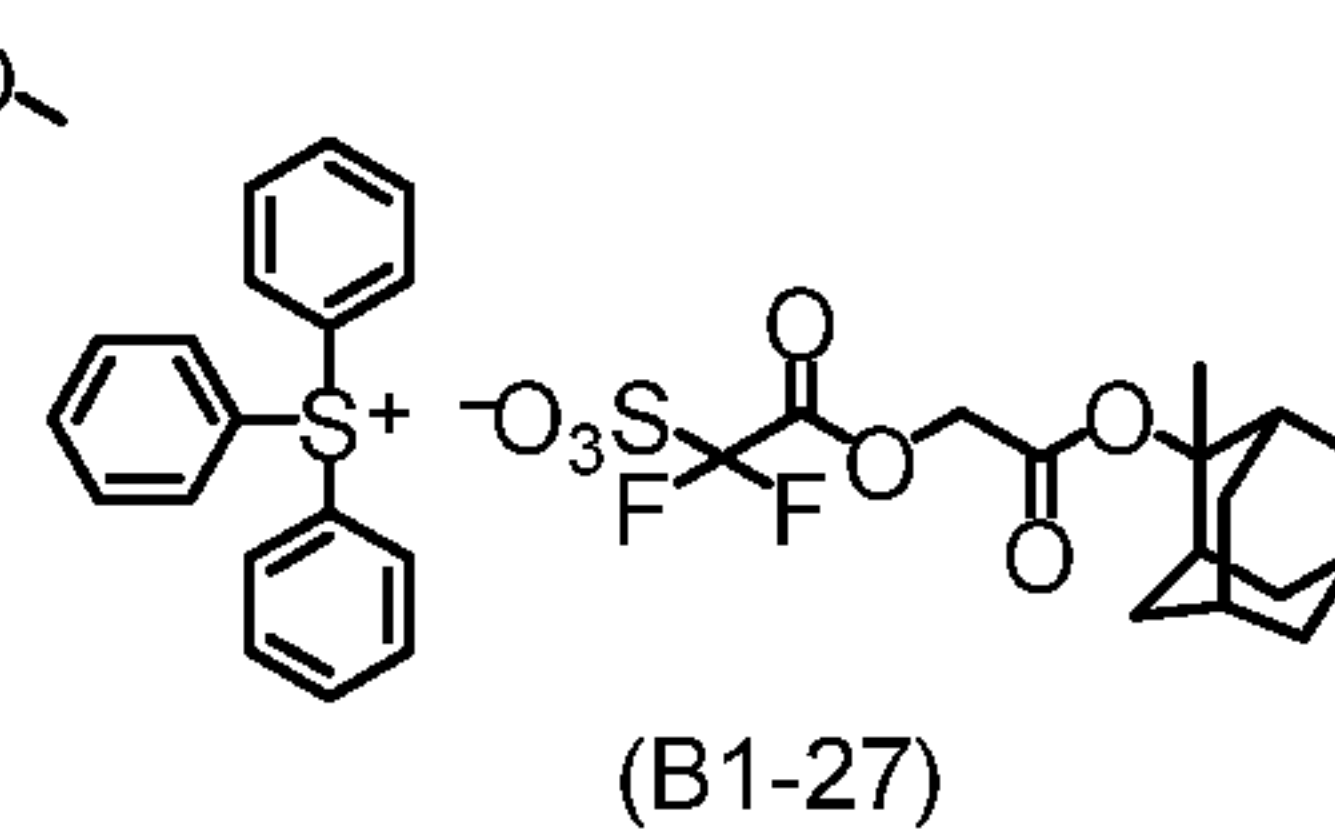
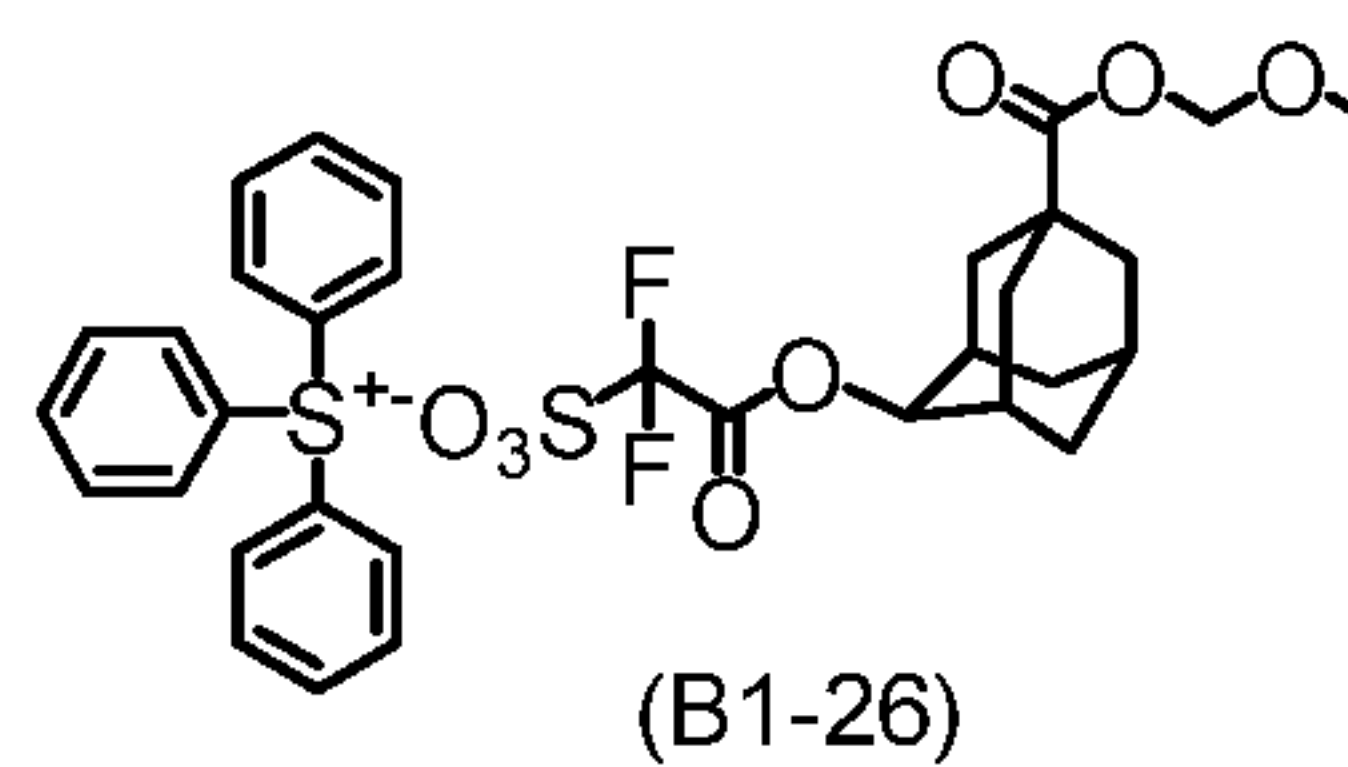
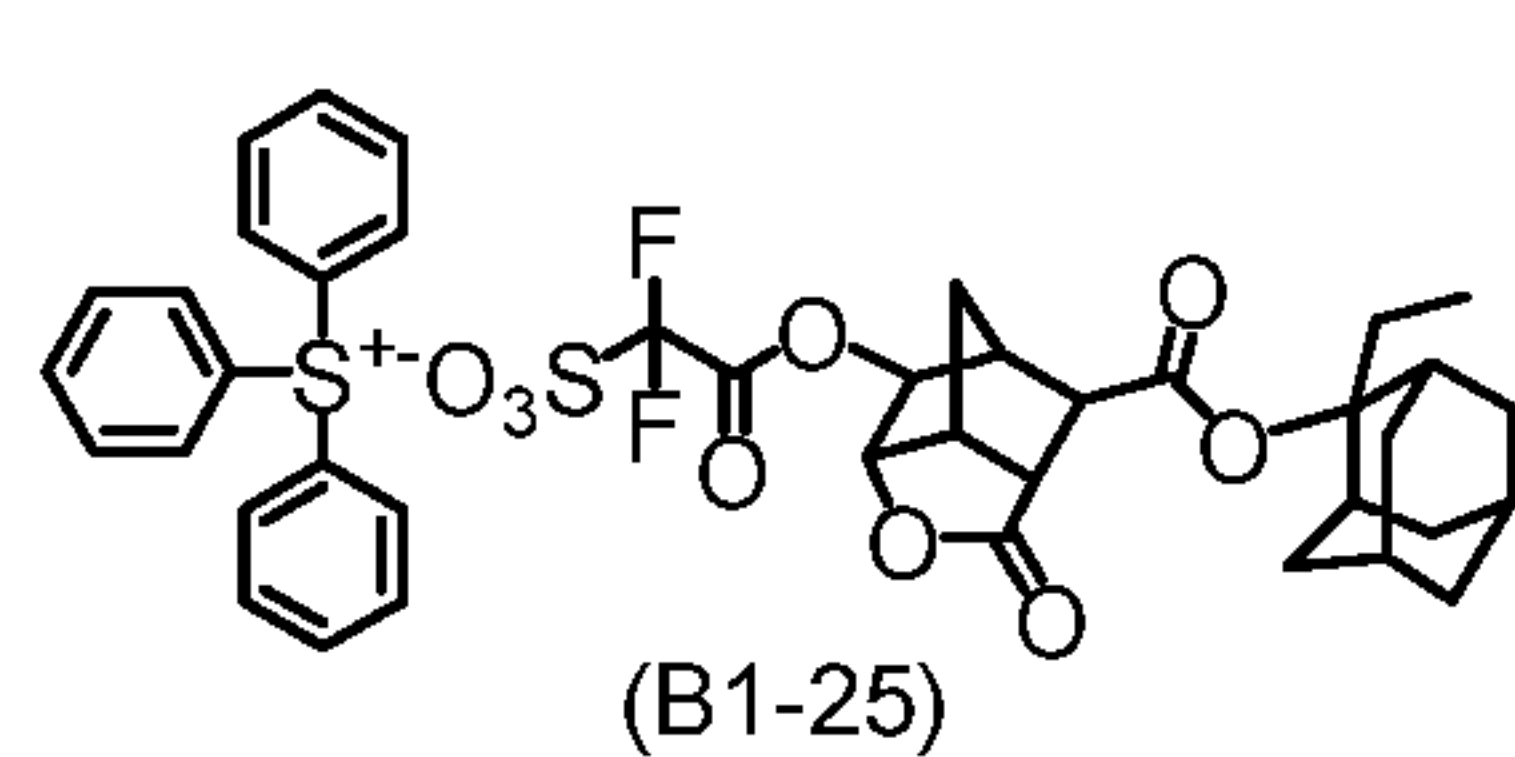
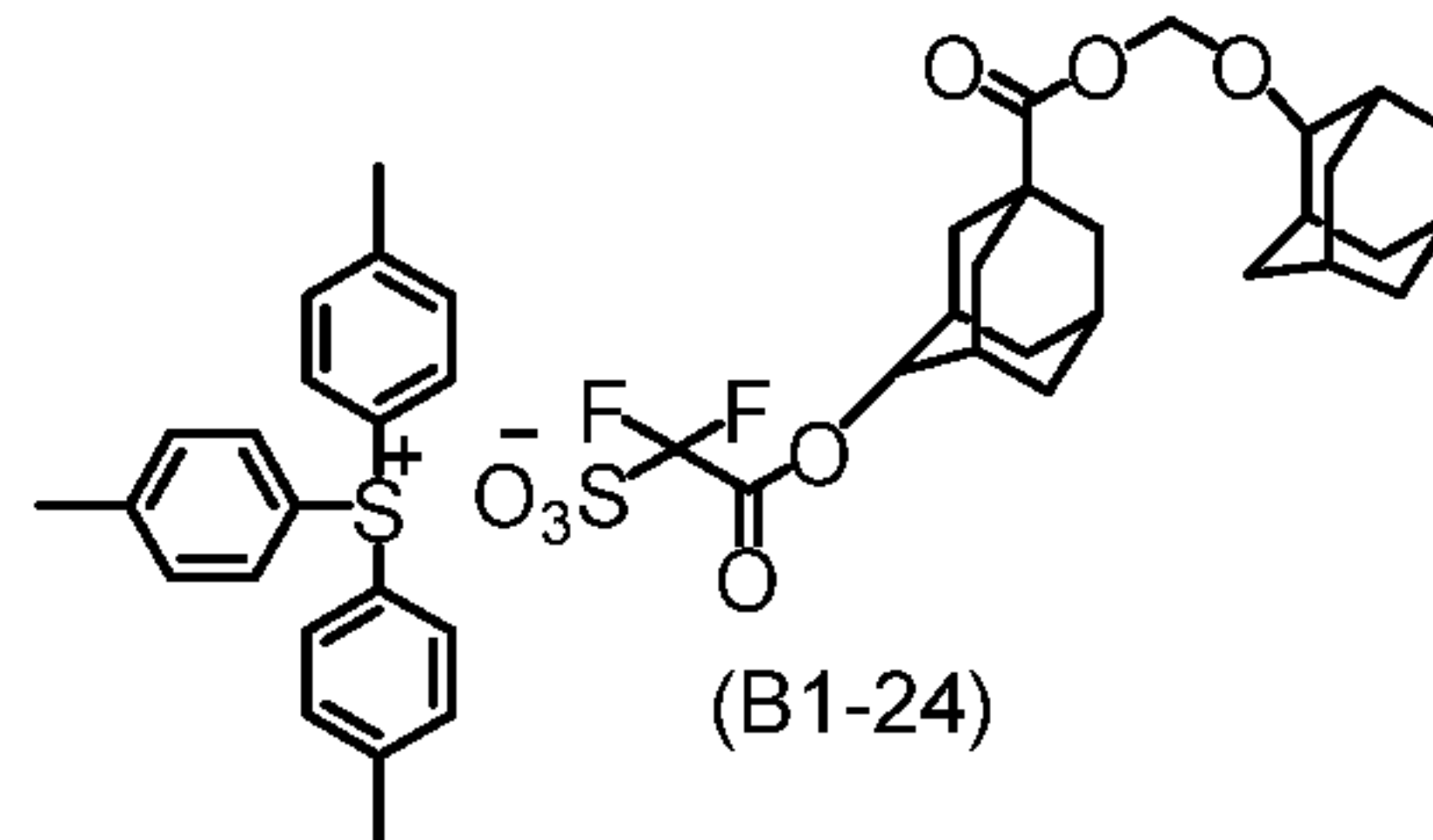
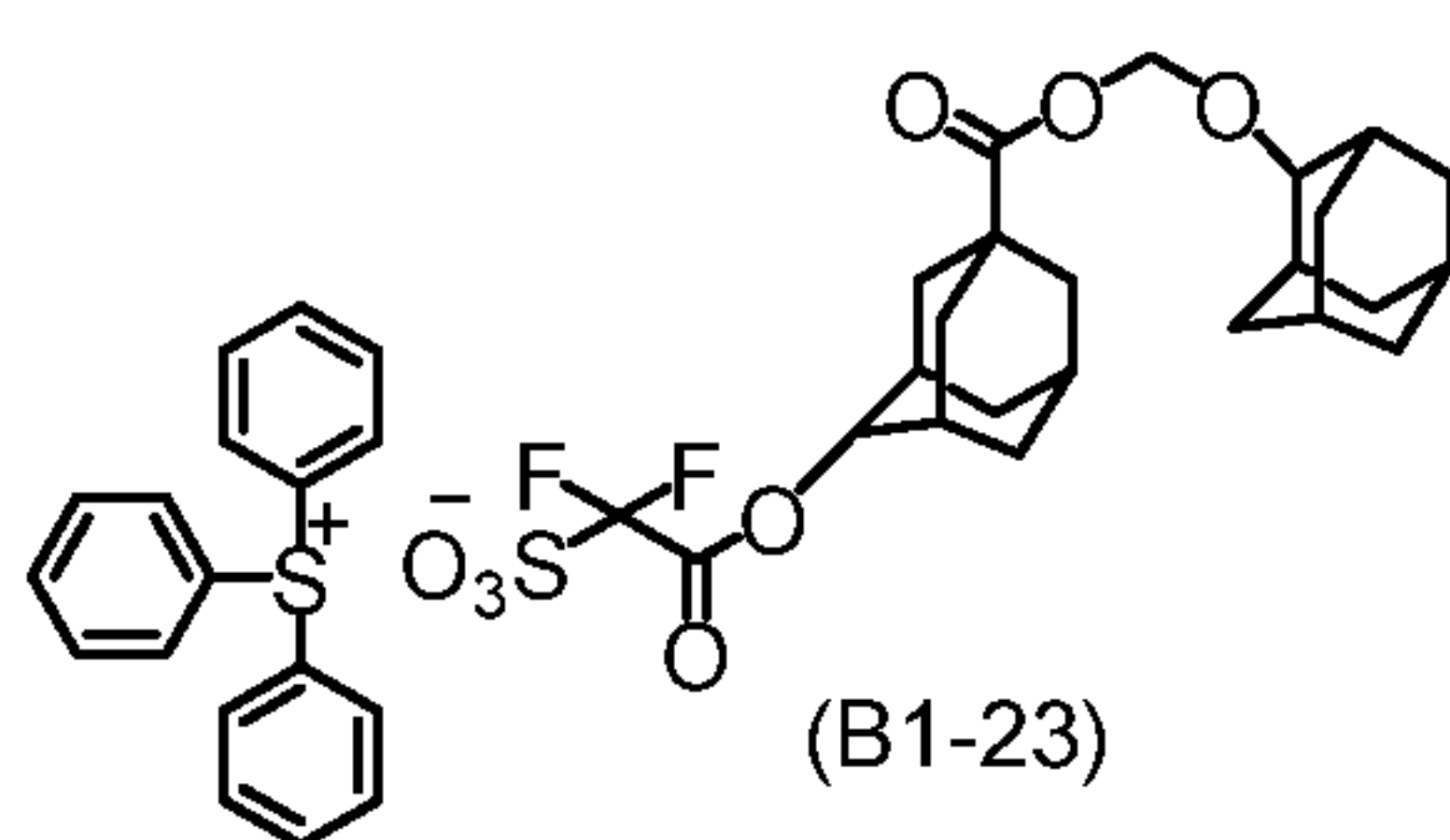
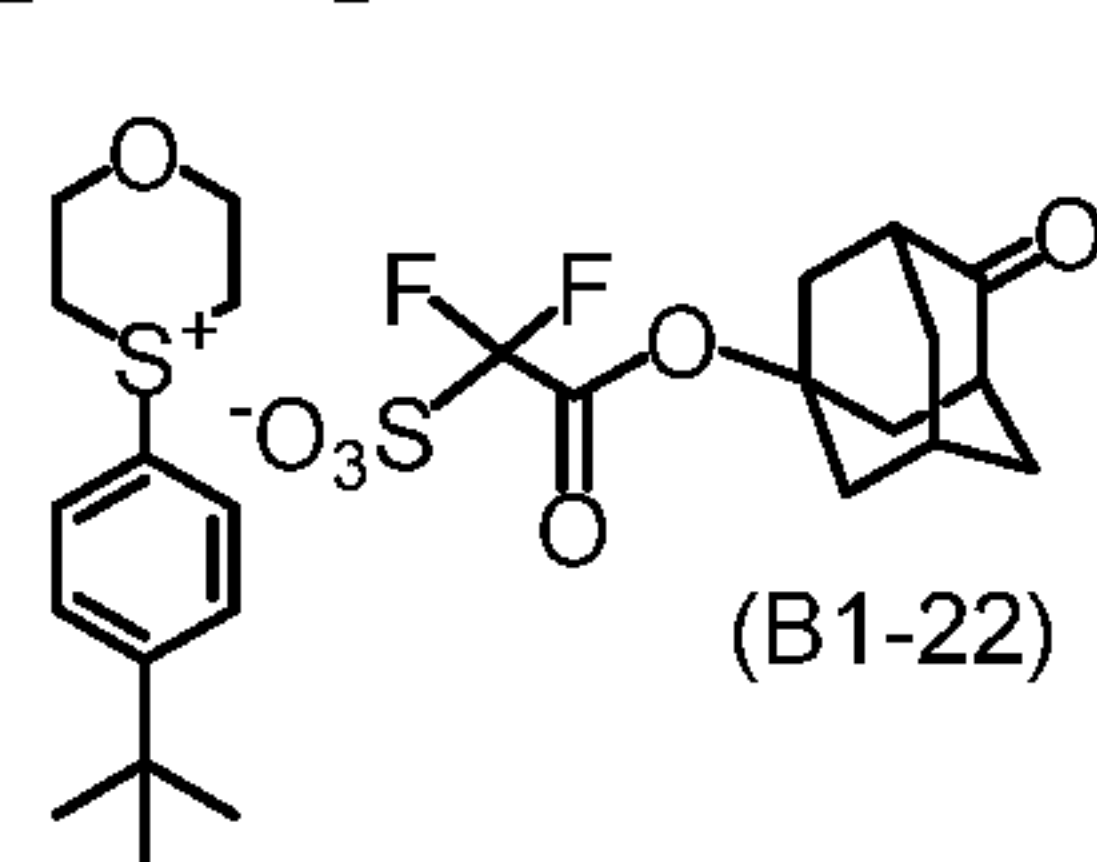
Des exemples du générateur d'acide (B) sont de préférence ceux représentés par la formule (B1-1) à la formule (B1-56). Parmi ceux-ci, ceux contenant un cation arylsulfonium sont préférés, et ceux représentés par la formule (B1-1) à la formule (B1-3), la formule (B1-5) à la formule (B1-7), la formule (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.



