



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

(11) 1027107 B1

(47) Date de délivrance : 15/02/2021

(12) BREVET D'INVENTION BELGE

(47) Date de publication : 15/02/2021

(21) Numéro de demande : BE2020/5183

(22) Date de dépôt : 19/03/2020

(62) Divisé de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : C07C 69/73

(30) Données de priorité :

25/03/2019 JP 2019-057228

(73) Titulaire(s) :

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

(72) Inventeur(s) :

KOMURO Katsuhiko
554-8558 OSAKA
Japon

ICHIKAWA Koji
554-8558 OSAKA
Japon

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

(57) Un objet de la présente invention est de fournir un composé, une résine et une composition de résist comprenant la résine, capables de produire un motif de résist avec une uniformité de CD (CDU) satisfaisante. L'invention concerne un composé représenté par la formule (I) telle que définie dans la revendication 1, une résine incluant une unité structurale dérivée dudit composé et une composition de résist, où, dans la formule (I), R1 représente un groupe alkyle qui peut avoir un atome d'halogène, un atome

d'hydrogène ou un atome d'halogène; A1 représente une simple liaison ou * -A2-CO-O-; A2 et A3 représentent un groupe alcanediyle; W représente un groupe hydrocarboné alicyclique saturé monocyclique divalent; R2 et R3 représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné qui peut avoir un atome de fluor, etc., R4 représente un atome d'hydrogène, -CH₂- dans le groupe peut être remplacé par -O-, -S-, etc., R2 et R3 ou R2, R3 et R4 peuvent être liés les uns aux autres pour former un cycle qui peut avoir un atome de fluor ou un groupe alkyle.

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

5 DOMAINE DE L'INVENTION
[0001]

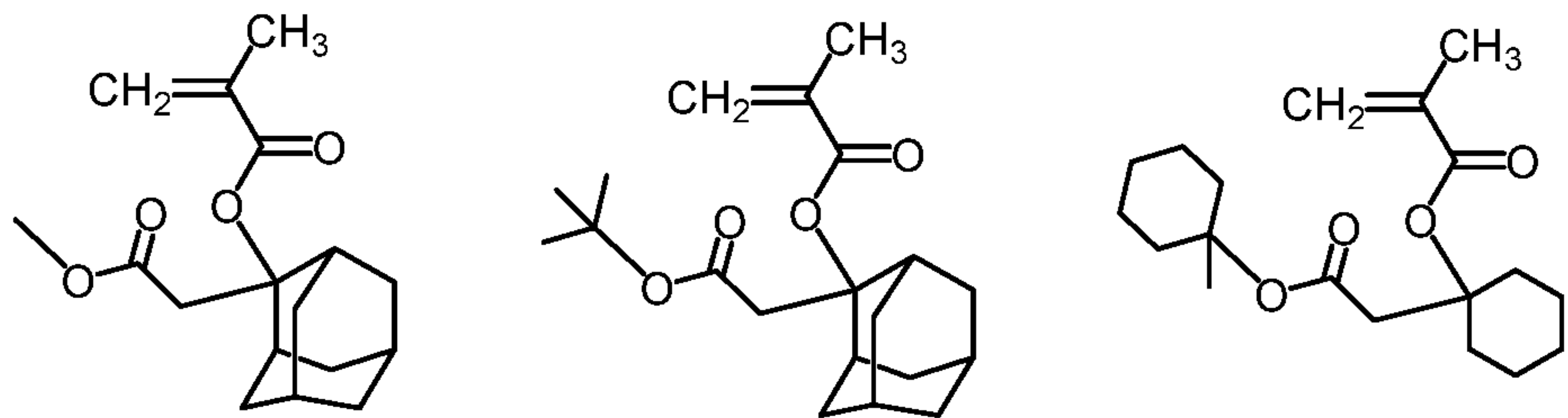
La présente invention concerne un composé, une résine
comprenant une unité structurale dérivée du composé, une composition
10 de résist comprenant la résine et un procédé pour produire un motif de
résist utilisant la composition de résist.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

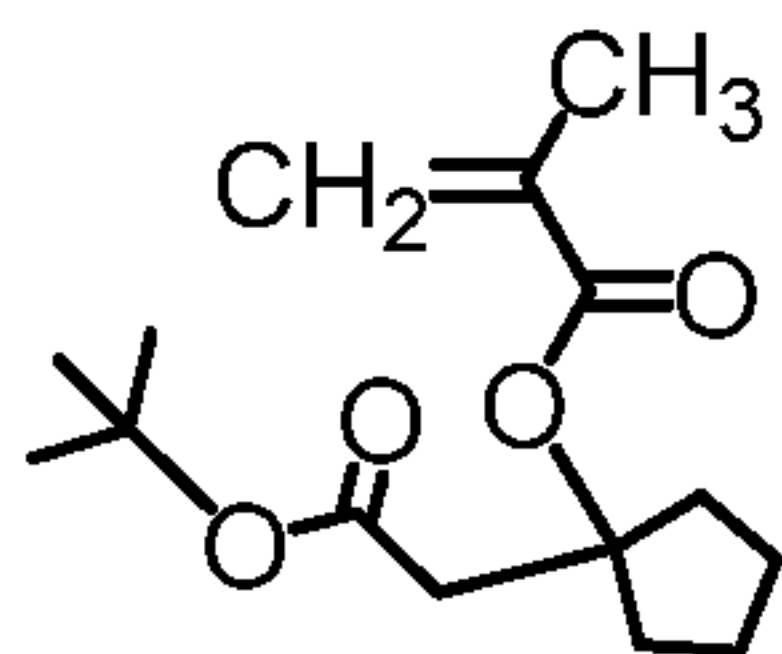
15 [0002]

Le document de brevet 1 mentionne des compositions de résist
comprenant une résine composée de chaque unité structurale dérivée des
composés suivants.

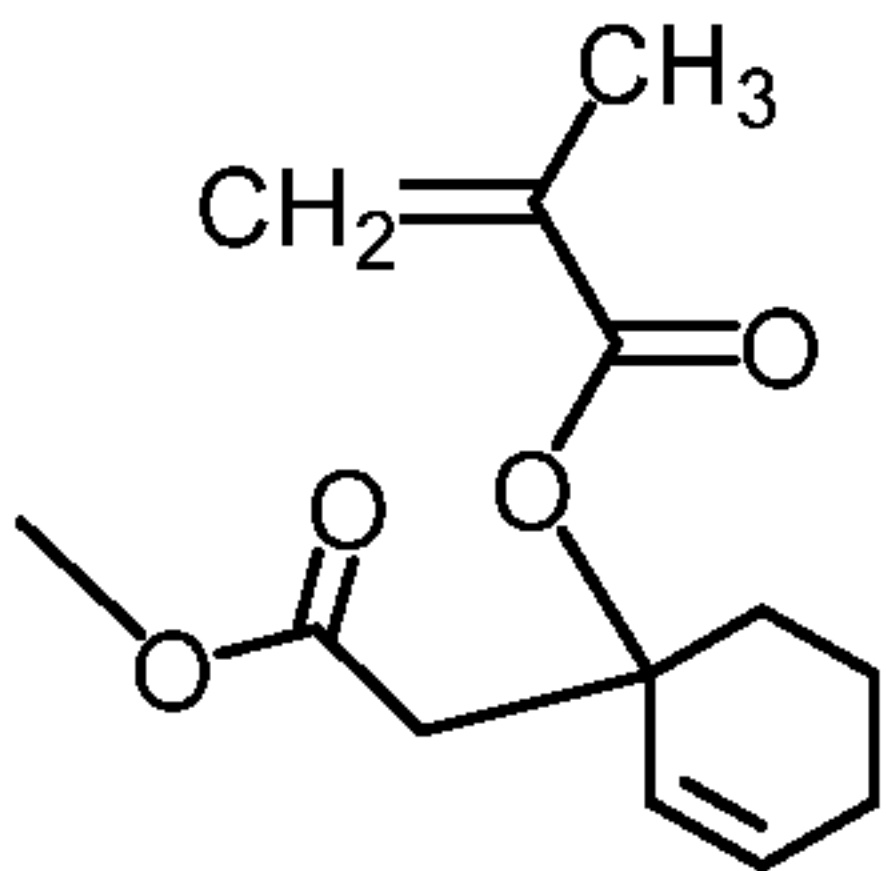
20



Le document de brevet 2 mentionne également une composition de
résist comprenant une résine composée d'une unité structurale dérivée du
25 composé suivant.

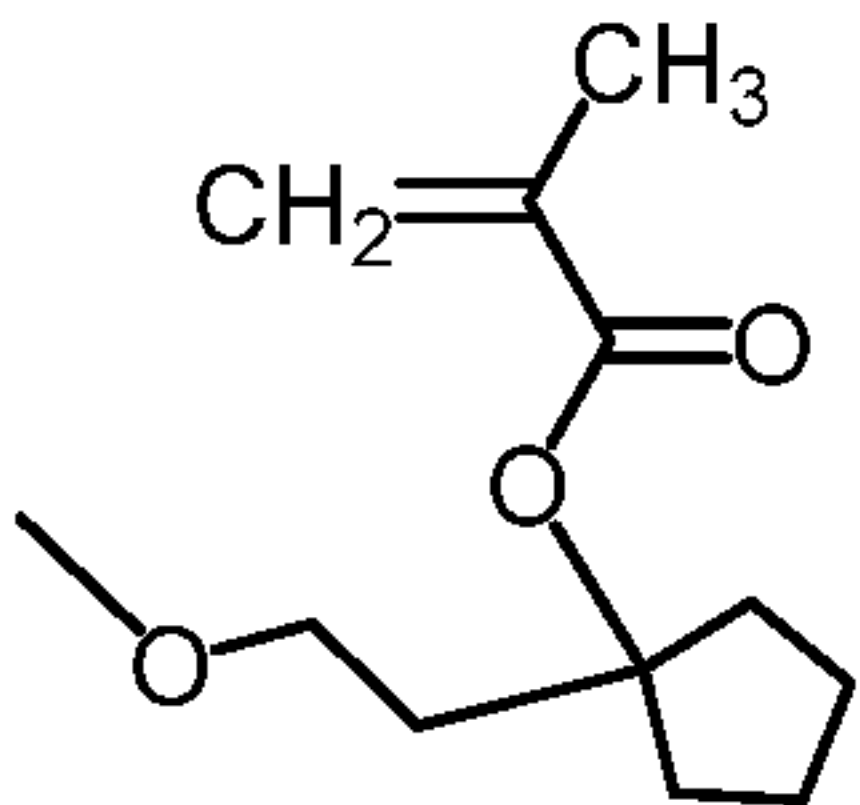


Le document de brevet 3 mentionne également une composition de résist comprenant une résine composée d’une unité structurale dérivée du composé suivant.



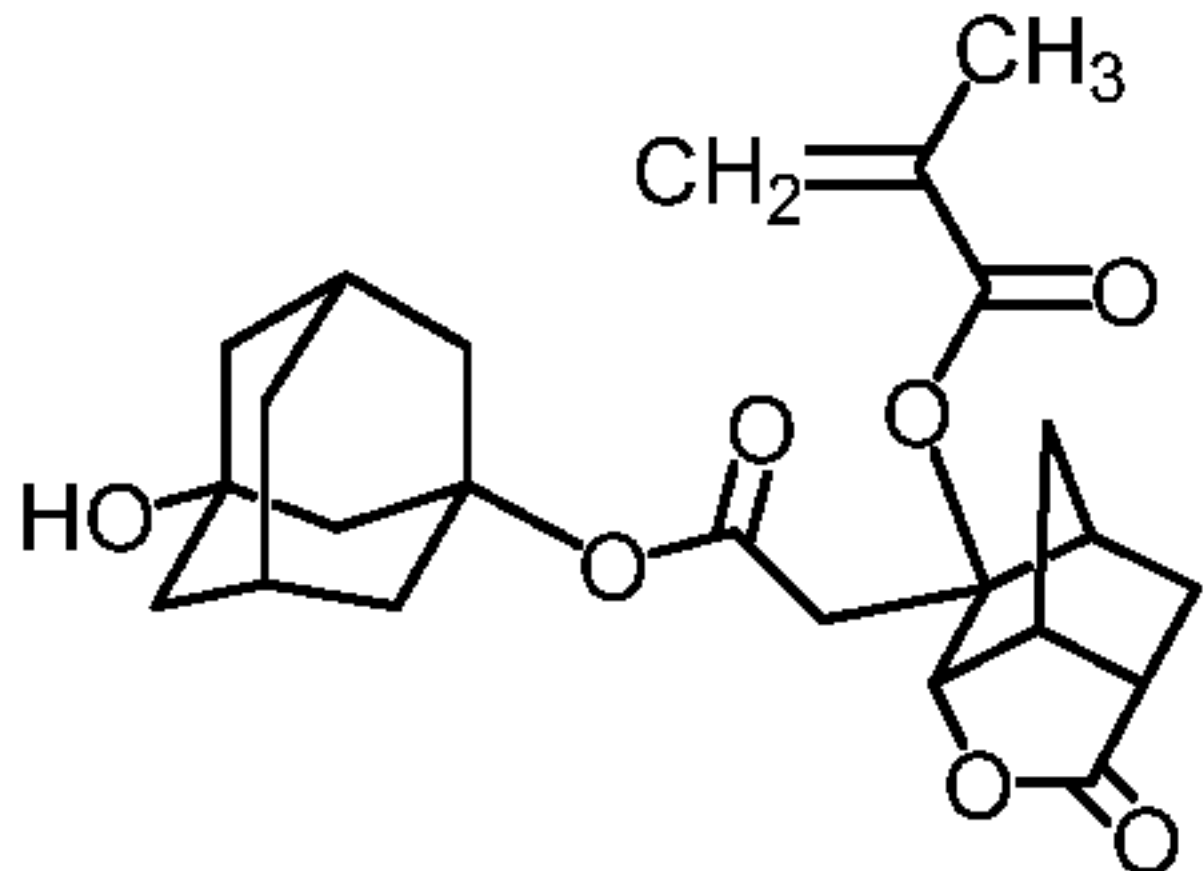
5

Le document de brevet 4 mentionne également une composition de résist comprenant une résine composée d’une unité structurale dérivée du composé suivant.



10

Le document de brevet 5 mentionne également une composition de résist comprenant une résine composée d’une unité structurale dérivée du composé suivant.



15 Document de l'état de la technique
Document de brevet
[0003]

Document de brevet 1 : JP 2008-268743 A
Document de brevet 2 : JP 2010-254639 A
Document de brevet 3 : WO 2015/ 045739
Document de brevet 4 : JP 2016-108553 A
Document de brevet 5 : JP 2015-108809 A

25

Description de l'invention

Problèmes à résoudre par l'invention

[0004]

Un objet de la présente invention est de fournir un composé qui
 5 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 une résine ayant une unité structurale dérivée des composés
 susmentionnés.

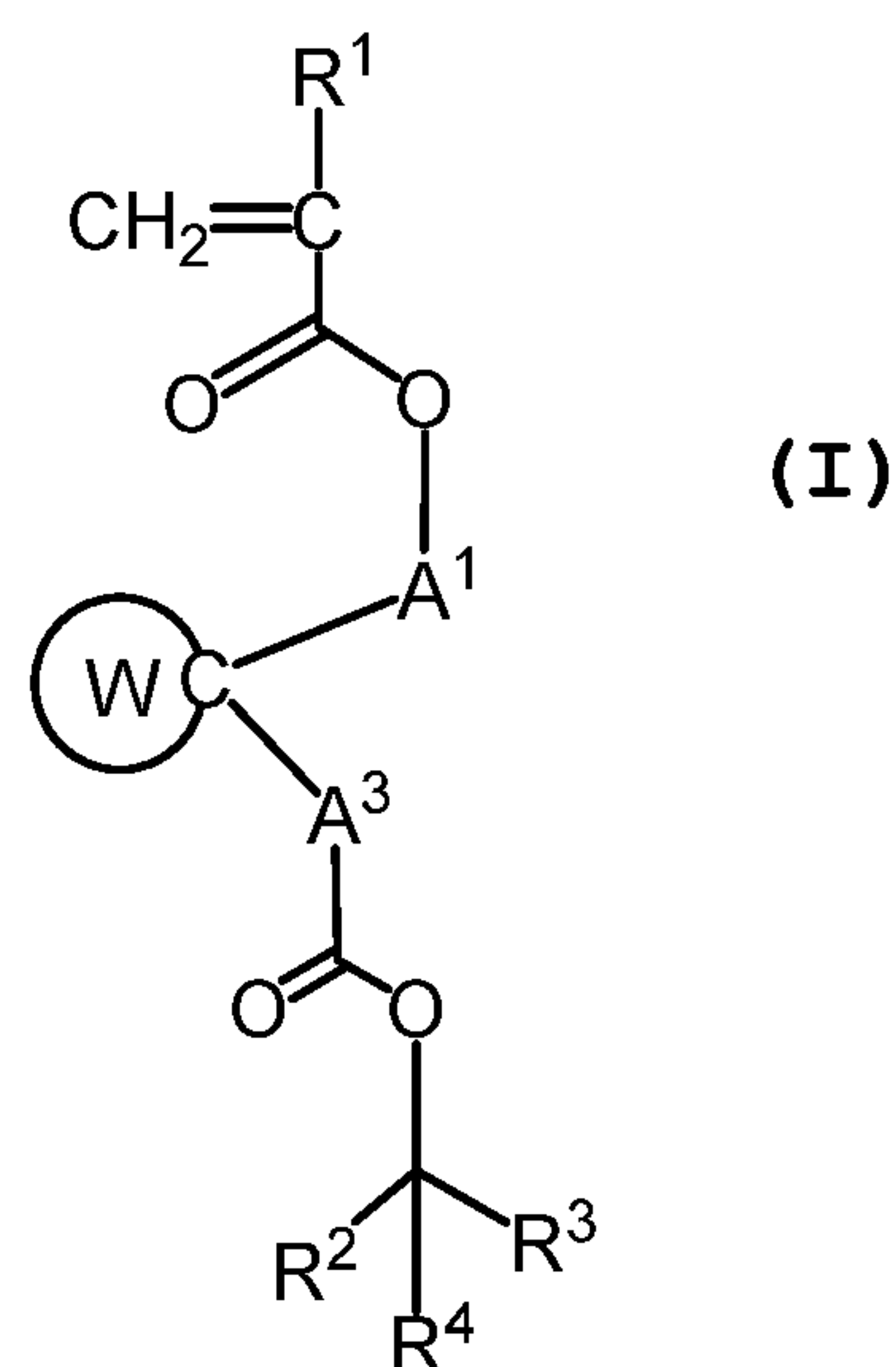
10 Moyens permettant de résoudre les problèmes

[0005]

La présente invention inclut les inventions suivantes.

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

15



où, dans la formule (I),

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

A^1 représente une simple liaison ou * $-A^2-CO-O-$, et *
 représente un site de liaison à un atome d'oxygène,

25 A^2 représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de
 carbone,

W représente un groupe hydrocarboné alicyclique saturé monocyclique divalent ayant 3 à 12 atomes de carbone,

A³ représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

- 5 R² et R³ représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone qui peuvent avoir un atome de fluor (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), ou R² et R³ sont liés l'un à l'autre pour former un cycle ayant 3 à 36 atomes de
- 10 carbone qui peut avoir un atome de fluor 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 -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), et

- R⁴ représente un atome d'hydrogène, ou R², R³ et R⁴ sont liés
- 15 les uns aux autres pour former un cycle ayant 3 à 36 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor 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 -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-).

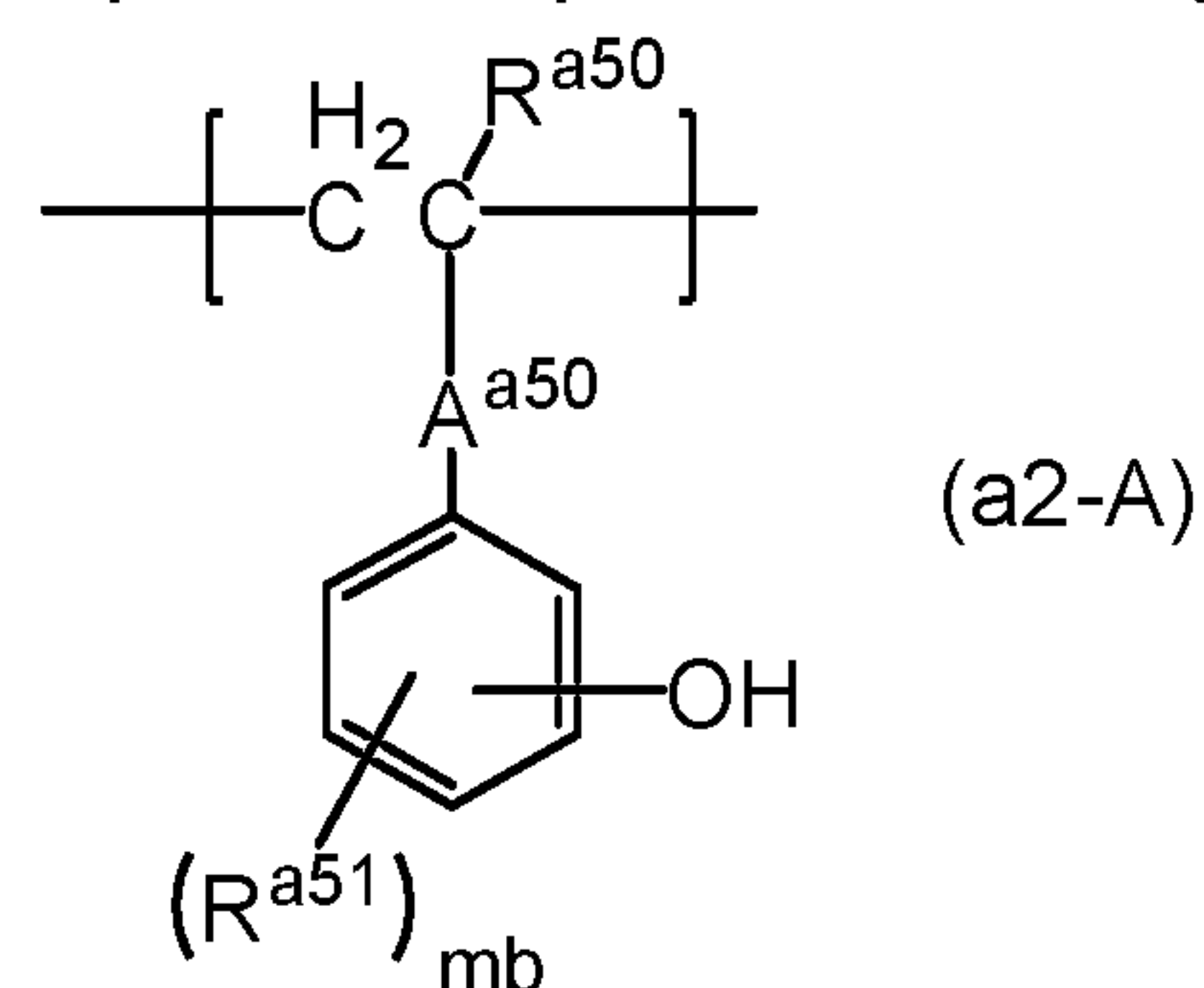
- 20 [2] Composé selon [1], où W est un groupe cyclopentanediyile ou un groupe cyclohexanediyile.

[3] Composé selon [1] ou [2], où A¹ est une simple liaison.

[4] Composé selon l'un quelconque de [1] à [3], dans lequel A³ est un groupe méthylène.

- 25 [5] Une résine comprenant une unité structurelle dérivée du composé selon l'un quelconque de [1] à [4].

[6] La résine selon [5], comprenant en outre une unité structurelle représentée par la formule (a2-A):



- 30 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
 5 groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant 1 à
 6 atomes de carbone, un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de
 carbone, un groupe alkylcarbonyloxy ayant 2 à 4 atomes de carbone, un
 groupe acryloyloxy ou un groupe méthacryloyloxy,

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

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

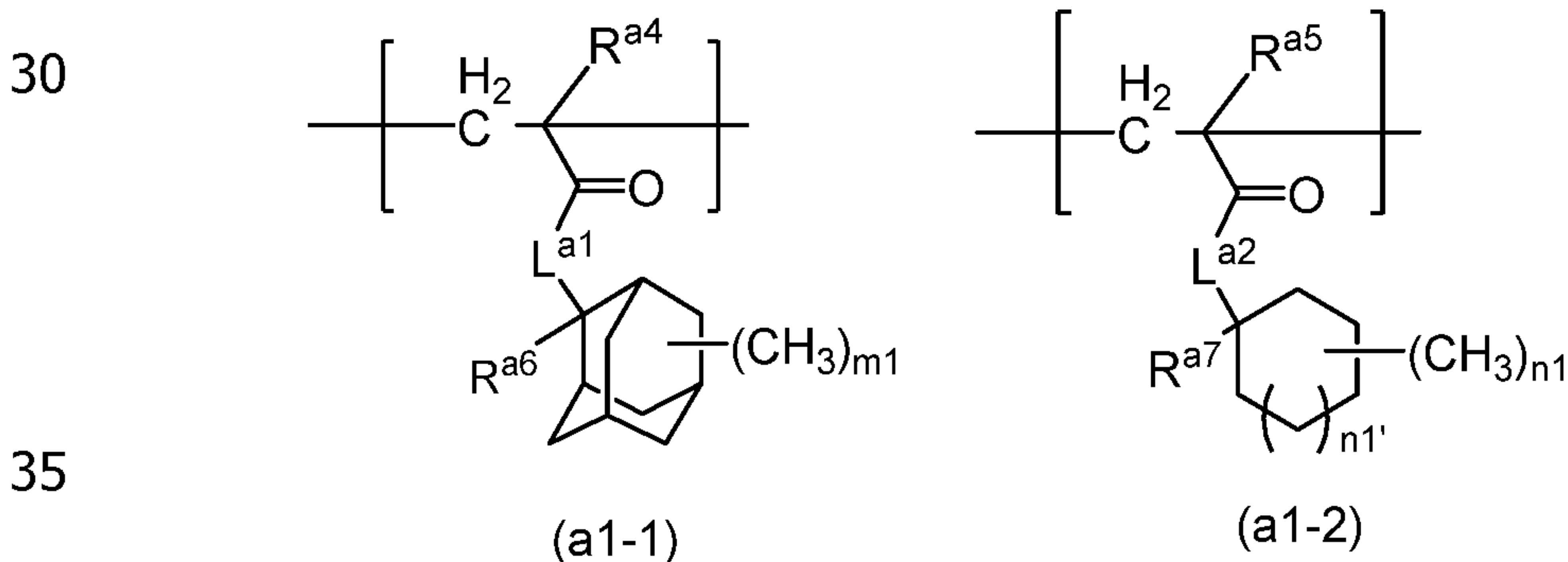
15 X^{a51} et X^{a52} représentent chacun indépendamment -O-, -CO-O- ou -O-CO-,

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.

20 [7] La résine selon [5] ou [6], comprenant en outre une unité structurelle ayant un groupe labile en milieu acide qui est différent de l'unité structurelle dérivée du composé représenté par la formule (I).

[8] La résine selon [7], où la résine comprenant une unité structurelle ayant un groupe labile en milieu acide qui est différent de l'unité structurelle dérivée du composé représenté par la formule (I) est une résine incluant au moins une unité structurelle choisie dans le groupe consistant en une unité structurelle représentée par la formule (a1-1) et une unité structurelle représentée par la formule (a1-2) :



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

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

5 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
10 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.

[9] Une composition de résist comprenant la résine selon l'un quelconque
15 de [5] à [8] et un générateur d'acide.

[10] Composition de résist selon [9], comprenant en outre un sel générant
un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré par le
générateur d'acide.

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

20 (1) une étape d'application de la composition de résist selon [9]
ou [10] 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]

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

Mode pour mettre en œuvre l'invention

[0007]

Tel qu'il est utilisé ici, sauf indication contraire, le terme « (méth)acrylate » signifie « au moins un choisi dans le groupe consistant en acrylate et méthacrylate ». 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 considérée comme citée à titre d'exemple.

En outre, tel qu'il est utilisé ici, le terme "dérivé" ou "induit" signifie qu'une liaison $\text{C}=\text{C}$ polymérisable incluse dans la molécule devient un groupe -C-C- par polymérisation. Dans les groupes mentionnés dans la présente description, ceux capables de présenter des structures à la fois linéaires et ramifiées, peuvent avoir soit une structure linéaire soit une structure ramifiée. « Un groupe combiné » signifie un groupe obtenu en liant deux ou plusieurs groupes cités à titre d'exemple, et dont le nombre de valence peut varier de façon appropriée selon l'état de liaison. Quand des stéréoisomères existent, tous les stéréoisomères sont inclus.

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

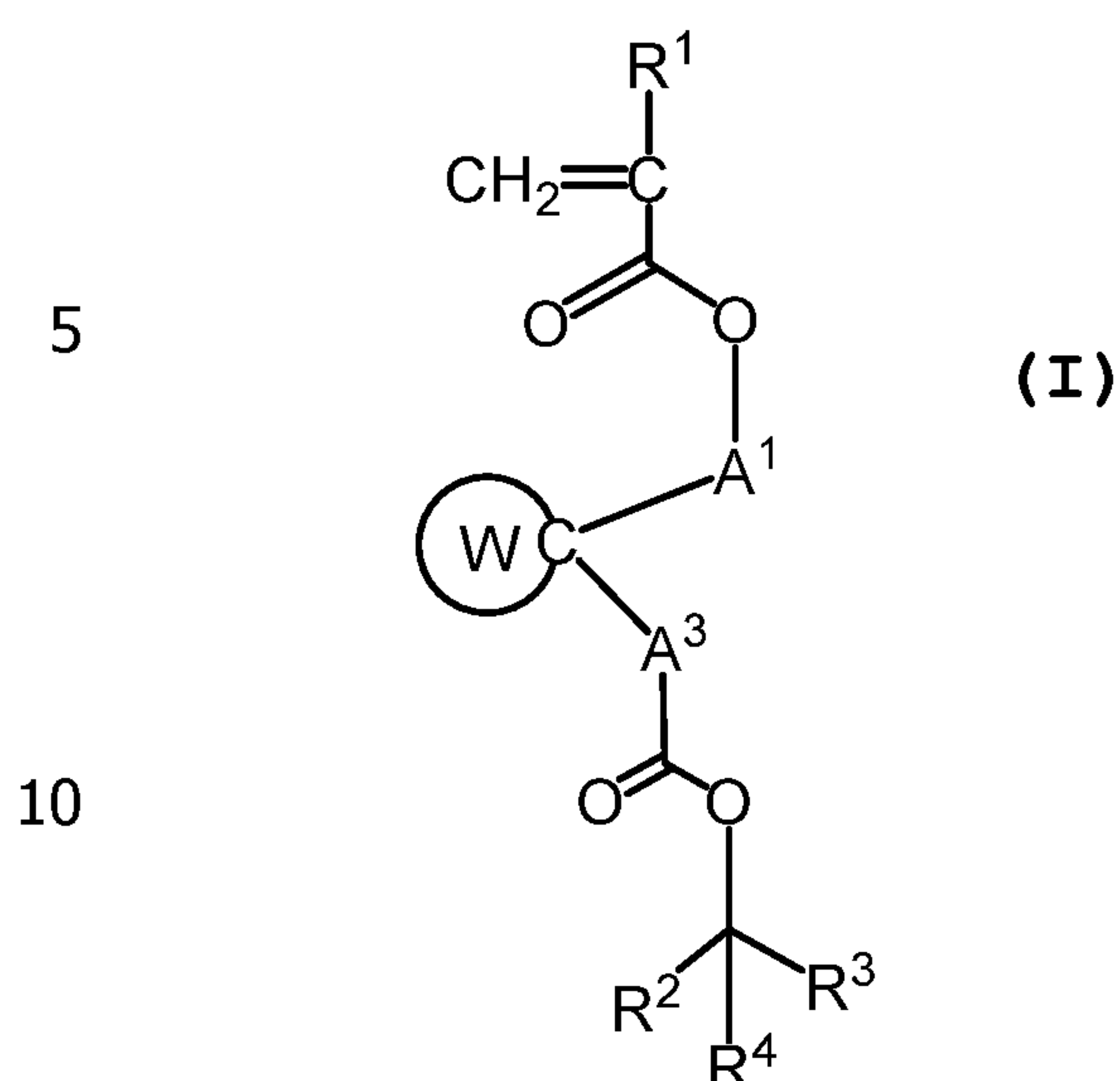
[0008]

<Composé (I)>

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

30

35



où, dans la formule (I),

15 R¹ représente un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone qui peut avoir un atome d'halogène, un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène,

A¹ représente une simple liaison ou * -A²-CO-O-, et * représente un site de liaison à un atome d'oxygène,

20 A² représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

W représente un groupe hydrocarboné alicyclique saturé monocyclique divalent ayant 3 à 12 atomes de carbone,

25 A³ représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

30 R² et R³ représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone qui peuvent avoir un atome de fluor (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), ou R² et R³ sont liés l'un à l'autre pour former un cycle ayant 3 à 36 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor 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 -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), et

35 R⁴ représente un atome d'hydrogène, ou R², R³ et R⁴ sont liés les uns aux autres pour former un cycle ayant 3 à 36 atomes de carbone

qui peut avoir un atome de fluor 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 -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-).

5 [0009]

Des exemples du groupe alkyle pour R¹ incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe n-propyle, un groupe isopropyle, un groupe n-butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe n-pentyle et un groupe n-hexyle, et un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes
10 de carbone est préférable, et un groupe méthyle et un groupe éthyle sont plus préférables.

Des exemples de l'atome d'halogène pour R¹ incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

Des exemples du groupe alkyle ayant un atome d'halogène
15 pour R¹ incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe perfluoroisopropyle, un groupe perfluorobutyle, un groupe perfluorosec-butyle, un groupe perfluorotert-butyle, un groupe perfluoropentyle, un perfluorohexyle un groupe perchlorométhyle, un groupe perbromométhyle et un groupe
20 périodométhyle.

R¹ est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle.

[0010]

Des exemples du groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de
25 carbone pour A² et A³ incluent les groupes alcanediyle linéaires tels qu'un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle, un groupe butane-1,4-diyle, un groupe pentane-1,5-diyle et un groupe hexane-1,6-diyle; les groupes alcanediyle ramifiés dans lesquels les groupes alcanediyle linéaires ont une chaîne latérale de groupes alkyle (en
30 particulier les groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, tels qu'un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle et un groupe tert-butyle), par exemple, un groupe éthane-1,1-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un groupe butane-1,3-diyle, un 2-méthylpropane-1,3-diyle, un
35 groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle, un groupe pentane-1,4-diyle et un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle.

A^1 est de préférence une simple liaison, * -CH₂-CO-O- ou * -C₂H₄-CO-O-, de préférence encore une simple liaison ou * -CH₂-CO-O-, et de préférence encore une simple liaison.

5 A^2 est de préférence un groupe alcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone, de préférence encore un groupe méthylène ou un groupe éthylène, et de préférence encore un groupe méthylène.

A^3 est de préférence un groupe alcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone, de préférence encore un groupe méthylène ou un groupe éthylène, et de préférence encore un groupe méthylène.

10 [0011]

Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique saturé divalent ayant 3 à 12 atomes de carbone pour W incluent un groupe cyclopropanediyle, un groupe cyclobutanediyle, un groupe cyclopentanediyle, un groupe cyclohexanediyle, un groupe cycloheptanediyle, un groupe cyclooctanediyle et analogues. Parmi ceux-ci, un groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique saturé divalent ayant 3 à 8 atomes de carbone est préférable, un groupe cyclopentanediyle ou un groupe cyclohexanediyle est davantage préférable, et un groupe cyclopentanediyle est encore davantage préférable.

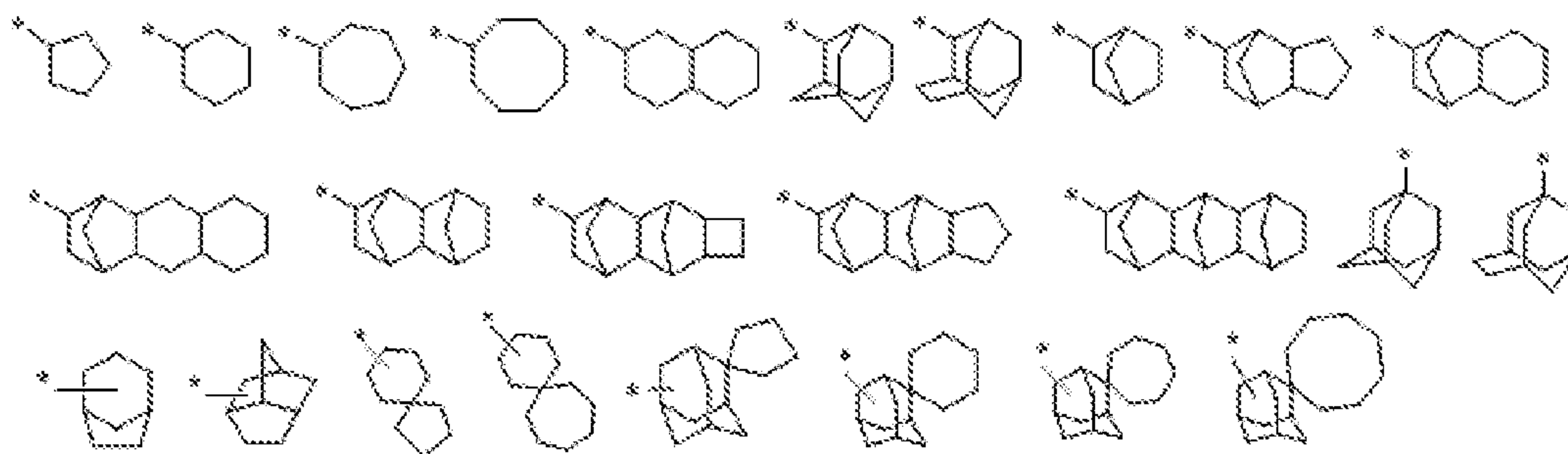
20 [0012]

Des exemples du groupe hydrocarboné pour R^2 et R^3 incluent un groupe hydrocarboné à chaîne tel qu'un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné aromatique et des groupes obtenus en combinant ces groupes.

25 Des exemples du groupe alkyle incluent des groupes alkyle tels qu'un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe isobutyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un octyle groupe et un groupe nonyle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alkyle est de préférence de 1 à 12, de préférence encore de 1 à 6, de préférence encore de 1 à 4, et de préférence encore de 1 à 2.

30 Le groupe hydrocarboné alicyclique peut être l'un quelconque des cycles monocycliques, polycycliques et spiro, ou peut être saturé ou insaturé. Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique incluent les groupes suivants. * représente une position de liaison.

35



Des exemples spécifiques de ceux-ci incluent des groupes cycloalkyle monocycliques tels qu'un groupe cyclopropyle, un groupe cyclobutyle, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cyclooctyle, un groupe cyclononyle, un groupe cyclodécyle et un groupe cyclododécyle; et des groupes cycloalkyle polycycliques tels qu'un groupe norbornyle et un groupe adamantyle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné alicyclique est de préférence de 3 à 18, de préférence encore de 3 à 16, et de préférence encore de 3 à 12.

Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique incluent un groupe phényle, un groupe naphtyle et analogues.

Des exemples du groupe obtenu en combinant ces groupes incluent des groupes formés en combinant un groupe hydrocarboné alicyclique avec un groupe hydrocarboné à chaîne, tel qu'un groupe cyclopentylméthyle et un groupe adamantylméthyle; et des groupes formés en combinant un groupe hydrocarboné aromatique avec un groupe hydrocarboné à chaîne, tel qu'un groupe benzyle et un groupe phénéthyle.

Dans le cas de groupes formés par combinaison, des groupes ayant une valence différente dans les groupes ci-dessus (un groupe divalent ou trivalent (un groupe hydrocarboné à chaîne, un groupe hydrocarboné alicyclique saturé, un groupe hydrocarboné aromatique)) peuvent être inclus.

Lorsque $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné représenté par R^2 et R^3 , ou le cycle obtenu en liant l'un à l'autre R^2 et R^3 , ou R^2 , R^3 et R^4 est remplacé par $-O-$, $-S-$, $-CO-$ ou $-SO_2-$, le nombre d'atomes de carbone avant le remplacement est pris comme le nombre total d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné ou du cycle. Lorsque le cycle obtenu en liant l'un à l'autre R^2 et R^3 , ou R^2 , R^3 et R^4 a un groupe alkyle, le nombre d'atomes de carbone excluant le nombre d'atomes de carbone du

groupe alkyle est considéré comme le nombre total d'atomes de carbone du cycle.

Des exemples du groupe alkyle qui peut appartenir au cycle obtenu lorsque R^2 et R^3 , ou R^2 , R^3 et R^4 sont liés les uns aux autres
5 incluent le groupe tel que mentionné ci-dessus.

Des exemples du groupe dans lequel $-CH_2-$ inclus dans le groupe alkyle est remplacé par $-O-$, $-S-$, $-CO-$ ou SO_2 incluent un groupe hydroxy (groupe dans lequel $-CH_2-$ inclus dans un groupe méthyle est remplacé par $-O-$), un carboxyle groupe (groupe dans lequel $-CH_2-CH_2-$
10 inclus dans un groupe éthyle est remplacé par $-O-CO-$), un groupe alcoxy ayant 1 à 11 atomes de carbone (groupe dans lequel $-CH_2-$ 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 $-CH_2-CH_2-$ inclus dans un groupe alkyle ayant 3 à 12 atomes de
15 carbone est remplacé par $-O-CO-$), un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 12 atomes de carbone (groupe dans lequel $-CH_2-$ inclus dans un groupe alkyle ayant 2 à 12 atomes de carbone est remplacé par $-CO-$), un groupe alkylcarbonyloxy ayant 2 à 11 atomes de carbone (groupe dans lequel $-CH_2-CH_2-$ inclus dans un groupe alkyle ayant 3 à 12 atomes de carbone est
20 remplacé par $-CO-O-$), un groupe alkylthio ayant 1 à 11 atomes de carbone (groupe dans lequel $-CH_2-$ inclus dans un groupe alkyle ayant 2 à 12 atomes de carbone est remplacé par $-S-$) et analogues.

Des exemples du groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe
25 pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe octyloxy, un groupe 2-éthylhexyloxy, un groupe nonyloxy, un groupe décyloxy, un undécyloxy groupe et analogues.

Le groupe alcoxycarbonyle, le groupe alkylcarbonyle et le groupe alkylcarbonyloxy représentent un groupe dans lequel un groupe
30 carbonyle ou un groupe carbonyloxy est lié au groupe alkyle ou au groupe alcoxy mentionné ci-dessus.

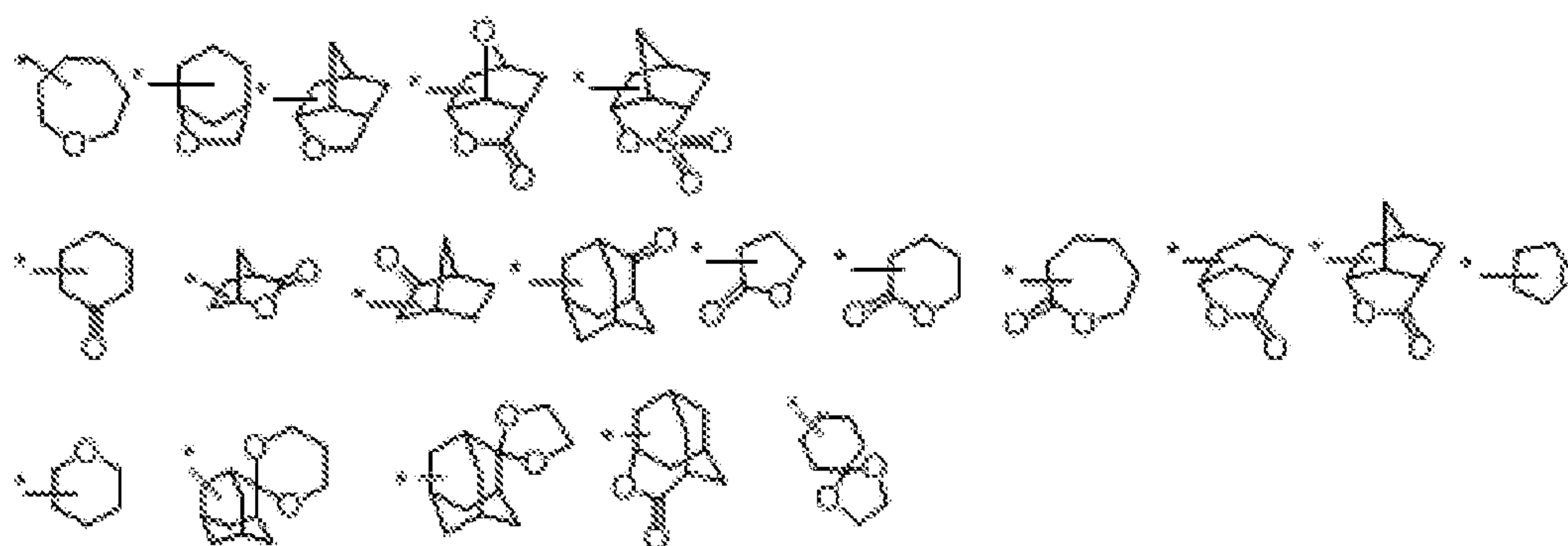
Des exemples du groupe alcoxycarbonyle incluent un groupe méthoxycarbonyle, un groupe éthoxycarbonyle, un groupe butoxycarbonyle et analogues; des exemples du groupe alkylcarbonyle
35 incluent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle;

et des exemples du groupe alkylcarbonyloxy incluent un groupe acétyloxy, un groupe propionyloxy, un groupe butyryloxy et analogues.

Des exemples du groupe alkylthio incluent un groupe méthylthio, un groupe éthylthio et analogues.

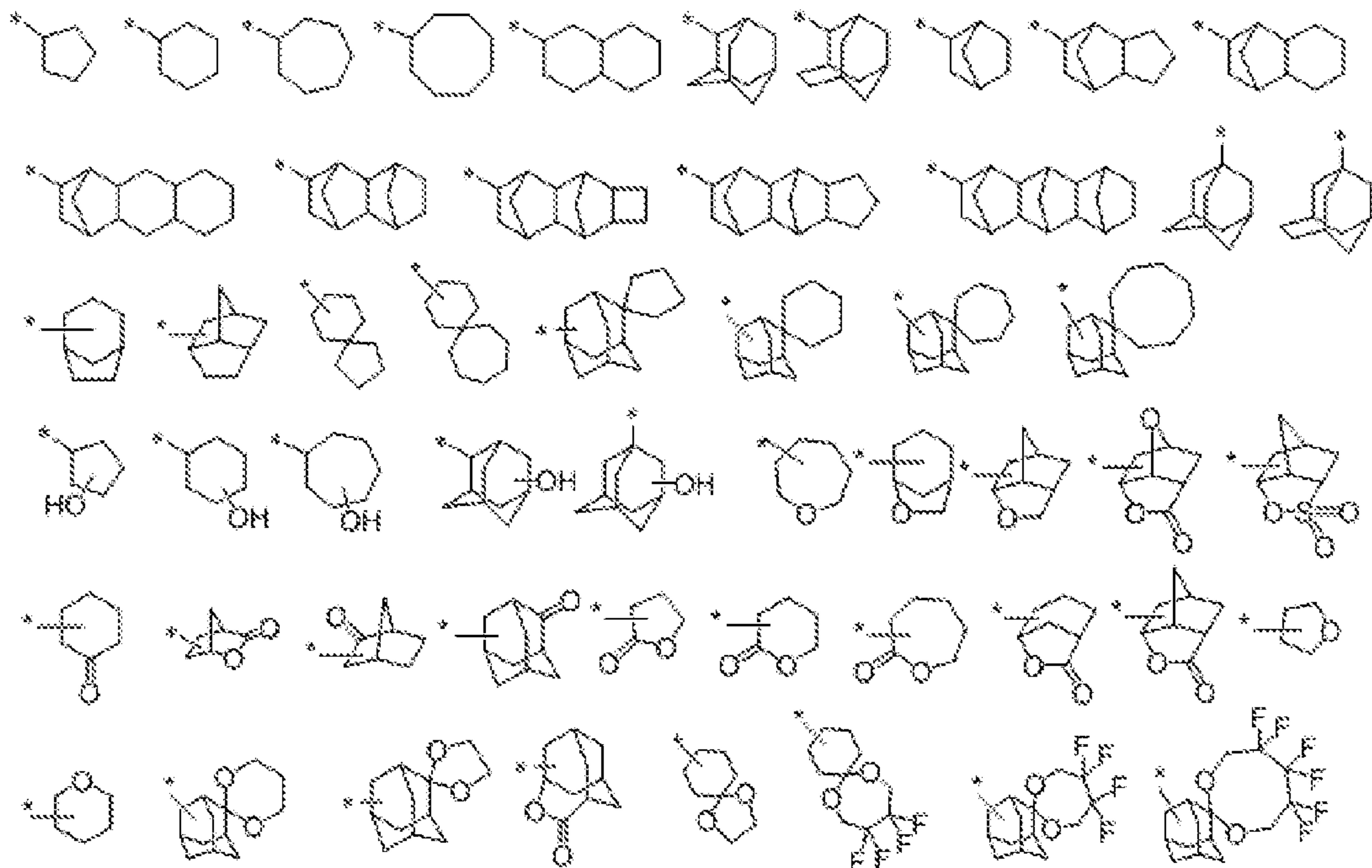
Des exemples du groupe dans lequel $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique est remplacé par $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$ ou $-\text{SO}_2-$ incluent les groupes suivants. * représente une position de liaison.

10



Des exemples de $-\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ lorsque R^2 et R^3 , ou R^2 , R^3 et R^4 sont liés les uns aux autres pour former un cycle (le cycle peut avoir un atome de fluor ou un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone, $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans le cycle peut être remplacé par $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$ ou $-\text{SO}_2-$) incluent les groupes suivants. * représente un site de liaison à $-\text{O}-$.

20



- De préférence, R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un groupe hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 14 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), ou R^2 et R^3 sont liés l'un à l'autre pour former un cycle ayant 3 à 24 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor 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 -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-),
- de préférence encore, R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), ou R^2 et R^3 sont liés l'un à l'autre pour former un cycle ayant 3 à 16 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans l'alkyle le groupe peut être remplacé par -O- ou -CO-, et -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), et
- de préférence encore, R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor (-CH₂- inclus dans le

groupe alkyle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), ou R² et R³ sont liés l'un à l'autre pour former un cycle ayant 3 à 16 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le le groupe alkyle peut être
5 remplacé par -O- ou -CO-, et -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-).

de préférence, R⁴ est un atome d'hydrogène, ou R², R³ et R⁴ sont liés les uns aux autres pour former un cycle ayant 3 à 24 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor ou un groupe alkyle ayant 1 à 12
10 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-, et -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-),

de préférence encore, R⁴ est un atome d'hydrogène, ou R², R³ et R⁴ sont liés l'un à l'autre pour former un cycle ayant 3 à 16 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor ou un groupe alkyle ayant 1 à 6
15 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-, et -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), et

de préférence encore R⁴ est un atome d'hydrogène, ou R², R³ et R⁴ sont liés l'un à l'autre pour former un cycle ayant 3 à 16 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor ou un groupe alkyle ayant 1 à 4
20 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-, et -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-).

25

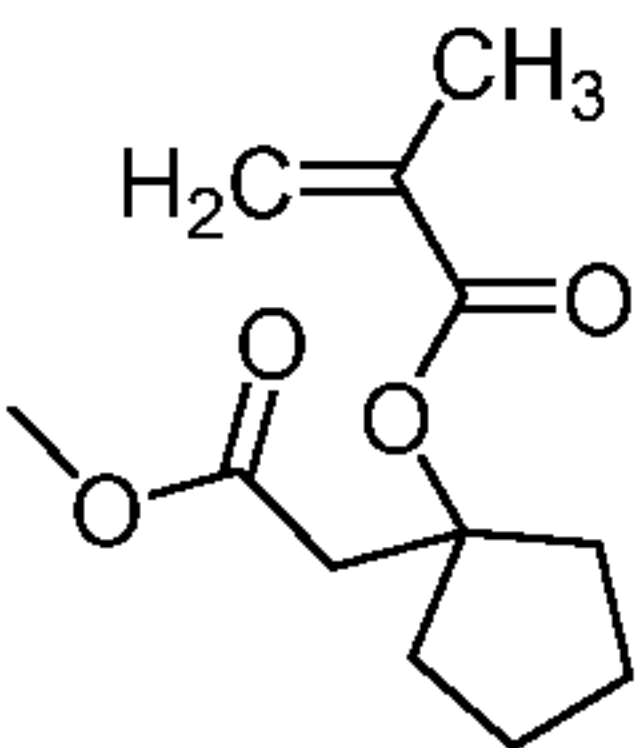
30

35

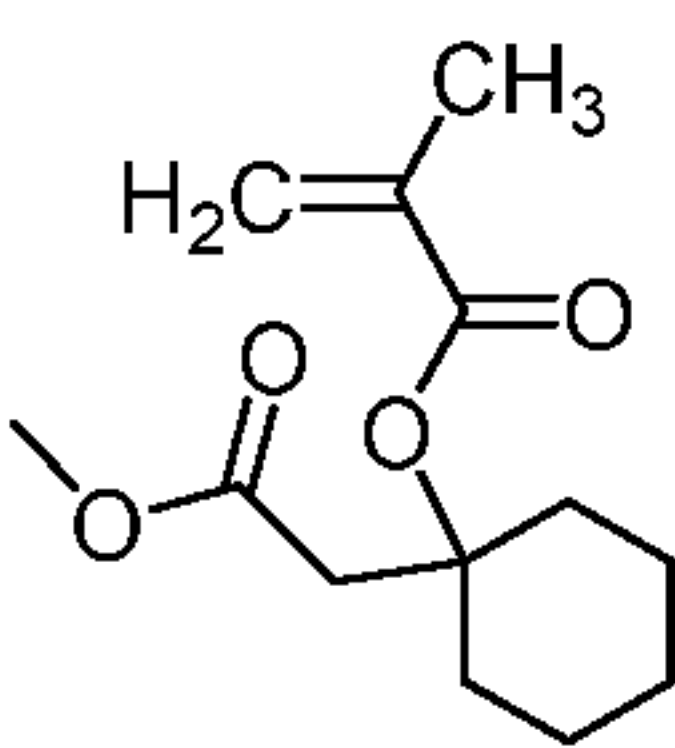
[0013]

Des exemples du composé (I) comprennent les suivants.

