

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION BELGE

(41) Date de publication : 04/03/2020

(21) Numéro de demande : BE2019/5553

(22) Date de dépôt : 23/08/2019

(62) Divisée de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

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

(30) Données de priorité :

27/08/2018 JP 2018-158338

(71) Demandeur(s) :

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

104-8260, TOKYO
Japon

(72) Inventeur(s) :

HIGO Mutsuko
554-8558 OSAKA-SHI, OSAKA
Japon

FUJITA Shingo
554-8558 OSAKA
Japon

ICHIKAWA Koji
554-8558 OSAKA-SHI, OSAKA
Japon

(54) RESINE, COMPOSITION DE PHOTORESIST ET PROCEDE DE PRODUCTION DE MOTIF DE PHOTORESIST

(57) La présente invention concerne une résine comprenant une unité structurale représentée par la formule

(I), une unité structurelle représentée par la formule (a1-1), une unité structurelle représentée par la formule (a1-2) et une unité structurelle représentée par la formule (a2- A) comme définies dans la description et une composition de résist comprenant celles-ci: $-\text{[CH}_2\text{-C(R1)(A1-Ph(R2)ni(C(CF}_3\text{)}_2\text{OH)mi)]-}$: (I) $-\text{[CH}_2\text{-C(Ra4)(CO-La1-(tricyclo[3.3.1.1]décy)(Ra6)(CH}_3\text{)m1)]-}$: (a1-1) $-\text{[CH}_2\text{-C(Ra5)(CO-La2 -(Cyclo-C}_5\text{+n1'(Ra7)(CH}_3\text{)n1)]-}$: (a1-2) $-\text{[CH}_2\text{-C(Ra50)(Aa50 -Ph(Ra51)mb(OH))]-}$: (a2-A) où R1, Ra4, Ra5 et Ra50 représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou similaire; A1 et Aa50 représentent une liaison simple ou analogues; R2 et Ra51 représentent chacun un atome d'halogène, un groupe hydroxy ou analogues; mi représente un entier de 1 à 3; ni et mb représentent un entier de 0 à 4; La1 et La2 représentent chacun -O- ou * - O-(CH₂)_{k1}-CO-O-; k1 représente un entier de 1 à 7; Ra6 et Ra7 représentent chacun un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique ou similaire; 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.

RESINE, COMPOSITION DE PHOTORESIST ET PROCEDE DE
PRODUCTION DE MOTIF DE PHOTORESIST

5 DOMAINE DE L'INVENTION

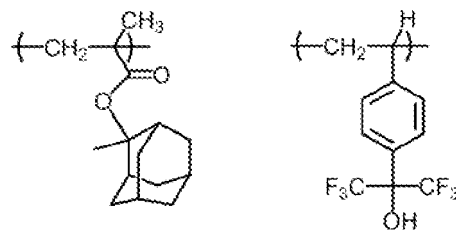
[0001]

La présente invention concerne une résine, une composition de
résist et un procédé pour produire un motif de résist utilisant la
10 composition de résist et analogues.

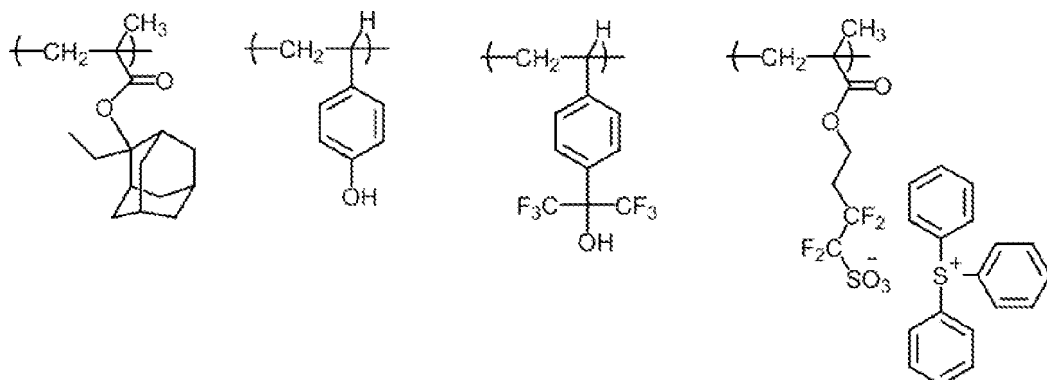
ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

[0002]

15 Le document de brevet 1 mentionne une composition de résist
comprenant une résine incluant les unités structurales suivantes.



20 Le document de brevet 2 mentionne une composition de résist
comprenant une résine incluant les unités structurales suivantes.



Document de l'état de la technique
Document de brevet

[0003]

Document de brevet 1: JP 2002-214788 A

Document de brevet 2: JP 2013-205811 A

- 5 Description de l'invention
Problèmes à résoudre par l'invention

[0004]

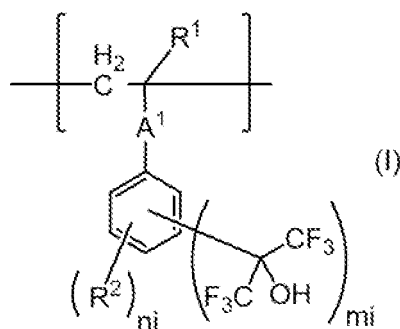
- 10 Un objet de la présente invention est de fournir une résine qui forme un motif de résist ayant une uniformité de CD (CDU) meilleure que celle d'un motif de résist formé à partir d'une composition de résist comprenant la résine comprenant les résines mentionnées ci-dessus.

- 15 Moyens permettant de résoudre les problèmes

[0005]

La présente invention inclut les inventions suivantes.

- 20 [1] Une résine comprenant une unité structurale représentée par la formule (I), une unité structurale représentée par la formule (a1-1), une unité structurale représentée par la formule (a1-2) et une unité structurale représentée par la formule (a2-A) :



25

où, dans la formule (I),

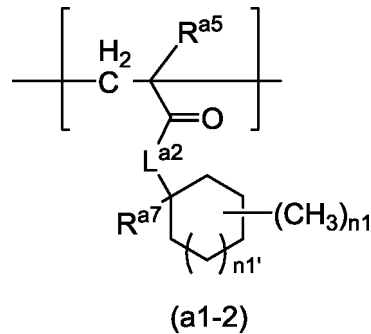
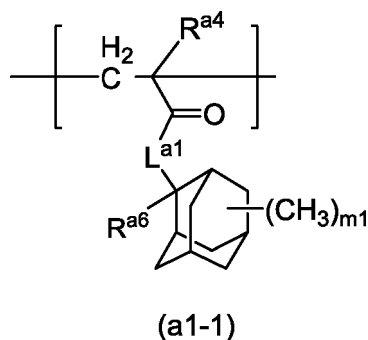
R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

A^1 représente une simple liaison ou $^*-CO-O-$, $*$ représente un site de liaison à un atome de carbone auquel $-R^1$ est lié,

R^2 représente un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe haloalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$,

mi représente un entier de 1 à 3, et

ni représente un entier de 0 à 4, et lorsque ni vaut 2 ou plus, une pluralité de R^2 peuvent être identiques ou différents les uns des autres, et $mi + ni \leq 5$:



[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 une liaison à $-CO-$,

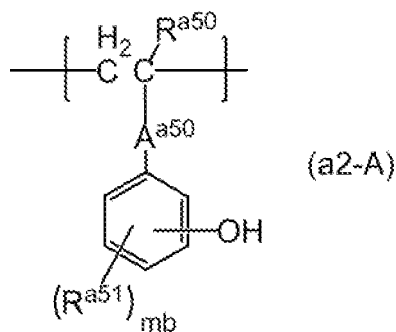
R^{a4} et R^{a5} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

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] et :



où, dans la formule (a2-A),

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

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

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

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

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

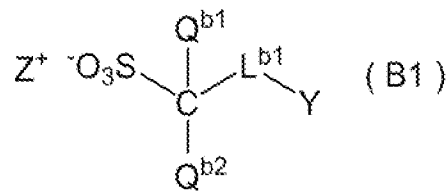
nb représente 0 ou 1, et

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

[2] La résine selon [1], où A^1 représente une simple liaison.

[3] Une composition de résist comprenant la résine selon [1] ou [2] et un générateur d'acide.

[4] La composition de résist selon [3], où le générateur d'acide inclut un sel représenté par la formule (B1) :



où, dans la formule (B1),

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

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

Y représente un groupe méthyle qui peut avoir un substituant ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 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

15 Z^+ représente un cation organique.

[5] Composition de résist selon [3] ou [4], comprenant en outre un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré par le générateur d'acide.

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

20 (1) une étape d'application de la composition de résist selon l'un quelconque de [3] à [5] 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,

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

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

30 Effets de l'invention

[0006]

En utilisant une composition de résist de la présente invention, il est possible de produire un motif de résist avec une uniformité de CD (CDU) satisfaisante.

5

Mode pour mettre en œuvre l'invention

[0007]

Tel qu'il est utilisé ici, le terme « (méth)acrylate » signifie « au moins un choisi dans le groupe consistant en acrylate et méthacrylate » sauf indication contraire. Des termes tels que « acide (méth) acrylique » et «(méth) acryloyle» ont également la même signification. Quand une unité structurelle ayant " $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CO-}$ " ou " $\text{CH}_2=\text{CH-CO-}$ " est citée à titre d'exemple, une unité structurelle ayant les deux groupes doit être de manière similaire citée à titre d'exemple. Tel qu'utilisé ici, « un groupe obtenu en combinant ces groupes » signifie un groupe dans lequel deux groupes ou plus, représentés à titre d'exemple, sont liés les uns aux autres, tout en modifiant en conséquence le nombre de valence des groupes. Quand des stéréo-isomères existent, tous les stéréo-isomères sont inclus.

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

25 [0008]

[Résine]

La résine de la présente invention est une résine (dans la suite parfois appelée "résine (A)") comprenant une unité structurelle représentée par la formule (I) (dans la suite parfois appelée unité structurelle (I)), une unité structurelle représentée par formule (a1-1) (dans la suite parfois appelée unité structurelle (a1-1)), une unité structurelle représentée par la formule (a1-2) (dans la suite parfois appelée unité structurelle (a1-2)) et une unité structurelle représenté par la formule (a2-A) (dans la suite parfois appelée unité structurelle (a2-A)).

35

[0009]

<Unité structurelle (I)>

Dans la formule (I), R¹ est de préférence un groupe méthyle.

Des exemples d'atome d'halogène pour R² comprennent un
5 atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome
d'iode.

Le groupe haloalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone dans R² représente
un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone qui a au moins un atome
d'halogène, et dont les exemples incluent un groupe chlorométhyle, un
10 groupe bromométhyle, un groupe fluorométhyle, un groupe
difluorométhyle, un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluorobutyle et
analogues.

Des exemples du groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de
carbone pour R² incluent des groupes alkyle tels qu'un groupe méthyle, un
15 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 préférence de 1 à 9 et de
manière davantage préférée de 1 à 4.

20 Lorsque -CH₂- inclus dans le groupe alkyle représenté par R²
est remplacé par -O- ou -CO-, le nombre d'atomes de carbone avant le
remplacement est pris comme le nombre total d'atomes de carbone du
groupe alkyle. R² peut avoir un groupe hydroxy (groupe dans lequel -CH₂-
inclus dans un groupe méthyle est remplacé par -O-), un groupe carboxyle
25 (groupe dans lequel -CH₂-CH₂- inclus dans un groupe éthyle est remplacé
par -O-CO -), un groupe alcoxy ayant 1 à 11 atomes de carbone (groupe
dans lequel -CH₂- est inclus dans un groupe alkyle ayant 2 à 12 atomes de
carbone est remplacé par -O-), un groupe alcoxycarbonyle ayant 2 à 11
atomes de carbone (groupe dans lequel -CH₂-CH₂- inclus dans un groupe
30 alkyle ayant 3 à 12 atomes de carbone est remplacé par -O-CO-), un
groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 12 atomes de carbone (groupe dans
lequel -CH₂- est inclus dans un groupe alkyle ayant 2 à 12 atomes de
carbone est remplacé par -CO-), et un groupe alkylcarbonyloxy ayant 2 à
11 atomes de carbone (groupe dans lequel -CH₂-CH₂- inclus dans un
35 groupe alkyle ayant 3 à 12 atomes de carbone est remplacé par -CO-O-).

Des exemples de groupes alcoxy ayant 1 à 11 atomes de carbone comprennent 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 et un groupe undécylxy.

Des exemples de groupes alcoxycarbonyle ayant 2 à 11 atomes de carbone comprennent un groupe méthoxycarbonyle, un groupe éthoxycarbonyle et un groupe butoxycarbonyle.

Des exemples de groupes alkylcarbonyle ayant 2 à 12 atomes de carbone comprennent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle.

Des exemples de groupes alkylcarbonyloxy ayant 2 à 11 atomes de carbone comprennent un groupe acétyloxy, un groupe propionyloxy et un groupe butyryloxy.

En particulier, R^2 est de préférence un atome d'halogène, un groupe haloalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-), et de préférence encore, un atome de fluor, un groupe haloalkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-).

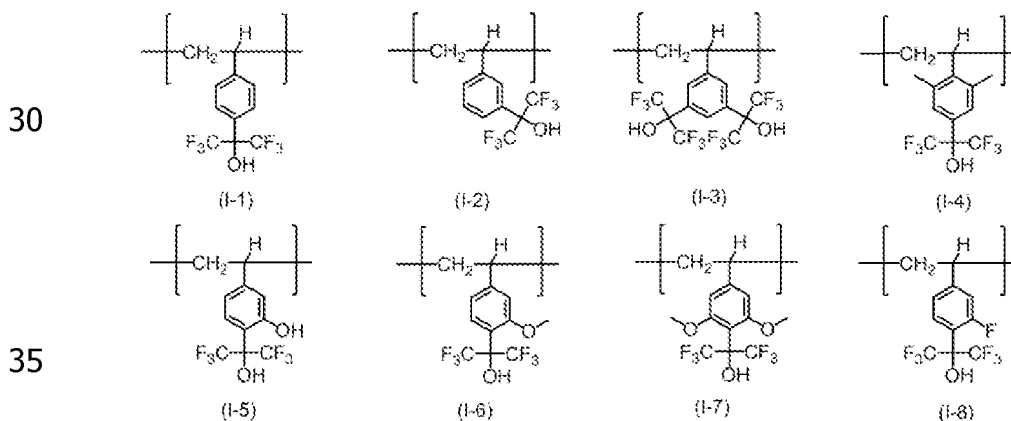
mi est de préférence 1 ou 2.

ni est de préférence un entier de 0 à 2, et de préférence encore

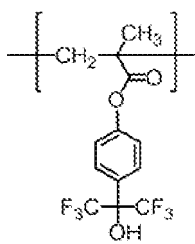
0.

[0010]

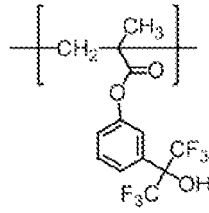
Des exemples de l'unité structurale (I) comprennent les unités structurales mentionnées ci-dessous.



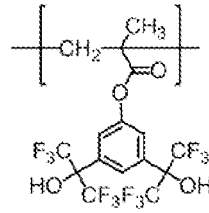
[0011]



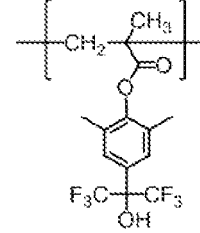
(I-9)



(I-10)

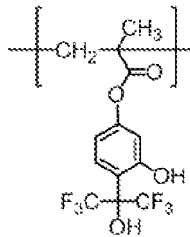


(I-11)

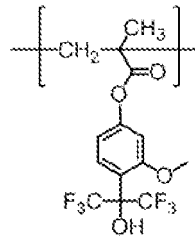


(I-12)

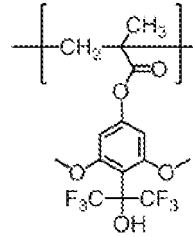
5



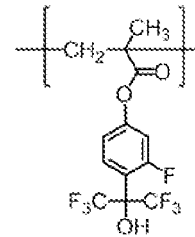
(I-13)



(I-14)



(I-15)



(I-16)

[0012]

Il est possible d'inclure des unités structurales dans lesquelles un atome d'hydrogène correspondant à R^1 est substitué par un groupe méthyle dans les unités structurales représentées par la formule (I-1) à la formule (I-8) et des unités structurales dans lesquelles un groupe méthyle correspondant à R^1 est substitué par un atome d'hydrogène dans les unités structurales représentées par la formule (I-9) à la formule (I-16) en tant qu'exemples spécifiques de l'unité structurale (I). Parmi ceux-ci, les unités structurales représentées par la formule (I-1) à la formule (I-8), la formule (I-9) et la formule (I-11) sont préférables, les unités structurales représentées par la formule (I-1) à la formule (I-4), la formule (I-9) et la formule (I-11) sont plus préférables, et les unités structurales représentées par la formule (I-1), la formule (I-3), la formule (I-9) et la formule (I-11) sont encore plus préférables.

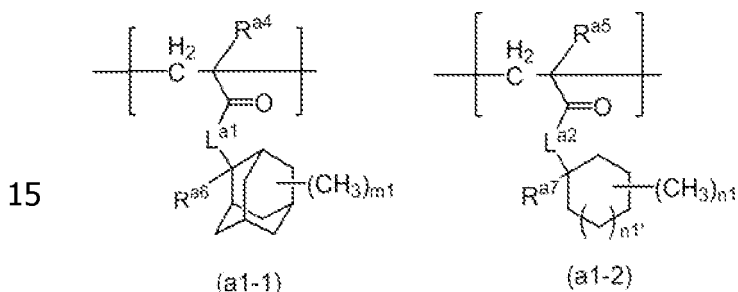
[0013]

La teneur de l'unité structurale (I) dans la résine (A) est de préférence de 3 à 80 mol%, de préférence encore de 5 à 60 mol%, de préférence encore de 5 à 50 mol% et de préférence encore de 5 à 40 mol%, sur la base de toutes les unités structurales.

[0014]

<Unité structurale (a1-1) et Unité structurale (a1-2)>

Une unité structurale (a1-1) et une unité structurale (a1-2) sont représentées par les formules suivantes:



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 une 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.

[0015]

R^{a4} et R^{a5} sont de préférence un groupe méthyle.

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 R^{a6} et R^{a7} incluent les mêmes groupes que ceux mentionnés pour R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} de la formule (1) mentionnée ci-dessous.

5 Le nombre d'atomes de carbone du groupe alkyle dans R^{a6} et R^{a7} est de préférence 1 à 6, de préférence encore un groupe méthyle ou un groupe éthyle et de préférence encore un groupe méthyle.

10 Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné alicyclique de R^{a6} et R^{a7} est de préférence 3 à 8, et de préférence encore 3 à 6.

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

15 R^{a6} et R^{a7} sont 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, de préférence encore un groupe éthyle ou un groupe isopropyle.

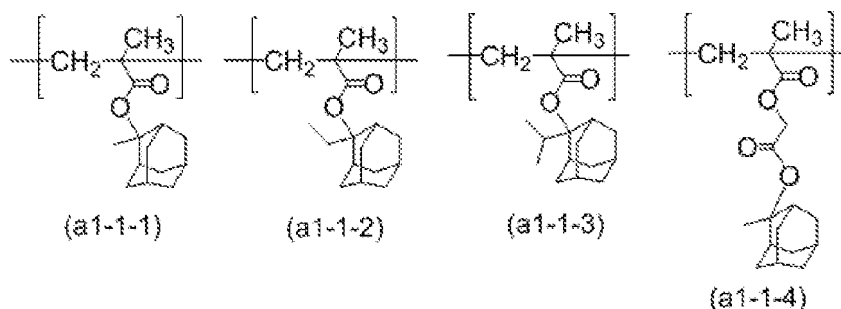
$m1$ est de préférence un entier de 0 à 3, et de préférence encore 0 ou 1.

20 $n1$ 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 2, et de préférence encore 0 ou 1.

[0016]

25 Des exemples de l'unité structurale (a1-1) incluent les unités structurales dérivées des monomères décrits dans JP2010-204646A1. Parmi ceux-ci, une unité structurale représentée par l'une quelconque des formules (a1-1-1) à (a1-1-4) et une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a4} a été substitué par un atome
30 d'hydrogène dans l'unité structurale (a1-1) sont préférables, et une unité structurale représentée par l'une quelconque des formules (a1-1-1) à (a1-1-4) est davantage préférable.

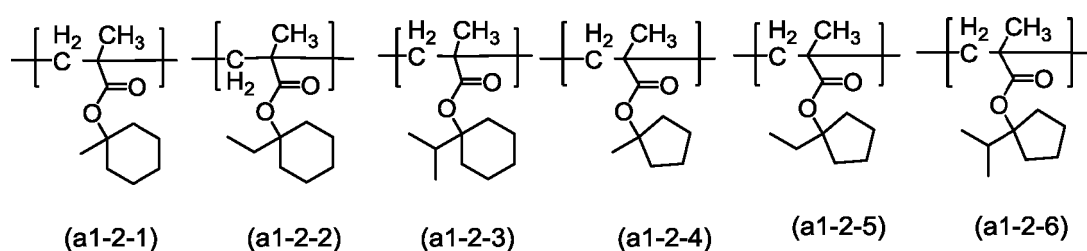


[0017]

La teneur de l'unité structurale (a1-1) dans la résine (A) est de préférence de 5 à 60 mol%, de préférence encore de 5 à 50 mol%, de préférence encore de 10 à 45 mol% et de préférence encore de 10 à 40 mol%, sur la base de toutes les unités structurales.

[0018]

Des exemples d'unité structurale (a1-2) incluent une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-2-1) à la formule (a1-2-6) 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 les unités structurales représentées par la formule (a1-2-2), la formule (a1-2-5) et la formule (a1-2-6) sont préférées.



[0019]

La teneur de l'unité structurale (a1-2) dans la résine (A) est de préférence de 5 à 60 mol%, de préférence encore de 5 à 50 mol%, de préférence encore de 10 à 45 mol% et de préférence encore de 10 à 40 mol%, sur la base de toutes les unités structurales.

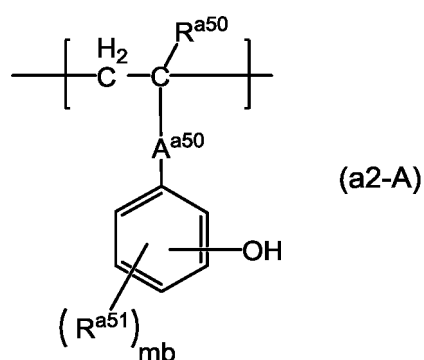
La teneur totale de l'unité structurale (a1-1) et de l'unité structurale (a1-2) est habituellement de 10 à 90 mol%, de préférence de 15 à 75 mol%, de préférence encore 15 à 70 mol%, de préférence encore de 20 à 65 mol%, et de préférence encore de 25 à 65 mol%, sur la base

5 de toutes les unités structurales de la résine (A).

[0020]

<Unité structurale (a2-A)>

Une unité structurale (a2-A) est représentée par la formule suivante:



10

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,

15

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,

20

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} représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

25

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

nb représente 0 ou 1, et

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

[0021]

5 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
10 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-
15 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
20 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.

25 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
30 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 alkylcarbonoxyloxy dans R^{a51} incluent un groupe acétyloxy, un groupe propionyloxy et un groupe butyryloxy.

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

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

5 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-diyle, un groupe hexane-1,6-diyle, un groupe butane-1,3-diyle, un groupe
10 2-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle, un groupe pentane-1,4-diyle et un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle.

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

A^{a50} est de préférence une simple liaison, $*-CO-O-$ ou $*-CO-O-A^{a52}-CO-O-$, de préférence encore une simple liaison, $*-CO-O-$ ou $*-CO-O-CH_2-CO-O-$, et de préférence encore une simple liaison ou $*-CO-O-$.

15 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 o ou la position p d'un cycle benzène, et de préférence encore la position p.

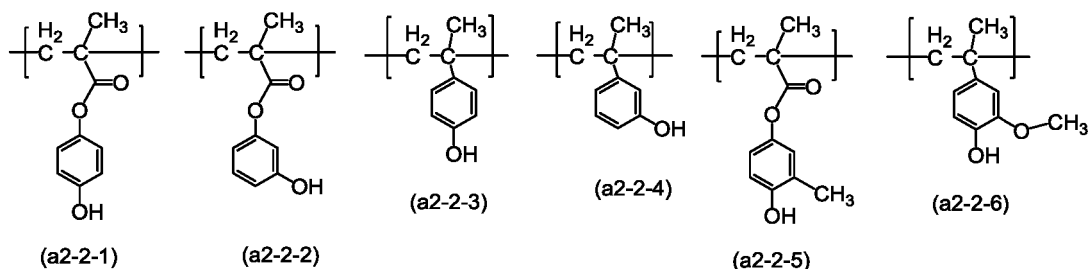
20 [0022]

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

25 Des exemples d'unité structurale (a2-A) incluent les unités structurales représentées par la formule (a2-2-1) à la formule (a2-2-6), et une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a50} dans l'unité structurale (a2-A) est substitué avec un atome d'hydrogène dans les unités structurales représentées par la formule (a2-2-1) à la formule (a2-2-6).

30 L'unité structurale (a2-A) est de préférence une unité structurale représentée par la formule (a2-2-1), une unité structurale représentée par la formule (a2-2-3), une unité structurale représentée par la formule (a2-2-6) et une unité structurale représentée par la formule (a2-2-1), une unité structurale représentée par la formule (a2-2-3) ou une
35 unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a50}

dans l'unité structurale (a2- A) est substitué par un atome d'hydrogène dans l'unité structurale représentée par la formule (a2-2-6).



5

[0023]

La teneur de l'unité structurale (a2-A) dans la résine (A) est de préférence 5 à 80 mol%, de préférence encore 10 à 70 mol%, de préférence encore 10 à 65 mol%, et de préférence encore 10 à 45 mol%, sur la base de toutes les unités structurales.

10

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

15

[0024]

La résine de la présente invention (A) peut être un polymère comprenant une ou plusieurs unités structurales autres que l'unité structurale (I), l'unité structurale (a1-1), l'unité structurale (a1-2) et l'unité structurale (a2-A). Des exemples d'unité structurale autres que l'unité structurale (I), l'unité structurale (a1-1), l'unité structurale (a1-2) et l'unité structurale (a2-A) incluent une unité structurale (a1-1), une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide autre que l'unité structurale (a1-2) (dans la suite parfois appelée «unité structurale (a1)»), une unité structurale qui est une unité structurale autre que l'unité structurale ayant un acide labile en milieu acide et possède un atome d'halogène (dans la suite parfois appelée «unité structurale (a4)»), une unité structurale n'ayant pas de groupe labile en milieu acide autre que l'unité structurale (a2-A) (dans la suite parfois appelée «unité structurale unité (s)»), une unité structurale ayant un groupe hydrocarbure non

20

25

30

partant (dans la suite parfois appelée « unité structurale (a5) »), une unité structurale qui est décomposée lors de l'exposition à un rayonnement pour générer un acide (dans la suite parfois appelée par « unité structurale (II) ») et analogues. Le « groupe labile en milieu

5 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).

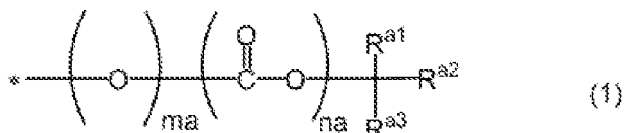
[0025]

<Unité Structurale (a1)>

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

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

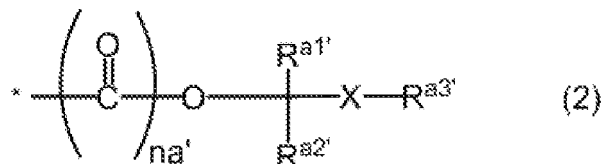
15 (2) (dans la suite également désigné par groupe (2)):



Dans la formule (1), R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} représentent chacun

20 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, et R^{a1} et R^{a2} peuvent être 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,

25 "ma" et "na" représentent chacun un nombre entier de 0 ou 1, et au moins un de ceux-ci représente 1, et * représente une position de liaison.



Dans la formule (2), $R^{a1'}$ et $R^{a2'}$ représentent chacun

30 indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone, $R^{a3'}$ représente un groupe hydrocarboné

ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou $R^{a2'}$ et $R^{a3'}$ sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hétérocyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone avec X et l'atome de carbone auquel $R^{a2'}$ et $R^{a3'}$ sont liés, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné et le groupe hétérocyclique peuvent être remplacés

5 par $-O-$ ou $-S-$,

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

"na" " représente un nombre entier de 0 ou 1, et

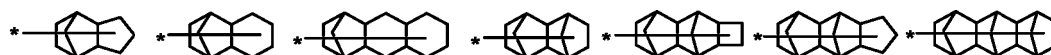
* représente une position de liaison.

[0026]

10 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 isopropyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe heptyle et un groupe octyle et analogues.

15 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 groupe cyclooctyle. Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique incluent un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle, et les groupes suivants (* représente une liaison).

20 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.



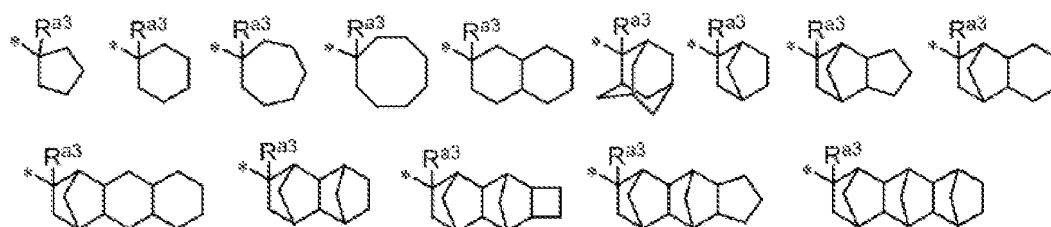
25 Le groupe obtenu en combinant un groupe alkyle avec un groupe hydrocarboné alicyclique inclut, par exemple, un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle, un groupe méthylnorbornyle, un groupe cyclohexylméthyle, un groupe adamantylméthyle, un groupe adamantyldiméthyle, un groupe norbornyléthyle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

30

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 hydrocarboné alicyclique, des exemples de groupement $-C(R^{a1})(R^{a2})(R^{a3})$

incluent les groupes suivants. Le groupe hydrocarboné alicyclique a de préférence de 3 à 12 atomes de carbone. * représente une liaison à –O–



5 [0027]

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.

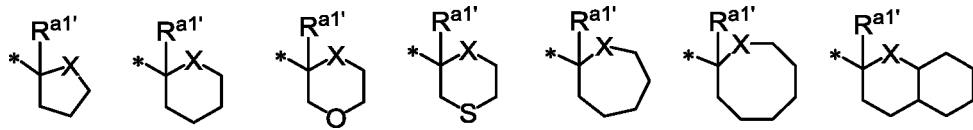
10 Des exemples du groupe alkyle et du groupe hydrocarboné alicyclique incluent ceux qui sont identiques à ceux mentionnés dans R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} .

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

20 Des exemples du groupe combiné incluent un groupe obtenu en combinant le groupe alkyle mentionné ci-dessus et le groupe hydrocarboné alicyclique (par exemple un groupe cycloalkylalkyle), 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 xylyle, 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.

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

30 *représente une liaison.



Parmi $R^{a1'}$ et $R^{a2'}$, au moins un est de préférence un atome d'hydrogène.
 na' est de préférence 0.