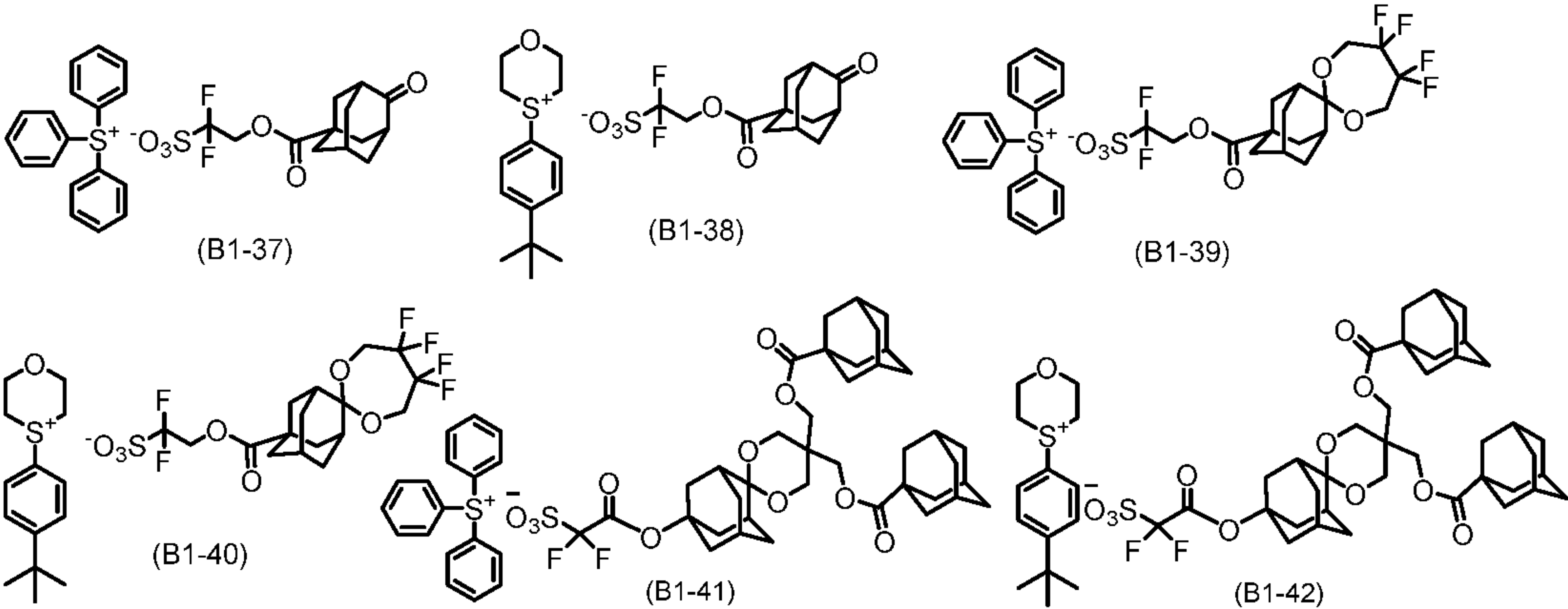
[0200]



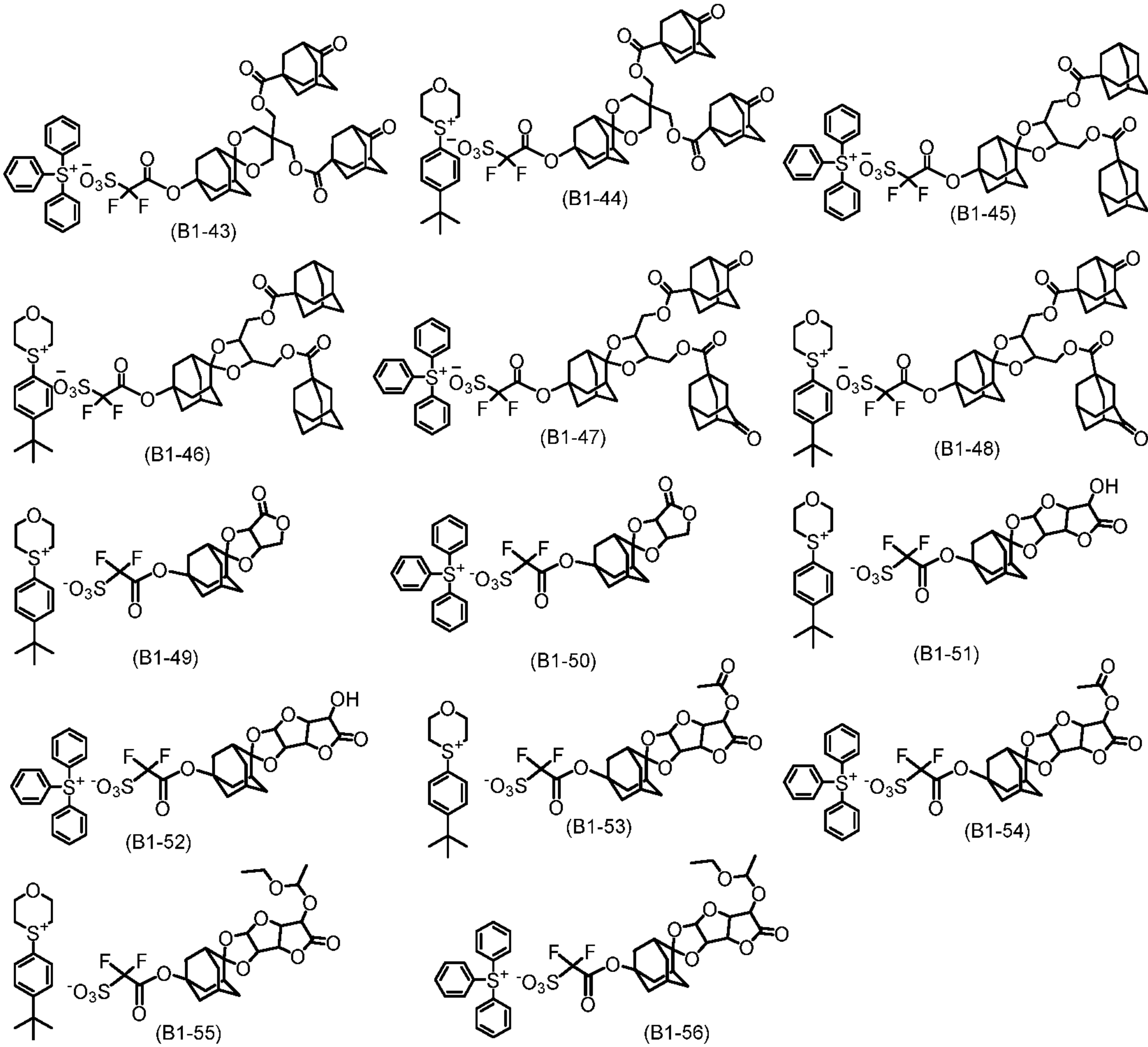
[0201]



[0202]



5 [0203]



[0204]

Dans la composition de résist de la présente invention, la teneur en générateur d'acide est de préférence de 1 partie en masse ou plus et de

45 parties en masse ou moins, de préférence de 1 partie en masse ou plus et de 40 parties en masse ou moins, de préférence encore de 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 inclure soit le générateur d'acide (B) seul, soit une pluralité de générateurs d'acide.

[0205]

<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.

[0206]

<Autres composants>

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) »), si nécessaire. 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 sensibilisateurs, des inhibiteurs de dissolution, des tensioactifs, des stabilisants et des colorants.

[0207]

<Préparation de composition de résist>

La composition de résist de la présente invention peut être préparée par mélange d'un sel (I), d'une résine (A), d'un générateur
5 d'acide (B), et si nécessaire, des résines autres que la résine (A), d'un solvant (E), d'un agent de désactivation (C) et d'autres composants (F). L'ordre de mélange de ces composants est un ordre quelconque et il n'est pas limité particulièrement. Il est possible de choisir, comme température pendant le mélange, une température appropriée de 10 à 40°C, selon le
10 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 n'est pas particulièrement limité et il est possible d'utiliser un mélange avec agitation.

15 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.

[0208]

(Procédé pour produire un motif de résist)

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

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

La composition de résist peut être appliquée habituellement sur
30 un substrat au moyen d'un appareil utilisé conventionnellement, comme un applicateur centrifuge (« spin coater »). Des exemples de substrat incluent les substrats 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.

35 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 « pré cuisson ») 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
5 pression pendant le séchage sous pression réduite est de préférence d'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. Le dispositif d'alignement peut être un dispositif d'alignement à immersion dans un liquide. Il est
10 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
15 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
20 d'électrons ou 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
25 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
30 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
35 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.

5 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
10 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 préféré que le motif de résist développé soit lavé avec de
15 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
20 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
25 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.

30 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
35 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
5 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
10 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 par remplacement par un solvant d'un type différent de celui de la solution de développement organique.

15 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.

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

[0209]

(Applications)

La composition de résist de la présente invention est appropriée
25 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 ultraviolets extrêmes (UVE), et plus appropriée comme composition de résist pour exposition au laser
30 excimer ArF, une composition de résist pour l'exposition d'un faisceau d'électrons un faisceau d'électrons (FE) (ou EB pour electron beam) ou comme composition de résist pour exposition aux UVE et la composition de résist est utile pour le traitement fin des semi-conducteurs.

Exemples

[0210]

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 les exemples sont en masse sauf indication contraire.