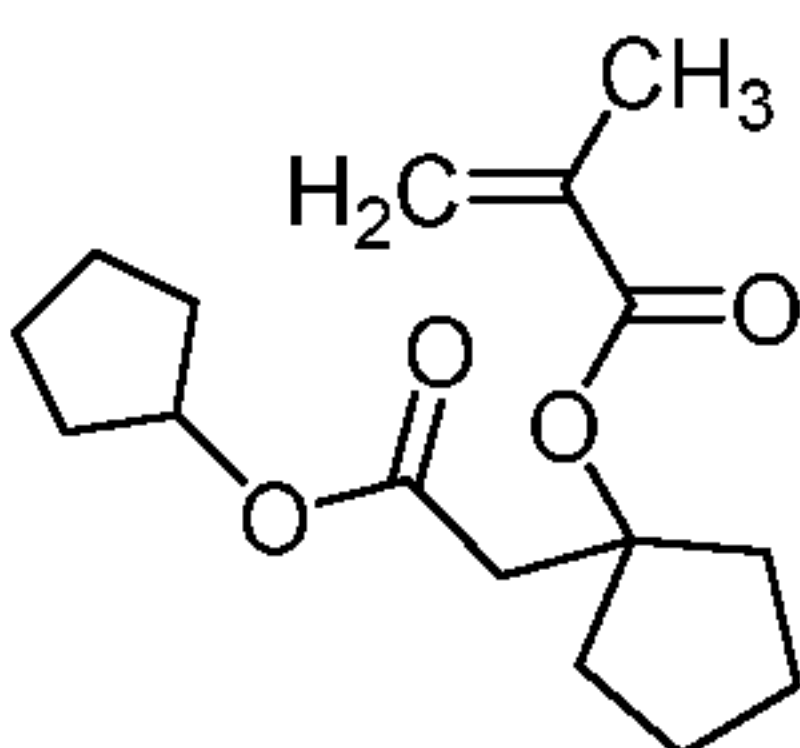
5



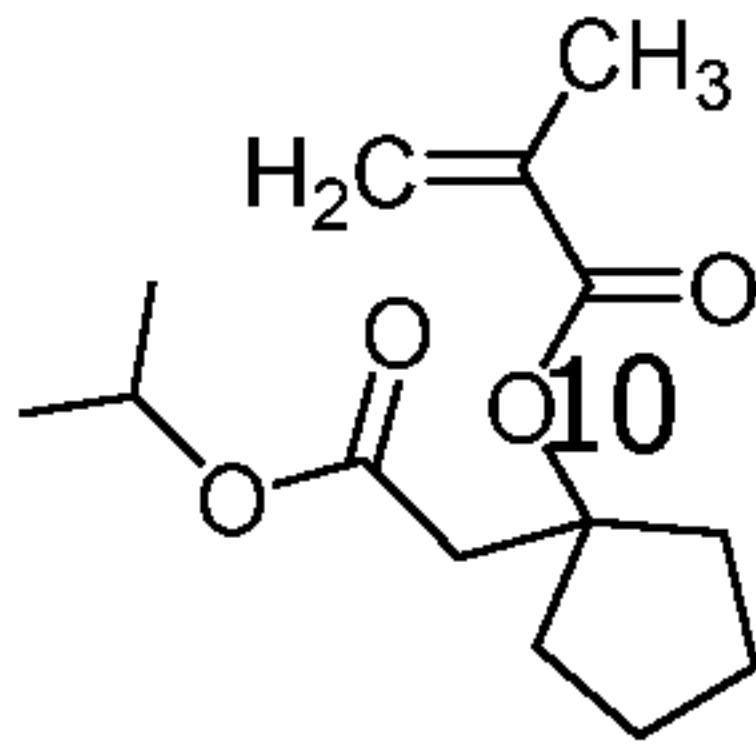
(I-1)



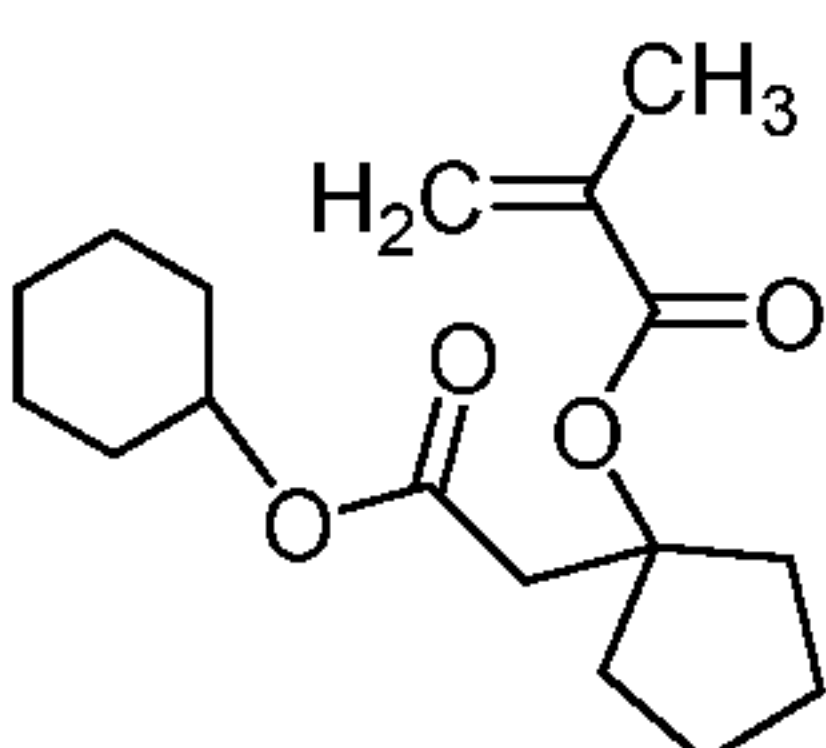
(I-2)



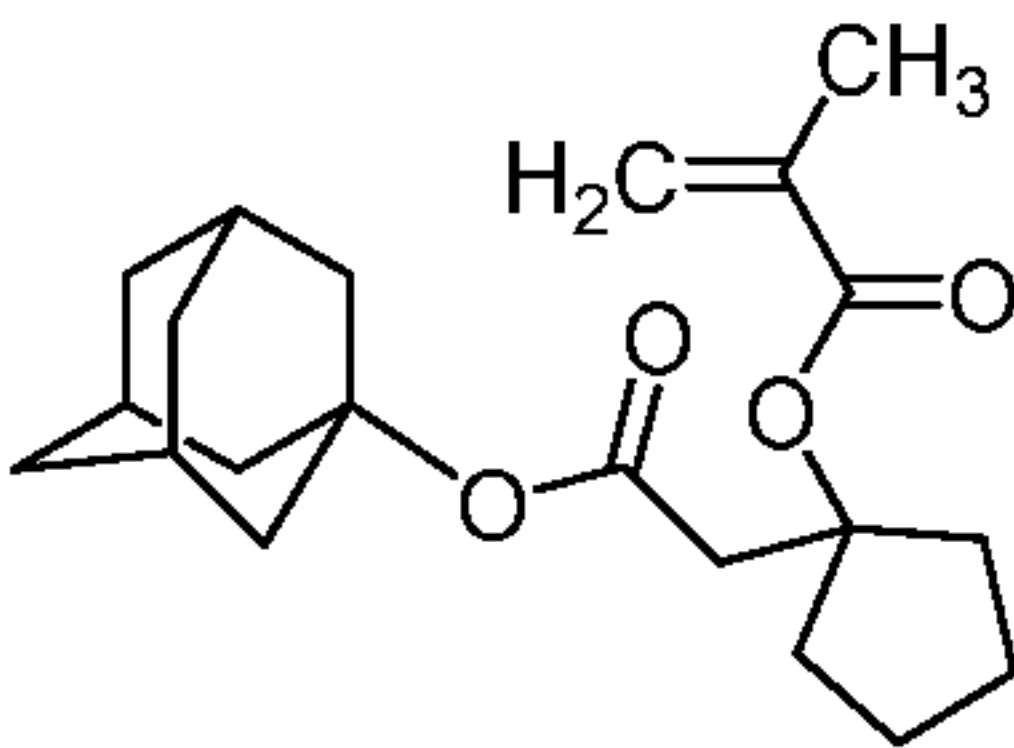
(I-3)



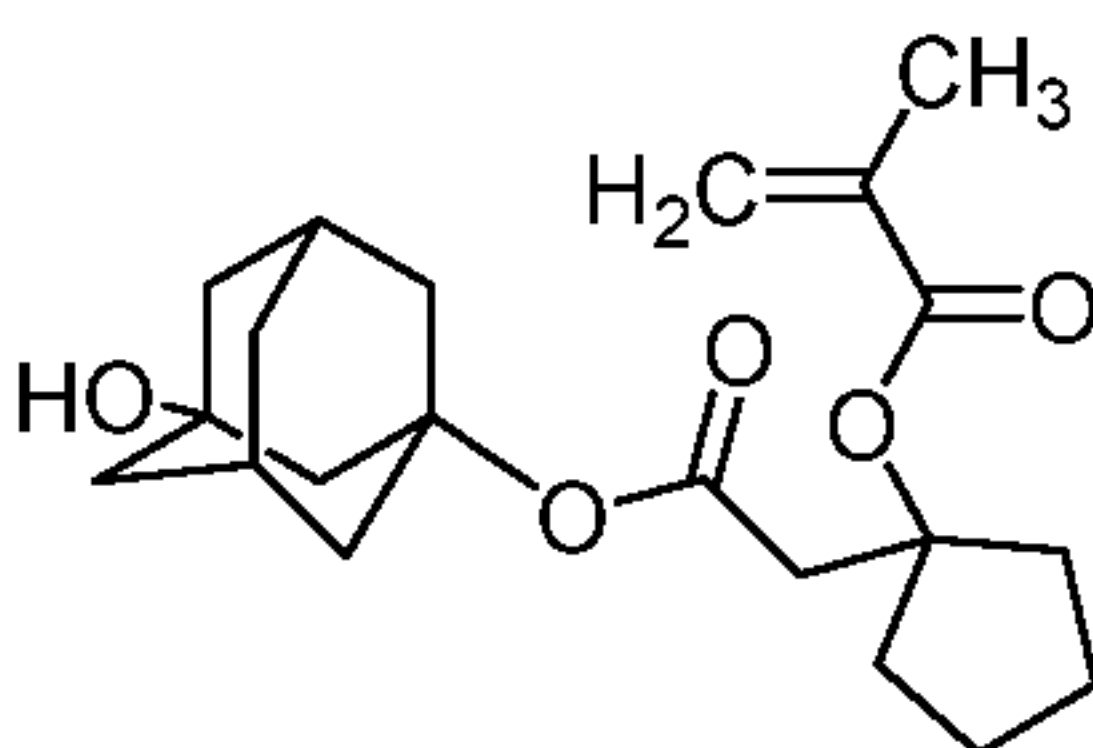
(I-4)



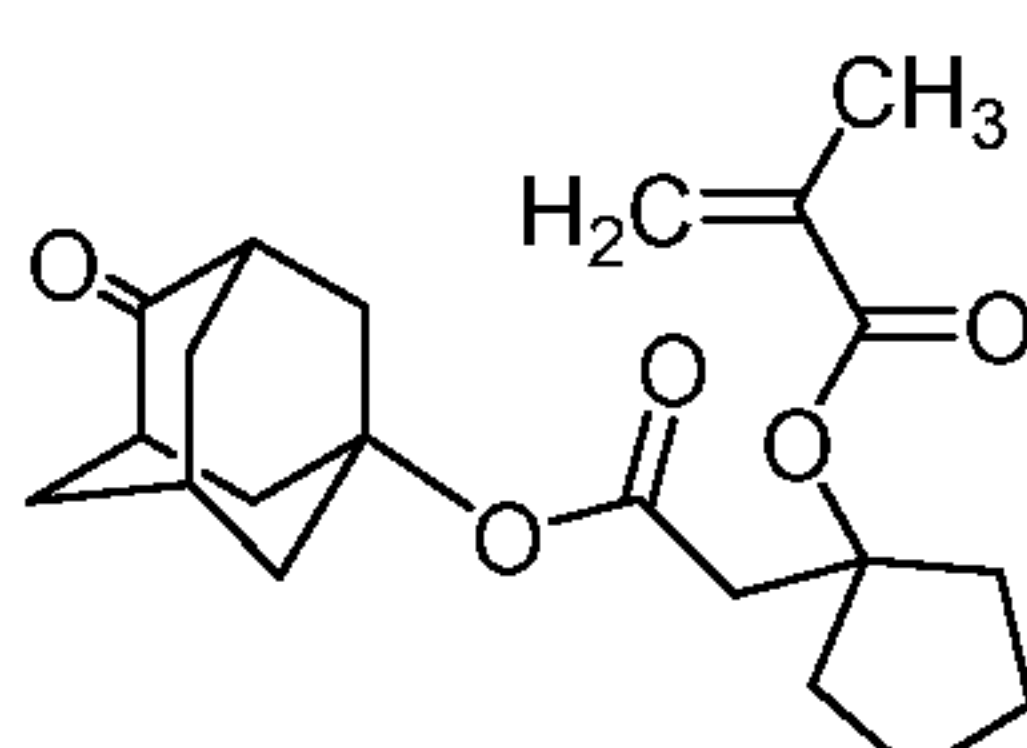
(I-5)



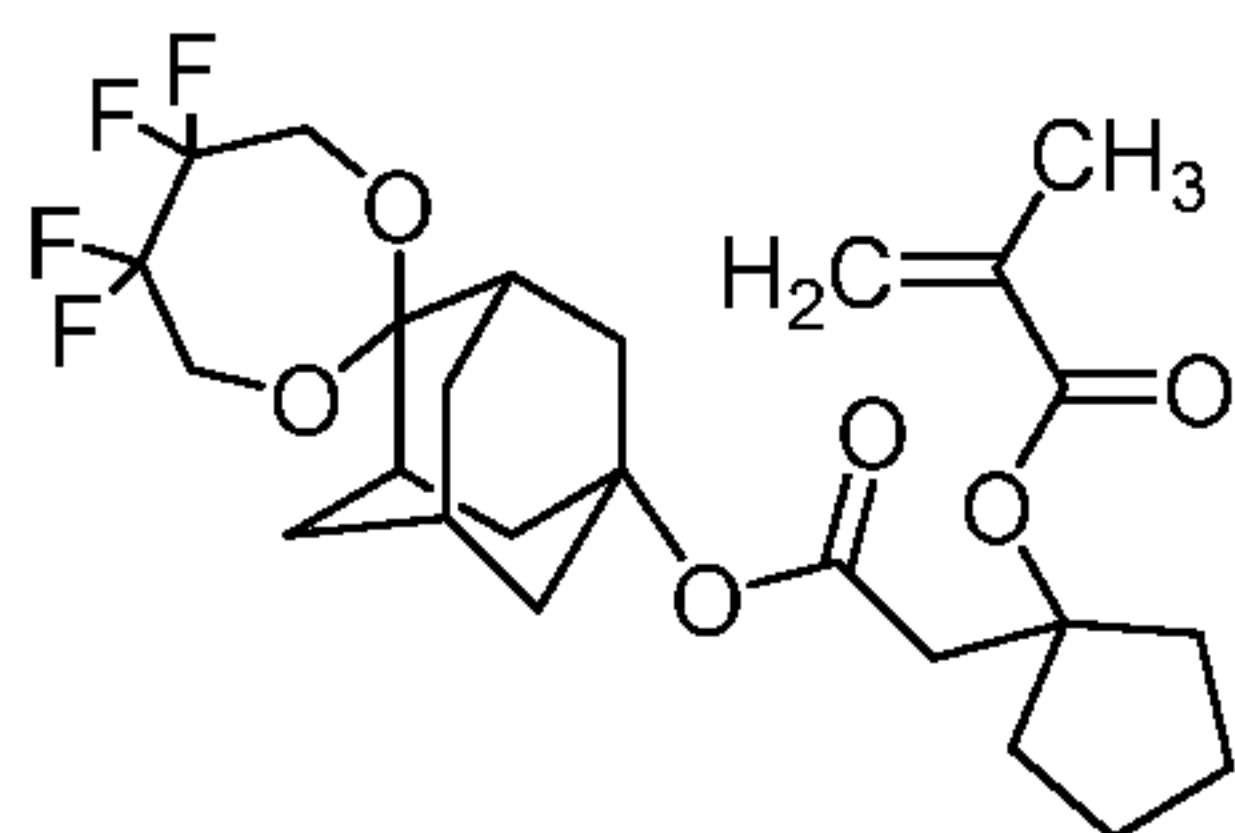
(I-6)



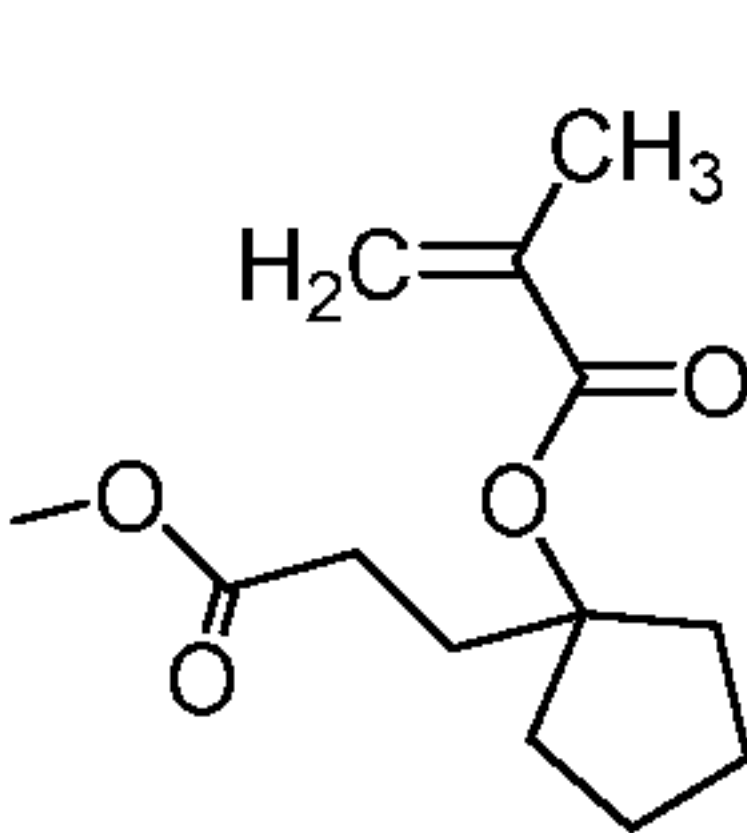
(I-7)



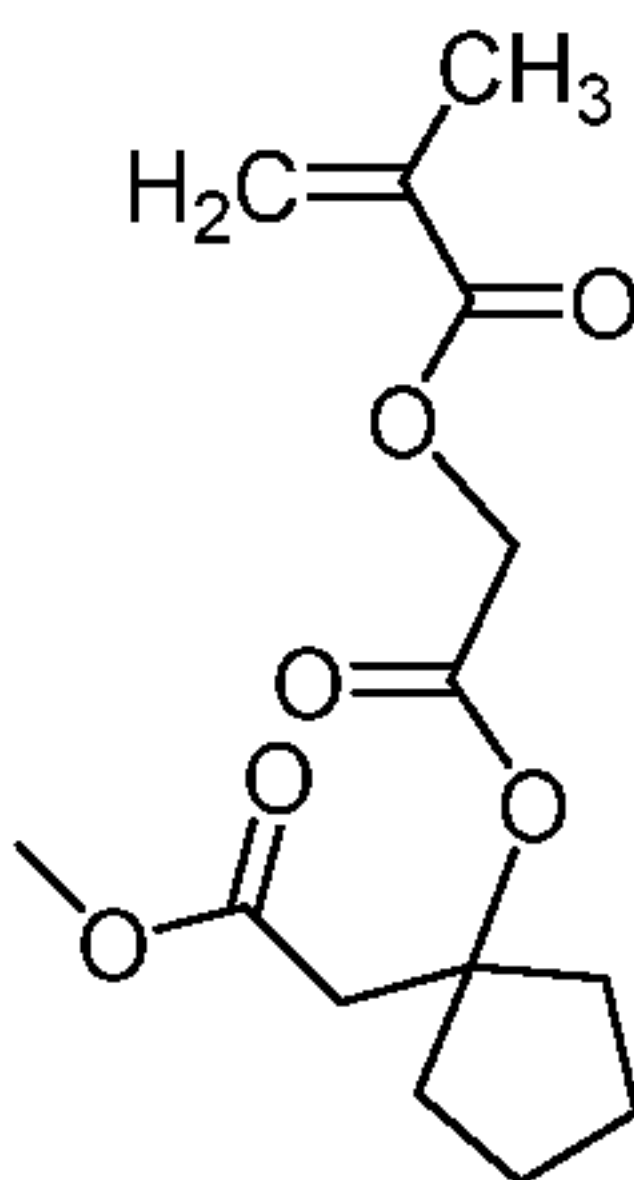
(I-8)



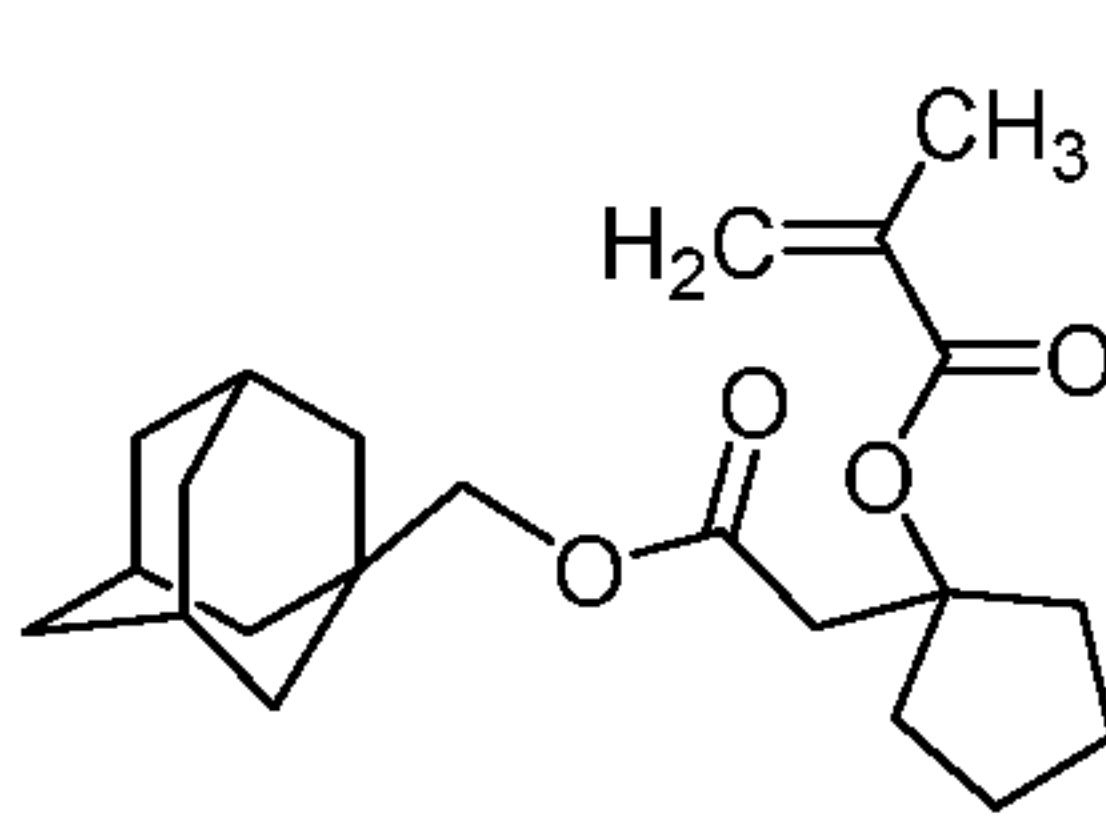
(I-9)



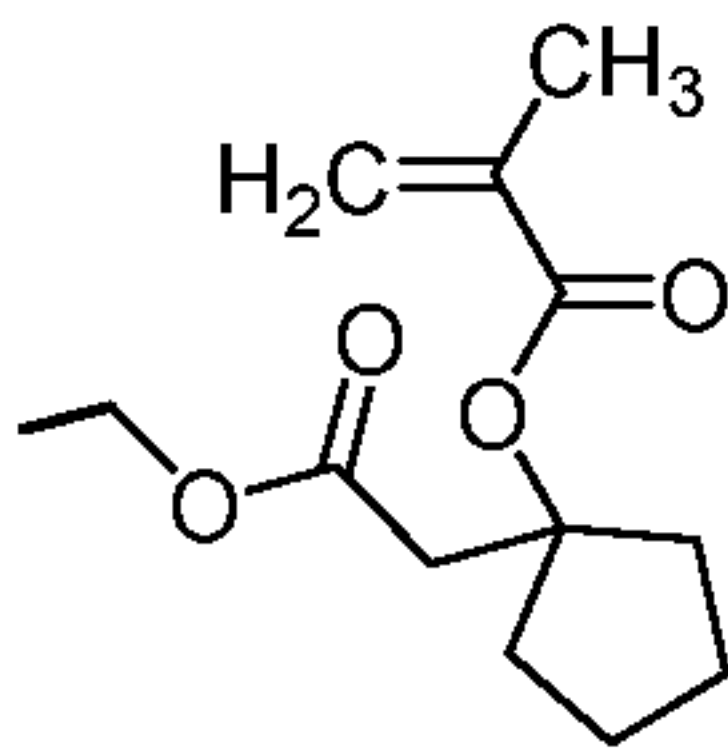
(I-10)



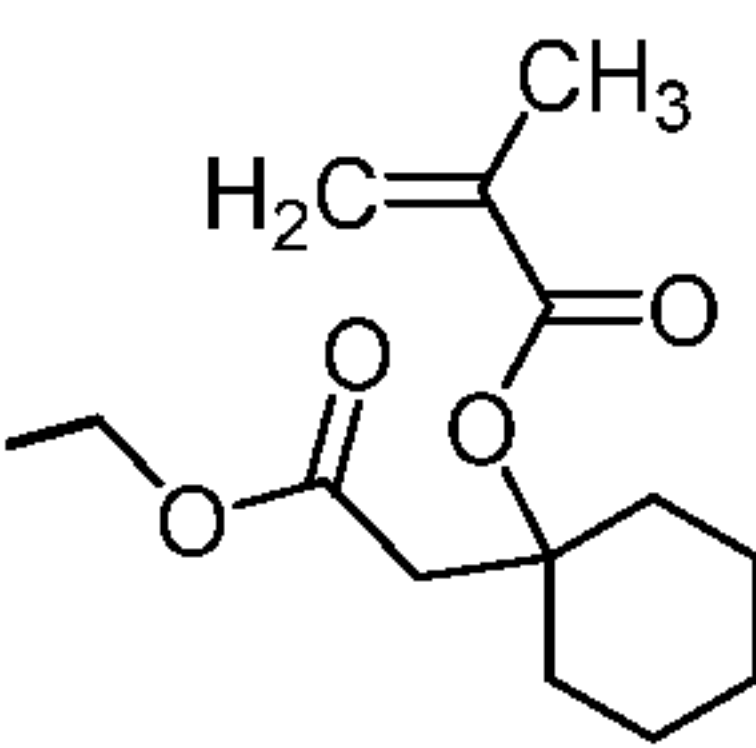
(I-11)



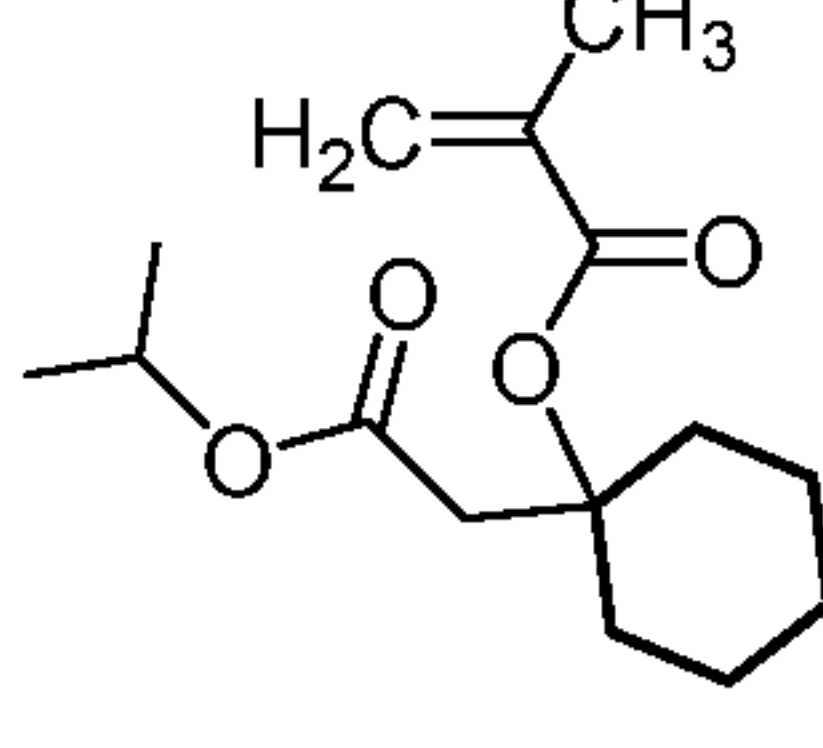
(I-12)



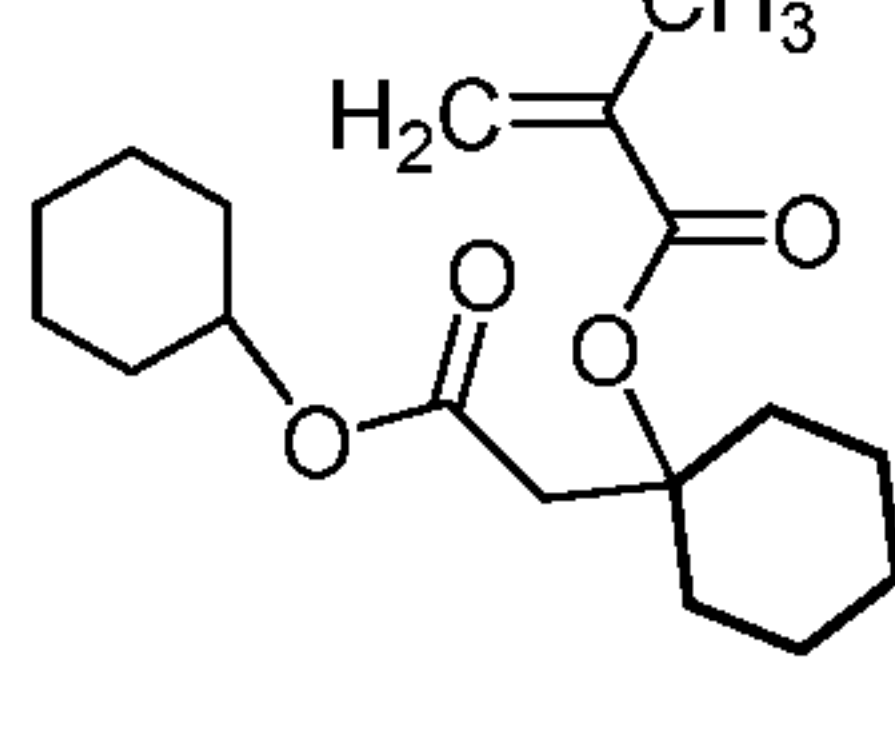
(I-13)



(I-14)



(I-15)



(I-16)

30

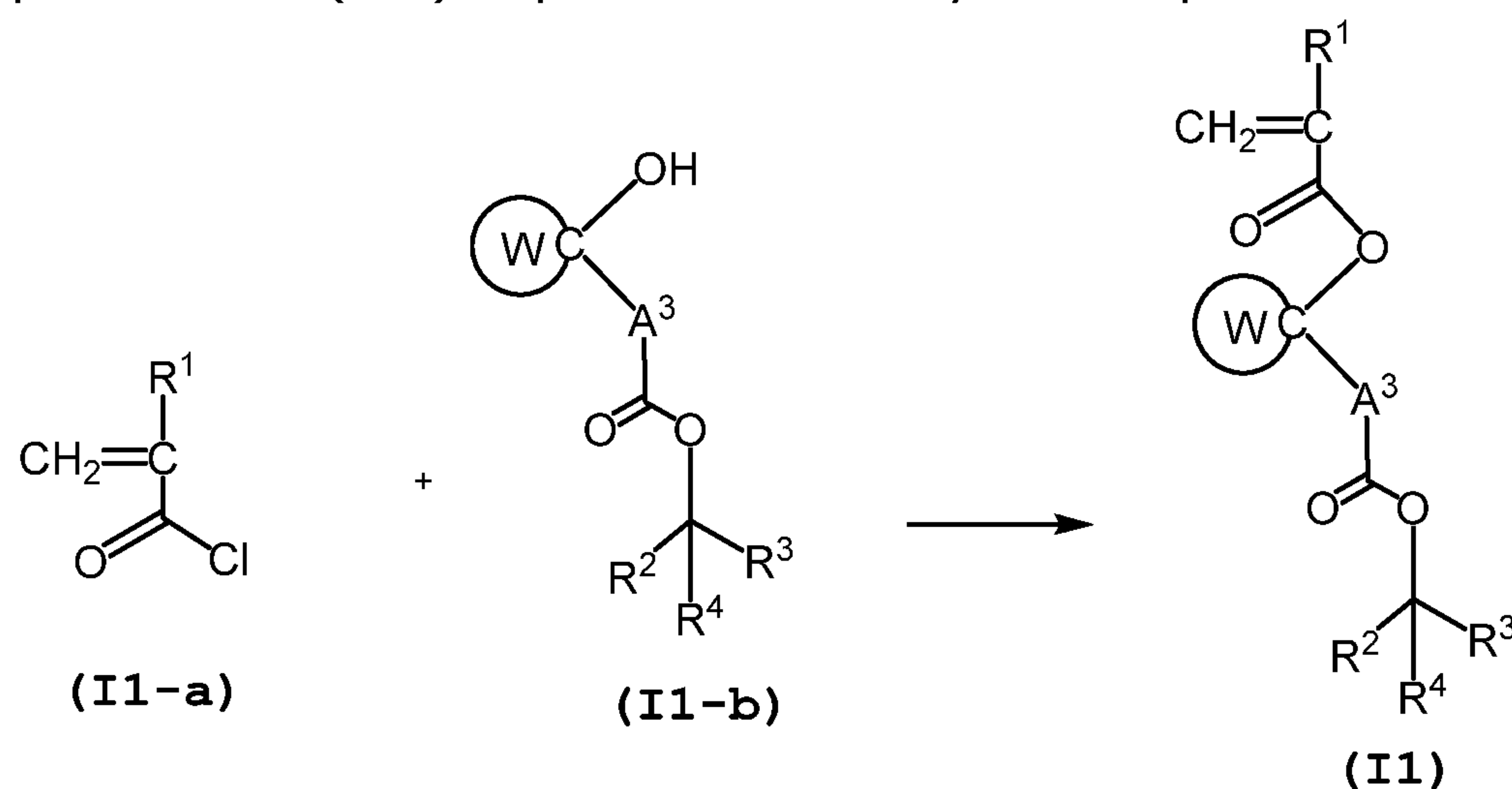
[0014]

Il est possible de citer à titre d'exemple des composés dans lesquels un groupe méthyle correspondant à R^1 est substitué par un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène dans les composés représentés par la formule (I-1) à la formule (I-16) comme exemples spécifiques du composé (I).

[0015]

<Méthode de production du composé (I)>

Le composé représenté par la formule (I1) dans laquelle A^1 du composé (I) est une liaison simple peut être obtenu en faisant réagir un composé représenté par la formule (I1-a) avec un composé représenté par la formule (I1-b) en présence d'un catalyseur basique dans un solvant:



où tous les symboles sont tels que définis ci-dessus.

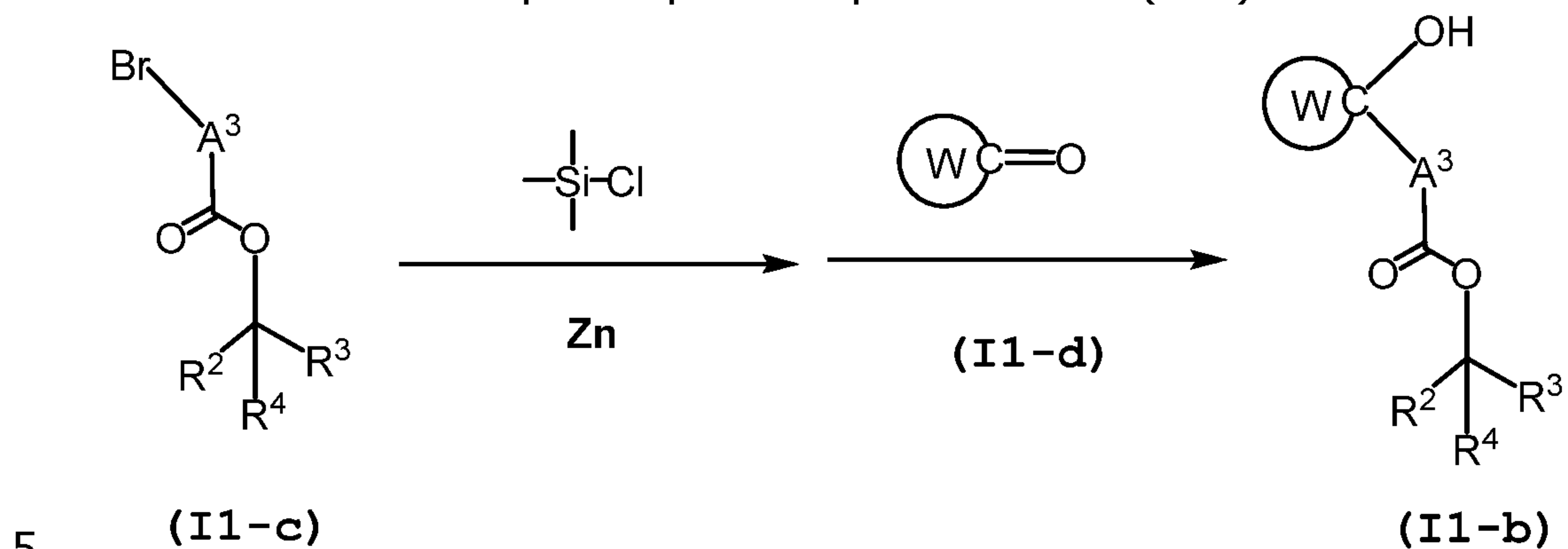
Des exemples de solvant incluent la méthylisobutylcétone, le chloroforme, le tétrahydrofurane et le toluène.

Des exemples du catalyseur basique incluent la pyridine, la diméthylaminopyridine, la N-méthylpipéridine, la N-méthylpyrrolidine et analogues.

Des exemples du composé représenté par la formule (I1-a) incluent les sels représentés par la formule suivante et analogues, qui sont aisément disponibles sur le marché.



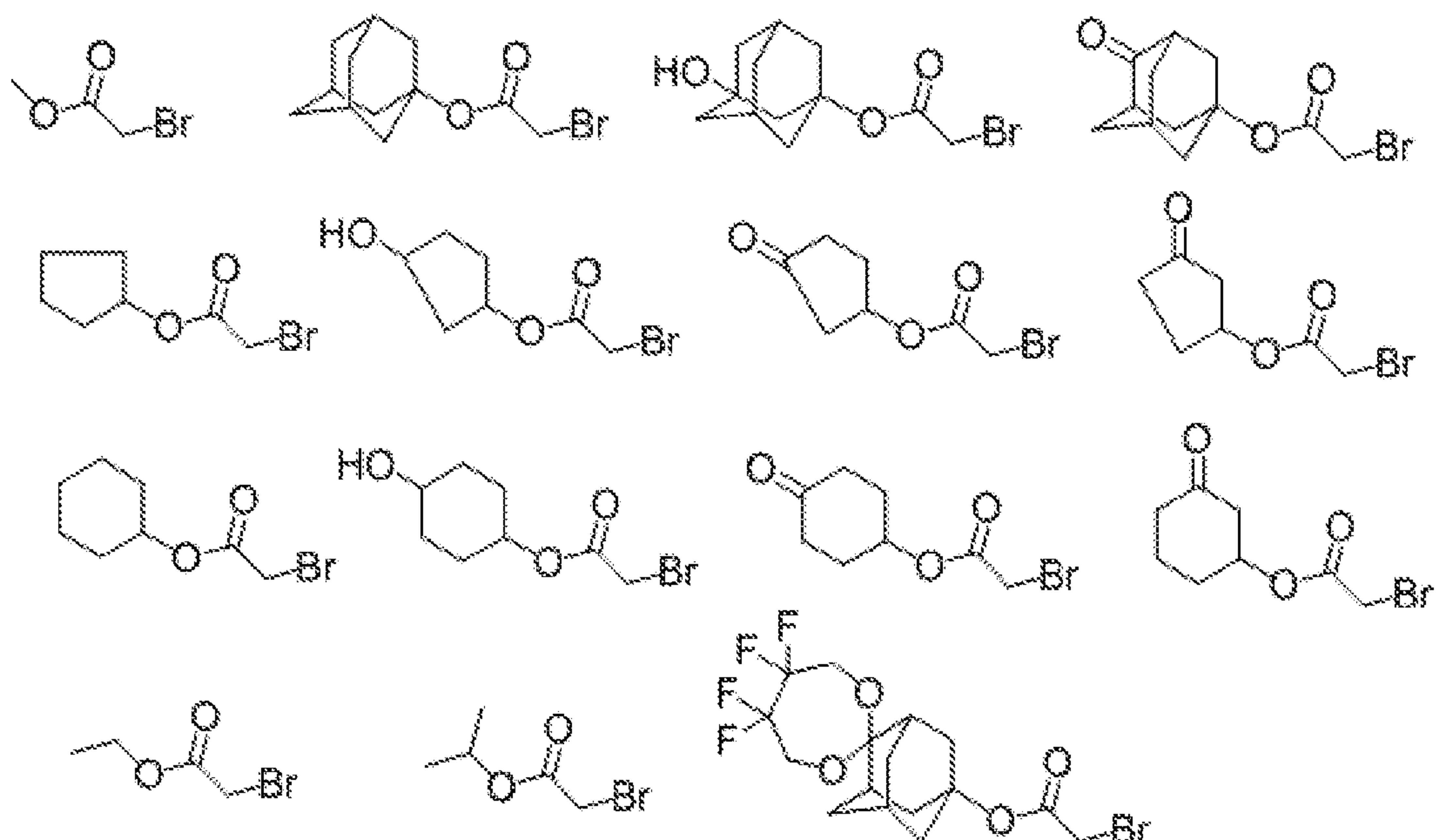
Le composé représenté par la formule (I1-b) peut être obtenu en faisant réagir un composé représenté par la formule (I1-c) avec du zinc en présence de chlorure de triméthylsilyle dans un solvant, suivi d'une réaction avec un composé représenté par la formule (I1-d):



où tous les symboles sont tels que définis ci-dessus.

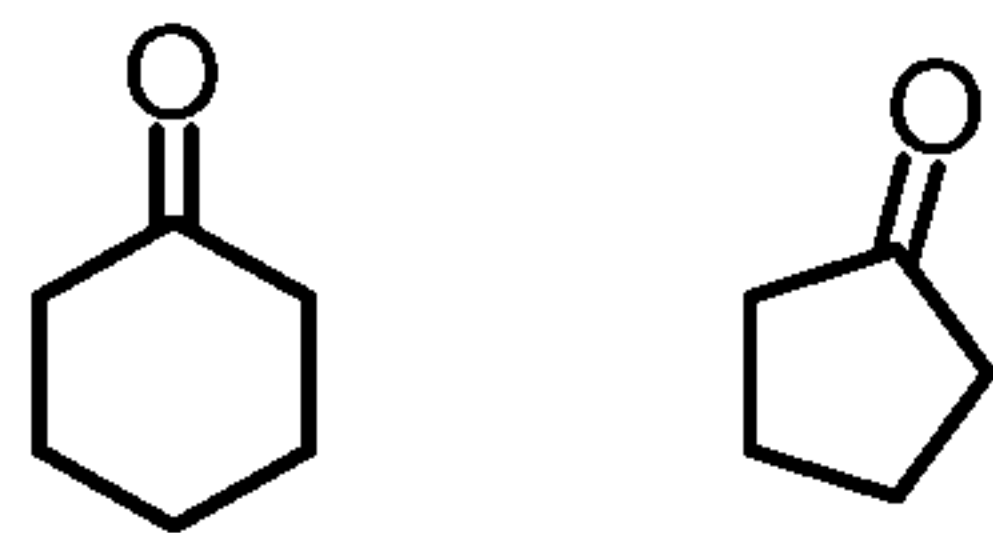
Des exemples du solvant incluent le tétrahydrofurane et analogues.

Des exemples du composé représenté par la formule (I1-c) incluent les sels représentés par les formules suivantes, qui sont aisément disponibles sur le marché et peuvent également être aisément synthétisés par un procédé de production connu.



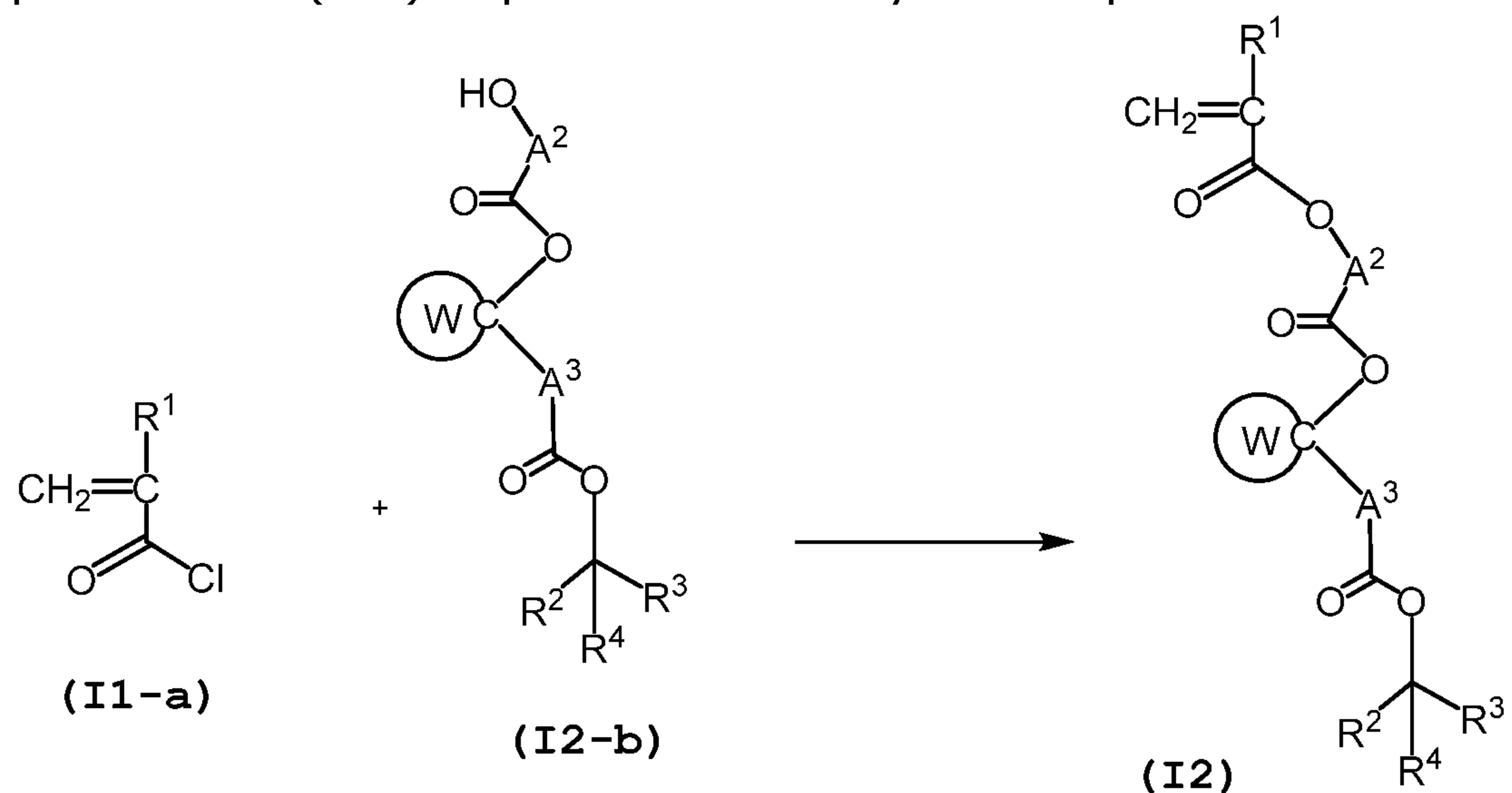
Des exemples du composé représenté par la formule (I1-d) incluent les sels représentés par les formules suivantes, qui sont facilement disponibles dans le commerce.

15



[0016]

Le composé représenté par la formule (I2) dans laquelle A^1 du
 5 composé (I) est $*-A^2-CO-O-$ peut être obtenu en faisant réagir un
 composé représenté par la formule (I1-a) avec un composé représenté
 par la formule (I2-b) en présence d'un catalyseur basique dans un solvant:



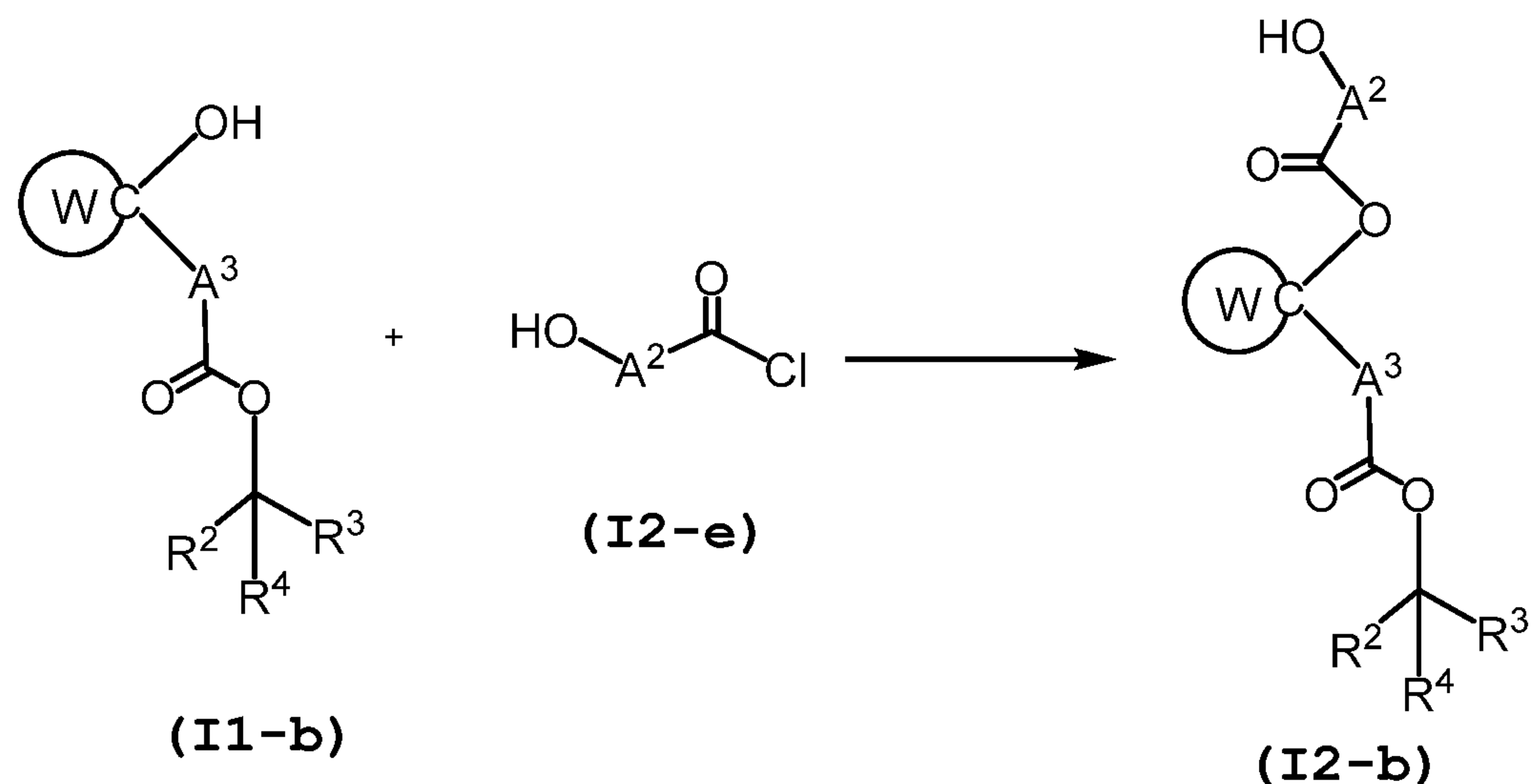
où tous les symboles sont tels que définis ci-dessus.

Des exemples du solvant incluent la méthylisobutylcétone, le
 chloroforme, le tétrahydrofurane et le toluène.

Des exemples du catalyseur basique incluent la pyridine, la
 diméthylaminopyridine, la N-méthylpipéridine, la N-méthylpyrrolidine et
 analogues.

[0017]

Le composé représenté par la formule (I2-b) peut être obtenu en
 faisant réagir un composé représenté par la formule (I1-b) avec un
 composé représenté par la formule (I2-e) en présence d'un catalyseur
 basique dans un solvant:

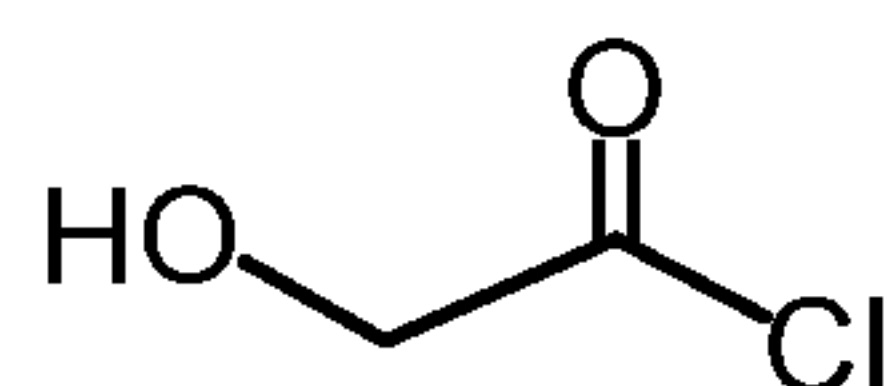


où tous les symboles sont tels que définis ci-dessus.

Des exemples de solvant incluent la méthylisobutylcétone, le chloroforme, le tétrahydrofurane et le toluène.

5 Des exemples du catalyseur basique incluent la pyridine, la diméthylaminopyridine, la N-méthylpipéridine, la N-méthylpyrrolidine et analogues.

Des exemples du composé représenté par la formule (I2-e) incluent un sel représenté par la formule suivante, qui est facilement disponible sur le marché.



[0018]

[Résine]

La résine de la présente invention est une résine (dans la suite parfois appelée «résine (A)») incluant une unité structurale dérivée d'un composé (I) (dans la suite parfois appelée «unité structurale (I)»). La résine (A) peut être un homopolymère composé uniquement d'une unité structurale (I), un copolymère composé de deux ou plusieurs unités structurales (I), ou un polymère comprenant une ou plusieurs unités structurales autres que l'unité structurale (I). Des exemples de l'unité structurale autre que l'unité structurale (I) incluent une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide autre que l'unité structurale (I) (dans la suite parfois appelée "unité structurale (a1)"), une unité structurale ayant un atome d'halogène autre que l'unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelée «unité

structurelle (a4)), une unité structurelle n'ayant pas de groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelée «unité structurelle (s) »), une unité structurelle ayant un groupe hydrocarboné non partant (dans la suite parfois appelée « unité structurelle (a5) ») et analogues. Le « groupe labile en milieu acide » signifie un groupe ayant un groupe partant qui est éliminé par contact avec un acide, formant ainsi un groupe hydrophile (par exemple un groupe hydroxy ou un groupe carboxy). La résine (A) inclut de préférence, en plus de l'unité structurelle (I), une unité structurelle (s) et / ou une unité structurelle ayant un groupe labile en milieu acide, de préférence encore elle comprend au moins une unité structurelle (s) et / ou au moins une unité structurelle (a1), et de préférence encore elle comprend au moins une unité structurelle (s) et au moins une unité structurelle (a1) ou deux ou plusieurs unités structurelles (a1).

La teneur de l'unité structurelle (I) est habituellement de 1 à 90 mol%, de préférence de 3 à 85 mol%, de préférence encore de 5 à 80 mol%, de préférence encore de 7 à 75 mol%, de préférence encore de 10 à 70 mol%, sur la base de toutes les unités structurelles de la résine (A).

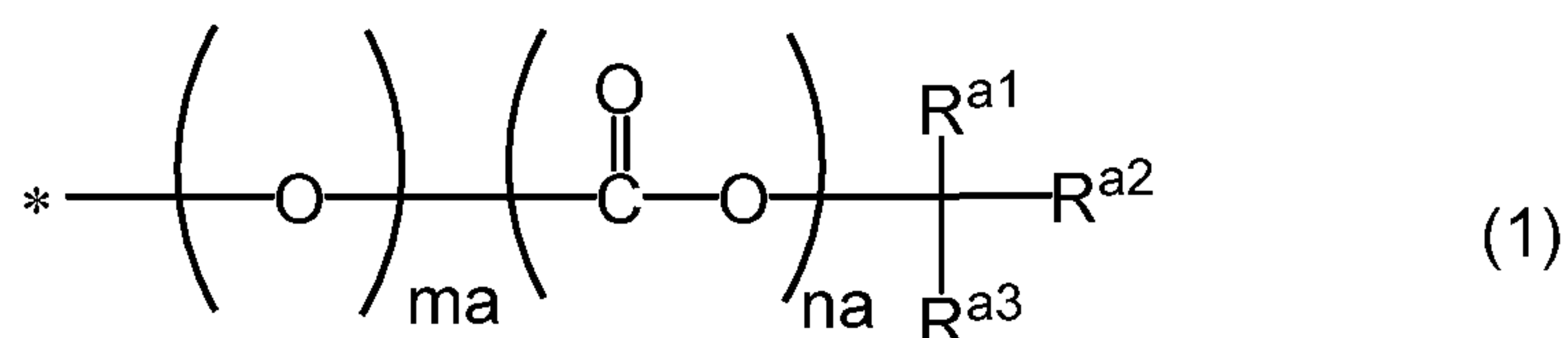
Lorsque la résine (A) comprend une unité structurelle (a4) et / ou (a5) mentionnée plus loin (dans la suite parfois appelée «résine (AX)»), le contenu de l'unité structurelle (I) dans la résine (AX) de la présente invention est de préférence de 5 à 75 mol%, de préférence encore de 10 à 70 mol%, de préférence encore de 10 à 65 mol%, et de préférence encore de 10 à 60 mol%, sur la base du total de toutes les unités structurelles de la résine (AX) de la présente invention.

[0019]

<Unité Structurelle (a1)>

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

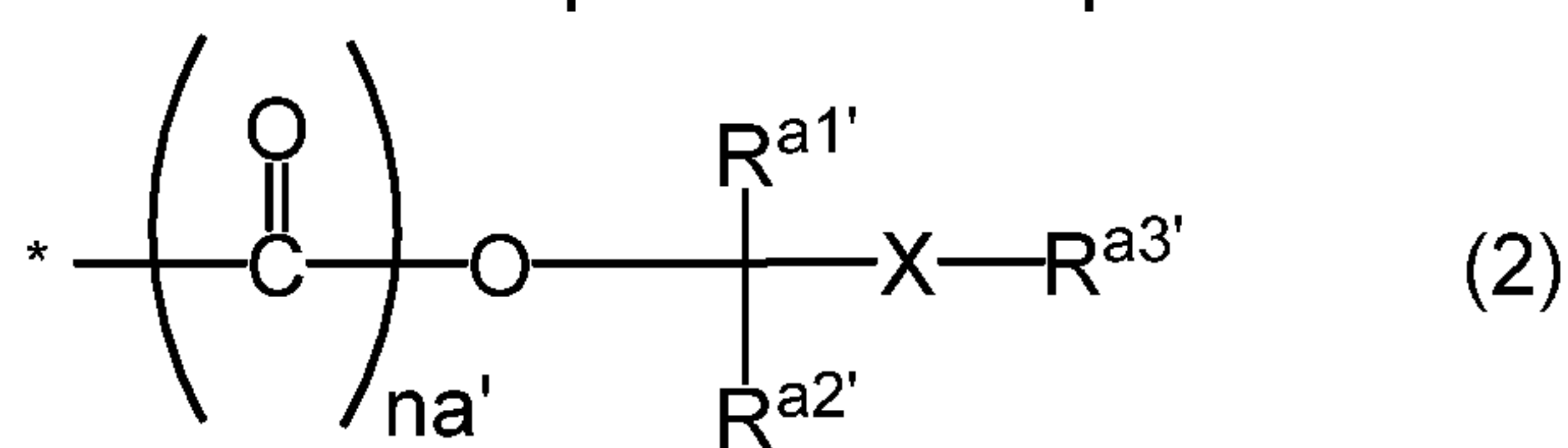
Le groupe labile en milieu acide contenu dans la résine (A) est de préférence un groupe représenté par la formule (1) (dans la suite également appelé groupe (1)) et / ou un groupe représenté par la formule (2) (dans la suite également désigné par groupe (2)):



où, dans la formule (1), R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} représentent chacun indépendamment un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone, ou des groupes obtenus en combinant ceux-ci, ou 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 les atomes de carbone auxquels R^{a1} et R^{a2} sont liés,

ma et na représentent chacun indépendamment un nombre entier de 0 ou 1, et au moins un de ma et na représente 1, et

* représente une position de liaison :



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

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

na' représente 0 ou 1, et

* représente une position de liaison.

[0020]

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

Le groupe hydrocarboné alicyclique dans R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} peut être monocyclique ou polycyclique. Des exemples du groupe hydrocarboné

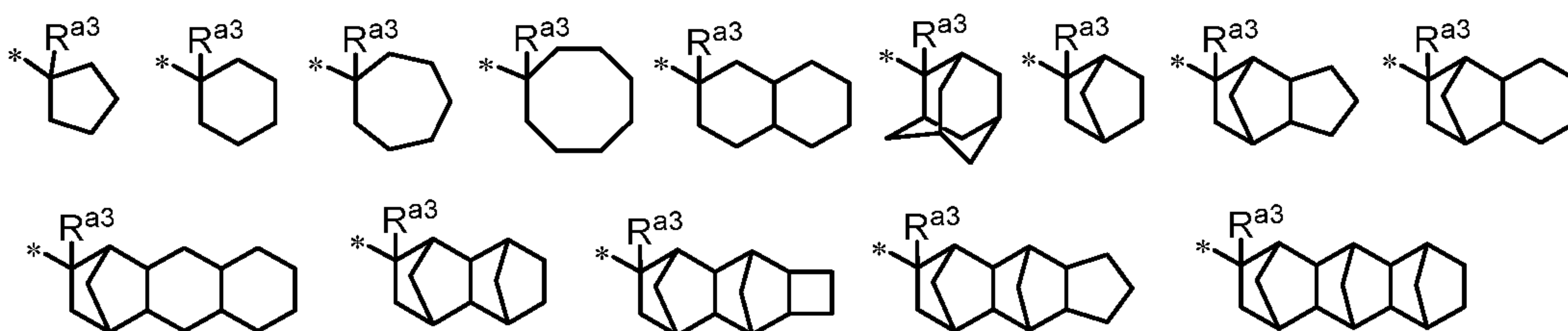
- alicyclique monocyclique, incluent des groupes cycloalkyle tels qu'un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle et un groupe cyclooctyle. Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique incluent un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle,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



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

De préférence m est 0 et n 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 position de liaison à -O-



[0021]

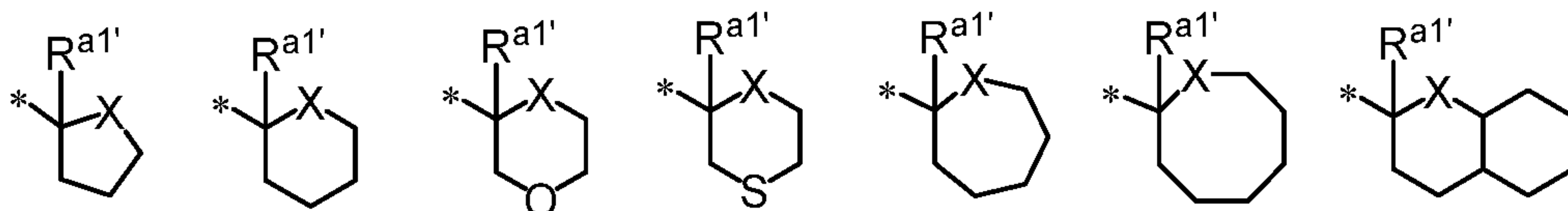
- Des exemples du groupe hydrocarboné dans $R^{a1'}$, $R^{a2'}$ et $R^{a3'}$ incluent un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné aromatique et des groupes obtenus en combinant ces groupes.

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

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

Des exemples du groupe combiné incluent un groupe obtenu en combinant le groupe alkyle mentionné ci-dessus et le groupe hydrocarboné alicyclique (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 tel qu'un groupe phénylcyclohexyle, etc.), et analogues.

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 $-C(R^{a1'})(R^{a2'})-X-R^{a3'}$ incluent les cycles suivants. *représente une position de liaison.



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

na' est de préférence 0.

[0022]

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

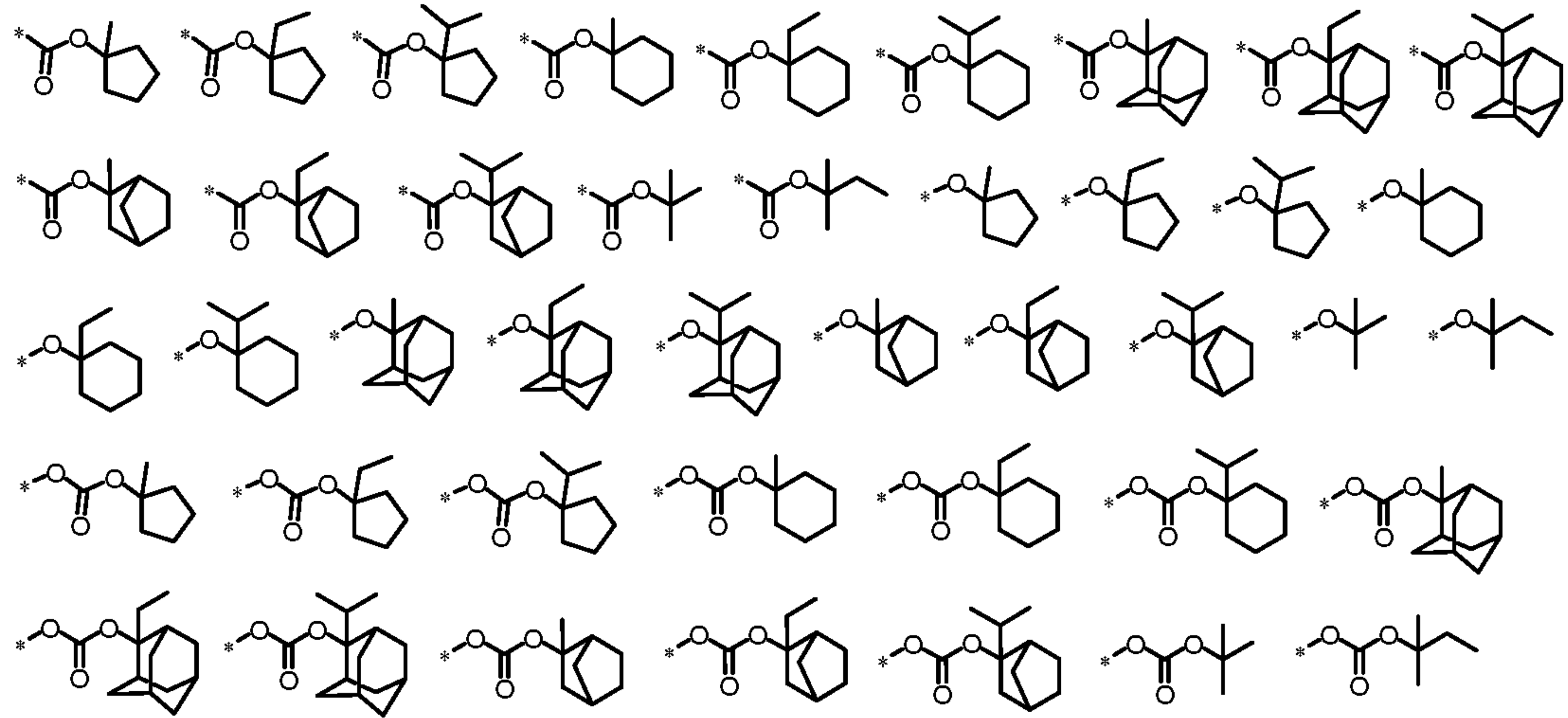
Un groupe où, dans la formule (1), R^{a1} , R^{a2} et R^{a3} sont des groupes alkyle, $m_a = 0$ et $n_a = 1$. Le groupe est de préférence un groupe tert-butoxycarbonyle.