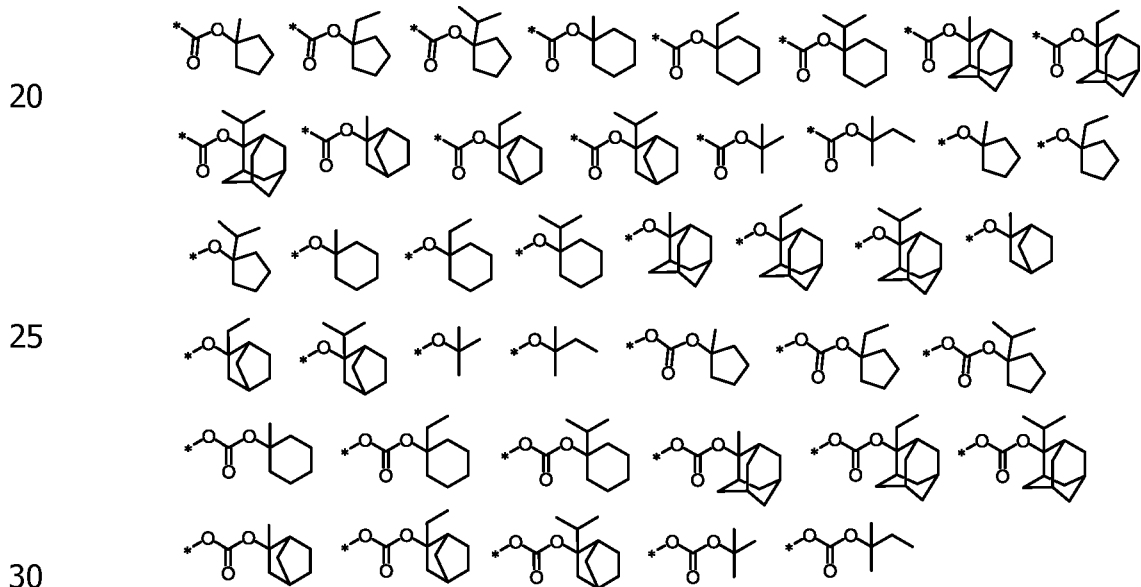
[0028]

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

- 10 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 $na = 1$.

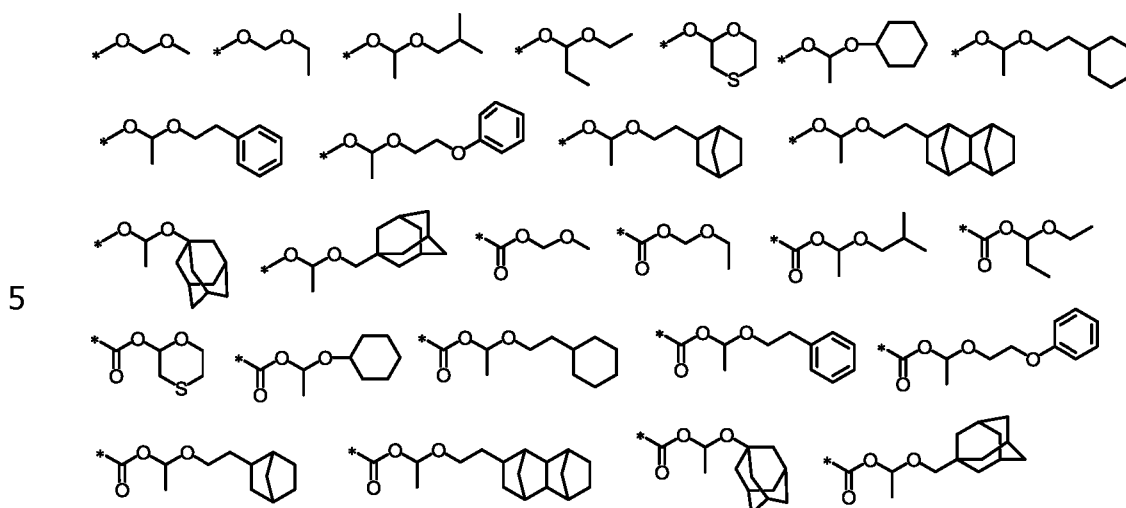
- 15 Un groupe où, dans la formule (1), R^{a1} et R^{a2} sont chacun indépendamment un groupe alkyle, R^{a3} est un groupe adamantyle, $ma = 0$ et $na = 1$.

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



[0029]

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



[0030]

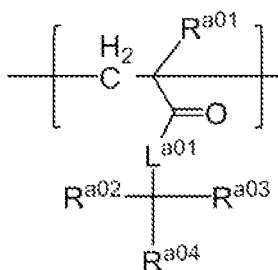
10 Le monomère (a1) est de préférence un monomère ayant un groupe labile en milieu acide et une liaison insaturée éthylénique, et de préférence encore un monomère (méth)acrylique ayant un groupe labile en milieu acide.

15 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

20 d'améliorer la résolution d'un motif de résist.

[0031]

25 L'unité structurale dérivée d'un monomère (méth)acrylique ayant un groupe (1) est de préférence une unité structurale représentée par la formule (a1-0) (dans la suite parfois appelée unité structurale (a1-0)). Cette unité structurale peut être utilisée seule, ou deux ou plusieurs unités structurales peuvent être utilisées en combinaison.



5 (a1-0)

Où, dans la formule (a1-0),

L^{a01} , représente -O- ou *-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-, k1 représente un entier de 1 à 7, et * représente un site de liaison à -CO-,

10 R^{a01} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et

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 combinant ces groupes.

15 [0032]

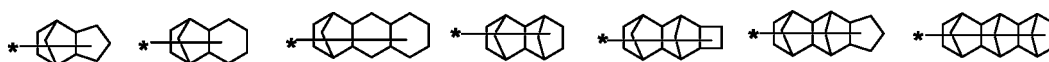
R^{a01} , est de préférence un groupe méthyle.

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

20 Des exemples du groupe alkyle pour R^{a02} , R^{a03} et R^{a04} incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe n-butyle, un groupe n-pentyle, un groupe n-hexyle, un groupe n-heptyle, un groupe n-octyle et analogues.

25 Le groupe hydrocarboné alicyclique pour R^{a02} , R^{a03} et R^{a04} peut être monocyclique ou polycyclique. Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique comprennent les groupes cycloalkyle tels qu'un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle et un groupe cyclooctyle. Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique comprennent un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants (* représente une liaison). Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné alicyclique pour R^{a02} , R^{a03} et R^{a04} est de préférence de 3 à 16.

30



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

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

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

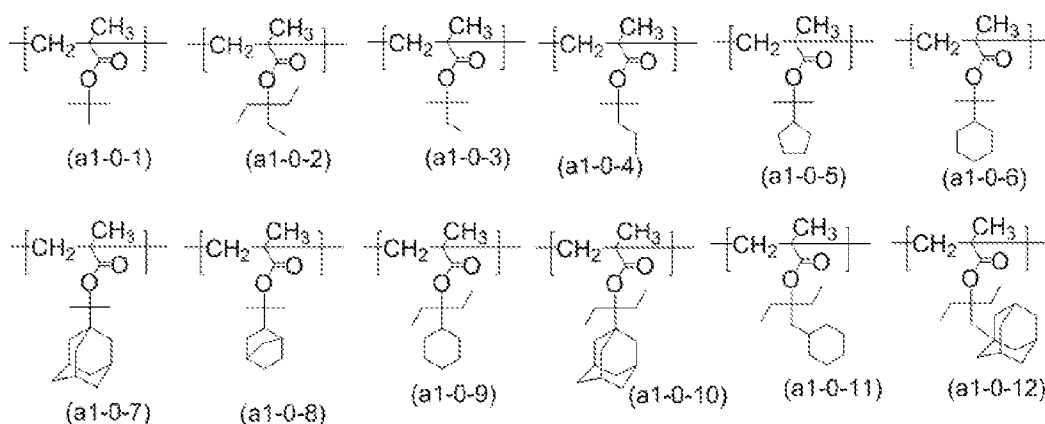
R^{a02} et R^{a03} sont de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe méthyle ou un
 15 groupe éthyle.

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 manière davantage préférée un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe cyclohexyle ou un groupe adamantyle.

20 [0033]

L'unité structurale (a1-0) inclut 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} est substitué avec un atome d'hydrogène, et une
 25 unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-0-1) à la formule (a1-0-10) est préférée.

30

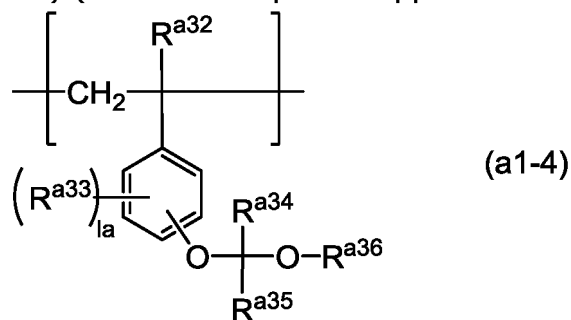


[0034]

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

[0035]

- 10 Des exemples de l'unité structurale ayant un groupe (2) dans l'unité structurale (a1) incluent une unité structurale représentée par la formule (a1-4) (dans la suite parfois appelée "unité structurale (a1-4)"):



- 15 où, dans la formule (a1-4),
 R^{a32} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène,

- 20 R^{a33} représente un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, un groupe alkylcarbonoxy 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

5 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
10 hydrocarboné et le groupe hydrocarboné divalent peut être remplacé par -O- ou -S-.

[0036]

Des exemples de groupe alkyle dans R^{a32} et R^{a33} incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe
15 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
20 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
25 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
30 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
35 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.

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

5 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 les groupes obtenus en combinant ces groupes et des exemples du groupe alkyle et du groupe hydrocarboné alicyclique incluent des groupes identiques à un groupe alkyle et à un
10 groupe hydrocarboné alicyclique dans R^{a02} , R^{a03} , R^{a04} , R^{a6} et R^{a7} .

Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique comprennent des groupes aryle tels qu'un groupe phényle, un groupe naphthyle, un groupe anthryle, un groupe p-méthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe p-adamantylphényle, un groupe tolyle, un
15 groupe xylyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe biphényle, un groupe phénanthryle, un groupe 2,6-diéthylphényle et un groupe 2-méthyl-6-éthylphényle.

Des exemples du groupe combiné comprennent un groupe obtenu en combinant le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique susmentionnés, un groupe aralkyle tel qu'un groupe benzyle et
20 un groupe arylcyclohexyle tel qu'un groupe phénylcyclohexyle. En particulier, des exemples de R^{a36} comprennent 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
25 atomes de carbone, ou des groupes obtenus en combinant ces groupes.
[0037]

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
30 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

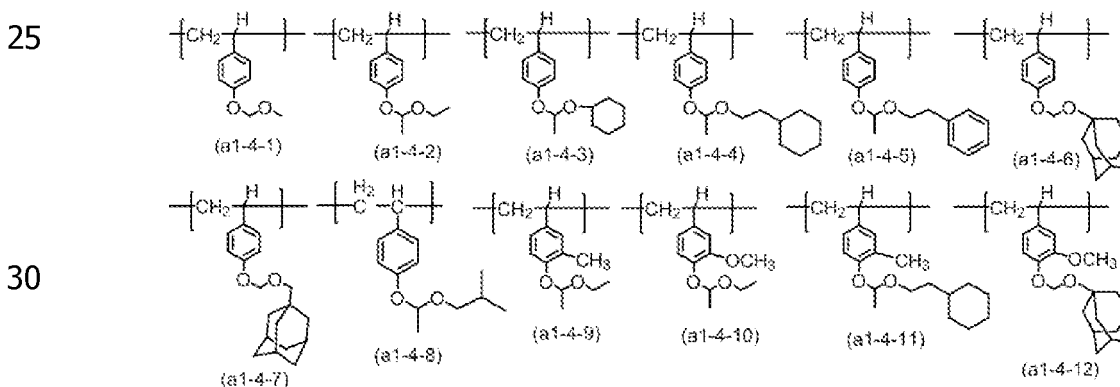
R^{a35} est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de
35 carbone ou un groupe hydrocarboné alicyclique, et de préférence encore un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

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.

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

[0038]

L'unité structurale (a1-4) inclut, par exemple, les unités structurales dérivées des monomères mentionnés dans JP 2010-204646 A. L'unité structurale inclut de préférence les unités structurales 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 constitutive (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).



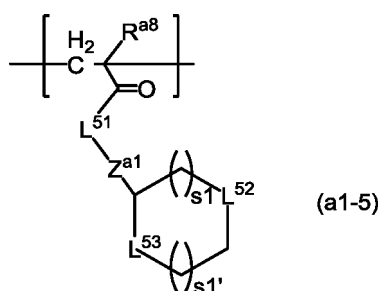
[0039]

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

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

[0040]

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



Dans la formule (a1-5),

- 10 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} ,

- 15 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.

[0041]

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

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

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

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

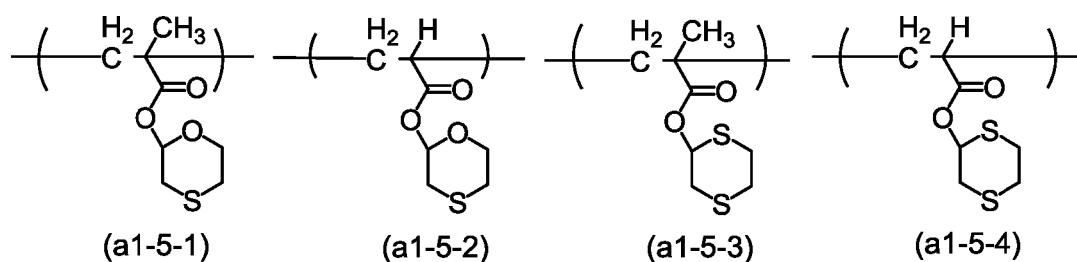
s_1 est de préférence 1,

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

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

[0042]

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

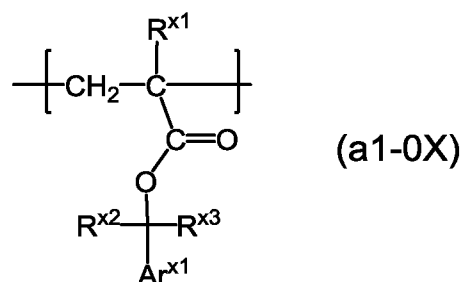


[0043]

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

[0044]

20 L'unité structurale (a1) comprend également, par exemple, une unité structurale représentée par la formule (a1-0X) (dans la suite parfois appelée unité structurale (a1-0X)):



Où dans la formule (a1-0X),

25 R^{x1} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

R^{x2} et R^{x3} représentent chacun indépendamment un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 6 atomes de carbones, et

Ar^{x1} représente un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 36 atomes de carbones

5 [0045]

Des exemples du groupe hydrocarboné saturé pour R^{x2} et R^{x3} , incluent un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique et un groupe formé par combinaison de ceux-ci.

10 Des exemples du groupe alkyle incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe n-propyle, un groupe isopropyle, un groupe n-butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle et analogues.

15 Le groupe hydrocarboné alicyclique peut être monocyclique ou polycyclique, et des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique comprennent un groupe cyclopropyle, un groupe cyclobutyle, un groupe cyclopentyle, et un groupe cyclohexyle.

Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique pour Ar^{x1} incluent un groupe aryle ayant 6 à 36 atomes de carbone, tel qu'un groupe phényle, un groupe naphthyle et un groupe anthryle.

20 Le groupe hydrocarboné aromatique a de préférence de 6 à 24 atomes de carbone, encore mieux de 6 à 18 atomes de carbone, et bien mieux encore est un groupe phényle.

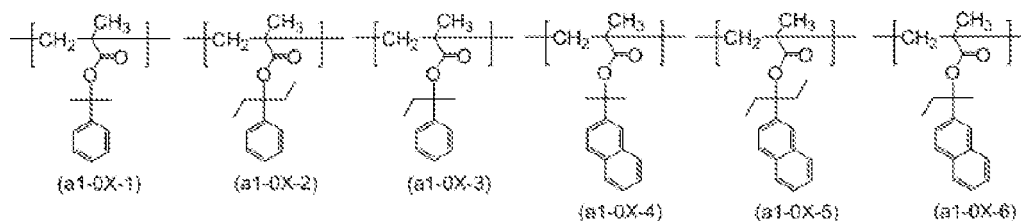
Ar^{x1} est de préférence un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 36 atomes de carbone, encore mieux un groupe phényle.

25 R^{x1} , R^{x2} et R^{x3} sont chacun de préférence indépendamment un groupe méthyle ou un groupe éthyle et de préférence encore un groupe méthyle.

[0046]

30 Des exemples de l'unité structurale (a1-0X) comprennent les unités structurales suivantes et une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{x1} dans l'unité structurale (a1-0X) est substitué par un atome d'hydrogène. L'unité structurale (a1-0X) comprend de préférence une unité structurale (a1-0X-1) à une unité structurale (a1-0X-3).

35



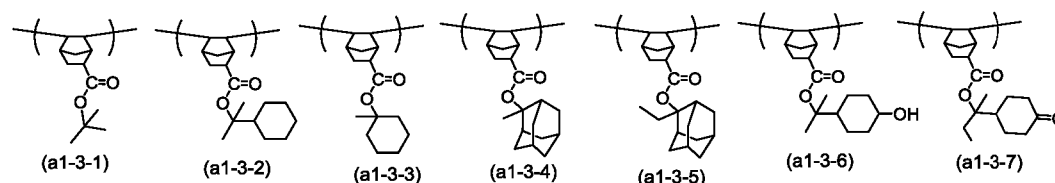
[0047]

Lorsque la résine (A) inclut une unité structurale (a1-0X), sa teneur est habituellement de 5 à 60 % en mole, de préférence de 5 à 50 % en mole, et encore mieux de 10 à 40 % en mole, sur la base de tous les monomères dans la résine (A).

La résine (A) peut inclure deux unités structurales (a1-X0) ou plus.

[0048]

Des exemples de l'unité structurale (a1) incluent également les unités structurales suivantes.



[0049]

Lorsque la résine (A) comprend l'unité structurale susmentionnée, la teneur est de préférence de 5 à 60 mol%, de préférence de 5 à 50 mol% et de préférence encore de 10 à 40 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

[0050]

<Unité Structurale (s)>

Il est possible d'utiliser, en tant que monomère dont dérive l'unités structurale (s), un monomère n'ayant pas de groupe labile en milieu acide connu dans le domaine de la résist.

L'unités structurale (s) a de préférence un groupe hydroxy ou un cycle lactone. Lorsqu'une résine comprenant une unité structurale ayant un groupe hydroxy et n'ayant pas de groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois dénommée "unité structurale (a2)") et / ou une unité structurale ayant un cycle lactone et n'ayant pas de groupe labile en

milieu acide (dans la suite parfois appelé «unité structurale (a3)») utilisé dans la composition de réserve de la présente invention, il est possible d'améliorer la résolution d'un motif de résist et l'adhérence à un substrat.

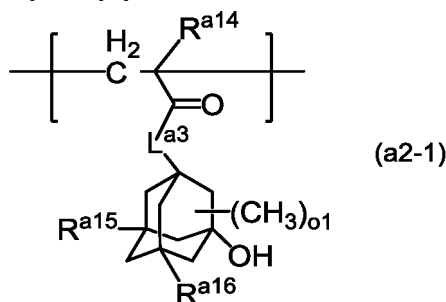
[0051]

5 <Unité Structurale (a2)>

Des exemples du groupe hydroxy appartenant à l'unité structurale (a2) incluent un groupe hydroxy alcoolique, et des exemples de l'unité structurale (a2) incluent l'unité structurale mentionnée ultérieurement. L'unité structurale (a2) peut être incluse seule, ou deux ou plusieurs unités structurales peuvent être incluses.

10

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



15

Dans la formule (a2-1),

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

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

20

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

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

$o1$ représente un entier de 0 à 10.

[0052]

25

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

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

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

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

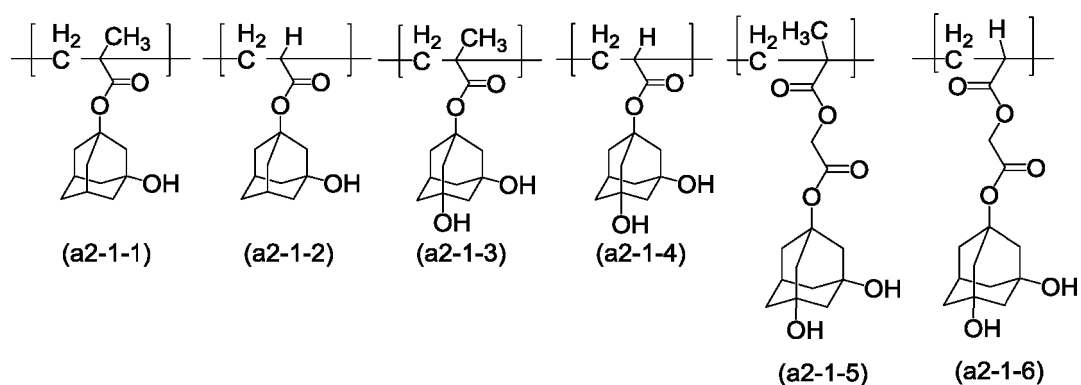
30

hydroxy, et

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

[0053]

L'unité structurale (a2-1) inclut, par exemple, les unités
 5 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
 10 formule (a2-1-1) ou la formule (a2-1-3) est préférée encore.



[0054]

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

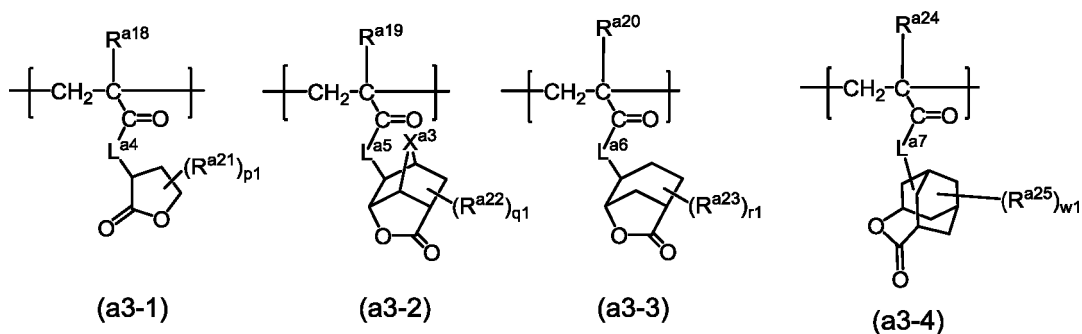
[0055]

20 <Unité structurale (a3)>

Le cycle lactone appartenant à l'unité structurale (a3) peut être
 un cycle monocyclique comme un cycle β -propiolactone, un cycle γ -
 butyrolactone ou un cycle δ -valérolactone, ou un cycle condensé d'un
 cycle monocyclique lactone et de l'autre cycle (un cycle hydrocarboné ou
 25 un cycle hétérocyclique). 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.

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:

5



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

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

15 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,

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

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

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

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

$p1$ représente un entier de 0 à 5,

$q1$ représente un entier de 0 à 3,

30 $r1$ représente un entier de 0 à 3,

w1 représente un entier de 0 à 8, et
 quand p1, q1, r1 et/ou w1 est/sont 2 ou plus, une pluralité de
 R^{a21} , R^{a22} , R^{a23} et/ou R^{a25} peuvent être identiques ou différents les uns
 des autres.

5 [0056]

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

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

Des exemples de groupe alkyle dans R^{a24} incluent un groupe
 méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un
 groupe butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe
 15 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 de groupe alkyle ayant un atome d'halogène
 dans R^{a24} incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle,
 20 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.

25 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-
 30 1,2-diyle, un groupe pentane-1,4-diyle et un groupe 2-méthylbutane-1,4-
 diyle et analogues.

[0057]

Dans la formule (a3-1) à la formule (a3-3), de préférence, L^{a4} à
 L^{a6} sont chacun indépendamment -O- ou un groupe dans lequel k3 est un
 35 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} à R^{a21} sont de préférence un groupe méthyle,
de préférence, R^{a22} et R^{a23} sont chacun indépendamment un
groupe carboxy, un groupe cyano ou un groupe méthyle, et
de préférence, $p1$, $q1$ et $r1$ sont chacun indépendamment un
5 entier de 0 à 2, et de préférence encore 0 ou 1.

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
10 groupe méthyle,

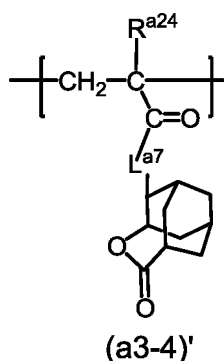
R^{a25} est de préférence un groupe carboxy, un groupe cyano ou
un groupe méthyle,

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

15 $w1$ est de préférence un entier de 0 à 2, et de préférence
encore 0 ou 1.

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

20

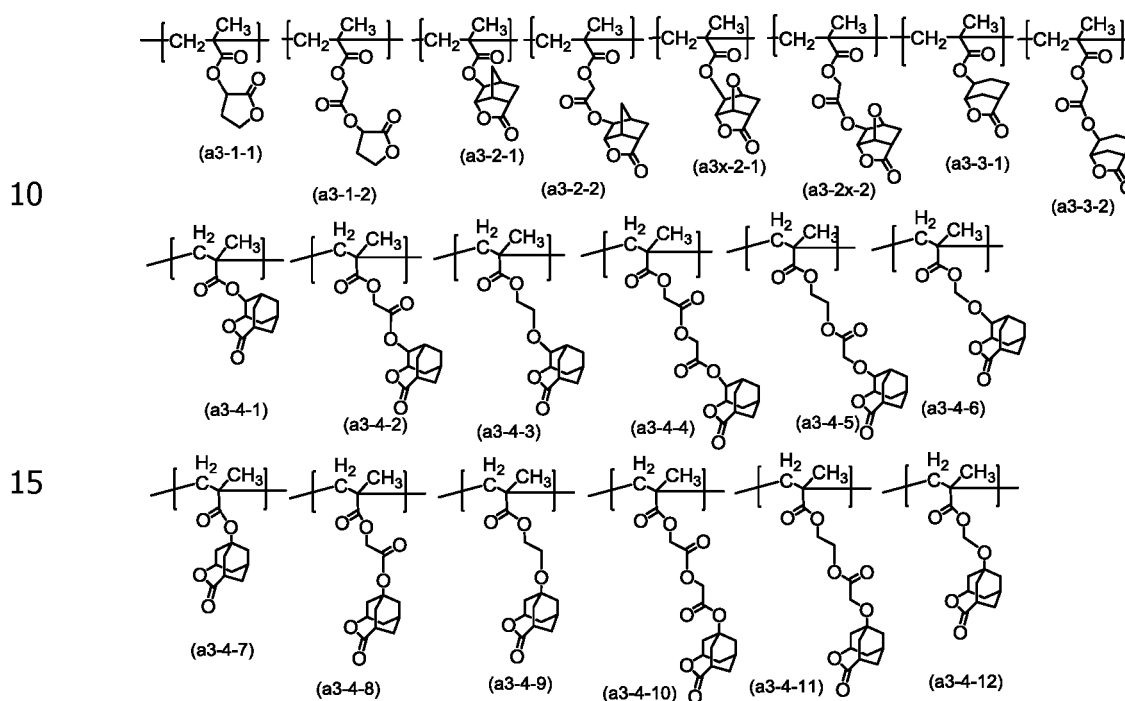


où R^{a24} et L^{a7} sont tels que ceux définis ci-dessus.

[0058]

Des exemples d'unité structurale (a3) incluent les
25 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.



[0059]

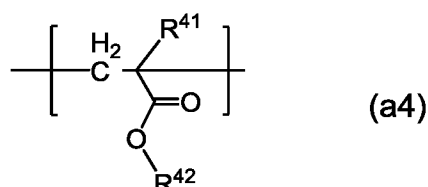
Quand la résine (A) inclut l'unité structurale (a3), la teneur totale est habituellement 1 à 70 mol%, de préférence 1 à 60 mol%, et de préférence encore 1 à 50 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

Chaque teneur de l'unité structurale (a3-1), de l'unité structurale (a3-2), de l'unité structurale (a3-3) ou de l'unité structurale (a3-4) est de préférence 1 à 60 mol%, de préférence encore 1 à 50 mol%, et de préférence encore 1 à 45 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

[0060]

<Unité structurale (a4)>

Des exemples d'unité structurale (a4) incluent les unités structurales suivantes:



où, dans la formule (a4),

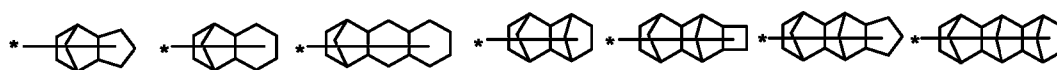
- 5 R^{41} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et R^{42} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 24 atomes de carbone qui a un atome de fluor, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$.

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

[0061]

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

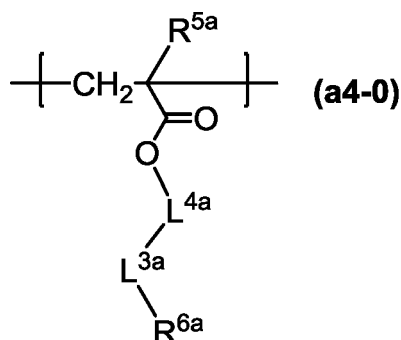
- 20 Des exemples de groupe hydrocarboné saturé alicyclique monocyclique ou polycyclique incluent les groupes cycloalkyle comme un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle et un groupe cyclooctyle; et les groupes hydrocarbonés saturés alicycliques polycycliques comme un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants (* représente un site de liaison).
- 25



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

[0062]

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



15

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 alcanediyle ayant 1 à 4 atomes de carbone,

20

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.

[0063]

25

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

30

Des exemples de groupe perfluoroalcanediyle dans L^{3a} incluent un groupe difluorométhylène, un groupe perfluoroéthylène, un groupe perfluoroéthylfluorométhylène, un groupe perfluoropropane-1,3-diyle, un groupe perfluoropropane-1,2-diyle, un groupe perfluoropropane-2,2-diyle, un groupe perfluorobutane-1,4-diyle, un groupe perfluorobutane-2,2-diyle, un groupe perfluorobutane-1,2-diyle, un groupe perfluoropentane-1,5-diyle, un groupe perfluoropentane-2,2-diyle, un groupe perfluoropentane-3,3-diyle, un groupe perfluorohexane-1,6-diyle, un groupe perfluorohexane-2,2-diyle, un groupe perfluorohexane-3,3-diyle, un groupe perfluoroheptane-1,7-diyle, un groupe perfluoroheptane-2,2-diyle, un groupe perfluoroheptane-3,4-diyle, un groupe perfluoroheptane-4,4-diyle, un groupe perfluorooctane-1,8-diyle, un groupe perfluorooctane-2,2-diyle, un groupe perfluorooctane-3,3-diyle, un groupe perfluorooctane-4,4-diyle et analogues.