La masse moléculaire moyenne en poids est une valeur déterminée par chromatographie par perméation de gel dans les conditions suivantes.

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

Colonne: TSKgel Multipore IIXL-M $\times$ 3 + colonne de garde (fabriquée par TOSOH CORPORATION)

Éluant: tétrahydrofurane

15 Débit: 1,0 mL/min

Détecteur: détecteur RI

Température de la colonne: 40°C

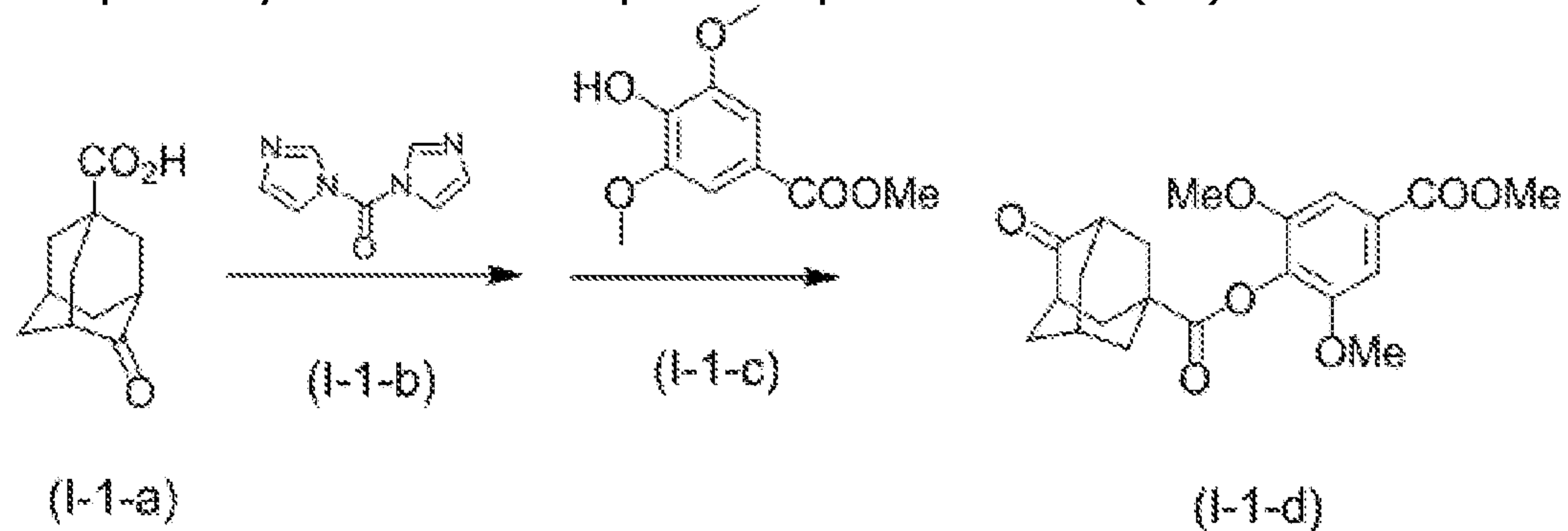
Quantité d'injection: 100 μ L

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

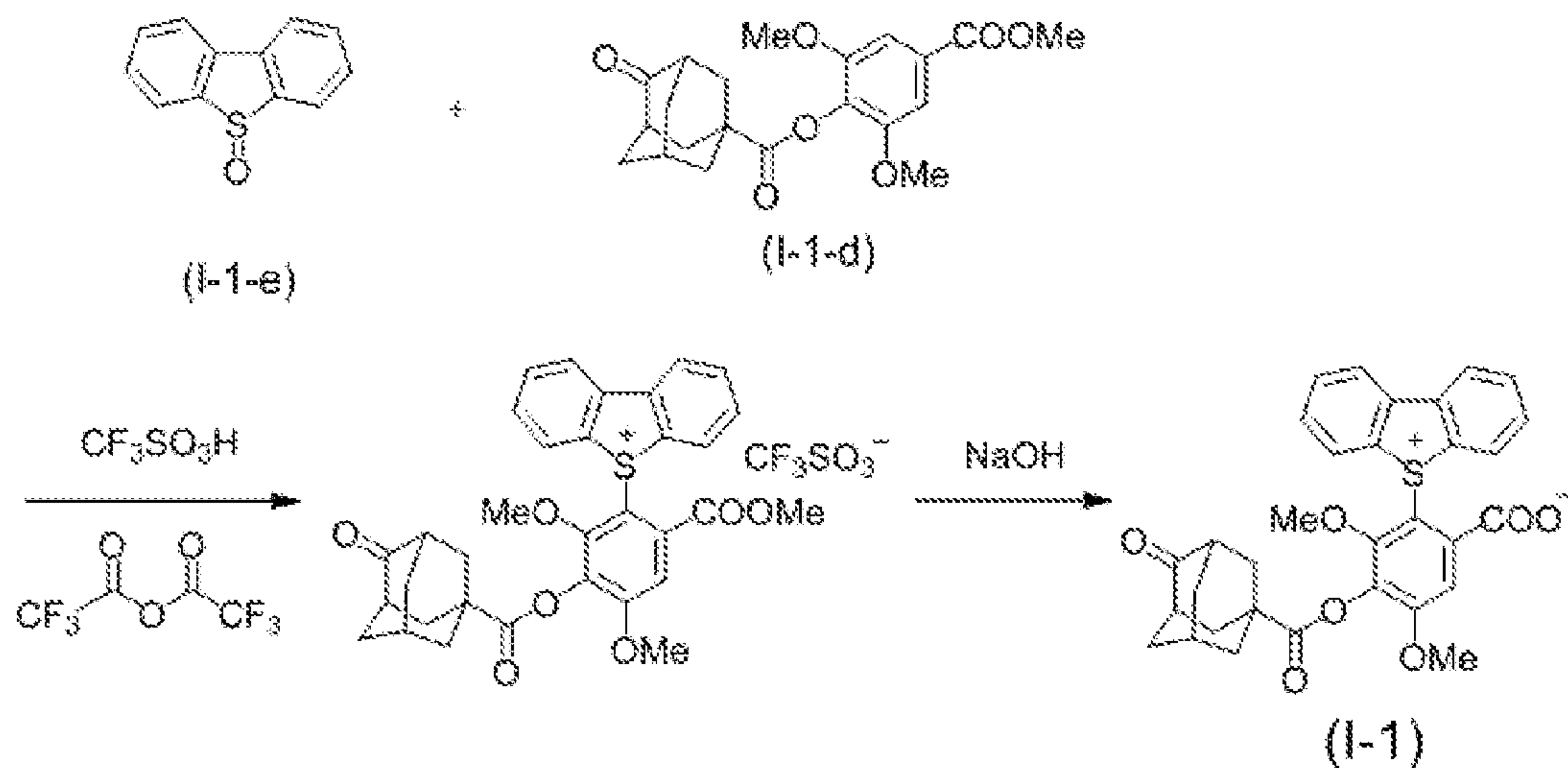
Les structures des composés ont été confirmées en mesurant un pic d'ion moléculaire par spectrométrie de masse (chromatographie liquide: Modèle 1100, fabriqué par Agilent Technologies, Inc., spectrométrie de masse: Modèle LC/MSD, fabriqué par Agilent Technologies, Inc.). La valeur de ce pic d'ion moléculaire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

[0211]

Exemple 1: synthèse du sel représenté par la formule (I-1)



10 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-a) et 40 parties de chloroforme ont été mélangées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, 7,51 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-b) ont été ajoutées et la température a été élevée à 50 ° C, suivi par une agitation à 50°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi obtenu, 8,74 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-c) ont été ajoutées, suivi par une agitation à 50°C pendant 3 heures. Le mélange ainsi obtenu a été refroidi à 23°C puis 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 40 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. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée pour obtenir 15,65 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-d).

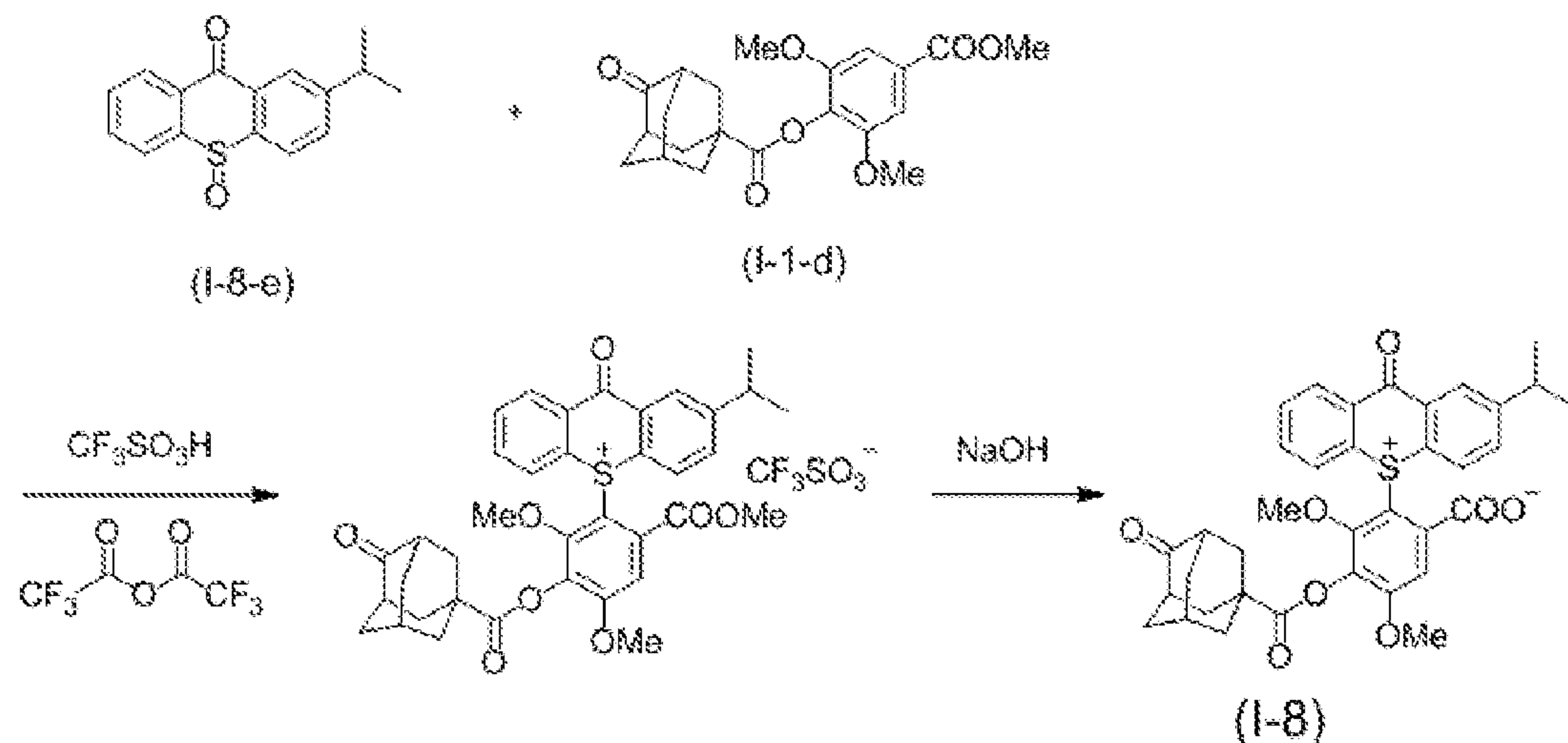


2,92 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-e), 30 parties de chloroforme, 5,66 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-d) et 4,37 parties d'acide trifluorométhanesulfonique ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre un refroidissement à 5°C. 6,12 parties d'anhydride trifluoroacétique ont été ajoutées goutte à goutte au mélange ainsi obtenu pendant 15 minutes, ce qui a été suivi en outre d'une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi obtenu, 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 35 parties d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10% ont été ajoutés et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. Cette opération a été effectuée deux fois. A la couche organique ainsi obtenue 40 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes une couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été effectuée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis 30 parties de t-butylméthyléther ont été ajoutées au résidu, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre une filtration supplémentaire pour obtenir 4,28 parties d'un sel représenté par la formule (I-1).

MASSE (spectre ESI (+)): 557,2 [M+H]⁺

[0212]

Exemple 2: synthèse du sel représenté par la formule (I-8)



5

3,94 parties d'un composé représenté par la formule (I-8-e), 30 parties de chloroforme, 5,66 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-d) et 4,37 parties d'acide trifluorométhanesulfonique ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes puis un refroidissement à 5°C.

10

Au mélange ainsi obtenu, 6,12 parties d'anhydride trifluoroacétique ont été ajoutées goutte à goutte pendant 15 minutes, ce qui a été suivi en outre par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi obtenu, 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et

15

après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 35 parties d'une solution aqueuse à 10% d'hydroxyde de sodium ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. Cette opération a été effectuée deux fois. A la

20

couche organique ainsi obtenue 40 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été effectuée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été

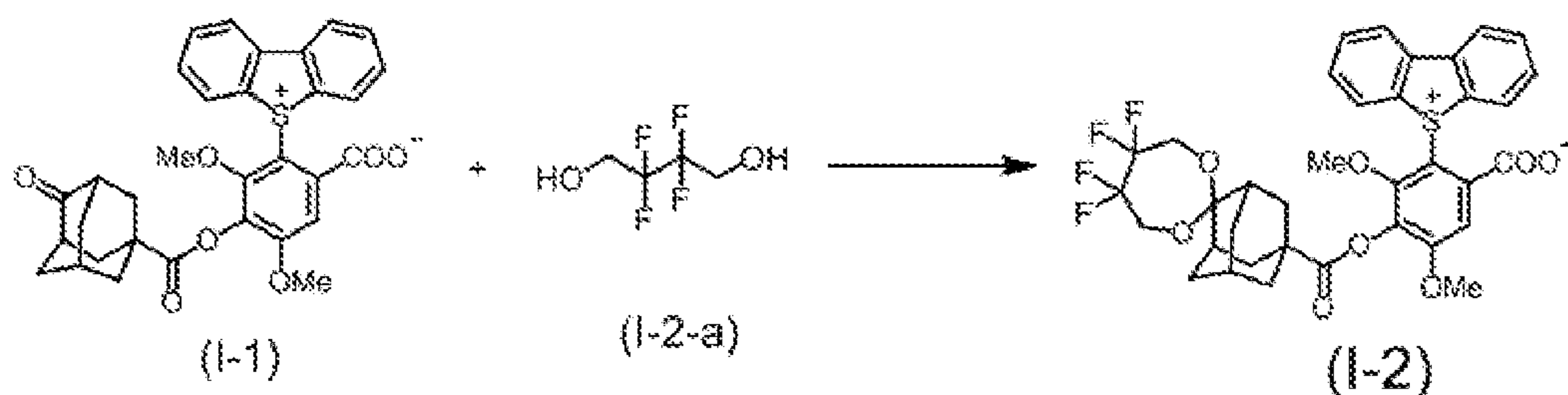
25

concentrée, puis 30 parties de t-butylméthyléther ont été ajoutées au résidu, suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et une filtration supplémentaire pour obtenir 3,96 parties d'un sel représenté par la formule (1-8).