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

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

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

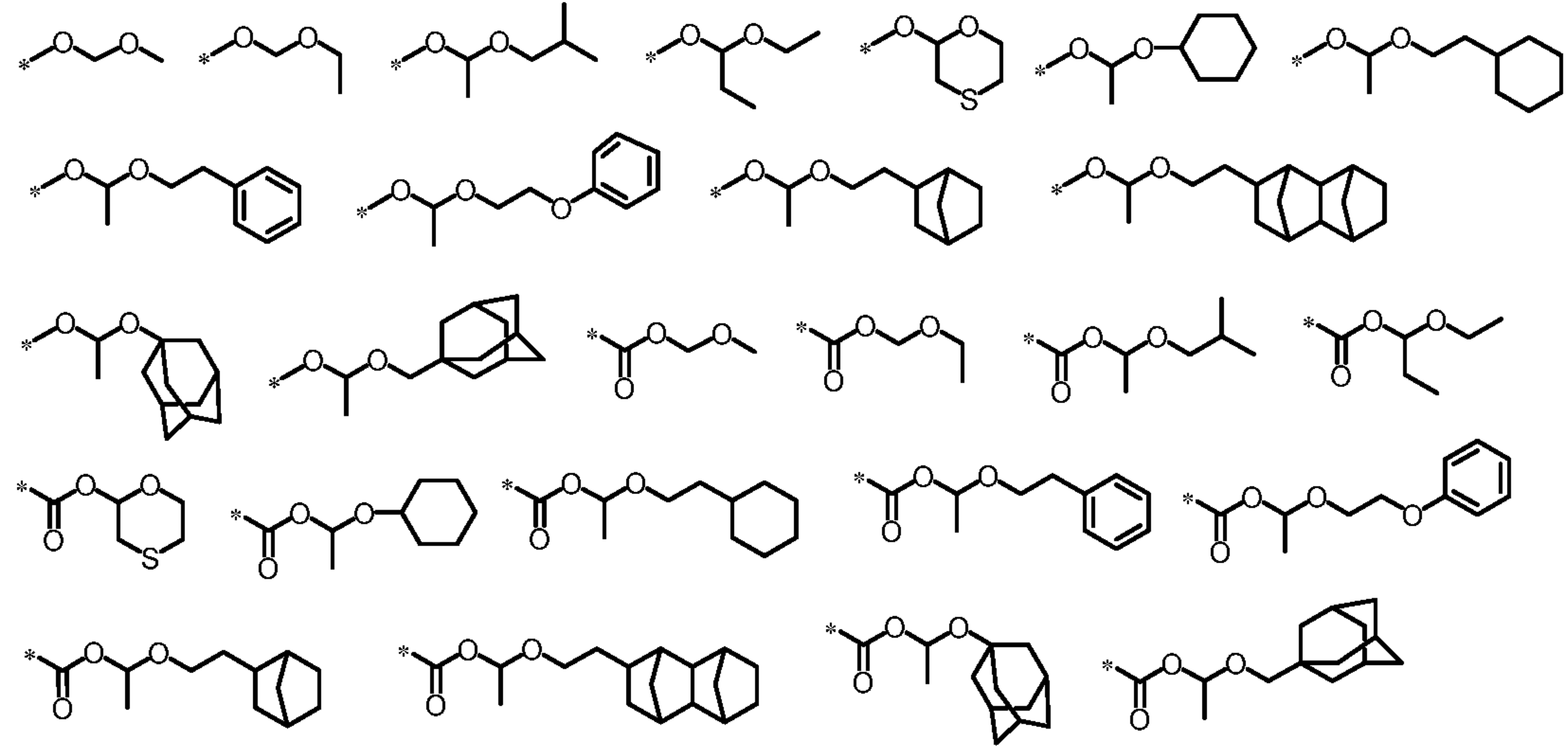
5



[0023]

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

10



[0024]

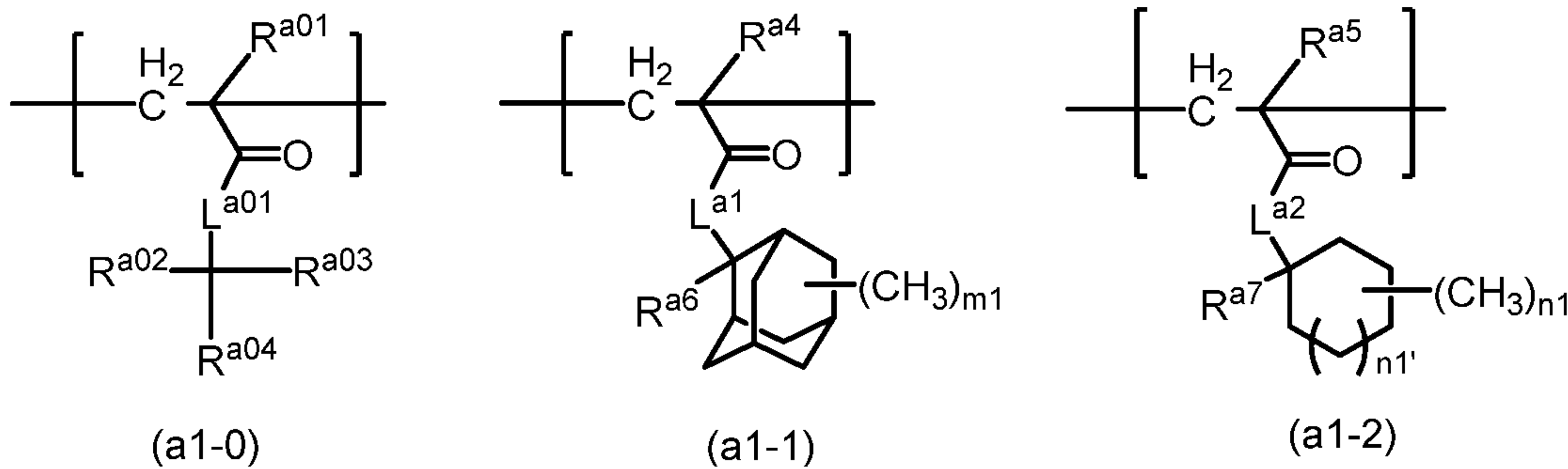
Le monomère (a1) est de préférence un monomère ayant un groupe labile en milieu acide et une liaison insaturée éthylénique, et de préférence encore un monomère (méth)acrylique ayant un groupe labile en milieu acide.

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

[0025]

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



Dans la formule (a1-0), la formule (a1-1) et la formule (a1-2), L^{a01} , L^{a1} et L^{a2} représentent chacun indépendamment -O- ou *-O-(CH₂)_{k1}-CO-O-, k1 représente un entier de 1 à 7, et * représente un site de liaison à -CO-,

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

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

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

- 5 $m1$ représente un entier de 0 à 14,
 $n1$ représente un entier de 0 à 10, et
 $n1'$ représente un entier de 0 à 3.

[0026]

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

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

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

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

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

- 30 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.

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

- 35 R^{a04} est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 5 à 12 atomes de

carbone, et de préférence encore un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe cyclohexyle ou un groupe adamantyle.

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

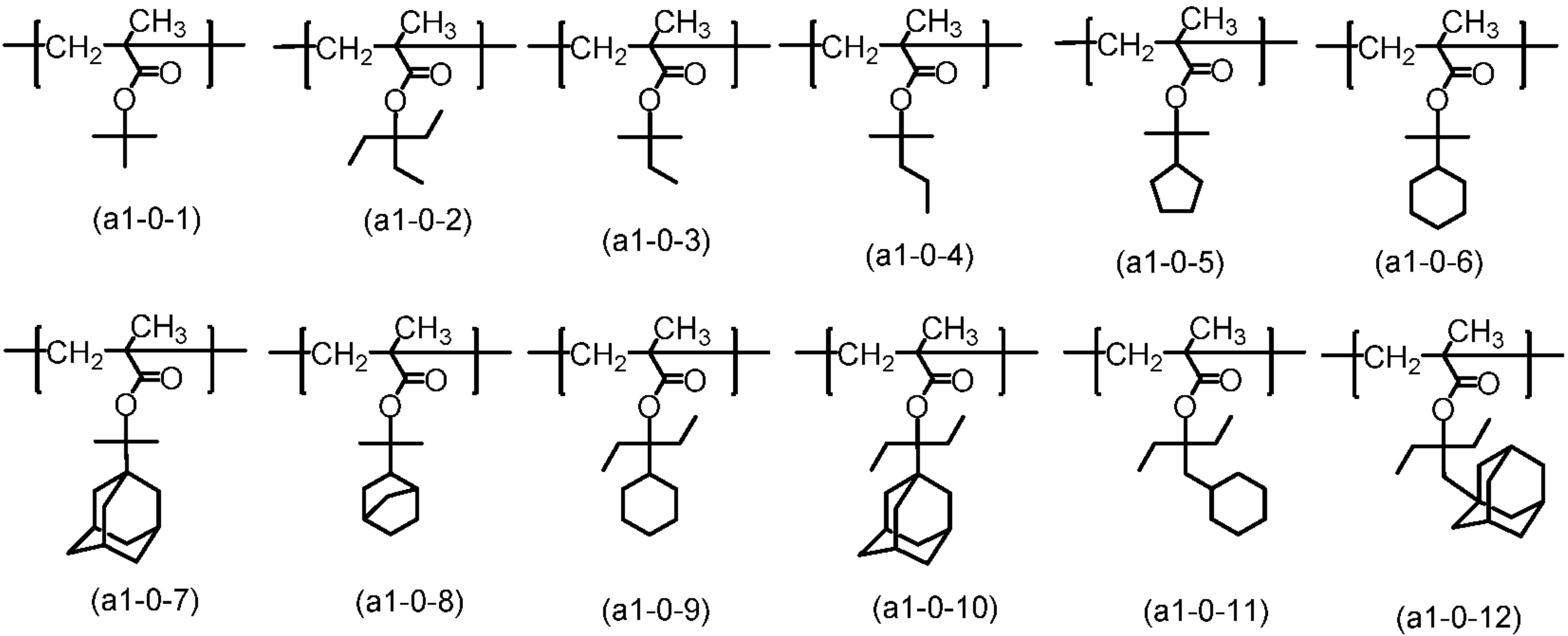
$m1$ est de préférence un entier de 0 à 3, et de préférence encore 0 ou 1.

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

$n1'$ est de préférence 0 ou 1.

[0027]

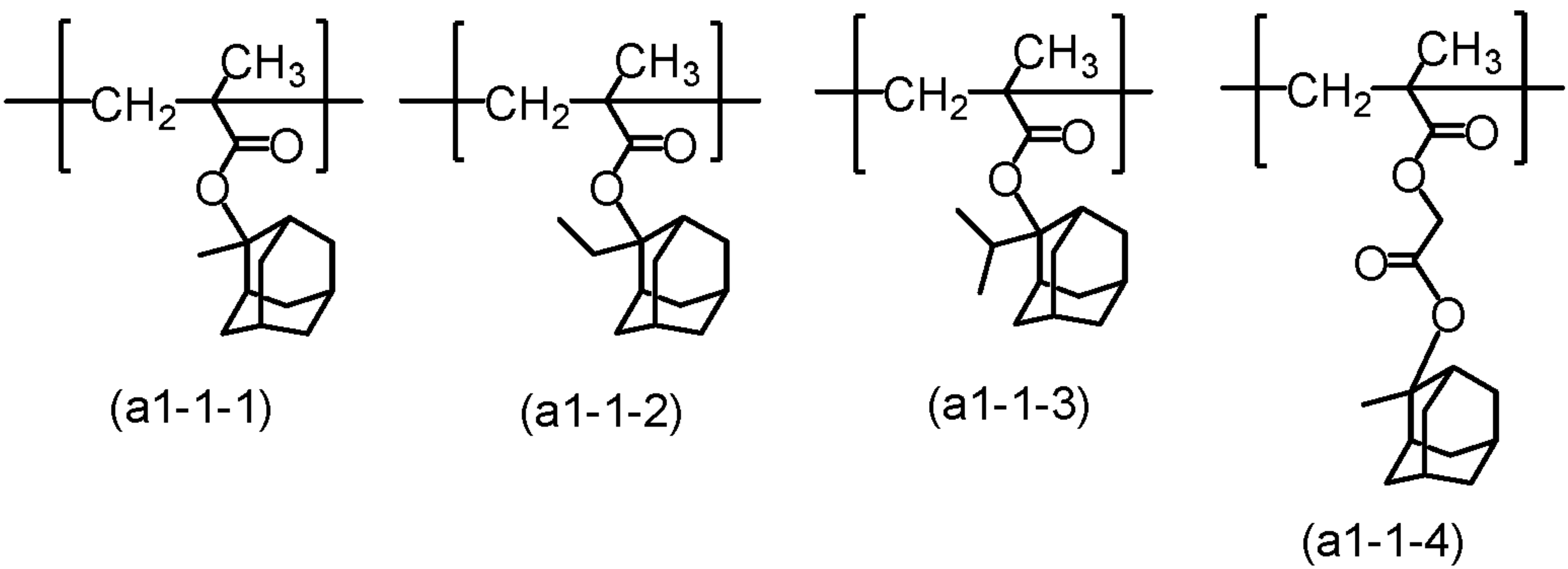
L'unité structurelle (a1-0) inclut, par exemple, une unité structurelle représentée par l'une quelconque de la formule (a1-0-1) à la formule (a1-0-12) et une unité structurelle dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{a01} dans l'unité structurelle (a1-0) est substitué avec un atome d'hydrogène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



[0028]

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

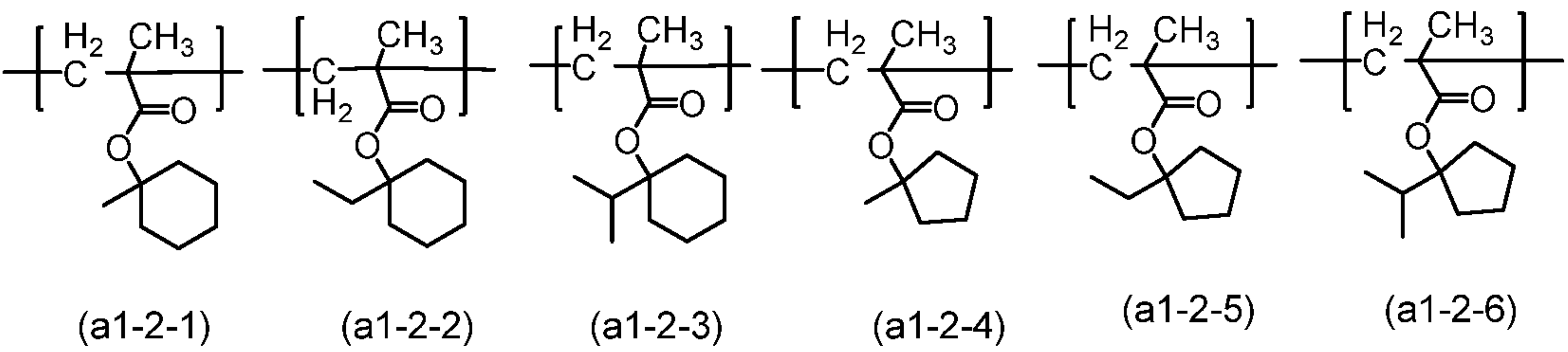
préférées, et une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-1-1) à la formule (a1-1-4) est préférée encore.



5 [0029]

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.

10



15 [0030]

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

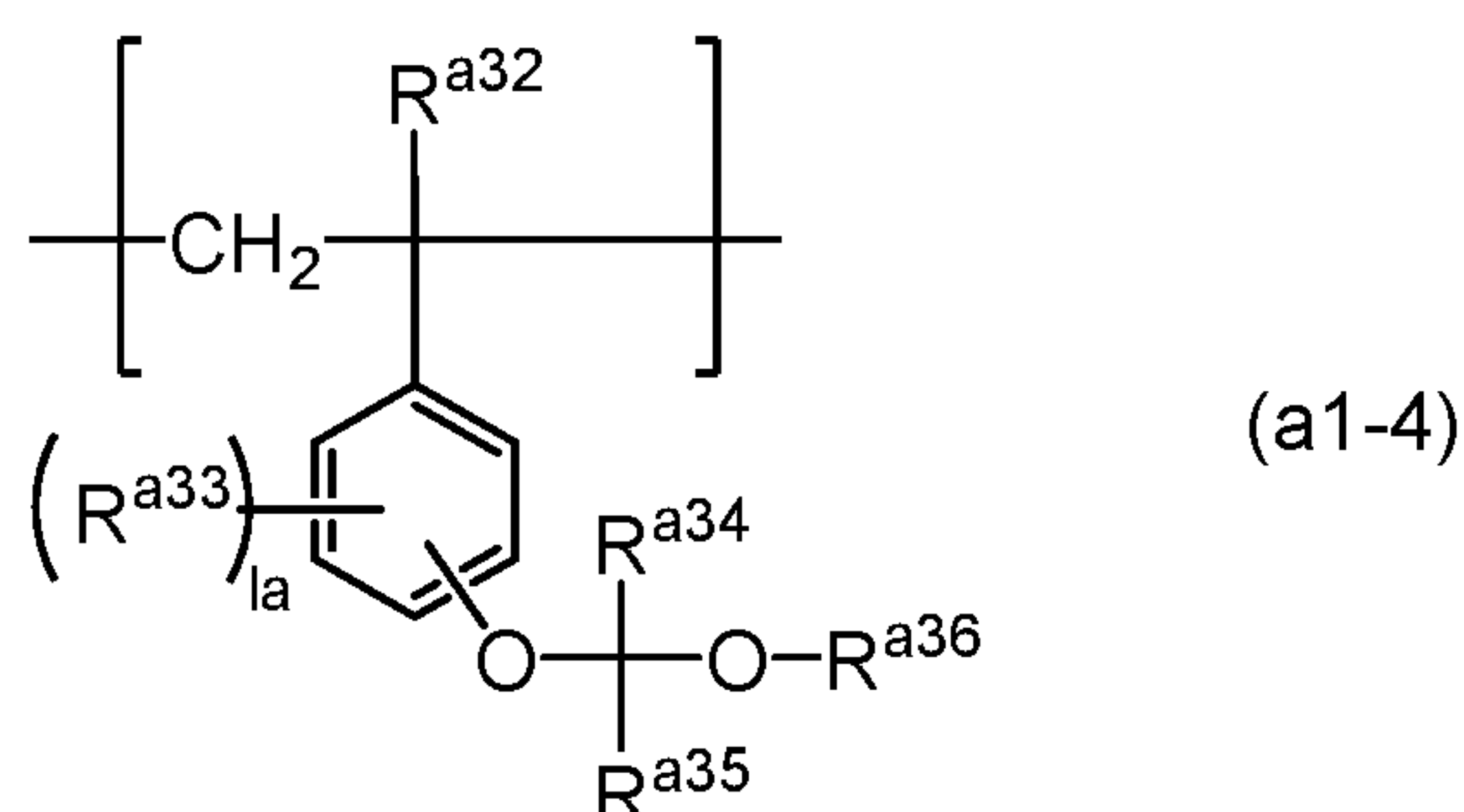
20

Quand la résine (A) inclut une unité structurale (a1-1) et/ou une unité structurale (a1-2), leur teneur totale est habituellement 3 à 80 mol%, de préférence 5 à 75 mol%, de préférence encore 7 à 70 mol%, de préférence encore 7 à 65 mol%, et de préférence encore 10 à 60 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

25

[0031]

Dans l'unité structurale (a1), des exemples de l'unité structurale ayant un groupe (2) incluent une unité structurale représentée par la formule (a1-4) (dans la suite parfois appelée "unité structurale (a1-4)"): 5



où, dans la formule (a1-4),

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

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 alkylcarbonyloxy ayant 2 à 4 atomes de carbone, un groupe acryloyloxy ou un groupe méthacryloyloxy,

la représente un entier de 0 à 4, et quand la est 2 ou plus, une pluralité de R^{a33} peuvent être identiques ou différents les uns des autres, 20 et

R^{a34} et R^{a35} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone, R^{a36} représente un groupe hydrocarboné ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou R^{a35} et R^{a36} sont liés l'un avec l'autre pour former un groupe hydrocarboné divalent ayant 2 à 20 atomes de carbone ensemble avec -C-O- auquel R^{a35} et R^{a36} sont liés, et -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné et le groupe hydrocarboné divalent peut être remplacé par -O- ou -S-. 25

[0032]

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

isopropyle, un groupe butyle, un groupe pentyle et un groupe hexyle. Le groupe alkyle est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un groupe méthyle ou un groupe éthyle, et de préférence encore un groupe méthyle.

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

Des exemples de groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe difluorométhyle, un groupe méthyle, un
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, un groupe perfluorohexyle et analogues.

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

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

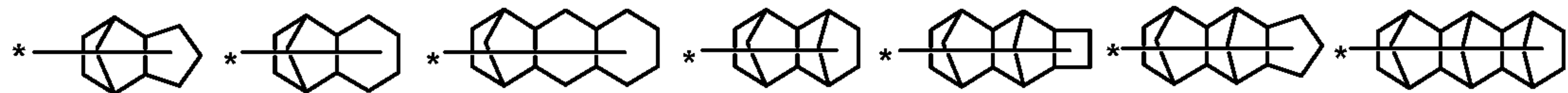
25 Des exemples de groupe alkylcarbonyloxy incluent un groupe acétyloxy, un groupe propionyloxy, un groupe butyryloxy et analogues.

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

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

Le groupe hydrocarboné alicyclique peut être monocyclique ou
35 polycyclique. Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique incluent les groupes cycloalkyle tels qu'un groupe

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



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

Des exemples du groupe combiné incluent un groupe obtenu en combinant le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique susmentionnés (par exemple un groupe cycloalkylalkyle), un groupe aralkyle tel qu'un groupe benzyle, un groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe alkyle (un groupe p-méthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe tolyle, un groupe xyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyle-6-éthylphényle, etc.), un groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle, etc.), un groupe aryl-cycloalkyle tel qu'un groupe phénylcyclohexyle, et analogues. En particulier, des exemples de R^{a36} incluent un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou des groupes obtenus en combinant ces groupes.

[0033]

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 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,

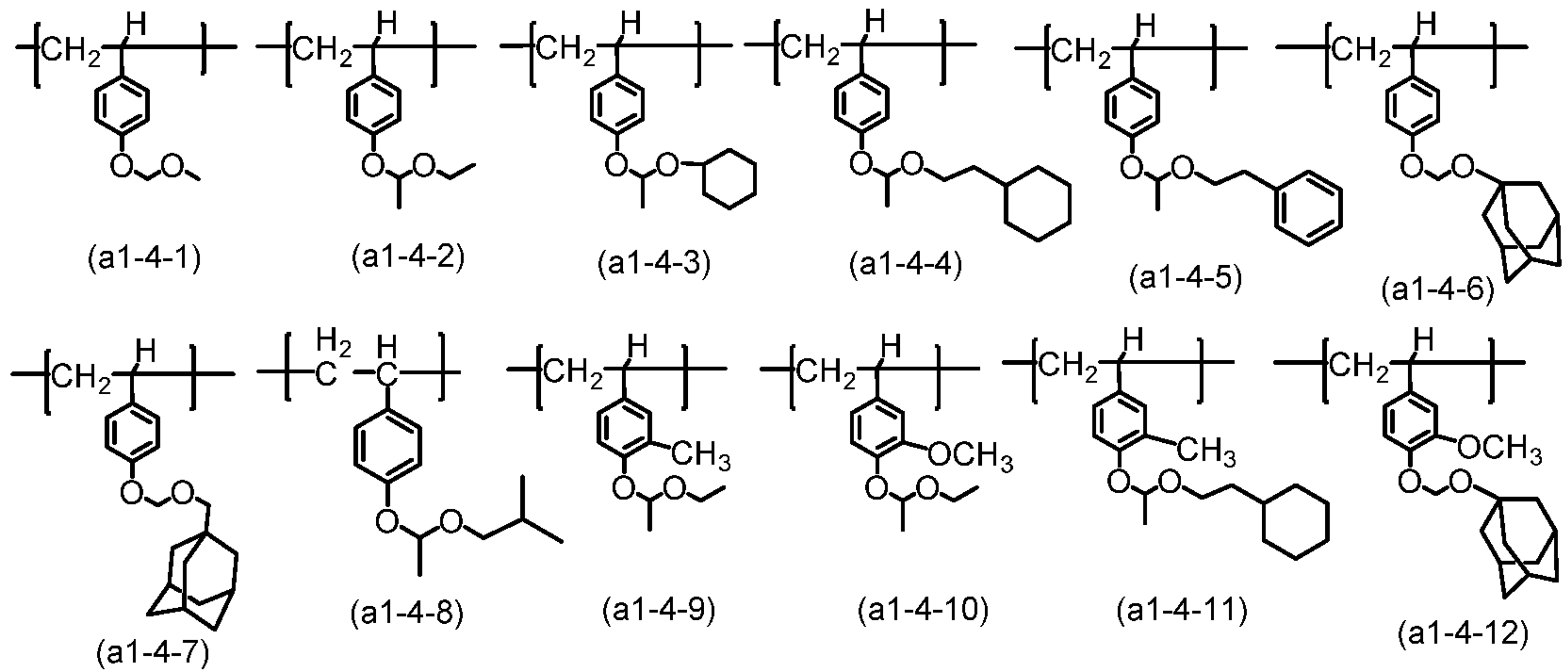
R^{a34} est de préférence un atome d'hydrogène, et

R^{a35} est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de 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 alicyclique aliphatique 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 structurelle (a1-4) est éliminé par mise en contact avec un acide (par exemple, l'acide p-toluènesulfonique) pour former un groupe hydroxy.
[0034]

L'unité structurelle (a1-4) inclut, par exemple, les unités structurales dérivées des monomères mentionnés dans JP 2010-204646 A. L'unité structurelle inclut de préférence les unités structurales représentées par la formule (a1-4-1) à la formule (a1-4-12) et une unité structurelle dans laquelle un atome d'hydrogène correspondant à R^{a32} dans l'unité structurelle (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).

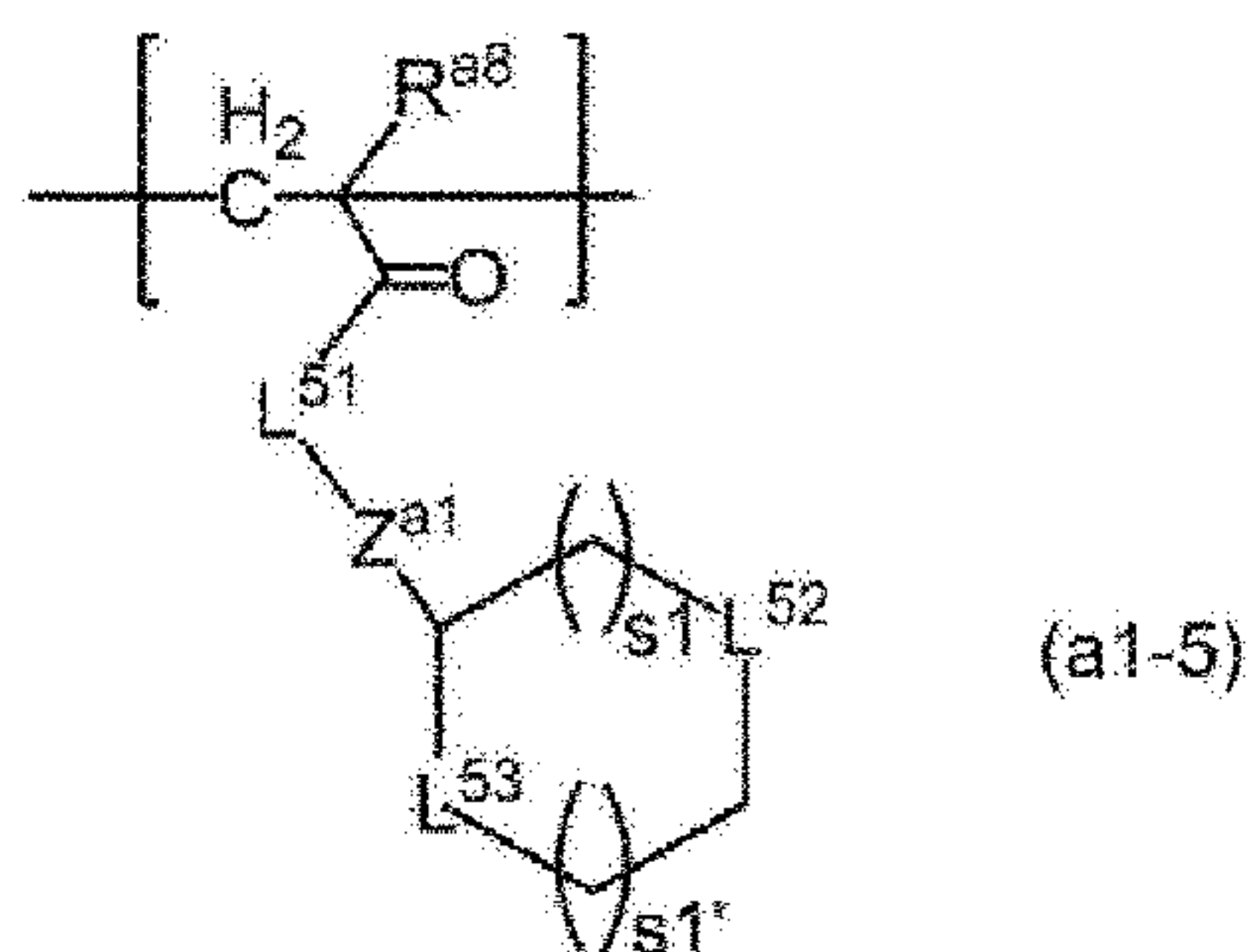


[0035]

Quand la résine (A) inclut l'unité structurelle (a1-4), la teneur est de préférence 3 à 80 mol%, de préférence encore 5 à 75 mol%, de préférence encore 7 à 70 mol%, de préférence encore 7 à 65 mol%, de préférence encore 10 à 60 mol%, sur la base du total de toutes les unités structurelles de la résine (A).

[0036]

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



Dans la formule (a1-5),

R^{a8} représente un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène, un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène,

Z^{a1} représente une simple liaison ou $^{*}-(CH_2)_{h3}-CO-L^{54}-$, $h3$ représente un entier de 1 à 4, et * représente un site de liaison à L^{51} ,

L^{51} , L^{52} , L^{53} et L^{54} représentent chacun indépendamment -O- ou -S-,

$s1$ représente un entier de 1 à 3, et

$s1'$ représente un entier de 0 à 3.

[0037]

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 trifluorométhyle.

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

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

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

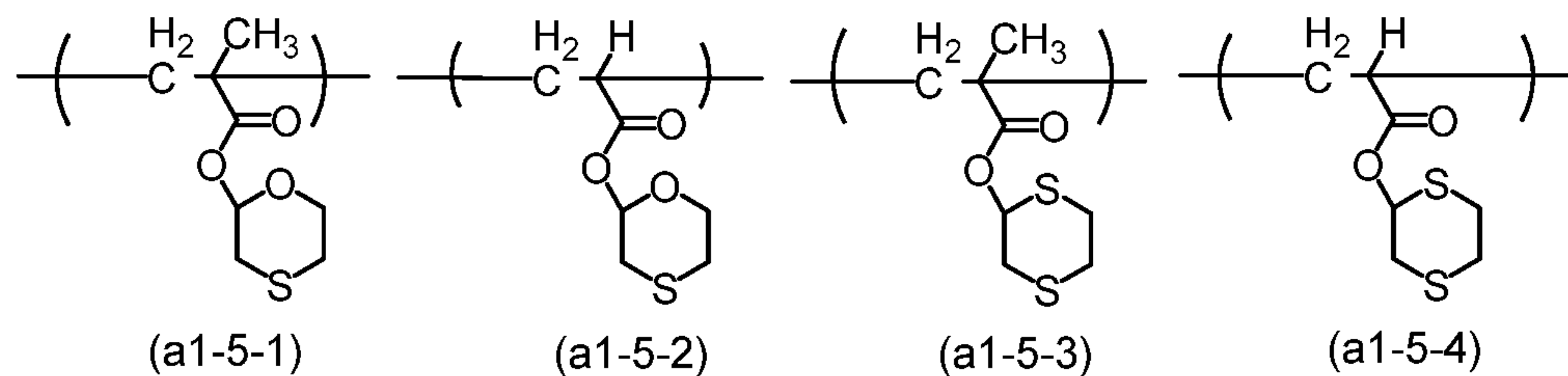
$s1$ est de préférence 1,

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

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

[0038]

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

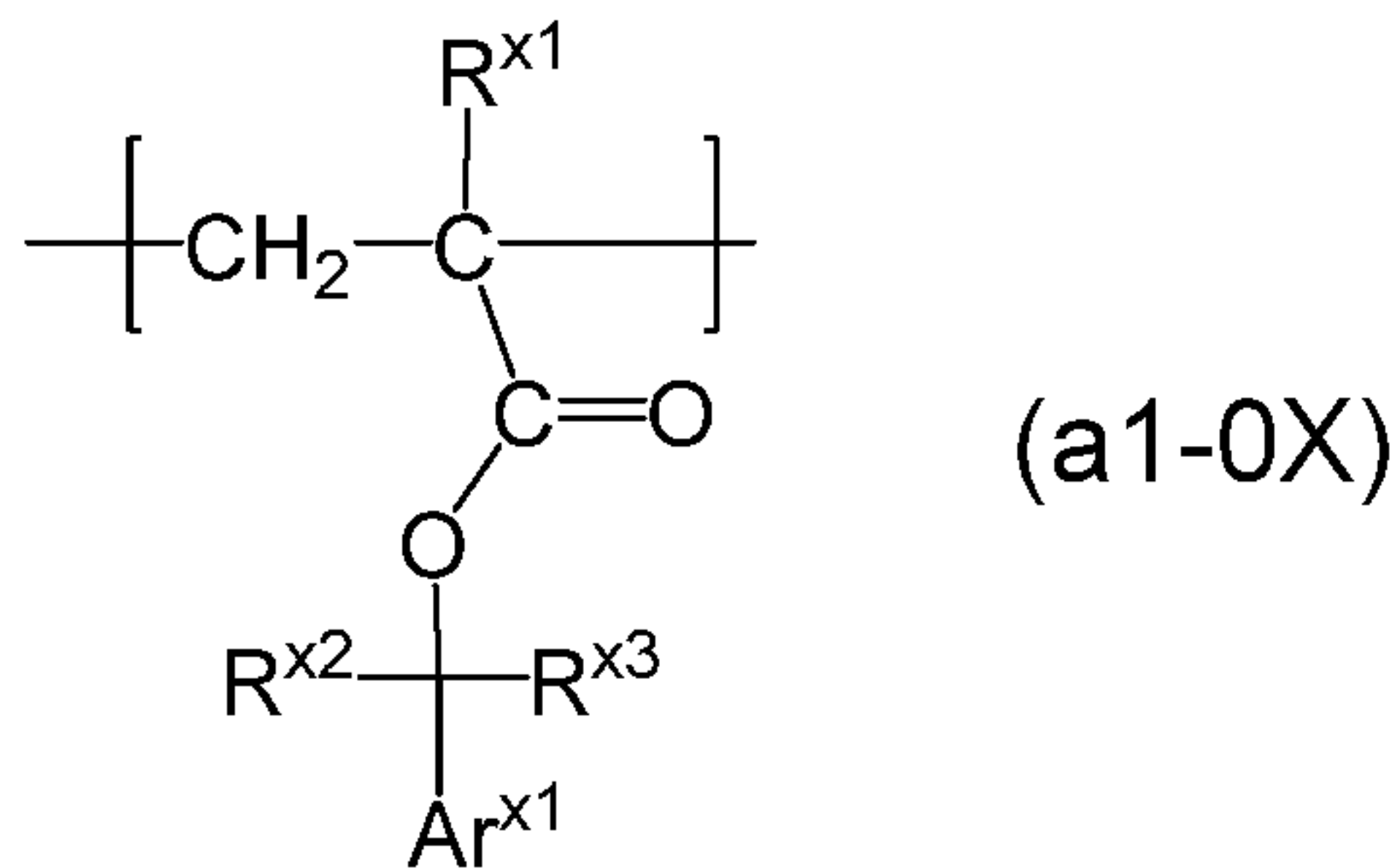


20 [0039]

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

25 [0040]

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



où dans la formule (a1-0X),

$\text{R}^{\text{x}1}$ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

$\text{R}^{\text{x}2}$ et $\text{R}^{\text{x}3}$ représentent chacun indépendamment un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 6 atomes de carbones, et

$\text{Ar}^{\text{x}1}$ représente un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 36 atomes de carbones.

[0041]

Des exemples du groupe hydrocarboné saturé pour $\text{R}^{\text{x}2}$ et $\text{R}^{\text{x}3}$, incluent un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique et un groupe formé par combinaison de ceux-ci.

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.

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, un groupe cyclohexyle et analogues.

[0042]

Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique pour $\text{Ar}^{\text{x}1}$ incluent un groupe aryle ayant 6 à 36 atomes de carbone, tel qu'un groupe phényle, un groupe naphtyle et un groupe anthryle.

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

[0043]

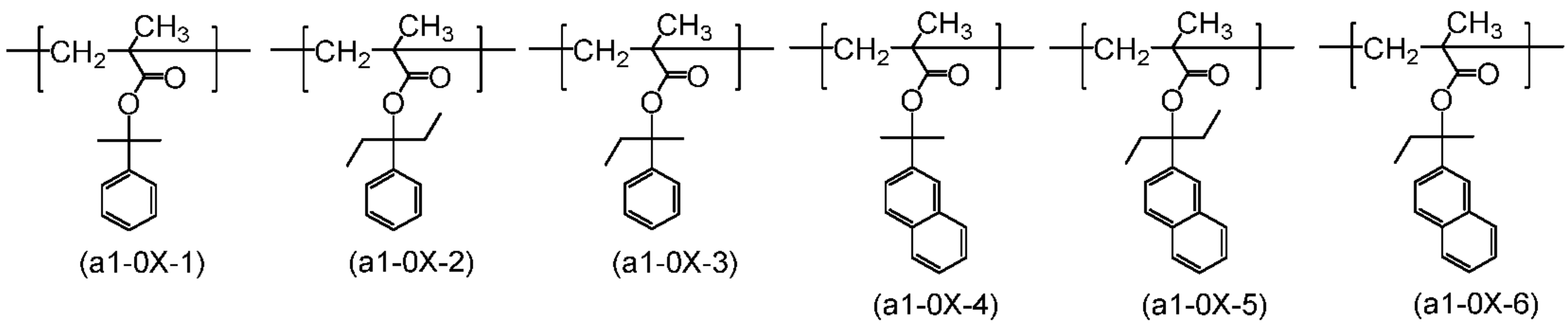
$\text{Ar}^{\text{x}1}$ est de préférence un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 36 atomes de carbone, de préférence encore un groupe phényle ou naphthyle et de préférence encore un groupe phényle.

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.

[0044]

5 Des exemples de l'unité structurale (a1-0X) incluent les unités structurales mentionnées ci-dessous et des unités structurales dans lesquelles 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) est de préférence une unité structurale (a1-0X-1) à une unité

10 structurale (a1-0X-3).



[0045]

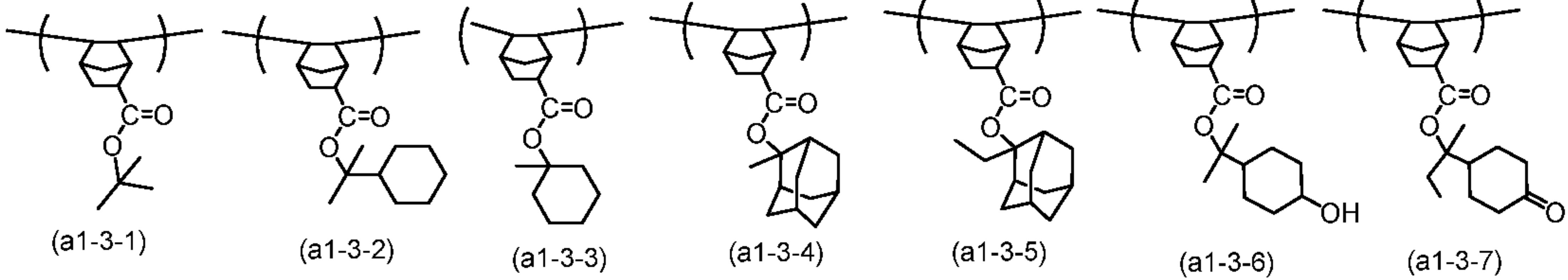
Lorsque la résine (A) inclut une unité structurale (a1-0X), sa

15 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.

20 [0046]

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



[0047]

25 Lorsque la résine (A) comprend les unités structurales susmentionnées, 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).

[0048]

<Unité Structurale (s)>

5 L'unité structurale (s) dérive d'un monomère n'ayant pas de groupe labile en milieu acide (dans la suite appelée «monomère (s)»). Le monomère dont dérive l'unités structurale (s), n'a pas de groupe labile en milieu acide connu dans le domaine de la résist.

10 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)») est utilisé dans la composition de résist de la présente invention, il est possible d'améliorer la résolution d'un motif de résist et l'adhérence à un substrat.

[0049]

<Unité Structurale (a2)>

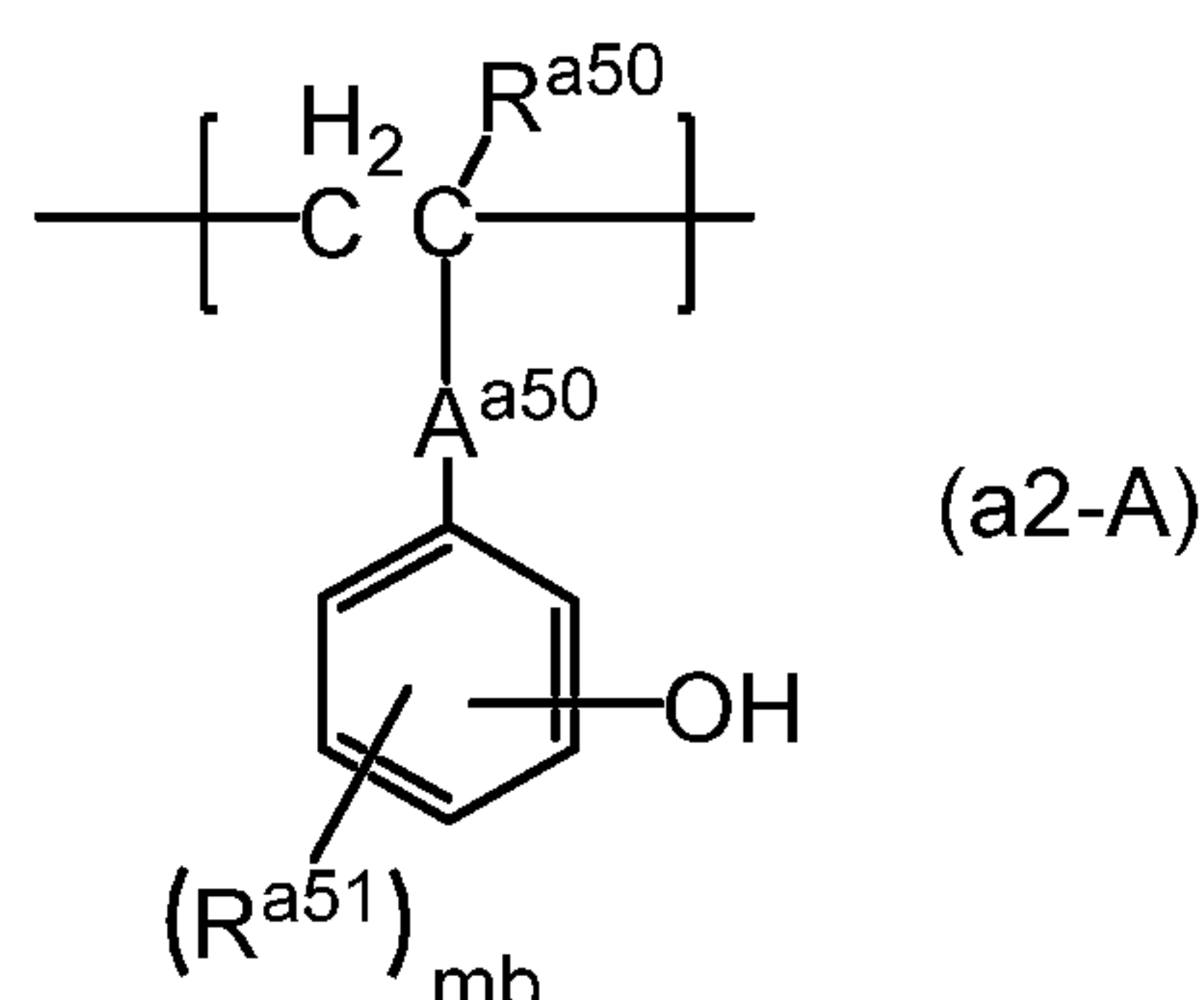
20 Le groupe hydroxy appartenant à l'unité structurale (a2) peut être soit un groupe hydroxy alcoolique, soit un groupe hydroxy phénolique.

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

[0050]

35 Dans l'unité structurale (a2), des exemples de l'unité structurale ayant un groupe hydroxy phénolique comprennent une unité structurale

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



5 où, dans la formule (a2-A),

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

10 R^{a51} représente un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe 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,

15 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,

20 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.

25 [0051]

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

30 Des exemples de groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène dans R^{a50} incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe difluorométhyle, un groupe méthyle, un

groupe perfluoroéthyle, un groupe 2,2,2-trifluoroéthyle, un groupe 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, un groupe éthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe 2,2,3,3,3-pentafluoropropyle, un groupe propyle, un groupe perfluorobutyle, un groupe 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, un groupe
 5 butyle, un groupe perfluoropentyle, un groupe 2,2,3,3,4,4,5,5,5-nonafluoropentyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle et un groupe perfluorohexyle.

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

Des exemples de groupe alkyle dans R^{a51} incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe
 15 pentyle et un groupe hexyle.

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
 20 méthoxy ou un groupe éthoxy est préféré encore, et un groupe méthoxy est préféré encore.

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

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

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

[0052]

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.

[0053]

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

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.

5 [0054]

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

[0055]

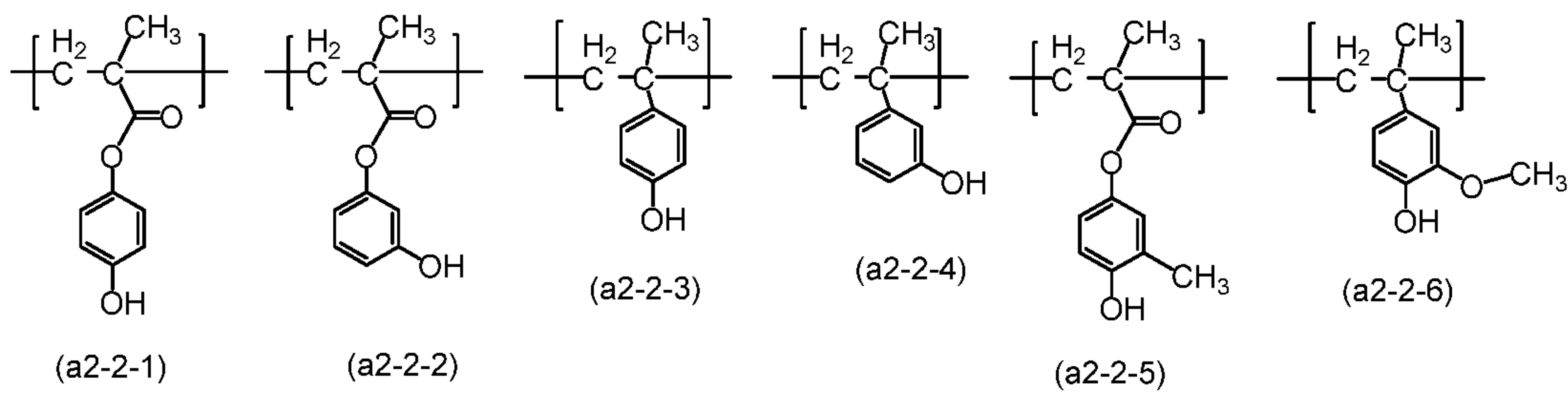
10 mb est de préférence 0, 1 ou 2, de préférence encore 0 ou 1, et de manière particulièrement préférable 0.

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

15 [0056]

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.

20 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). L'unité structurale (a2-A) est de préférence
25 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 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
30 représentée par la formule (a2-2-1), l'unité structurale représentée par la formule (a2-2-3) ou l'unité structurale représentée par la formule (a2-2-6).



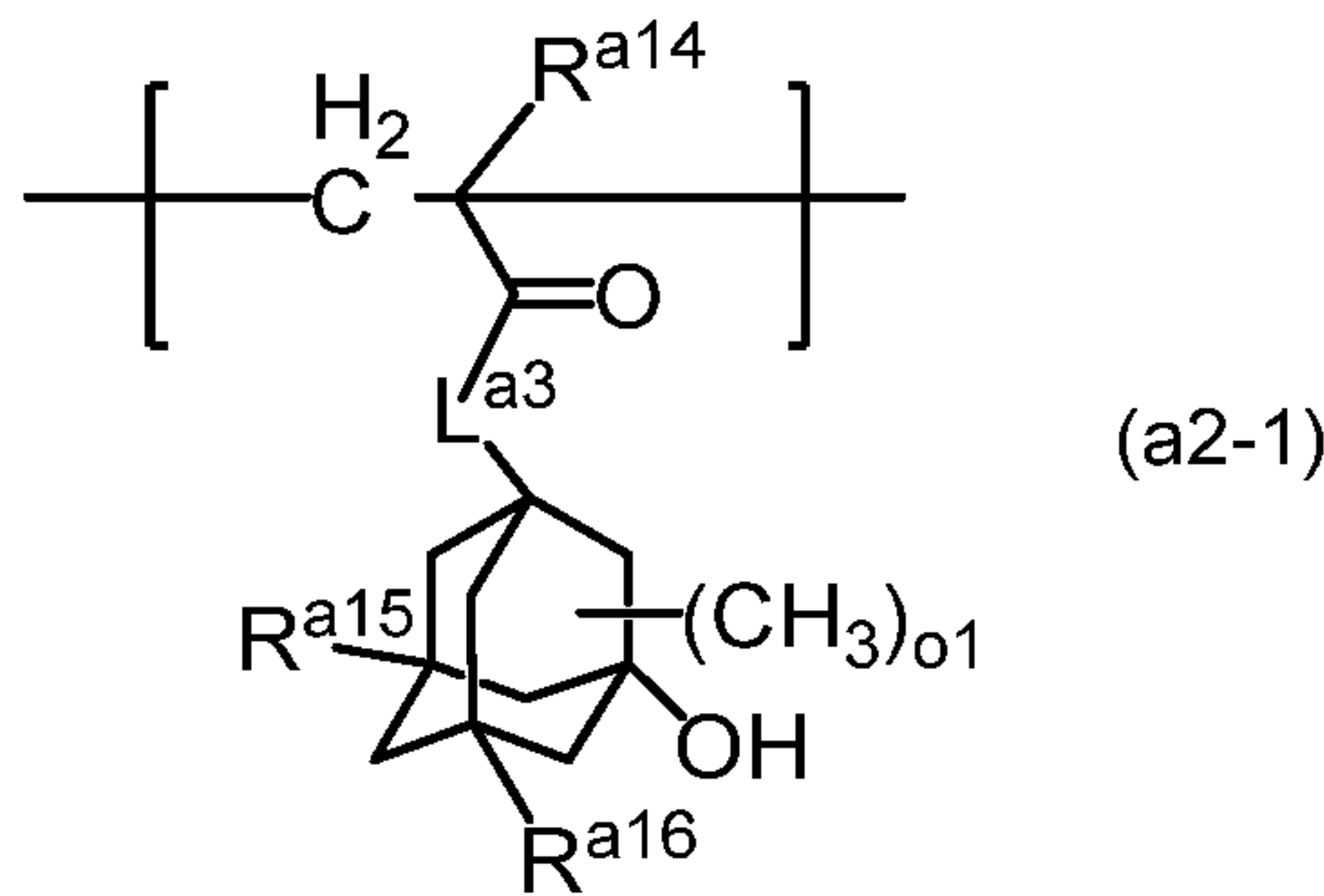
[0057]

Quand l'unité structurelle (a2-A) est incluse dans la résine (A), la teneur de l'unité structurelle (a2-A) est de préférence 5 à 80 mol%, de préférence encore 10 à 70 mol%, de préférence encore 10 à 60 mol%, et de préférence encore 10 à 50 mol%, sur la base de toutes les unités structurelles.

L'unité structurelle (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 structurelle (a1-4). L'unité structurelle (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.

[0058]

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



20

Dans la formule (a2-1),
L^{a3} représente -O- ou *-O-(CH₂)_{k2}-CO-O-,
k2 représente un entier de 1 à 7, et * représente un site de liaison à -CO-,
R^{a14} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

25

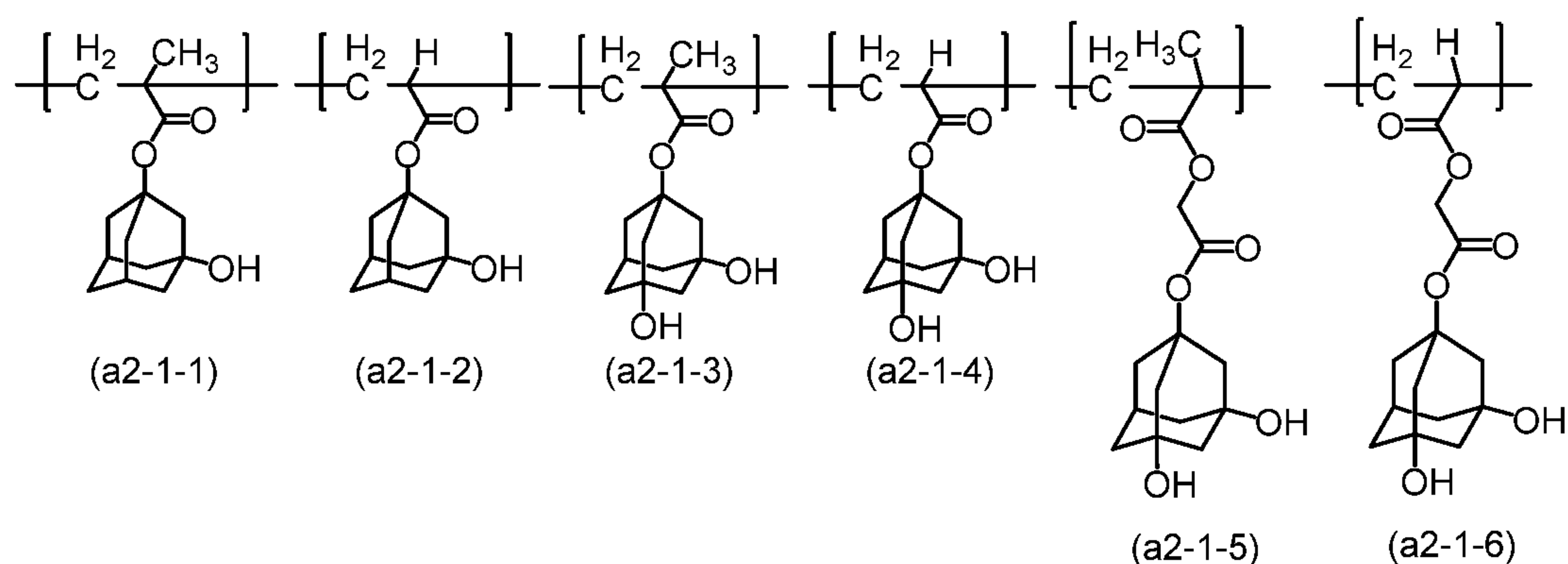
R^{a15} et R^{a16} représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe hydroxy, et $o1$ représente un entier de 0 à 10.

[0059]

- 5 Dans la formule (a2-1), L^{a3} est de préférence -O- ou -O-(CH₂)_{f1}-CO-O- ($f1$ représente un entier de 1 à 4), et de préférence encore -O-,
 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
 10 hydroxy, et
 $o1$ est de préférence un entier de 0 à 3, et de préférence encore 0 ou 1.

[0060]

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



[0061]

- Quand la résine (A) inclut l'unité structurelle (a2-1), la teneur
 25 est habituellement de 1 à 45 mol%, de préférence de 1 à 40 mol%, de préférence encore de 1 à 35 mol%, de préférence encore de 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).

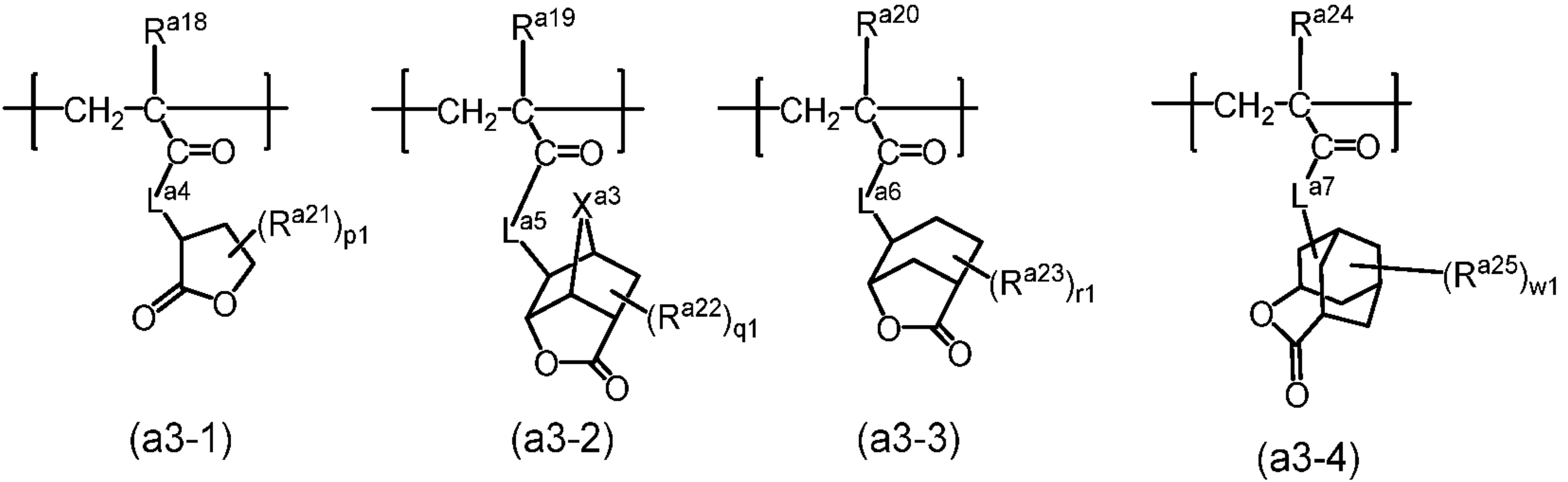
[0062]

<Unité structurelle (a3)>

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

10 [0063]

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



15

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

L^{a4} , L^{a5} et L^{a6} représentent chacun indépendamment -O- ou un groupe représenté par *-O-(CH₂)_{k3}-CO-O- (k₃ représente un entier de 1 à 7),

20

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

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

25

* 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,

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,

30

- X^{a3} représente $-CH_2-$ ou un atome d'oxygène,
 R^{a21} représente un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 4 atomes de carbone,
 R^{a22} , R^{a23} et R^{a25} représentent chacun indépendamment un
- 5 groupe carboxy, un groupe cyano ou un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 4 atomes de carbone,
- $p1$ représente un entier de 0 à 5,
 $q1$ représente un entier de 0 à 3,
 $r1$ représente un entier de 0 à 3,
 10 $w1$ 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.
- [0064]
- 15 Des exemples du groupe hydrocarboné aliphatique dans R^{a21} , R^{a22} , R^{a23} et R^{a25} incluent les groupes alkyle comme un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle et un groupe tert-butyle.
- Des exemples d'atome d'halogène dans R^{a24} incluent un atome
 20 de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.
- Des exemples de groupe alkyle dans R^{a24} incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle et un groupe hexyle, et le groupe alkyle est de préférence un
 25 groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe méthyle ou un groupe éthyle.
- Des exemples de groupe alkyle ayant un atome d'halogène dans R^{a24} incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe perfluoroisopropyle, un groupe
 30 perfluorobutyle, un groupe perfluorosec-butyle, un groupe perfluorotert-butyle, un groupe perfluoropentyle, un groupe perfluorohexyle, un groupe trichlorométhyle, un groupe tribromométhyle, un groupe triiodométhyle et analogues.
- Des exemples de groupe alcanediyle dans L^{a8} et L^{a9} incluent un
 35 groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un groupe butane-1,4-diyle, un groupe

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

5 [0065]

Dans la formule (a3-1) à la formule (a3-3), de préférence, L^{a4} à L^{a6} sont chacun indépendamment -O- ou un groupe dans lequel $k3$ est un entier de 1 à 4 dans $^*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$, de préférence encore -O- et $^*-O-CH_2-CO-O-$, et de préférence encore un atome d'oxygène,

10 R^{a18} à R^{a21} sont de préférence un groupe méthyle,
de préférence, R^{a22} et R^{a23} sont chacun indépendamment un groupe carboxy, un groupe cyano ou un groupe méthyle, et
de préférence, $p1$, $q1$ et $r1$ sont chacun indépendamment un entier de 0 à 2, et de préférence encore 0 ou 1.