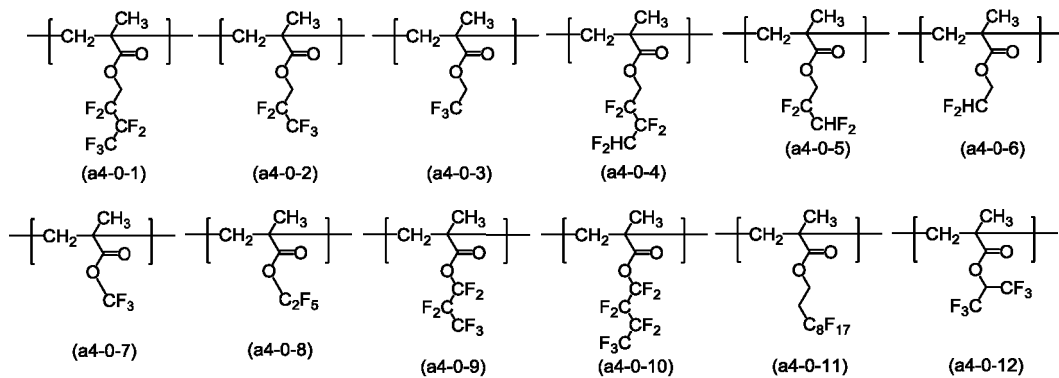
Des exemples de groupe perfluorocycloalcanediyle dans L^{3a} incluent un groupe perfluorocyclohexanediyle, un groupe perfluorocyclopentanediyle, un groupe perfluorocycloheptanediyle, un groupe perfluoroadamantanediyle et analogues.

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.

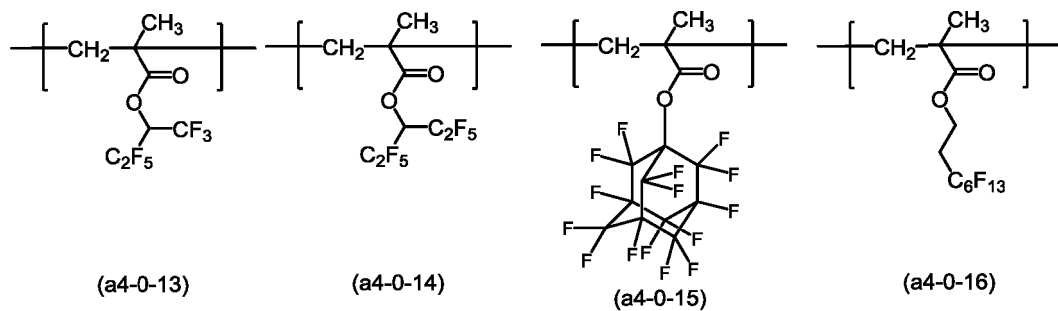
L^{3a} est de préférence un groupe perfluoroalcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe perfluoroalcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone.

[0064]

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

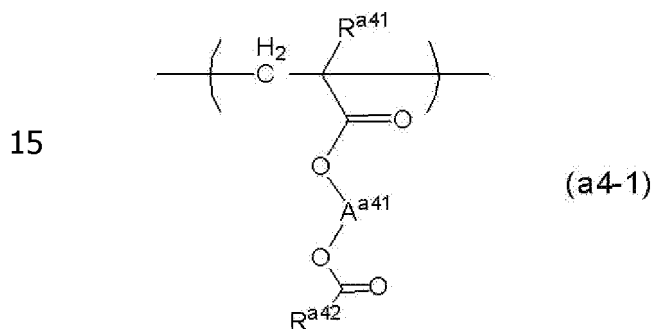


5 [0065]



10

[0066]



15

20

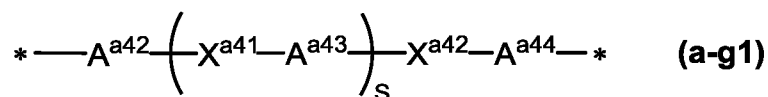
où, dans la formule (a4-1),

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

R^{a42} représente un groupe hydrocarboné ayant 1 à 20 atomes de carbone qui peut avoir un substituant, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$,

25

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



[dans lequel , dans la formule (a-g1),

s représente 0 ou 1,

5 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,

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

10 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}.

[0067]

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

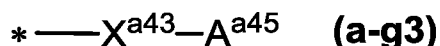
20 Des exemples de groupe hydrocarboné saturé à chaîne incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe décyle, un groupe dodécyle, un groupe pentadécyle, un groupe hexadécyle, un groupe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

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



Des exemples de groupe formé par combinaison incluent les groupes formés en combinant un ou plusieurs groupes alkyle ou un ou plusieurs groupes alcanediyle avec un ou plusieurs groupes hydrocarbonés alicycliques 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.

Des exemples de substituant appartenant éventuellement à 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- (* représente un site de liaison à R^{a42}),

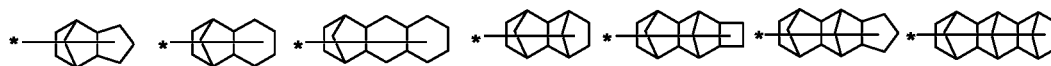
A^{a45} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 17 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène, et

* représente un site de liaison.

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 saturé ayant 1 à 17 atomes de carbone ayant au moins un atome d'halogène.

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé dans A^{a45} incluent les groupes alkyle comme un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe décyle, un groupe dodécyle, un groupe pentadécyle, un groupe hexadécyle, un groupe heptadécyle et un groupe octadécyle; les groupes hydrocarbonés alicycliques monocycliques comme un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle et un groupe cyclooctyle; et les groupes hydrocarbonés alicycliques polycycliques comme un groupe

décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants (* représente une liaison):



5

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.

10

[0068]

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).

15

Quand 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 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

25

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

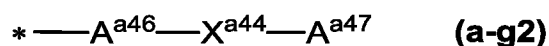
30

35

[0069]

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

5



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,

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

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

15 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

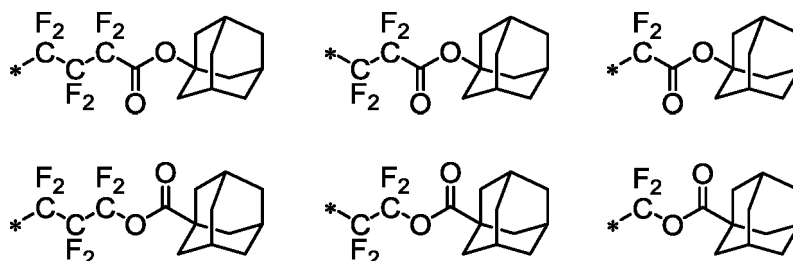
* représente un site de liaison à un groupe carbonyle.

[0070]

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.

20 Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné saturé 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.

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



30

[0071]

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
5 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 de substituant dans le groupe alcanediyle
10 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.

15 [0072]

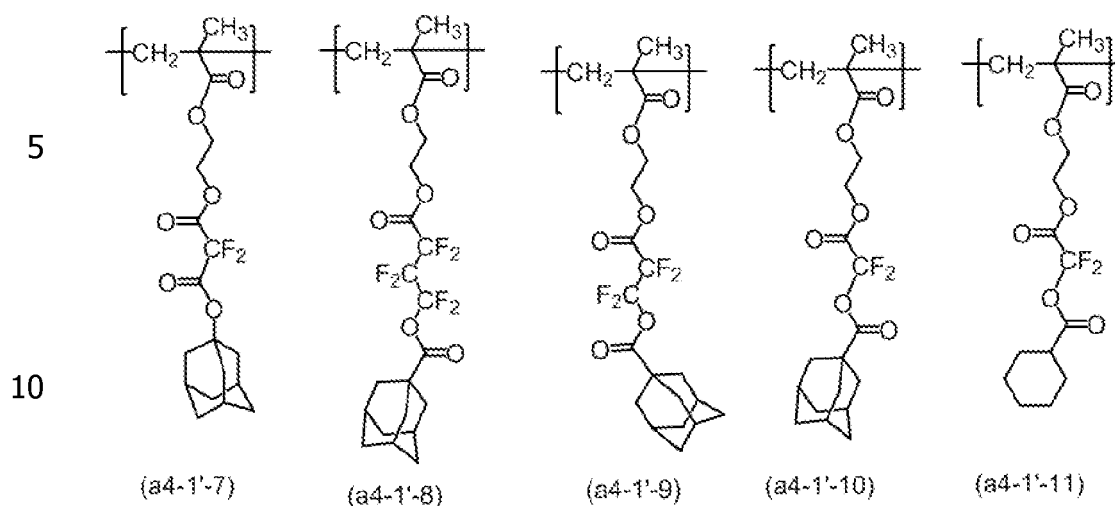
Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par A^{a42} , A^{a43} et A^{a44} dans le groupe représenté par la formule (a-g1) incluent un groupe alcanediyle linéaire ou ramifié et un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent monocyclique ou polycyclique, et
20 les groupes formés en combinant un groupe alcanediyle et un groupe hydrocarboné 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,
25 un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle et 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.

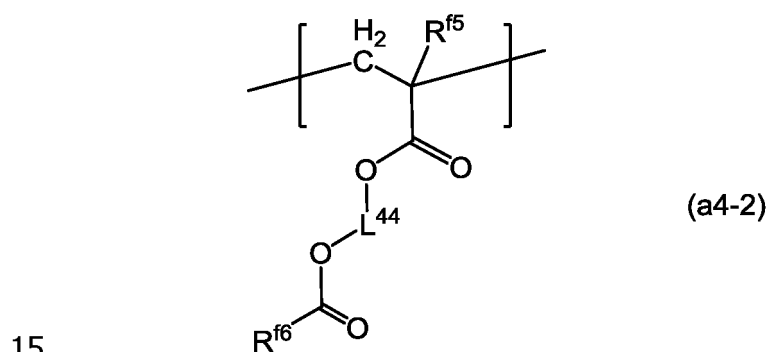
30 Dans un groupe représenté par la formule (a-g1), des exemples de groupe dans lequel X^{a42} est -O-, -CO-, -CO-O- ou -O-CO- incluent les groupes suivants. Dans les exemples suivants, * et ** représentent chacun un site de liaison, et ** est un site de liaison à -O-CO- R^{a42} .

[0074]



[0075]

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



où, dans la formule (a4-2),

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

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

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

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

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

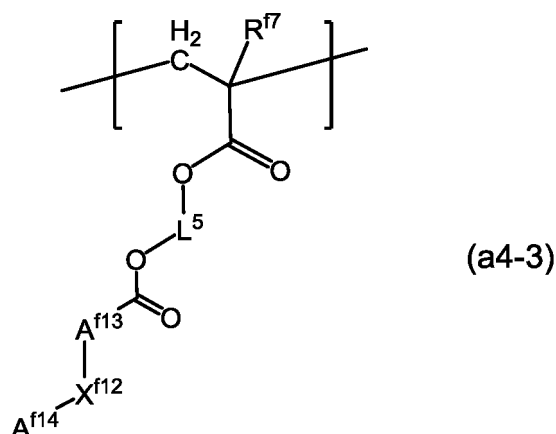
Des exemples de groupe hydrocarboné saturé de R^{f6} incluent les mêmes groupes que ceux mentionnés pour R^{a42} .

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

L'unité structurale représentée par la formule (a4-2) inclut, par exemple, les unités structurales représentées par la formule (a4-1-1) à la
10 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):

[0076]

15



où, dans la formule (a4-3),

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

20 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,

25 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

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. [0077]

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

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

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé à chaîne divalent ayant éventuellement un atome de fluor incluent les groupes alcanediyle comme un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propanediyle, un groupe butanediyle et un groupe pentanediyle; et les groupes perfluoroalcanediyle comme un groupe difluorométhylène, un groupe perfluoroéthylène, un groupe perfluoropropanediyle, un groupe perfluorobutanediyle et un groupe perfluoropentanediyle.

Le groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent ayant éventuellement un atome de fluor peut être monocyclique ou polycyclique. Des exemples de groupe monocyclique incluent un groupe cyclohexanediyle 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} 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, 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 perfluoroctyle; un groupe

cyclopropylméthyle, un groupe cyclopropyle, un groupe cyclobutylméthyle, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe perfluorocyclohexyle, un groupe adamantyle, un groupe adamantylméthyle, un groupe adamantyldiméthyle, un groupe norbornyle,
5 un groupe norbornylméthyle, un groupe perfluoroadamantyle, un groupe perfluoroadamantylméthyle et analogues.

[0078]

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

10 Le groupe hydrocarboné saturé divalent de A^{f13} est de 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 ayant 2 à 3 atomes de carbone.

15 Le groupe hydrocarboné saturé de A^{f14} est de préférence un 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 à chaîne ayant 3 à 10 atomes de carbone et un groupe
20 hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 10 atomes de carbone. Parmi 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.

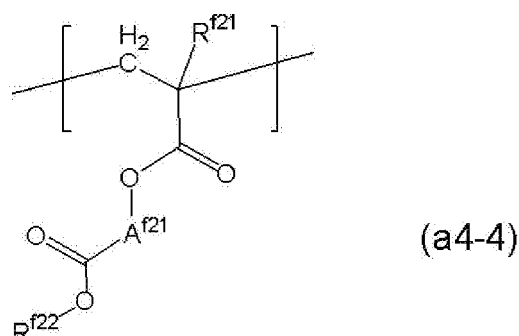
25 [0079]

L'unité structurale représentée par la formule (a4-3) 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^7 dans l'unité structurale (a4-3) est substitué avec un
30 atome d'hydrogène est aussi citée à titre d'exemple comme unité structurale représentée par la formule (a4-3).

[0080]

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

35



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 $-(CH_2)_{j4}-CO-O-$
 $(CH_2)_{j5}-$,

5 $j1$ à $j5$ représentent chacun indépendamment un entier de 1 à 6, et

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

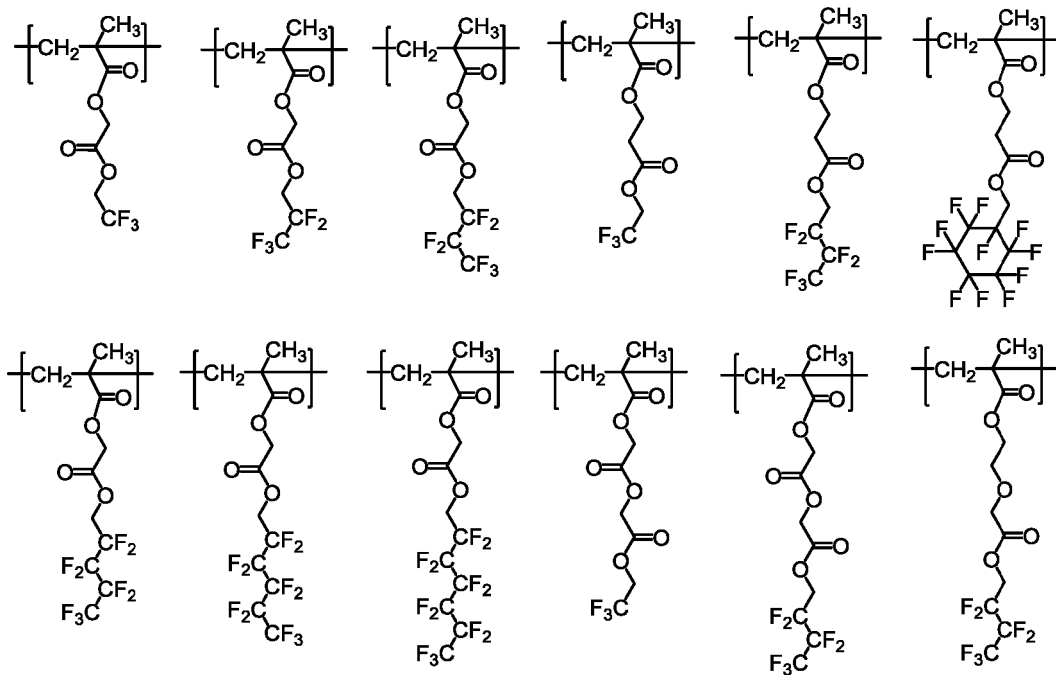
10 Des exemples de groupe hydrocarboné saturé pour R^{f22} incluent ceux qui sont les mêmes que le groupe hydrocarboné saturé représenté par R^{a42} .

15 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.

20 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.

[0081]

25 L'unité structurale représentée par la formule (a4-4) inclut, par exemple, les unités structurales suivantes et les unités structurales dans lesquelles un groupe méthyle correspondant à R^{f21} dans l'unité structurale (a4-4) est substitué avec un atome d'hydrogène dans les unités structurales représentées par les formules suivantes.



[0082]

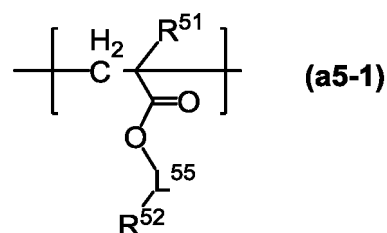
Quand la résine (A) inclut l'unité structurale (a4), la teneur est de préférence 1 à 20 mol%, de préférence encore 2 à 15 mol%, et de préférence encore 3 à 10 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

[0083]

<Unité structurale (a5)>

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

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



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

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-.

[0084]

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.

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.

Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique ayant un substituant inclut 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.

Des exemples de 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.

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

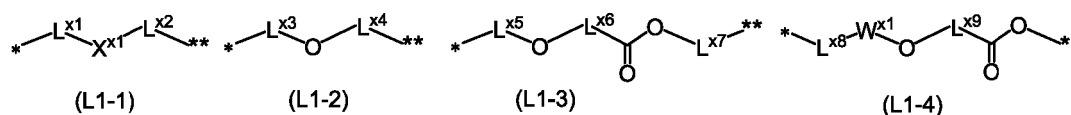
Le groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent peut être monocyclique ou polycyclique. Des exemples de groupe hydrocarboné saturé alicyclique monocyclique incluent les groupes cycloalcanediyle

comme un groupe cyclopentanediyile et un groupe cyclohexanediyile. Des exemples de groupe polycyclique hydrocarboné saturé alicyclique divalent incluent un groupe adamantanediyile et un groupe norbornanediyile.

[0085]

5 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 une liaison, et * représente un site de liaison à un atome d'oxygène.

10



Dans la formule (L1-1),

15 X^{x1} représente $^*-O-CO-$ ou $^*-CO-O-$ (* 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

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

Dans la formule (L1-2),

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

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

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

Dans la formule (L1-3),

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

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

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

Dans la formule (L1-4),

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

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

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

10 [0086]

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.

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.

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.

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

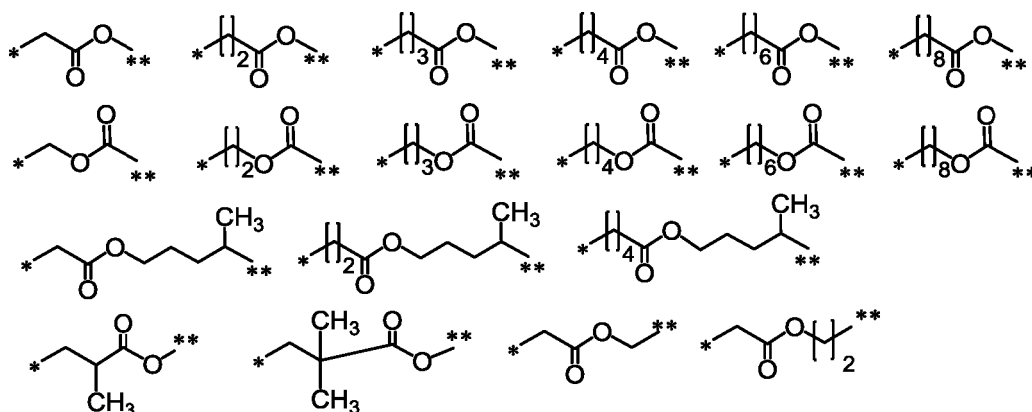
L^{x8} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone, et de préférence encore une simple liaison ou un groupe méthylène.

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.

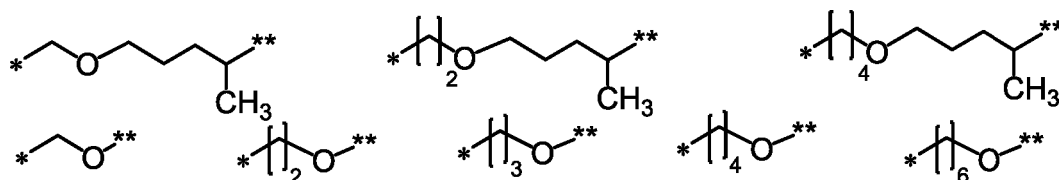
[0087]

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



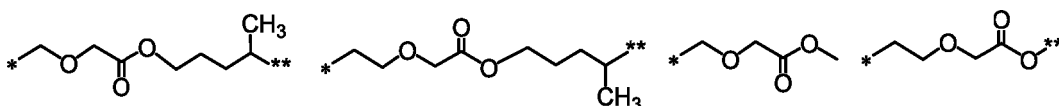
[0088]

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



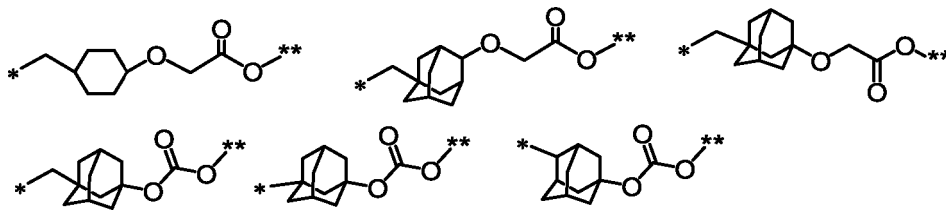
[0089]

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



[0090]

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

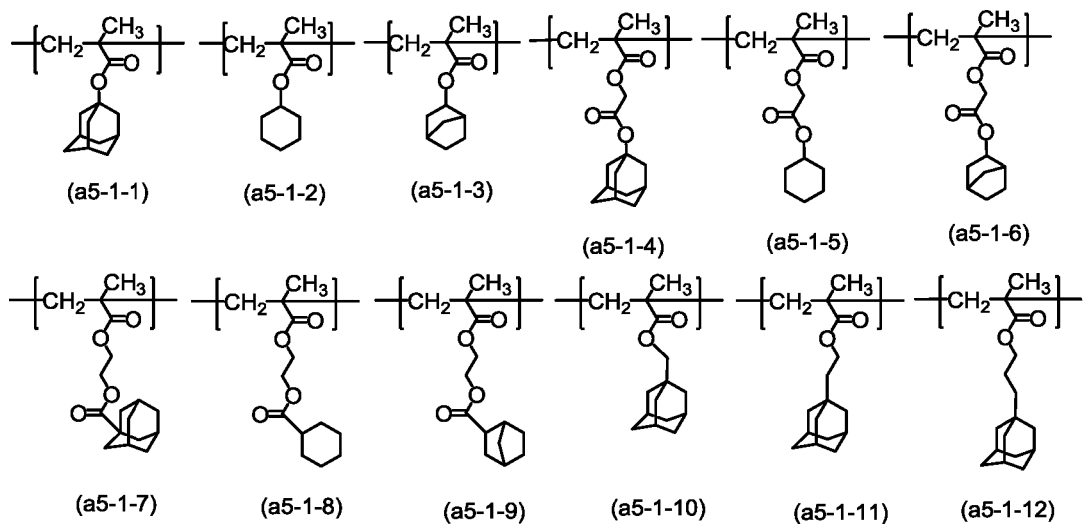


[0091]

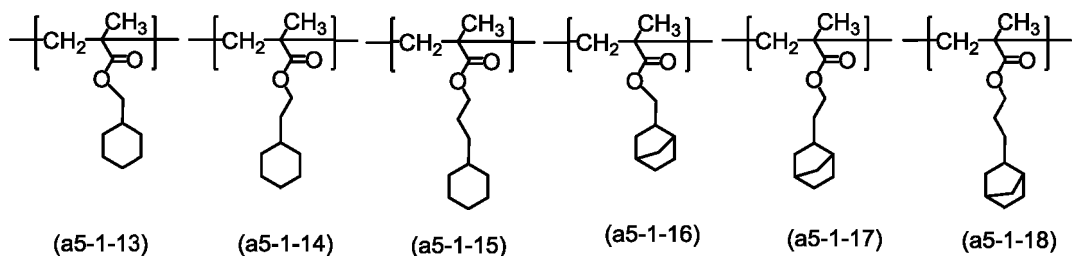
L⁵⁵ est de préférence une simple liaison ou un groupe représenté par la formule (L1-1).

Des exemples d'unité structurale (a5-1) incluent les unités structurales suivantes et les unités structurales dans lesquelles un groupe méthyle correspondant à R⁵¹ dans l'unité structurale (a5-1) dans les unités structurales suivantes est substitué avec un atome d'hydrogène.

10



[0092]



[0093]

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

15

préférence encore 3 à 15 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

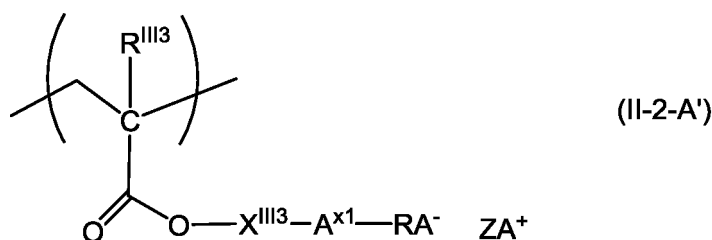
[0094]

<Unité structurale (II)>

- 5 La résine (A) peut inclure en outre une unité structurale qui est décomposée par exposition à un rayonnement pour générer un acide (dans la suite parfois appelée « unité structurale (II) »). Des exemples spécifiques d'unité structurale (II) incluent les unités structurales mentionnées dans JP 2016-79235 A, et une unité structurale ayant un
- 10 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.

[0095]

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



- 20 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
- 25 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
- 30 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.

5 [0096]

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.

10 Des exemples de groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène représenté par R^{III3} incluent ceux qui sont les mêmes que le groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène représenté par R^{a8} .

15 Des exemples de 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 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
20 pentane-1,4-diyle, un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle et analogues.

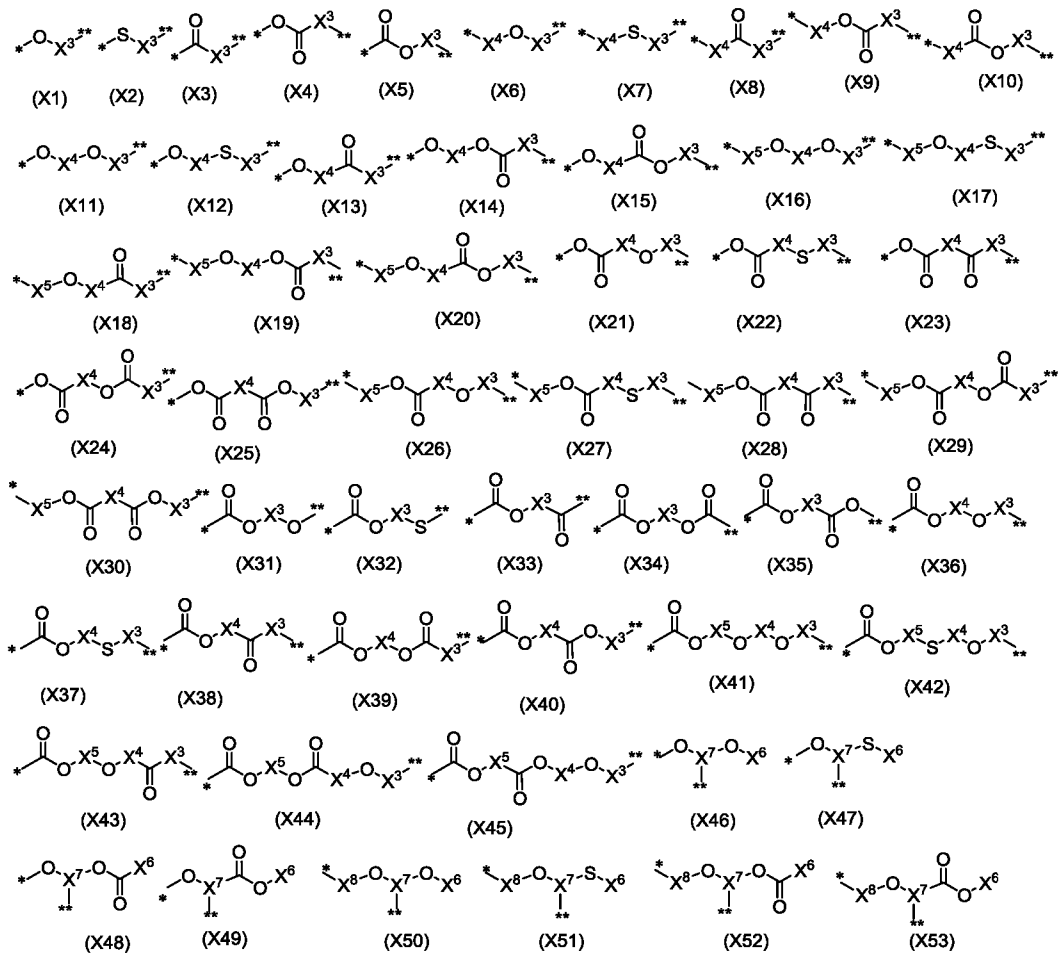
Des exemples du groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone dans lesquels un atome d'hydrogène peut être substitué dans A^{x1} incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe perfluoroisopropyle, un groupe
25 perfluorobutyle, un groupe perfluorosec-butyle, un groupe perfluorotert-butyle, un groupe perfluoropentyle, un groupe perfluorohexyle et analogues.

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone représenté par X^{III3} incluent un groupe
30 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 alcanediyle linéaires comme un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un groupe
35 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-
5 diyle et un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle; les groupes hydrocarbonés saturés alicycliques monocycliques divalents comme un groupe cyclobutane-1,3-diyle, un groupe cyclopentane-1,3-diyle, un groupe cyclohexane-1,4-diyle et un groupe cyclooctane-1,5-diyle; et les groupes
10 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 $-CH_2-$ 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).
15 Avant le remplacement de $-CH_2-$ 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} .



[0097]

X^3 représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 16 atomes de carbone.

5 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.

10 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.

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

15 [0098]

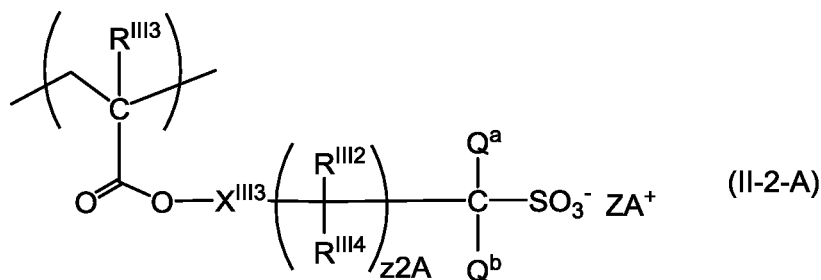
Des exemples du cation organique représenté par ZA^+ comprennent un cation organique onium, par exemple, un cation organique sulfonium,

un cation organique iodonium, un cation organique ammonium, un cation benzothiazolium et un cation organique phosphonium. Parmi ces cations organiques, un cation sulfonium organique et un cation iodonium organique sont préférés, et un cation arylsulfonium est davantage préférée.

Des exemples de ZA^+ dans la formule (II-2-A') incluent ceux qui sont identiques au cation organique Z^+ dans le générateur d'acide (B1) mentionné ultérieurement.