5 MASSE (spectre ESI (+)): 627,2 [M + H]⁺

[0213]

Exemple 3 : synthèse du sel représentée par la formule (I-2)



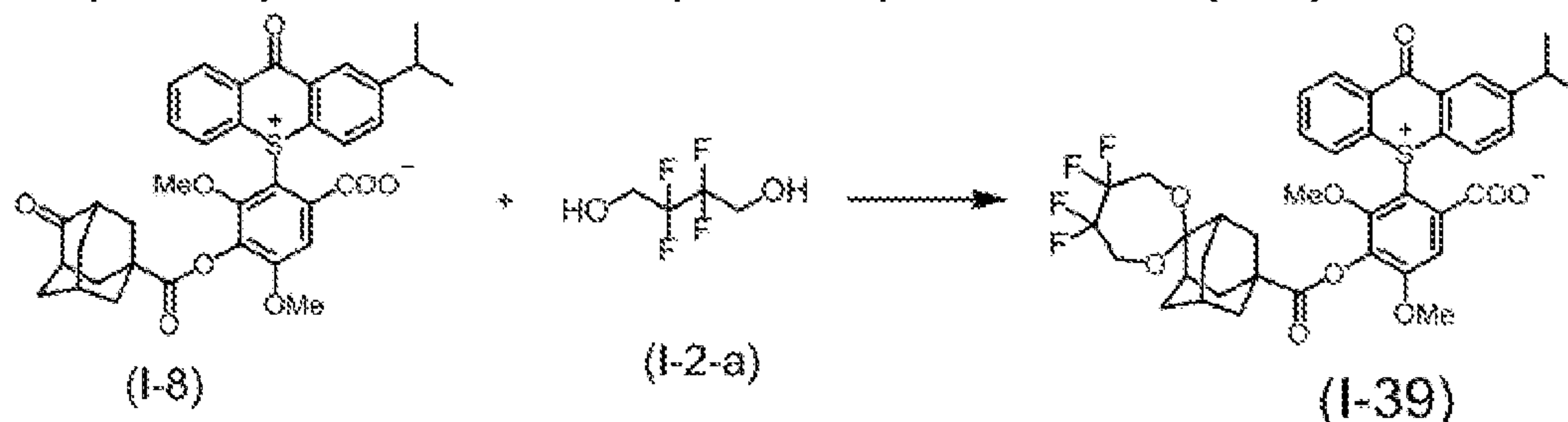
10 [0214]

1,00 partie d'un sel représenté par la formule (I-1) et 20 parties de 1,2-dichloroéthane ont été mélangées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, 0,58 partie d'un composé représenté par la formule (I-2-a) et 0,03 partie d'acide p-toluènesulfonique ont été ajoutés, ce qui a été suivi par une agitation sous reflux à 100°C pendant 3 heures. Le produit de réaction ainsi obtenu a été refroidi à 23°C, puis 50 parties de chloroforme et 25 parties d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes. Après agitation et un temps de repos, un isolement par séparation a été réalisée. A la couche organique ainsi récupérée, 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 récupérée par isolement par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été effectuée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée puis 20 parties de tert-butylméthyléther ont été ajoutées au concentré ainsi obtenu, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 1 heure et en outre par une filtration pour obtenir 0,58 partie d'un sel représenté par la formule (I-2).

MASSE (spectre ESI (+)): 701,2 [M + H]⁺

[0215]

Exemple 4: Synthèse d'un sel représenté par la formule (I-39)



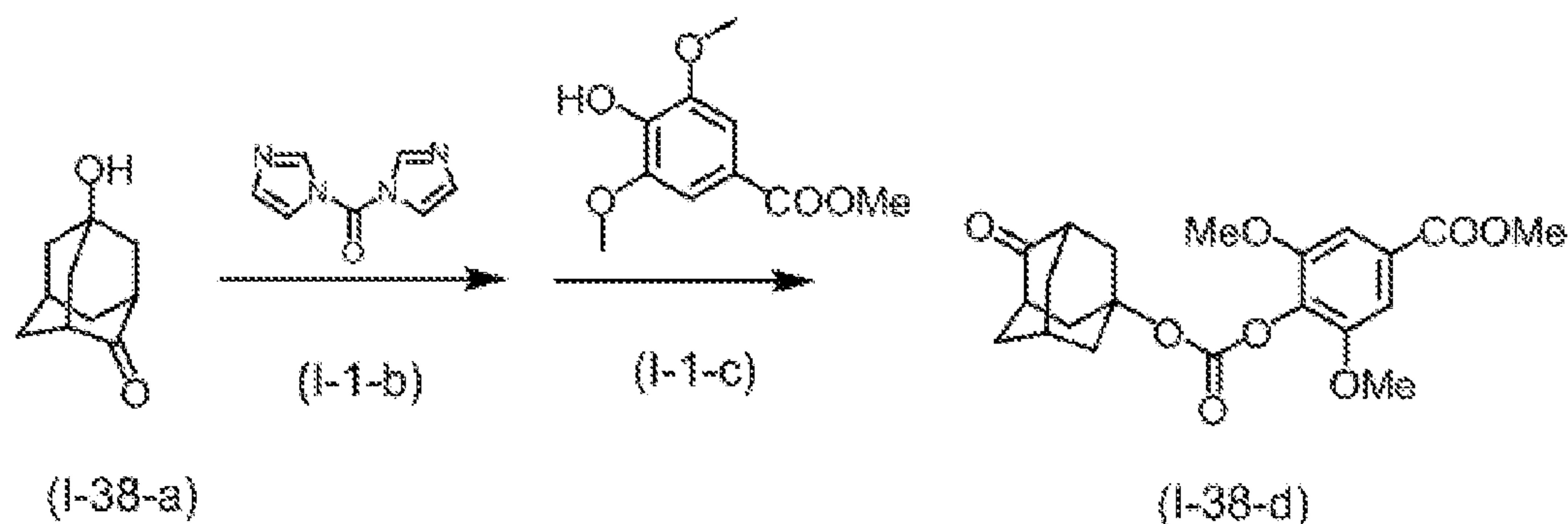
[0216]

- 5 1.13 partie d'un sel représenté par la formule (I-8) et 20 parties de 1,2-dichloroéthane ont été mélangées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, 0,58 partie d'un composé représenté par la formule (I-2-a) et 0,03 partie d'acide p-toluènesulfonique ont été ajoutés, ce qui a été suivi par une agitation sous reflux à 100°C pendant 3 heures. Le produit de
- 10 réaction ainsi obtenu a été refroidi à 23°C, puis 50 parties de chloroforme et 25 parties d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes. Après agitation et un temps de repos, un isolement par séparation a été réalisé. A la couche organique ainsi récupérée, 25 parties
- 15 d'eau ayant subi un échange d'ions ont été chargées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été récupérée par isolement par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été effectuée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée puis 20 parties de tert-butylméthyléther ont été ajoutées au concentré ainsi
- 20 obtenu, ce qui a été suivi par une agitation. Après agitation à 23°C pendant 1 heure, une filtration a été effectuée pour obtenir 0,39 partie d'un sel représenté par la formule (I-39).

MASSE (spectre ESI (+)): 771,2 [M + H]⁺

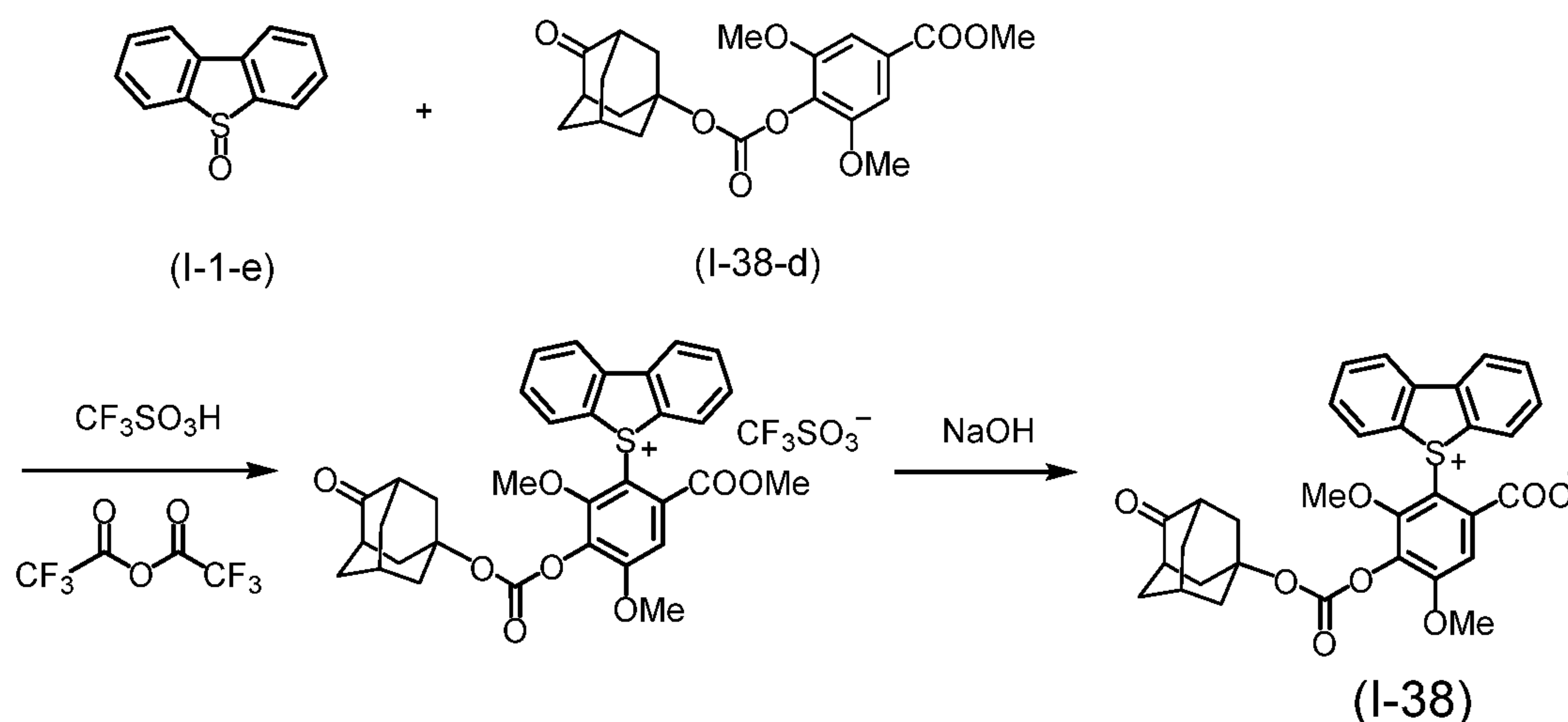
[0217]

Exemple 5: Synthèse d'un sel représenté par la formule (I-38)



- 5 8,56 parties d'un composé représenté par la formule (I-38-a) et 40 parties de chloroforme ont été mélangées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, 7,51 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-b) ont été ajoutées et la température a été élevée à 50°C, ce qui a été suivi par une agitation à 50°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi
- 10 obtenu, 8,74 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-c) ont été ajoutées, suivi par une agitation à 50°C pendant 3 heures. Le mélange ainsi obtenu a été refroidi à 23°C, puis 40 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
- 15 organique ainsi obtenue, 40 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. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée pour obtenir 16,42 parties d'un composé représenté par la formule (I-38-d).

20

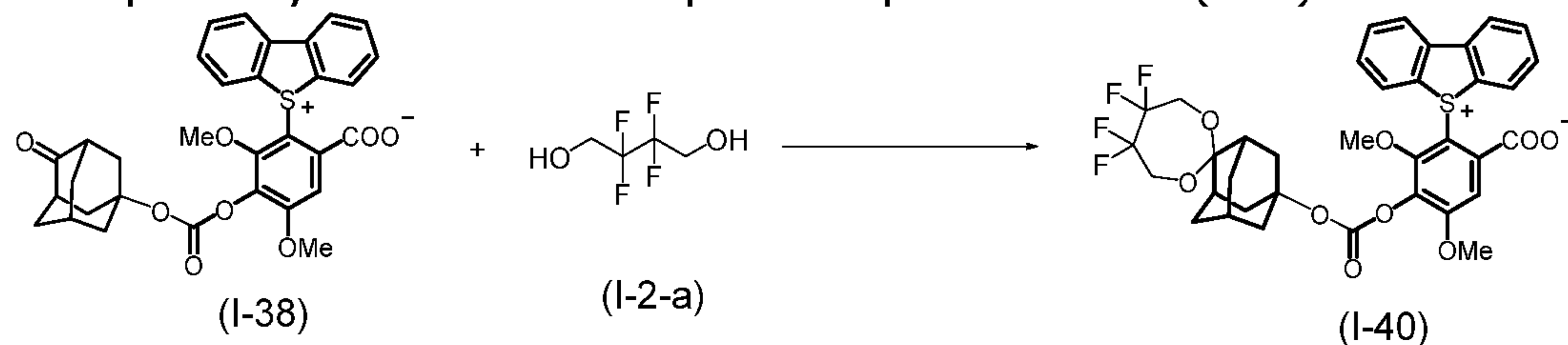


2,92 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-e), 30 parties de chloroforme, 5,89 parties d'un composé représenté par la formule (I-38-d) et 4,37 parties d'acide trifluorométhanesulfonique ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et un refroidissement à 5°C. 6,12 parties d'anhydride trifluoroacétique ont été ajoutées goutte à goutte en 15 minutes au mélange ainsi obtenu, ce qui a été suivi en outre par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi obtenu, 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 35 parties d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10% ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. Cette opération a été effectuée deux fois. A la couche organique ainsi obtenue, 40 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été effectuée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis 30 parties de t-butylméthyléther ont été ajoutées au résidu, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre d'une filtration pour obtenir 4,28 parties d'un sel représenté par la formule (1-38).

MASSE (spectre ESI (+)): 573,2 $[\text{M} + \text{H}]^+$

[0218]

Exemple 6: Synthèse d'un sel représenté par la formule (I-40)



5

[0219]

1,03 partie d'un sel représenté par la formule (I-38) et 20 parties de 1,2-dichloroéthane ont été mélangées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, 0,58 partie d'un composé représenté par la

10 formule (I-2-a) et 0,03 partie d'acide p-toluènesulfonique ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation sous reflux à 100°C pendant 3 heures. Le produit de réaction ainsi obtenu a été refroidi à 23°C, puis 50 parties de chloroforme et 25 parties d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi

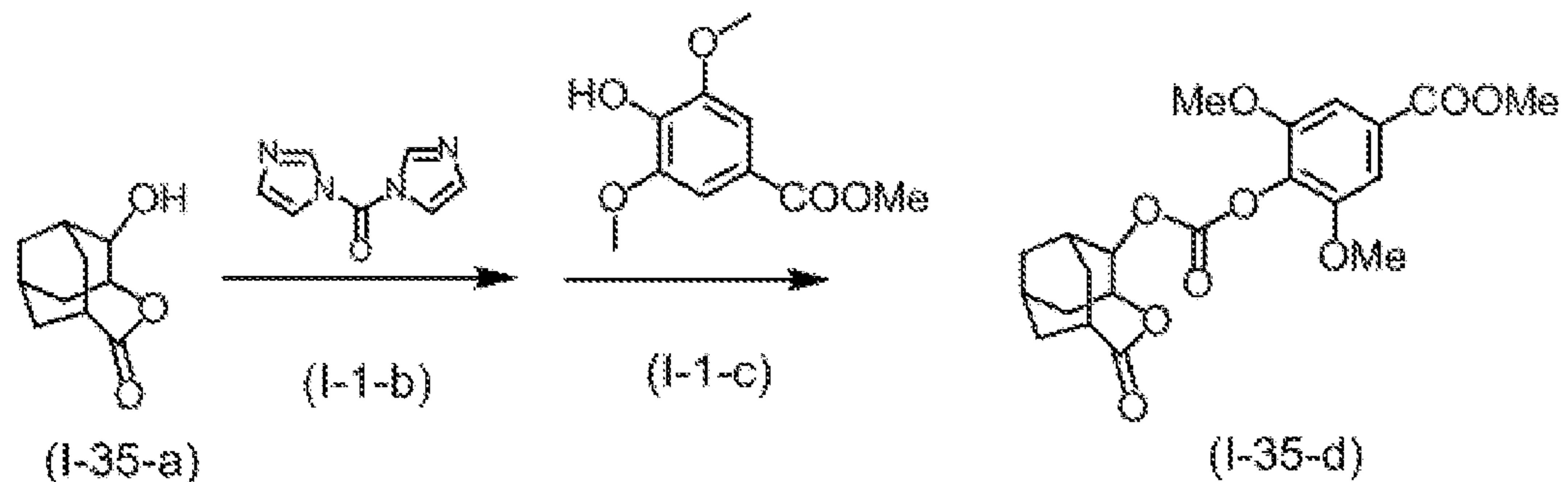
15 par une agitation à 23°C pendant 30 minutes. Après agitation et un temps repos, un isolement par séparation a été effectué. A la couche organique ainsi récupérée, 25 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été chargées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la couche organique a été récupérée après avoir été isolée par séparation. Cette

20 opération de lavage à l'eau a été effectuée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis 20 parties de tert-butylméthyléther ont été ajoutées au concentré ainsi obtenu, suivi par une agitation à 23°C pendant 1 heure et une filtration supplémentaire pour obtenir 0,62 partie d'un sel représenté par la formule (I -40).