15 [0066]

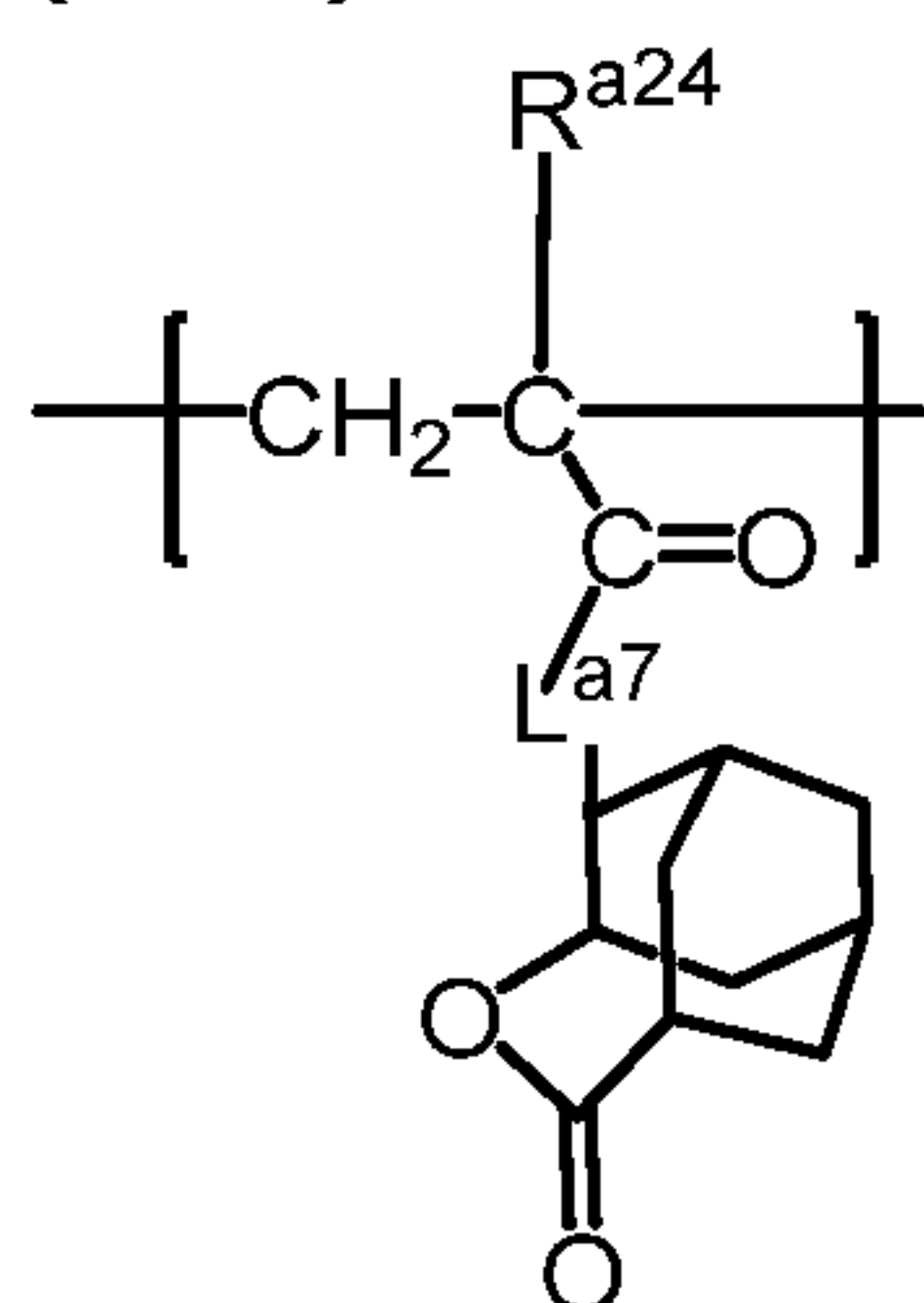
Dans la formule (a3-4), R^{a24} est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle, et de préférence encore un atome d'hydrogène ou un

20 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-CH₂-CO-O- ou -O-C₂H₄-CO-O-, et

25 $w1$ 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)':



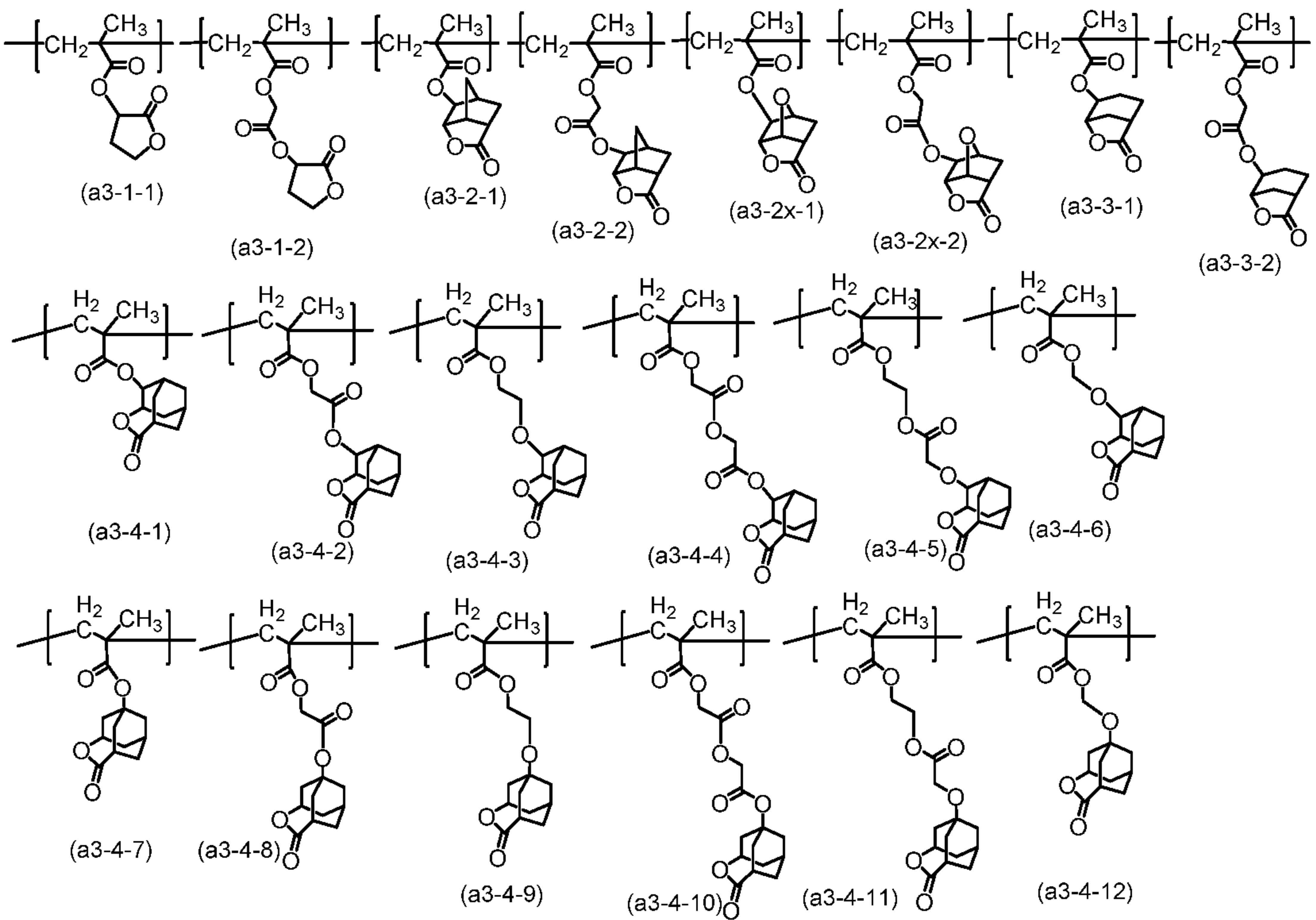
(a3-4)'

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

[0067]

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

[0068]



[0069]

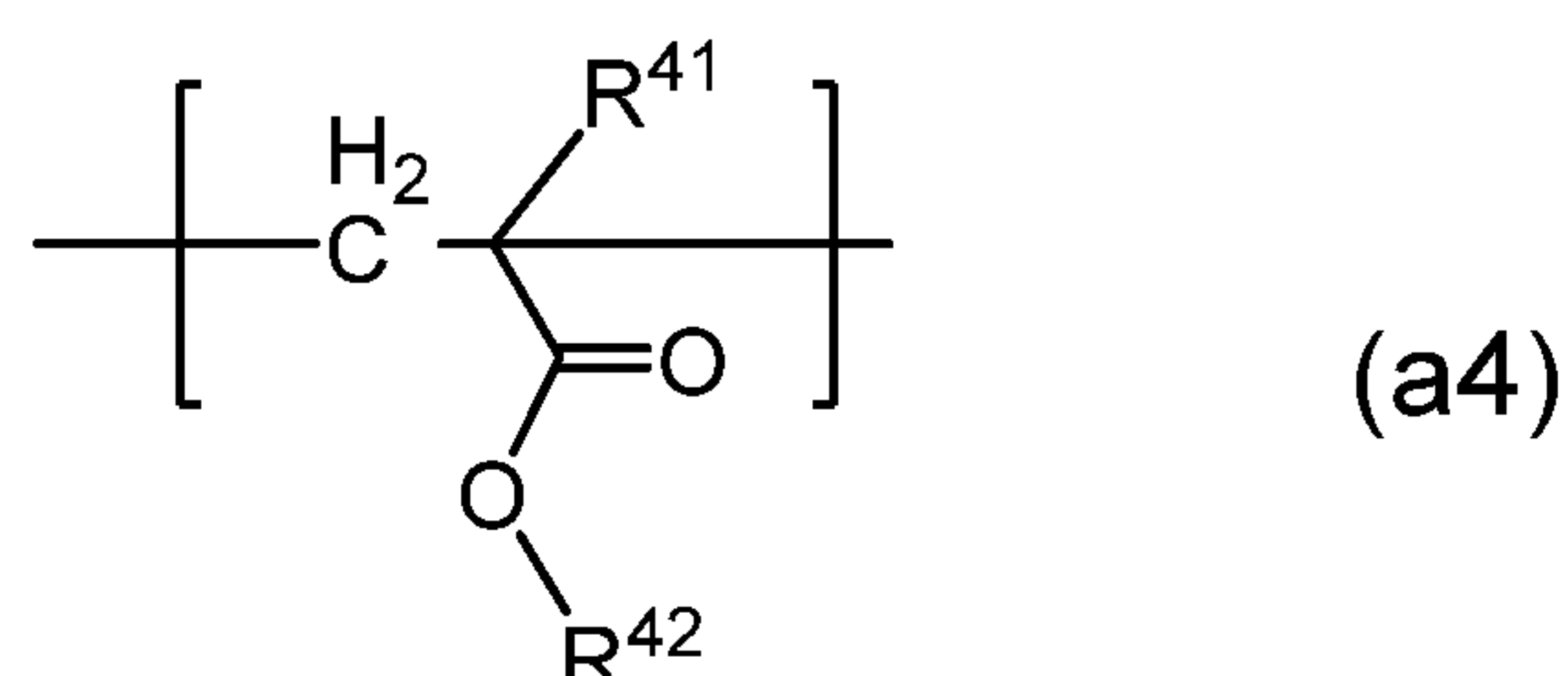
Quand la résine (A) inclut l'unité structurale (a3), la teneur totale est habituellement de 5 à 70 mol%, de préférence de 5 à 60 mol%, et de préférence encore de 7 à 50 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

Chaque teneur de l'unité structurelle (a3-1), de l'unité structurelle (a3-2), de l'unité structurelle (a3-3) ou de l'unité structurelle (a3-4) est de préférence de 5 à 60 mol%, de préférence encore de 5 à 50 mol%, et de préférence encore de 7 à 40 mol%, sur la base de toutes les unités structurelles de la résine (A).

[0070]

<Unité structurelle (a4)>

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



où, dans la formule (a4),

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

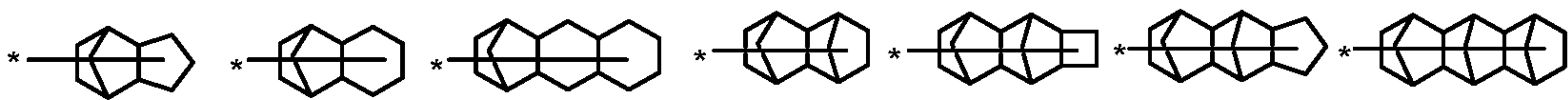
R^{42} représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 24 atomes de carbone qui a un atome de fluor, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$.

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

[0071]

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



5

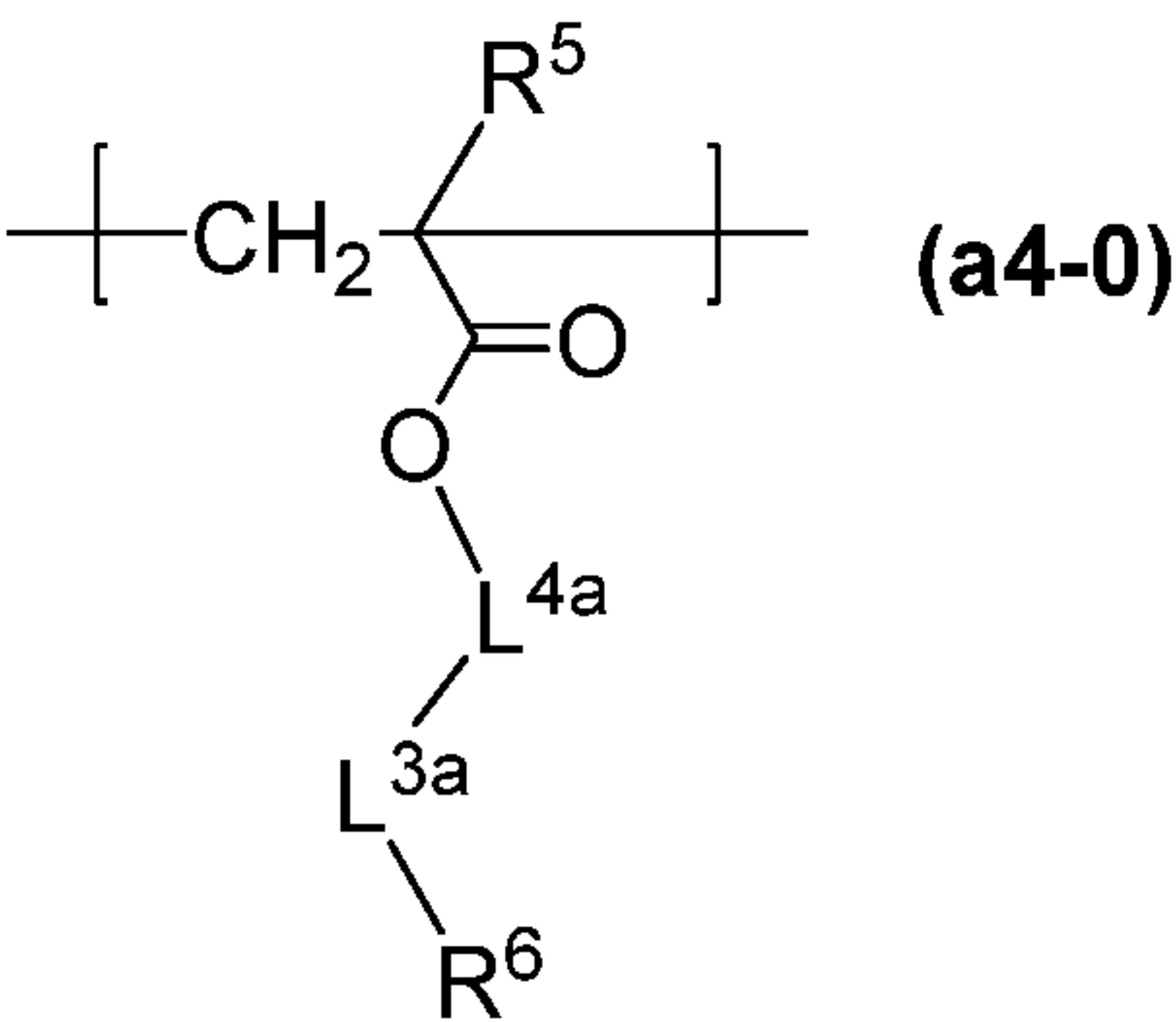
Des exemples de groupe formé par combinaison incluent les groupes formés en combinant un ou plusieurs groupes alkyle ou un ou plusieurs groupes alcanediyle avec un ou plusieurs groupes hydrocarbonés saturés alicycliques, et incluent un groupe alcanediyle-groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné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

10

[0072]

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

15



20

où, dans la formule (a4-0),

R⁵ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

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

25

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

R⁶ représente un atome d'hydrogène ou un atome de fluor.

[0073]

Des exemples du groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent dans L^{4a} incluent les groupes alcanediyle linéaires comme un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle et un
5 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.

Des exemples de groupe perfluoroalcanediyle dans L^{3a} incluent
10 un groupe difluorométhylène, un groupe perfluoroéthylène, un groupe perfluoropropane-1,1-diyle, un groupe perfluoropropane-1,3-diyle, un groupe perfluoropropane-1,2-diyle, un groupe perfluoropropane-2,2-diyle, un groupe perfluorobutane-1,4-diyle, un groupe perfluorobutane-2,2-diyle, un groupe perfluorobutane-1,2-diyle, un groupe perfluoropentane-1,5-
15 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,
20 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
25 perfluoroadamantanediyle et analogues.

[0074]

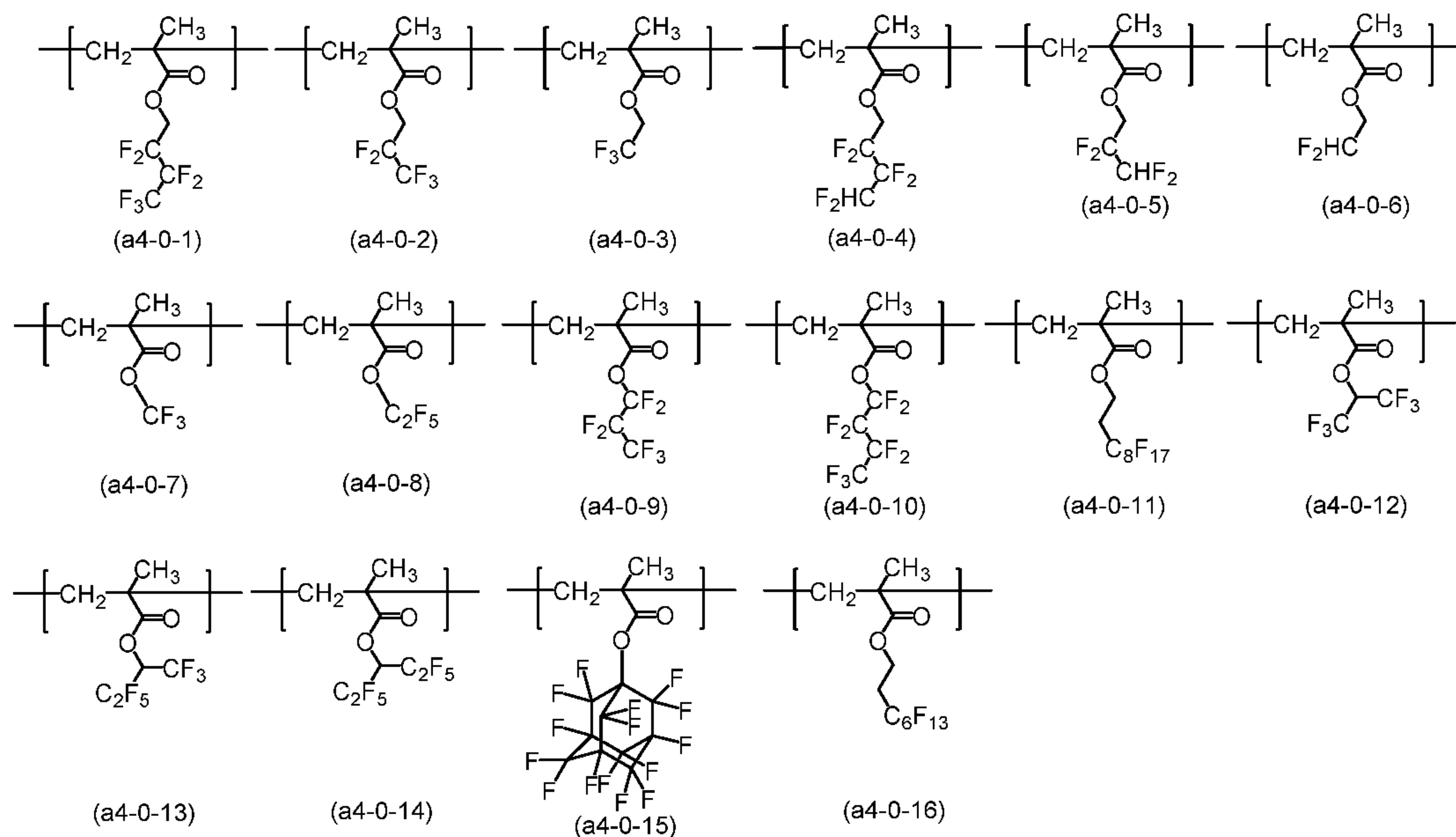
L^{4a} est de préférence une simple liaison, un groupe méthylène ou un groupe éthylène, et de préférence encore une simple liaison ou un
30 groupe méthylène.

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.

[0075]

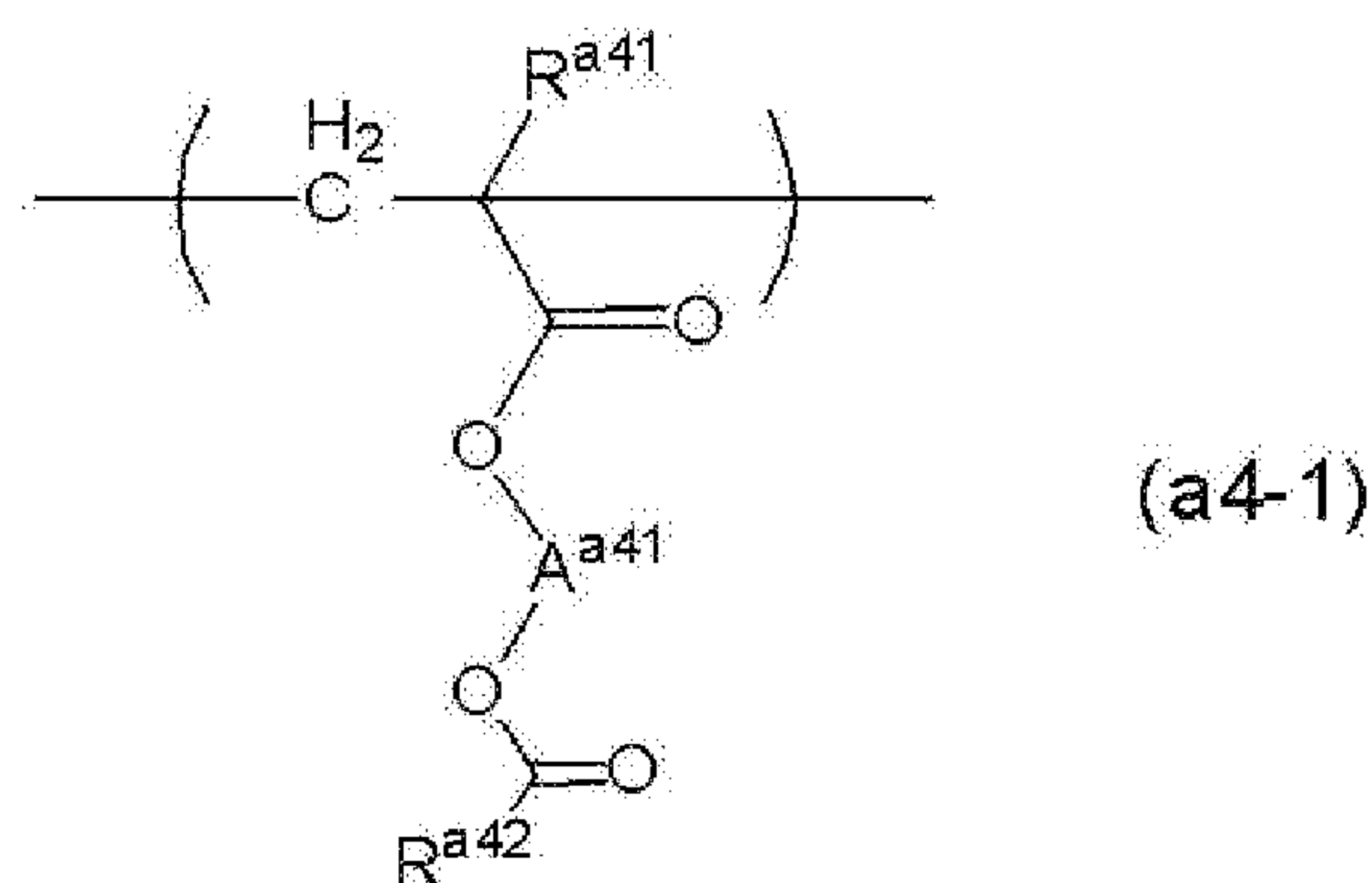
Des exemples d'unité structurale (a4-0) incluent les unités structurales suivantes, et les unités structurales dans lesquelles un

groupe méthyle correspondant à R⁵ dans l'unité structurale (a4-0) est substitué avec un atome d'hydrogène dans les unités structurales suivantes :



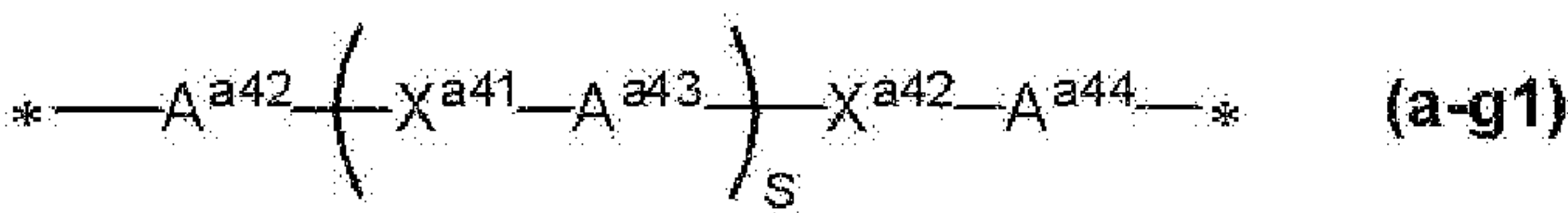
5

[0076]



où, dans la formule (a4-1),

10 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 $-CO-$,
 A^{a41} représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de
15 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,

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,

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}.

[0077]

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

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

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



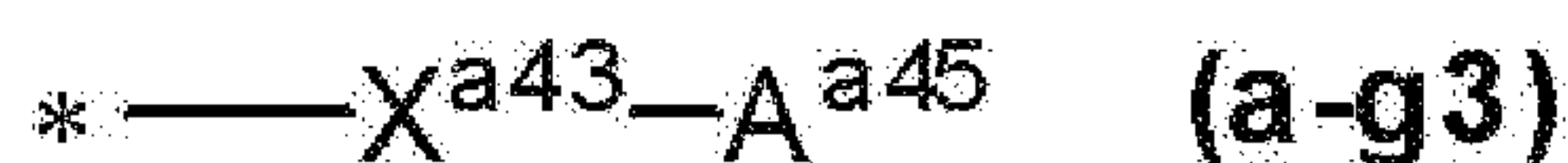
35

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.

[0078]

Des exemples de substituant appartenant 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 l'atome d'halogène est de préférence un atome de fluor:

15



où, dans la formule (a-g3),

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

20

A^{a45} représente un groupe hydrocarboné aliphatique 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 aliphatique ayant 1 à 17 atomes de carbone ayant au moins un atome d'halogène.

25

[0079]

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

35

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.

[0080]

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 aliphatique ayant un groupe représenté par la formule (a-g3).

Quand R^{a42} est un groupe hydrocarboné aliphatique ayant un atome d'halogène, un groupe hydrocarboné aliphatique 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.

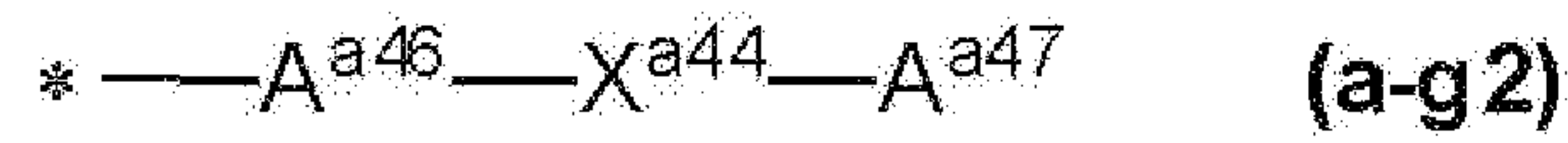
Quand R^{a42} est un groupe hydrocarboné aliphatique ayant un groupe représenté par la formule (a-g3), le nombre total d'atomes de carbone de R^{a42} est de préférence 15 ou moins, et de préférence encore 12 ou moins, incluant le nombre d'atomes de carbone inclus dans le groupe représenté par la formule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

35

[0081]

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 aliphatique ayant 1 à 17 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène,

le nombre total d'atomes de carbone de A^{a46} , A^{a47} et X^{a44} est 18 ou moins, et au moins l'un de A^{a46} et A^{a47} a au moins un atome d'halogène, et

15

* représente un site de liaison à un groupe carbonyle.

[0082]

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

20

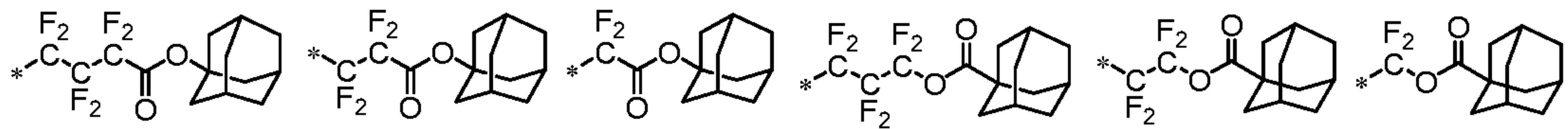
Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné aliphatique pour A^{a47} est de préférence 4 à 15, et de préférence encore 5 à 12, et A^{a47} est de préférence encore un groupe cyclohexyle ou un groupe adamantyle.

25

[0083]

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



[0084]

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

35

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.

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

A^{a41} est de préférence un groupe alcanediyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un groupe alcanediyle ayant 2 à 10 4 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe éthylène.
[0085]

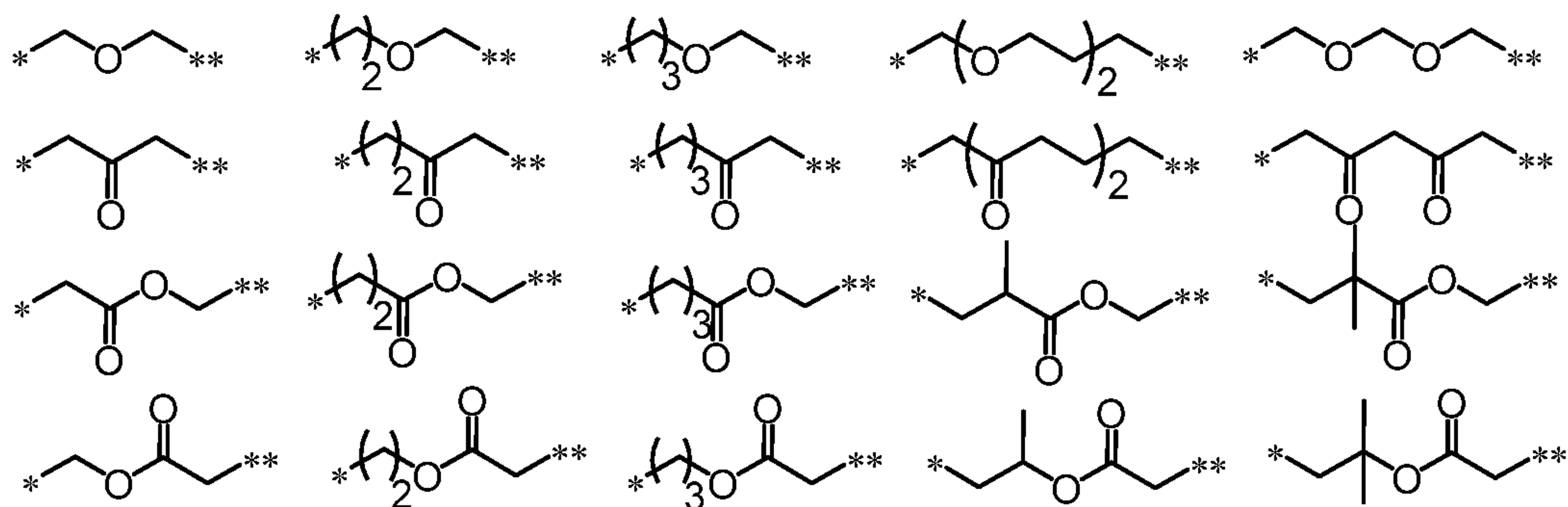
Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par A^{a42} , A^{a43} et A^{a44} dans le groupe représenté par la formule (a-g1) incluent un groupe alcanediyle linéaire ou ramifié et un groupe 15 hydrocarboné saturé alicyclique divalent monocyclique, et les groupes formés en combinant 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- 20 méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,3-diyle, 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.

25 s est de préférence 0.

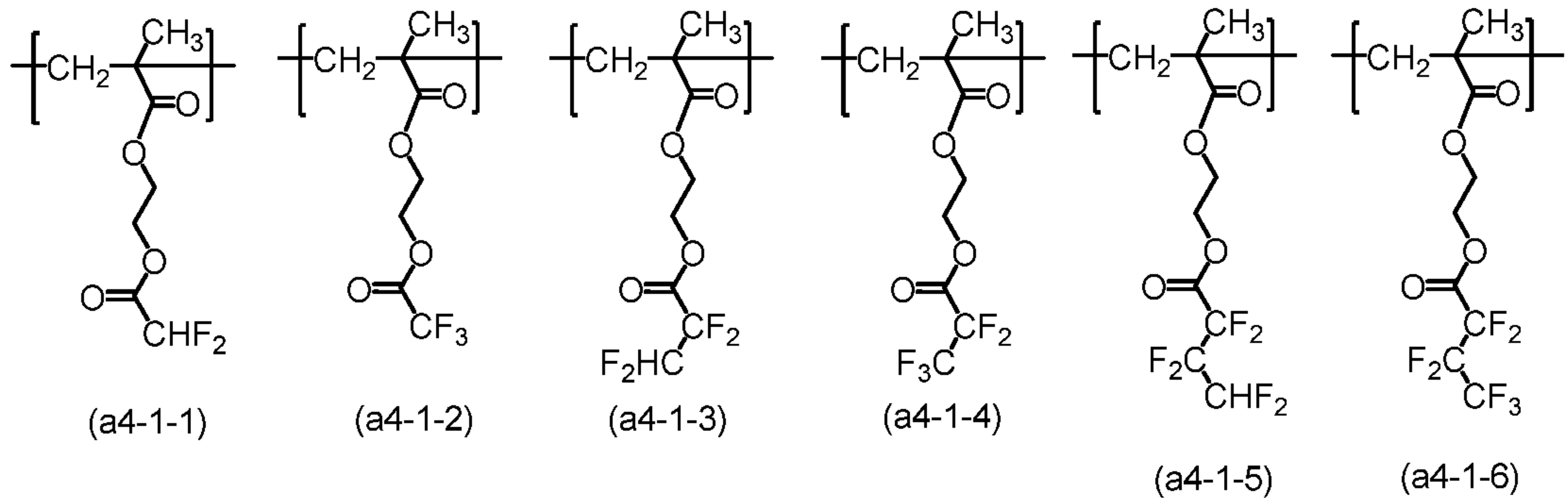
[0086]

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

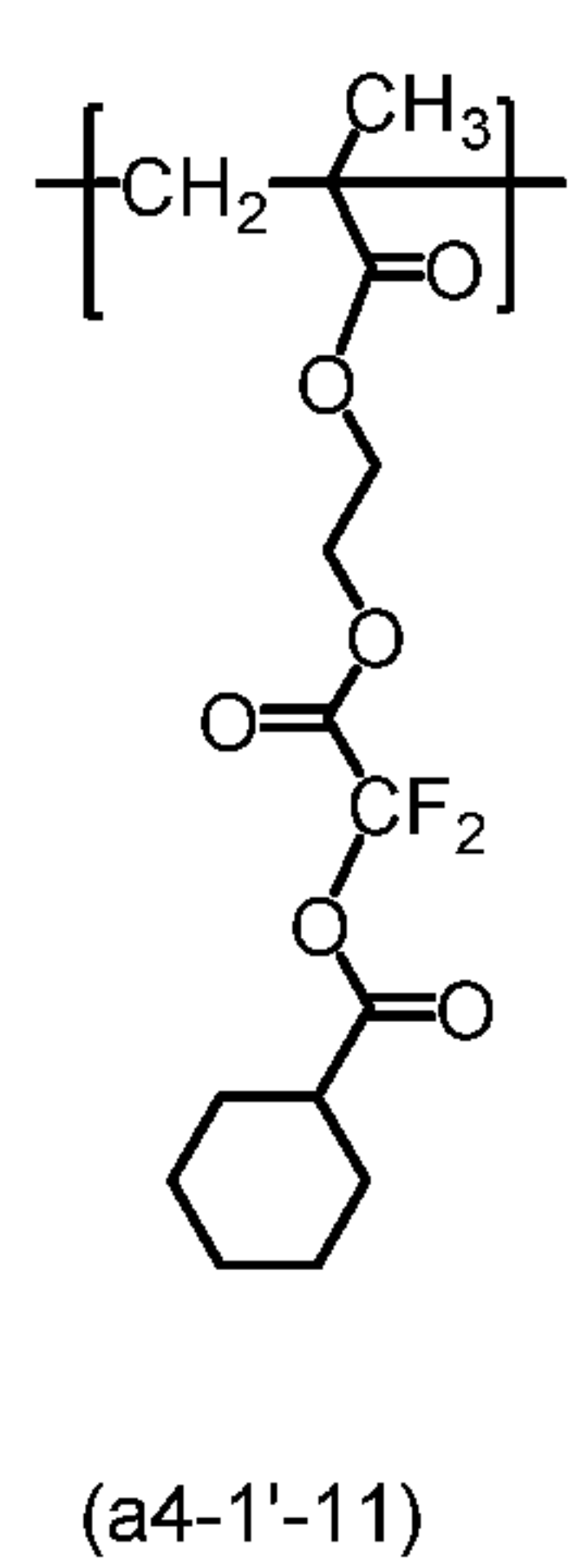
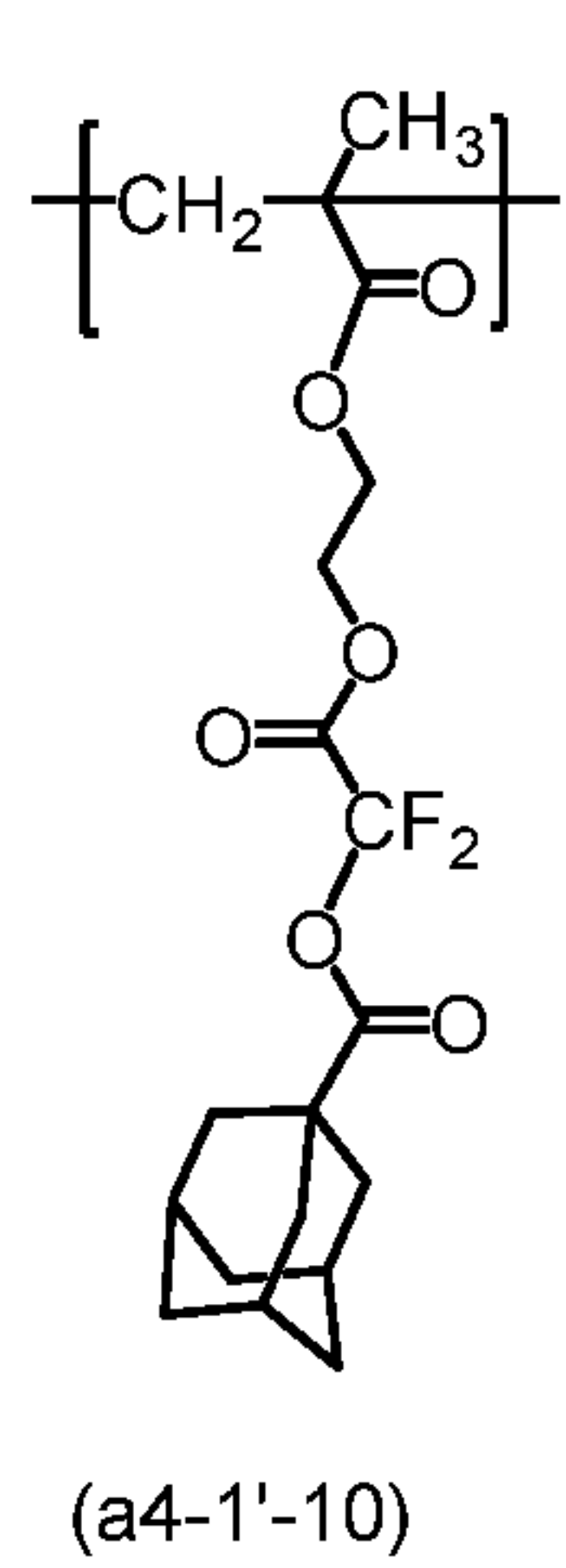
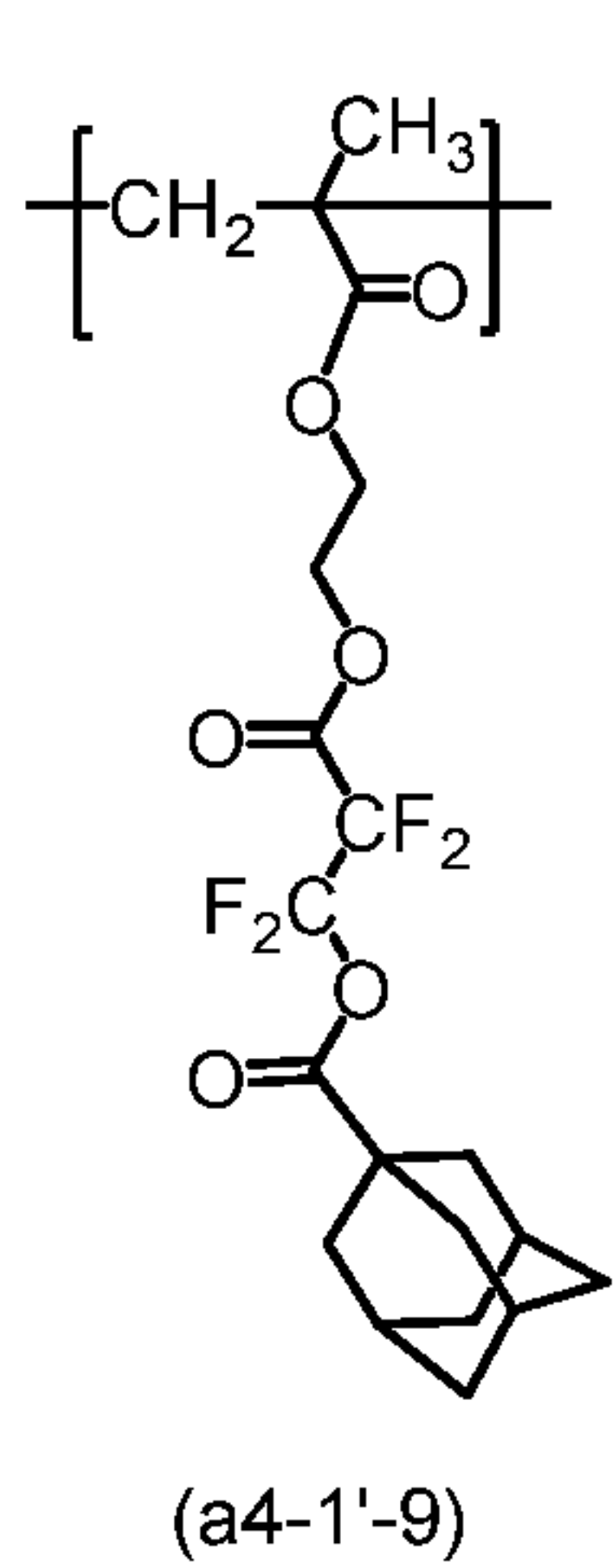
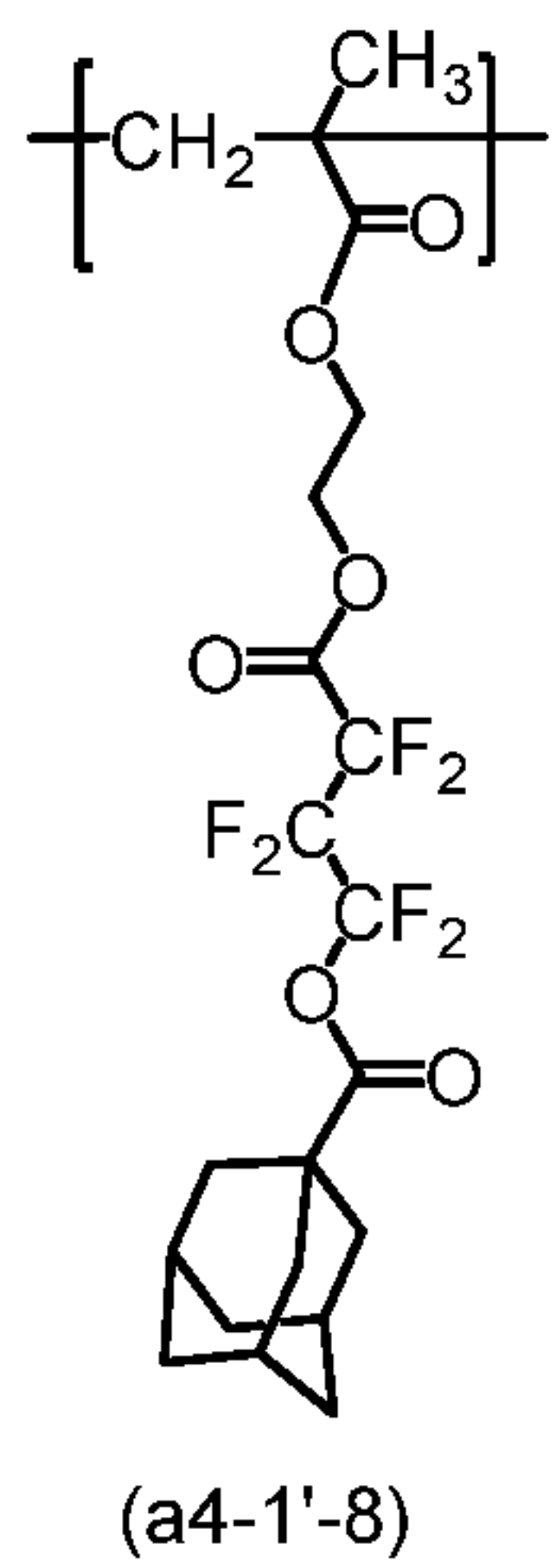
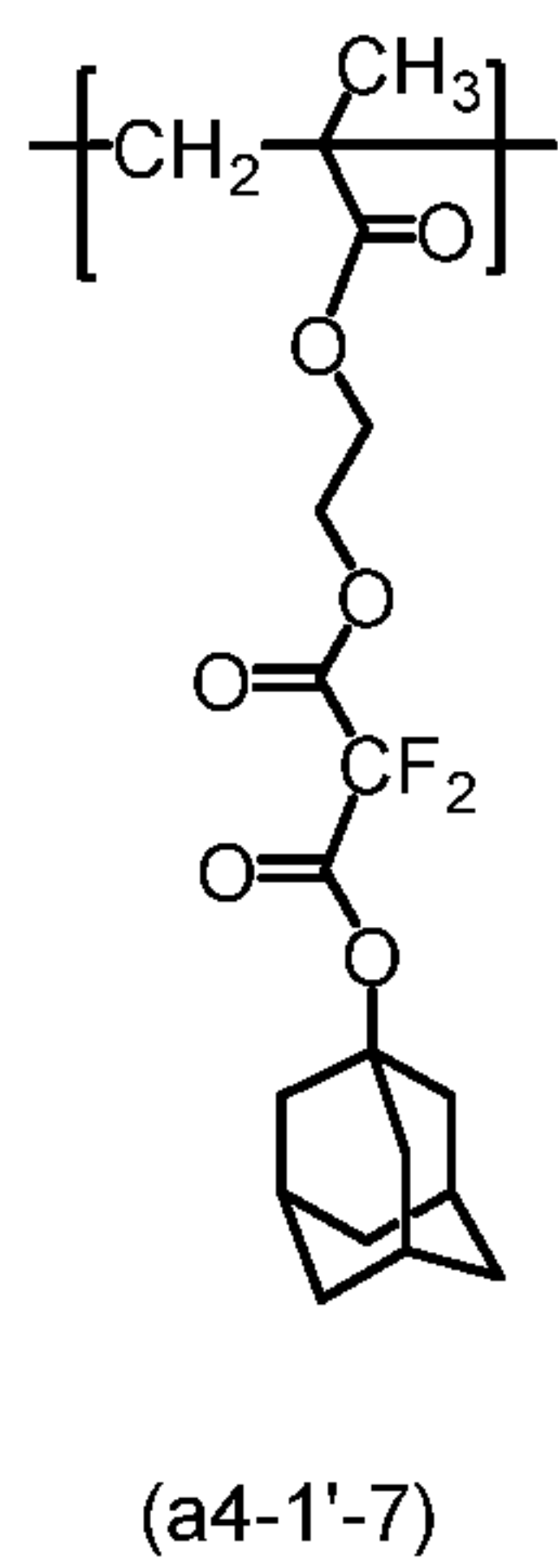
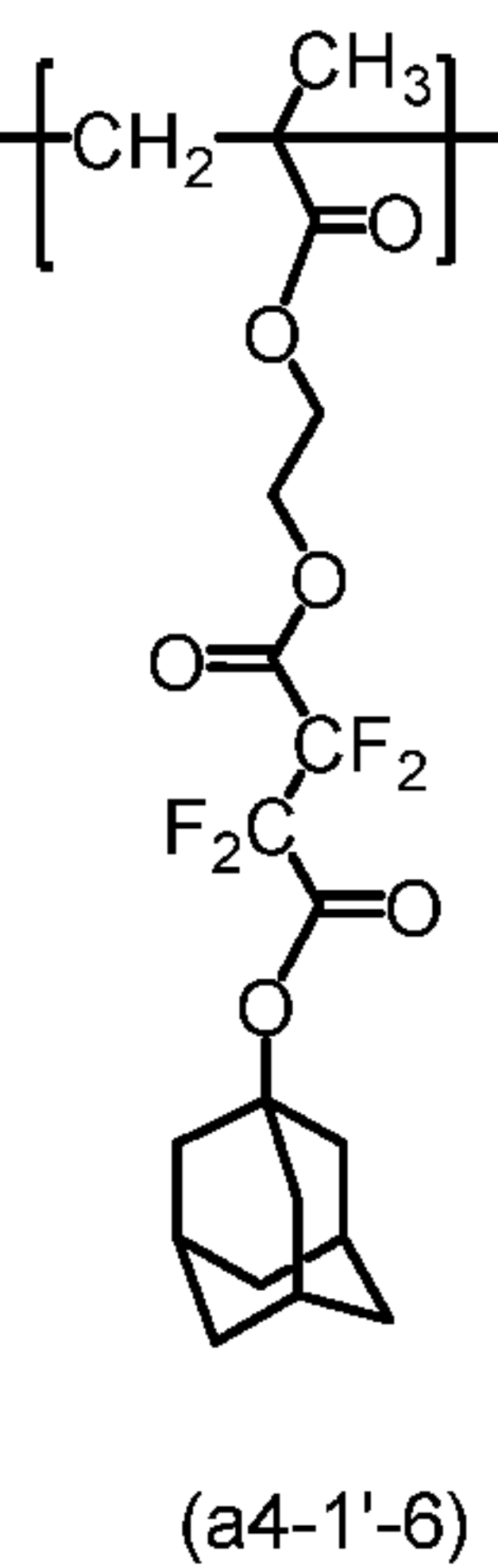
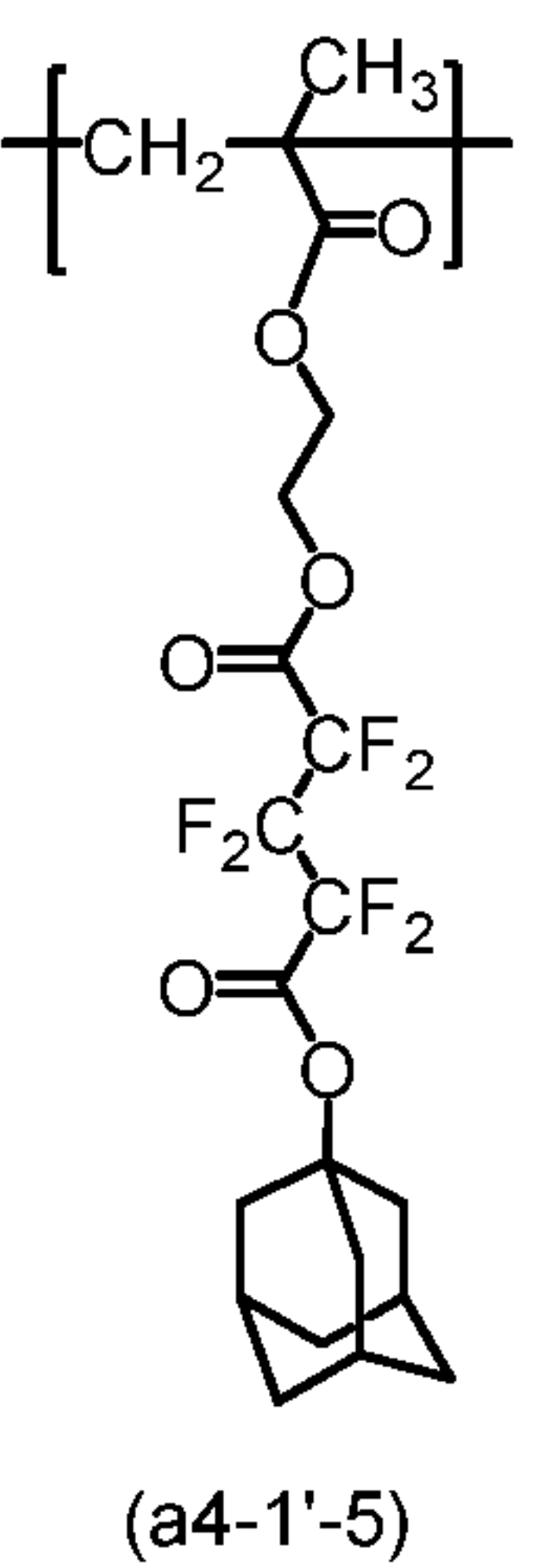
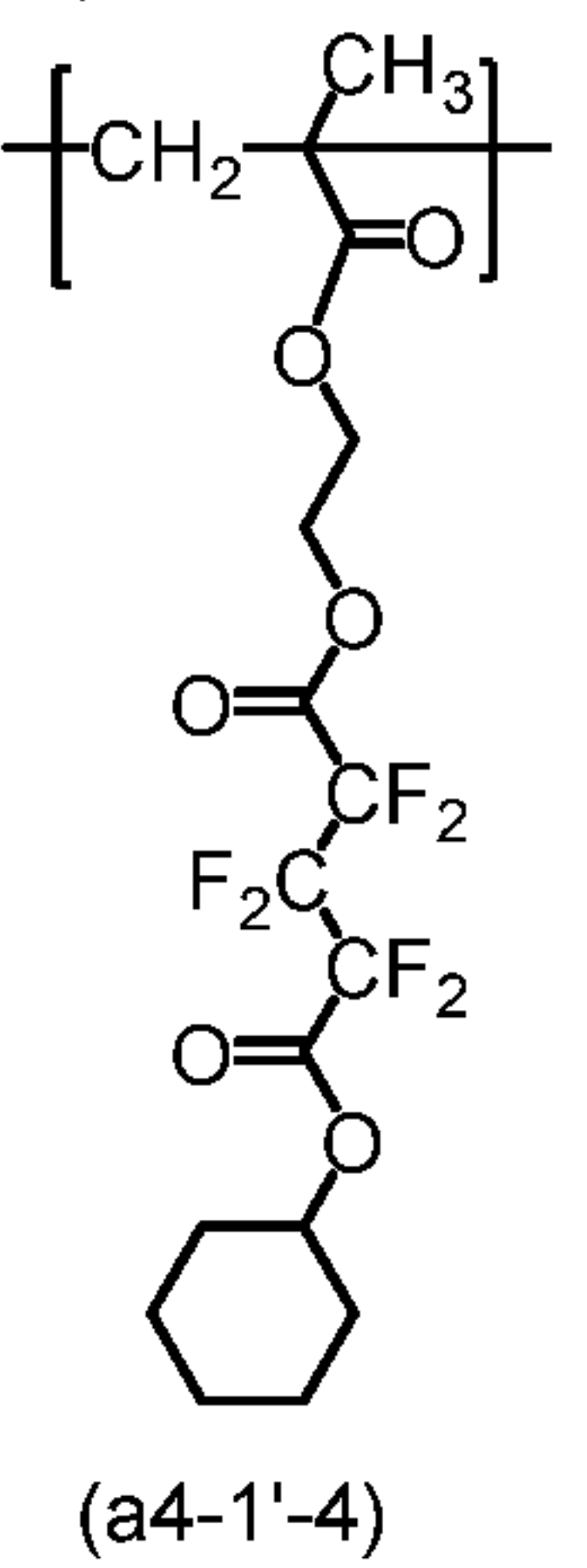
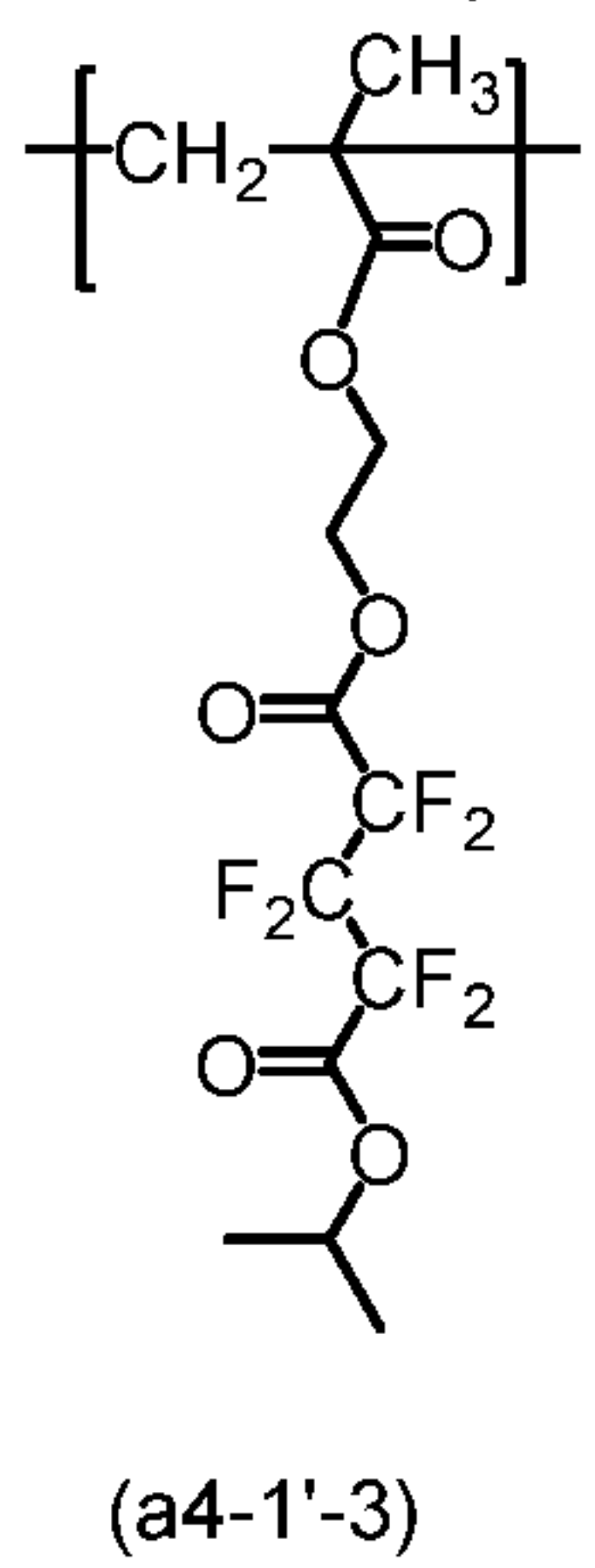
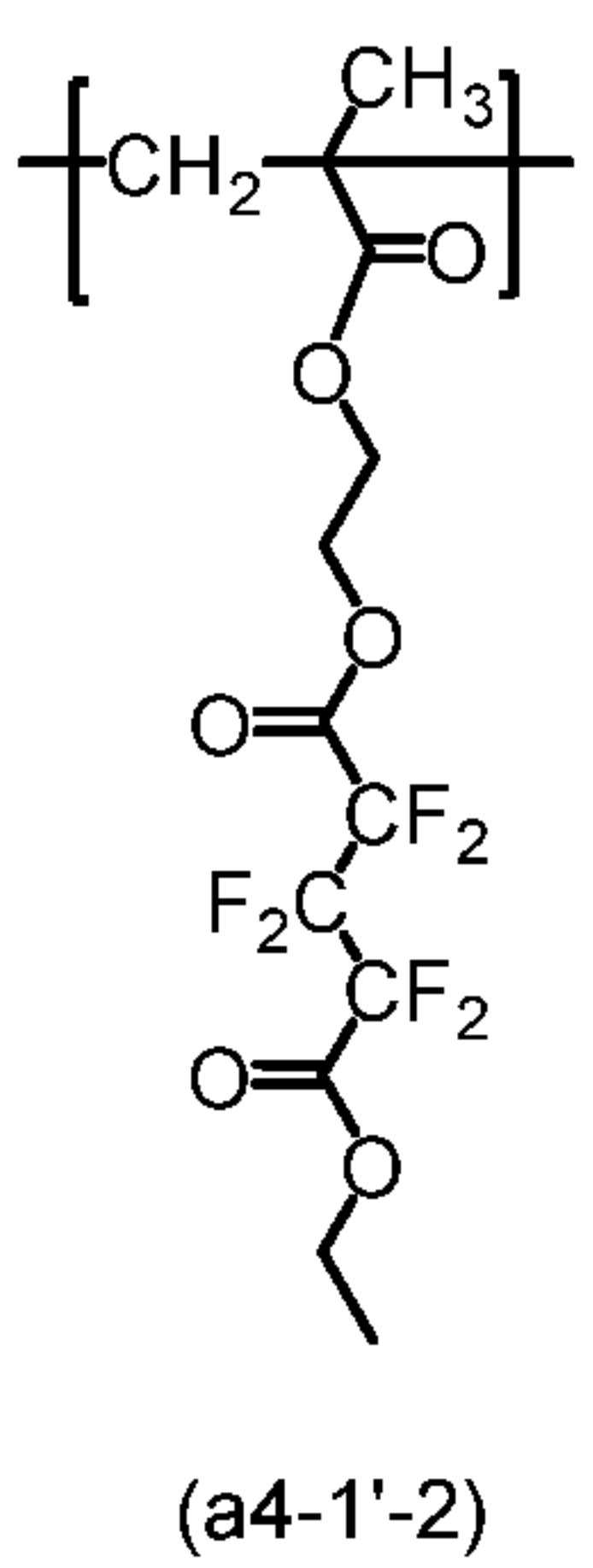
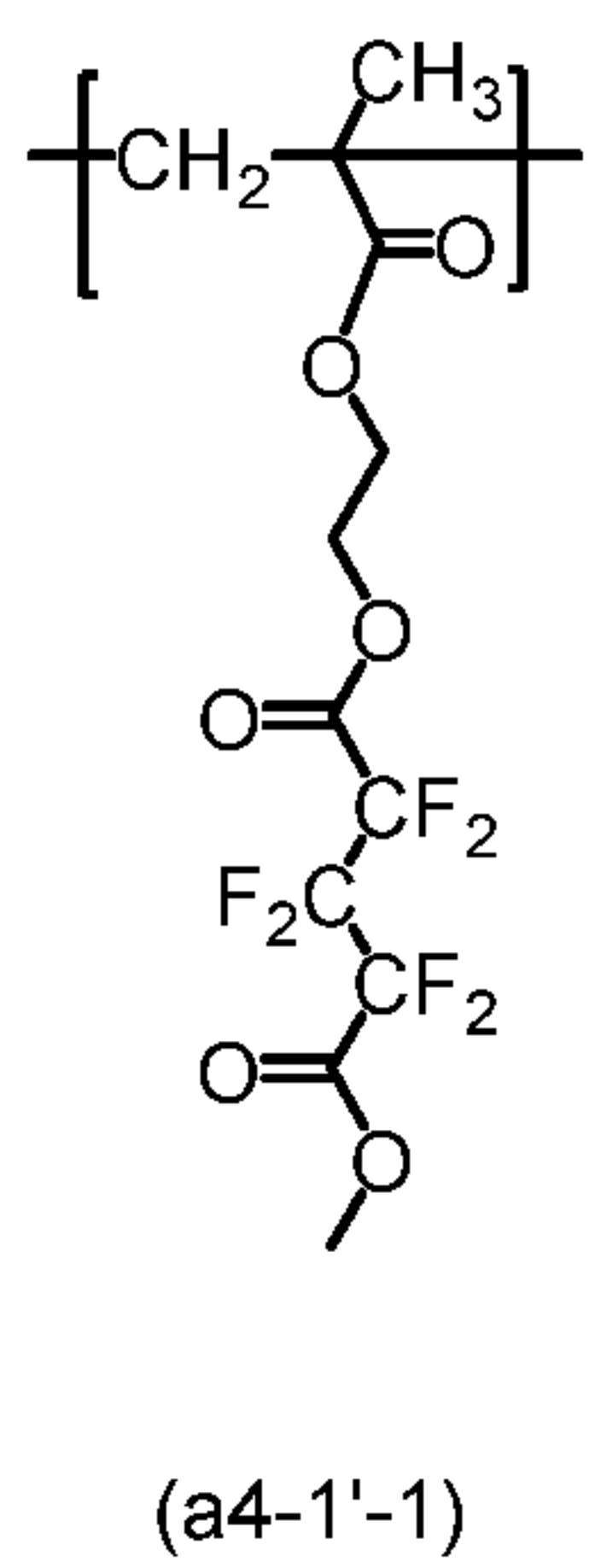
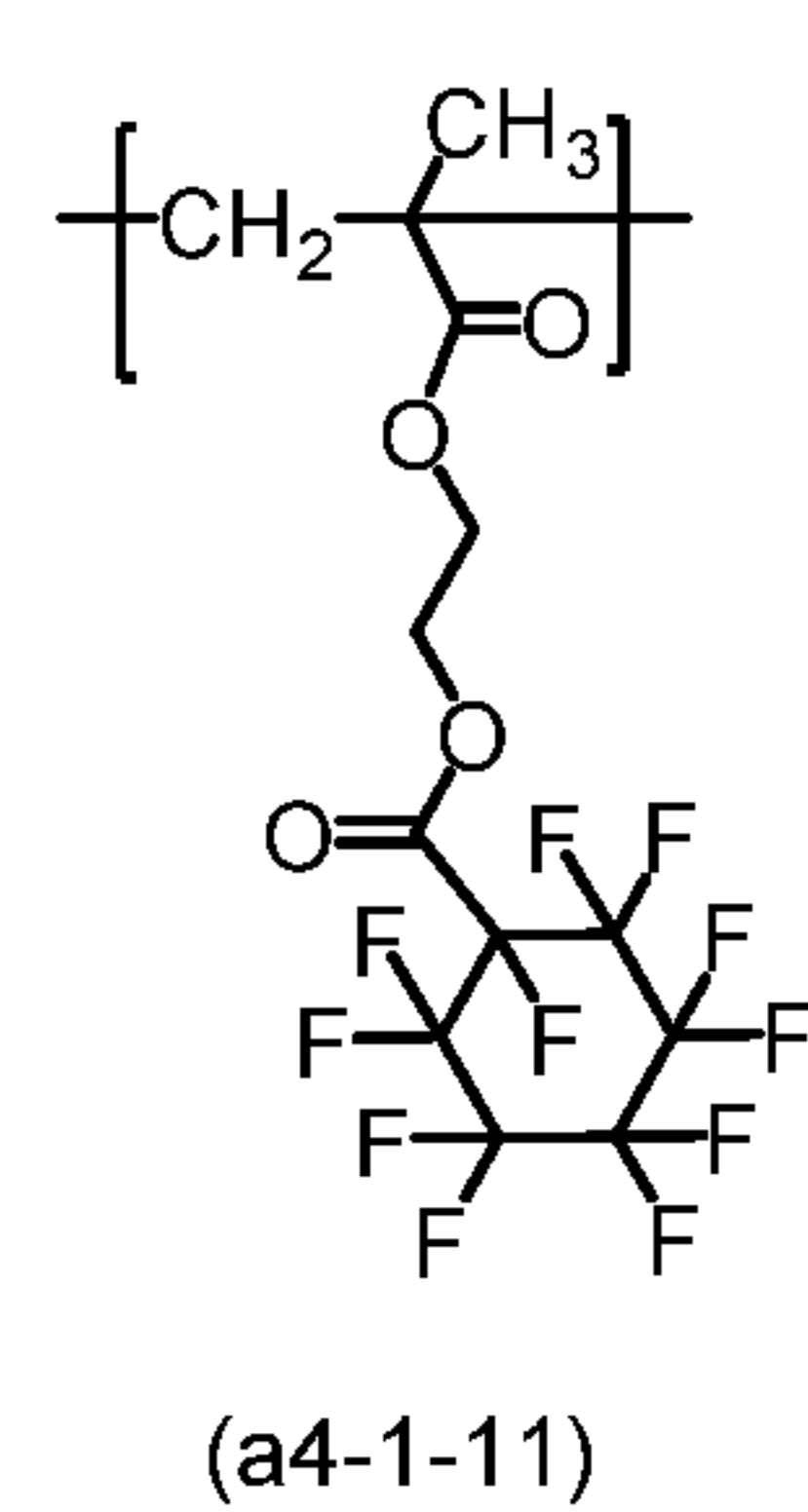
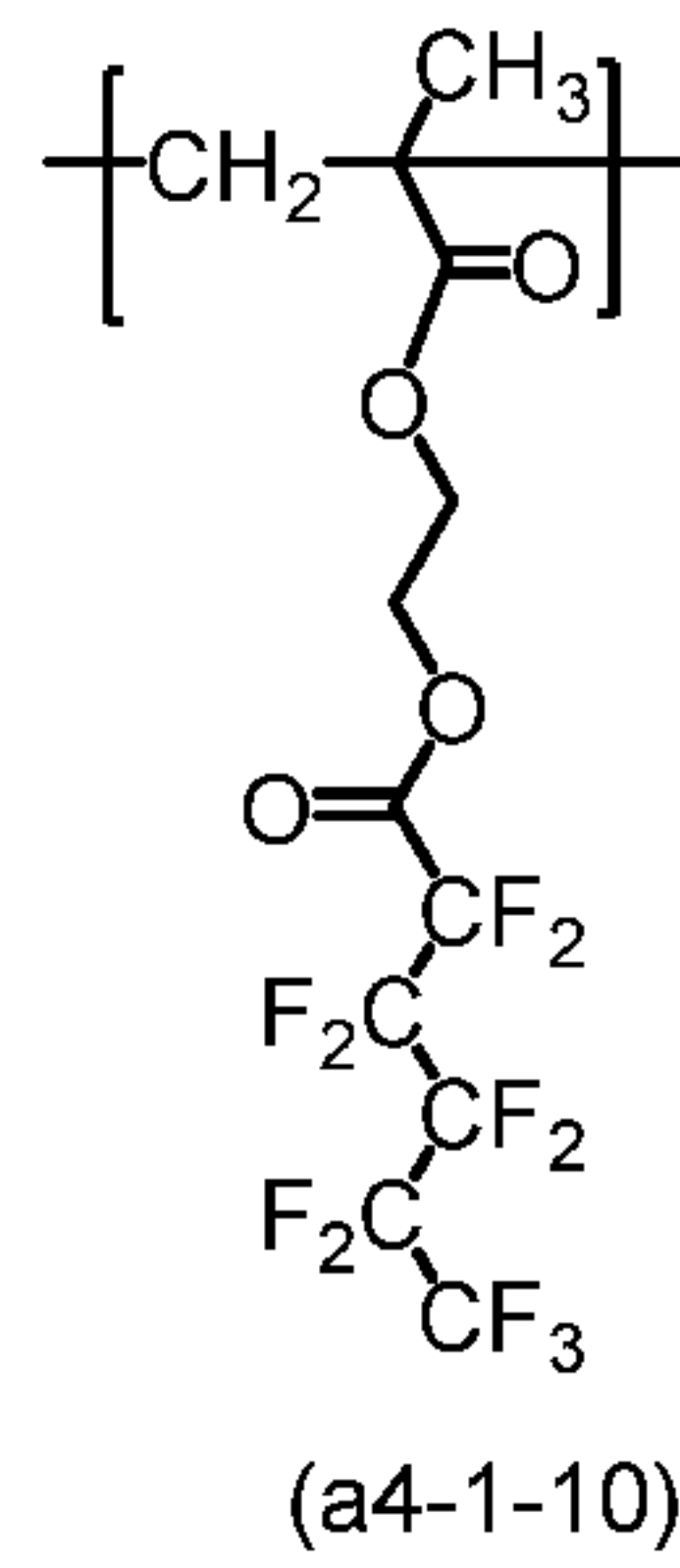
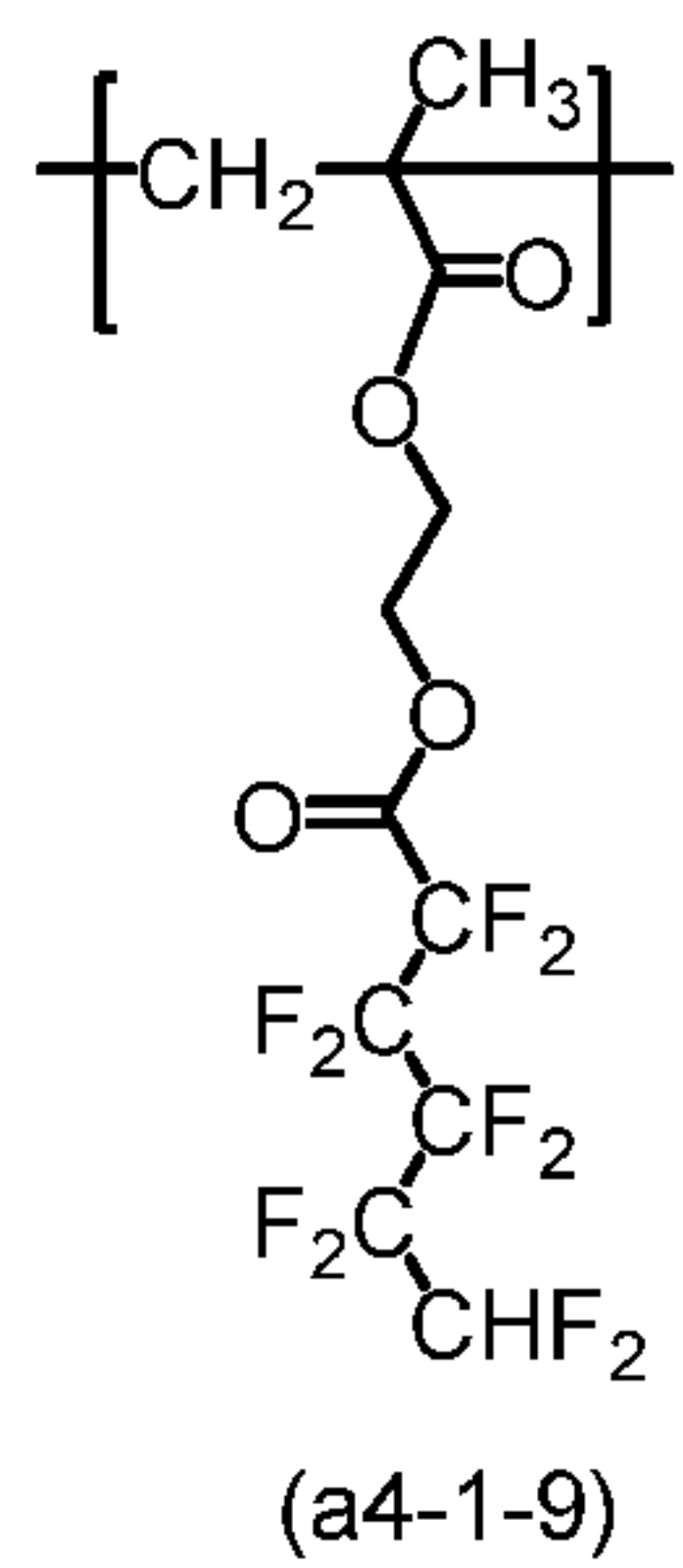
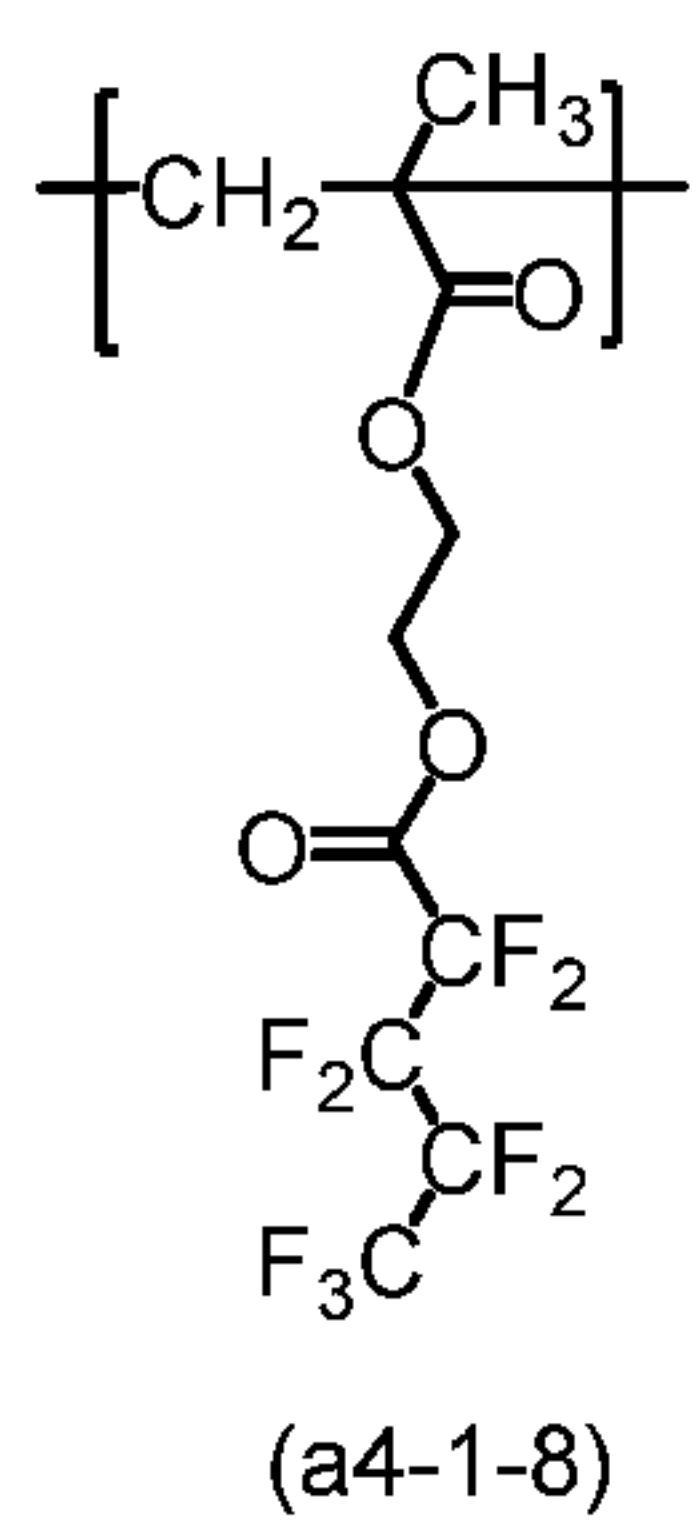
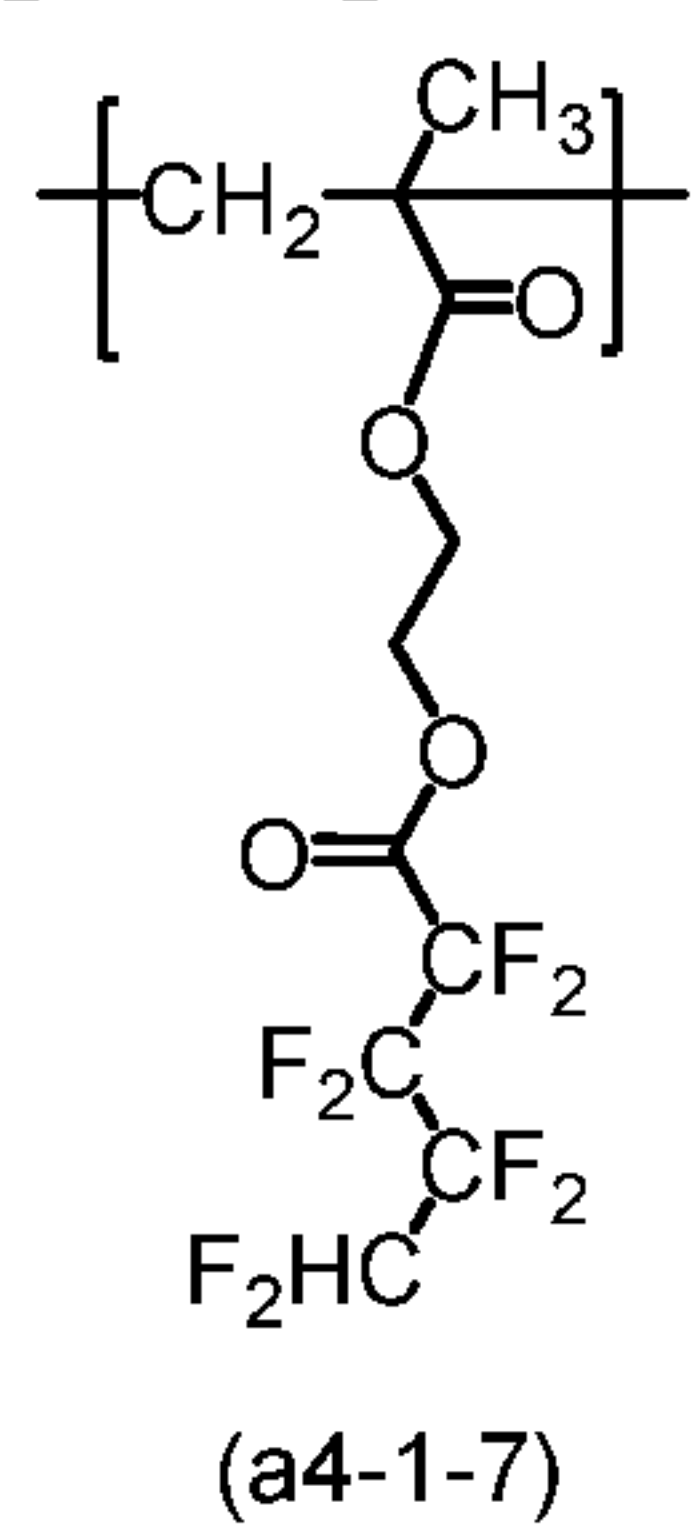