[0099]

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



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

$z2A$ représente un entier de 0 à 6,

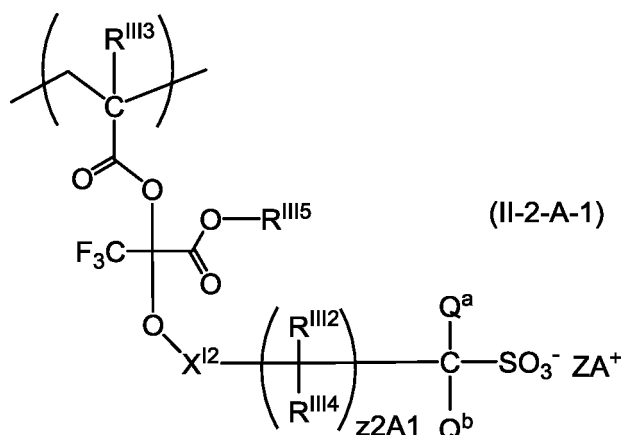
R^{III2} et R^{III4} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et quand $z2A$ est 2 ou plus, une pluralité de R^{III2} et R^{III4} peuvent être identiques ou différents les uns des autres, et

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.

[0100]

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



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,

$z2A1$ représente un entier de 0 à 6,

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

[0101]

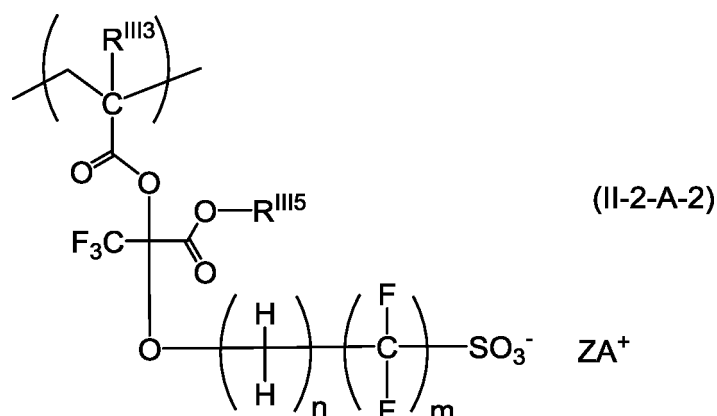
Des exemples de groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 12 atomes de carbone représenté par R^{III5} incluent les groupes alkyle linéaires ou ramifiés comme un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe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

20 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} .

[0102]

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):

25

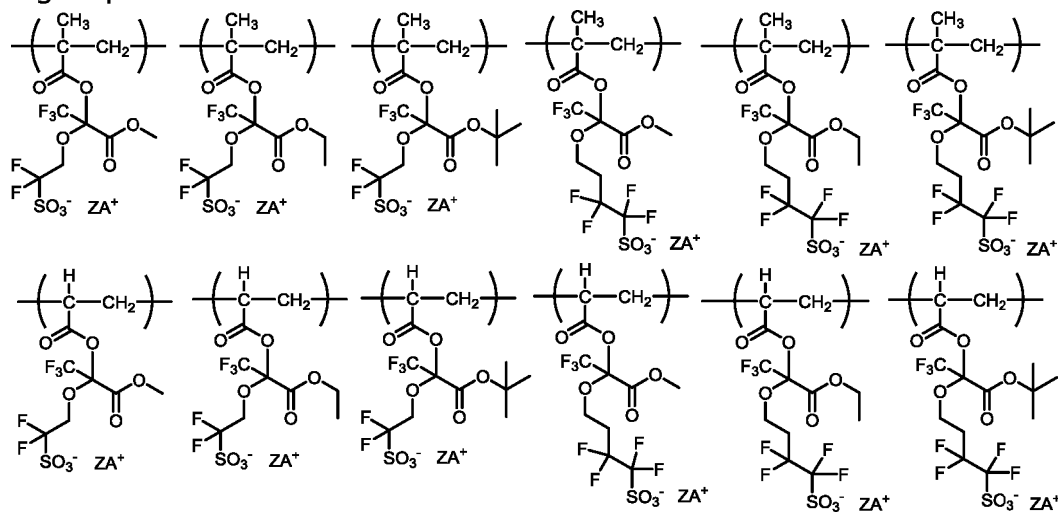


où, dans la formule (II-2-A-2), R^{III3} , R^{III5} et ZA^+ sont les mêmes que ceux définis ci-dessus, et

m et n représentent chacun indépendamment 1 ou 2.

[0103]

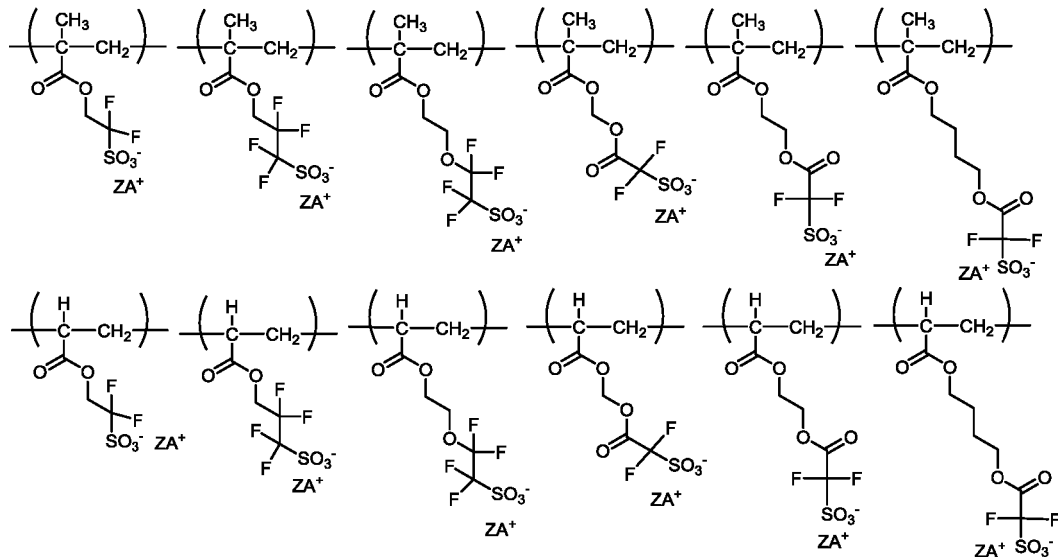
- 5 L'unité structurale représentée par la formule (II-2-A') inclut, par exemple, les unités structurales suivantes et les unités structurales mentionnées dans WO 2012/050015 A. ZA^+ représente un cation organique.



10

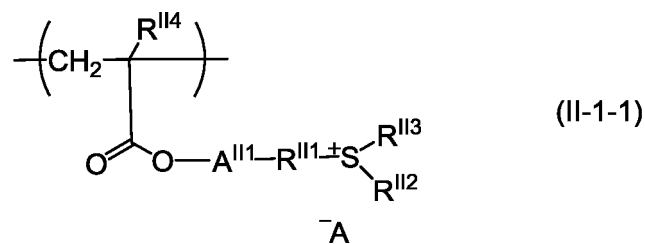
15

[0104]



[0105]

- 5 L'unité structurale ayant un cation 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 $\text{A}^{\text{II}1}$ représente une simple liaison ou un groupe de liaison divalent,
 $\text{R}^{\text{II}1}$ représente un groupe hydrocarboné divalent aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone,
 $\text{R}^{\text{II}2}$ et $\text{R}^{\text{II}3}$ représentent chacun indépendamment un groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone, et $\text{R}^{\text{II}2}$ et $\text{R}^{\text{II}3}$ peuvent être
 15 liés l'un à l'autre pour former un cycle avec les atomes de soufre auxquels $\text{R}^{\text{II}2}$ et $\text{R}^{\text{II}3}$ 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

A^- représente un anion organique.

5 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.

10 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, et en particulier ceux qui sont les mêmes que ceux mentionnés dans $R^{a1'}$, $R^{a2'}$ et $R^{a3'}$.

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

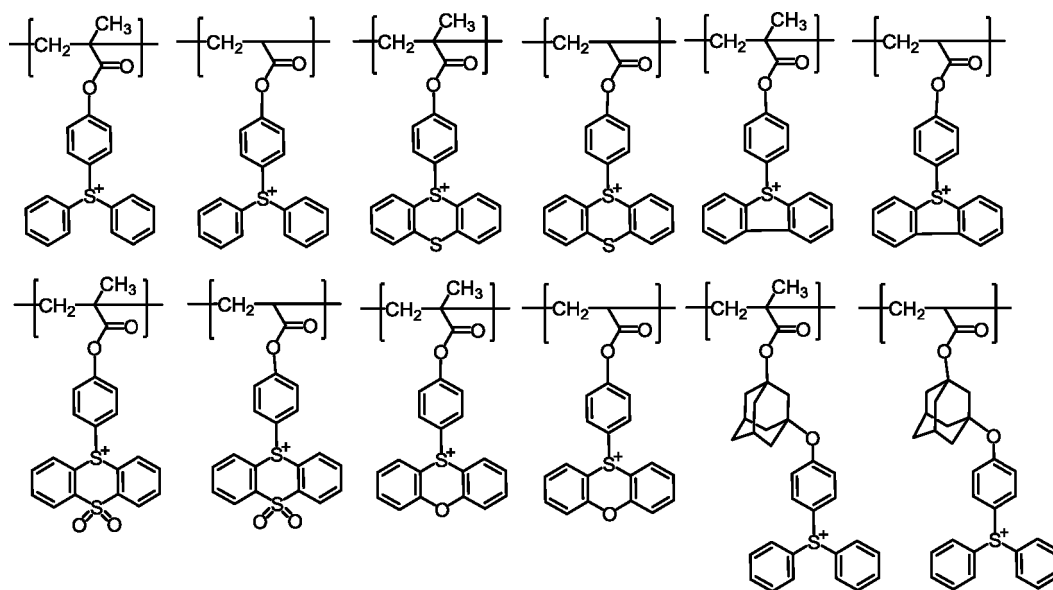
Des exemples de groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène représenté par R^{II4} incluent ceux qui sont les mêmes que le groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène représenté par R^{a8} .

20 Des exemples de groupe de liaison divalent représenté par A^{III1} 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} .

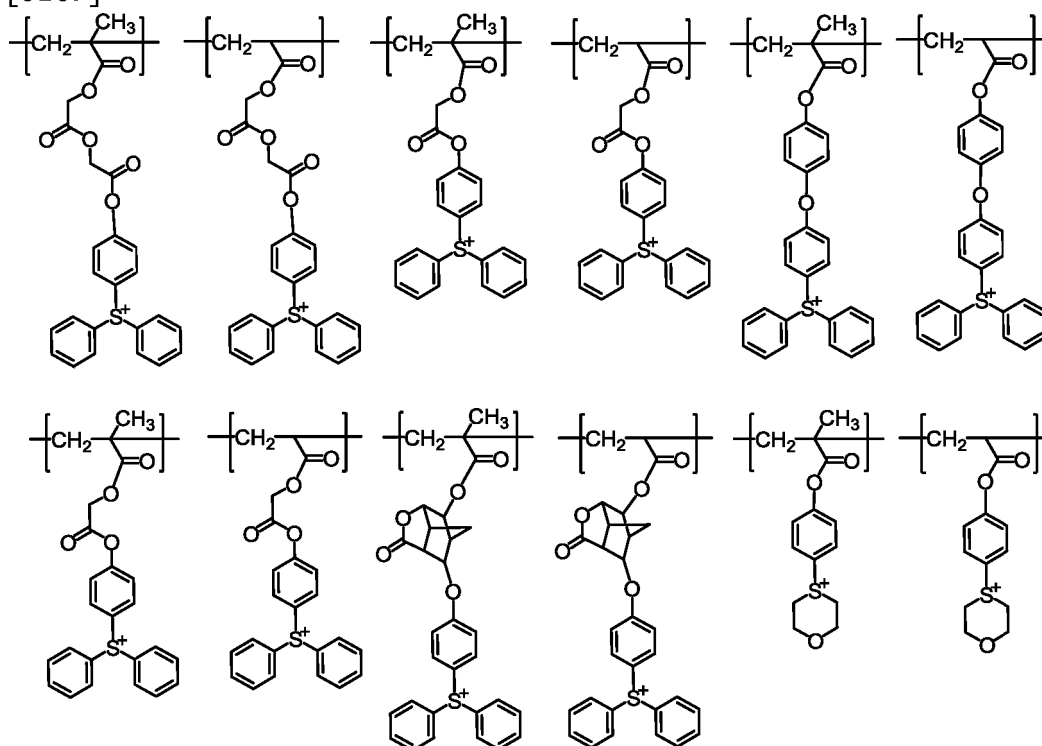
[0106]

Des exemples d'unité structurale incluant un cation dans la formule (II-1-1) incluent les unités structurales suivantes.

30



[0107]



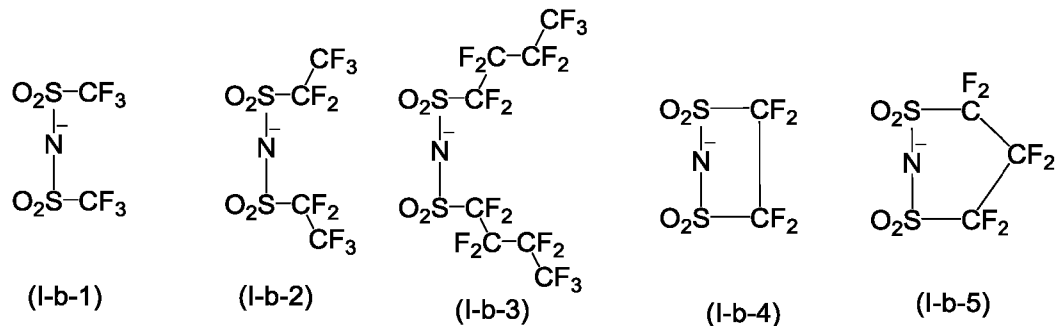
[0108]

- 5 Des exemples d'anion organique représenté par A⁻ incluent un anion acide sulfonique, un anion sulfonilimide, un anion sulfonilméthide 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).

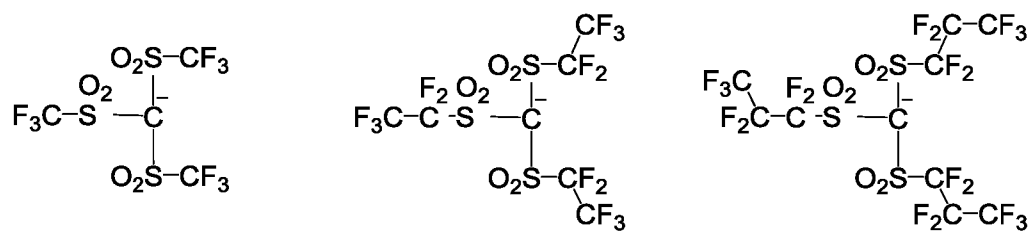
[0109]

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



[0110]

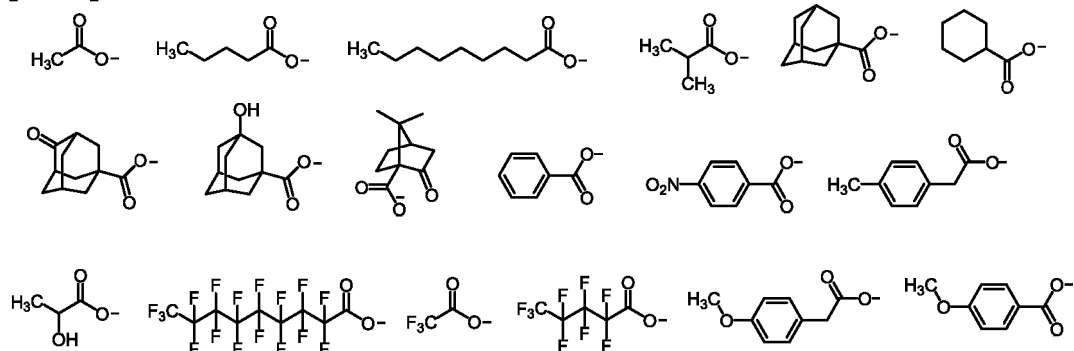
Des exemples d'anion sulfonylméthide incluent les suivants.



10

Des exemples d'anion acide carboxylique incluent les suivants.

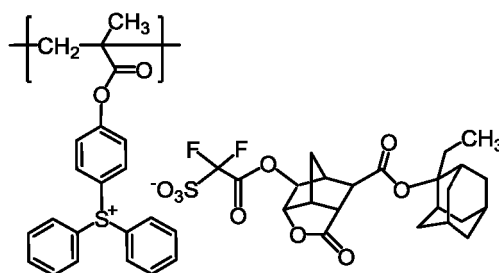
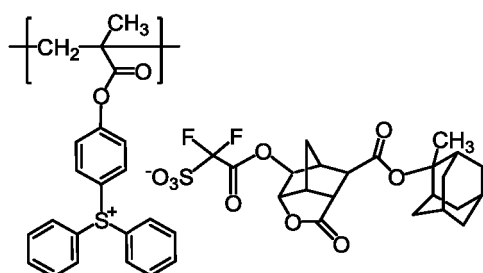
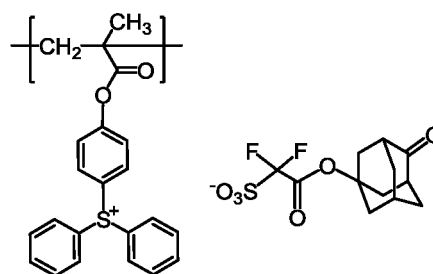
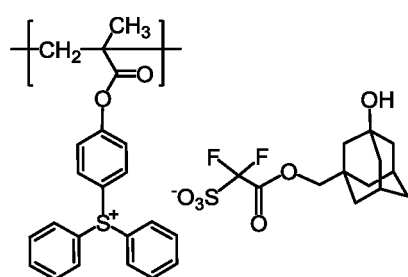
[0111]



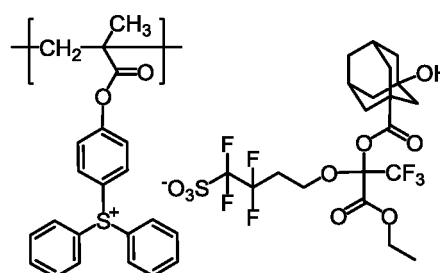
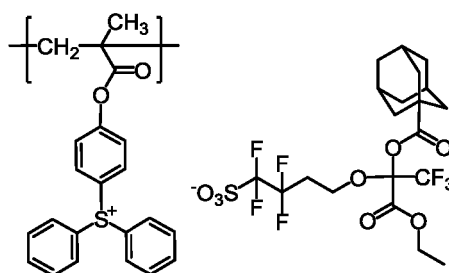
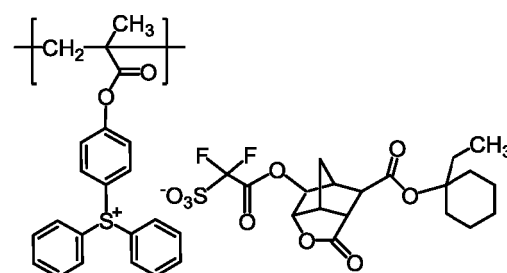
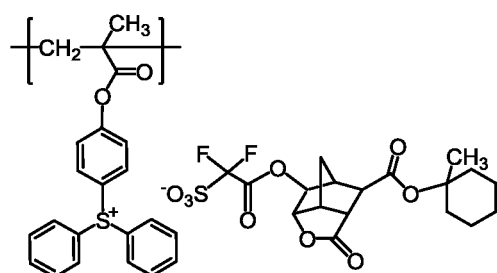
15

[0112]

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



[0113]



5 [0114]

Quand l'unité structurale (II) est incluse dans la résine (A), la teneur de l'unité structurale (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 structurales de la résine (A).

10 [0115]

La résine (A) peut inclure des unités structurales autres que les unités structurales mentionnées ci-dessus, et des exemples de telles

unités structurales incluent les unités structurales bien connues dans la technique.

[0116]

La résine (A) est de préférence une résine composée d'une
5 unité structurale (I), une unité structurale (a1-1), une unité structurale
(a1-2) et une unité structurale (a2-A), une résine composée d'une unité
structurale (I), d'une unité structurale (a1-1), d'une unité structurale
(a1-2), d'une unité structurale (a2-A) et d'une unité structurale (s), une
10 résine composée d'unité structurale (I), d'une unité structurale (a1-1),
d'une unité structurale (a1-2), d'une unité structurale (a2-A) et d'une
unité structurale (II), une résine composée d'une unité structurale (I),
d'une unité structurale (a1-1), d'une unité structurale (a1-2), d'une unité
structurale (a2-A), d'une unité structurale (s), d'unité structurale (a4) et
15 / ou d'une unité structurale (a5) ou une résine composée d'une unité
structurale (I), d'une unité structurale (a1-1), d'une unité structurale
(a1-2), d'une unité structurale (a2-A) et d'une unité structurale (a4), et
de préférence encore une résine composée d'une unité structurale (I),
d'une unité structurale (a1-1), d'une unité structurale (a1-2) et d'une
20 unité structurale (a2-A), une résine composée d'une unité structurale (I),
d'unité structurale (a1-1), d'une unité structurale (a1-2), d'une unité
structurale (a2-A) et d'une unité structurale (s) ou d'une résine composée
d'une unité structurale (I), d'une unité structurale (a1-1), d'une unité
structurale (a1-2), d'une unité structurale (a2-A) et d'une unité
structurale (II).

25 [0117]

L'unité structurale (s) est de préférence au moins une unité
choisie dans le groupe consistant en une unité structurale (a2) et une
unité structurale (a3). L'unité structurale (a2) est de préférence une unité
structurale (a2-1). L'unité structurale (a3) est de préférence au moins
30 une unité choisie dans le groupe consistant en une unité structurale
représentée par la formule (a3-1), une unité structurale représentée par
la formule (a3-2) et une unité structurale représentée par la formule (a3-
4).

[0118]

35 Les unités structurales respectives constituant la résine (A) peuvent
être utilisées seules, ou deux unités structurales ou plus peuvent être

utilisées en combinaison. En utilisant un monomère à partir duquel ces unités structurales sont dérivées, il est possible de produire ces unités structurales par un procédé de polymérisation connu (par exemple, un procédé de polymérisation radicalaire). La teneur en unités structurales respectives incluses dans la résine (A) peut être ajustée en fonction de la quantité de monomère utilisée dans la polymérisation.

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

Tel qu'utilisé ici, la masse moléculaire moyenne en poids est une valeur déterminée par chromatographie par perméation de gel. La chromatographie par perméation de gel peut être mesurée dans les conditions d'analyse mentionnées dans les exemples.

[0119]

[Composition de Résist]

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

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

La composition de résist de la présente invention inclut de préférence un agent de désactivation (« Quencher ») tel qu'un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré par un générateur d'acide (dans la suite parfois appelé « agent de désactivation (C) »), et inclut de préférence un solvant (dans la suite parfois appelé «solvant (E)»).

[0120]

<Résine autre que la résine (A)>

La résine autre que la résine (A) peut être une résine qui n'inclut ni unité structurale (I) ni unité structurale (a2-A). Des exemples de résine incluent une résine dans laquelle l'unité structurale (I) est retirée de la résine (A) (dans la suite parfois appelée "résine (AY)"), une résine dans laquelle l'unité structurale (a2-A) est retirée de la résine (A) (dans la suite parfois appelée «résine (AZ)»), une résine composée uniquement d'une

unité structurelle (a4) et d'une unité structurelle (a5) (dans la suite parfois appelée résine (X)) et analogues.

[0121]

5 La résine (X) est de préférence une résine incluant une unité structurelle (a4). En d'autres termes, la résine est de préférence une résine incluant une unité structurelle ayant un atome de fluor.

10 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).

15 Des exemples d'unité structurelle, qui peut être incluse en outre dans la résine (X), incluent 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).

20 Les unités structurelles respectives constituant la résine (X) 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 ces unités structurelles 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.

25 La masse moléculaire moyenne en poids de la résine (AY), la résine (AZ) et 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 (AY), la résine (AZ) et de la résine (X) est le même que dans le cas de la résine (A).

30 Quand la composition de résist inclut la résine (AY) et/ou la résine (AZ) la teneur totale est habituellement de 1 à 2 500 parties en masse (plus préférablement de 10 à 1 000 parties en masse) sur la base de 100 parties en masse de la résine (A).

35 Lorsque la composition de résist inclut la résine (X), la teneur est de préférence de 1 à 60 parties en masse, de préférence de 1 à 50

parties en masse, de préférence encore de 1 à 40 parties en masse, de préférence encore de 1 à 30 parties en masse, et de préférence encore de 1 à 8 parties en masse, sur la base de 100 parties en masse de la résine (A).

5 [0122]

Dans la composition de résist de la présente invention, la résine (A) peut être utilisée en combinaison avec la résine autre que la résine (A). Quand on utilise la résine autre que la résine (A) en combinaison, il est préférable d'utiliser une résine incluant une unité structurelle ayant un
10 groupe labile en milieu acide et / ou une résine incluant une unité structurelle ayant un atome de fluor en combinaison, et de préférence que la résine (AY), la résine (AZ) et / ou la résine (X) soient utilisées en combinaison.

La teneur de la résine (A) dans la composition de résist est de
15 préférence 80% en masse ou plus et 99% en masse ou moins, et de préférence encore de 90% à 99% en masse, 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
20 moins, et de préférence encore de 90% à 99% en masse, 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.

25 [0123]

<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-
30 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
35 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

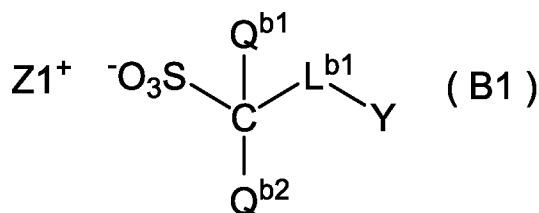
acide sulfonique, un anion sulfonylimide, un anion sulfonylméthide et analogues.

Il est possible d'utiliser comme générateur d'acide (B) 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.

[0124]

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 peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy,

Y représente un groupe méthyle qui peut avoir un substituant ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 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

Z1^+ représente un cation organique.

[0125]

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

30

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

- 5 De préférence, Q^{b1} et Q^{b2} sont chacun indépendamment un atome de fluor ou un groupe trifluorométhyle, et de préférence encore, les deux sont des atomes de fluor.

Des exemples de 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 polycyclique, ou le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être un groupe formé en utilisant deux ou plusieurs de ces groupes en combinaison.

Des exemples spécifiques de ceux-ci 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, 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-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-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;

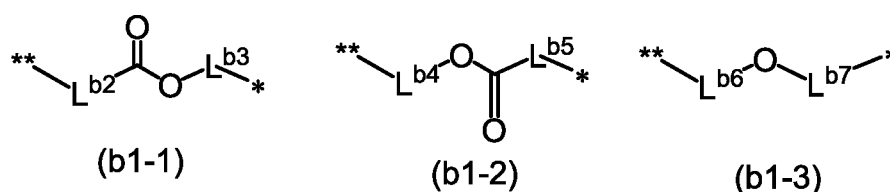
les groupes hydrocarbonés saturés alicycliques divalents monocycliques qui sont des groupes cycloalcanediyle comme un groupe cyclobutane-1,3-diyle, un groupe cyclopentane-1,3-diyle, un groupe cyclohexane-1,4-diyle et un groupe cyclooctane-1,5-diyle; et

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.

Le groupe dans lequel $-CH_2-$ 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

5 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 une liaison à $-Y$.

[0126]



10

Dans la formule (b1-1),

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

15 atome de fluor,

L^{b3} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 22 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe

20 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

25 atome de fluor,

L^{b5} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 22 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un

30 atome de fluor ou un groupe hydroxy, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$, et

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

Dans la formule (b1-3),

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

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

15 le nombre total d'atomes de carbone de L^{b6} et L^{b7} est 23 ou moins. * et ** représentent une liaison, et * représente une liaison à - Y.

20 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} .

[0127]

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

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

30 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.

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

35 L^{b6} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 4 atomes de carbone, et un atome

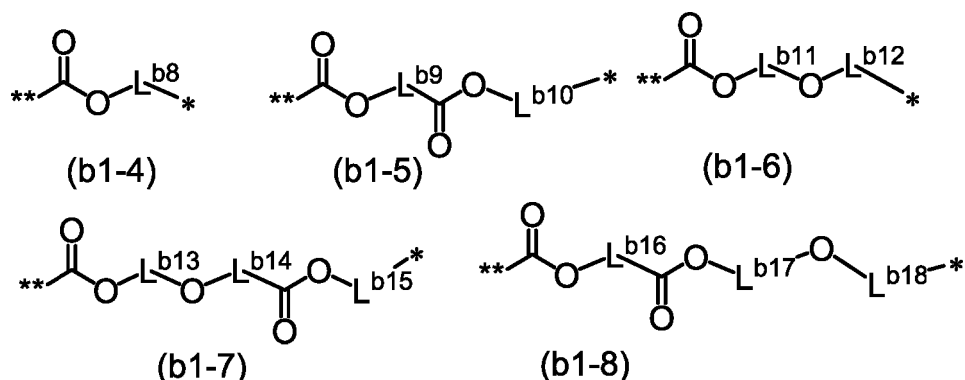
d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor.

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 $-CO-$.

[0128]

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

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



Dans la formule (b1-4), L^{b8} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 22 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy.

Dans la formule (b1-5), L^{b9} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 20 atomes de carbone, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$.

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

5 Dans la formule (b1-6),

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

10 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.

15 Dans la formule (b1-7),

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 $-CO-$,

20 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

25 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 $-CO-$,

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

35 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

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

[0129]

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

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

10 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.

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

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

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

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

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

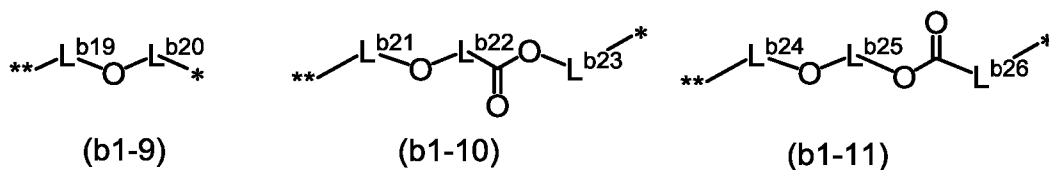
25 L^{b16} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 12 atomes de carbone.

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

30 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.

[0130]

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



Dans la formule (b1-9),

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

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

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

Dans la formule (b1-10),

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

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

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

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

Dans la formule (b1-11),

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

5 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

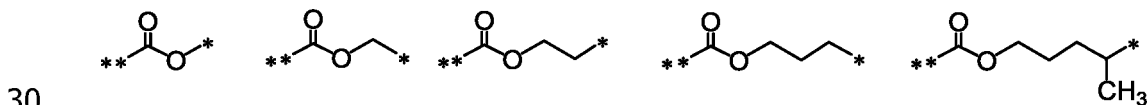
15 le nombre total d'atomes de carbone de L^{b24} , L^{b25} et L^{b26} est 21 ou moins.

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.