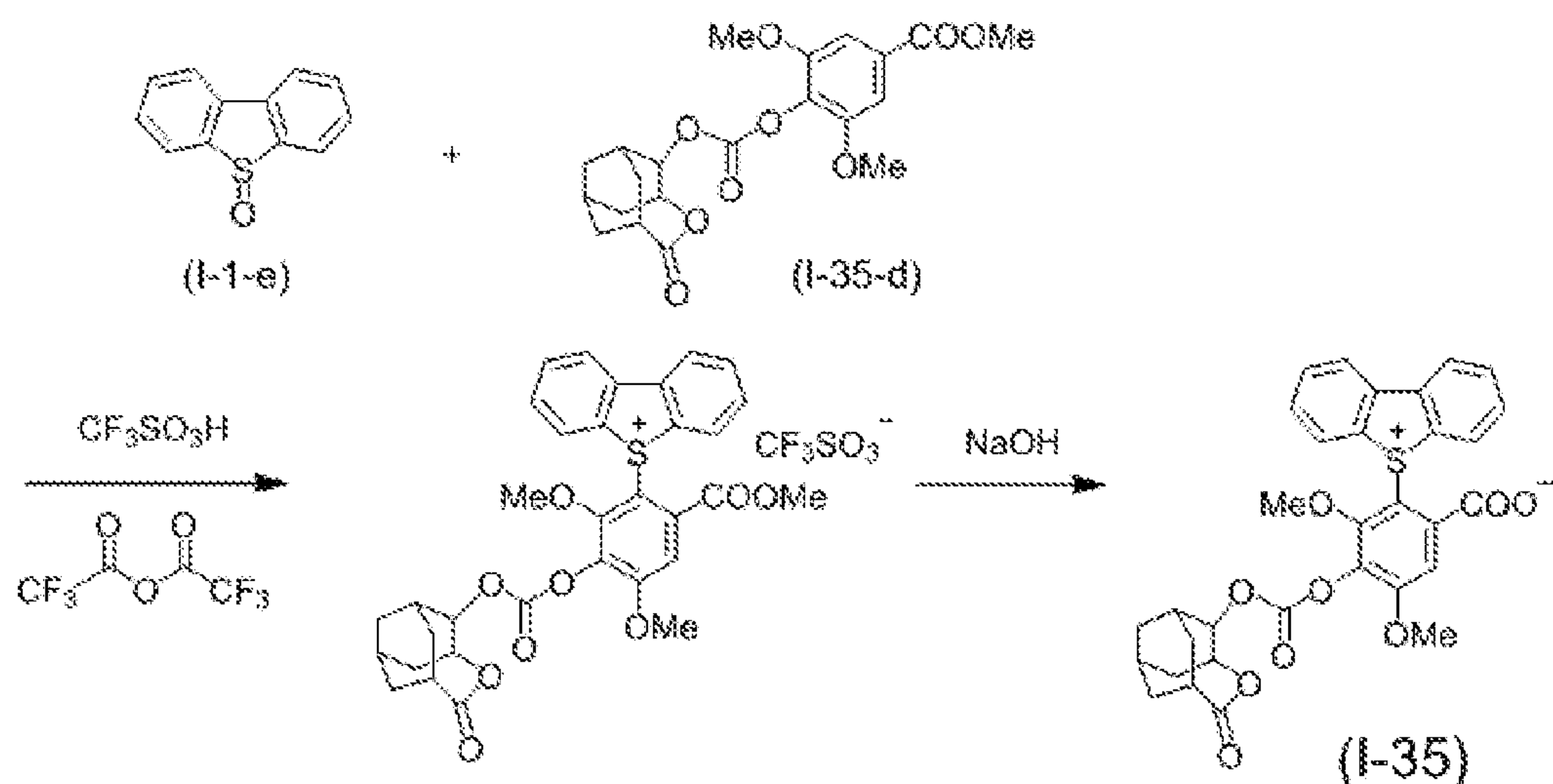
25 MASSE (spectre ESI (+)): 717,2 [M + H]⁺

[0220]

Exemple 7: Synthèse d'un sel représenté par la formule (I-35)



- 5 9,38 parties d'un composé représenté par la formule (I-35-a) et 40 parties de chloroforme ont été mélangées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, 7,51 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-b) ont été ajoutés et la température a été élevée à 50°C, ce qui a été suivi par une agitation à 50°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi obtenu,
- 10 8,74 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-c) ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 50°C pendant 3 heures. Le mélange ainsi obtenu a été refroidi à 23°C, puis 40 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
- 15 couche organique ainsi obtenue, 40 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. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée pour obtenir 16,11 parties d'un composé représenté par la formule (I-35-d).



2,92 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-e), 30 parties de chloroforme, 6,12 parties d'un composé représenté par la formule (I-35-d) et 4,37 parties d'acide trifluorométhanesulfonique ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et un refroidissement à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, 6,12 parties d'anhydride trifluoroacétique ont été ajoutées goutte à goutte en 15 minutes, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi obtenu, on a ajouté 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 35 parties d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10% ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. Cette opération a été effectuée deux fois. A la couche organique ainsi obtenue, 40 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, on a ajouté 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été effectuée cinq fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis 30 parties de t-butylméthyléther ont été ajoutées au résidu, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par une filtration pour obtenir 4,44 parties d'un sel représenté par la formule (I-35).

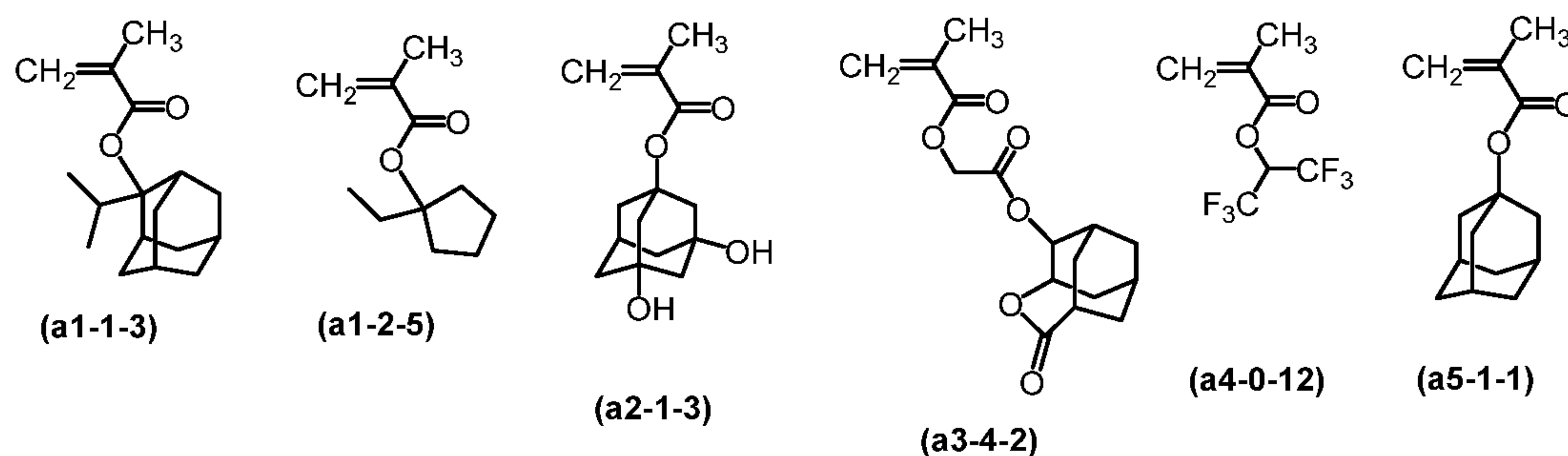
25 MASSE (spectre ESI (+)): 589,2 [M + H]⁺

[0221]

Synthèse de Résine

Les composés (monomères) utilisés dans la synthèse de la résine (A) sont indiqués ci-dessous. Ci-après, ces composés sont appelés «monomère (a1-1-3)» en fonction du nombre de la formule.

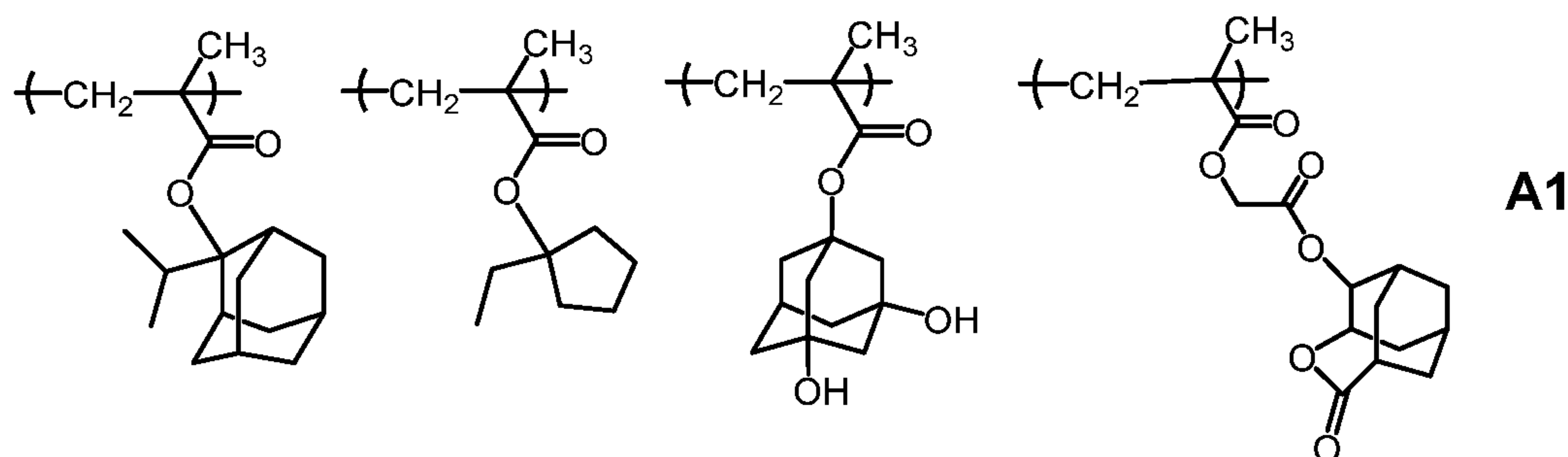
30



[0222]

Exemple de synthèse 1: synthèse de la résine A1

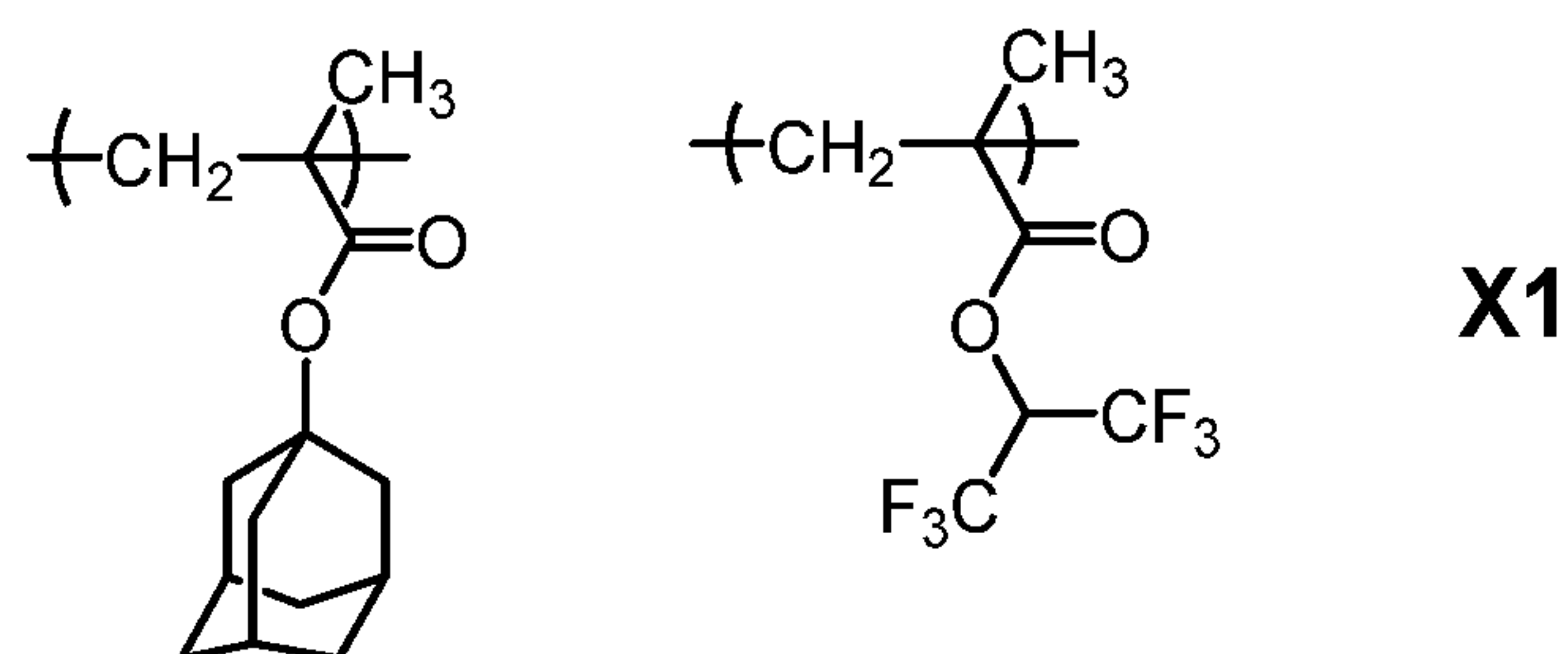
On a utilisé un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-5), un monomère (a2-1-3) et un monomère (a3-4-2) en tant que monomères, et ces monomères ont été mélangés en une rapport de 45:14:2,5:38,5 [monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-5): monomère (a2-1-3): monomère (a3-4-2)] et de l'acétate d'éther monométhylque de propylène glycol a été ajouté à ce mélange de monomères en une quantité égale à 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 les quantités de 1 mol % et 3 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. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a été versé dans une grande quantité de solvant mélange méthanol / eau pour précipiter une résine, et cette résine a été filtrée. Cela a été suivi par une opération de reprécipitation qui consiste à dissoudre la résine ainsi obtenue à nouveau dans de l'acétate d'éther monométhylque de propylène glycol pour obtenir une solution, à verser la solution dans un solvant mélange méthanol / eau pour précipiter la résine, et à filtrer la résine à deux reprises pour obtenir une résine A1 ayant un poids moléculaire moyen en poids de $7,6 \times 10^3$ avec un rendement de 68%. Cette résine A1 a les unités structurales suivantes.