[0087]

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

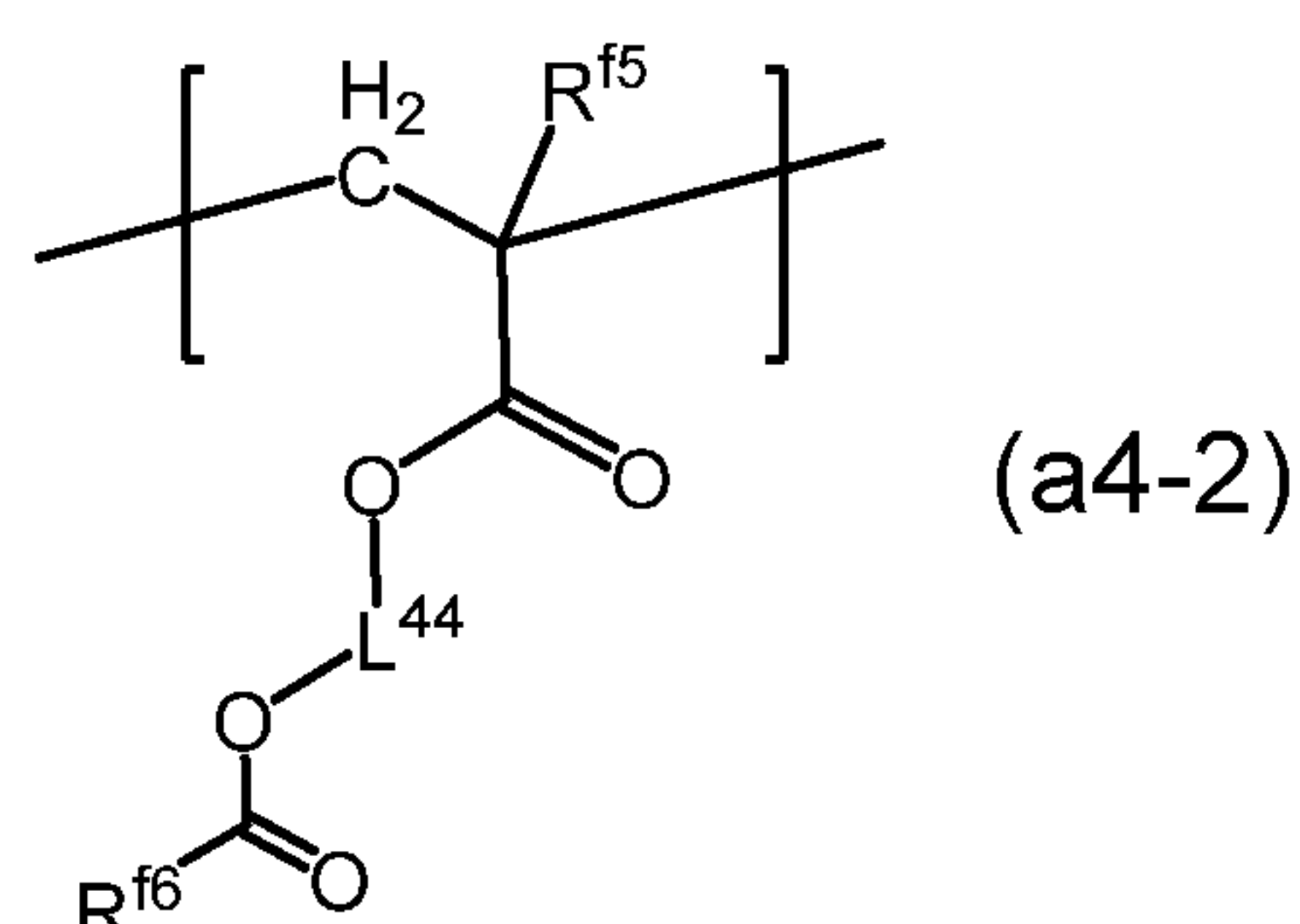


[0088]



[0089]

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



5 où, dans la formule (a4-2),

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

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

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

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

[0090]

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

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

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

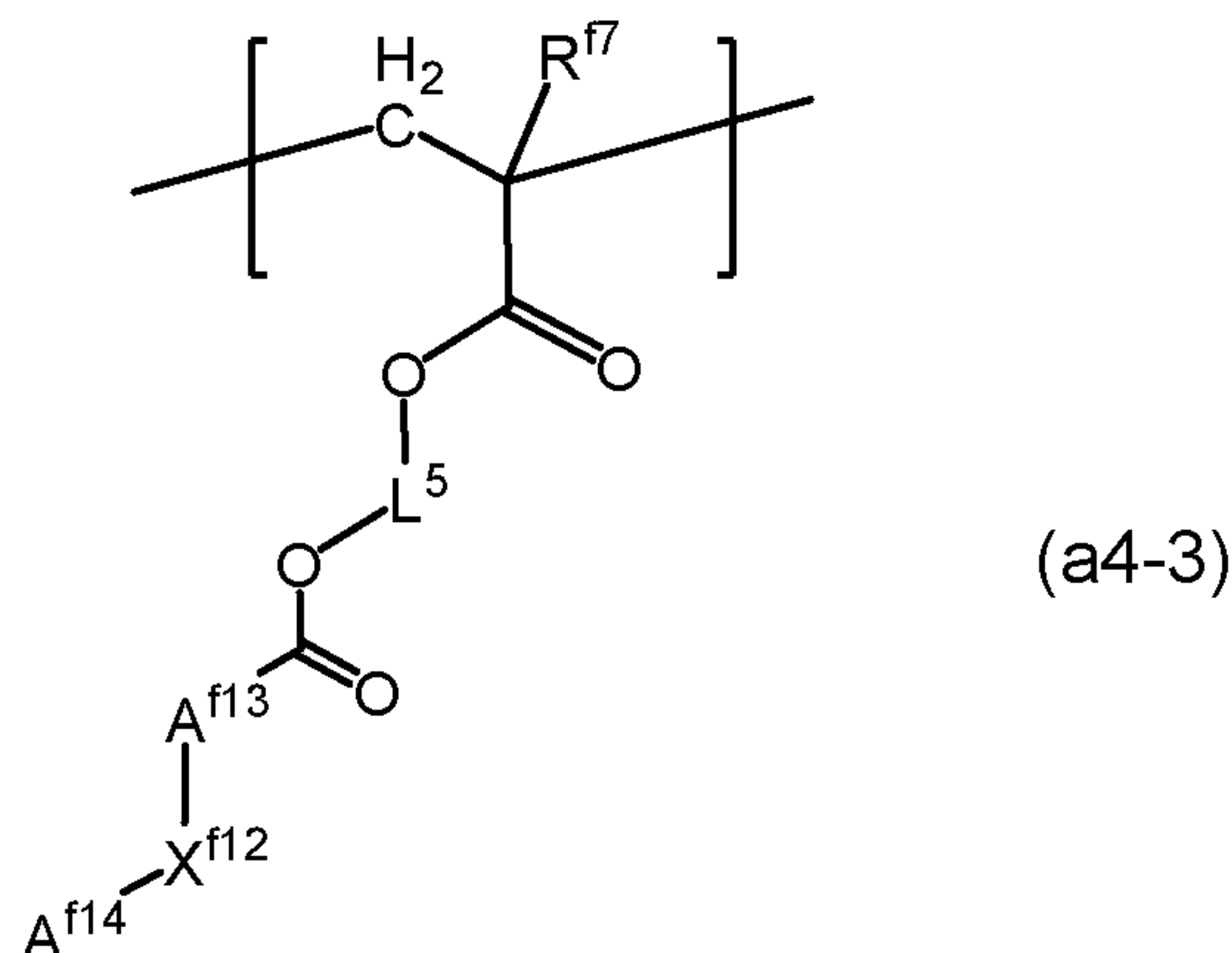
[0091]

25 Des exemples de l'unité structurale représentée par la formule (a4-2) incluent les unités structurales dont chacune est représentée par la formule (a4-1-1) à la formule (a4-1-11). Des exemples de l'unité structurale représentée par la formule (a4-2) incluent également une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{f5}

dans une unité structurale (a4-2) est substitué avec un atome d'hydrogène.

[0092]

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



où, dans la formule (a4-3),

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

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

15 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
20 supérieure du nombre total d'atomes de carbone de L^5 , A^{f13} et A^{f14} est 20.

[0093]

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
25 un atome de fluor dans A^{f13} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé 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
5 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.
10 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
15 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
20 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
25 perfluorohexyle, un groupe heptyle, un groupe perfluoroheptyle, un groupe octyle et un groupe perfluorooctyle; un groupe cyclopropylméthyle, un groupe cyclopropyle, un groupe cyclobutylméthyle, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe perfluorocyclohexyle, un groupe adamantyle, un groupe
30 adamantylméthyle, un groupe adamantyldiméthyle, un groupe norbornyle, un groupe norbornylméthyle, un groupe perfluoroadamantyle, un groupe perfluoroadamantylméthyle et analogues.

[0094]

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

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

5 groupe hydrocarboné à chaîne divalent ayant 2 à 3 atomes de carbone.

Le groupe hydrocarboné 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 aliphatique ayant 3 à 12 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe incluant un groupe

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

15 un groupe cyclohexyle, un groupe norbornyle et un groupe adamantyle.

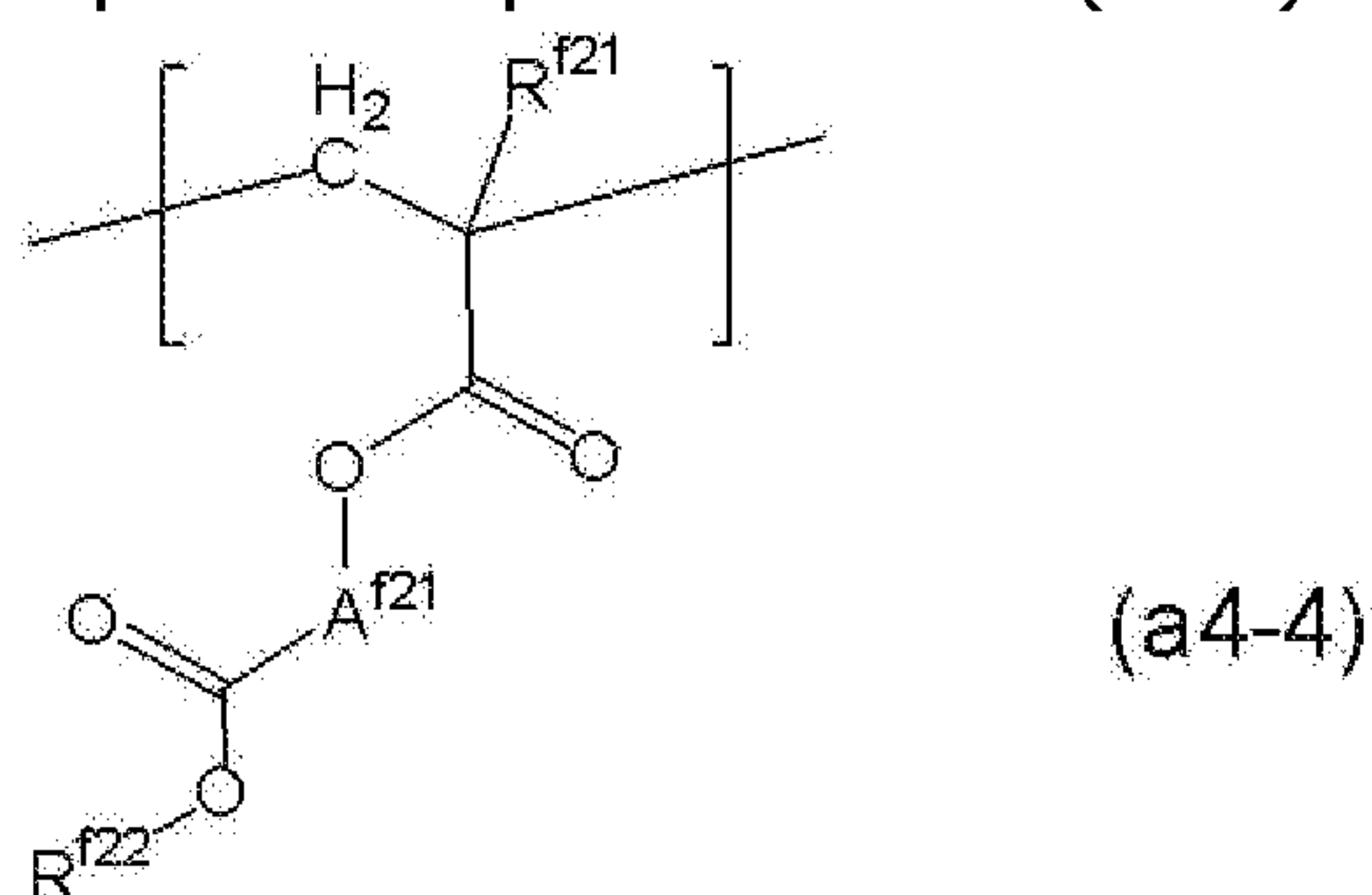
[0095]

Des exemples de l'unité structurale représentée par la formule (a4-3) incluent des unités structurales dont chacune est représentée par la formule (a4-1'-1) à la formule (a4-1'-11). Des exemples de l'unité

20 structurale représentée par la formule (a4-3) incluent également une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à R^{f7} dans une unité structurale (a4-3) est substitué avec un atome d'hydrogène.

[0096]

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



où, dans la formule (a4-4),

R^{f21} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

A^{f21} représente $-(CH_2)_{j1}-$, $-(CH_2)_{j2}-O-(CH_2)_{j3}-$ ou $-(CH_2)_{j4}-CO-O-(CH_2)_{j5}-$,

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

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

[0097]

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

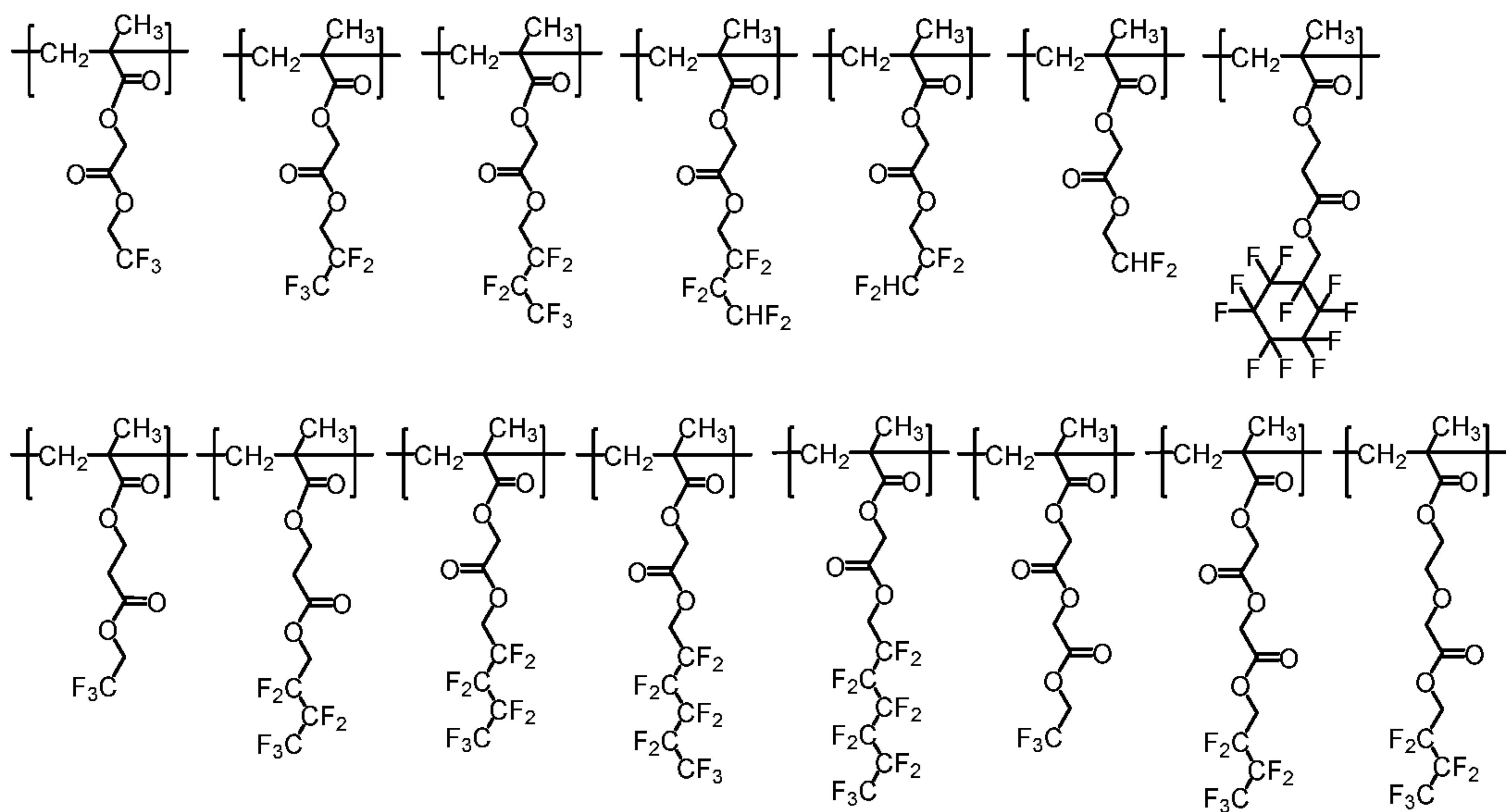
[0098]

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.

20 [0099]

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.

25



[0100]

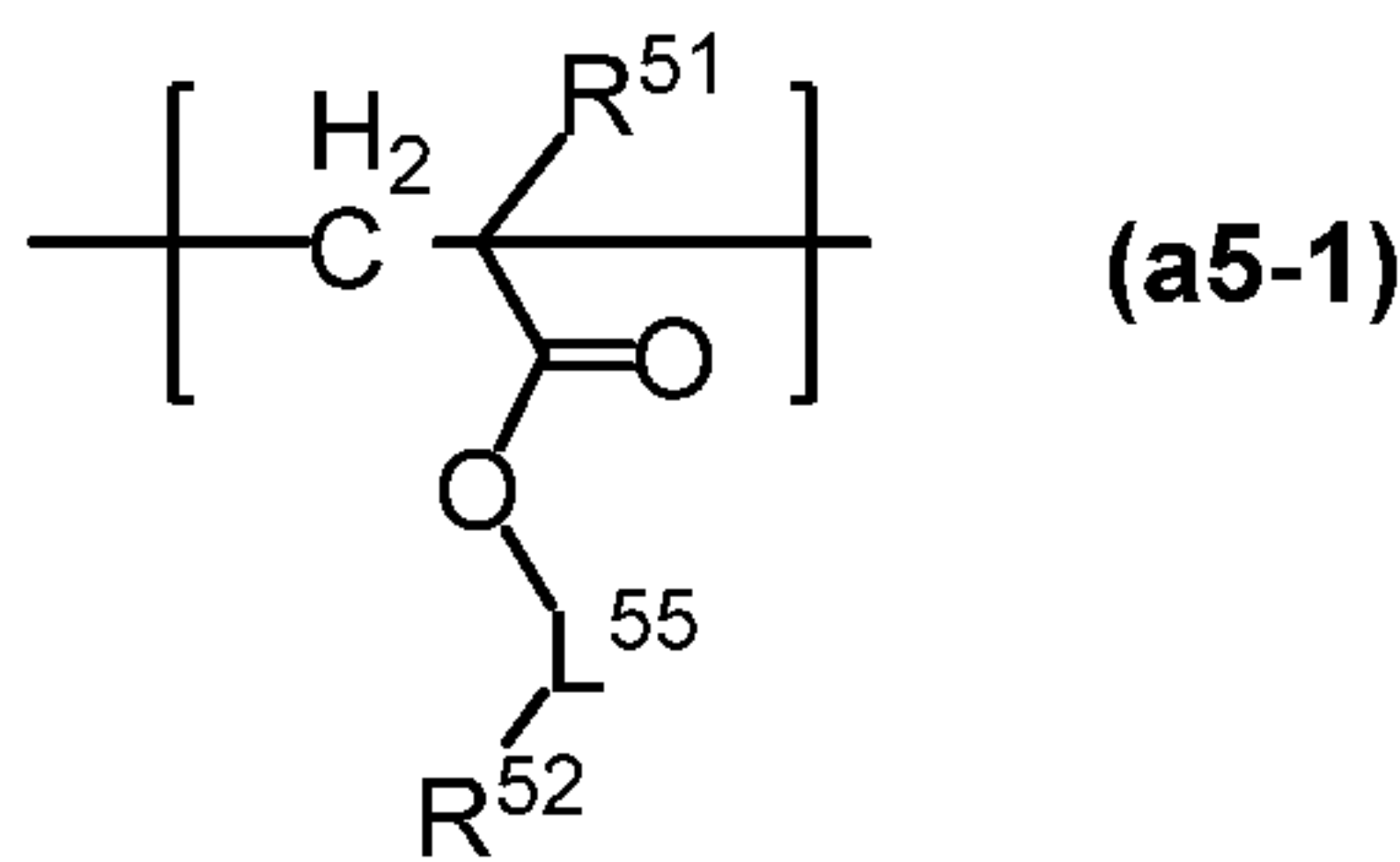
Quand la résine (A) inclut l'unité structurale (a4), la teneur est de préférence 1 à 20 mol%, de préférence encore 2 à 15 mol%, et de préférence encore 3 à 10 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

[0101]

<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),

R^{51} représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
 R^{52} représente un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe

hydrocarboné alicyclique peut être substitué avec un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 8 atomes de carbone, et

5 L^{55} 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 peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$.
[0102]

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

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

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

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

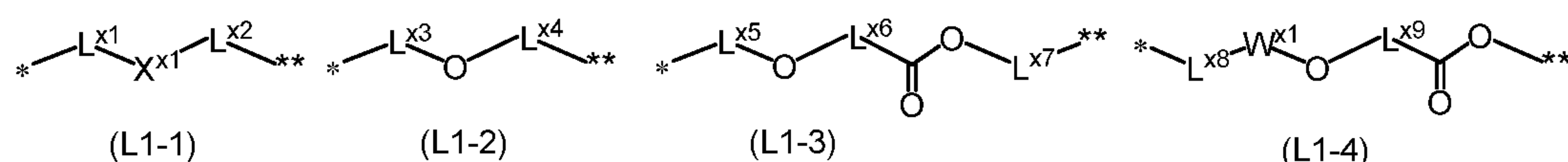
25 Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent dans L^{55} incluent un groupe hydrocarboné saturé à chaîne divalent et un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent, et un groupe hydrocarboné saturé à chaîne divalent est préféré.

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

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

[0103]

Des exemples du groupe dans lequel -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par L⁵⁵ est remplacé par -O- ou -CO- incluent les groupes représentés par la formule (L1-1) à la
 5 formule (L1-4). Dans les formules suivantes, * et ** représentent chacun un site de liaison, et * représente un site de liaison à un atome d'oxygène.



10 Dans la formule (L1-1),
 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,

15 L^{x2} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 15 atomes de carbone, et
 le nombre total d'atomes de carbone de L^{x1} et L^{x2} est 16 ou moins.

Dans la formule (L1-2),

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

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

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

Dans la formule (L1-3),

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

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

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

Dans la formule (L1-4),

L^{x8} et L^{x9} représentent une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 12 atomes de carbone, W^{x1} représente un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent ayant 3 à 15 atomes de carbone, et

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

[0104]

L^{x1} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone, et de préférence
10 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
15 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
20 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
25 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.

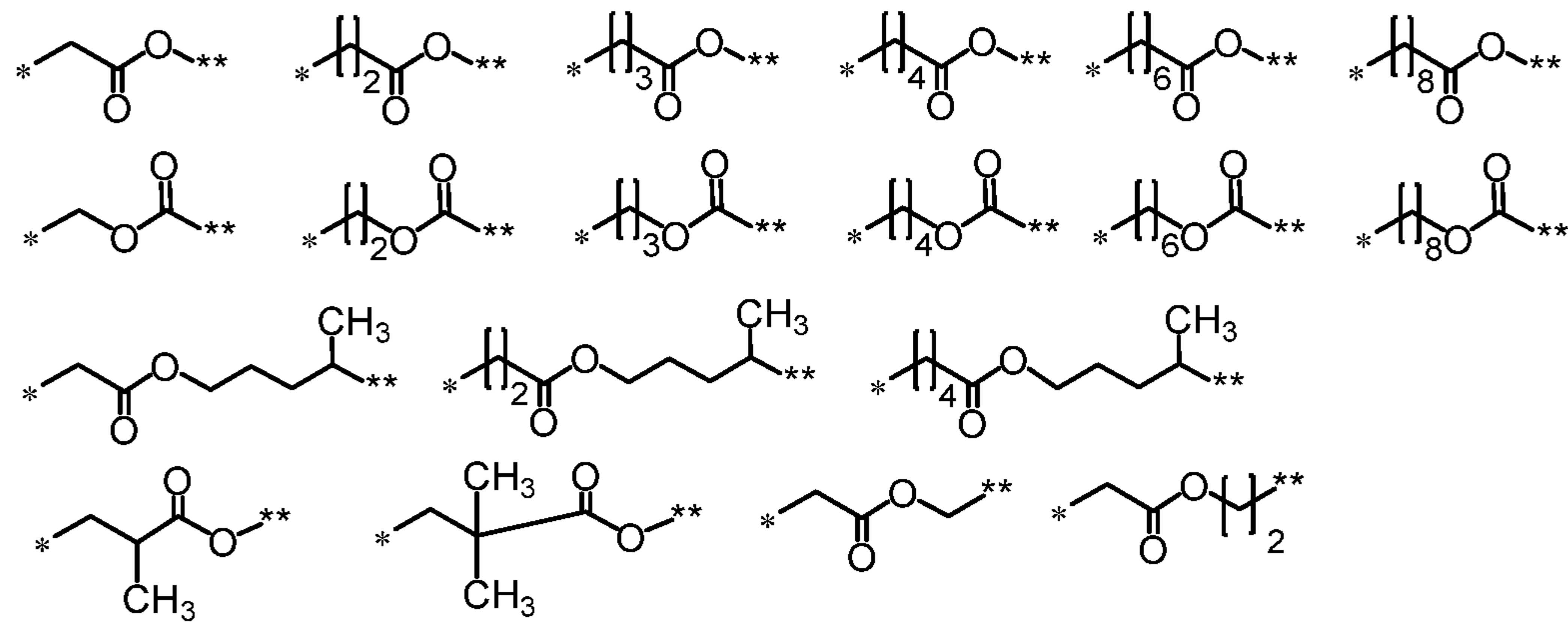
L^{x9} est de préférence une simple liaison ou un groupe
30 hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone, et de préférence encore une simple liaison ou un groupe méthylène.

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.

35

[0105]

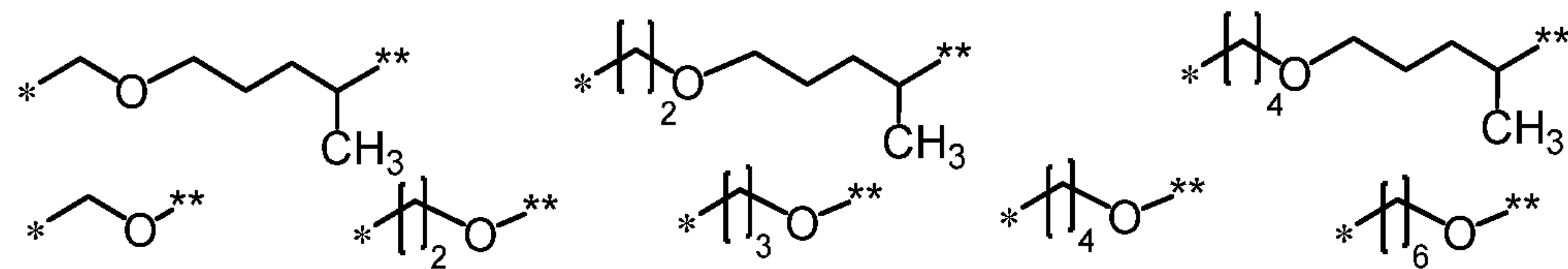
Le groupe représenté par la formule (L1-1) inclut, par exemple, les groupes divalents suivants.



5

[0106]

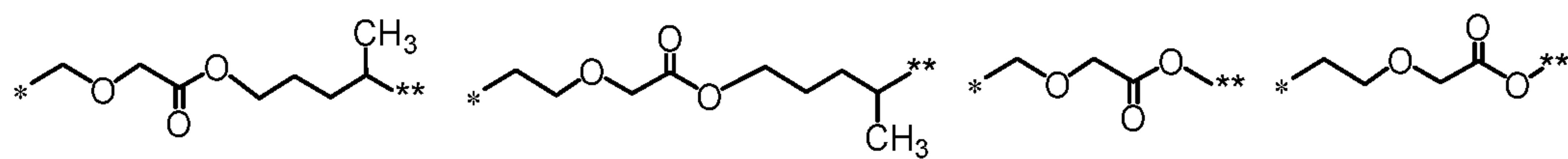
Le groupe représenté par la formule (L1-2) inclut, par exemple, les groupes divalents suivants.



10

[0107]

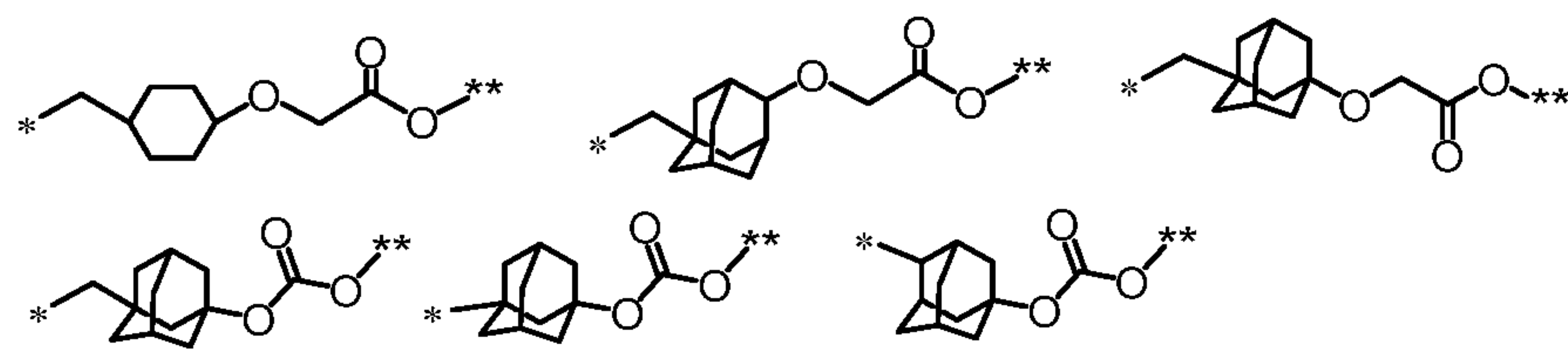
Le groupe représenté par la formule (L1-3) inclut, par exemple, les groupes divalents suivants.



15

[0108]

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



20

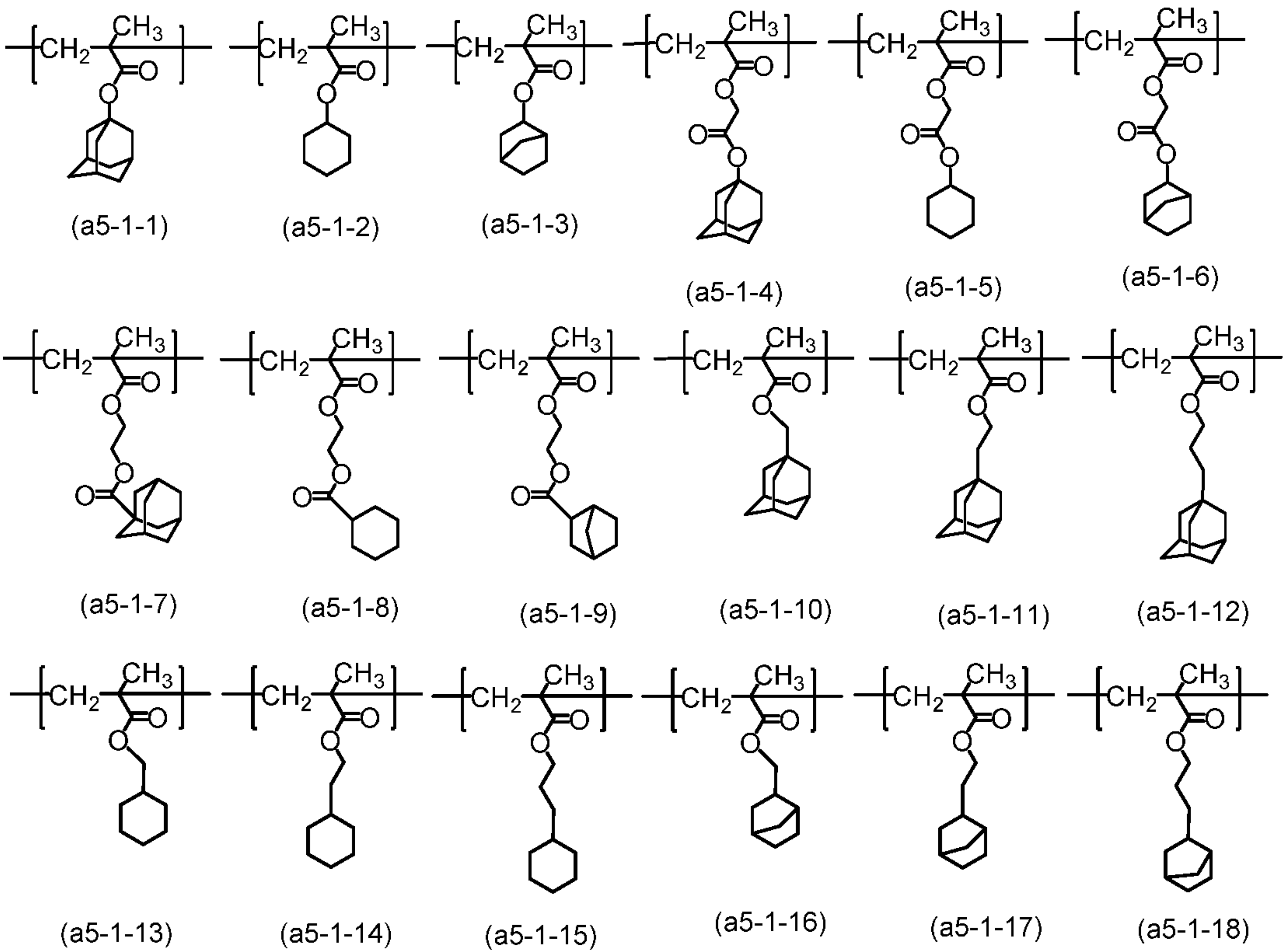
[0109]

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

5 [0110]

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

10



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

[0111]

<Unité structurale (II)>

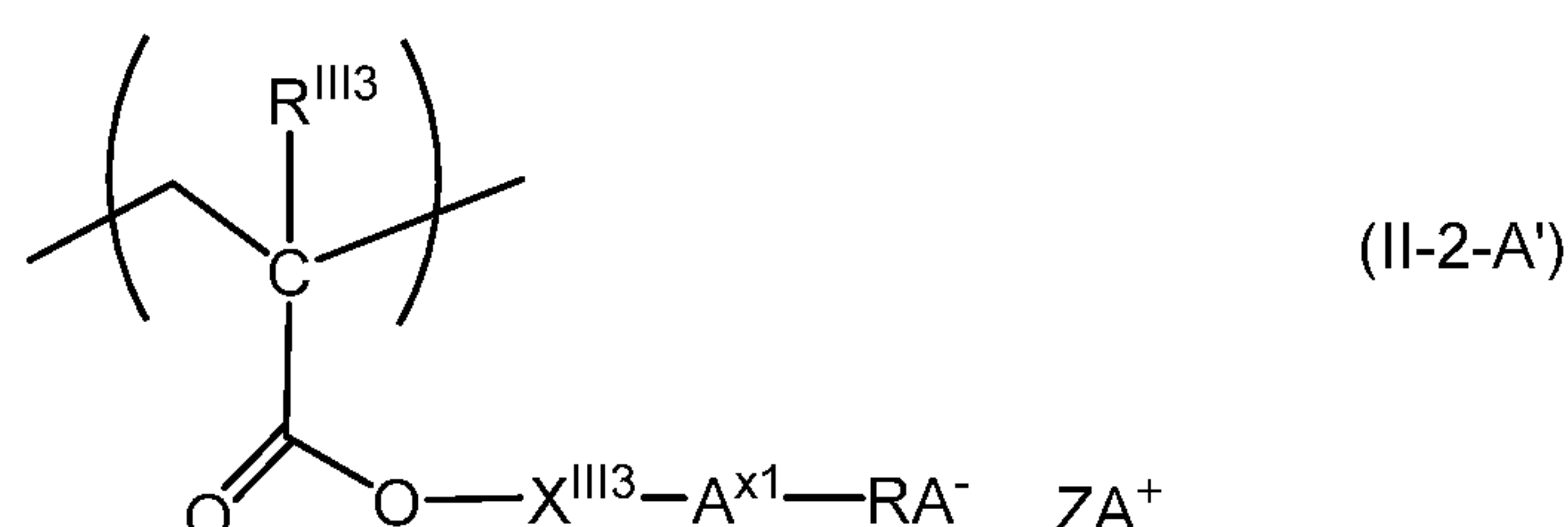
La résine (A) peut inclure en outre une unité structurale qui est décomposée par exposition à un rayonnement pour générer un acide (dans la suite parfois appelée « unité structurale (II) »). Des exemples

spécifiques de l'unité structurale (II) incluent les unités structurales mentionnées dans JP 2016-79235 A, et une unité structurale ayant un groupe sulfonate ou un groupe carboxylate et un cation organique dans une chaîne latérale ou une unité structurale ayant un groupe sulfonio et un anion organique dans une chaîne latérale sont préférées.

[0112]

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

10



où, dans la formule (II-2-A'),

X^{III3} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par -O-, -S- ou -CO-, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome d'halogène, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène, ou un groupe hydroxy,

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

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

ZA⁺ représente un cation organique.

[0113]

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.

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} .

- 5 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
- 10 groupe propane-2,2-diyle, un groupe pentane-2,4-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle, un groupe pentane-1,4-diyle, un groupe 2-méthylbutane-1,4-diyle et analogues.

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

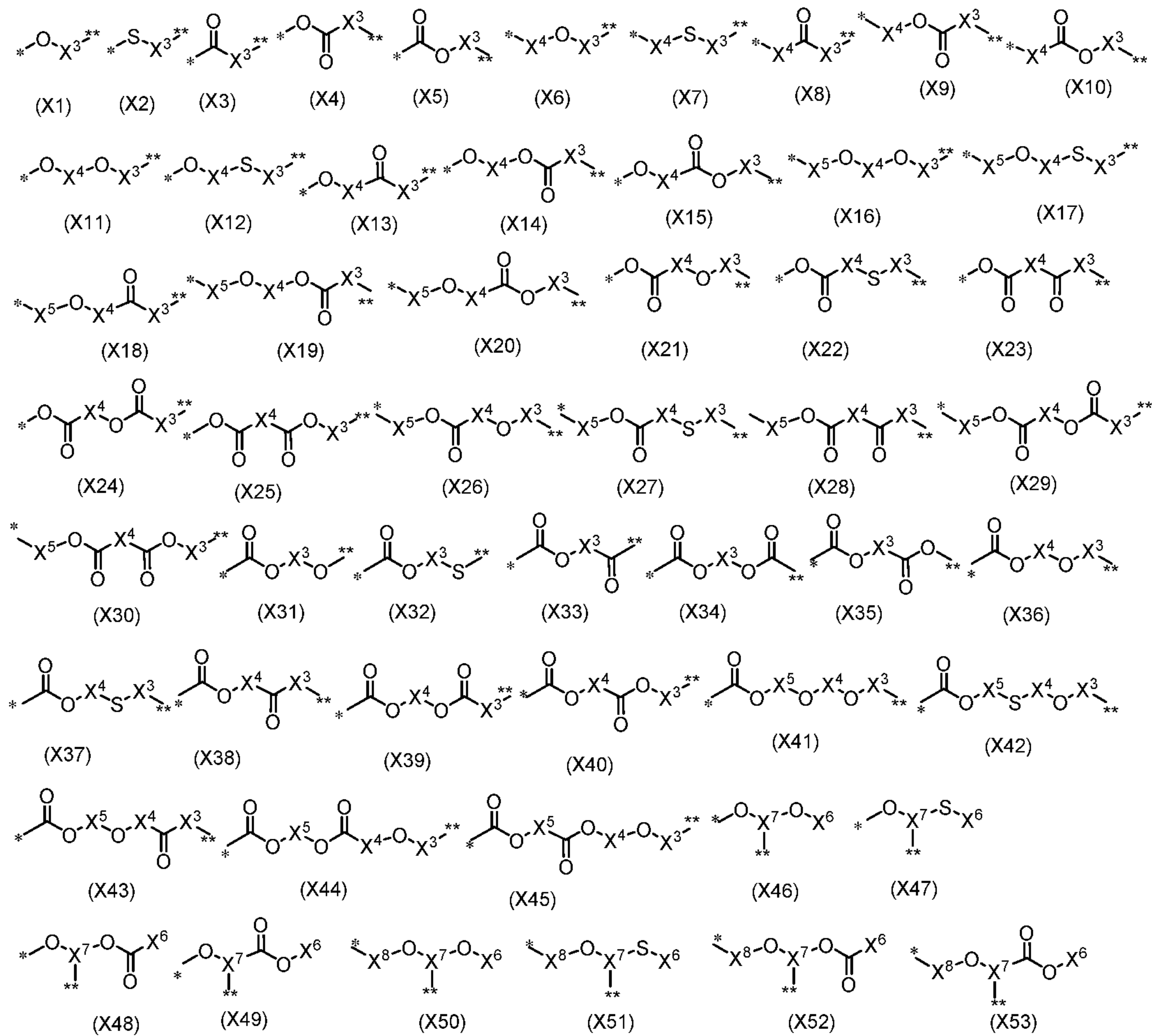
- Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1
- 20 à 18 atomes de carbone représenté par X^{III3} incluent un groupe alcanediyle linéaire ou ramifié, un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent monocyclique ou polycyclique, ou une combinaison de ceux-ci.

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

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

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

10



[0114]

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

X⁴ 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.

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

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

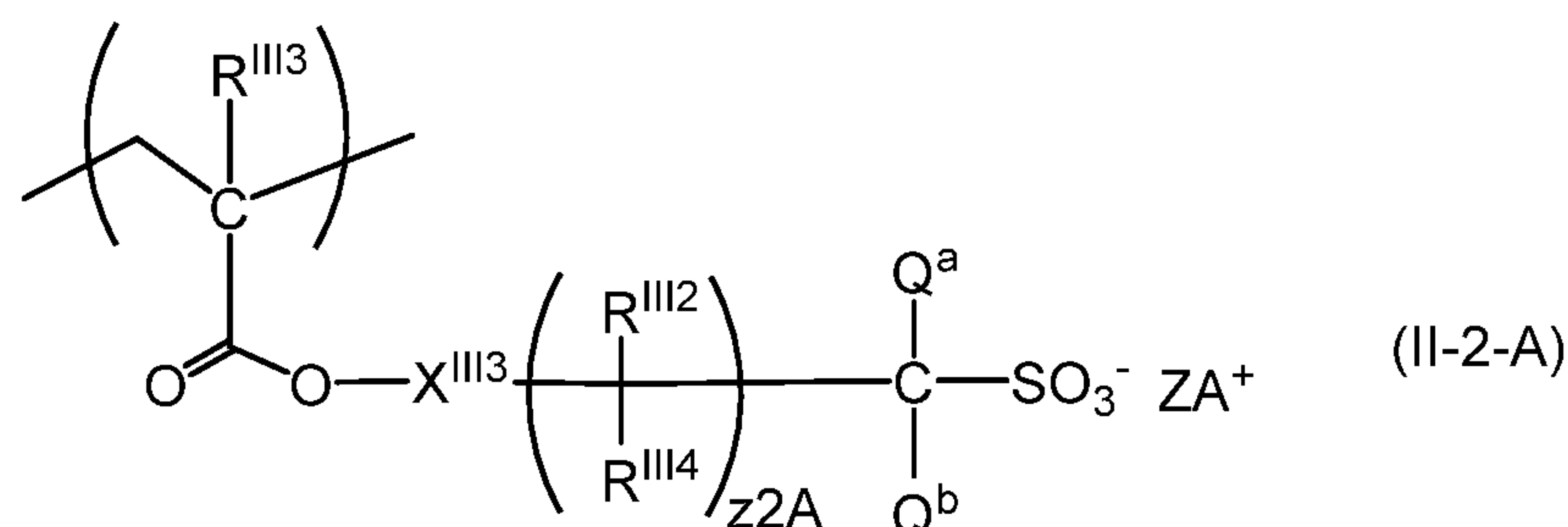
X^8 représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 13 atomes de carbone.

[0115]

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

[0116]

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



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

z_{2A} 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 z_{2A} est 2 ou plus, une pluralité de R^{III2} et R^{III4} peuvent être identiques ou différents les uns des autres, et

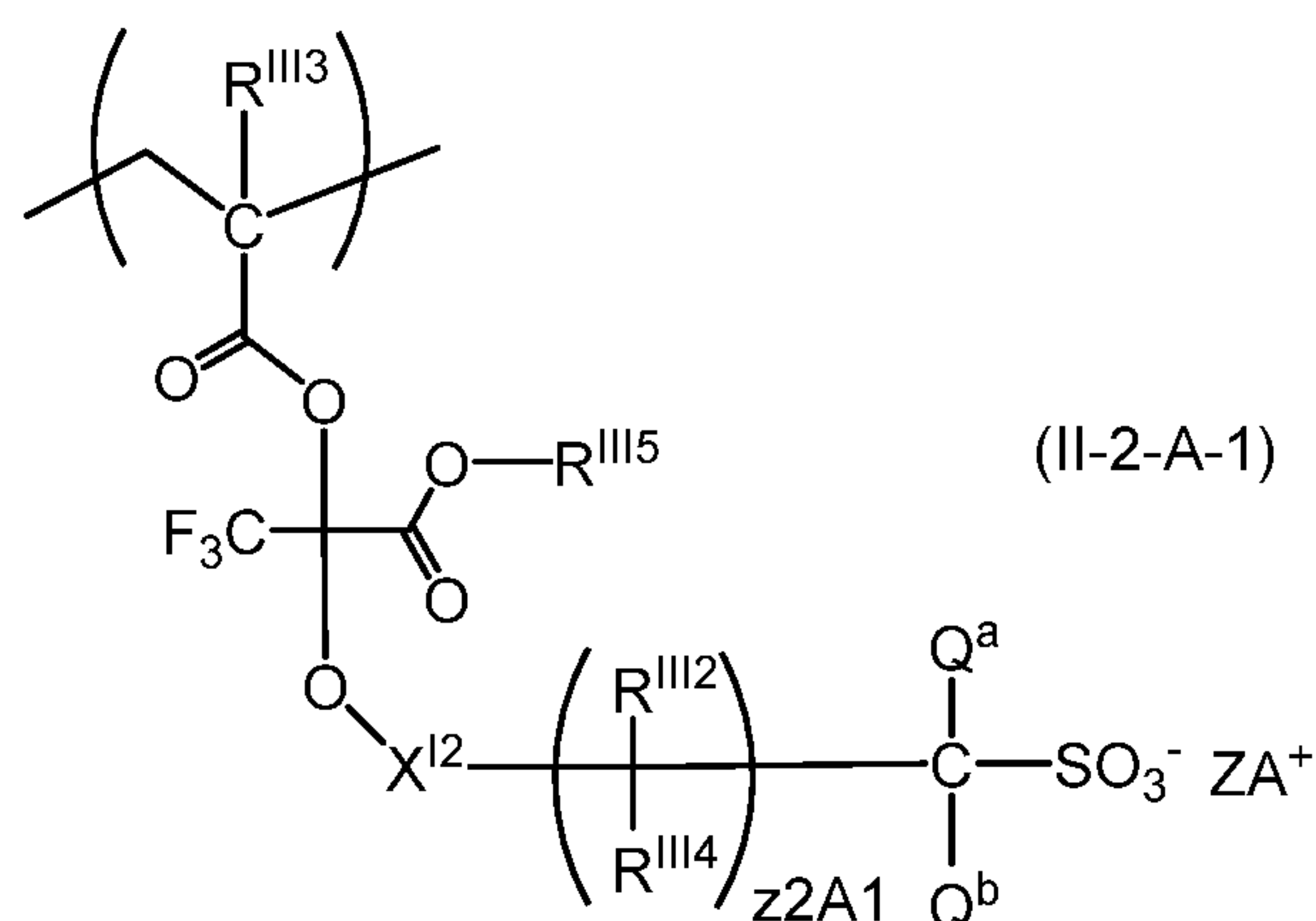
Q^a et Q^b représentent chacun indépendamment un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone.