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

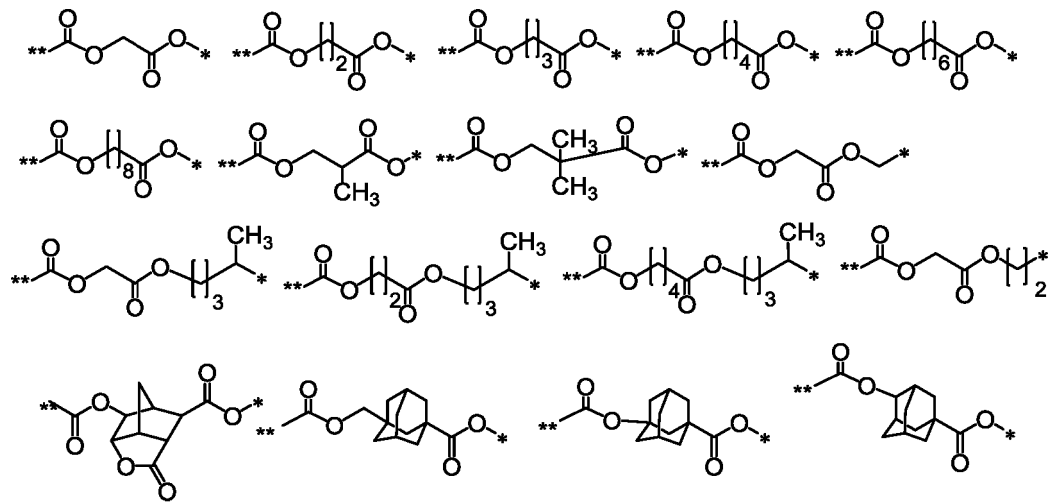
[0131]

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



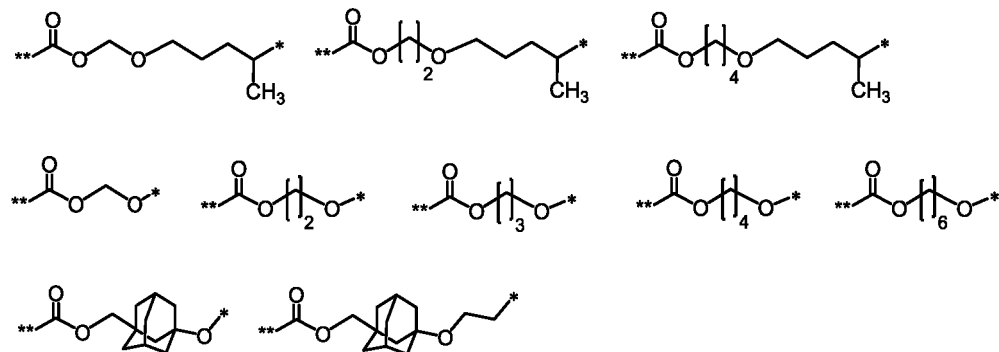
[0132]

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



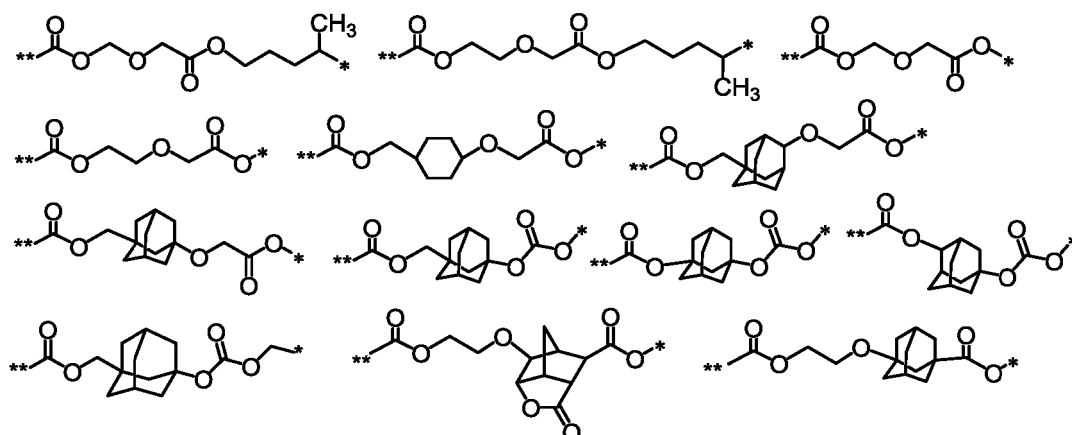
[0133]

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



[0134]

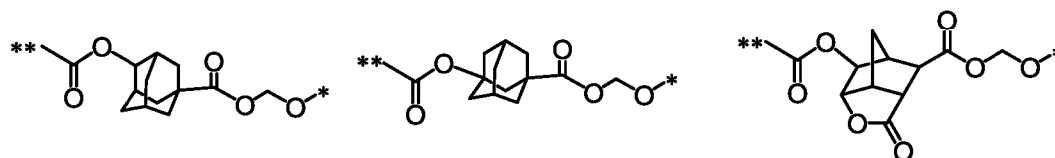
- Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-7) incluent les suivants:



[0135]

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

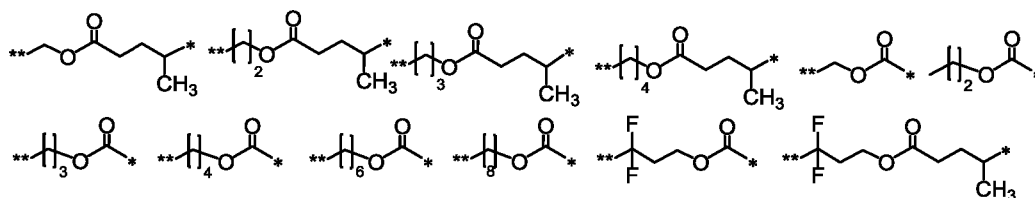
5



[0136]

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

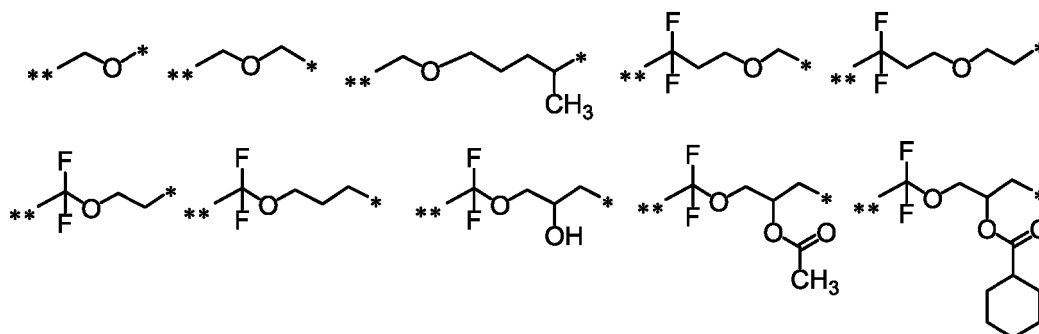
10



[0137]

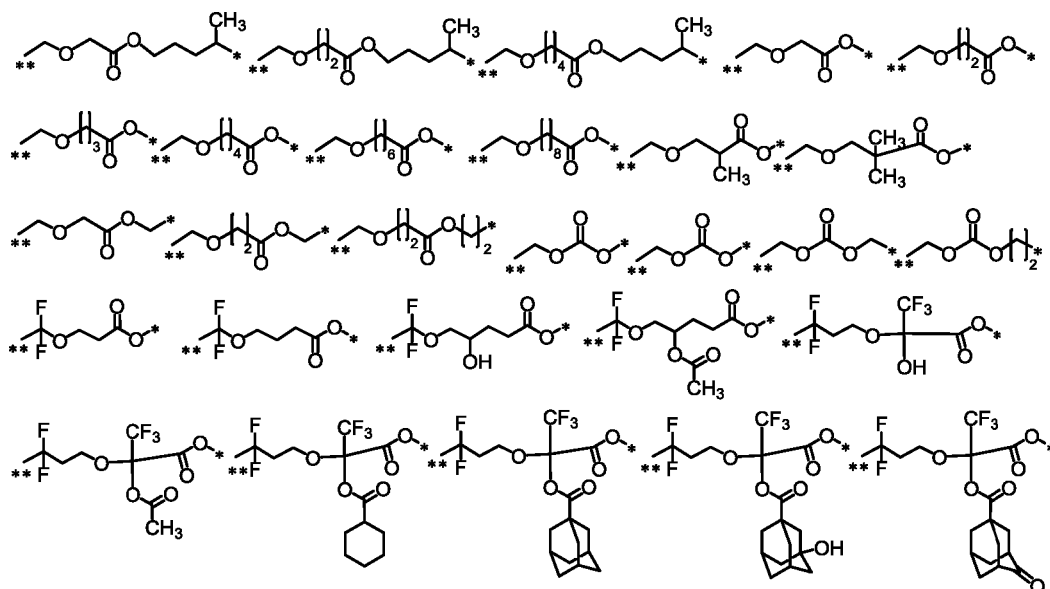
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-9) incluent les suivants:

15



[0138]

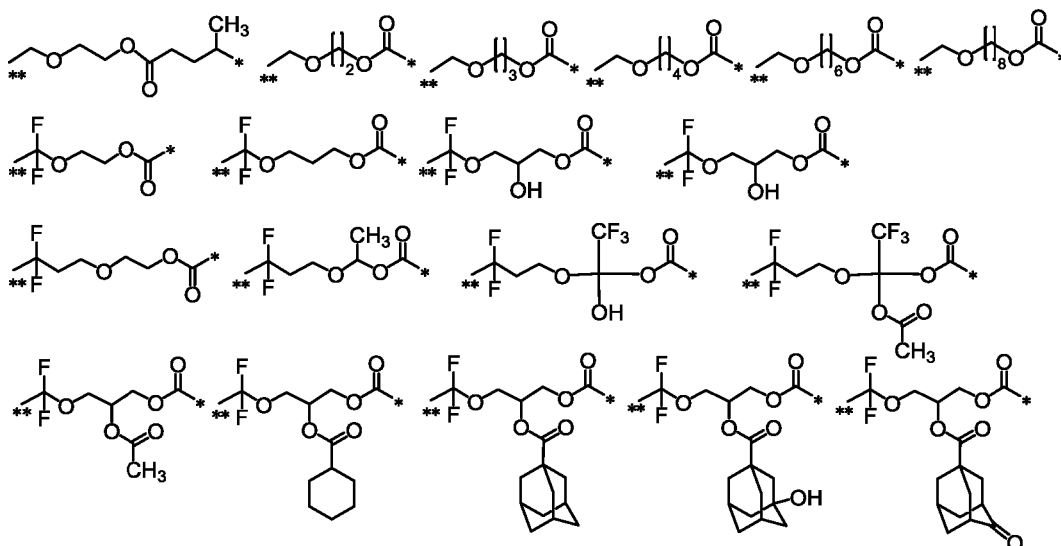
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-10) incluent les suivants:



5

[0139]

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



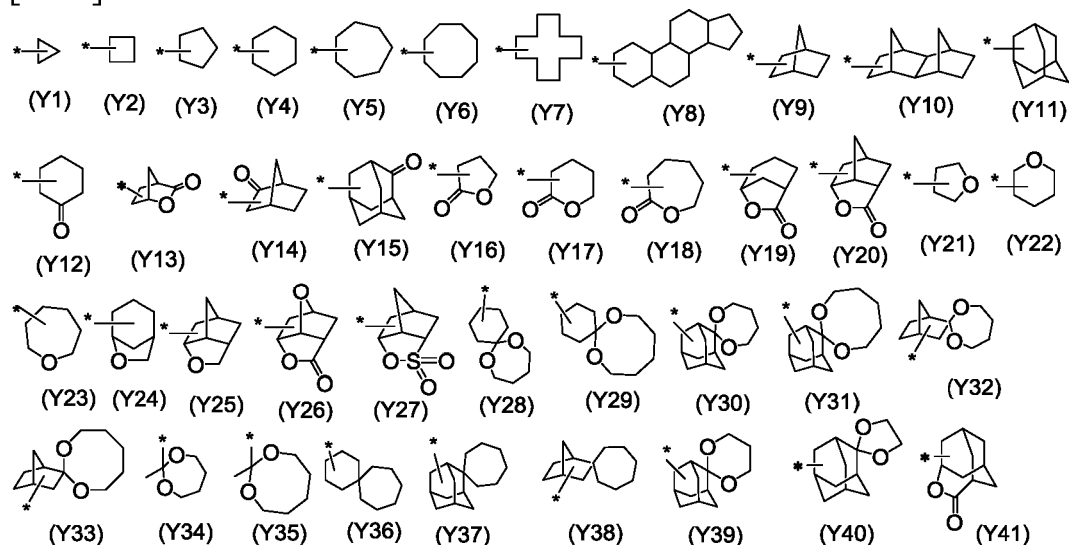
10 [0140]

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 $-CH_2-$ 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 les groupes représentés par la formule (Y12) à la formule (Y35) et la formule (Y39) à la formule (Y41).

5

[0141]



Le groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y est de
 10 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 (Y41), 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
 15 formule (Y30), la formule (Y31), la formule (Y39) ou la formule (Y40), 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 (Y31), la formule (Y30), la formule (Y39) ou la formule (Y40).

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

[0142]

Des exemples de substituant du groupe méthyle représenté par 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 $-(\text{CH}_2)_{ja}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{b1}$ ou un groupe $-(\text{CH}_2)_{ja}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{b1}$ (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, $-\text{CH}_2-$ inclus dans un groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par $-\text{O}-$, $-\text{S}(\text{O})_2-$ ou $-\text{CO}-$, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alkyle, le groupe hydrocarboné alicyclique et le groupe hydrocarboné aromatique peuvent être substitués 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 12 atomes de carbone qui peut être substitué avec un groupe hydroxy, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 16 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant 1 à 12 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 alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, un groupe glycidyloxy, un groupe $-(\text{CH}_2)_{ja}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^{b1}$ ou un groupe $-(\text{CH}_2)_{ja}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{b1}$ (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 ou un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou des groupes obtenus en combinant ces groupes, $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$ ou $-\text{CO}-$, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alkyle, le groupe hydrocarboné alicyclique et le groupe hydrocarboné aromatique peuvent être substitués par un groupe hydroxy ou un atome de fluor, et ja représente un entier de 0 à 4) et analogues.

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 un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle, un groupe cycloheptyle, un groupe cyclooctyle, un groupe norbornyle, un groupe adamantyle et analogues.

5 Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique incluent un groupe phényle, un groupe biphényle, un groupe naphthyle, et un groupe phénanthryle. Le groupe hydrocarboné aromatique peut avoir un groupe hydrocarboné à chaîne ou un groupe hydrocarboné alicyclique. Des
10 exemples du groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné à chaîne incluent 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. Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique ayant un
15 groupe hydrocarboné alicyclique incluent le groupe p-cyclohexylphényle et le groupe p-adamantylphényle.

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
20 octyle, un groupe nonyle, un groupe décyle, un groupe undécyle, un groupe dodécyle et analogues.

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

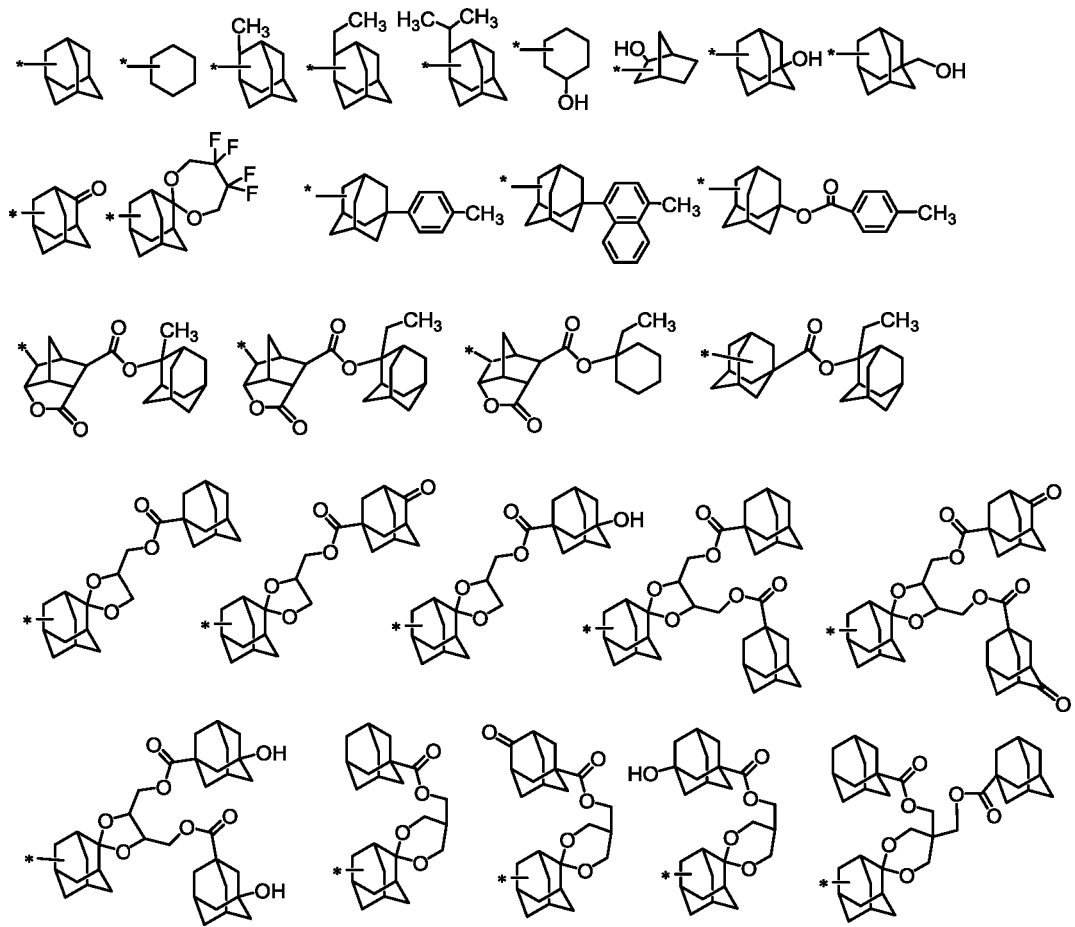
25 Des exemples de groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe heptyloxy, un groupe octyloxy, un groupe décyl oxy et un groupe dodécyl oxy.

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

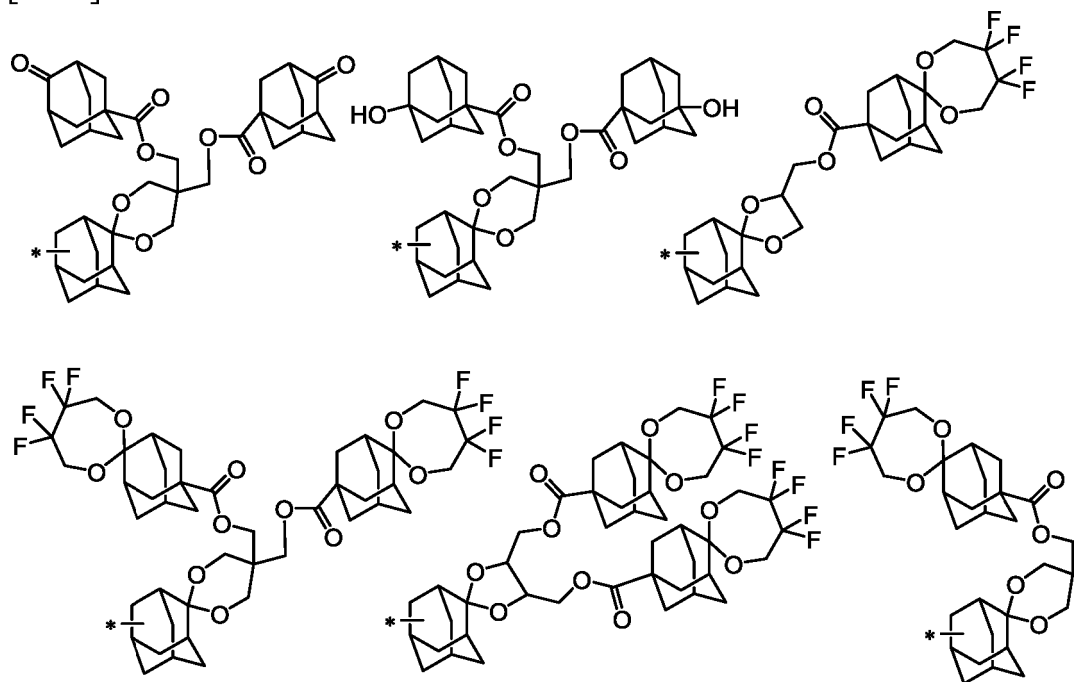
Le groupe alkylcarbonyle inclut, par exemple, un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle.

[0143]

35 Des exemples de Y incluent les suivants.

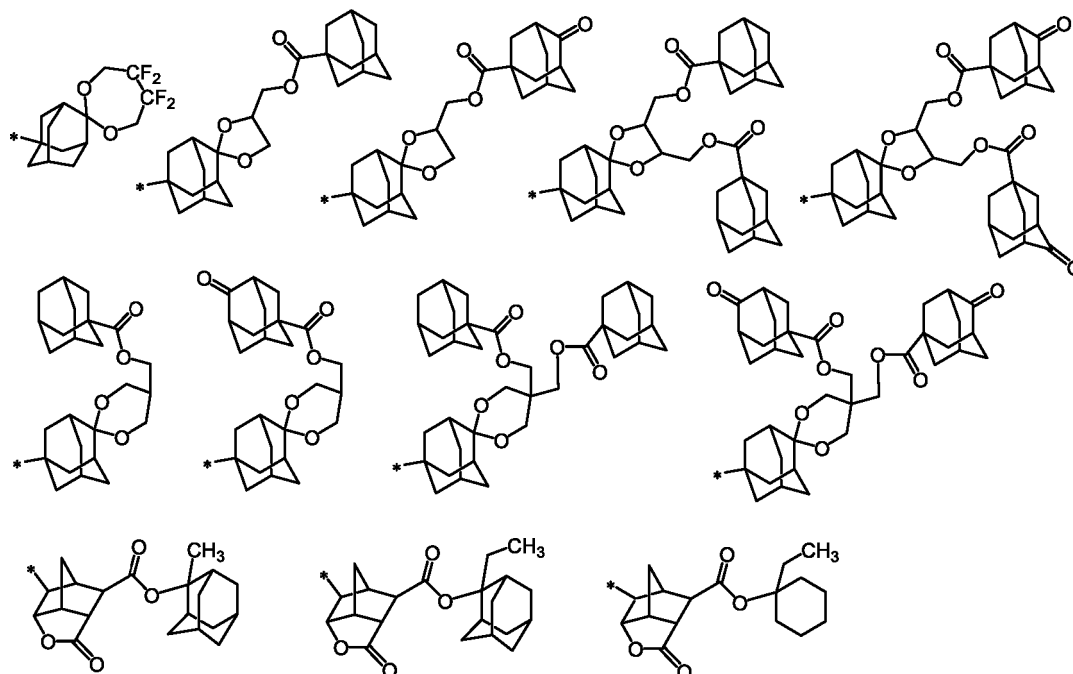


[0144]



[0145]

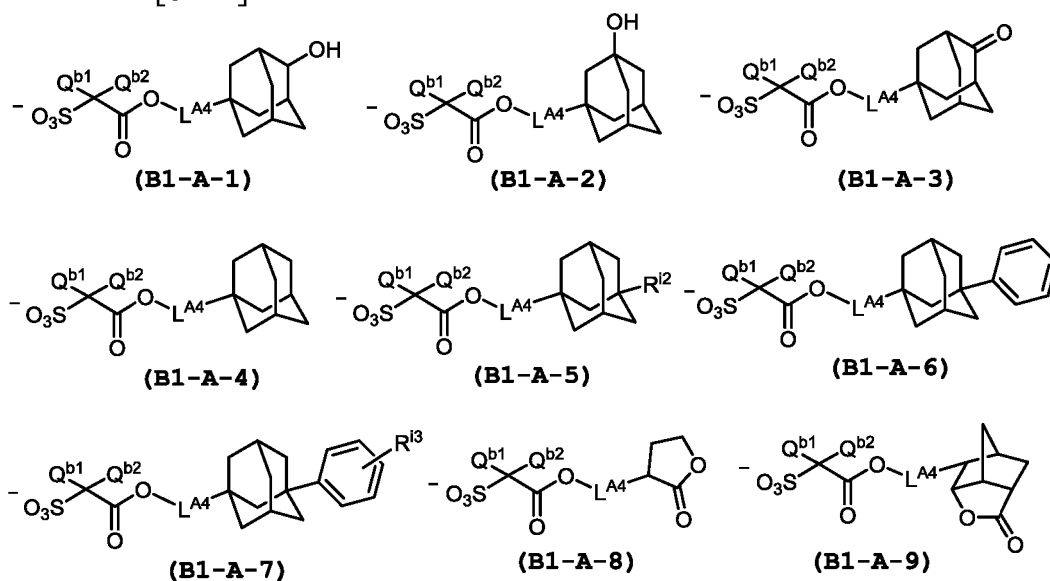
Y est de préférence un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone qui peut avoir un substituant, de préférence encore un groupe hydrocarboné alicyclique substitué avec un groupe hydroxy, et de préférence encore un groupe adamantyle qui peut avoir un substituant, et -CH₂- constituant le groupe hydrocarboné alicyclique ou le groupe adamantyle peut être remplacé par -CO-, -S(O)₂- ou -CO-. Y est de préférence encore un groupe adamantyle, un groupe hydroxyadamantyle, un groupe oxoadamantyle, ou des groupes représentés par les formules suivantes.



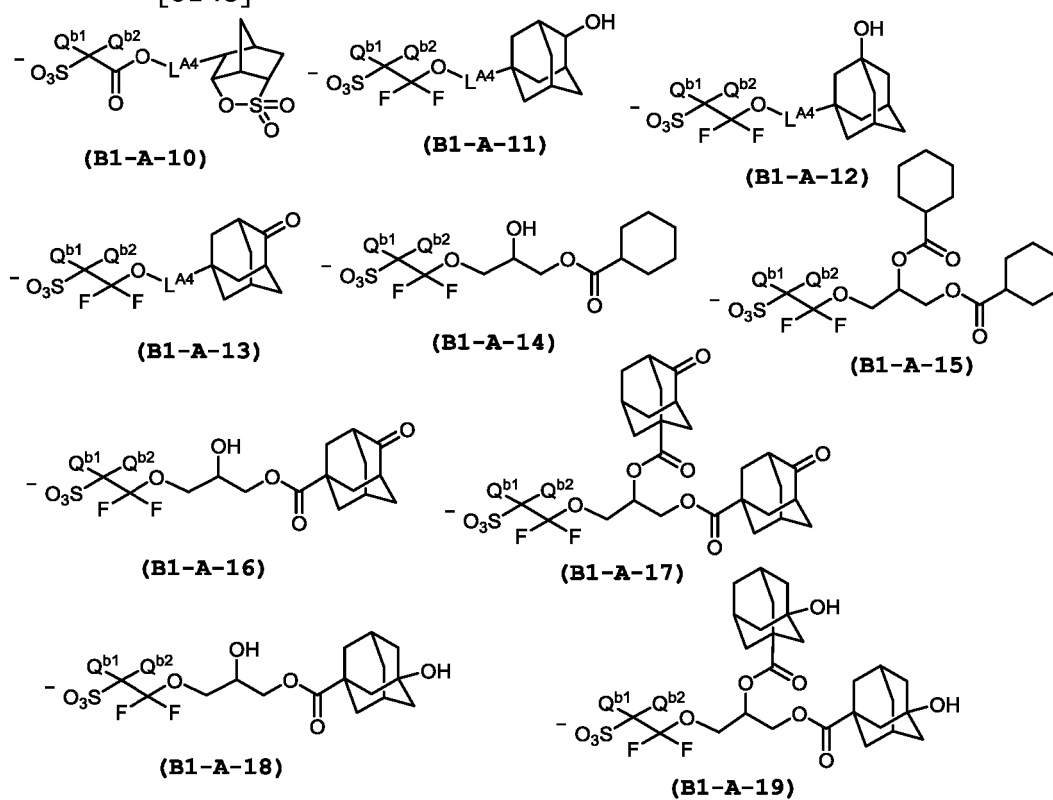
[0146]

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-55) [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-55).