[0223]

Exemple de synthèse 2: synthèse de la résine X1

On a utilisé un monomère (a5-1-1) et un monomère (a4-0-12) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 50:50 [monomère (a5-1-1): monomère (a4-0-12)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée à ce mélange de monomères en une quantité de 1,2 fois la masse de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenue, de l'azobis (2,4-diméthylvaléronitrile) a été ajouté en tant qu'amorceur en une quantité de 3 mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, puis le mélange a été chauffé à 70°C pendant environ 5 heures. Le mélange réactionnel ainsi obtenu a été versé dans une grande quantité de solvant mélange méthanol / eau pour précipiter une résine, et cette résine a été filtrée pour obtenir une résine X1 ayant un poids moléculaire moyen en poids de $1,0 \times 10^4$ avec un rendement de 91%. Cette résine X1 a les unités structurales suivantes.



[0224]

<Préparation de compositions de résists>

Comme le montre le tableau 1, les composants respectifs suivants ont été mélangés et les mélanges ainsi obtenus ont été filtrés à travers un filtre en résine fluorée ayant un diamètre de pores de 0,2 μm pour préparer des compositions de résist.

[Tableau 1]

Composition de résist	Résine	Générateur d'acide	Sel (I)	Agent de désactivation (C)	PB / PEB
Composition 1	X1/A1 = 0,2/10 parties	B1-21/B1-22 = 0,90/0,45 partie	I-1 = 0,8 partie	---	90°C/85°C
Composition 2	X1/A1 = 0,2/10 parties	B1-21/B1-22 = 0,90/0,45 partie	I-8 = 0,8 partie	---	90°C/85°C
Composition 3	X1/A1 = 0,2/10 parties	B1-21/B1-22 = 0,90/0,45 partie	I-2 = 0,8 partie	---	90°C/85°C
Composition 4	X1/A1 = 0,2/10 parties	B1-21/B1-22 = 0,90/0,45 partie	I-35 = 0,8 partie	---	90°C/85°C
Composition 5	X1/A1 = 0,2/10 parties	B1-21/B1-22 = 0,90/0,45 partie	I-38 = 0,8 partie	---	90°C/85°C
Composition 6	X1/A1 = 0,2/10 parties	B1-21/B1-22 = 0,90/0,45 partie	I-39 = 0,8 partie	---	90°C/85°C
Composition 7	X1/A1 = 0,2/10 parties	B1-21/B1-22 = 0,90/0,45 partie	I-40 = 0,8 partie	---	90°C/85°C
Composition Comparative 1	X1/A1 = 0,2/10 parties	B1-21/B1-22 = 0,90/0,45 partie	---	IX-1 = 0,8 partie	90°C/85°C
Composition Comparative 2	X1/A1 = 0,2/10 parties	B1-21/B1-22 = 0,90/0,45 partie		IX-2 = 0,8 partie	90°C/85°C

[0225]

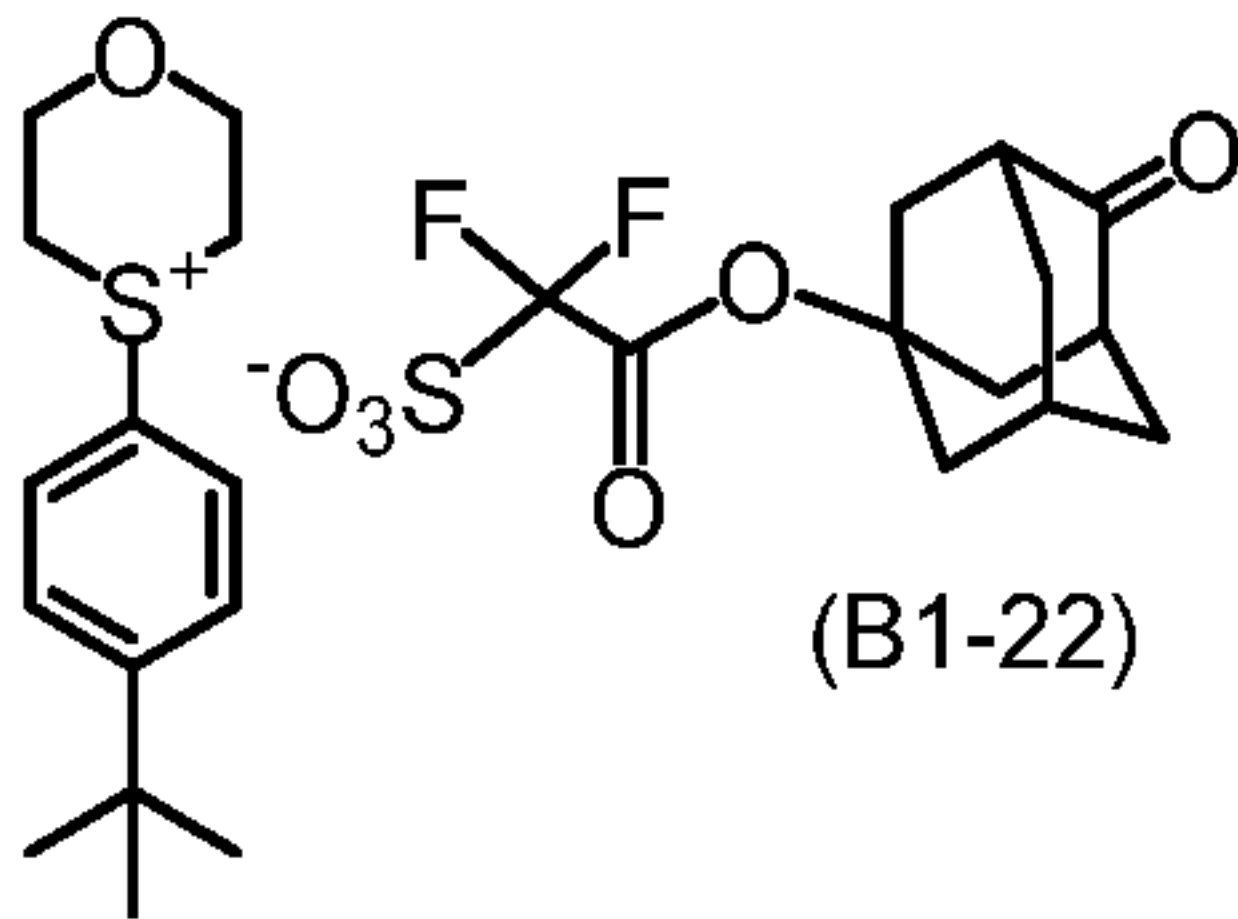
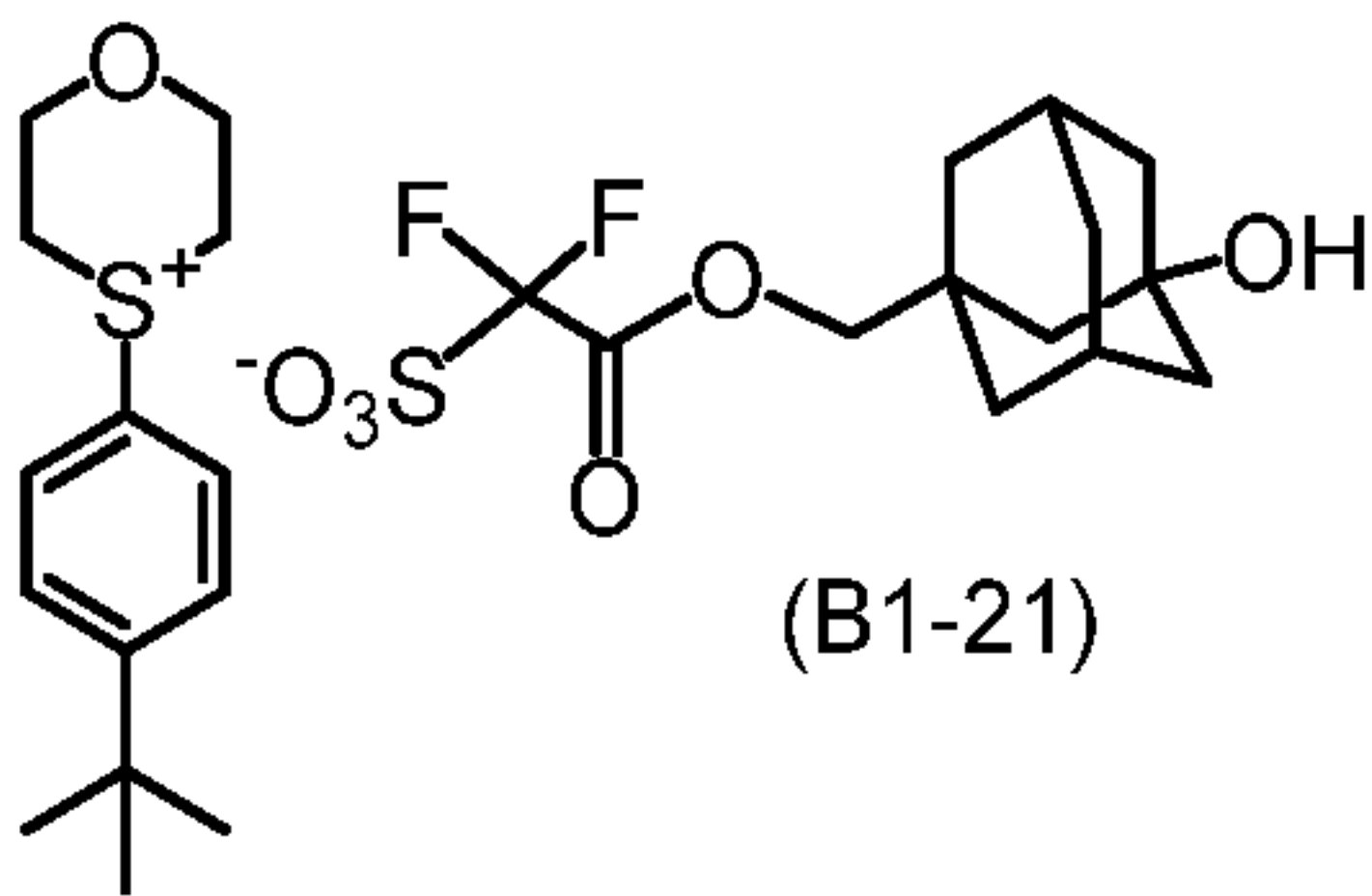
<Résine>

5 A1, X1: résine A1, résine X1

<Générateur d'acide (B)>

B1-21: sel représenté par la formule (B1-21)

B1-22: sel représenté par la formule (B1-22)



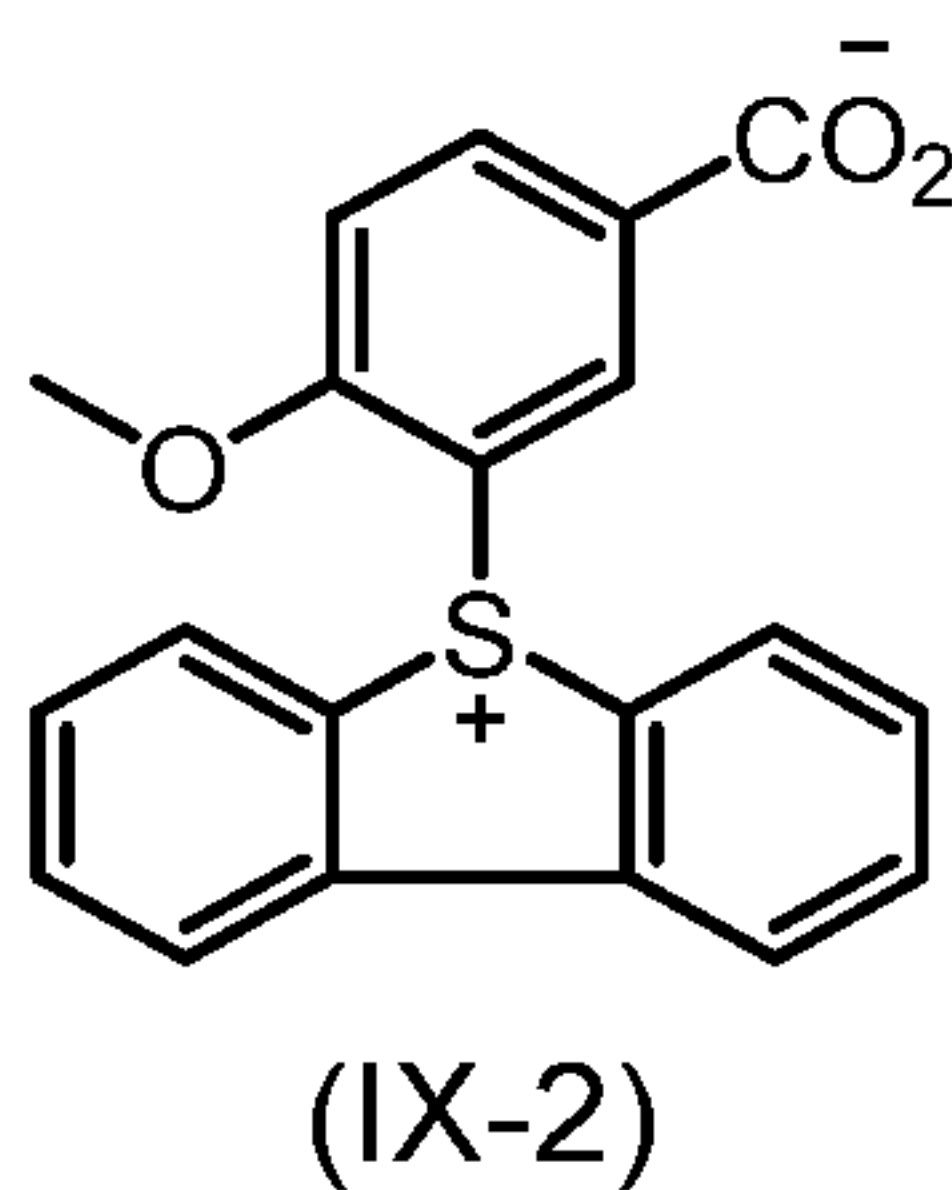
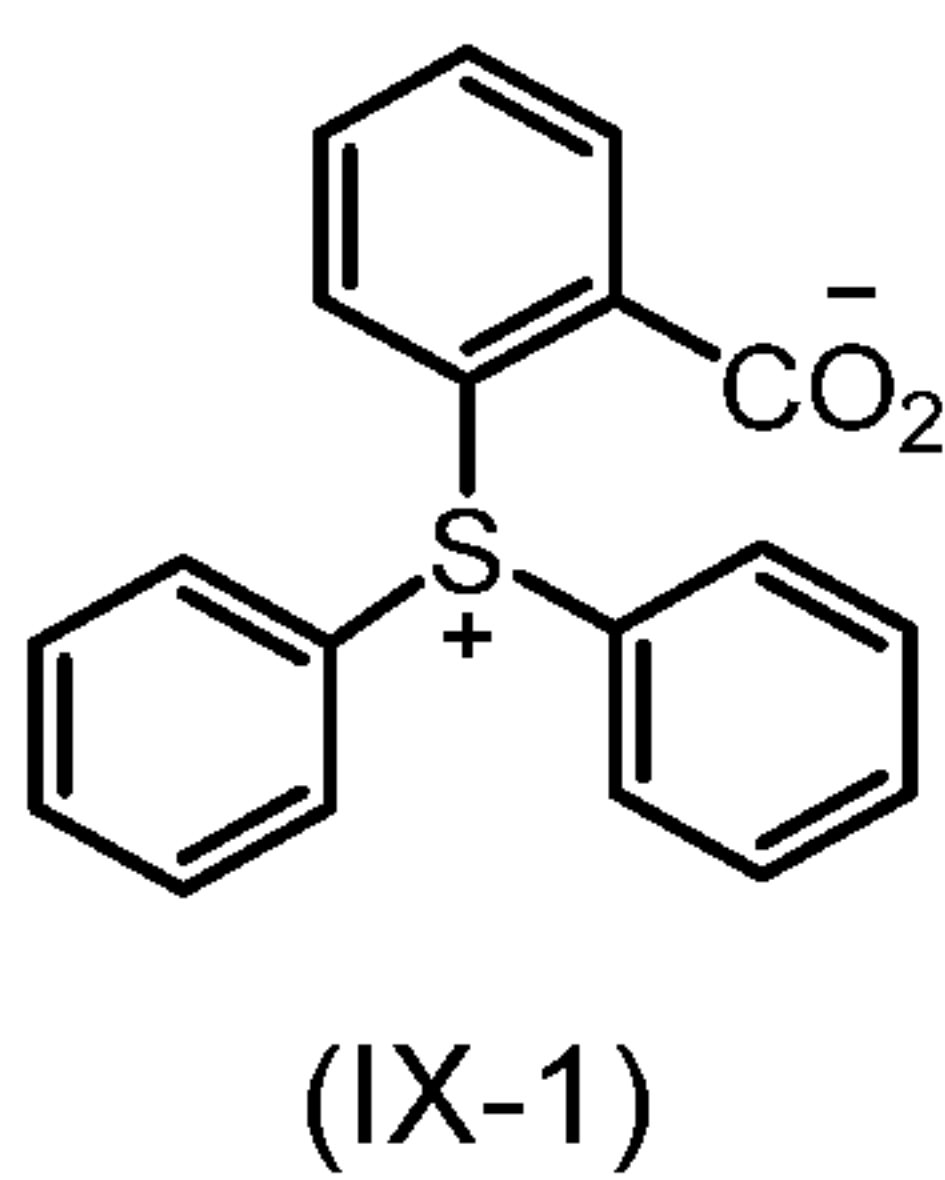
<Sel (I)>