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

[0117]

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

5



où, dans la formule (II-2-A-1),

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

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

z_{2A1} représente un entier de 0 à 6 et,

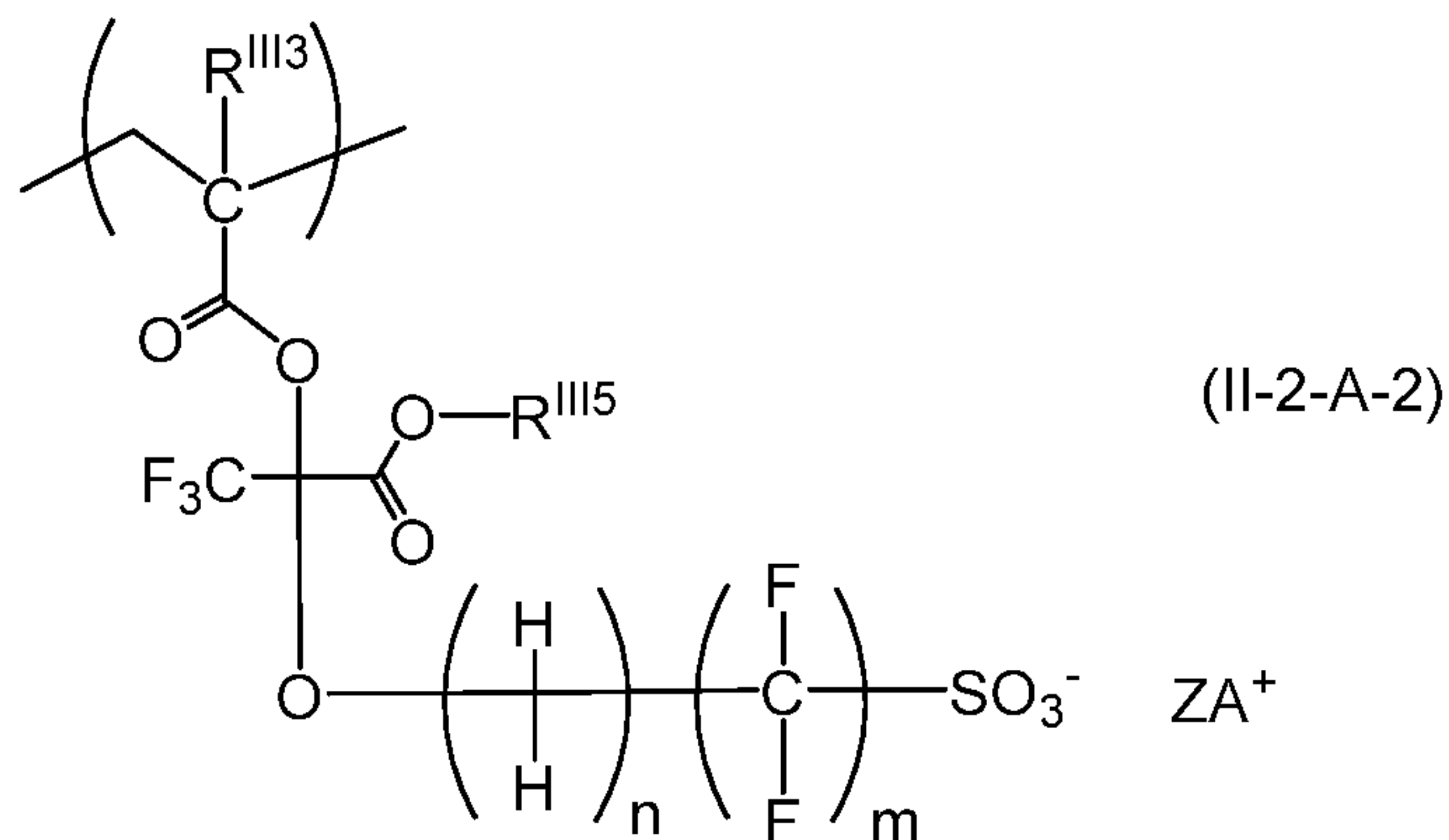
X^{I2} représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 11 atomes de carbone, $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-O-$, $-S-$ ou $-CO-$, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome d'halogène ou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

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

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

[0118]

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



5

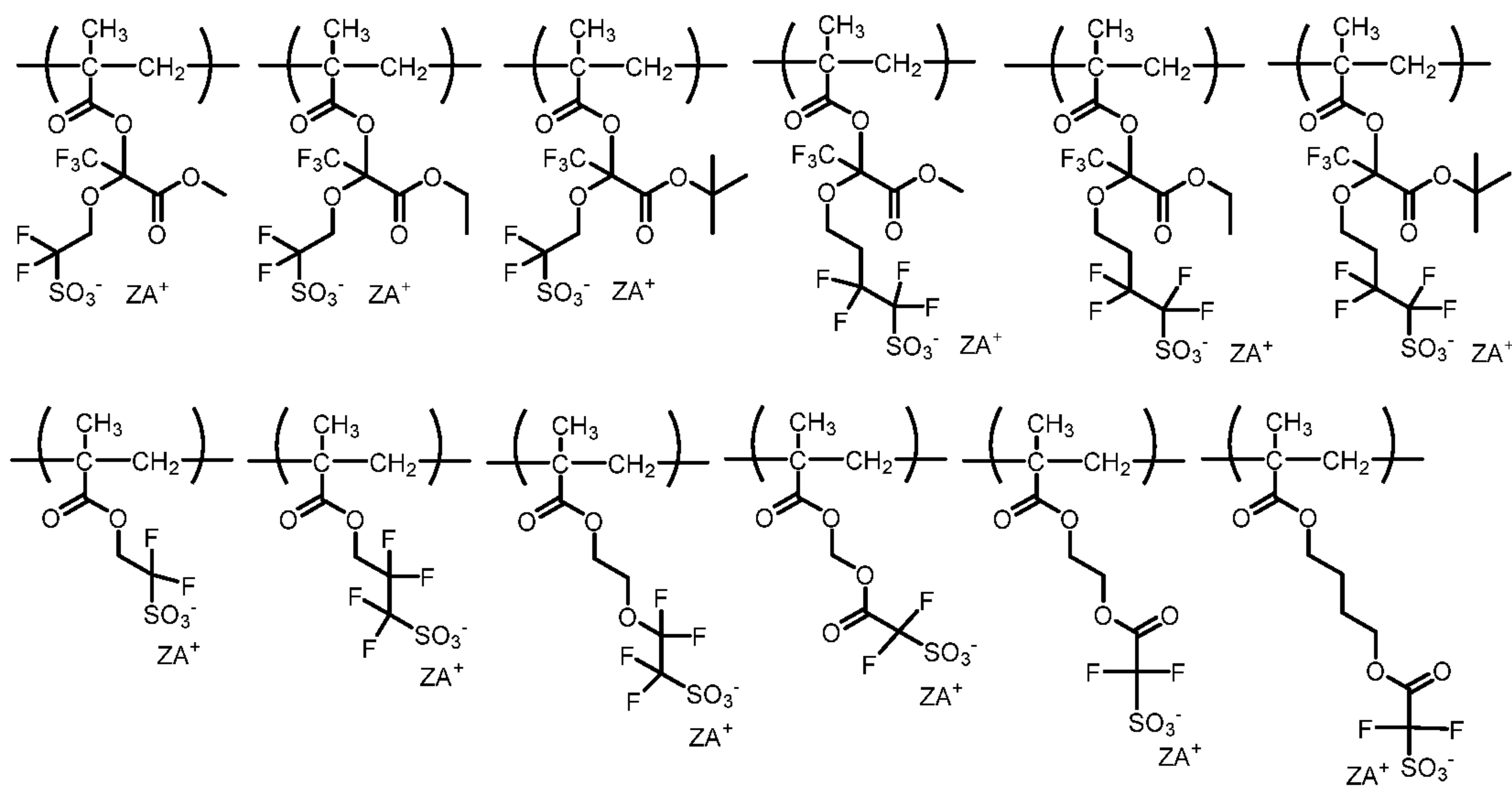
où, dans la formule (II-2-A-2), R^{III3} , R^{III5} et ZA^+ sont les mêmes que ceux définis ci-dessus, et

m et n représentent chacun indépendamment 1 ou 2.

10 [0119]

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

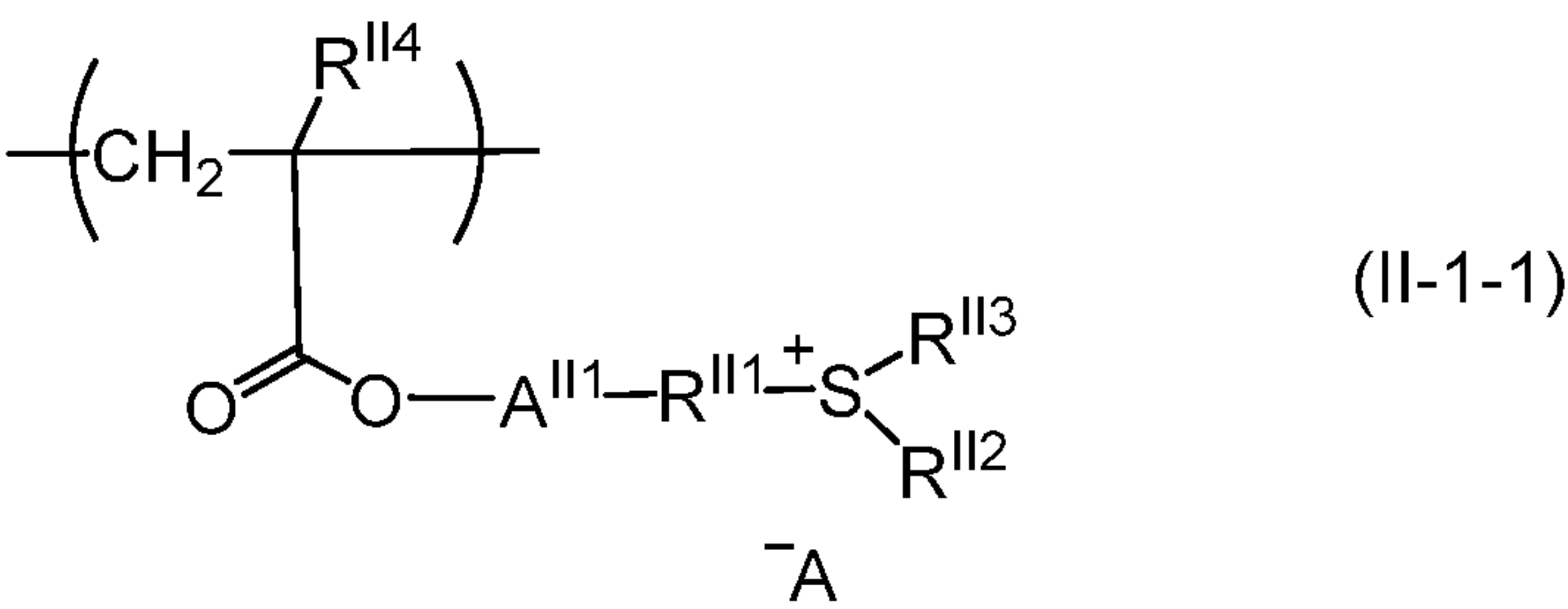
15



[0120]

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) :

5



où, dans la formule (II-1-1),

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

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

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

15 R^{II2} et R^{II3} sont liés,

R^{II4} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène, et

A^- représente un anion organique.

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

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

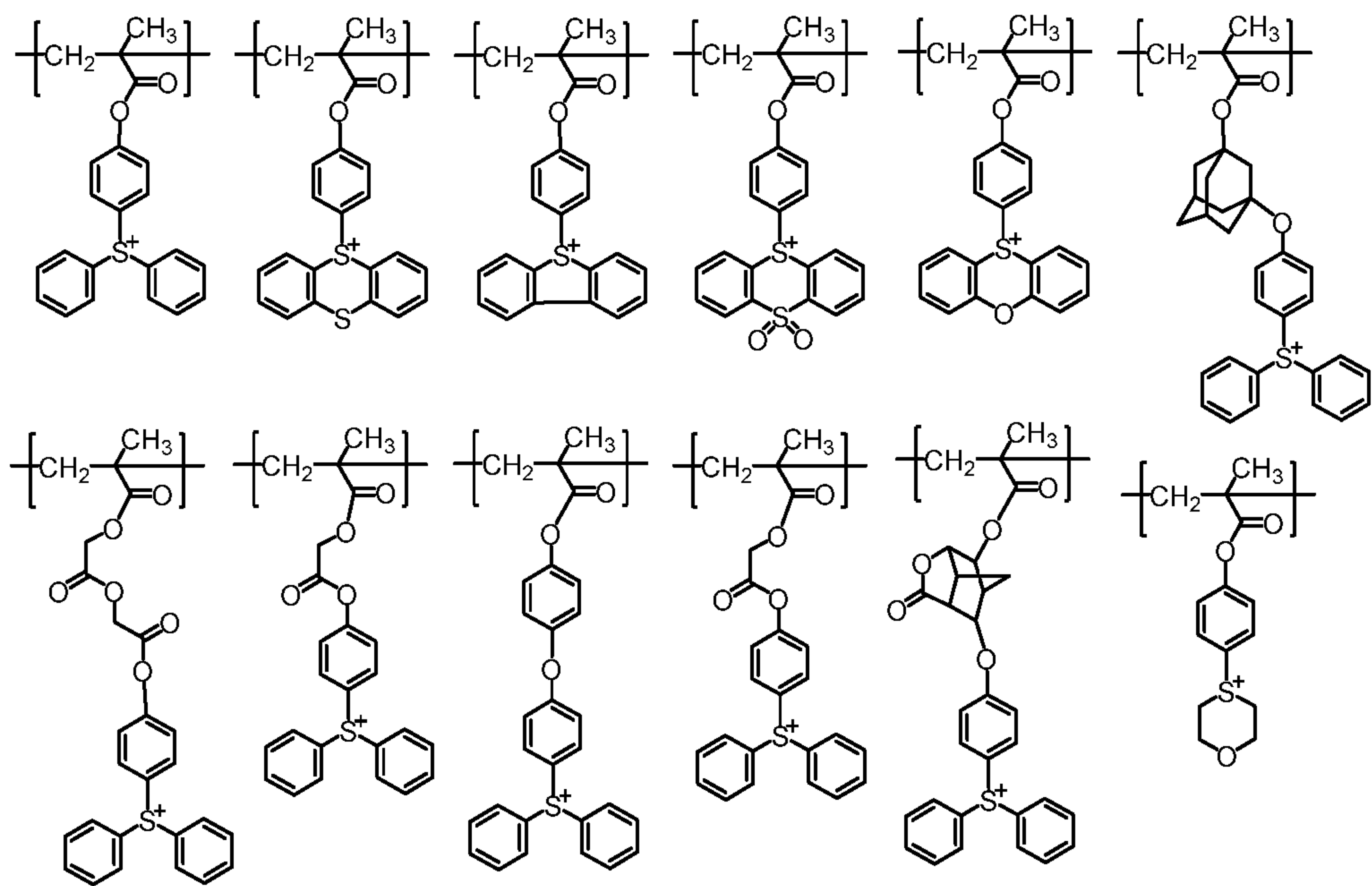
10 Des exemples d'atome d'halogène représenté par R^{II4} incluent un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome et un atome d'iode.

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} .

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

[0121]

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



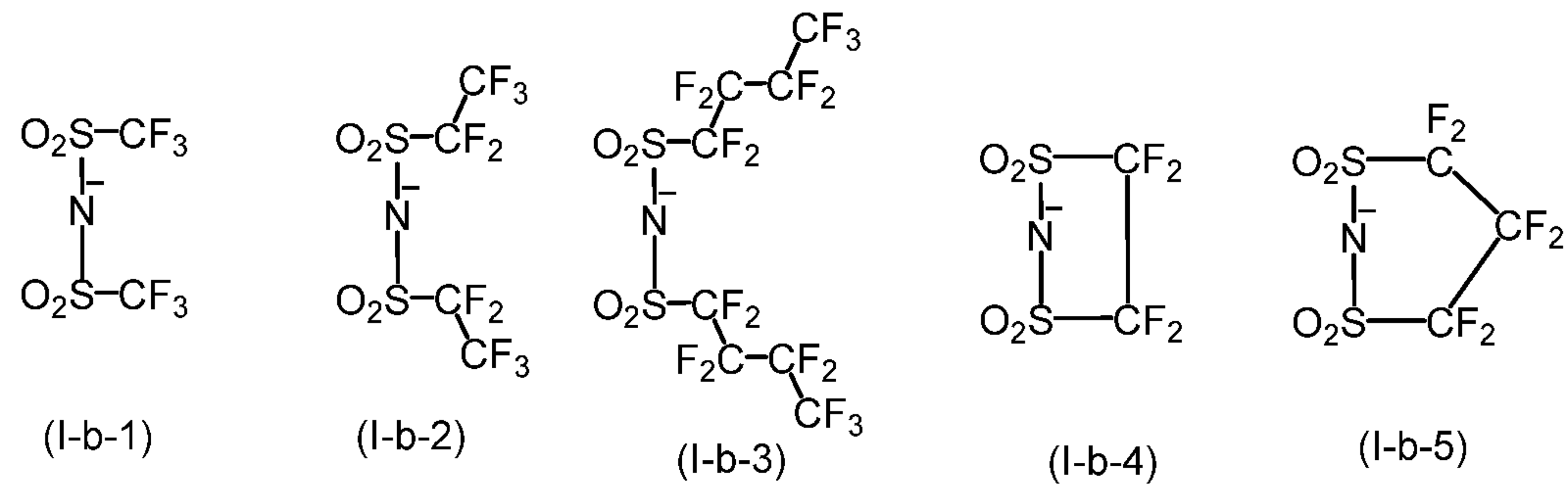
[0122]

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

10

[0123]

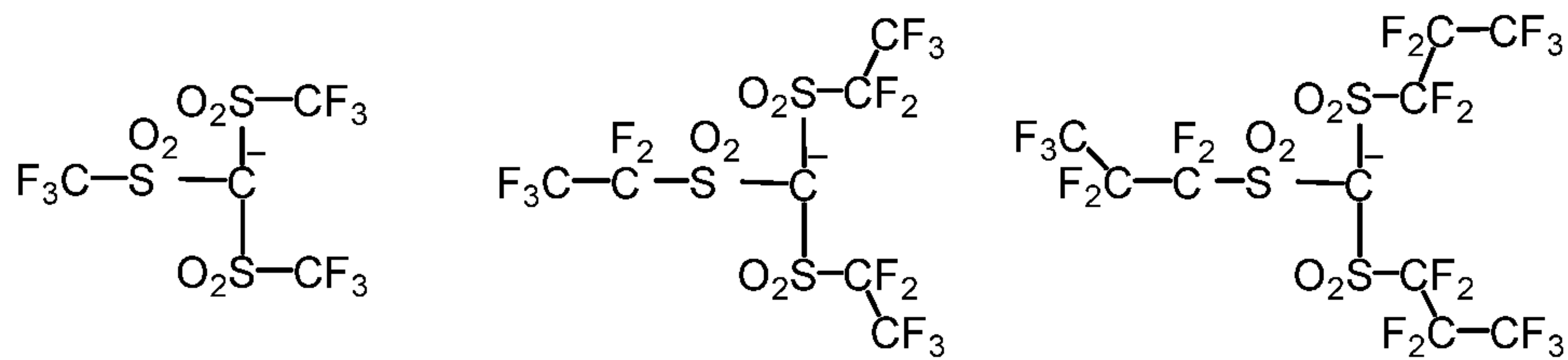
Des exemples d'anion sulfonylimide représenté par A⁻ incluent les suivants.



[0124]

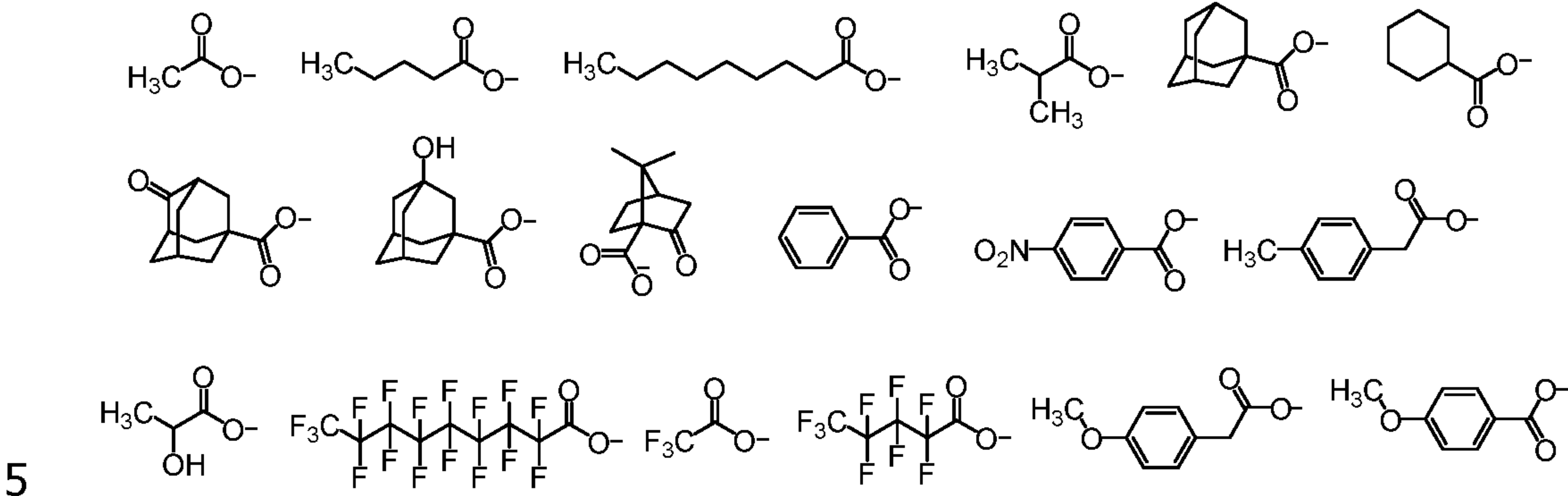
Des exemples d'anion sulfonylméthide incluent les suivants.

15



[0125]

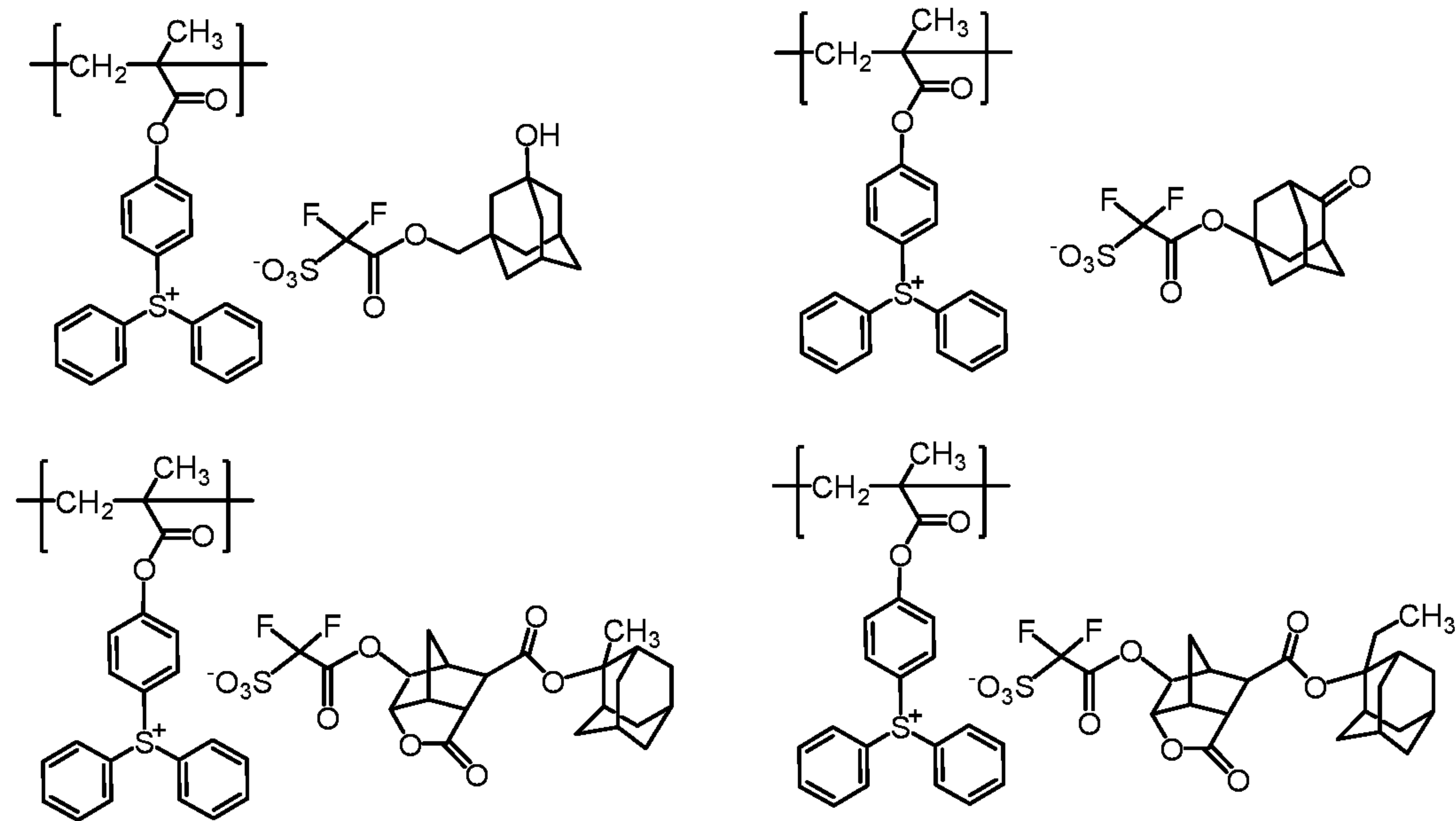
Des exemples d'anion acide carboxylique incluent les suivants.

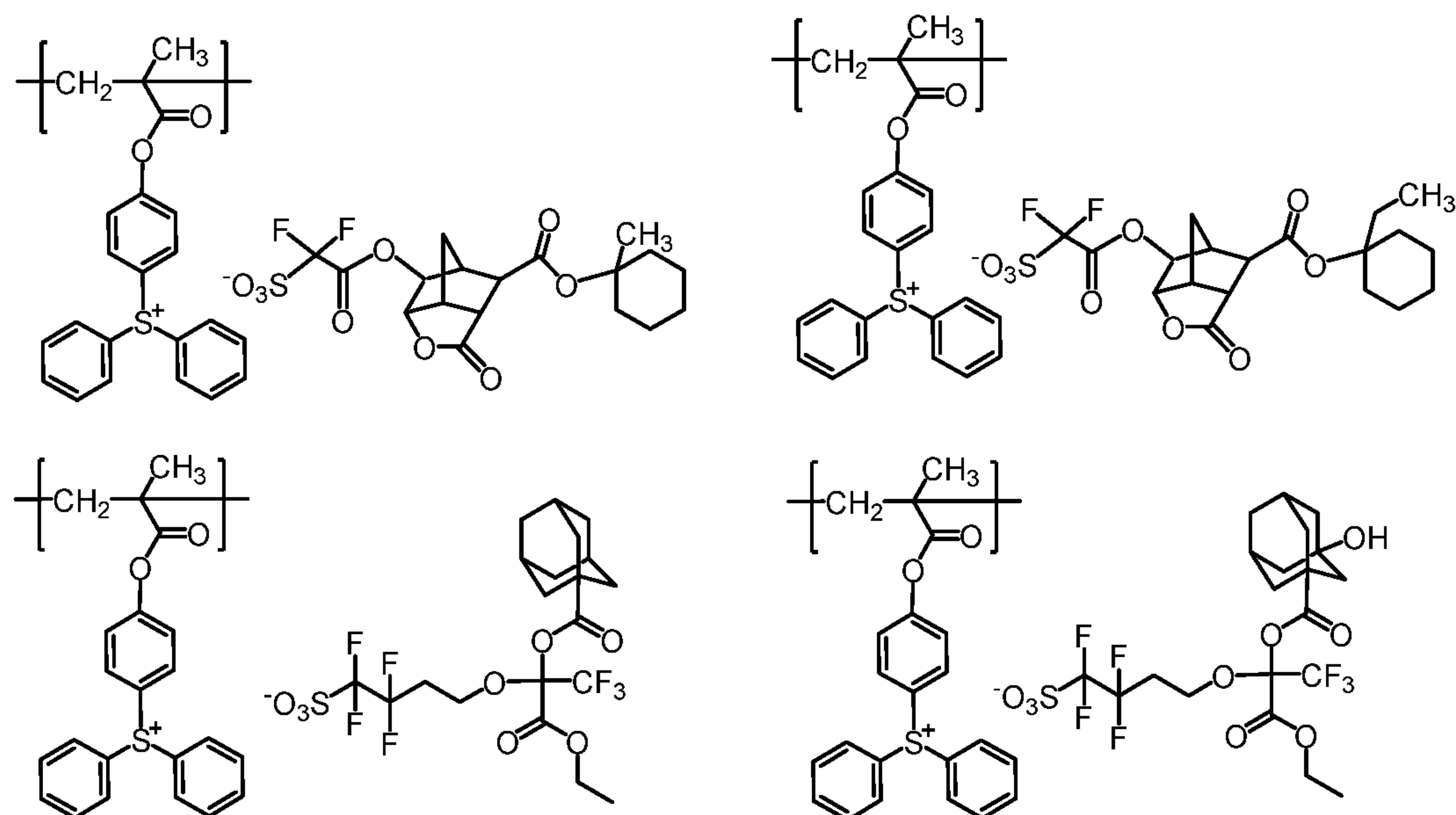


[0126]

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

10





[0128]

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).

[0129]

La résine (A) peut inclure une unité structurale autre que les unités structurales susmentionnées, et des exemples des unités structurales incluent les unités structurales bien connues dans la technique.

[0130]

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

[0131]

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

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

[0132]

Les unités structurelles respectives constituant la résine (A) peuvent être utilisées seules, ou deux unités structurelles ou plus peuvent être utilisées en combinaison. En utilisant un monomère à partir duquel ces unités structurelles sont dérivées, il est possible de produire ces unités structurelles par un procédé de polymérisation connu (par exemple, un procédé de polymérisation radicalaire). La teneur en unités structurelles 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 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.

[0133]

[Composition de Résist]

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

La composition de résist de la présente invention peut en outre inclure une 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
10 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)»).

[0134]

15 <Résine autre que la résine (A)>

Dans la composition de résist de la présente invention, on peut utiliser une résine autre que la résine (A) en combinaison avec celle-ci. La résine autre que la résine (A) est une résine qui n'inclut aucune unité structurelle (I), et des exemples de la résine incluent une résine
20 comprenant une unité structurelle ayant un groupe labile en milieu acide et n'incluant aucune unité structurelle (I) (dans la suite parfois appelée «résine (AY)»), une résine composée uniquement d'une unité structurelle (a4), et une résine composée d'une unité structurelle (a4) et d'une unité structurelle (a5) (ci-après, une résine composée uniquement d'une unité structurelle (a4) et une résine composée d'une unité structurelle (a4) et d'une unité structurelle (a5) peuvent parfois être appelées collectivement résine (X)).

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

L'unité structurelle respective constituant la résine (X) peut être utilisée seule, ou deux ou plusieurs unités structurelles peuvent être utilisées en combinaison. En utilisant un monomère duquel ces unités
35 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 structurales respectives incluses dans la résine (X) peut être ajustée selon la quantité du monomère utilisé dans la polymérisation.

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

10 Quand la composition de résist selon l'invention inclut la résine (AY), la teneur est habituellement de 1 à 2 500 parties en masse (de préférence de 10 à 1 000 parties en masse) sur la base de 100 parties en masse de la résine (A).

15 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).

20 [0135]

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

30 [0136]

<Générateur d'Acide (B)>

Un générateur d'acide non ionique ou ionique peut être utilisé comme générateur d'acide (B). Des exemples de générateur d'acide non ionique comprennent les esters sulfonates (par exemple, ester 2-

nitrobenzylique, sulfonate aromatique, sulfonate d'oxime, N-sulfonyloxyimide, sulfonyloxycétone, diazonaphthoquinone 4-sulfonate), les sulfones (par exemple, disulfone, cétosulfone, sulfonyldiazométhane) et analogues. Des exemples typiques du générateur d'acide ionique incluent

5 les sels d'onium contenant un cation onium (par exemple, un sel de diazonium, un sel de phosphonium, un sel de sulfonium, un sel d'iodonium). Des exemples de l'anion du sel d'onium incluent un anion acide sulfonique, un anion sulfonylimide, un anion sulfonylméthide et analogues.

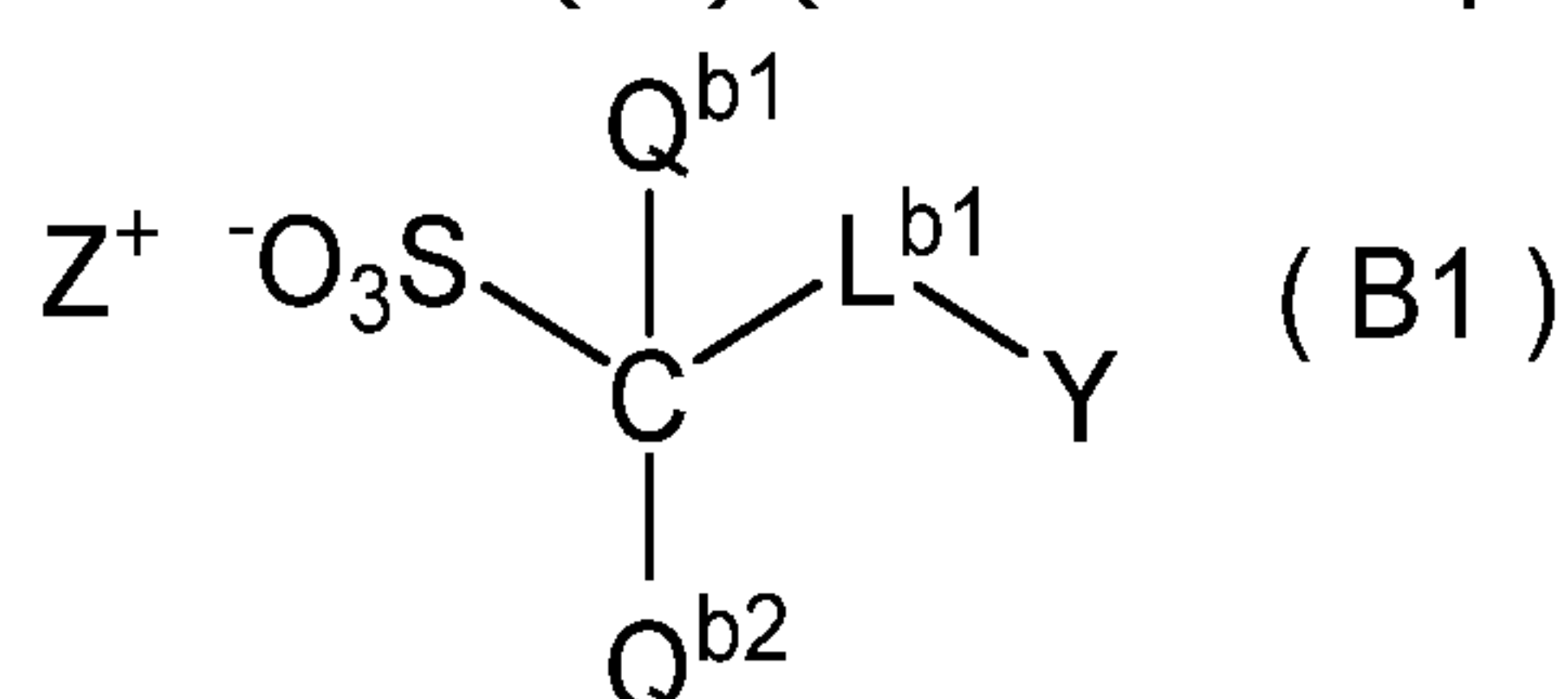
10 [0137]

Des exemples spécifiques du générateur d'acide (B) incluent des composés générant un acide par exposition à un rayonnement mentionnés dans JP 63-26653 A, JP 55-164824 A, JP 62-69263 A, JP 63-146038 A, JP 63-163452 A, JP 62-153853 A, JP 63-146029 A, le brevet US

15 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.

[0138]

20 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)") :



où, dans la formule (B1),

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

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

30 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 -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S(O)₂- ou -CO-, et

5 Z⁺ représente un cation organique.

[0139]

Des exemples du groupe perfluoroalkyle représenté par Q^{b1} et Q^{b2} incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe perfluoroisopropyle, un
10 groupe perfluorobutyle, un groupe perfluorosec-butyle, un groupe perfluorotert-butyle, un groupe perfluoropentyle et un groupe perfluorohexyle.

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

[0140]

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
20 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
25 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-
30 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-
35 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;

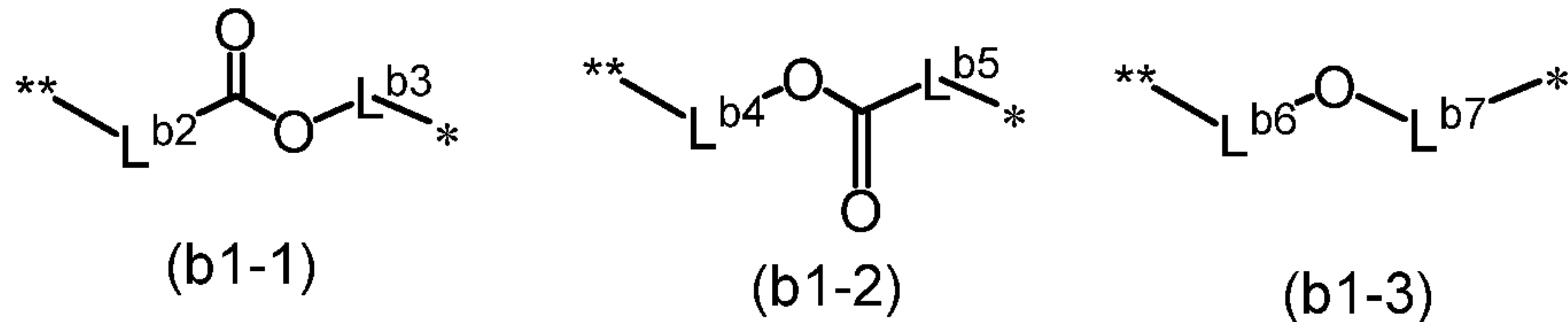
les groupes hydrocarbonés saturés alicycliques divalents monocycliques qui sont des groupes cycloalcanediyle comme un groupe cyclobutane-1,3-diyle, un groupe cyclopentane-1,3-diyle, un groupe cyclohexane-1,4-diyle et un groupe cyclooctane-1,5-diyle; et

5 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.

[0141]

10 Le groupe dans lequel $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par L^{b1} est remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$ inclut, par exemple, un groupe représenté par l'une quelconque de la formule (b1-1) à la formule (b1-3). Dans les groupes représentés par la formule (b1-1) à la formule (b1-3) et les groupes représentés par la

15 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 $-\text{Y}$.



Dans la formule (b1-1),

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

L^{b3} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 22 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$, et

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

30 moins.

Dans la formule (b1-2),

L^{b4} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 22 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène

inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor,

5 L^{b5} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 22 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par $-O-$ ou $-CO-$, et

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

10 Dans la formule (b1-3),

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

15 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

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

[0142]

Dans les groupes représentés par la formule (b1-1) à la formule (b1-3), quand $-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné saturé est
25 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
30 de L^{b1} .

[0143]

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.

35 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.

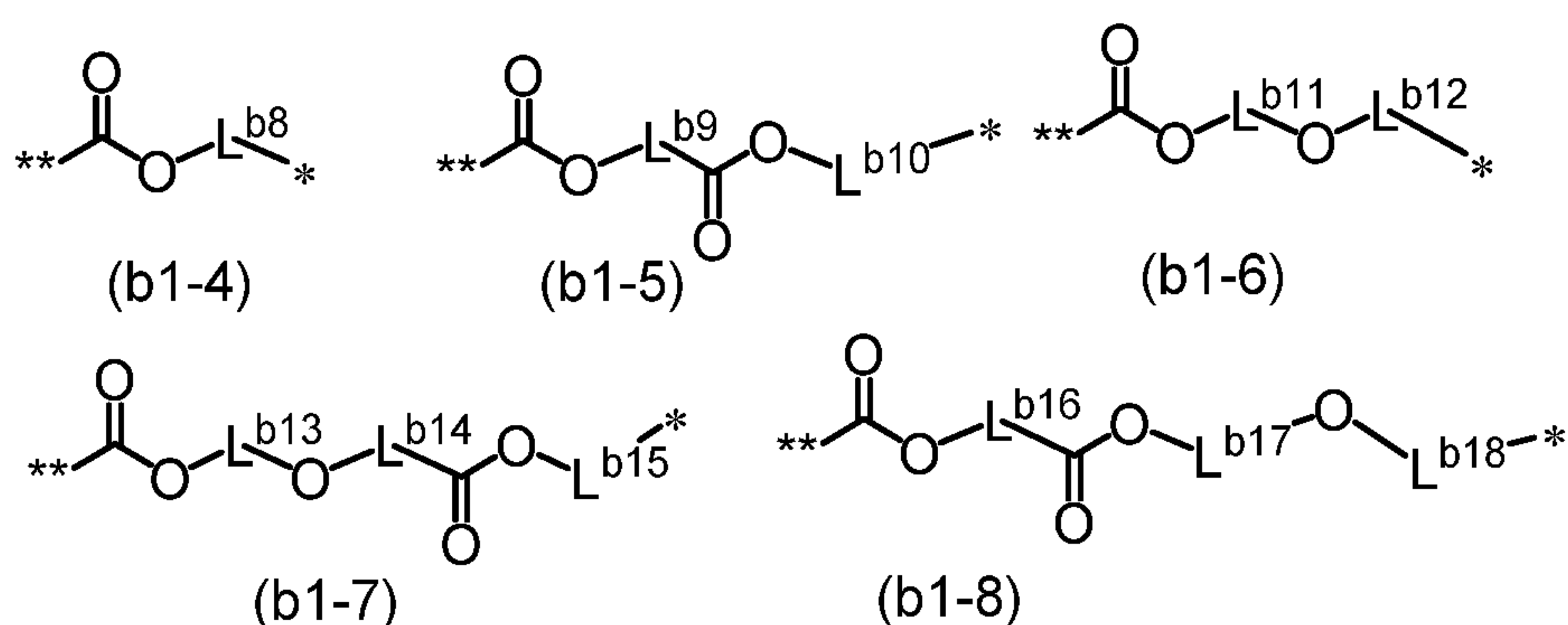
5 L^{b6} est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 4 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor.

10 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 $-CO-$.

15 [0144]

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).

20 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),

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

Dans la formule (b1-5),

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

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

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

10 Dans la formule (b1-6),

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

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

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

Dans la formule (b1-7),

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

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

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

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

Dans la formule (b1-8),

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

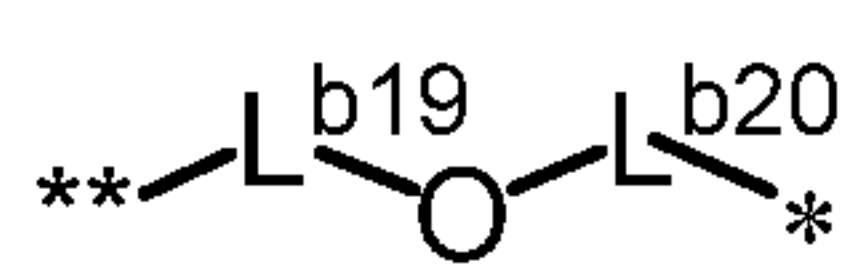
30 L^{b17} est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 6 atomes de carbone.

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

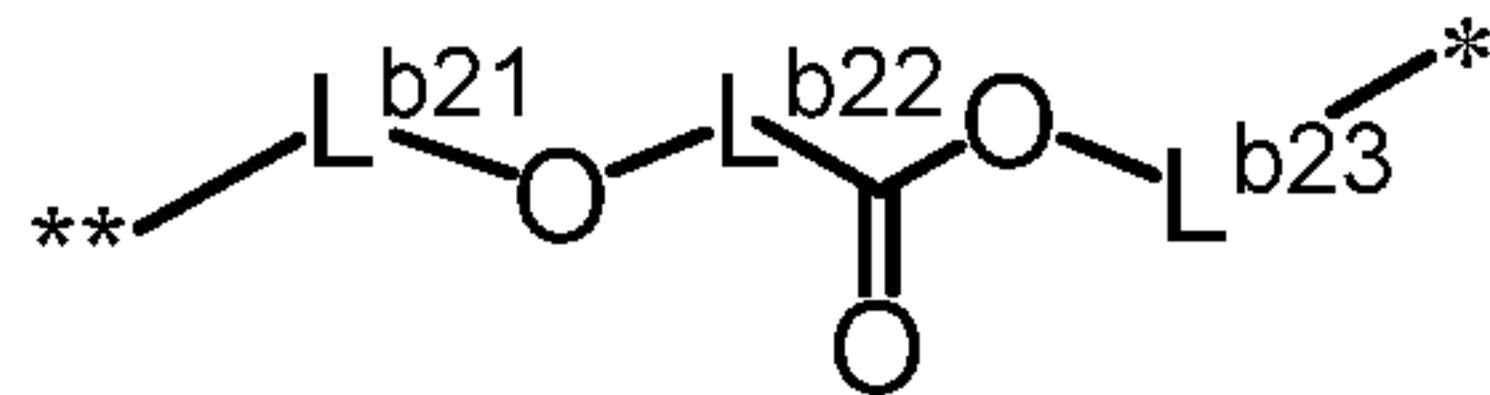
35

[0145]

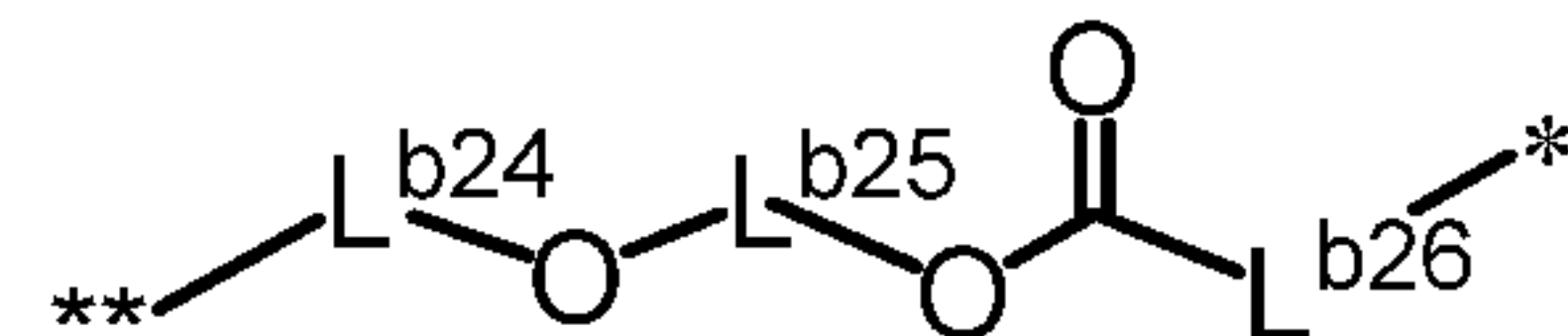
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-3) incluent les groupes représentés par la formule (b1-9) à la formule (b1-11).



(b1-9)



(b1-10)



(b1-11)

5

Dans la formule (b1-9),

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

L^{b20} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 23 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor, un groupe hydroxy ou un groupe alkylcarbonyloxy, $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe alkylcarbonyloxy peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$ et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alkylcarbonyloxy peut être substitué avec un groupe hydroxy, et

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

20

Dans la formule (b1-10),

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

25

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

L^{b23} représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 21 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor, un groupe hydroxy ou un groupe alkylcarbonyloxy, $-\text{CH}_2-$ inclus dans le groupe alkylcarbonyloxy peut être remplacé par $-\text{O}-$ ou $-\text{CO}-$

30

et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alkylcarbonyloxy peut être substitué avec un groupe hydroxy, et

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

5 Dans la formule (b1-11),

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

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

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

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

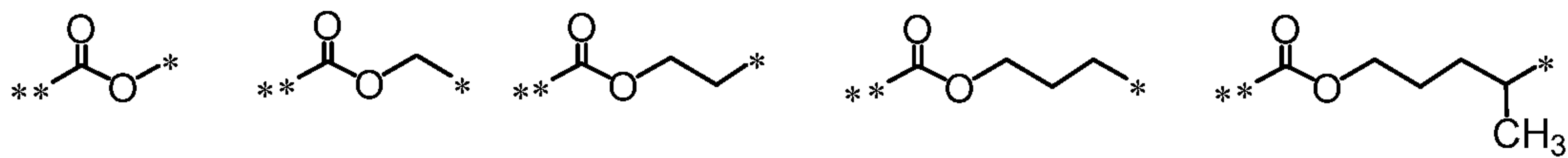
[0146]

Dans le groupe représenté par la formule (b1-9) au groupe représenté par 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.

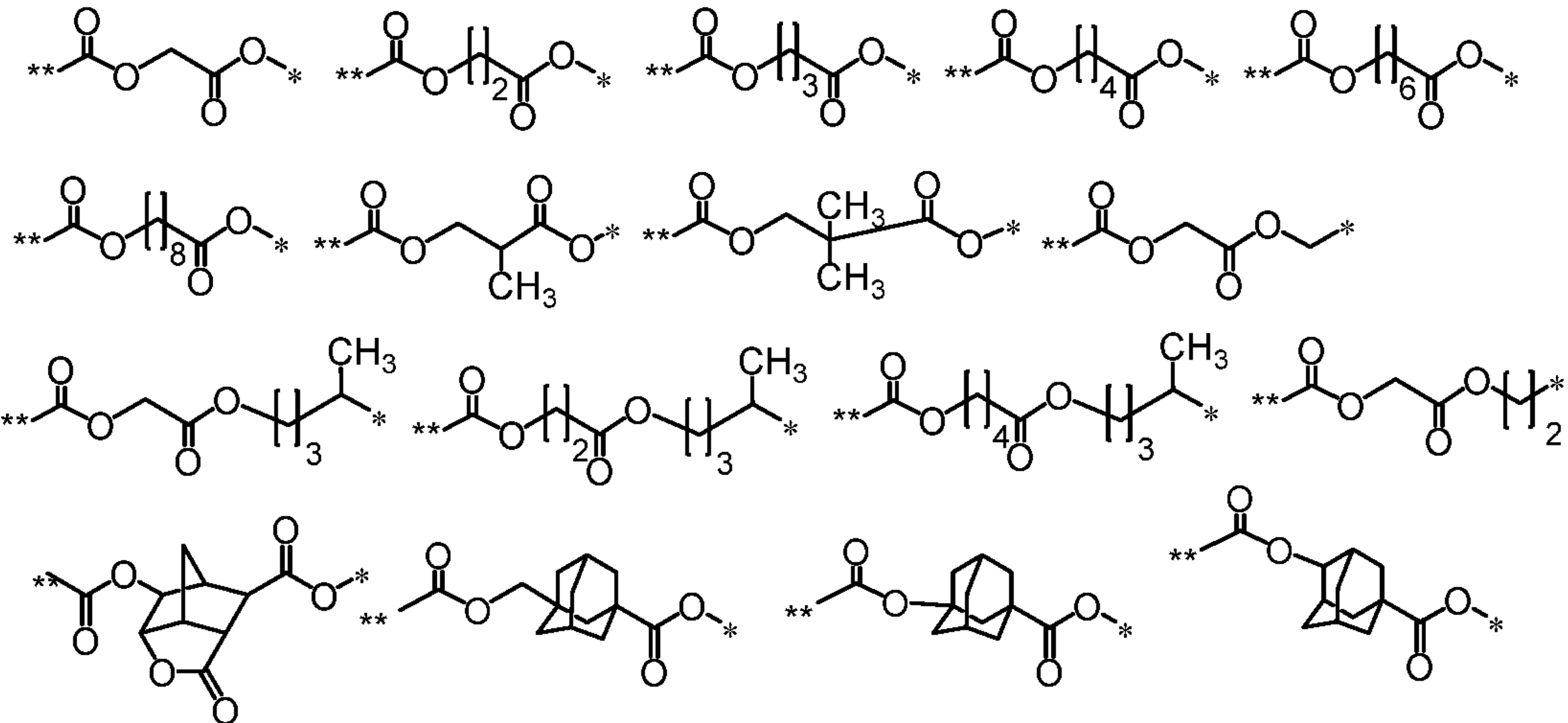
[0147]

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



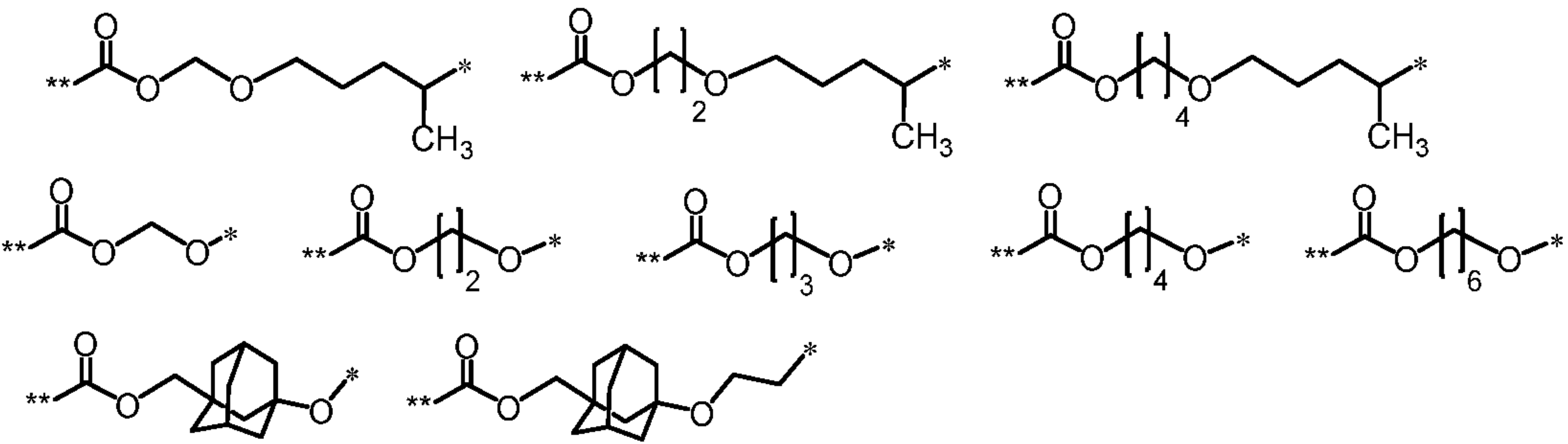
[0148]

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



[0149]

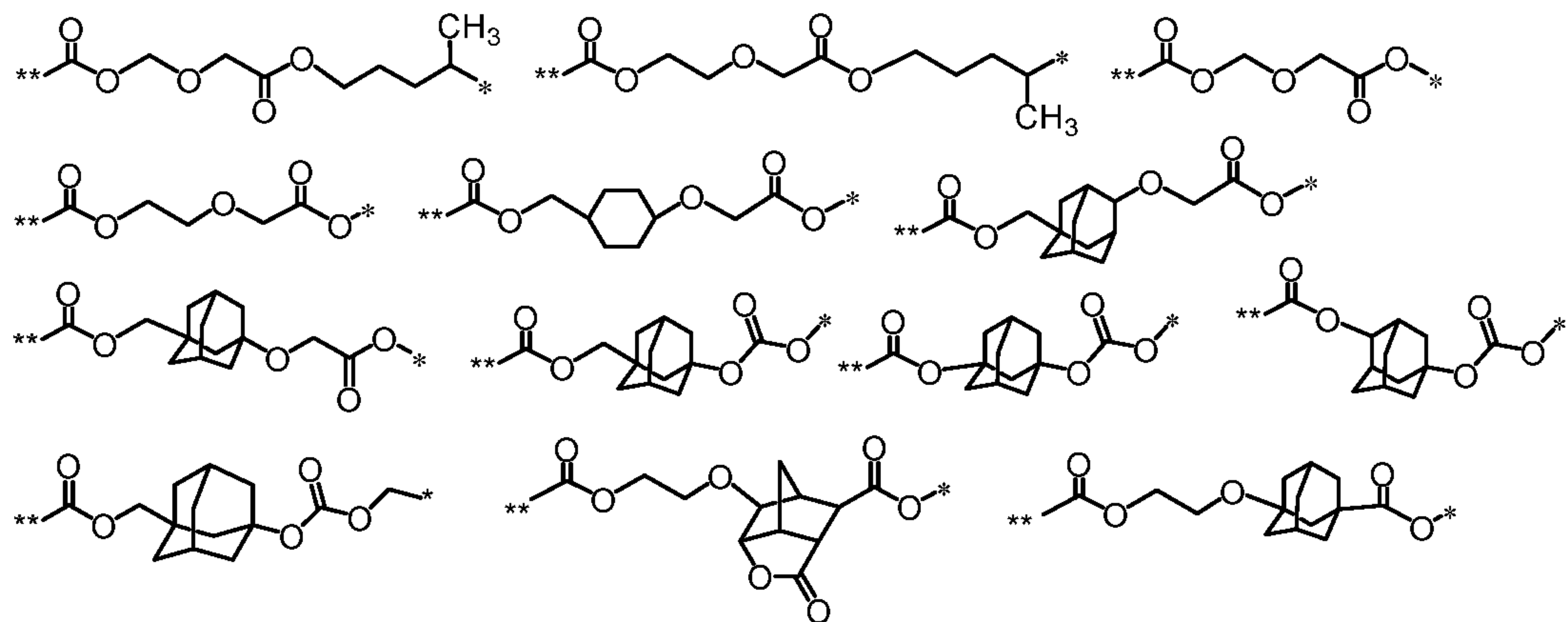
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-6) incluent les suivants:



10

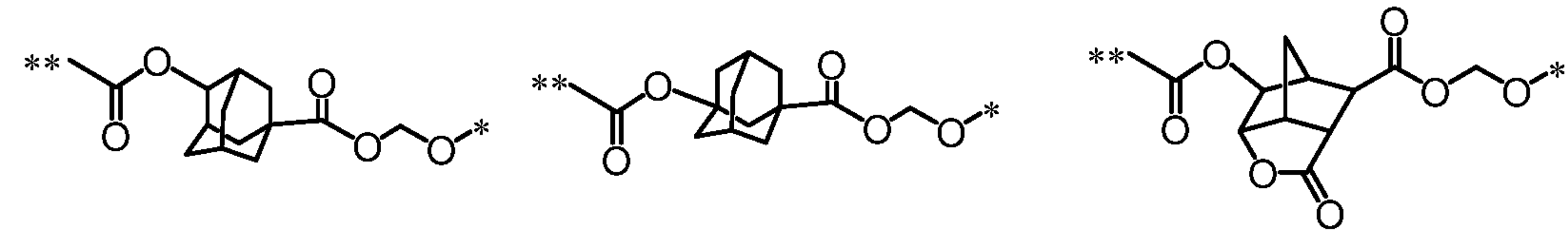
[0150]

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



[0151]

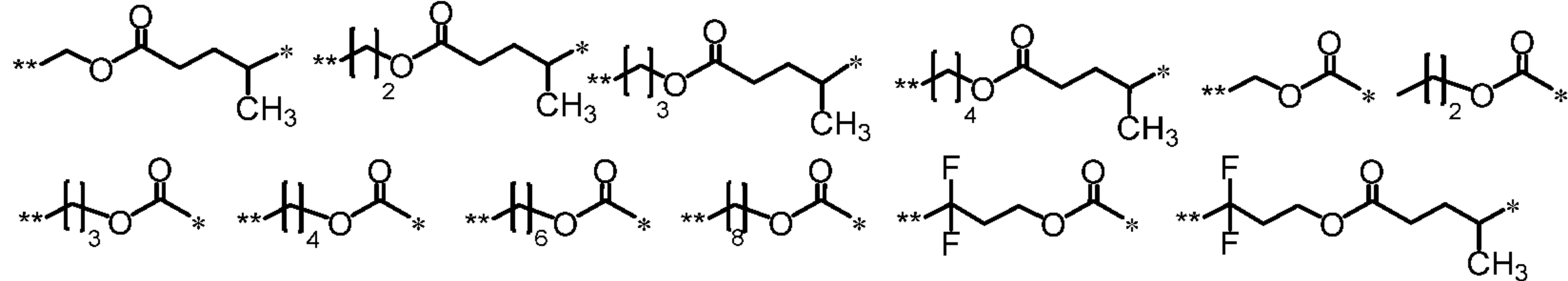
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-8) incluent les suivants :



5

[0152]