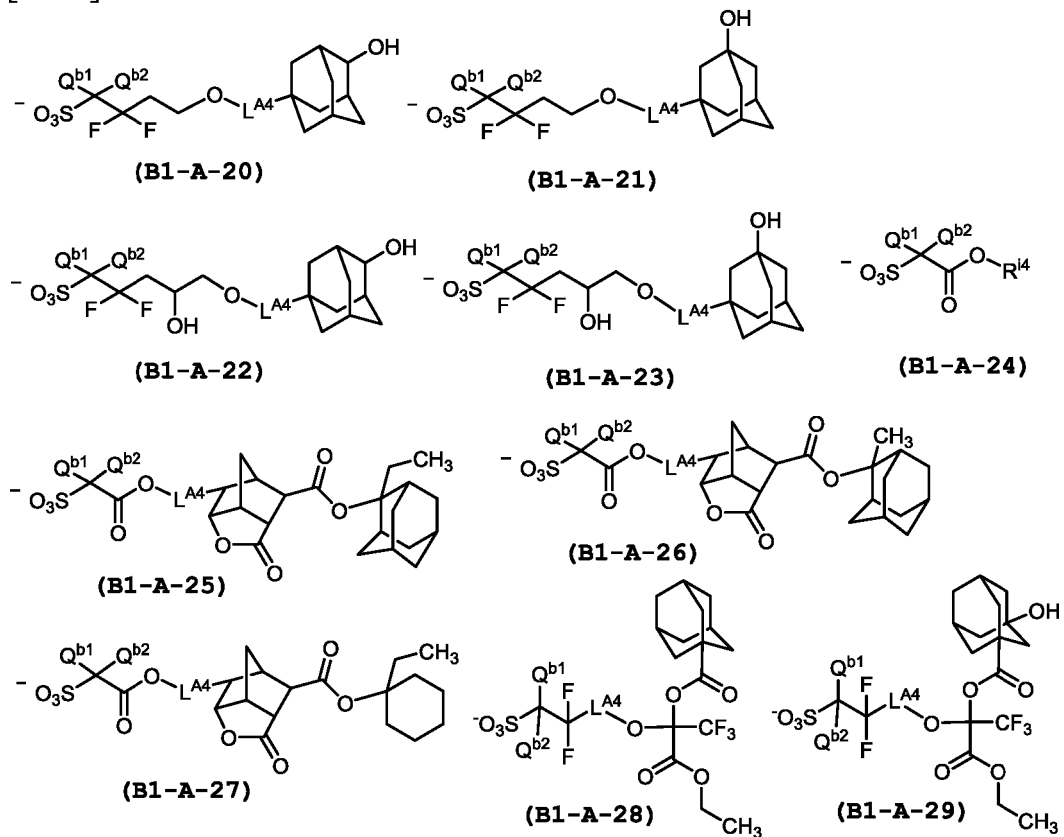
[0147]



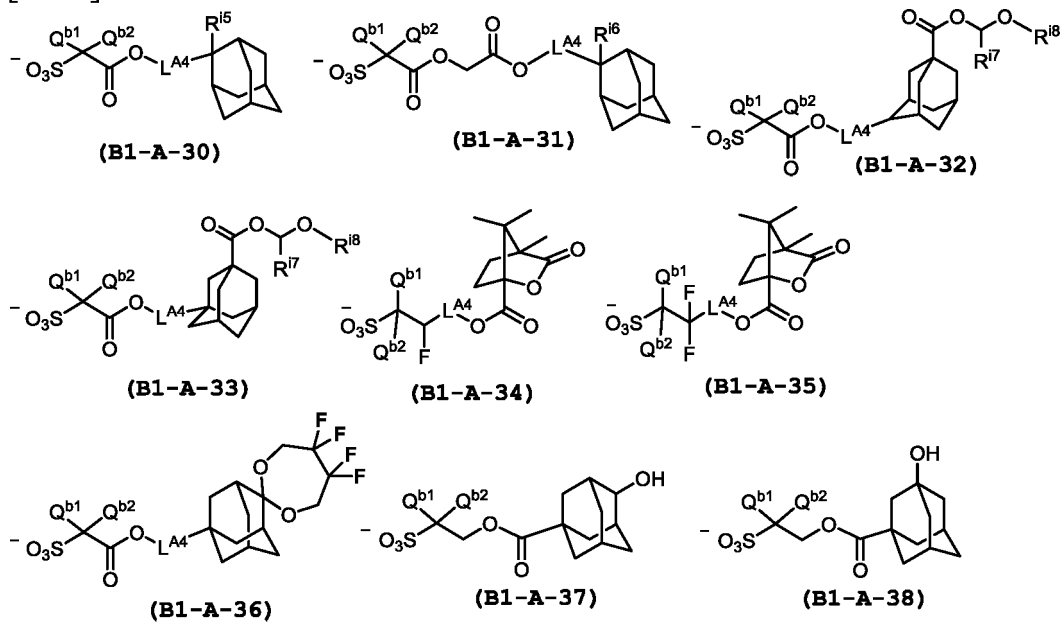
[0148]



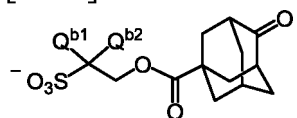
[0149]



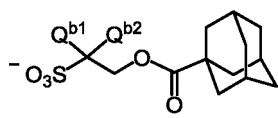
[0150]



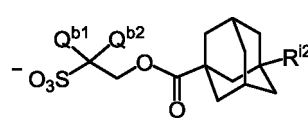
[0151]



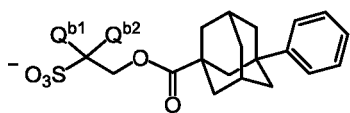
(B1-A-39)



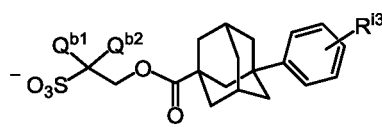
(B1-A-40)



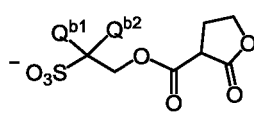
(B1-A-41)



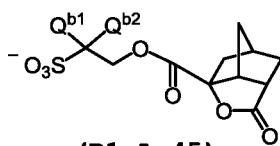
(B1-A-42)



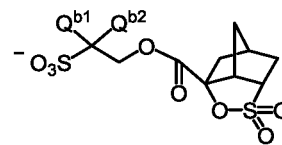
(B1-A-43)



(B1-A-44)

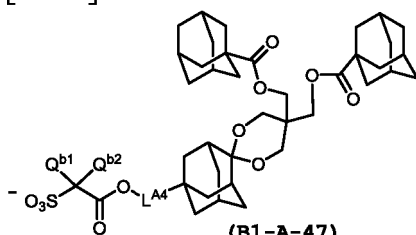


(B1-A-45)

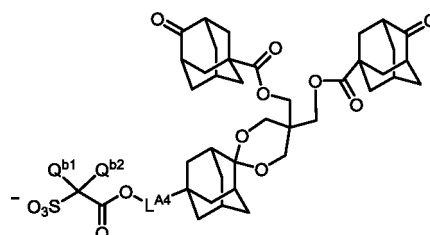


(B1-A-46)

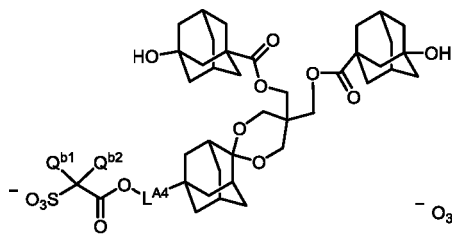
[0152]



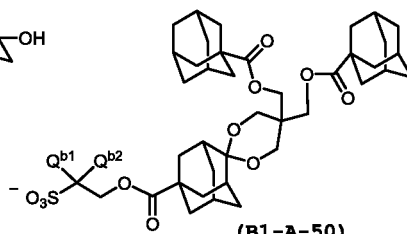
(B1-A-47)



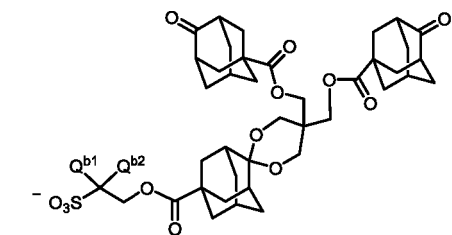
(B1-A-48)



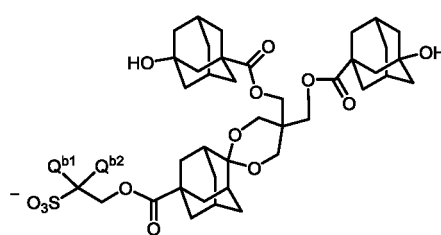
(B1-A-49)



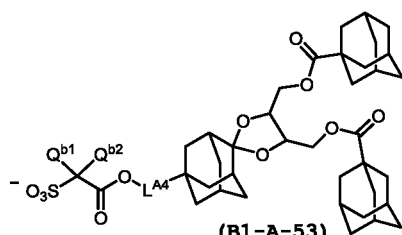
(B1-A-50)



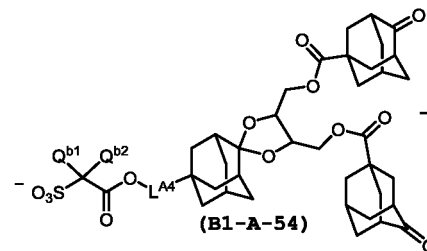
(B1-A-51)



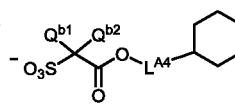
(B1-A-52)



(B1-A-53)



(B1-A-54)



(B1-A-55)

R^{i2} à R^{i7} représentent chacun indépendamment, par exemple, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence un groupe méthyle ou un groupe éthyle. R^{i8} est, par exemple, un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 12 atomes de carbone, de préférence un

5 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

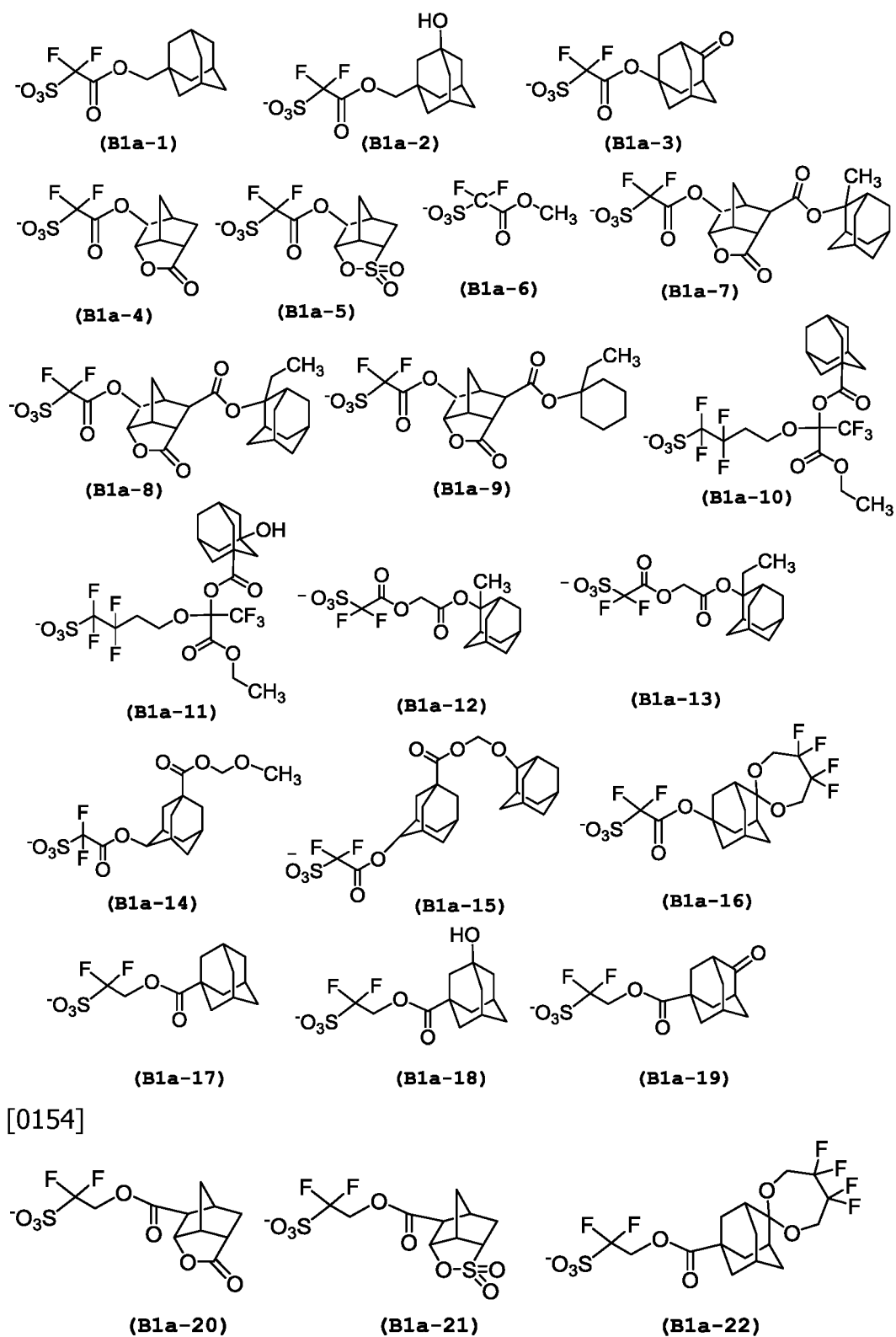
10 groupe éthyle, un groupe cyclohexyle ou un groupe adamantyle. L^{A4} est une simple liaison ou un groupe alcanediyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

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

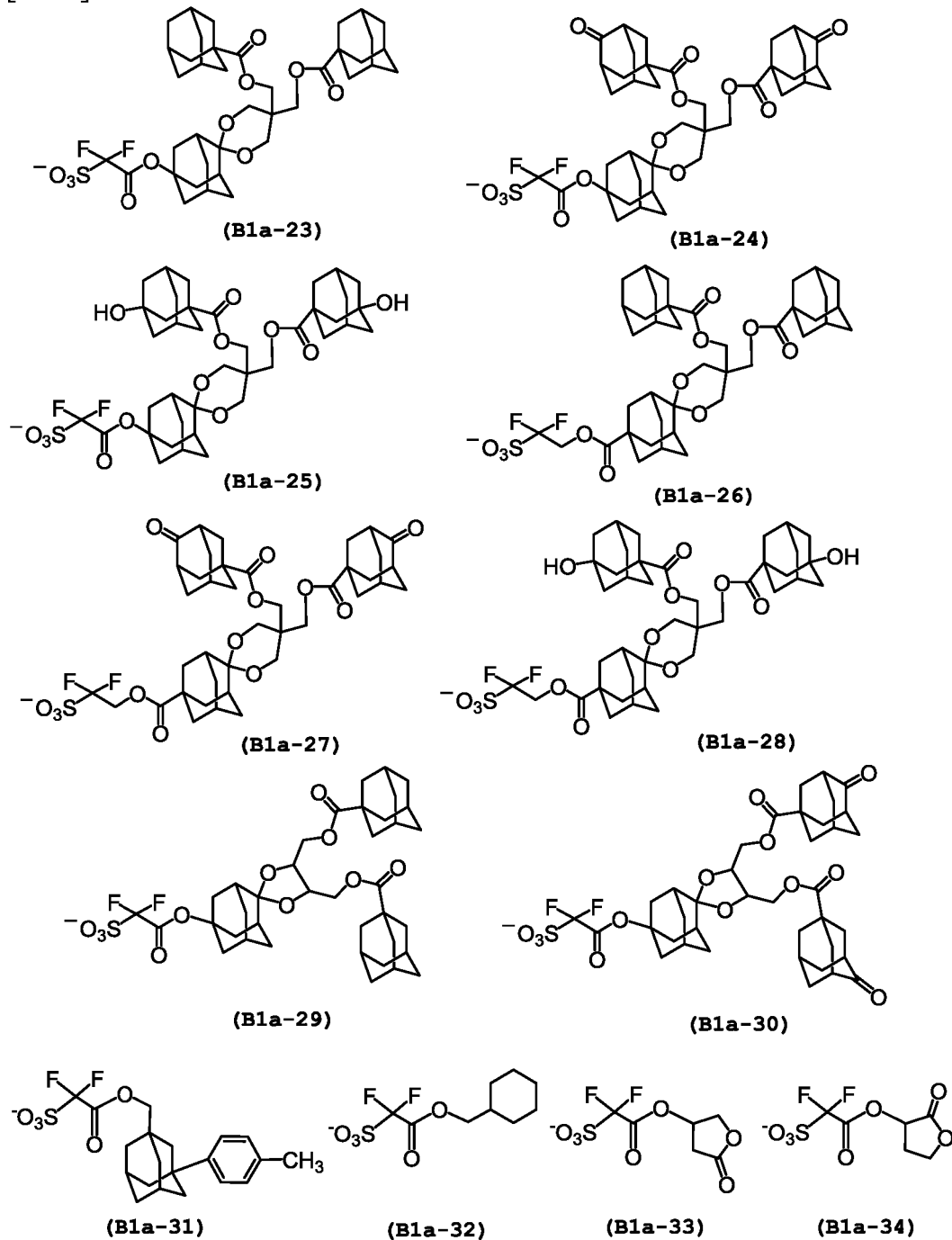
Des exemples spécifiques de l'anion dans le sel représenté par la formule (B1) incluent des anions mentionnés dans JP 2010-204646 A.

[0153]

15 Des exemples des anions dans le générateur d'acide (B1) sont de préférence des anions représentés par la formule (B1a-1) à la formule (B1a-34).



[0155]



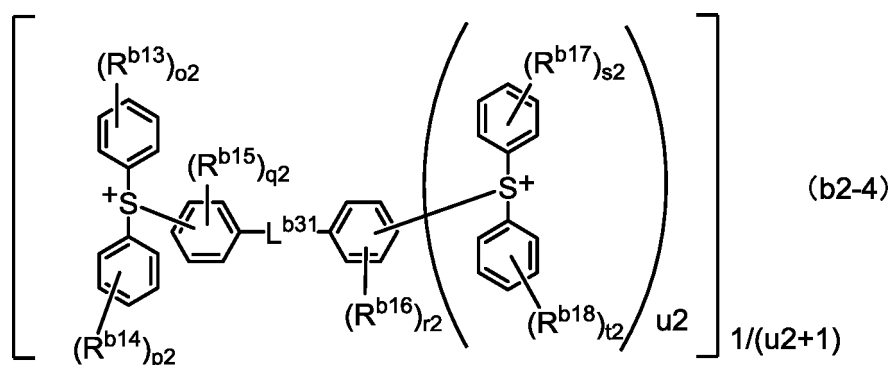
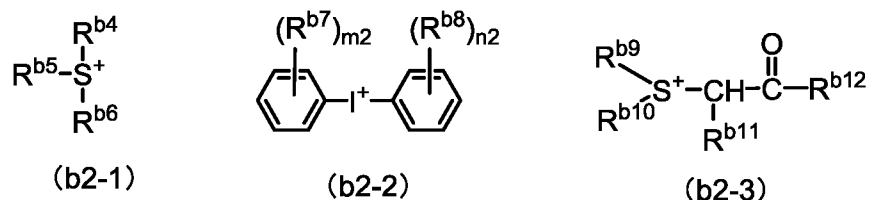
[0156]

Parmi ceux-ci, l'anion est de préférence un anion représenté par
 5 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-30).

[0157]

Des exemples de cation organique de Z^+ incluent un cation onium organique, un cation sulfonium organique, un cation iodonium organique, un cation ammonium organique, un cation benzothiazolium et un cation phosphonium organique. Parmi 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 (b2-1)" selon le numéro de la formule).

[0158]



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

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

et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné aromatique peut être substitué avec un atome d'halogène, un groupe hydroxy ou un groupe alcoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone,

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

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

10 m_2 et n_2 représentent chacun indépendamment un entier de 0 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,

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

20 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 $-CO-$,

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,

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

30 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 $-CH_2-$ inclus dans le cycle peut être remplacé par $-O-$, $-S-$ ou $-CO-$,

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,
 5 o_2 , p_2 , s_2 et t_2 représentent chacun indépendamment un entier de 0 à 5,

q_2 et r_2 représentent chacun indépendamment un entier de 0 à 4,

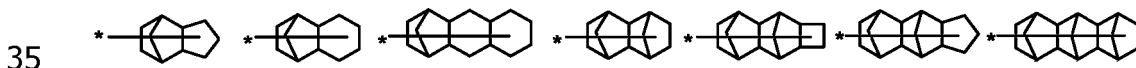
u_2 représente 0 ou 1, et
 10 quand o_2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b13} sont identiques ou différents, quand p_2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b14} sont identiques ou différents, quand q_2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b15} sont identiques ou différents, quand r_2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b16} sont identiques ou différents, quand s_2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b17} sont identiques ou
 15 différents, et quand t_2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b18} sont identiques ou différents.

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

Des exemples de groupe hydrocarboné à chaîne incluent les
 20 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}
 25 a de préférence 1 à 12 atomes de carbone.

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



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

Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique dans lequel un atome d'hydrogène est substitué avec un groupe hydrocarboné aliphatique incluent un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle, un groupe 2-méthyladamantan-2-yle, un groupe 2-éthyladamantan-2-yle, un groupe 2-isopropyladamantan-2-yle, un groupe méthylnorbornyle, un groupe isobornyle et analogues. Dans le groupe hydrocarboné alicyclique dans lequel un atome d'hydrogène est substitué avec un groupe hydrocarboné aliphatique, le nombre total d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné alicyclique et du groupe hydrocarboné aliphatique est de préférence 20 ou moins.

Des exemples de groupe hydrocarboné aromatique incluent les groupes aryle comme un groupe phényle, un groupe biphényle, un groupe naphthyle, un groupe phénanthryle, et analogues. Le groupe hydrocarboné aromatique peut avoir un groupe hydrocarboné à chaîne ou un groupe hydrocarboné alicyclique et des exemples de celui-ci incluent un groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné à chaîne (un groupe tolyle, un groupe xyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe p-méthylphényle, un groupe p-éthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyl-6-éthylphényle, etc.) et un groupe hydrocarboné aromatique comportant un groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle, etc.).

Quand un groupe hydrocarboné ou un groupe hydrocarboné alicyclique est inclus dans un groupe hydrocarboné aromatique, un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 18 atomes de carbone et un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone sont préférables.

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

Des exemples de groupe hydrocarboné à chaîne dans lequel un atome d'hydrogène est substitué avec un groupe hydrocarboné aromatique incluent les groupes aralkyle comme un groupe benzyle, un

groupe phénéthyle, un groupe phénylpropyle, un groupe trityle, un groupe naphthylméthyle et un groupe naphthyléthyle.

[0159]

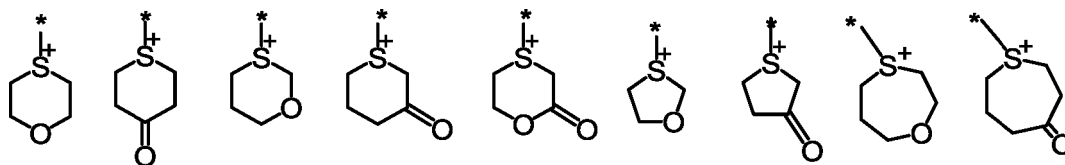
Des exemples de groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy,
 5 un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe heptyloxy, un groupe octyloxy, un groupe décylxy et un groupe dodécylxy.

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

10 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 alkylcarbonyloxy incluent un groupe méthylcarbonyloxy, un groupe éthylcarbonyloxy, un groupe propylcarbonyloxy, un groupe isopropylcarbonyloxy, un groupe butylcarbonyloxy,
 15 oxy, un groupe sec-butylcarbonyloxy, un groupe tert-butylcarbonyloxy, un groupe pentylcarbonyloxy, un groupe hexylcarbonyloxy, un groupe octylcarbonyloxy et un groupe 2-éthylhexylcarbonyloxy.

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
 20 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
 25 suivants et analogues. * représente un site de liaison.



Le cycle formé en combinant R^{b9} et R^{b10} ensemble peut être un
 30 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.

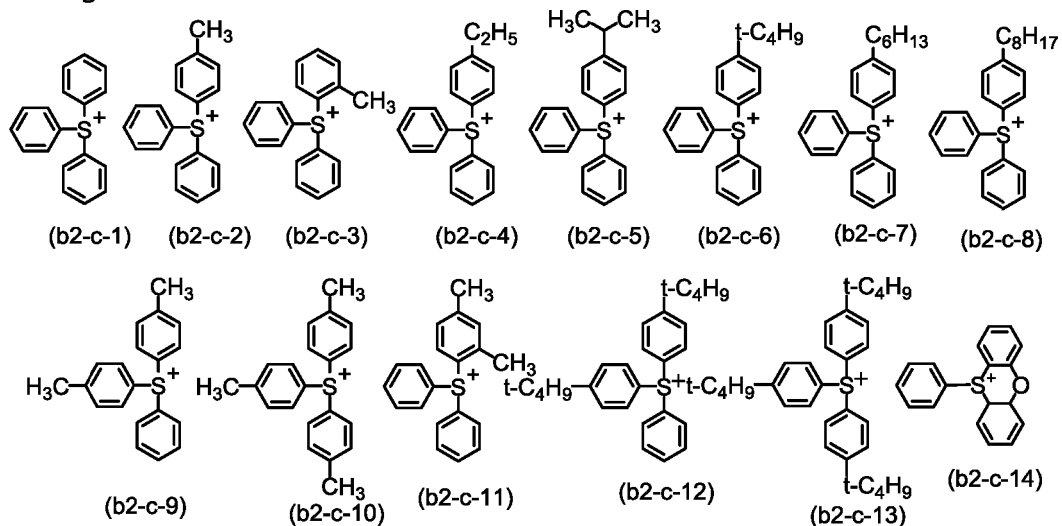
Le cycle formé en combinant R^{b11} et R^{b12} ensemble peut être un cycle monocyclique, polycyclique, aromatique, non aromatique, saturé ou insaturé. Ce cycle inclut un cycle à 3 à 12 chaînons et est de préférence un cycle à 3 à 7 chaînons. Des exemples de

5 ceux-ci incluent un cycle oxocycloheptane, un cycle oxocyclohexane, un cycle oxonorbornane, un cycle oxadamantane et analogues.

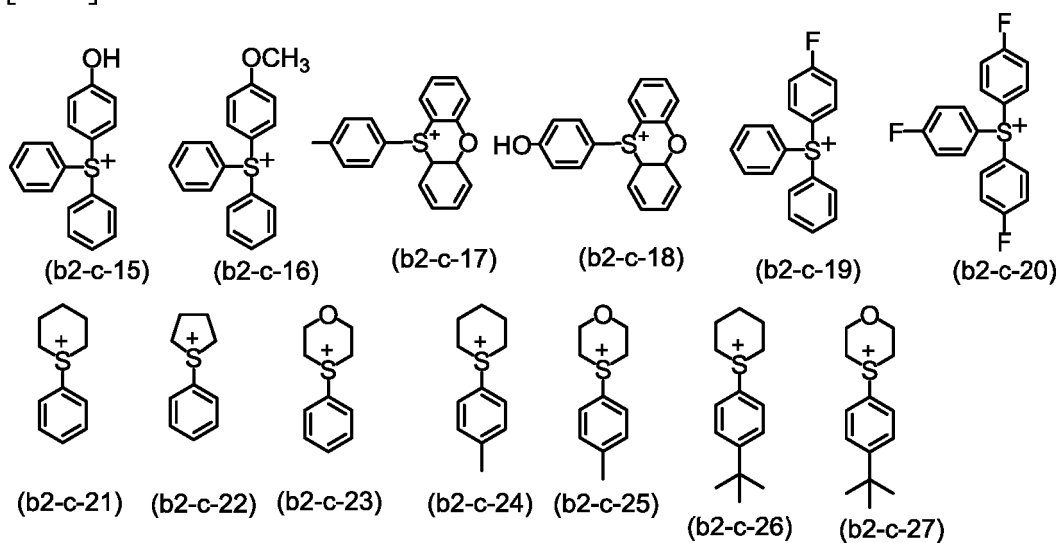
[0160]

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

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

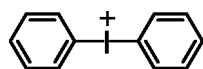


[0161]

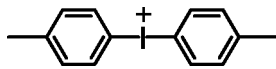


[0162]

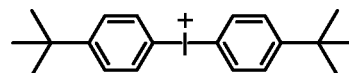
Des exemples de cation (b2-2) incluent les cations suivants et analogues.



(b2-c-28)



(b2-c-29)

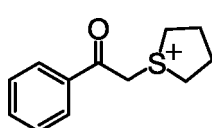


(b2-c-30)

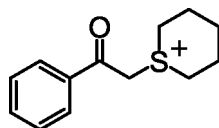
5

[0163]

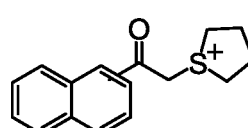
Des exemples de cation (b2-3) incluent les cations suivants et analogues.



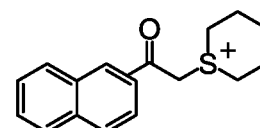
(b2-c-31)



(b2-c-32)



(b2-c-33)

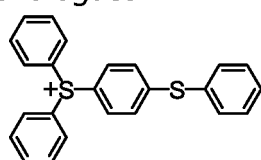


(b2-c-34)

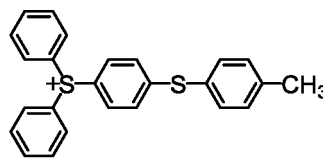
10

[0164]

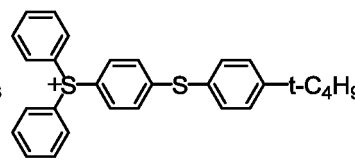
Des exemples de cation (b2-4) incluent les cations suivants et analogues.



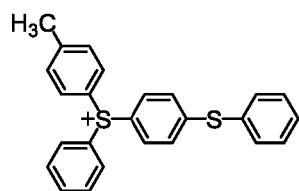
(b2-c-35)



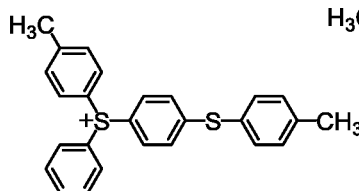
(b2-c-36)



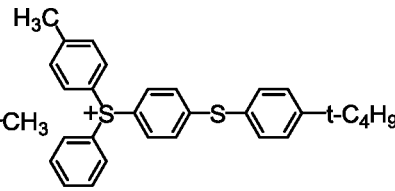
(b2-c-37)



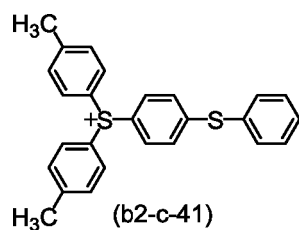
(b2-c-38)



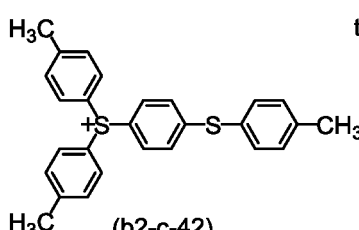
(b2-c-39)



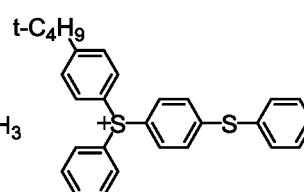
(b2-c-40)



(b2-c-41)



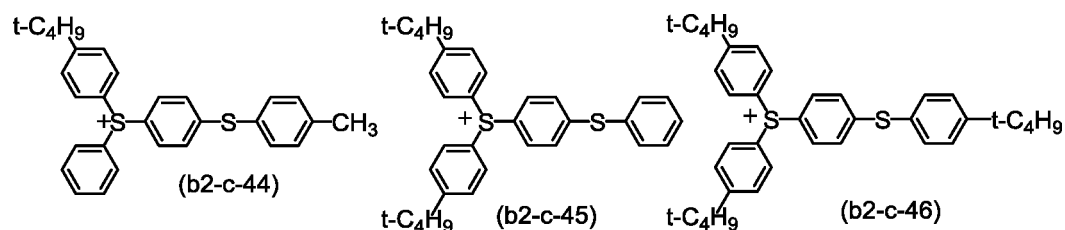
(b2-c-42)



(b2-c-43)

15

[0165]

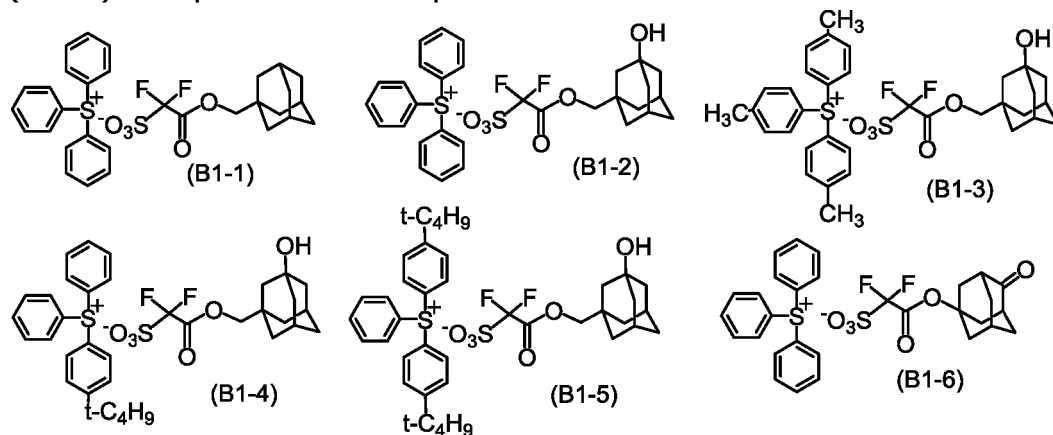


5 [0166]

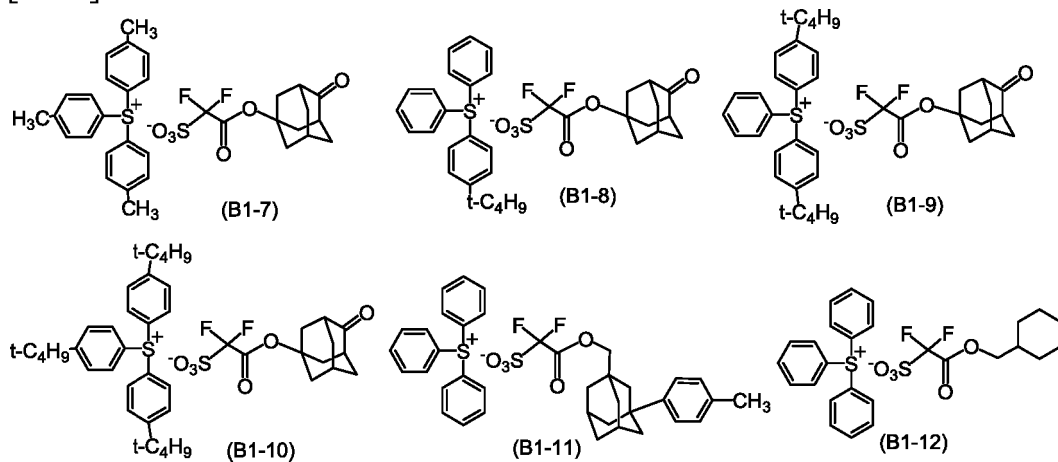
Le générateur d'acide (B) est une combinaison des anions susmentionnés et des cations organiques susmentionnés, et ceux-ci peuvent être éventuellement combinés. Des exemples du générateur d'acide (B) sont de préférence des combinaisons d'anions représentés par l'une quelconque de la formule (B1a-1) à la formule (B1a-3) et de la formule (B1a-7) à la formule (B1a-16), la formule (B1a-18), la formule (B1a-19) et de la formule (B1a-22) à la formule (B1a-34) avec un cation (b2-1) ou un cation (b2-3).