- 5
- I-1: Sel représenté par la formule (I-1)
I-2: Sel représenté par la formule (I-2)
I-8: Sel représenté par la formule (I-8)
I-35: Sel représenté par la formule (I-35)
I-38: Sel représenté par la formule (I-38)
I-39: Sel représenté par la formule (I-39)
I-40: Sel représenté par la formule (I-40)

10

<Agent de désactivation (C)>

- IX-1 :
IX-2 :



15

<Solvant>

20

Acétate d'éther monométhylique de propylène glycol	265 parties
Ether monométhylique de propylène glycol	20 parties
2-heptanone	20 parties
γ-butyrolactone	3,5 parties
[0226]	

(Production du motif de résist et son évaluation)

25

Une composition pour un film antireflet organique (ARC-29, fabriqué par Nissan Chemical Co. Ltd.) a été appliquée sur une galette de silicium et cuite à 205°C pendant 60 secondes pour former un film antireflet organique de 78 nm d'épaisseur sur le galette de silicium.

Ensuite, la composition de résist susmentionnée a été appliquée sur le film antireflet organique par application centrifuge (spin coating) de telle manière que l'épaisseur du film après séchage devienne de 85 nm.

La galette de silicium revêtue de la composition de résist a été précuite pendant 60 secondes sur une plaque chauffante directe à la température montrée dans la colonne «PB» du tableau 1 pour former une couche de composition. La galette de silicium avec la couche de composition ainsi formée sur celle-ci a été exposée à travers un masque pour former un motif de trous de contact (distance entre deux trous (ou pas de trou) de 90 nm / diamètre de trou de 55 nm) pas-à-pas avec changement de dose d'exposition en utilisant un laser pas-à-pas ArF excimer pour la lithographie par immersion (XT : 1900Gi, fabriqué par ASML Ltd.: NA = 1,35, 3/4 annulaire, polarisation XY). De l'eau ultrapure a été utilisée comme milieu d'immersion.

Après exposition, une cuisson post-exposition a été réalisée sur une plaque chauffante pendant 60 secondes à la température mentionnée dans la colonne «PEB» du tableau 1. Ensuite, la couche de composition sur la galette de silicium a été soumise à un développement à 23°C pendant 20 secondes par un procédé de distribution dynamique utilisant de l'acétate de butyle (fabriqué par Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) comme solution de développement pour obtenir un motif de résist négatif.

[0227]

La sensibilité effective a été représentée comme la dose d'exposition à laquelle le diamètre du trou formé en utilisant le masque a atteint 45 nm dans le motif de résist obtenu après le développement.

[0228]

<Évaluation du facteur d'erreur de masque (MEF)>

En utilisant des masques ayant chacun un diamètre de trou (diamètre de trou de la partie translucide du masque) de 57 nm, 56 nm, 55 nm, 54 nm et 53 nm (le pas de trou est de 90 nm dans tous les cas), des motifs de résist ont été produits à la sensibilité effective. Lorsque les diamètres de trou de masque sont tracés sur l'axe des abscisses, tandis que les diamètres des trous des motifs de résist formés (transférés) sur le substrat par exposition sont tracés sur l'axe des ordonnées, la pente d'une ligne de régression tracée a été déterminée comme la valeur du MEF.

Les résultats sont montrés dans le tableau 2. La valeur numérique dans le tableau indique la valeur MEF.

	Composition de résist	MEF
Exemple 8	Composition 1	3,99
Exemple 9	Composition 2	3,96
Exemple 10	Composition 3	3,84
Exemple 11	Composition 4	3,85
Exemple 12	Composition 5	3,92
Exemple 13	Composition 6	3,79
Exemple 14	Composition 7	3,80
Exemple comparatif 1	Composition comparative 1	4,28
Exemple comparatif 2	Composition comparative 2	4,32

Comparées aux compositions comparatives 1 et 2, les compositions 1 à 7
présentent une pente plus petite de la droite de régression tracée,
5 conduisant à un facteur d'erreur de masque satisfaisant (MEF).

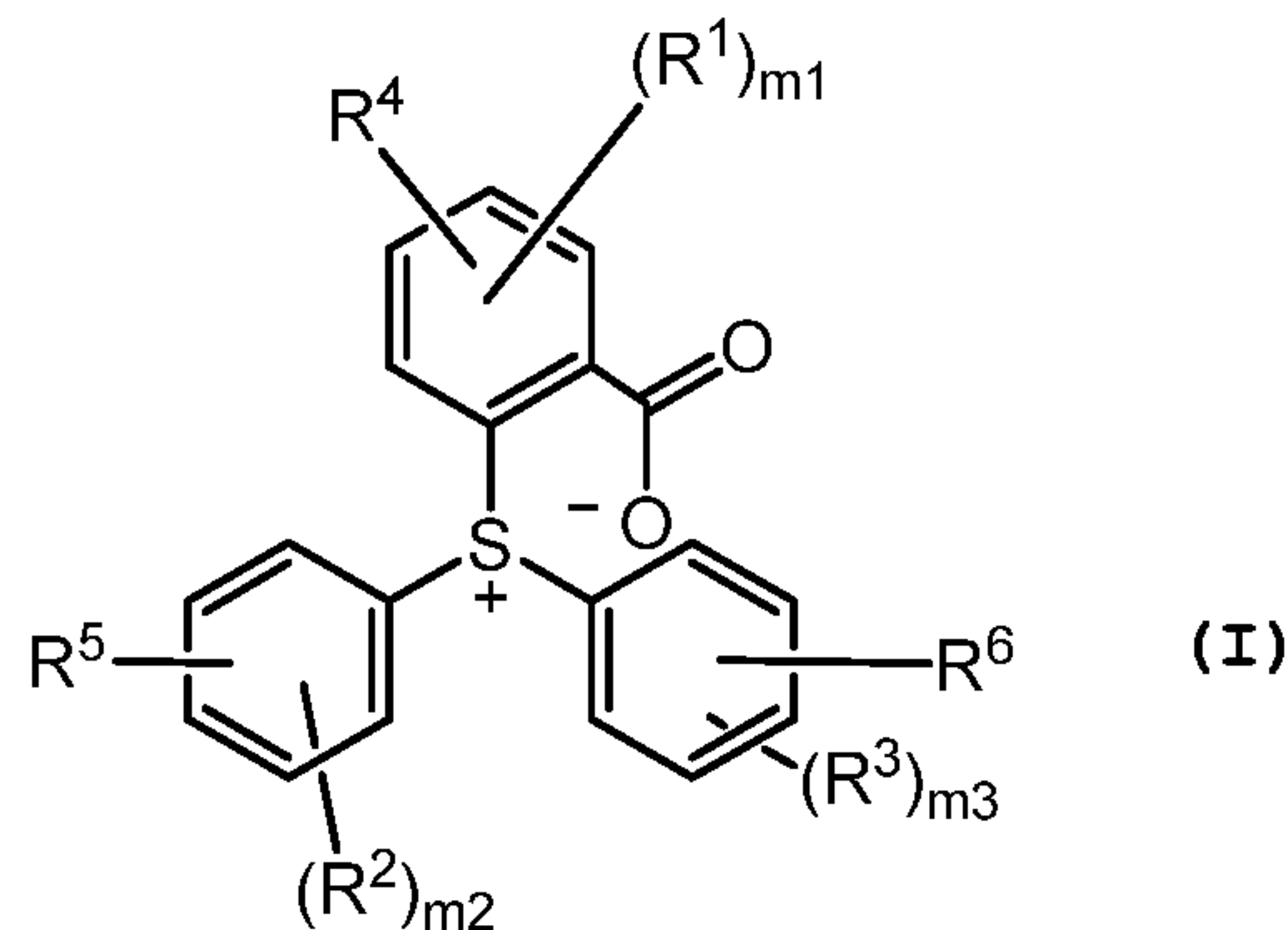
Application industrielle

[0229]

Un sel et une composition de résist incluant le sel de la
10 présente invention permettent d’obtenir un motif de résist avec un facteur
d'erreur de masque satisfaisant (MEF) et sont donc extrêmement utiles
pour le traitement fin des semi-conducteurs.

REVENDICATIONS

1. Un sel représenté par la formule (I) :



5

où, dans la formule (I),

R^1 représente un atome d'halogène, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$,

10

R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'halogène, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone, $-CH_2-$ compris dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par $-O-$, $-CO-$, ou R^2 et R^3 peuvent être liés l'un à l'autre pour former une liaison simple ou un pont alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone avec les atomes de carbone auxquels R^2 et R^3 sont liés, et $-CH_2-$ inclus dans le pont alcanediyle peut être remplacé par $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ ou $-SO_2-$

15

m_1 représente un entier de 0 à 3, et lorsque m_1 vaut 2 ou plus, une pluralité de R^1 peuvent être identiques ou différents les uns des autres,

20

m_2 représente un entier de 0 à 4, et lorsque m_2 vaut 2 ou plus, une pluralité de R^2 peuvent être identiques ou différents les uns des autres,

m_3 représente un entier de 0 à 4, et lorsque m_3 vaut 2 ou plus, une pluralité de R^3 peuvent être identiques ou différents les uns des autres,

25

R^4 , R^5 et R^6 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou $-X^2-R^7$,

dans lequel au moins l'un de R^4 , R^5 et R^6 représente $-X^2-R^7$,

X^2 représente * $-CO-O-$, * $-O-CO-$ ou * $-O-CO-O-$, et *

5 représente un site de liaison au cycle benzénique, et

R^7 représente un groupe hydrocarboné incluant un groupe hydrocarboné cyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné cyclique peut avoir un substituant), et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$ ou $-CO-$.