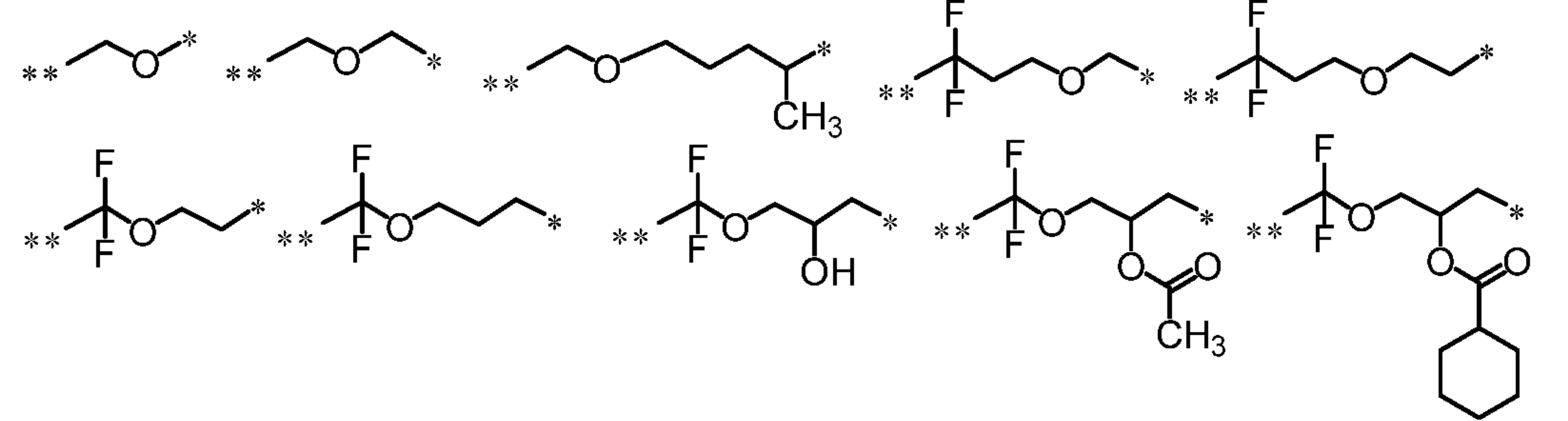
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-2) incluent les suivants :



10

[0153]

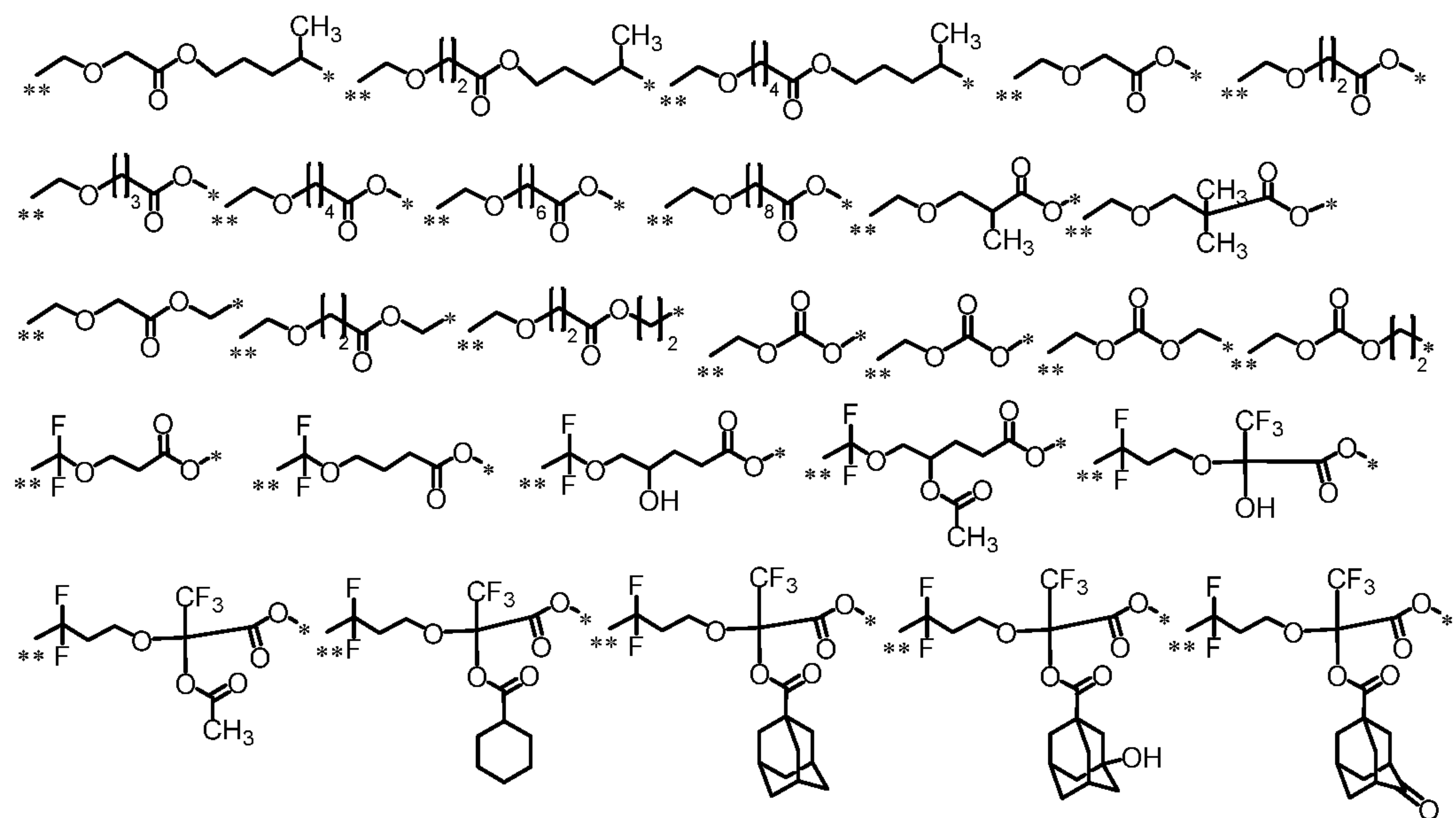
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-9) incluent les suivants :



[0154]

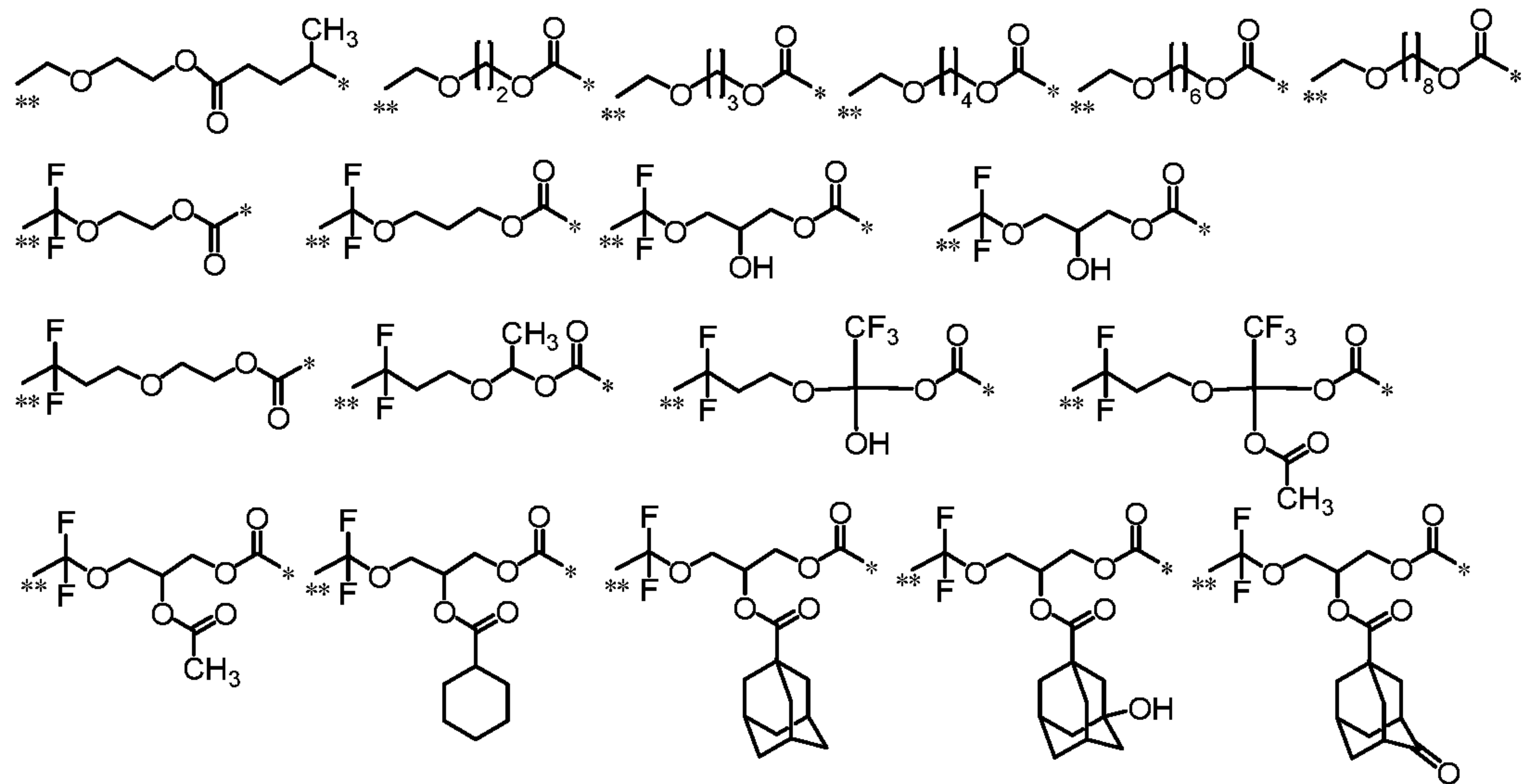
15

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



[0155]

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



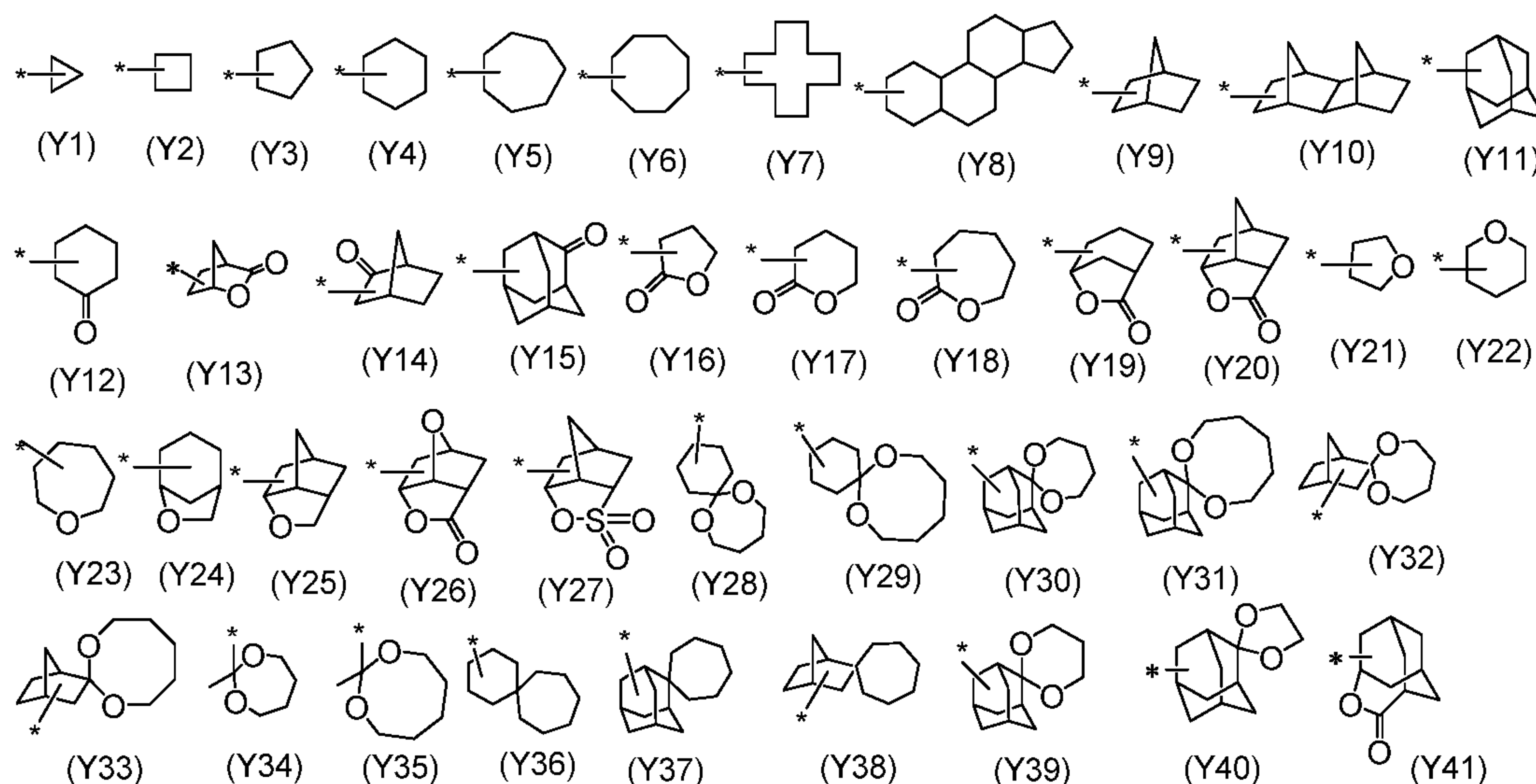
5

[0156]

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

10

Quand -CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y est remplacé par -O-, -S(O)₂- ou -CO-, le nombre peut être 1, ou 2 ou plus. Des exemples de tels groupes incluent les groupes représentés par la formule (Y12) à la formule (Y35) et par la formule (Y39) et la formule (Y41).



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

Quand le groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y est un cycle spiro contenant un atome d'oxygène comme la formule (Y28) à la formule (Y35) et 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 un atome de fluor.

[0157]

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 $-(CH_2)_{ja}-CO-O-R^{b1}$ ou un groupe $-(CH_2)_{ja}-O-CO-R^{b1}$ (où R^{b1} représente un groupe alkyle ayant 1 à 16 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 16 atomes de carbone, un

groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou des groupes obtenus en combinant ces groupes, ja représente un entier de 0 à 4 et -CH₂- inclus dans un groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S(O)₂- ou -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 analogues.

Des exemples du 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 peuvent être substitués par 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 - (CH₂)_{ja}-CO-O-R^{b1} ou un groupe - (CH₂)_{ja}-O-CO-R^{b1} (où R^{b1} représente un groupe alkyle ayant 1 à 16 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 16 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone ou des groupes obtenus en combinant ces groupes, ja représente un entier de 0 à 4, et -CH₂- inclus dans le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S(O)₂- ou -CO-, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alkyle, le groupe hydrocarboné alicyclique et le groupe hydrocarbure aromatique peut être substitué par un groupe hydroxy ou un atome de fluor) et analogues.

[0158]

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. Le groupe hydrocarboné alicyclique peut avoir un groupe hydrocarboné à chaîne, et des exemples de ceux-ci comprennent un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle et analogues.

Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique incluent des groupes aryles comme un groupe phényle, un groupe naphthyle, un groupe anthryle, un groupe biphényle et un groupe phénanthryle. Le groupe hydrocarboné aromatique peut avoir un groupe hydrocarboné à chaîne ou
5 un groupe hydrocarboné alicyclique, et des exemples du groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné à chaîne incluent un groupe tolyle, un groupe xylyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe p-méthylphényle, un groupe p-éthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-
10 méthyl-6-éthylphényle et analogues, et des exemples du groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné alicyclique incluent un groupe p-adamantyphényl, un groupe p-cyclohexylphényle et analogues.

Des exemples du groupe alkyle incluent un groupe méthyle, un
15 groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe 2-éthylhexyle, un groupe octyle, un groupe nonyle, un groupe décyle, un groupe undécyle, un groupe dodécyle et analogues.

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

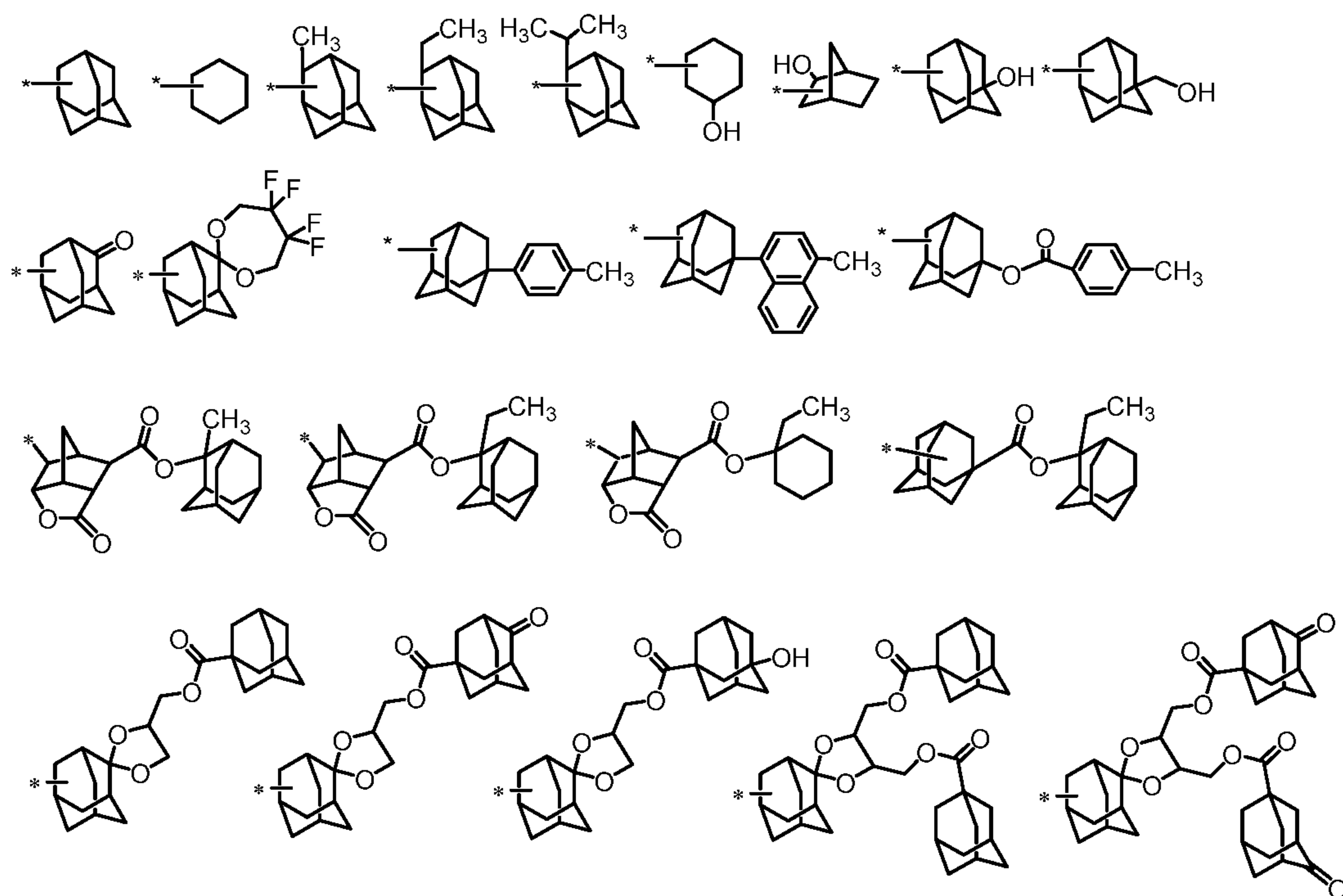
Des exemples de groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe
25 pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe heptyloxy, un groupe octyloxy, un groupe décyloxy et un groupe dodécyloxy.

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

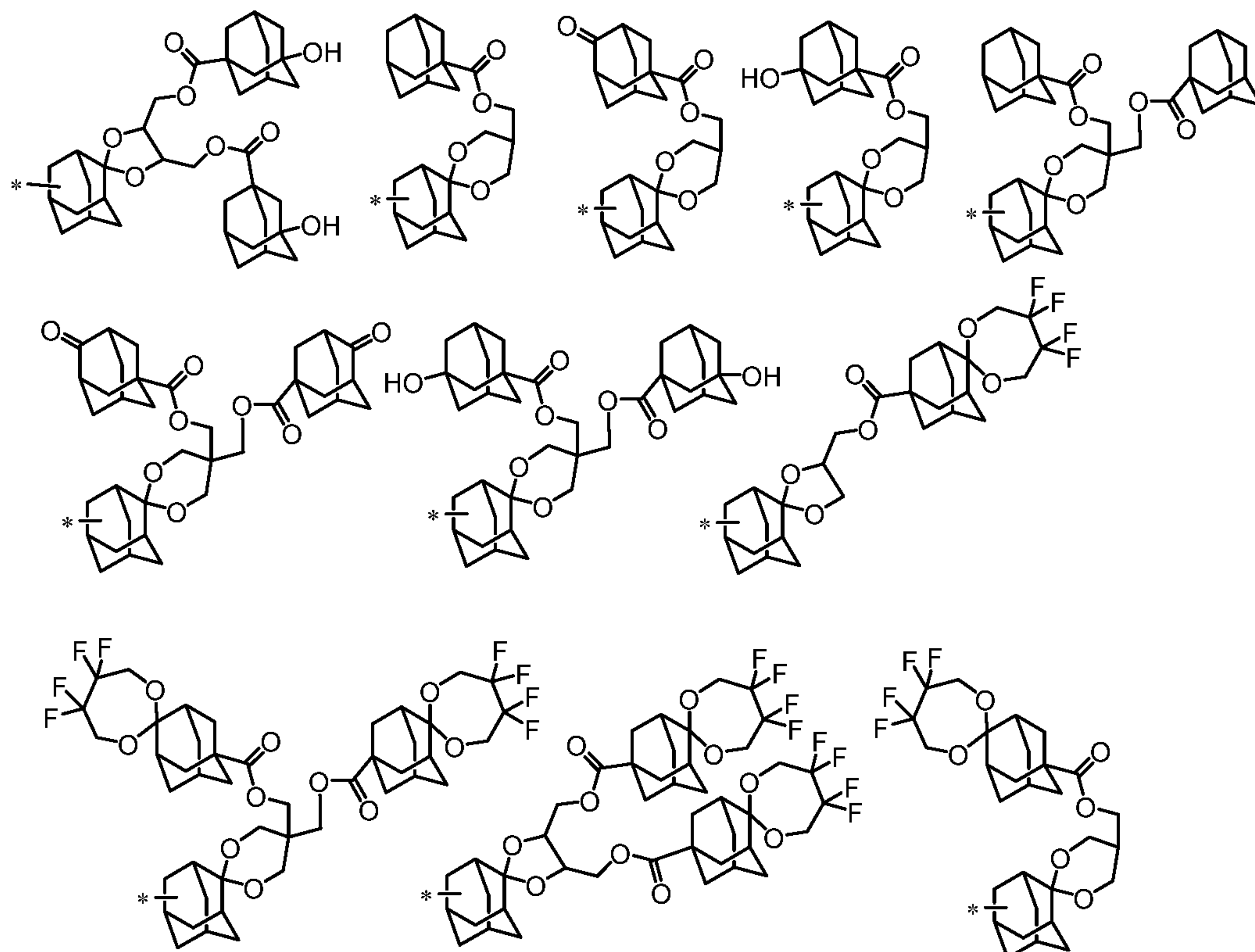
30 Des exemples de groupe alkylcarbonyle inclut, un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle.

[0159]

Des exemples de Y incluent les suivants.

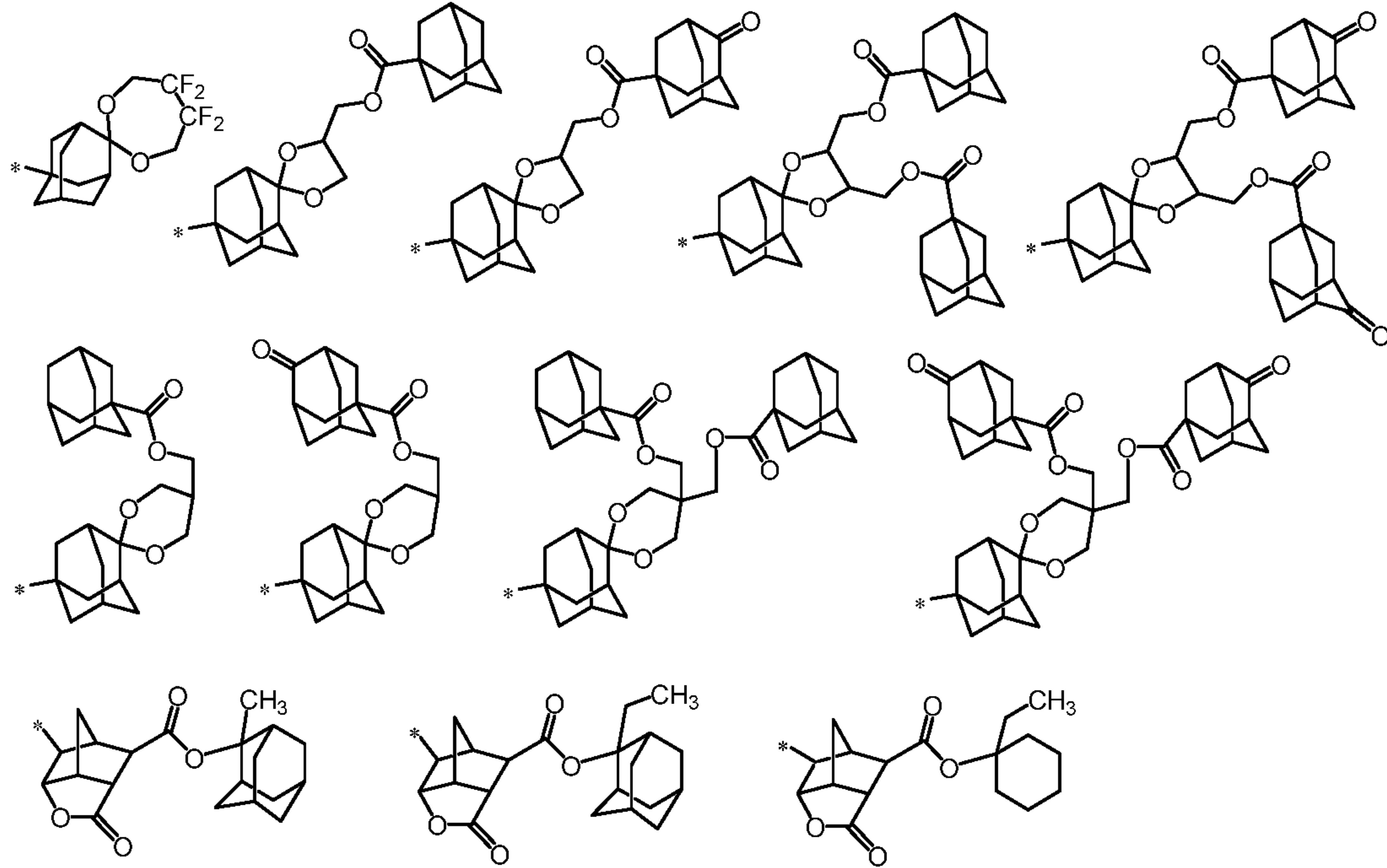


5 [0160]



[0161]

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 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.



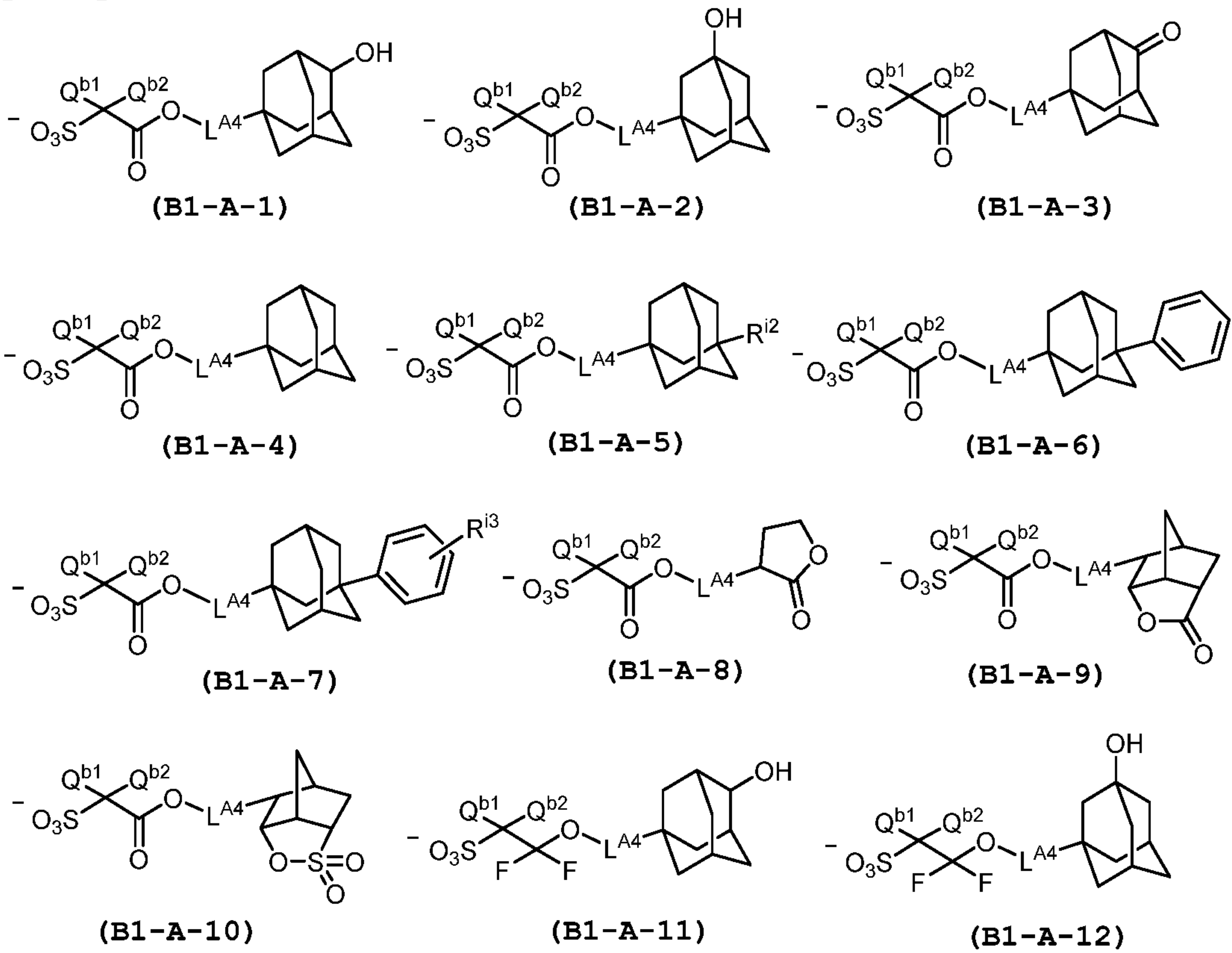
10

[0162]

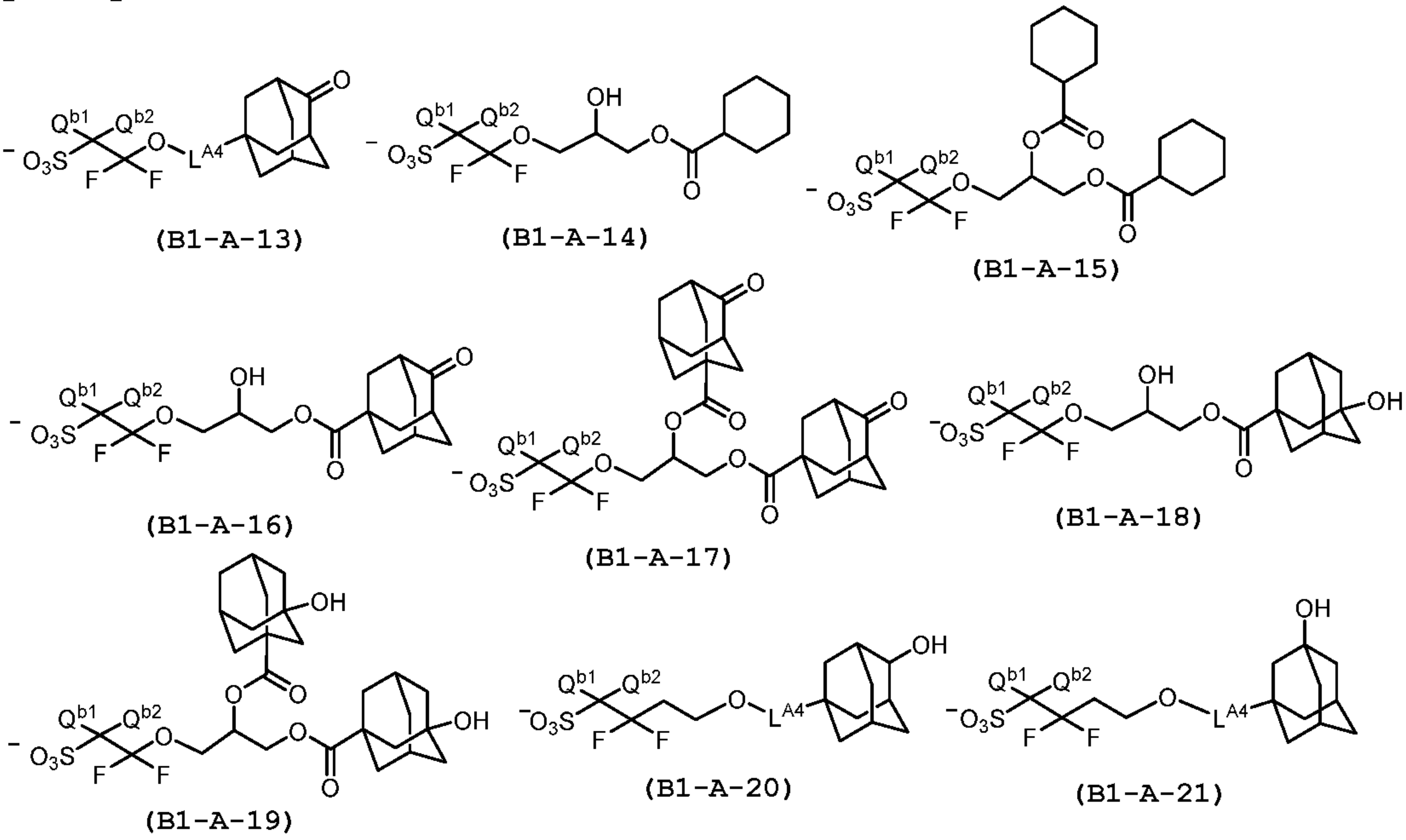
L'anion dans le sel représenté par la formule (B1) est de préférence un anion représenté par la formule (B1-A-1) à la formule (B1-A-55) [dans la suite parfois appelé "anion (B1-A-1)" selon le numéro de la formule], et de préférence encore un anion représenté par l'une quelconque de la formule (B1-A-1) 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).

20

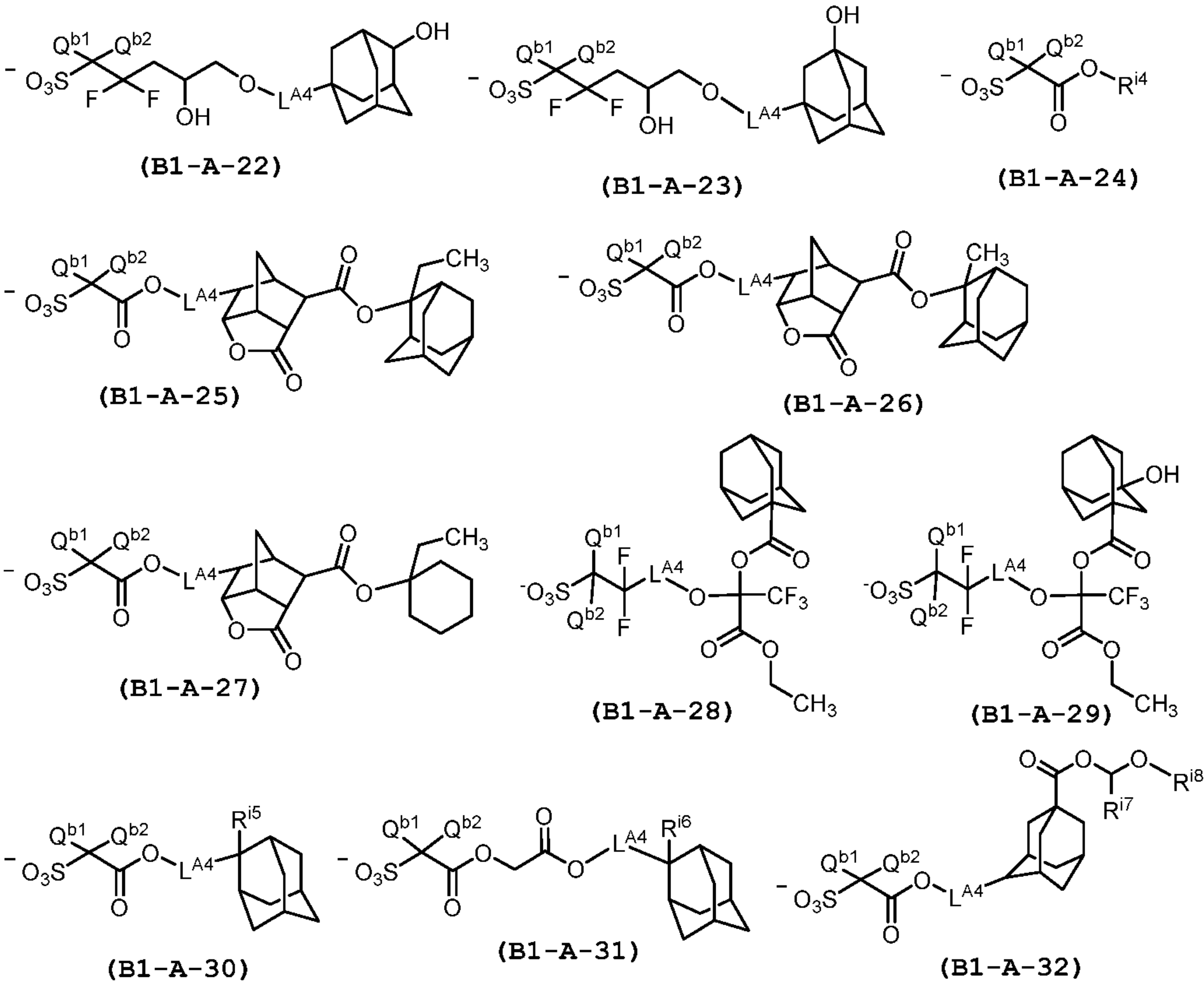
[0163]



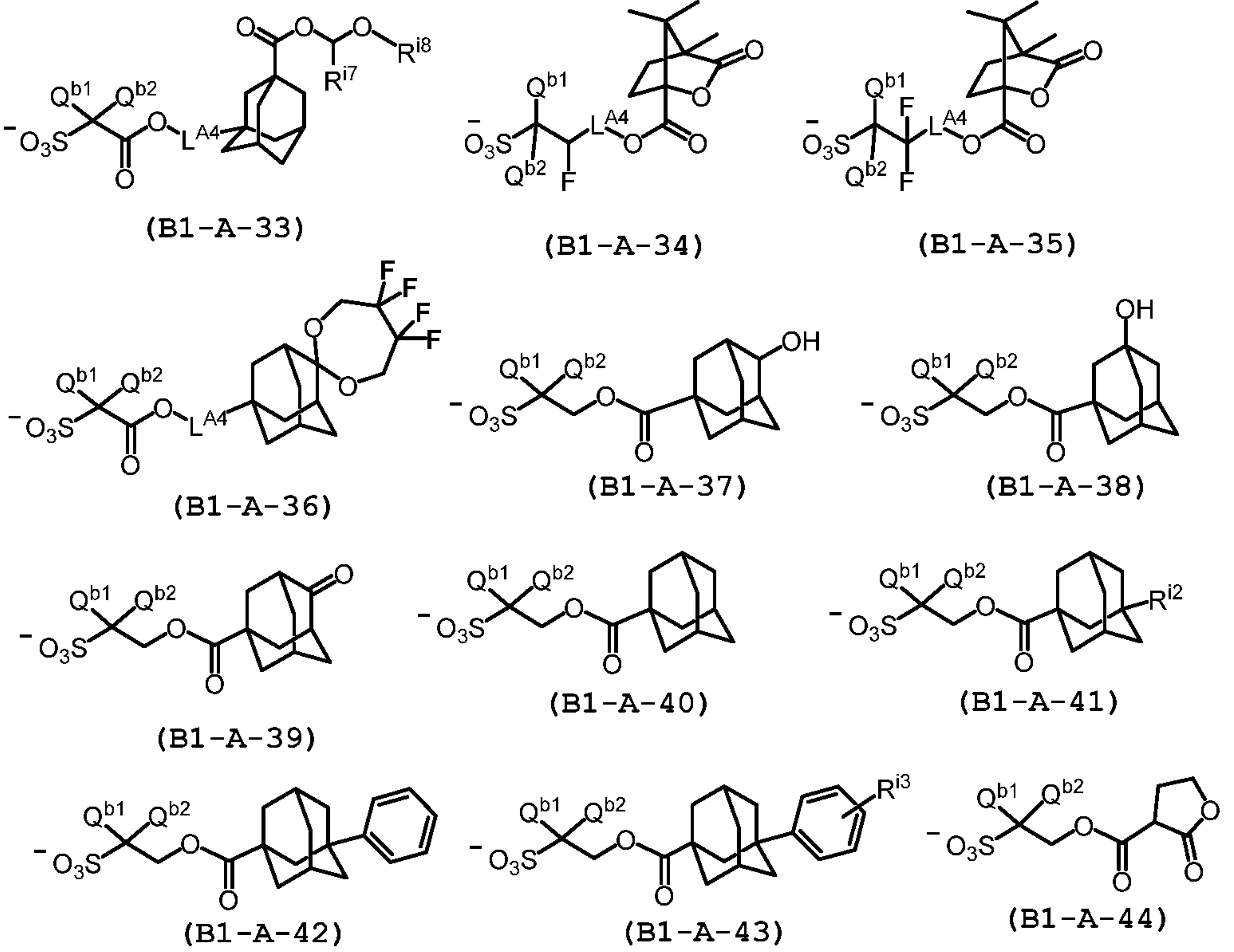
[0164]



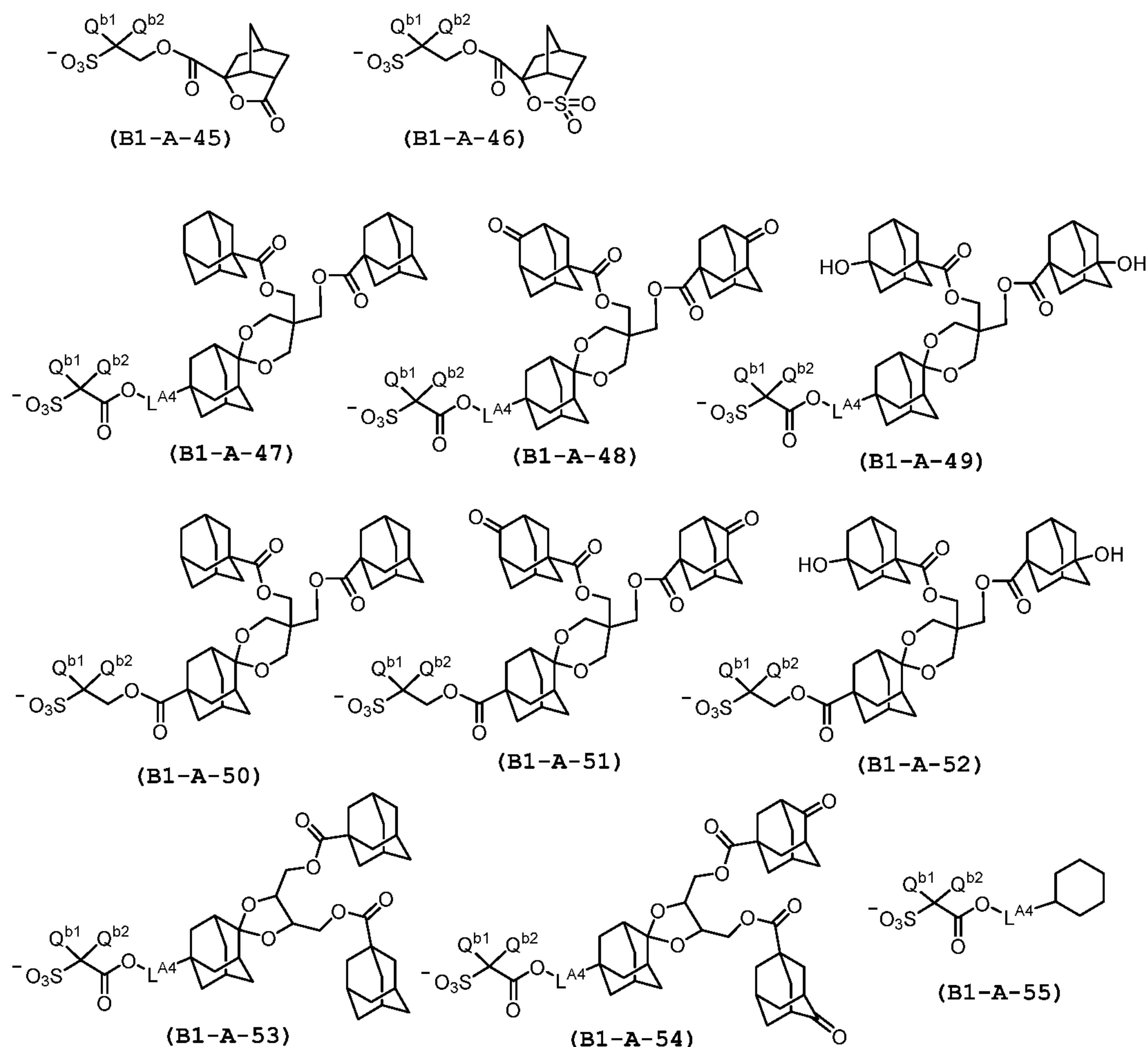
[0165]



[0166]



[0167]



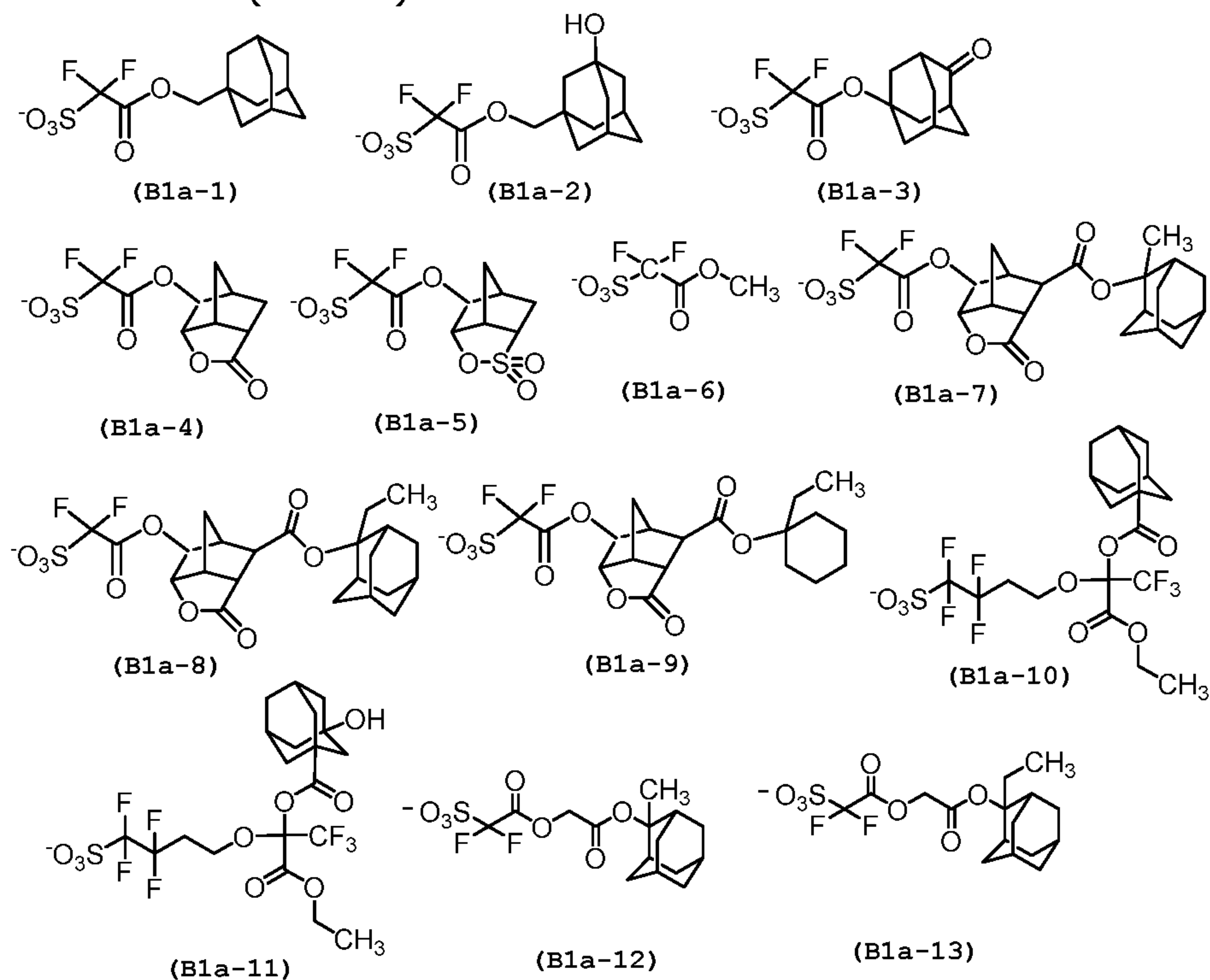
5 R^{i2} à R^{i7} représentent chacun indépendamment, par exemple, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence un groupe méthyle ou un groupe éthyle. R^{i8} est, par exemple, un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 12 atomes de carbone, de préférence un groupe alkyle ayant 1 à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

10 combinant ces groupes, et de préférence encore un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe cyclohexyle ou un groupe adamantyle. L^{A4} est une simple liaison ou un groupe alcanediyle ayant 1 à 4 atomes de carbone. Q^1 et Q^2 sont les mêmes que ceux définis ci-dessus.

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

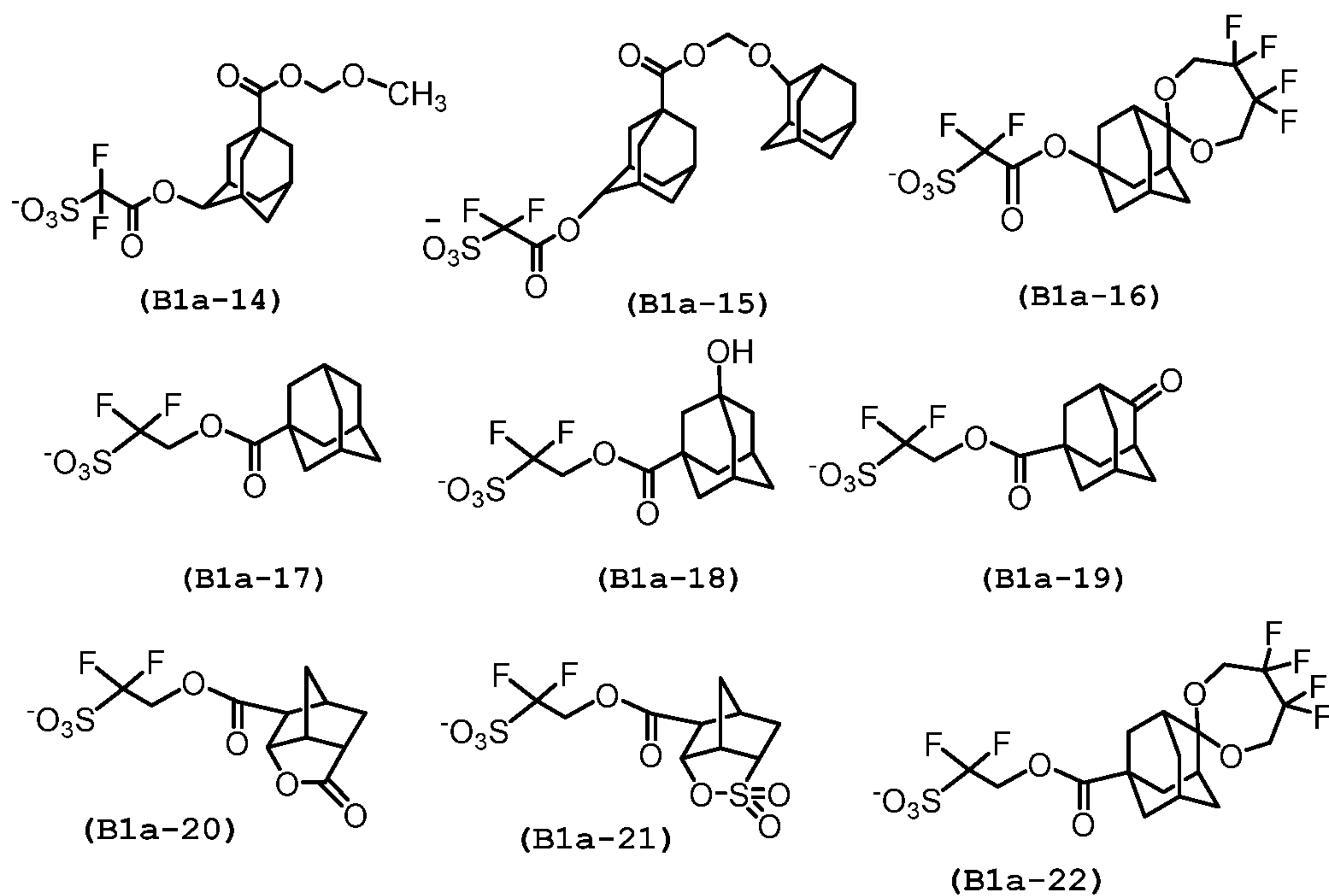
[0168]

Des exemples de l'anion dans le sel représenté par la formule (B1) incluent de préférence des anions représentés par la formule (B1a-1) à la formule (B1a-34).

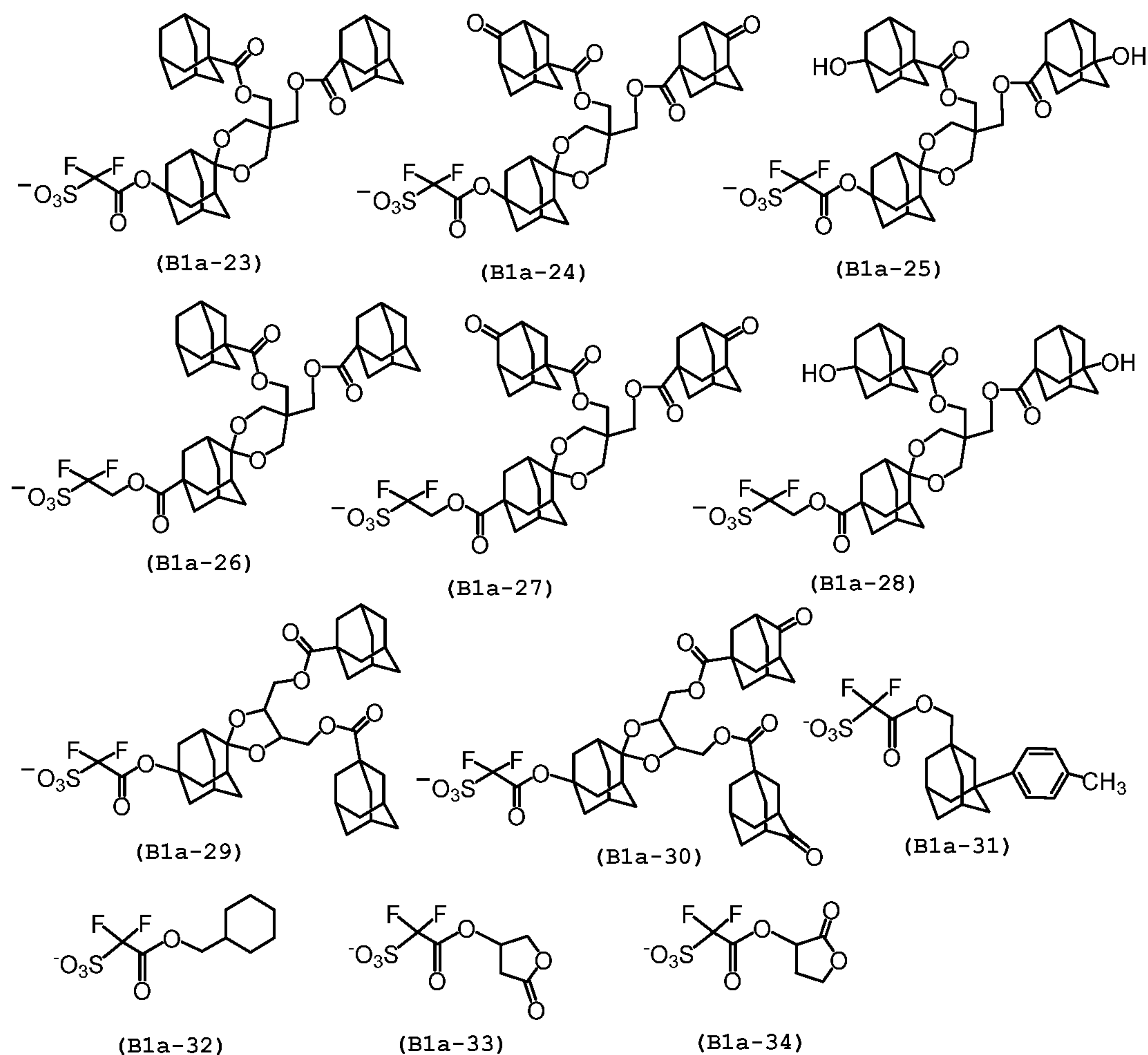


5

[0169]



[0170]



[0171]

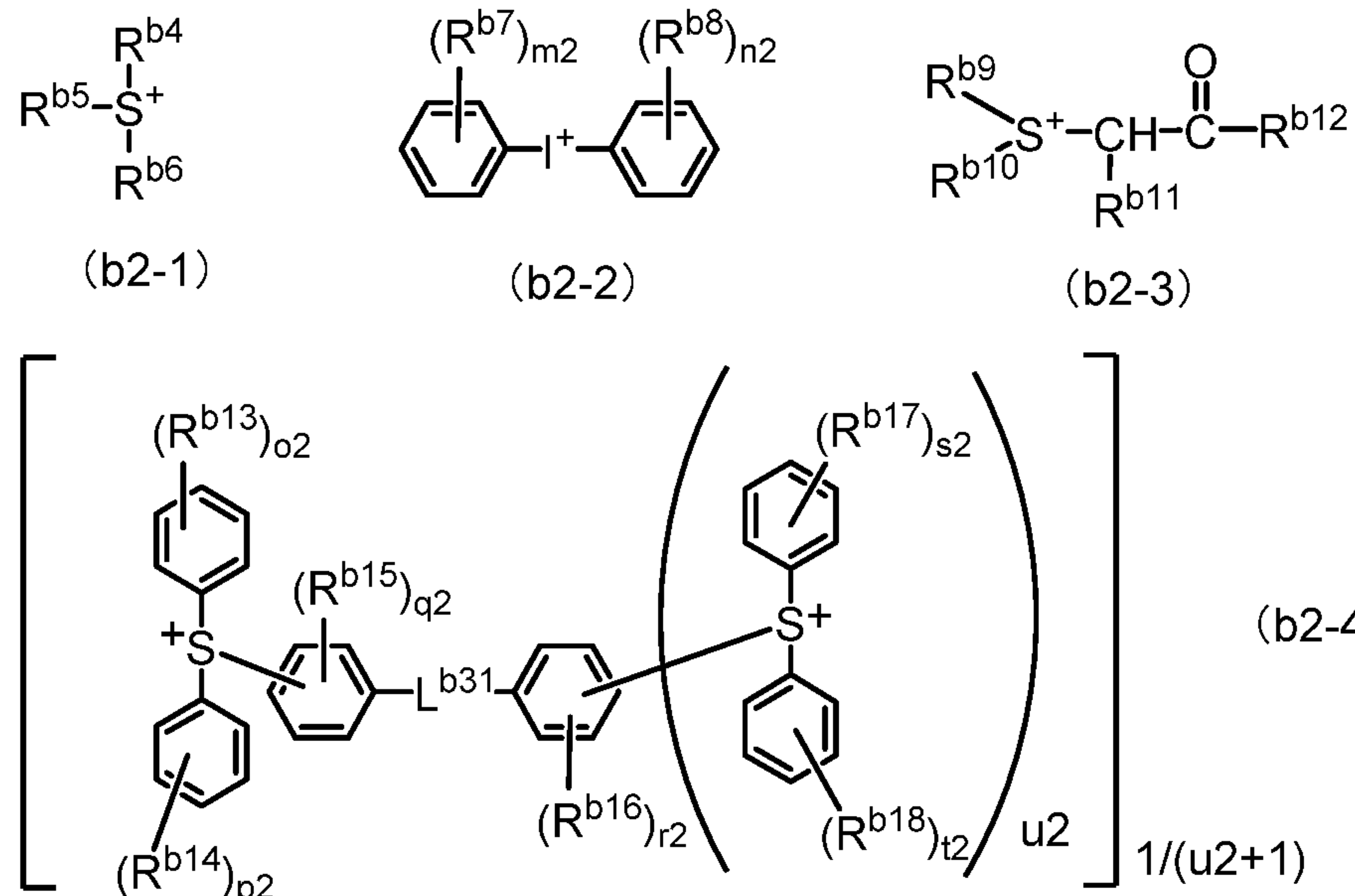
- 5 Parmi ceux-ci, l'anion est de préférence un anion représenté par l'une quelconque de la formule (B1a-1) à la formule (B1a-3) et de la formule (B1a-7) à la formule (B1a-16), la formule (B1a-18), la formule (B1a-19) et la formule (B1a-22) à la formule (B1a-34).

[0172]

- 10 Des exemples de cation organique de Z^+ incluent un cation onium organique, un cation sulfonium organique, un cation iodonium organique, un cation ammonium organique, un cation benzothiazolium et un cation phosphonium organique. Parmi ceux-ci, un cation sulfonium organique et un cation iodonium organique sont préférés, et un cation arylsulfonium est
- 15 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).

[0173]



5

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

$\text{R}^{\text{b}4}$ à $\text{R}^{\text{b}6}$ 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,

$\text{R}^{\text{b}4}$ et $\text{R}^{\text{b}5}$ peuvent former un cycle avec les atomes de soufre auxquels $\text{R}^{\text{b}4}$ et $\text{R}^{\text{b}5}$ sont liés, et $-\text{CH}_2-$ inclus dans le cycle peut être remplacé par $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ ou $-\text{CO}-$,

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,

5 $m2$ et $n2$ représentent chacun indépendamment un entier de 0 à 5,

quand $m2$ est 2 ou plus, une pluralité de R^{b7} peuvent être identiques ou différents, et quand $n2$ est 2 ou plus, une pluralité de R^{b8} peuvent être identiques ou différents,

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

R^{b9} et R^{b10} peuvent 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 $-CO-$,

15 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,

20 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
25 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 former un cycle avec $-CH-CO-$ 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,

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

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

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

u2 représente 0 ou 1,

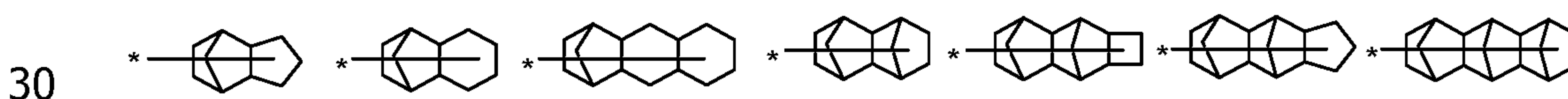
quand o2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b13} peuvent être identiques ou différents, quand p2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b14} peuvent être identiques ou différents, quand q2 est 2 ou plus, une pluralité de R^{b15} peuvent être identiques ou différents, quand r2 est 2 ou plus, une pluralité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

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

Des exemples de groupe hydrocarboné à chaîne incluent des 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} 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
5 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
10 naphthyle et un groupe phénanthryle. Le groupe hydrocarboné aromatique peut avoir un groupe hydrocarboné à chaîne ou un groupe hydrocarboné alicyclique et des exemples du groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné à chaîne incluent un groupe tolyle, un groupe xyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe p-méthylphényle, un
15 groupe p-éthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyl-6-éthylphényle et analogues, et des exemples du groupe hydrocarboné aromatique comportant un groupe hydrocarboné alicyclique incluent un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle et analogues. Quand le groupe hydrocarboné
20 aromatique a un groupe hydrocarboné à chaîne,, un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 18 atomes de carbone et un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone sont préférables.