[0167]

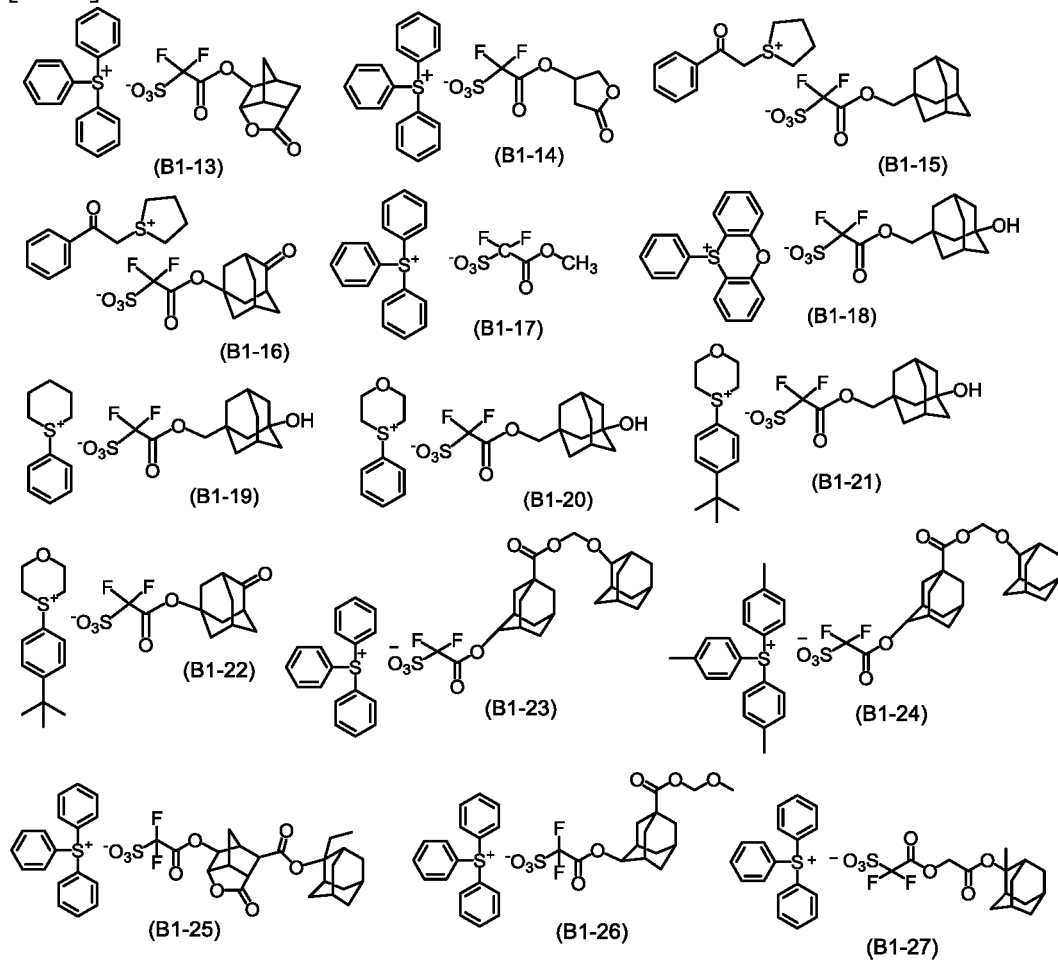
15 Des exemples du générateur d'acide (B) sont de préférence ceux représentés par la formule (B1-1) à la formule (B1-48). Parmi ceux-ci, ceux contenant un cation arylsulfonium sont préférés, et ceux représentés par la formule (B1-1) à la formule (B1-3), la formule (B1-5) à la formule (B1-7), la formule (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 (B1-48) sont particulièrement préférables.

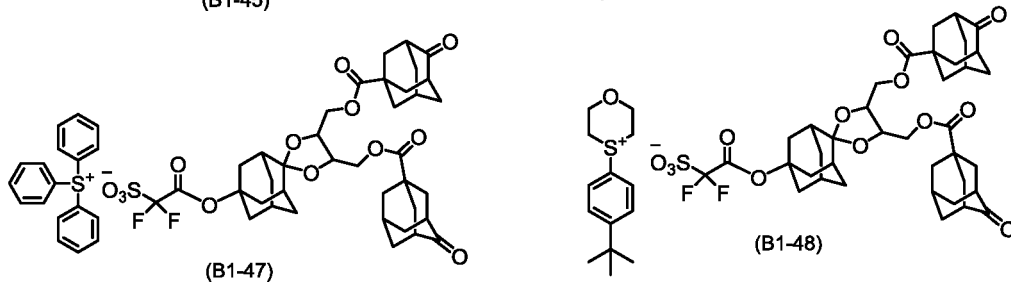
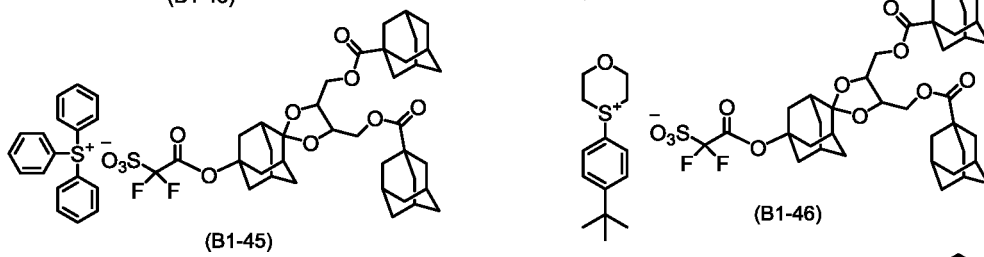
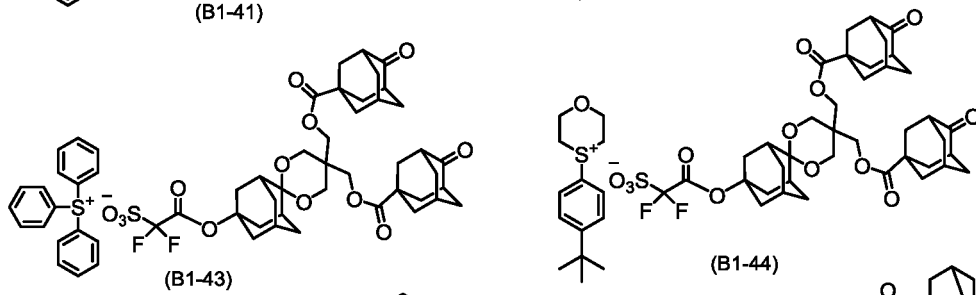
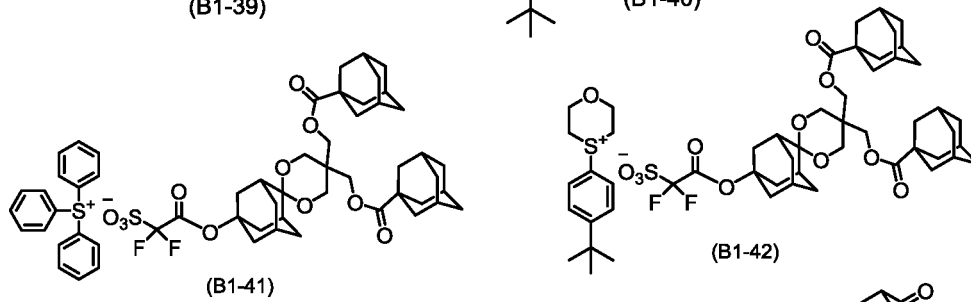
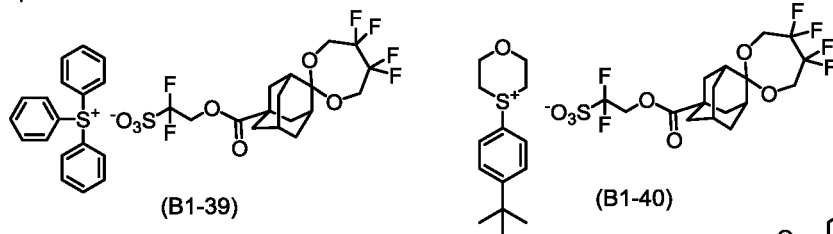
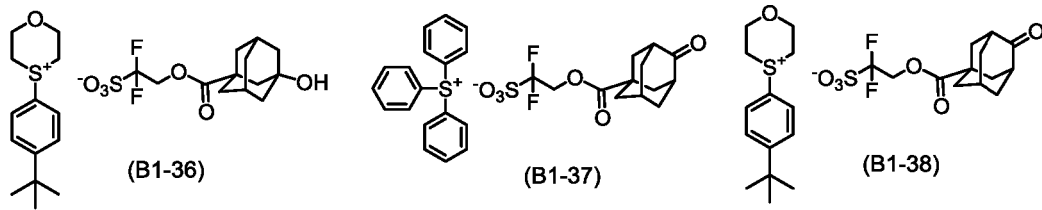


[0168]



[0169]





[0172]

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 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.

[0173]

10 <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'amylole et le pyruvate d'éthyle; les cétones comme l'acétone, la méthylisobutylicétone, 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.

[0174]

<Agent de désactivation « Quencher » (C)>

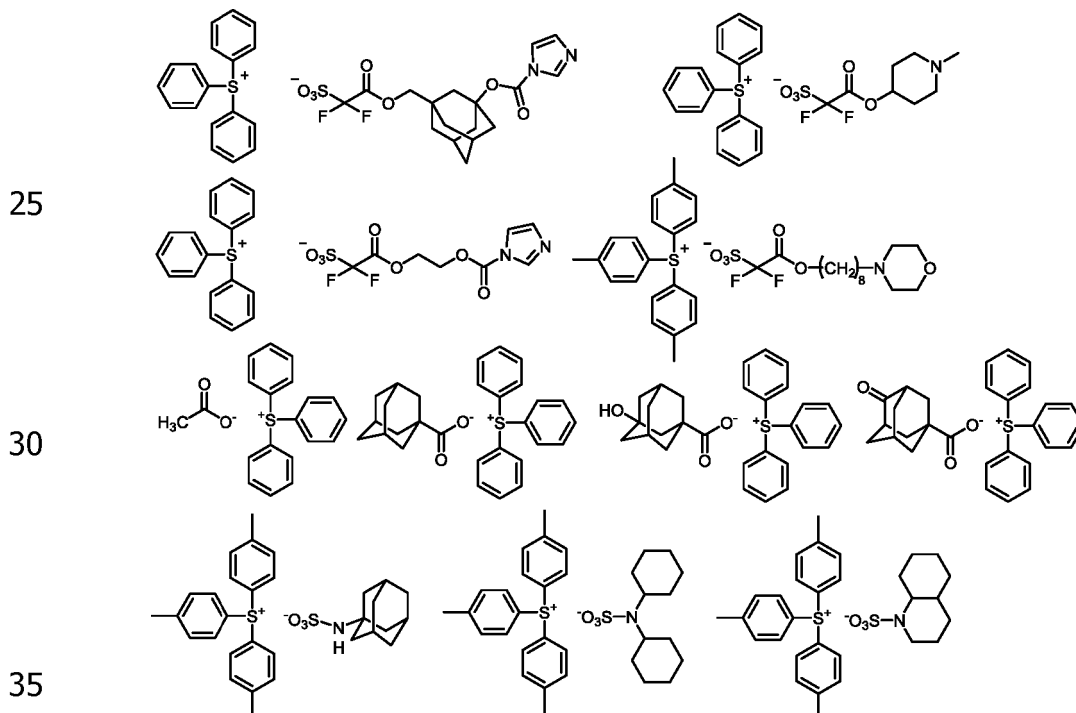
Des exemples d'agent de désactivation (C) incluent un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir d'un générateur d'acide (B) et un composé organique contenant de l'azote basique. La teneur de l'agent de désactivation (C) est de préférence environ 0,01 à 5% en masse, et de préférence de 0,01 à 3% en masse sur la base de la quantité du composant solide de la composition de résist.

[0175]

<Sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide>

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

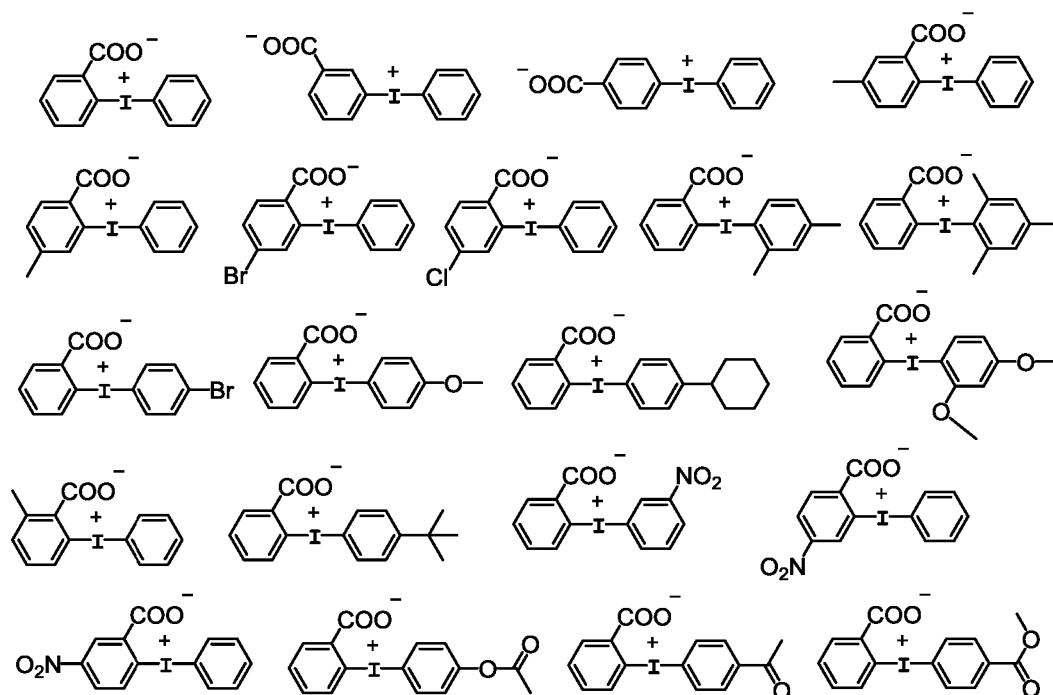
Des exemples de sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide (B) incluent les sels représentés par les formules suivantes, un sel représenté par la formule (D) mentionné dans JP 2015-147926 A (dans la suite appelé parfois "sel interne d'acide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



[0176]

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

5



[0177]

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

Des exemples d'amine incluent la 1-naphtylamine, la 2-naphtylamine, l'aniline, la diisopropylaniline, la 2-, 3- ou 4-méthylaniline, la 4-nitroaniline, la N-méthylaniline, la N,N-diméthylaniline, la 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 trihexylamine, la triheptylamine, la trioctylamine, la trinonylamine, la tridécylamine, la méthyldibutylamine, la méthyldipentylamine, la méthyldihexylamine, la méthyldicyclohexylamine, la méthyldiheptylamine, la méthyldioctylamine, la méthyldinonylamine, la méthyldidécylamine,

l'éthyldibutylamine, l'éthyldipentylamine, l'éthyldihexylamine,
l'éthyldiheptylamine, l'éthyldioctylamine, l'éthyldinonylamine,
l'éthyldidécylamine, la dicyclohexylméthylamine, la tris[2-(2-
méthoxyéthoxy)éthyl]amine, la triisopropanolamine, l'éthylènediamine, la
5 tétraméthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, le 4,4'-diamino-1,2-
diphényléthane, le 4,4'-diamino-3,3'-diméthyldiphénylméthane, le 4,4'-
diamino-3,3'-diéthylidiphénylméthane, 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,
10 le 1,2-di(4-pyridyl)éthène, le 1,3-di(4-pyridyl)propane, le 1,2-di(4-
pyridyloxy)éthane, la di(2-pyridyl)cétone, le sulfure de 4,4'-dipyridyle,
le disulfure de 4,4'-dipyridyle, la 2,2'-dipyridylamine, la 2,2'-dipicolylamine,
la bipyridine et analogues, de préférence les amines aromatiques
comme la diisopropylaniline, et de préférence encore la 2,6-
15 diisopropylaniline.

[0178]

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

[0179]

<Autres composants>

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

[0180]

<Préparation de composition de résist>

35 La composition de résist de la présente invention peut être
préparée par mélange d'une résine (A), d'un générateur d'acide (B), et
d'un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide

généralisé à partir du générateur d'acide, et si nécessaire, d'une résine (AY), d'une résine (X), d'un agent de désactivation (C), d'un solvant (E), et d'autres composants (F). L'ordre de mélange de ces composants est un ordre quelconque et il n'est pas limité particulièrement. Il est possible de
5 choisir, comme température pendant le mélange, une température appropriée de 10 à 40°C, selon le type de la résine, la solubilité dans le solvant (E) de la résine et analogues. Il est possible de choisir, comme durée de mélange, une durée appropriée de 0,5 à 24 heures selon la température de mélange. Le moyen de mélange n'est pas particulièrement
10 limité et il est possible d'utiliser un mélange avec agitation.

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

[0181]

15 <Procédé pour produire un motif de résist>

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,
- 20 (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.

25 La composition de résist peut être appliquée habituellement sur 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
30 film antireflet organique peut être formé sur le substrat.

Le solvant est retiré par séchage de la composition appliquée pour former une couche de composition. Le séchage est conduit par évaporation du solvant au moyen d'un dispositif de chauffage comme une plaque chauffante (appelé "précuisson") ou un dispositif de
35 décompression. La température de chauffage est de préférence 50 à 200°C et la durée de chauffage est de préférence 10 à 180 secondes. La

pression pendant le séchage sous pression réduite est de préférence environ 1 à $1,0 \times 10^5$ Pa.

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

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

La couche de composition chauffée est habituellement développée avec une solution de développement au moyen d'un appareil de développement. Des exemples de procédé de développement incluent un procédé par immersion, un procédé à palettes, un procédé par pulvérisation, un procédé de distribution dynamique et analogues. La température de développement est de préférence, par exemple, 5 à 60°C et la durée de développement est de préférence, par exemple, 5 à 300 secondes. Il est possible de produire un motif de résist positif ou un motif de résist négatif en choisissant le type de la solution de développement comme suit.

[0182]

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

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

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

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

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

En particulier, la solution de développement organique est de préférence une solution de développement contenant de l'acétate de butyle et/ou de la 2-heptanone. La teneur totale de l'acétate de butyle et de la 2-heptanone dans la solution de développement organique est de

préférence 50% en masse ou plus et 100% en masse ou moins, de préférence encore 90% en masse ou plus et 100% en masse ou moins, et de préférence encore la solution de développement organique est composée essentiellement d'acétate de butyle et/ou de 2-heptanone.

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

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

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

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

[0183]

<Applications>

20 La composition de résist de la présente invention est appropriée comme composition de résist pour exposition à un laser excimère à KrF, une composition de résist pour exposition à un laser excimère à ArF, une composition de résist pour exposition à un faisceau d'électrons (FE) ou une composition de résist pour exposition aux ultraviolets extrêmes (UVE),
25 et plus appropriée comme composition de résist pour exposition à un faisceau d'électrons (EB) ou comme composition de résist pour exposition aux EUV et la composition de résist est utile pour le traitement fin des semi-conducteurs.

30 Exemples

[0184]

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
35 contraire.

La masse moléculaire moyenne en poids est une valeur déterminée par chromatographie par perméation de gel. Les conditions d'analyse de la chromatographie par perméation de gel sont comme suit.

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

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

Éluant: tétrahydrofurane

Débit: 1,0 mL/min

10 Détecteur: détecteur RI

Température de la colonne: 40°C

Quantité d'injection: 100 µL

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

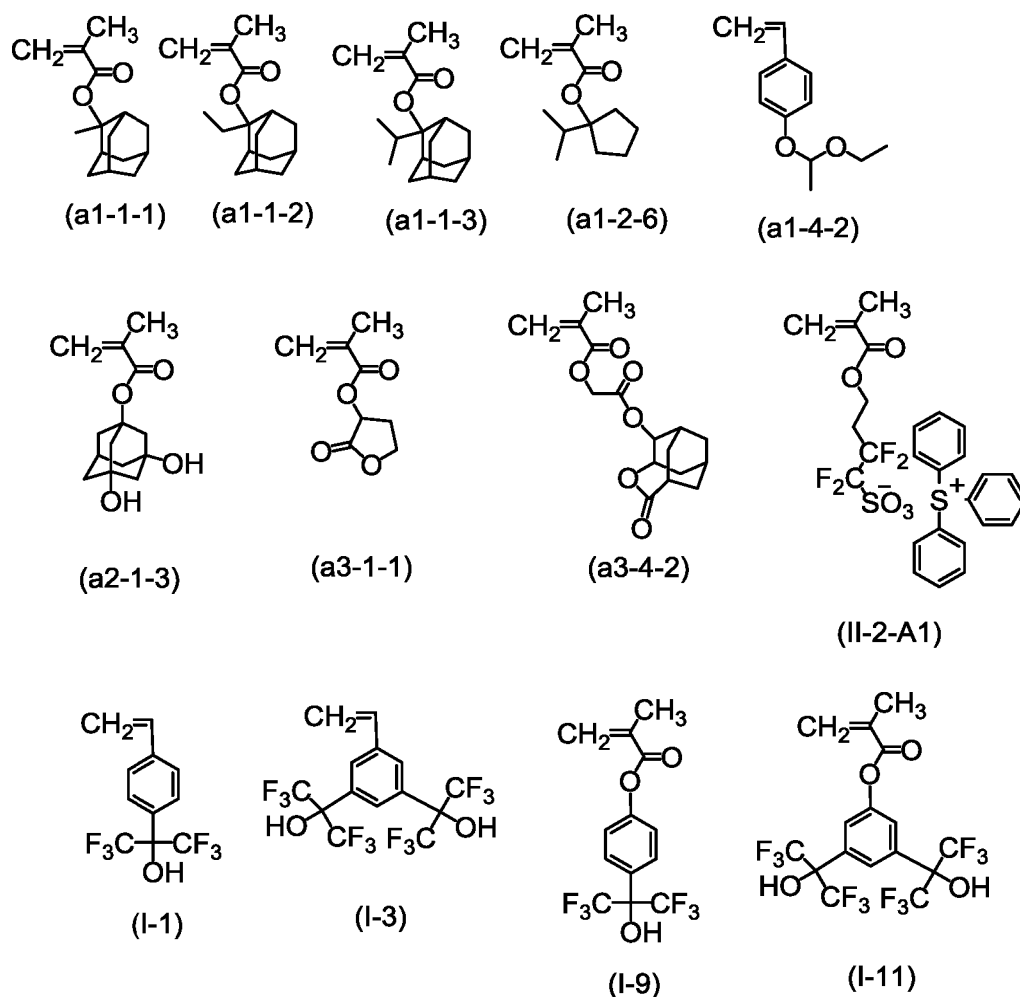
15 Les structures des composés ont été confirmées en mesurant un pic d'ion moléculaire par spectrométrie de masse (chromatographie liquide: Modèle 1100, fabriqué par Agilent Technologies, Inc., spectrométrie de masse: Modèle LC/MSD, fabriqué par Agilent Technologies, Inc.). La valeur de ce pic d'ion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

[0185]

Synthèse de résine

Les composés (monomères) utilisés dans la synthèse des résines (A) sont indiqués ci-dessous.

25



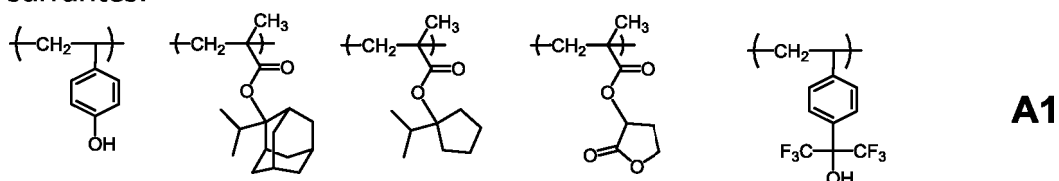
Ci-après, ces monomères sont appelés «monomères (a1-1-3)» en fonction du nombre de la formule.

[0186]

5 Exemple 1 (Synthèse de la résine A1)

On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6), un monomère (a3-1-1) et un monomère (I-1) comme monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 34: 20: 31: 3: 12 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6): monomère (a3-1-1): monomère (I-1)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été ajouté en une quantité de 7% en moles sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation du mélange par chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une

5 solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 6 heures et en outre une isolation par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine A1 (copolymère) ayant une masse moléculaire moyenne en poids d'environ $5,6 \times 10^3$ avec un rendement de 68%. Cette résine A1 inclut les unités structurales suivantes.



10

[0187]

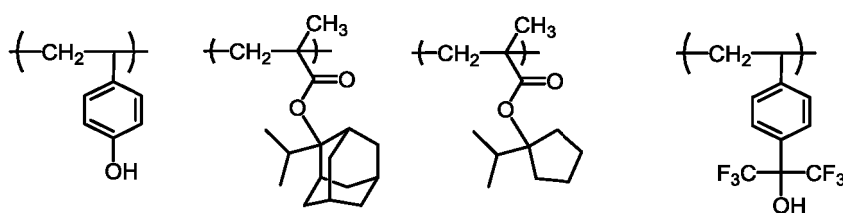
Exemple 2 (Synthèse de la résine A2)

15 On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6) et un monomère (I-1) comme monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 34: 20: 34: 12 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6): monomère (I-1)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse

20 totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été ajouté en une quantité de 7% en moles sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-

25 toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 6 heures et en outre une isolation par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine A2 (copolymère) ayant un poids

30 moléculaire moyen en poids d'environ $5,5 \times 10^3$ avec un rendement de 64%. Cette résine A2 inclut les unités structurales suivantes

**A2**

[0188]

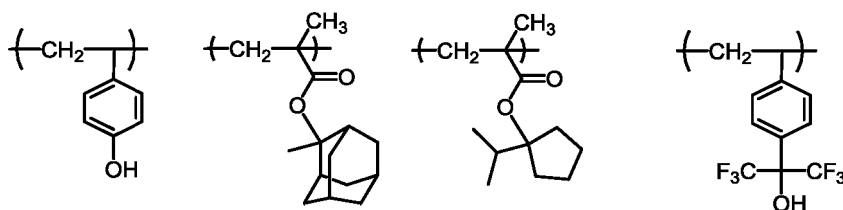
On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-1), un monomère (a1-2-2) et un monomère (I-1) comme monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 34: 20: 34: 12

5 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-1): monomère (a1-2-6): monomère (I-1)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de

10 l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été ajouté en une quantité de 7% en moles sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation

15 pendant 6 heures et en outre une isolation par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine A3 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,8 \times 10^3$ avec un rendement de

20 84%. Cette résine A3 inclut les unités structurales suivantes.

**A3**

[0189]

25 Exemple 4 [Synthèse de la résine A4]

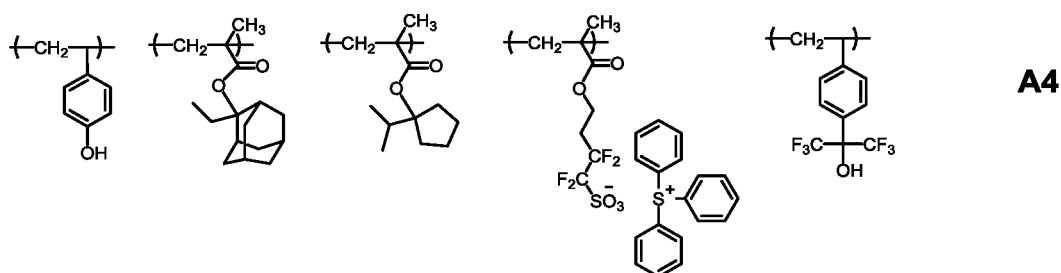
On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-2), un monomère (a1-2-6), un monomère (II-2-A1) et un monomère (I-1) comme monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 30: 35: 20: 5: 10 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-2):

monomère (a1-2-6), monomère (II-2-A1): monomère (I-1)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été

5 ajouté en une quantité de 7% en moles sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 6 heures et en outre une isolation par séparation.

10 La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine A4 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,7 \times 10^3$ avec un rendement de 78%. Cette résine A4 inclut les unités structurales

15 suivantes.



[0190]

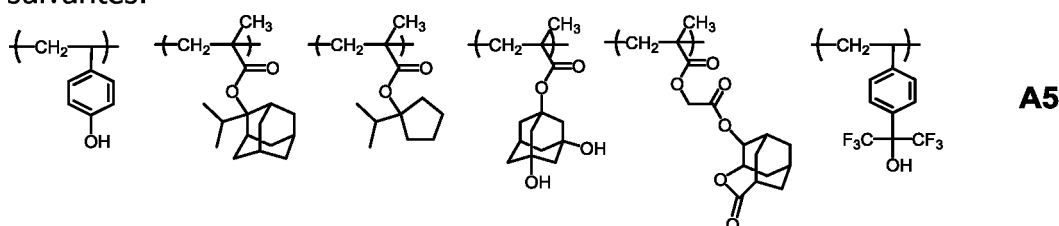
Exemple 5 [Synthèse de la résine A5]

20 On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6), un monomère (a2-1-3), un monomère (a3-4-2) et un monomère (I-1) en tant que monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 32: 20: 25: 3: 10: 10 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6): monomère (a2-1-3):

25 monomère (a3-4-2): monomère (I-1)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone 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) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en les quantités respectives de 1,2%

30 en moles et de 3,6% en moles sur la base du nombre total en moles de tous les monomères, suivi d'un chauffage à 73°C pendant environ 5

heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 3 heures et en outre une isolation par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine A5 ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,9 \times 10^3$ avec un rendement de 63%. Cette résine A5 inclut les unités structurales suivantes.

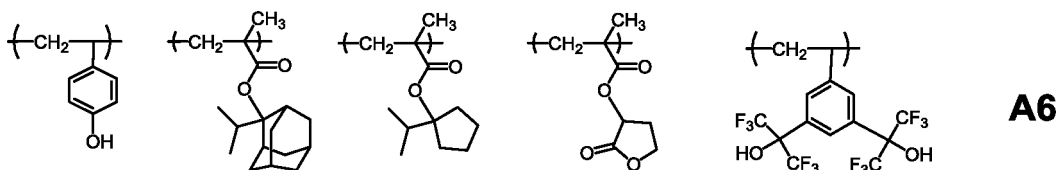


10 [0191]

Exemple 6 [Synthèse de la résine A6]

On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6), un monomère (a3-1-1) et un monomère (I-3) comme monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 34: 20: 31: 3: 12 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6), monomère (a3-1-1): monomère (I-3)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été ajouté en une quantité de 7% en moles sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 6 heures et en outre une isolation par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine A6 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,3 \times 10^3$ avec un rendement de 60%. Cette résine A6 inclut les unités structurales suivantes.