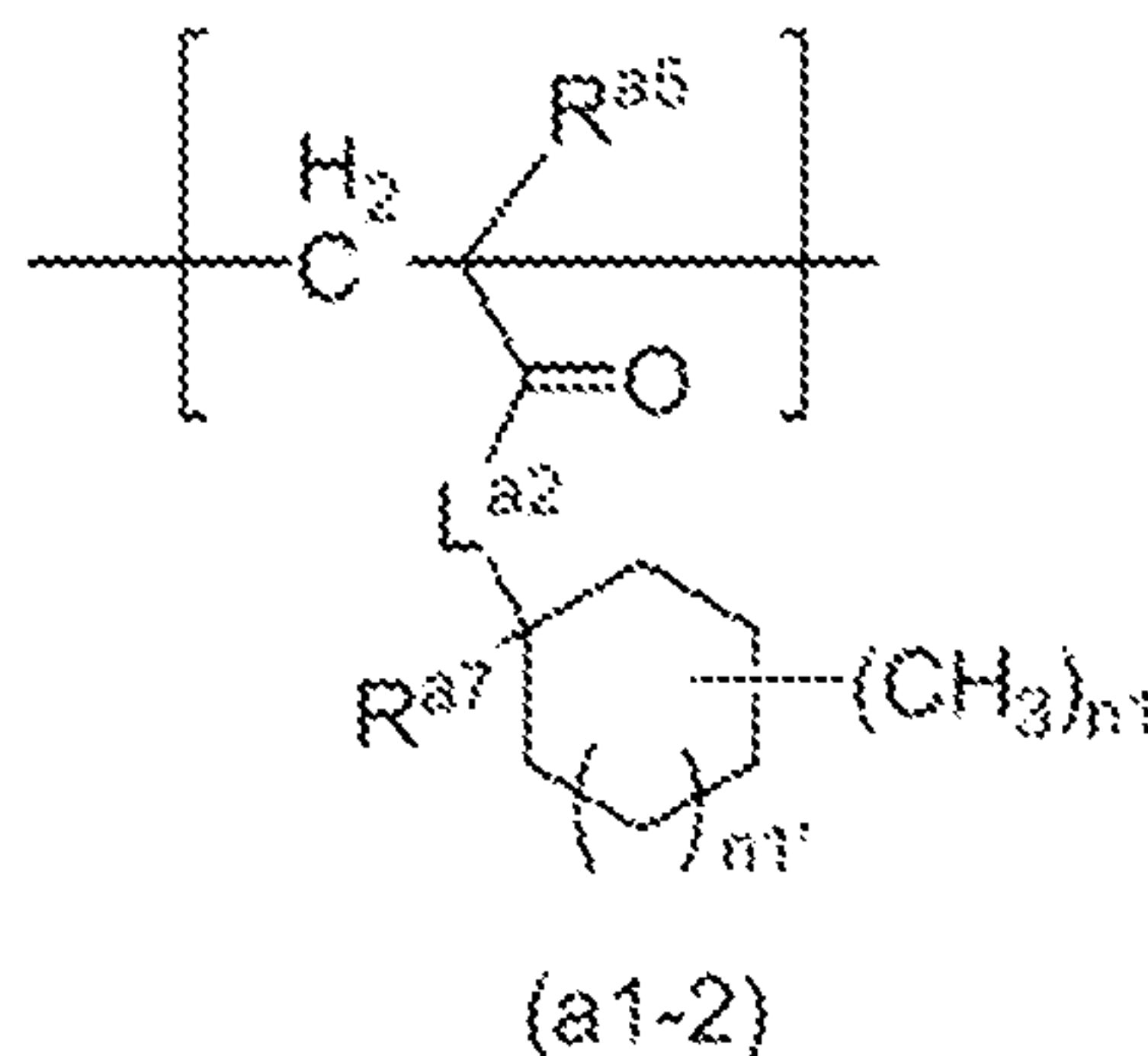
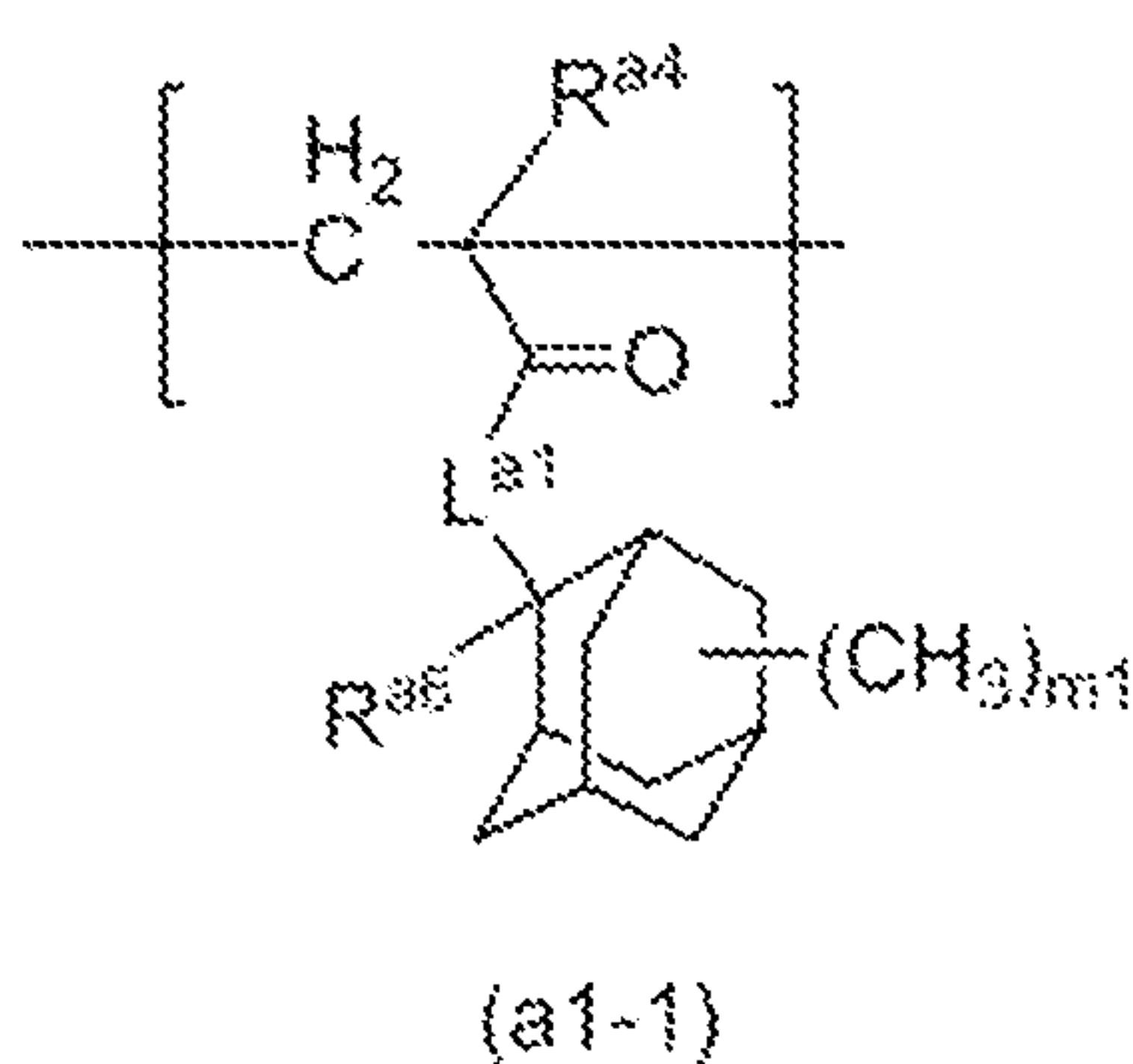
10

2. Le sel selon la revendication 1, où R^4 représente $-X^2-R^7$.

3. Un agent de désactivation comprenant un sel selon la revendication 1.

15 4. Une composition de résist comprenant l'agent de désactivation selon la revendication 3, une résine incluant une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide, et un générateur d'acide.

20 5. La composition de résist selon la revendication 4, dans laquelle la résine comprenant une unité structurale incluant un groupe labile en milieu acide inclut au moins une unité structurale choisie dans le groupe consistant en une unité structurale représentée par la formule (a1-1) et une unité structurale représentée par la formule (a1-2):



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

L^{a1} et L^{a2} représentent chacun indépendamment $-O-$ ou $*-O-(CH_2)_{k1}-CO-O-$, $k1$ représente un entier de 1 à 7, et * représente un site de liaison à $-CO-$,

R^{a4} et R^{a5} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R^{a6} et R^{a7} représentent chacun indépendamment un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone, ou un groupe obtenu en combinant ces groupes,

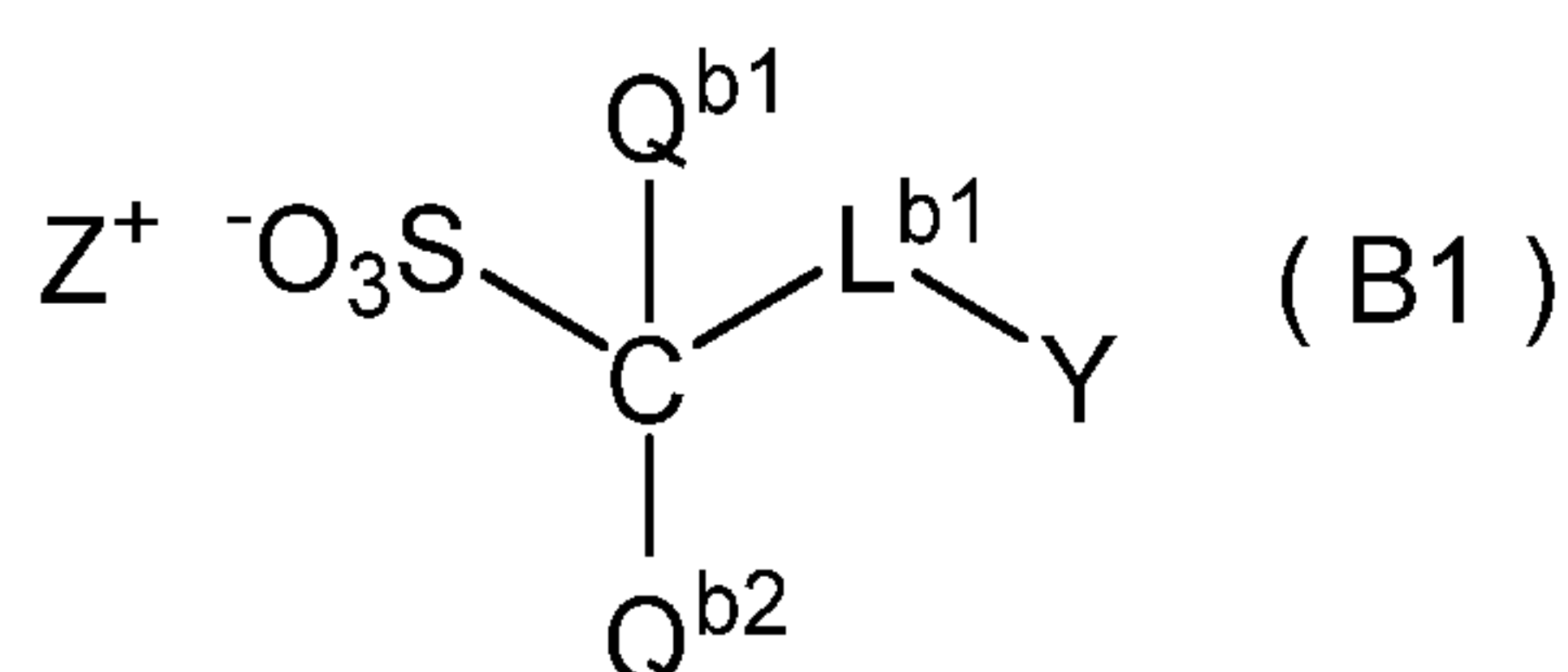
$m1$ représente un entier de 0 à 14,

$n1$ représente un entier de 0 à 10, et

$n1'$ représente un entier de 0 à 3.

10

6. La composition de résist selon la revendication 4, où le générateur d'acide inclut un sel représenté par la formule (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 divalent peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$, et l'atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent 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 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.

7. La composition de résist selon la revendication 4, comprenant en outre un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré par le générateur d'acide.

8. La composition de résist selon la revendication 4, comprenant en outre une résine comprenant une unité structurale ayant un atome de fluor.

9. Un procédé pour produire un motif de résist, qui comprend:

- 5 (1) une étape d'application de la composition de résist selon la revendication 4 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,
- 10 (4) une étape de chauffage de la couche de composition exposée, et
- (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	
		3J077230WM1634VL	
Demande nationale belge n°		Date du dépôt	
202005595		27-08-2020	
		Date de priorité revendiquée	
		29-08-2019	
Déposant (Nom)			
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED			
Date de la requête d'une recherche de type international		Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international	
12-09-2020		SN76900	
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 202005595

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. G03F7/004 C07C381/12 G03F7/039 C07C309/17 C07C309/06

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)

G03F C07C

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2017/329227 A1 (OHASHI MASAKI [JP] ET AL) 16 novembre 2017 (2017-11-16) * revendications 1-14 *	1-9
A	WO 2019/123895 A1 (FUJIFILM CORP [JP]) 27 juin 2019 (2019-06-27) * revendications 1-15 *	1-9

☐ 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

11 février 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

Mingam, Claudie

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 202005595

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
US 2017329227	A1	16-11-2017	CN 107365266 A	21-11-2017
			JP 6583136 B2	02-10-2019
			JP 2017202993 A	16-11-2017
			KR 20170127381 A	21-11-2017
			TW 201808894 A	16-03-2018
			US 2017329227 A1	16-11-2017

WO 2019123895	A1	27-06-2019	JP W02019123895 A1	26-11-2020
			TW 201927746 A	16-07-2019
			WO 2019123895 A1	27-06-2019



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN76900	Date du dépôt(<i>jour/mois/année</i>) 27.08.2020	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 29.08.2019	Demande n° BE202005595
Classification internationale des brevets (CIB) INV. G03F7/004 C07C381/12 G03F7/039 C07C309/17 C07C309/06			
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 Mingam, Claudie
--	------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE202005595

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°
BE202005595

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	1-9
	Non :	Revendications	
Activité inventive	Oui :	Revendications	1-9
	Non :	Revendications	
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-9
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

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 US 2017/329227 A1 (OHASHI MASAKI [JP] ET AL) 16 novembre 2017
(2017-11-16)

D2 WO 2019/123895 A1 (FUJIFILM CORP [JP]) 27 juin 2019 (2019-06-27)

V.1. Nouveauté des revendications 1-9:

La présente demande remplit les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-9 étant nouveau.

V.1.1. Revendications 1,2:

D1, revendications 1-14 (sulfonium compound et "acid diffusion inhibitor"), et D2, revendications 1-15 (sulfonium compound et "acid diffusion control agent"), divulguent un sel représenté par la formule (1).

Cependant, le sel de la présente revendication (I) diffère de ces sels connus par la sélection des substituants R1-R6. En particulier, D1 ne divulgue pas de composés sulfonium de formule (1) dans laquelle au moins un des substituants R1-R3 représente le substituant suivant revendiqué dans la revendication 1:

"-X²-R⁷ , X² représente * -CO-O-, * -O-CO- ou * -O-CO-O-, et * représente un site de liaison au cycle benzénique, et R⁷ représente un groupe hydrocarboné incluant un groupe hydrocarboné cyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné cyclique peut avoir un substituant), et -CH₂ - inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O-, -S-, -S(=O)₂- ou -CO-".

L'objet de la revendication 1, et en conséquence de la revendication dépendante 2, est donc nouveau au vu de D1 et D2.

V.1.2. Revendication 3:

L'agent de désactivation de la revendication 3 comprend un sel de la formule (I), selon la revendication 1, qui est lui-même nouveau.

L'objet de la revendication 3 est donc nouveau au vu de D1 et D2.

V.1.3. Revendication 4:

La revendication 4 divulgue une composition de résist comprenant l'agent de désactivation selon la revendication 3, une résine incluant une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide, et un générateur d'acide.

D1 et D2 divulguent également une composition de résist comprenant une résine incluant une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide et un générateur d'acide, voir D1, claims 3-8, et D2, § 23 et revendication 1. Comme indiqué au V.1.2 ci-dessus, l'agent de désactivation de la revendication 3 est nouveau au vu de D1 et D2.

L'objet de la revendication 4 est donc nouveau au vu de D1 et D2.

V.1.4. Revendications 5-9:

Les revendications 5-9 étant dépendantes de la revendication 4, leur objet est aussi nouveau au vu de D1 et D2.

V.1.5. Revendication 9:

L'objet de la revendication 9 décrit un procédé pour produire un motif de résist, qui comprend:

- (1) une étape d'application de la composition de résist selon la revendication 4 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
- (5) une étape de développement de la couche de composition chauffée.

Bien que D1 et D2 décrivent également un procédé pour produire un motif de résist, voir D1, revendications 11-14, D2, revendication 8, le procédé de la revendication 9 diffère de ces procédés connus au moins en ce que la composition de résist selon la revendication 4 est utilisée dans l'étape (1) du procédé revendiqué.

L'objet de la revendication 9 est donc nouveau au vu de D1 et D2.

V.2. Activité inventive des revendications 1-9:

La présente demande remplit les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-9 impliquant une activité inventive.

D1 ou D2, décrits ci-dessus, est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications 1-9. Comme mentionné au paragraphe V.1, l'objet de la revendication 1,3,4 et 9 diffère du sel/agent de désactivation/composition/procédé de D1 et D2 en ce que le sel a une formule différente, et en particulier, au moins un des substituants R1-R3 de la formule (I) revendiquée doit être le suivant:

"-X²-R⁷, X² représente * -CO-O-, * -O-CO- ou * -O-CO-O-, et * représente un site de liaison au cycle benzénique, et R⁷ représente un groupe hydrocarboné incluant un groupe hydrocarboné cyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone (le groupe hydrocarboné cyclique peut avoir un substituant), et -CH₂ - inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O-, -S-, -S(=O)₂- ou -CO-".

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme le suivant: **Produire un motif de résist avec un facteur d'erreur de masque (MEF) satisfaisant**, voir § 6 de la présente description.

La solution proposée dans la revendication 1 consiste à sélectionner le sel de formule (I) pour être compris dans l'agent de désactivation de la revendication 3 utilisé dans la composition de résist de la revendication 4 qui, elle-même, est utilisée dans le procédé de la revendication 9.

Puisque ni D1 ni D2 ne suggèrent la sélection du sel revendiqué pour résoudre le problème posé, l'objet des revendications indépendantes 1,3,4,9, et donc des revendications dépendantes 2,5-8, implique une activité inventive au vu de D1 et D2.