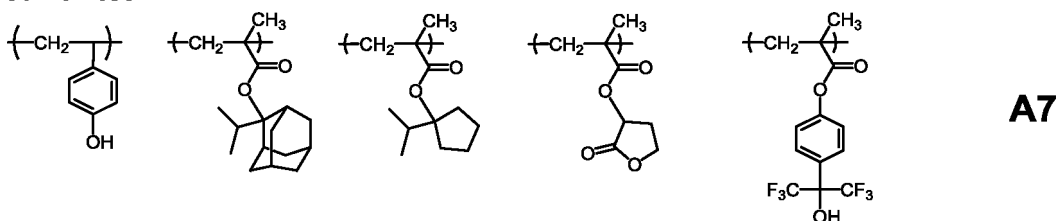
15
20
25
30



[0192]

Exemple 7 [Synthèse de la résine A7]

On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6), un monomère (a3-1-1) et un monomère (I-9) comme monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 34: 20: 31: 3: 12 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1 à 3): monomère (a1-2-6): monomère (a3-1-1): monomère (I-9)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été ajouté en une quantité de 7% en moles sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 6 heures et en outre une isolation par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine A7 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,5 \times 10^3$ avec un rendement de 69%. Cette résine A7 inclut les unités structurales suivantes.



[0193]

Exemple 8 [Synthèse de la résine A8]

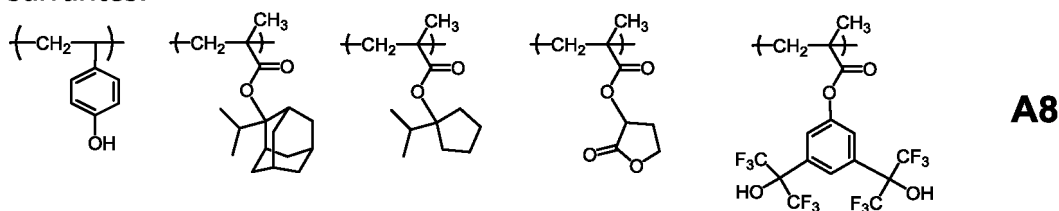
On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6), un monomère (a3-1-1) et un monomère (I-11) comme monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 34: 20: 31: 3: 12 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-3):

monomère (a1-2-6), monomère (a3-1-1): monomère (I-11)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été

5 ajouté en une quantité de 7 en mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 6 heures et en outre une isolation par séparation.

10 La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine A8 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,1 \times 10^3$ avec un rendement de 63%. Cette résine A8 inclut les unités structurales

15 suivantes.



[0194]

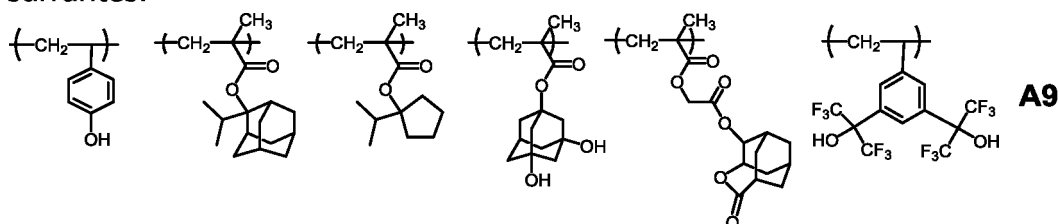
Exemple 9 [Synthèse de la résine A9]

20 On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6), un monomère (a2-1-3), un monomère (a3-4-2) et un monomère (I-3) en tant que monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 32: 20: 25: 3: 10: 10 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6): monomère (a2-1-3):

25 monomère (a3-4-2): monomère (I-3)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone 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) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en les quantités respectives de 1,2%

30 en moles et de 3,6% en moles sur la base du nombre total en moles de tous les monomères, suivi d'un chauffage à 73°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 3 heures et en outre

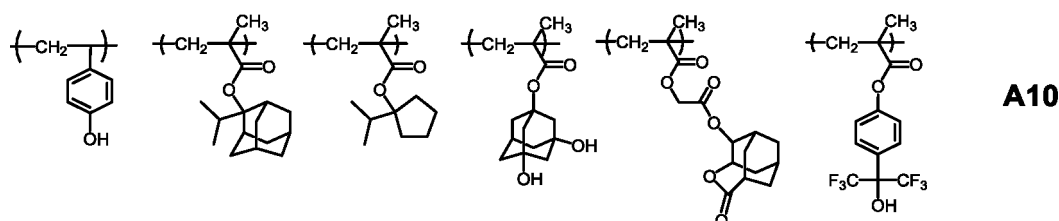
- une isolation par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine A9 ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,6 \times 10^3$ avec un rendement de 58%. Cette résine A9 inclut les unités structurales suivantes.



[0195]

Exemple 10 [Synthèse de la résine A10]

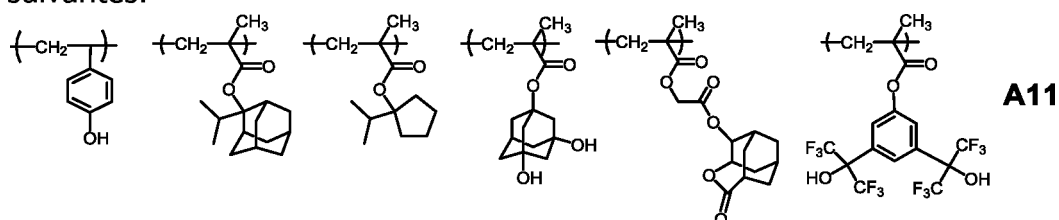
- On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6), un monomère (a2-1-3), un monomère (a3-4-2) et un monomère (I-9) en tant que monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 32: 20: 25: 3: 10: 10 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6): monomère (a2-1-3): monomère (a3-4-2): monomère (I-9)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone 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) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en les quantités respectives de 1,2% en moles et de 3,6% en moles sur la base du nombre total en moles de tous les monomères, suivi d'un chauffage à 73°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 3 heures et en outre une isolation par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine A10 ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 66%. Cette résine A10 inclut les unités structurales suivantes.



[0196]

Exemple 11 [Synthèse de la résine A11]

On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6), un monomère (a2-1-3), un monomère (a3-4-2) et d'un monomère (I-11) en tant que monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 32: 20: 25: 3: 10: 10 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6): monomère (a2-1-3): monomère (a3-4-2): monomère (I-11)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone 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) ont été ajoutés en tant qu'amorceurs en les quantités respectives de 1,2% en moles et de 3,6% en moles sur la base du nombre total en moles de tous les monomères, suivi d'un chauffage à 73°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 3 heures et en outre une isolation par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine A11 ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,1 \times 10^3$ avec un rendement de 61%. Cette résine A11 inclut les unités structurales suivantes.

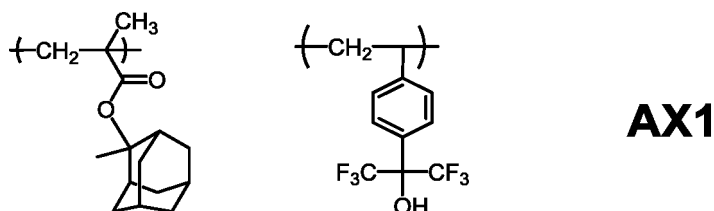


25 [0197]

Exemple de synthèse 1 [Synthèse de la résine AX1]

On a utilisé un monomère (a1-1-1) et un monomère (I-1) en tant que monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 31:69 [monomère (a1-1-1): monomère (I-1)].

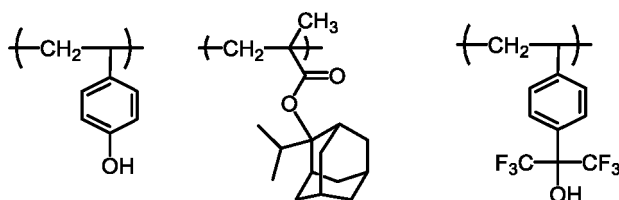
Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été ajouté en une quantité de 7 en mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite la solution de polymérisation a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine AX1 ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,9 \times 10^3$ avec un rendement de 89%. Cette résine AX1 inclut les unités structurales suivantes.



[0198]

Exemple de synthèse 2 [Synthèse de la résine AX2]

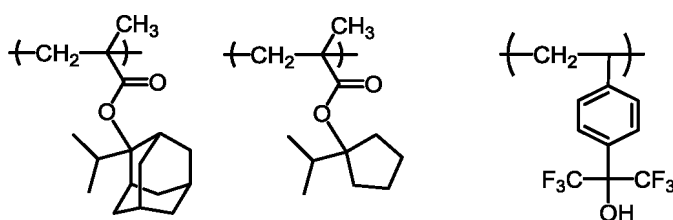
On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-3) et d'un monomère (I-1) en tant que monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 34:54:12 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-3): monomère (I-1)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été ajouté en une quantité de 7 en mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite la solution de polymérisation a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine AX2 ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 55%. Cette résine AX2 inclut les unités structurales suivantes.

**AX2**

[0199]

Exemple de synthèse 3 [Synthèse de la résine AX3]

On a utilisé un monomère (a1-1-3), un monomère (a1-2-6) et un monomère (I-1) comme monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 20:34:46 [monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6): monomère (I-1)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été ajouté en une quantité de 7 en mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite la solution de polymérisation a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine AX3 ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,7 \times 10^3$ avec un rendement de 64%. Cette résine AX3 inclut les unités structurales suivantes.

**AX3**

20

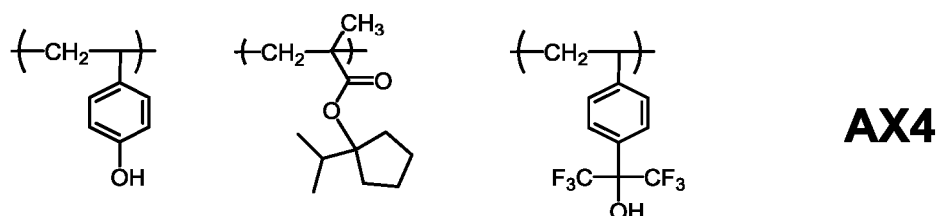
[0200]

Exemple de synthèse 4 [Synthèse de la résine AX4]

On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-2-6) et un monomère (I-1) comme monomères. Ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 34:54:12 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-2-6): monomère (I-1)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été ajouté en une quantité

25

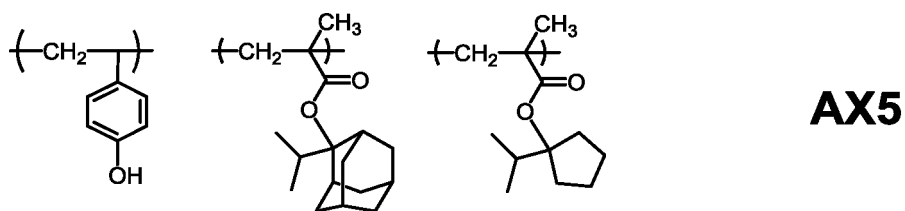
de 7 en mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 3 heures et en outre une isolation par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine AX4 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,8 \times 10^3$ avec un rendement de 91%. Cette résine AX4 inclut les unités structurales suivantes.



[0201]

Exemple de synthèse 5 [Synthèse de la résine AX5]

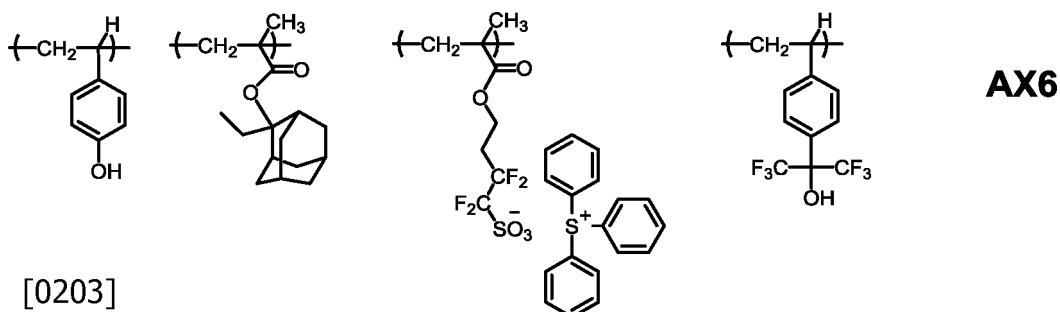
On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) en tant que monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:24:38 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été ajouté en une quantité de 7 en mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 6 heures et en outre une isolation par séparation. La couche organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et une collecte pour obtenir une résine AX5 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,3 \times 10^3$ avec un rendement de 65%. Cette résine AX5 inclut les unités structurales suivantes.



[0202]

Exemple de synthèse 6 [Synthèse de la résine AX6]

On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-2), un
 5 monomère (II-2-A1) et un monomère (I-1) en tant que monomères. Ces
 monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 30: 35: 5: 30
 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-2): monomère (II-2-A1):
 monomère (I-1)]. Ce mélange de monomères a ensuite été mélangé avec
 10 de la méthylisobutylcétone en une quantité égale à 1,5 fois la masse
 totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de
 l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été ajouté en une quantité
 de 7 en mol% sur la base du nombre molaire total de tous les
 monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à
 85°C pendant environ 5 heures. Ensuite, une solution aqueuse d'acide p-
 15 toluènesulfonique a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation
 pendant 6 heures et en outre une isolation par séparation. La couche
 organique ainsi récupérée a été versée dans une grande quantité de n-
 heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et
 une collecte pour obtenir une résine AX6 (copolymère) ayant un poids
 20 moléculaire moyen en poids d'environ $5,3 \times 10^3$ avec un rendement de
 65%. Cette résine AX6 inclut les unités structurales suivantes.



25

[0203]

<Préparation des compositions de résist>

Un mélange obtenu en mélangeant et en dissolvant les
 composants respectifs indiqués dans le tableau 1 a été filtré à travers un

filtre en résine au fluor ayant un diamètre de pores de 0,2 µm pour préparer des compositions de résist.

[0204]

5 [Tableau 1]

Composition de résist	Résine	Générateur d'acide	Agent de désactivation	PB / PEB
Composition 1	A1 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition 2	A2 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition 3	A3 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition 4	A4 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition 5	A5 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition 6	A6 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition 7	A7 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition 8	A8 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition 9	A9 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition 10	A10 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition 11	A11 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition Comparative 1	AX1 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition de référence 1	AX2 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition de référence 2	AX3 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition de référence 3	AX4 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition de référence 4	AX5 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C
Composition comparative 2	AX6 = 10 parties	B1-43 = 3.4 parties	D1 = 0.7 partie	110°C/120 °C

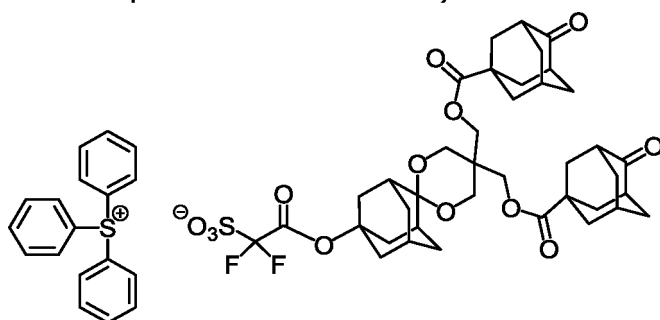
[0205]

<Résine>

A1 à A11, AX1 à AX6 : résine A1 à résine A11, résine AX1 à résine AX6.

5 <Générateur d'acide>

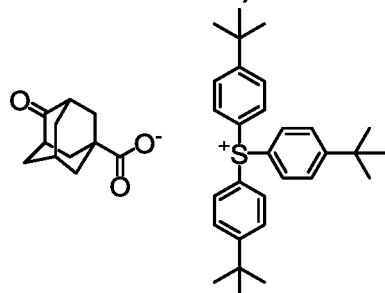
B1-43 : sel représenté par la formule (B1-43), (synthétisé selon les exemples de JP2016-47815).



<Agent de désactivation (C)>

10 (Sel générant un acide plus faible en acidité qu'un acide généré à partir du générateur d'acide)

D1 : synthétisé selon le procédé cité dans JP2011-39502A.



15 <Solvant>

Acétate de monométhyléther propylène glycol	400 parties
Monométhyléther propylène glycol	150 parties
γ -butyrolactone	5 parties

[0206]

20 <Evaluation de l'exposition de la composition de résist avec un faisceau d'électron : Développement en milieu alcalin>

Chaque galette de silicium de 6 pouces de diamètre a été traitée avec de l'hexaméthylidisilazane puis cuite sur une plaque chauffante directe à 90°C pendant 60 secondes. Une composition de résist a été appliquée par application centrifuge (« spin coating ») sur la galette de

25

silicium de sorte que l'épaisseur de la composition soit ensuite de 0,04 μm . La galette de silicium revêtue a été précuite sur la plaque chauffante directe à la température montrée dans la colonne "PB" du tableau 1 pendant 60 secondes afin de former une couche de composition. Au
5 moyen d'un système d'écriture directe par faisceau d'électrons («ELS-F125 125 keV», fabriqué par ELIONIX INC.), des motifs de trous de contact (espacement des trous de 40 nm / diamètre des trous de 17 nm) ont été inscrits directement sur la couche de composition formée sur la galette tandis que la dose d'exposition était changée par étapes.

10 Après l'exposition, une cuisson de post-exposition a été réalisée sur la plaque chauffante à la température montrée dans la colonne "PEB" du tableau 1 pendant 60 secondes, ce qui a été suivi par un développement à palettes avec une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 2,38 % en masse pendant 60 secondes pour
15 obtenir un motif de résist.

Dans le motif de résist formé après le développement, la sensibilité effective a été exprimée en tant que dose d'exposition à laquelle le diamètre du trou formé de 17 nm a été obtenu.

[0207]

20 <Evaluation de l'uniformité de CD (CDU)>

Dans la sensibilité effective, le diamètre de trou de 17 nm a été déterminé en mesurant 24 fois un même trou et la moyenne des valeurs mesurées a été considérée comme le diamètre moyen du trou. L'écart-type a été déterminée dans les conditions où le diamètre moyen de 400
25 trous autour des motifs formés en utilisant le masque ayant un diamètre de trou de 17 nm dans la même galette était considéré comme une population.

Les résultats sont présentés dans le tableau 2. La valeur numérique dans le tableau 2 représente l'écart type (nm) de la CDU à
30 chaque exemple.

35

[0208]
[Table 2]

	Composition de résist	de	CDU
Exemple 12	Composition 1		2.91
Exemple 13	Composition 2		2.95
Exemple 14	Composition 3		3.05
Exemple 15	Composition 4		3.00
Exemple 16	Composition 6		2.92
Exemple 17	Composition 7		2.93
Exemple 18	Composition 8		2.94
Exemple Comparatif 1	Composition Comparative 1		4.38
Exemple de référence 1	Composition de référence 1	de	3.22
Exemple de référence 2	Composition de référence 2	de	3.32
Exemple de référence 3	Composition de référence 3	de	3.28
Exemple de référence 4	Composition de référence 4	de	3.13
Exemple Comparatif 2	Composition Comparative 2		3.86

5 Comparées aux compositions comparatives 1 et 2, ainsi qu'aux compositions de référence 1 à 4, les compositions 1 à 4 et 6 à 8 présentent un faible écart-type, conduisant à une évaluation satisfaisante de l'uniformité de CD (CDU).

[0209]

10 < Evaluation de l'exposition de la composition de résist avec un faisceau d'électrons : Développement utilisant de l'acétate de butyle >

15 Chaque galette de silicium de 6 pouces de diamètre a été traitée avec de l'hexaméthylsilazane puis cuite sur une plaque chauffante directe à 90°C pendant 60 secondes. Une composition de résist a été appliquée par application centrifuge (« spin coating ») sur la galette de silicium de sorte que l'épaisseur de la composition soit ensuite de 0,04 µm. La galette de silicium revêtue a été précuite sur la plaque chauffante directe à la température montrée dans la colonne "PB" du tableau 1 pendant 60 secondes afin de former une couche de composition. Au

moyen d'un système d'écriture directe par faisceau d'électrons («ELS-F125 125 keV», fabriqué par ELIONIX INC.), des motifs de trous de contact (espacement des trous de 50 nm / diamètre des trous de 23 nm) ont été inscrits directement sur la couche de composition formée sur la galette
5 tandis que la dose d'exposition était changée par étapes.

Après l'exposition, une cuisson de post-exposition a été réalisée sur la plaque chauffante à la température montrée dans la colonne "PEB" du tableau 1 pendant 60 secondes, et ensuite la couche de composition sur la galette de silicium a été développée en utilisant de l'acétate de butyle (fabriqué par Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en tant que
10 solution de développement à 23 ° C pendant 20 secondes par le procédé de distribution dynamique pour obtenir un motif de résist.

Dans le motif de résist formé après exposition, la sensibilité effective a été exprimée en tant que dose d'exposition à laquelle un
15 diamètre du trou formé de 23 nm d'un motif formé a été obtenu.
[0210]

<Evaluation de l'uniformité de CD (CDU)>

Dans la sensibilité effective, le diamètre de trou de 23 nm a été déterminé en mesurant 24 fois un même trou et la moyenne des valeurs
20 mesurées a été considérée comme le diamètre moyen du trou. L'écart-type a été déterminée dans les conditions où le diamètre moyen de 400 trous autour des motifs formés en utilisant le masque ayant un diamètre de trou de 23 nm dans la même galette était considéré comme une population.

25 Les résultats sont présentés dans le tableau 3. La valeur numérique dans le tableau 3 représente l'écart type (nm) de la CDU à chaque exemple.

30

35

[0211]

[Table 3]

	Composition de résist	CDU
Exemple 19	Composition 3	3.15
Exemple 20	Composition 4	3.08
Exemple 21	Composition 5	2.86
Exemple 22	Composition 9	2.88
Exemple 23	Composition 10	2.89
Exemple 24	Composition 11	2.92
Exemple Comparatif 3	Composition Comparative 1	4.24
Exemple Comparatif 4	Composition Comparative 2	3.78

5 Comparées aux compositions comparatives 1 et 2, les compositions 3 à 5 et 9 à 11 présentent un faible écart-type, conduisant à une évaluation satisfaisante de l'uniformité de CD (CDU).

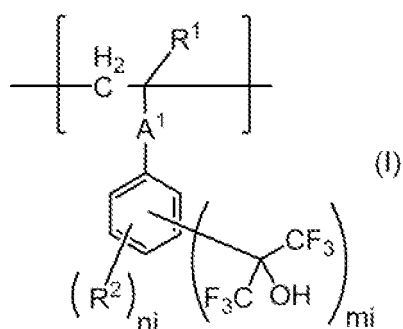
Application industrielle

[0212]

10 Une résine de la présente invention et une composition de résist incluant la résine conviennent au traitement fin de semi-conducteurs en raison de l'obtention d'un motif de résist avec une uniformité de CD (CDU) satisfaisante, et sont donc très utiles d'un point de vue industriel.

REVENDEICATIONS

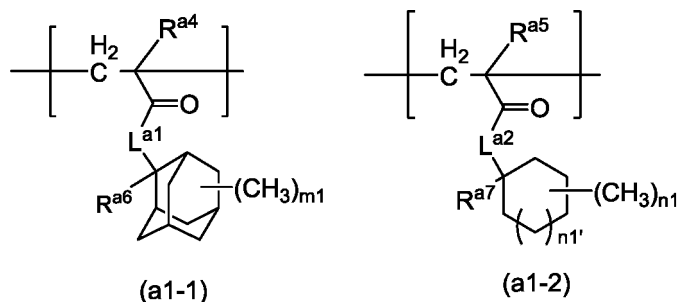
1. Une résine comprenant une unité structurale représentée par la formule (I), une unité structurale représentée par la formule (a1-1), une
5 unité structurale représentée par la formule (a1-2) et une unité structurale représentée par la formule (a2-A) :



où, dans la formule (I),

- R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
10 A^1 représente une simple liaison ou $^*-\text{CO}-\text{O}-$, * représente un site de liaison à un atome de carbone auquel $-R^1$ est lié,
 R^2 représente un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe haloalkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe alkyle
15 peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$,
 m_i représente un entier de 1 à 3, et
 n_i représente un entier de 0 à 4, et lorsque n_i vaut 2 ou plus, une pluralité de R^2 peuvent être identiques ou différents les uns des autres, et $m_i + n_i \leq 5$:

20



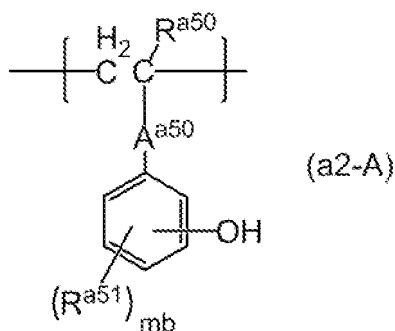
où, dans la formule (a1-1) et la formule (a1-2),

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 une
liaison à -CO-,

R^{a4} et R^{a5} représentent chacun indépendamment un atome
5 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,

10 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 et :



15 où, dans la formule (a2-A),

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

R^{a51} représente un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un
20 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 alkylcarbonoxy ayant 2 à 4 atomes de carbone, un
groupe acryloyloxy ou un groupe méthacryloyloxy,

A^{a50} représente une simple liaison ou *-X^{a51}-(A^{a52}-X^{a52})_{nb}-, et *
25 représente un site de liaison à l'atome de carbone auquel -R^{a50} est lié,

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

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

nb représente 0 ou 1, et
mb représente un entier de 0 à 4, et quand mb est un entier de 2 ou plus, une pluralité de R^{a51} peuvent être identiques ou différents les uns des autres.

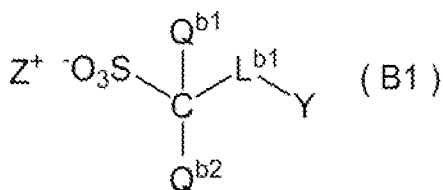
5

2. La résine selon la revendication 1, où A^1 représente une simple liaison.

3. Une composition de résist comprenant la résine selon la revendication 1 et un générateur d'acide.

10

4. La composition de résist selon la revendication 3, 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,

20

L^{b1} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 24 atomes de carbone, $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy,

25

Y représente un groupe méthyle qui peut avoir un substituant ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone qui peut avoir un substituant, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par $-O-$, $-S(O)_2-$ ou $-CO-$, et

Z^+ représente un cation organique.

30

5. Composition de résist selon la revendication 3, comprenant en outre un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré par le générateur d'acide.

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

(1) une étape d'application de la composition de résist selon l'une quelconque de la revendication 3, sur un substrat,

5 (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

10 (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 <p style="text-align: center;">3J077230.1616W</p>
Demande nationale belge n° <p style="text-align: center;">201905553</p>	Date du dépôt <p style="text-align: center;">23-08-2019</p>
	Date de priorité revendiquée <p style="text-align: center;">27-08-2018</p>
Déposant (Nom) <p style="text-align: center;">SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED</p>	
Date de la requête d'une recherche de type international <p style="text-align: center;">28-09-2019</p>	Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international <p style="text-align: center;">SN74515</p>
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 <p style="text-align: center;">Voir rapport de recherche</p>	
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. <input type="checkbox"/> IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDEICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)	
IV. <input type="checkbox"/> 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 201905553

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G03F7/004 G03F7/039 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) G03F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y,D	JP 2002 214788 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 31 juillet 2002 (2002-07-31) cité dans la demande * alinéas [0057] - [0062], [0065], [0081], [0082]; revendications 1-9; exemples 1-7; composés 32,43,44 * -----	1-6
Y,D	JP 2016 079235 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 16 mai 2016 (2016-05-16) cité dans la demande * alinéas [0040] - [0043], [0263], [0235], [0278] - [0284]; revendications 1-8; tableau 1 * -----	1-6
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> 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 18 novembre 2019		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 201905553

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
JP 2002214788	A	31-07-2002	JP 4586318 B2	24-11-2010
			JP 2002214788 A	31-07-2002

JP 2016079235	A	16-05-2016	JP 6423681 B2	14-11-2018
			JP 2016079235 A	16-05-2016



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN74515	Date du dépôt (<i>jour/mois/année</i>) 23.08.2019	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 27.08.2018	Demande n° BE201905553
Classification internationale des brevets (CIB) INV. G03F7/004 G03F7/039			
Déposant SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED			

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- Cadre n° I Base de l'opinion
- Cadre n° II Priorité
- Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention
- Cadre n° V Déclaration motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- Cadre n° VI Certains documents cités
- Cadre n° VII Irrégularités dans la demande
- Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

Formulaire BE237A (feuille de couverture) (Janvier 2007)	Examineur Mingam, Claudie
--	------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE201905553

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°
BE201905553

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	1-6
	Non : Revendications	
Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-6
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-6
	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 JP 2002 214788 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 31 juillet 2002
(2002-07-31)cité dans la demande
- D2 JP 2016 079235 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 16 mai 2016
(2016-05-16)cité dans la demande

V.1 Nouveauté des revendications 1-6:

La présente demande remplit les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-6 étant nouveau.

D1, résines 32,43,44, revendications 1-9, divulgue une résine comprenant les unités structurelles correspondantes aux unités structurelles revendiquées de formules (I), (a1-1) and (a2-A).

Par conséquent, la résine de la revendication 1 diffère de cette résine connue en ce qu'elle comprend aussi **l'unité structurelle (a1-2)**.

L'objet de la revendication 1 est donc nouvelle. Il s'ensuit que la composition de résist de la revendication 3 ainsi que le procédé de la revendication 6 et l'objet de leurs revendications dépendantes sont nouveaux.

V.2. Absence d'activité inventive des revendications 1-6:

La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-6 n'impliquant pas d'activité inventive.

V.2.1. Revendication 1:

D1, décrit ci-dessus, est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut donc être considéré comme le suivant: **Utilisation d'une résine de résist permettant une amélioration de la résolution.**

La solution proposée dans la revendication 1 de la présente demande, à savoir l'addition d'une seconde unité structurale (a1-2) équivalente en fonction à celle définie par la formule (a1-1) ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive.

Selon la description donnée dans le document D2, § 40-43, revendications 1-8, l'unité structurale correspondant à la formule (a1-2) présente les mêmes avantages que ceux mentionnés dans la présente demande. Par conséquent, l'introduction de cette caractéristique dans la résine décrite dans D1 serait considérée par l'homme du métier comme un développement ordinaire pour résoudre le problème posé.

En effet, dans les § 40-43 revendications 1-8, de D2, il est clairement indiqué que les monomères acryliques comprenant un groupe hydrocarboné alicyclique ayant un nombre d'atome de carbone de 5 to 20 sont préférables afin d'améliorer la résolution des motifs de résist, ce groupe étant un groupe protecteur acido-labile.

L'objet de la revendication 1 n'implique donc pas une activité inventive au vu de D1 et D2.

V.2.2. Revendications indépendantes 3 et 6:

Le même raisonnement s'applique mutatis mutandis à l'objet des revendications indépendantes correspondantes 3 et 6 qui n'est donc pas considéré comme inventif. Les passages pertinents en plus des passages cités ci-dessus sont les suivants:

D1: § 65,81,82, exemples 1-7

D2: § 235,278-284, tableau 1

V.2.3. Revendications dépendantes:

Les revendications dépendantes 2,4,5 ne contiennent pas de caractéristiques qui satisfassent aux exigences d'activité inventive en étant combinées aux caractéristiques de l'une quelconque des revendications auxquelles lesdites revendications dépendantes sont liées puisque leurs caractéristiques sont connues de D1 et/ou D2, voir aussi D1, § 57-62, D2, § 263.

V.3. Application industrielle:

La présente demande remplit les conditions de possibilité d'application industrielle.