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

Des exemples du groupe hydrocarboné à chaîne dans lequel un atome d'hydrogène est substitué avec un groupe hydrocarboné aromatique incluent des groupes aralkyle comme un groupe benzyle, un groupe phénéthyle, un groupe phénylpropyle, un groupe trityle, un groupe
30 naphthylméthyle et un groupe naphthyléthyle.

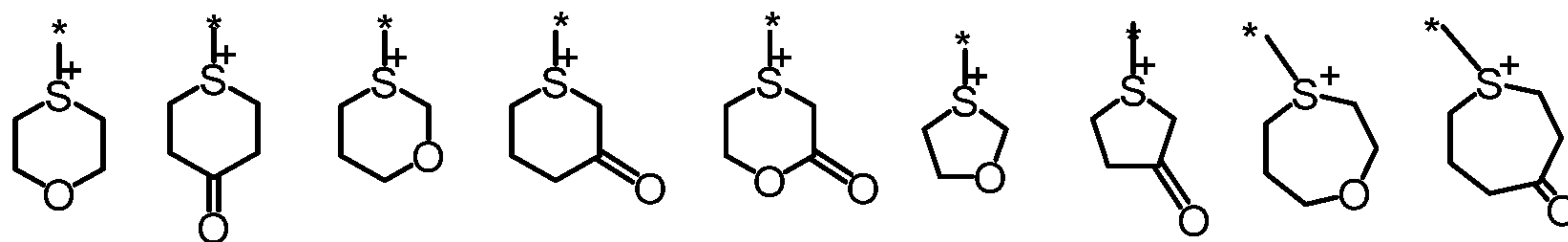
Des exemples du groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe heptyloxy, un groupe octyloxy, un groupe décyloxy et un groupe dodécyloxy.

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

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

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

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



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

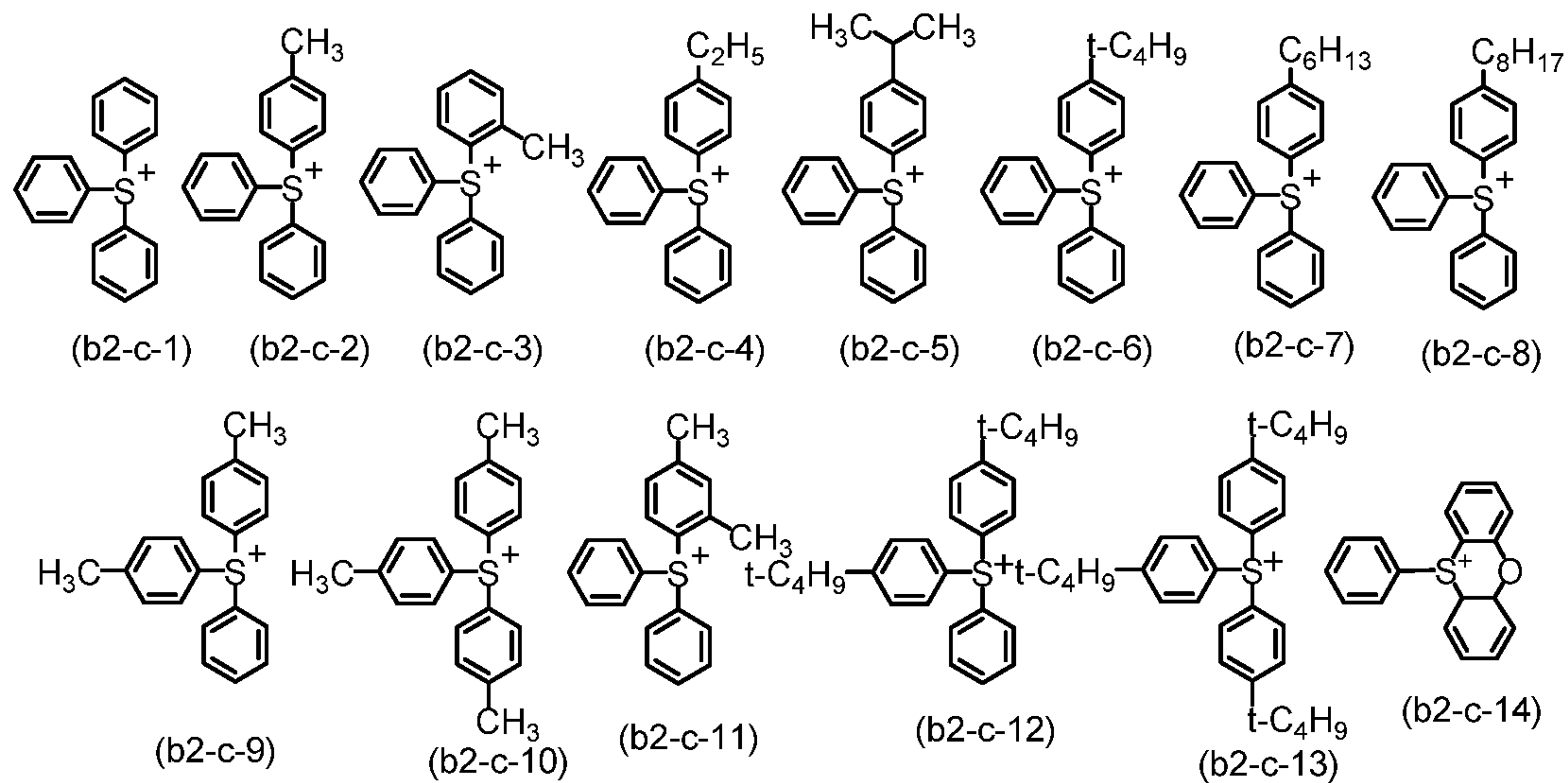
Le cycle formé en combinant R^{b11} et R^{b12} ensemble peut être un cycle monocyclique, polycyclique, aromatique, non aromatique, saturé ou insaturé. Ce cycle inclut un cycle à 3 à 12 chaînons et est de préférence un cycle à 3 à 7 chaînons. Des exemples de ceux-ci incluent un cycle oxocycloheptane,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

[0174]

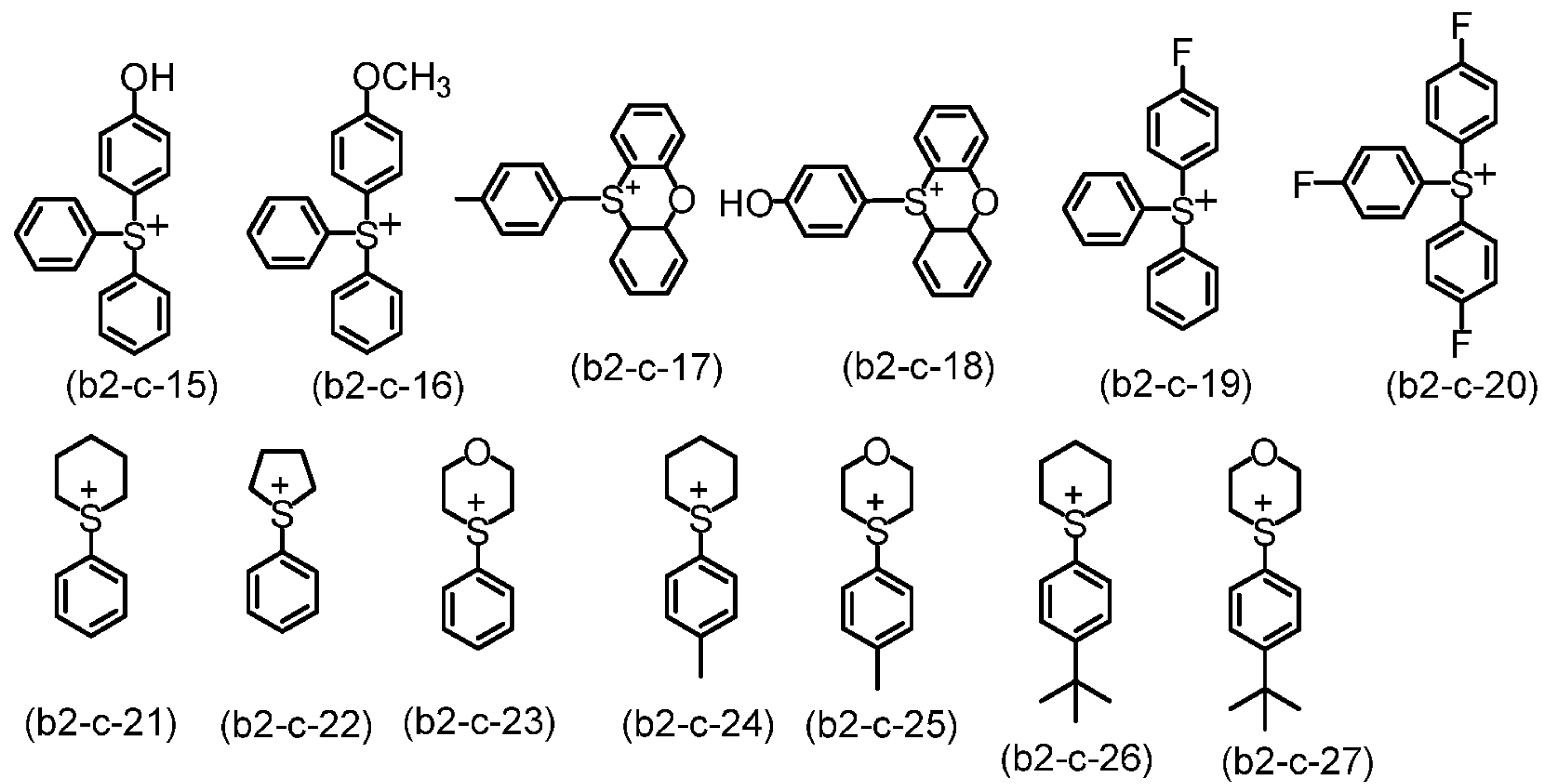
Parmi le cation (b2-1) au cation (b2-4), un cation (b2-1) est préféré.

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

5



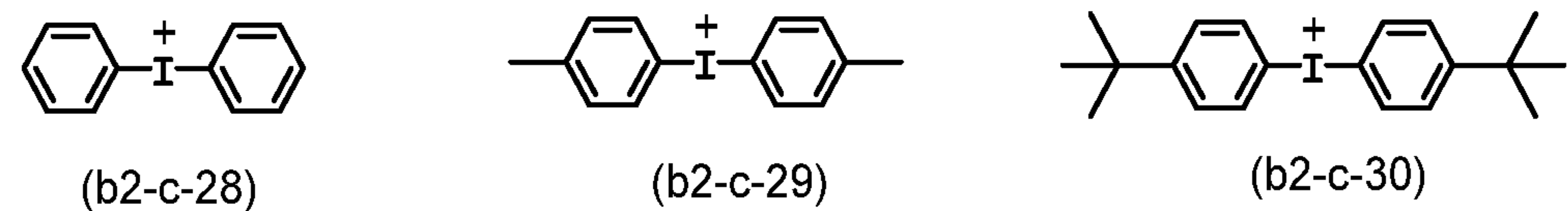
[0175]



10

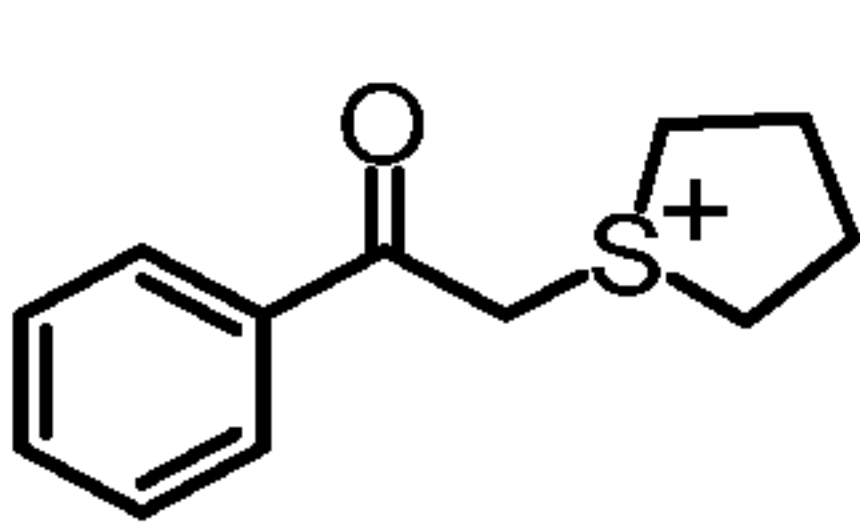
[0176]

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

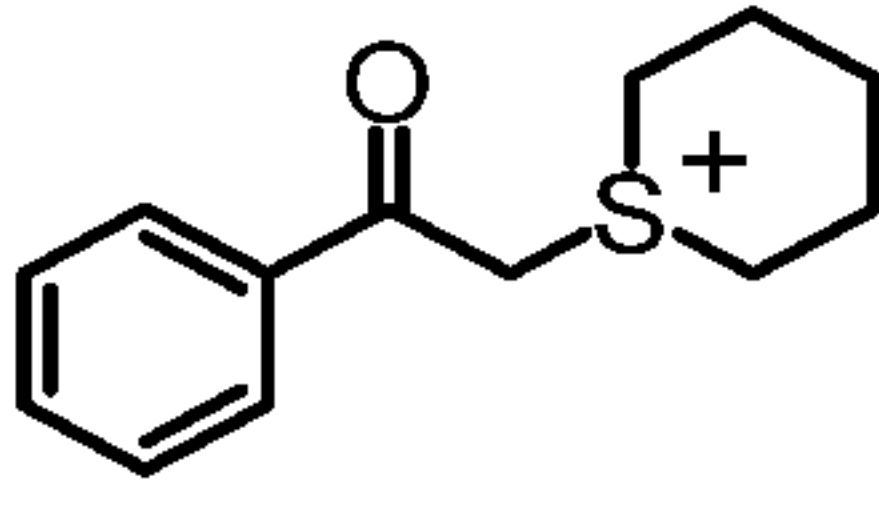


[0177]

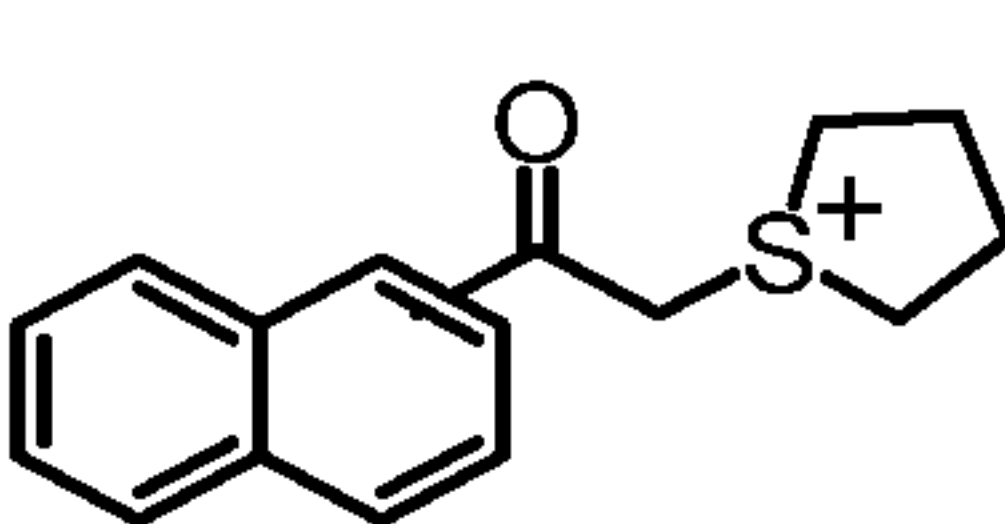
Des exemples de cation (b2-3) incluent les cations suivants.



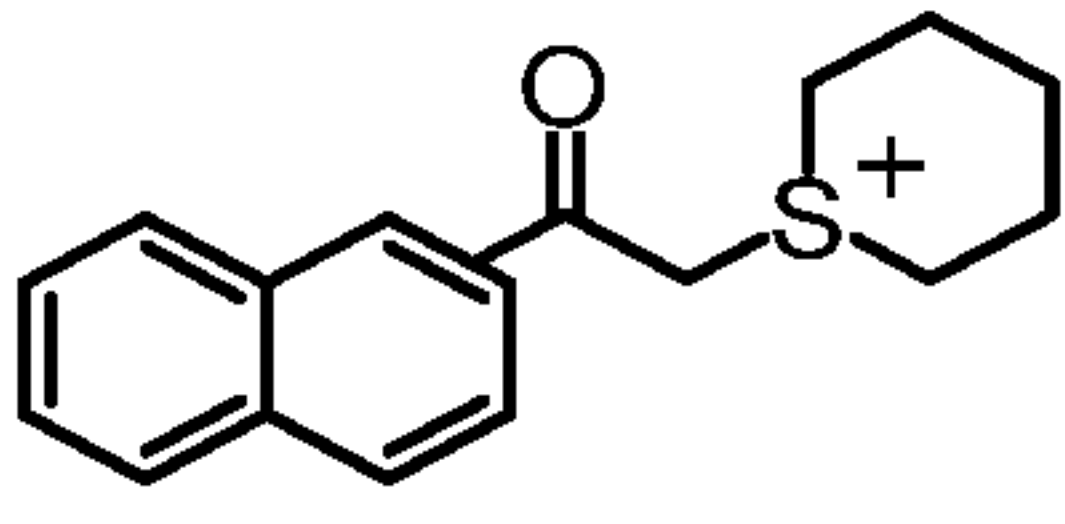
(b2-c-31)



(b2-c-32)



(b2-c-33)

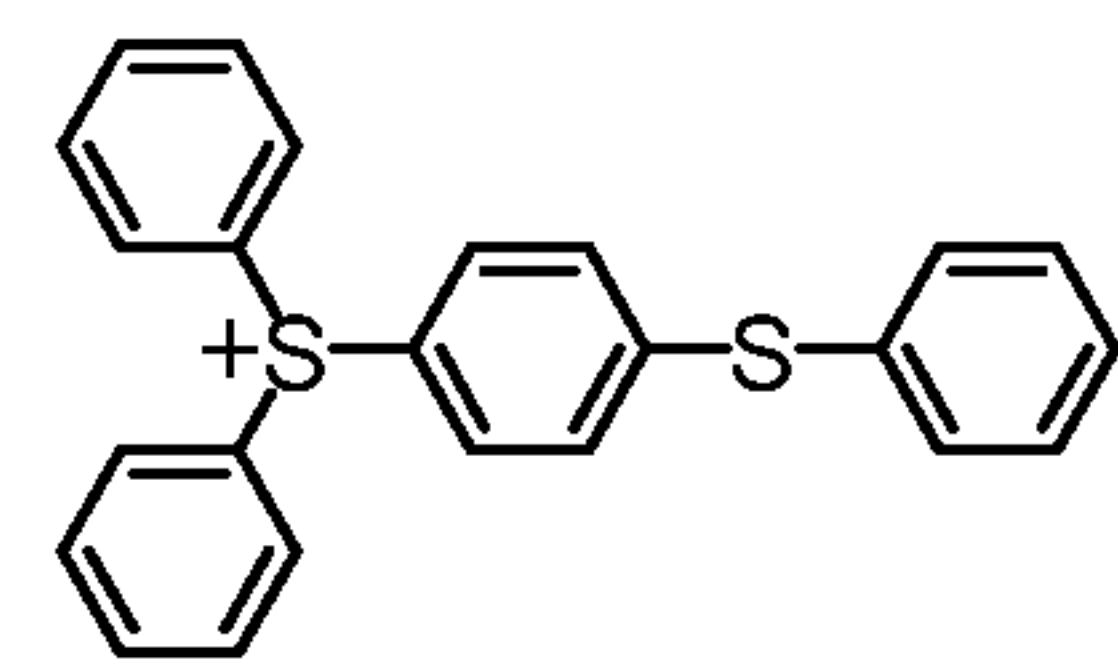


(b2-c-34)

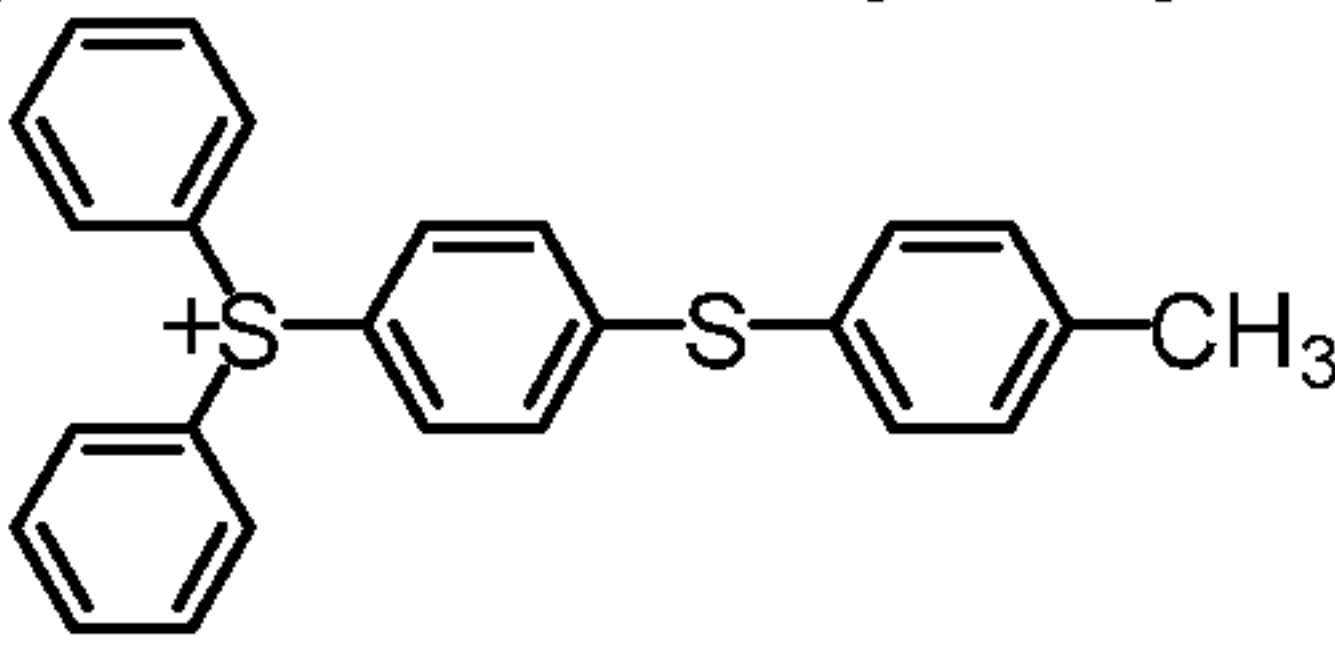
5

[0178]

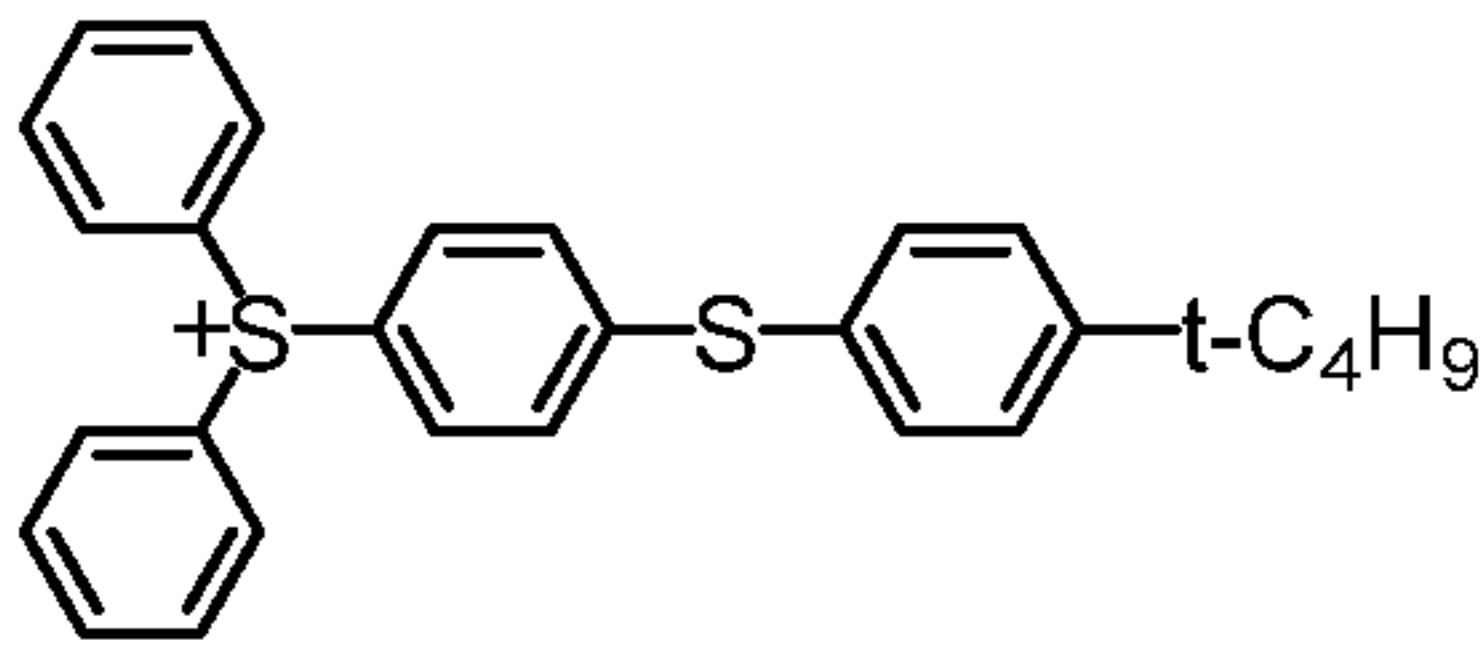
Des exemples de cation (b2-4) incluent les cations suivants.



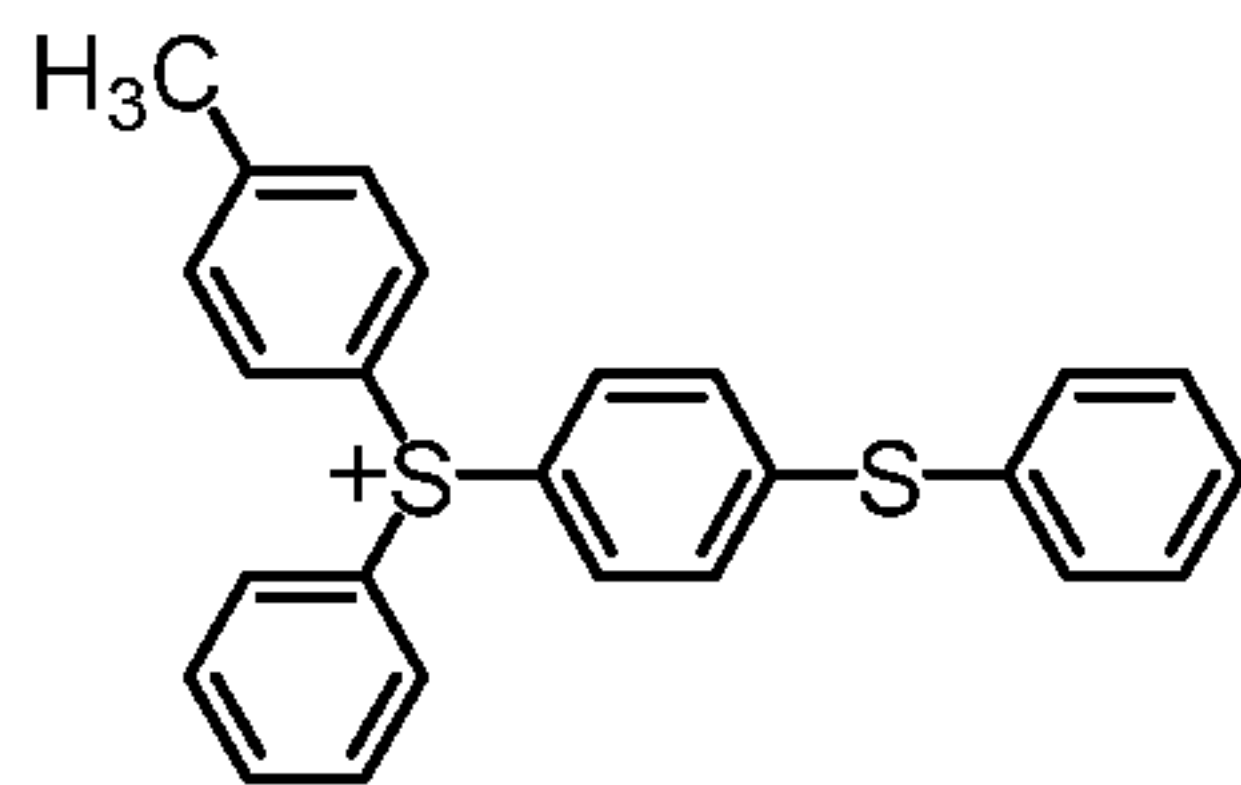
(b2-c-35)



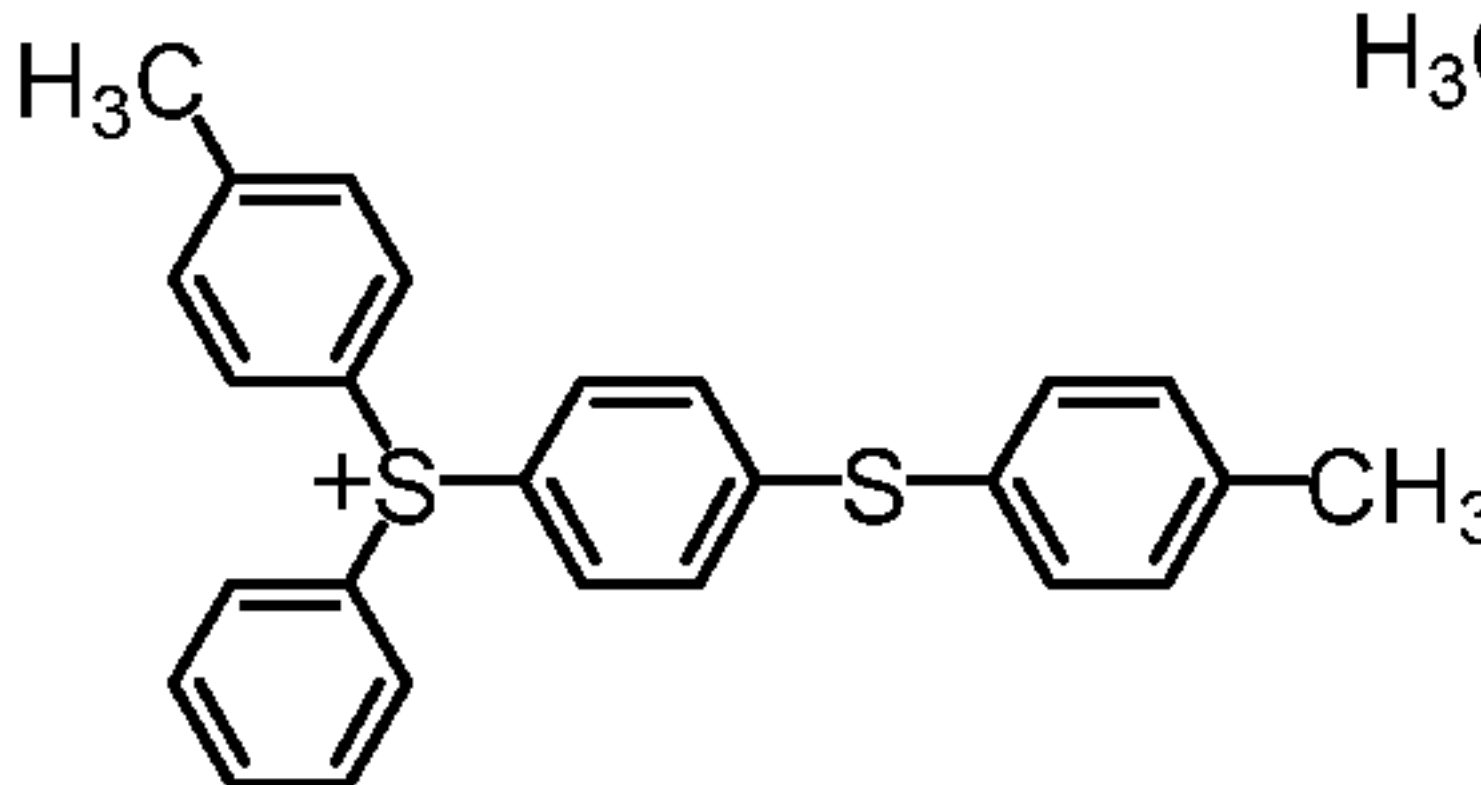
(b2-c-36)



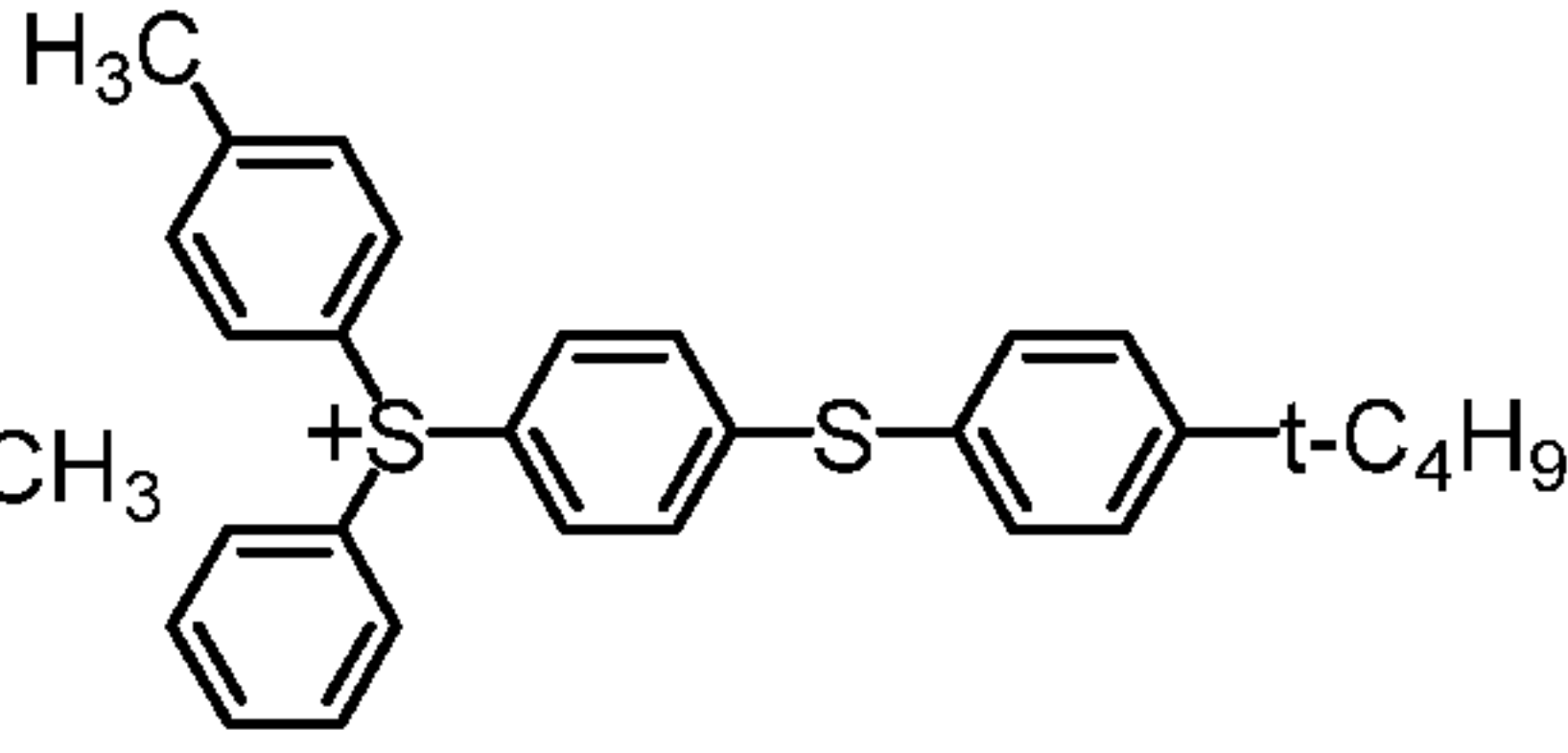
(b2-c-37)



(b2-c-38)



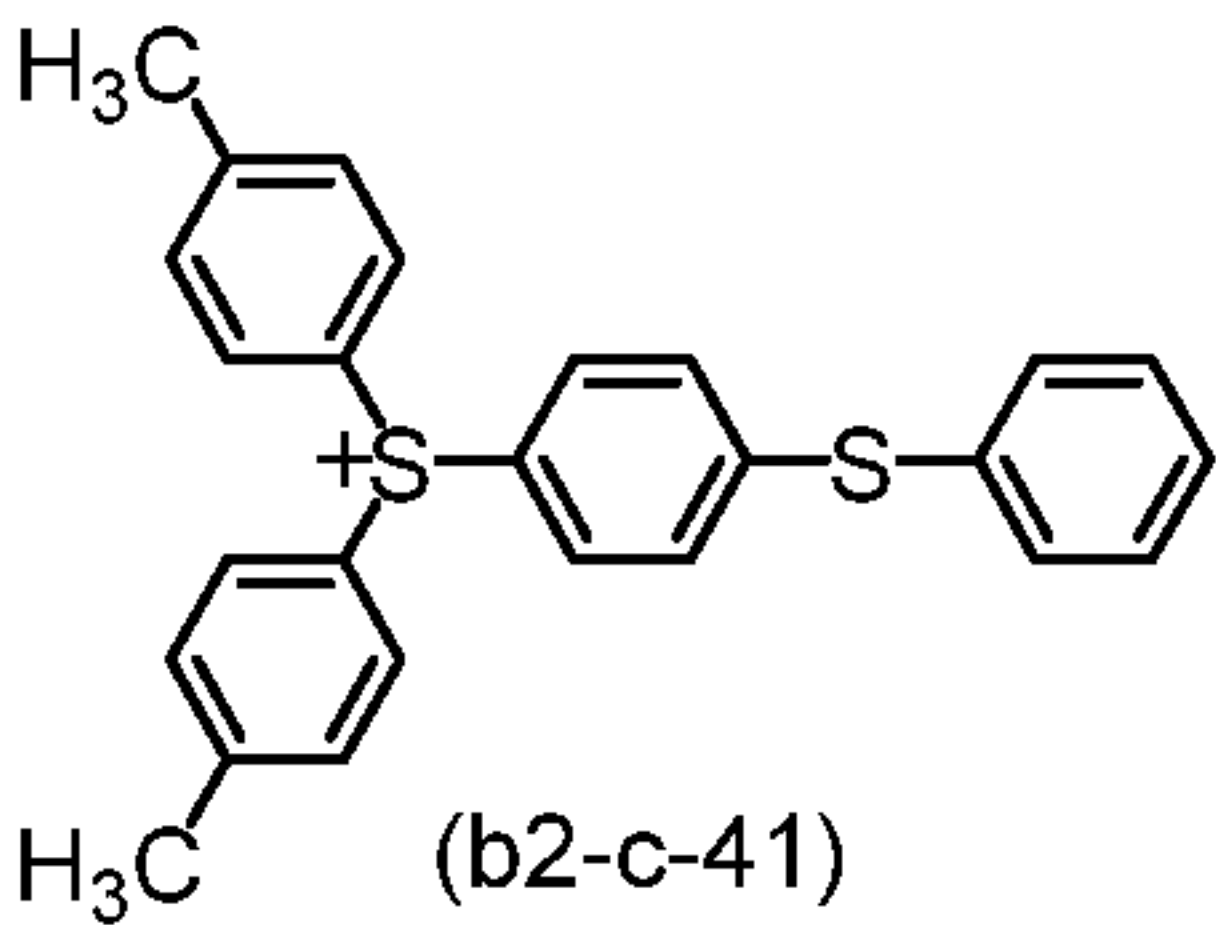
(b2-c-39)



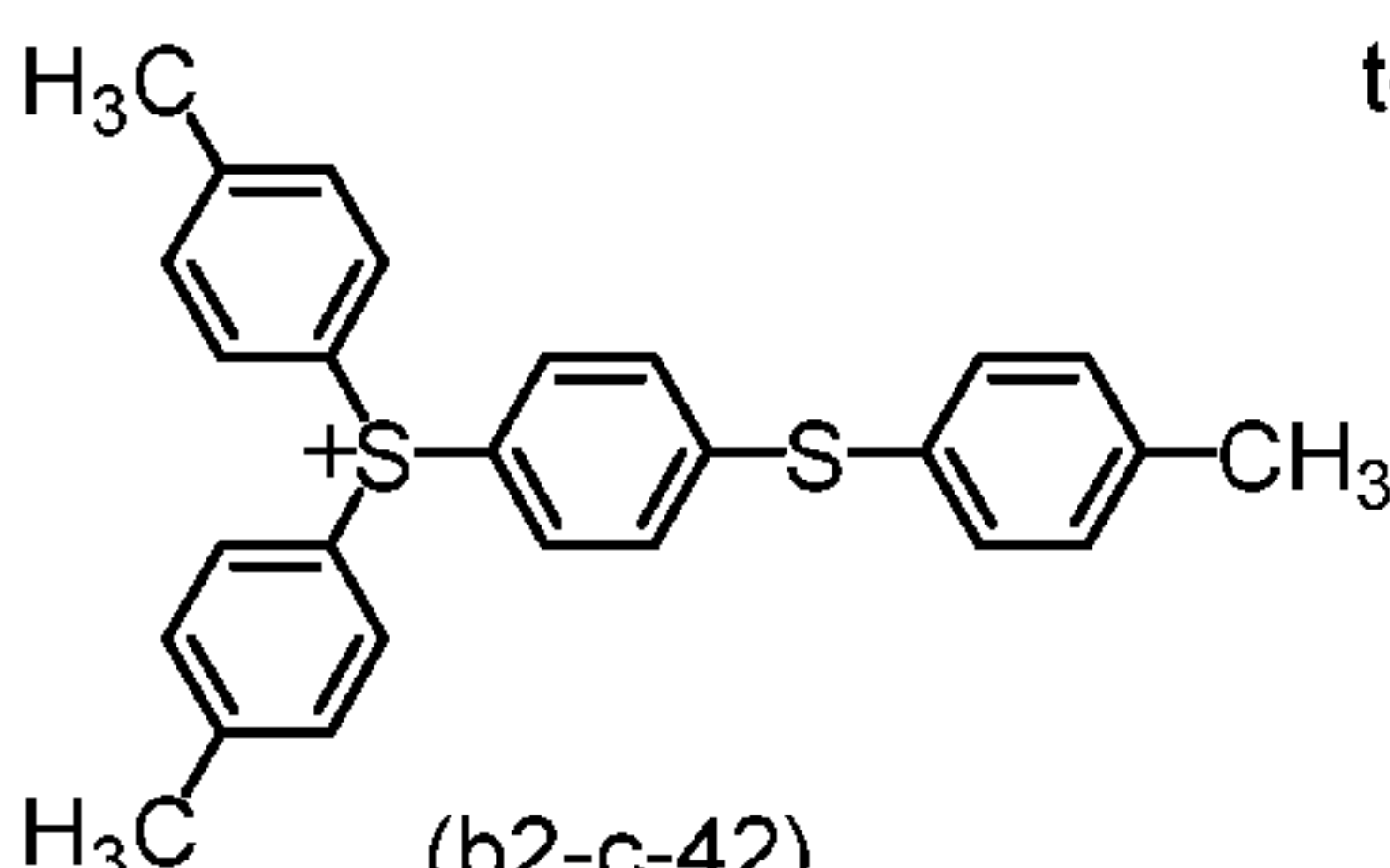
(b2-c-40)

[0179]

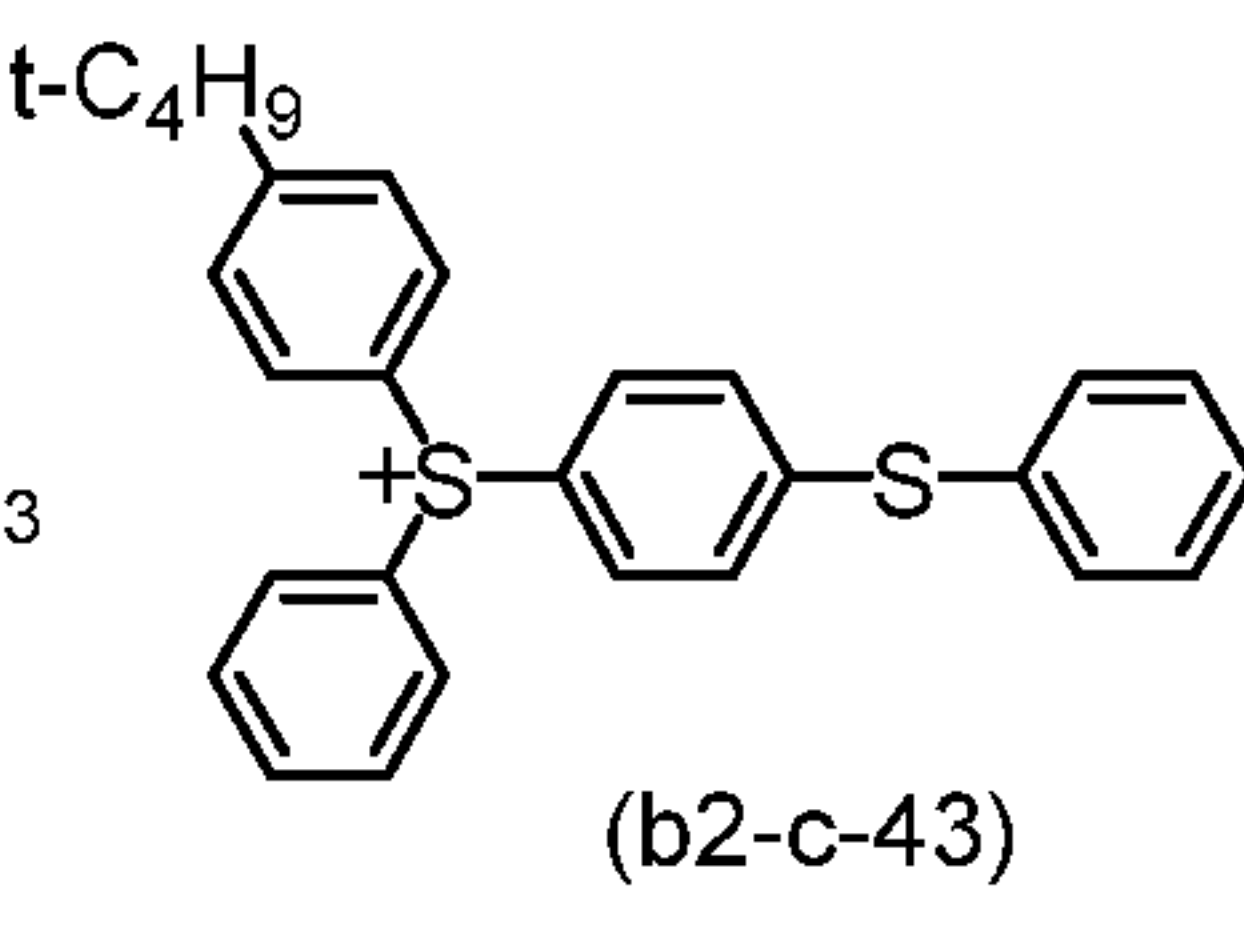
10



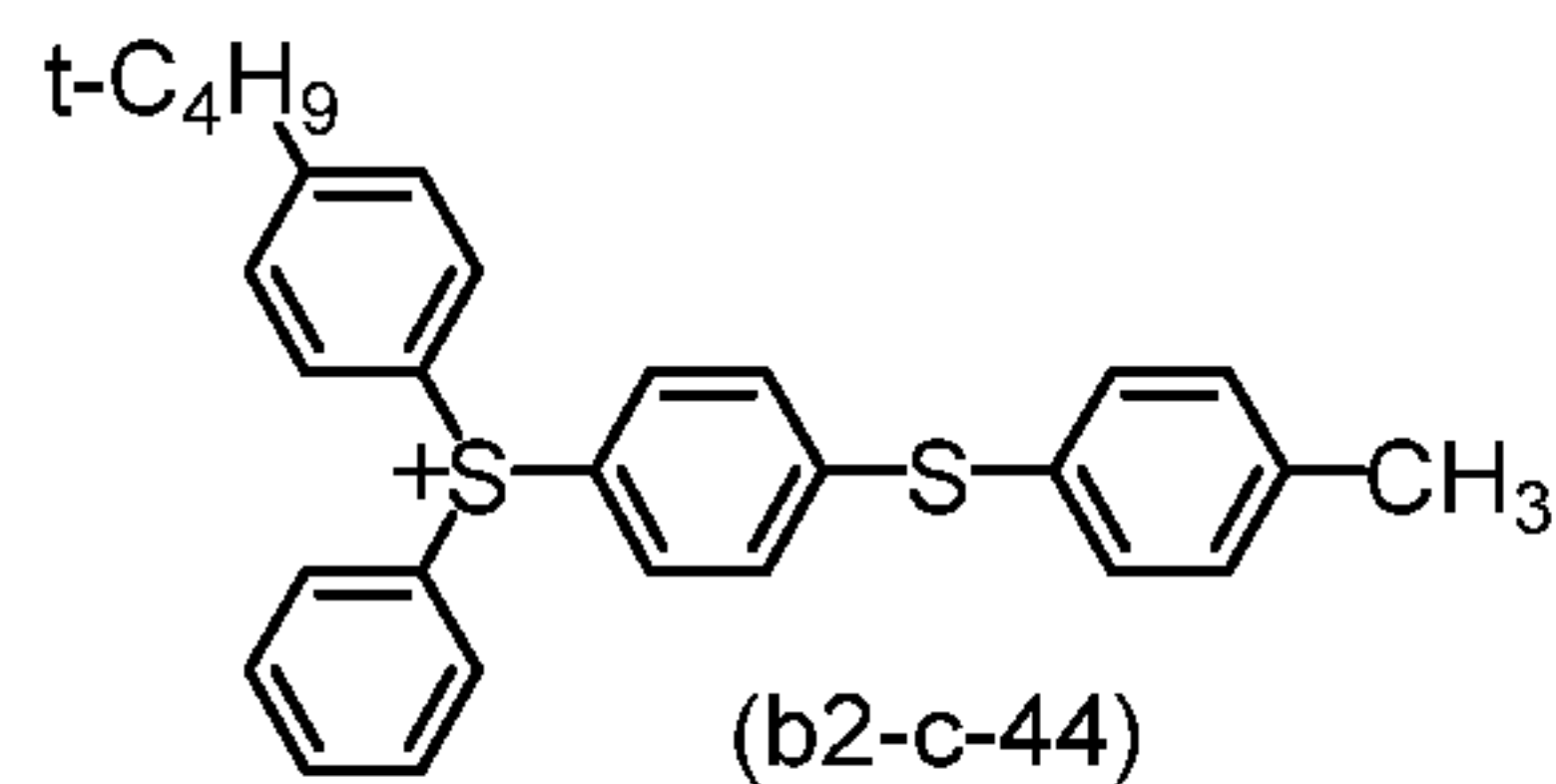
(b2-c-41)



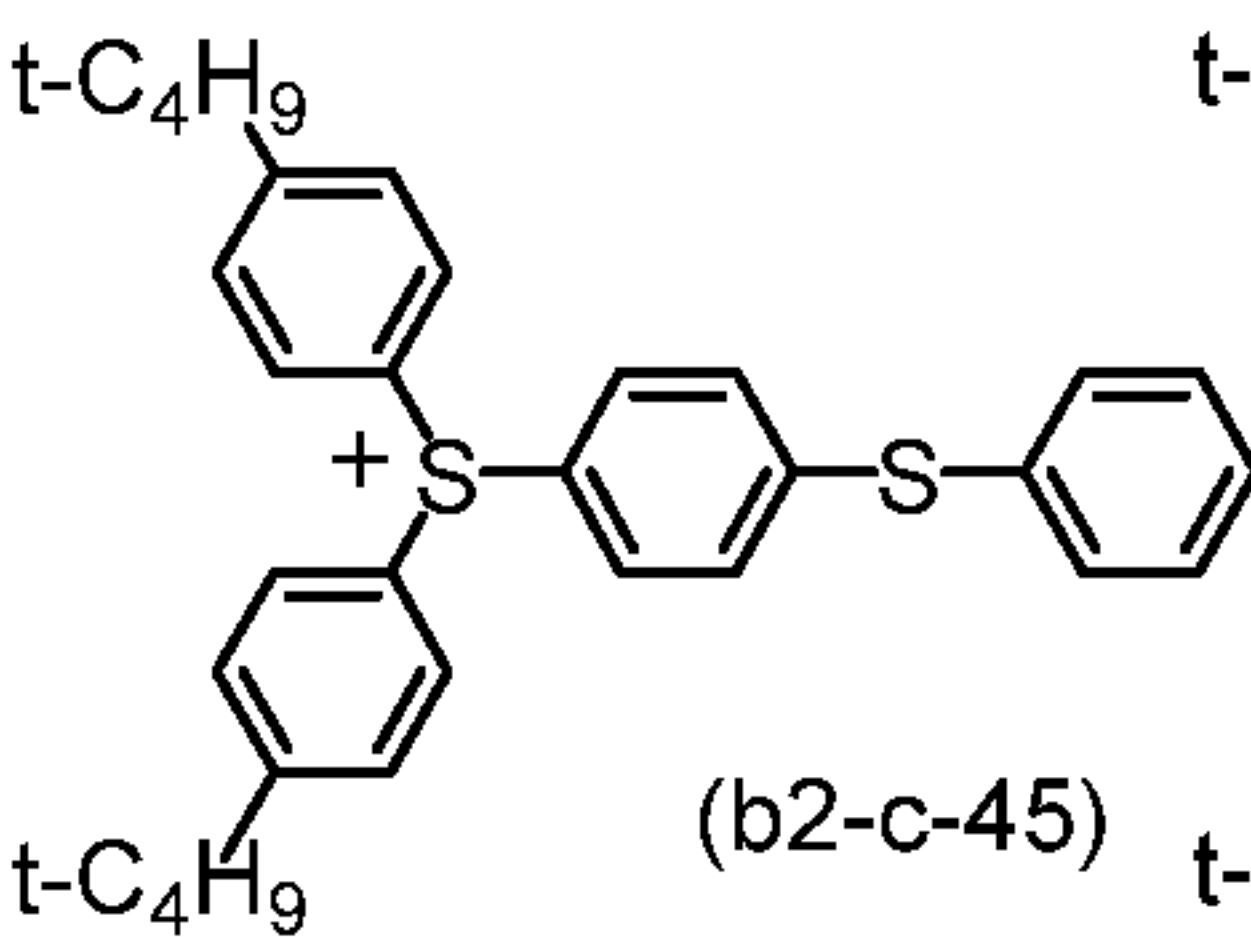
(b2-c-42)



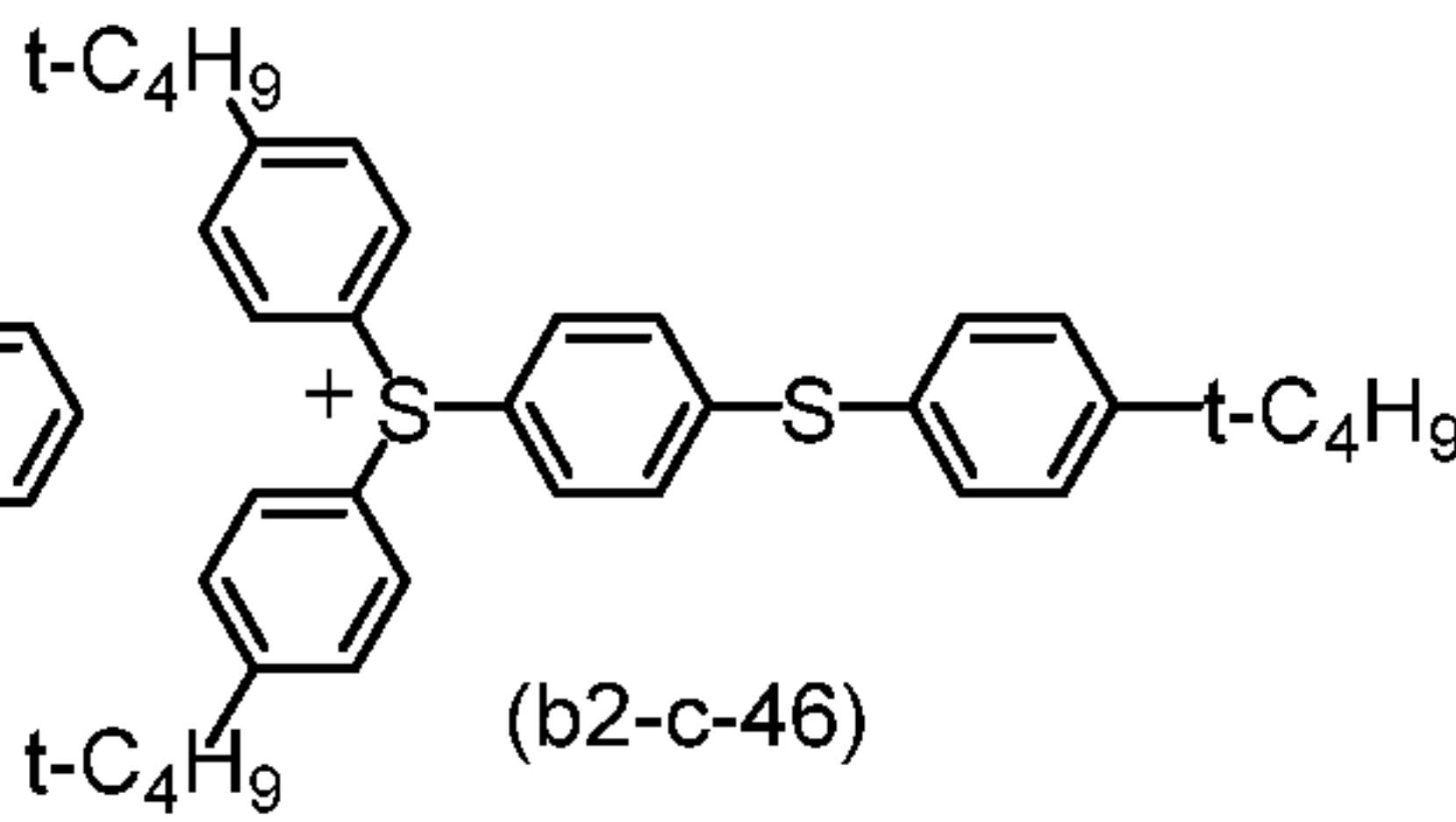
(b2-c-43)



(b2-c-44)



(b2-c-45)



(b2-c-46)

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

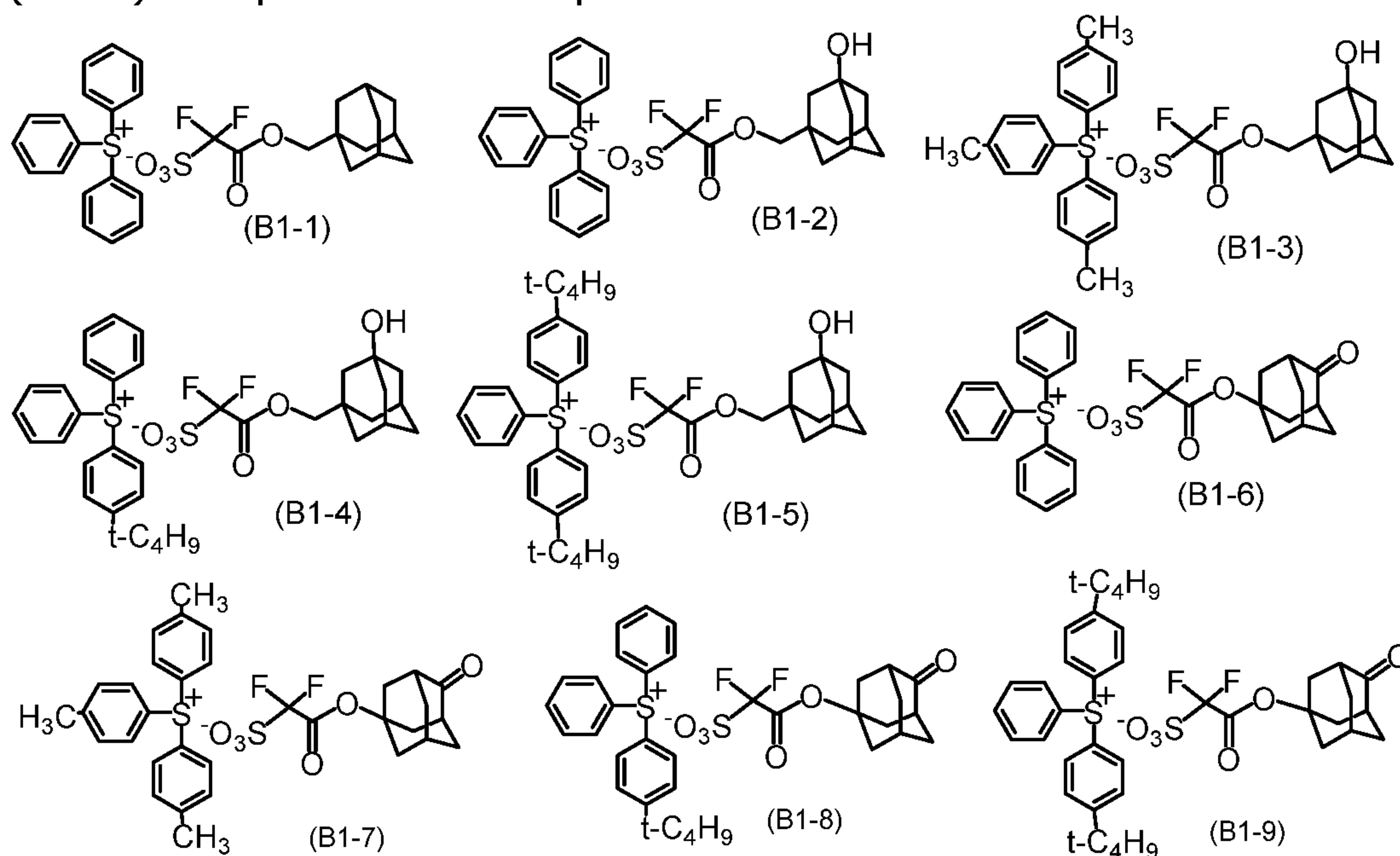
15

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).

[0180]

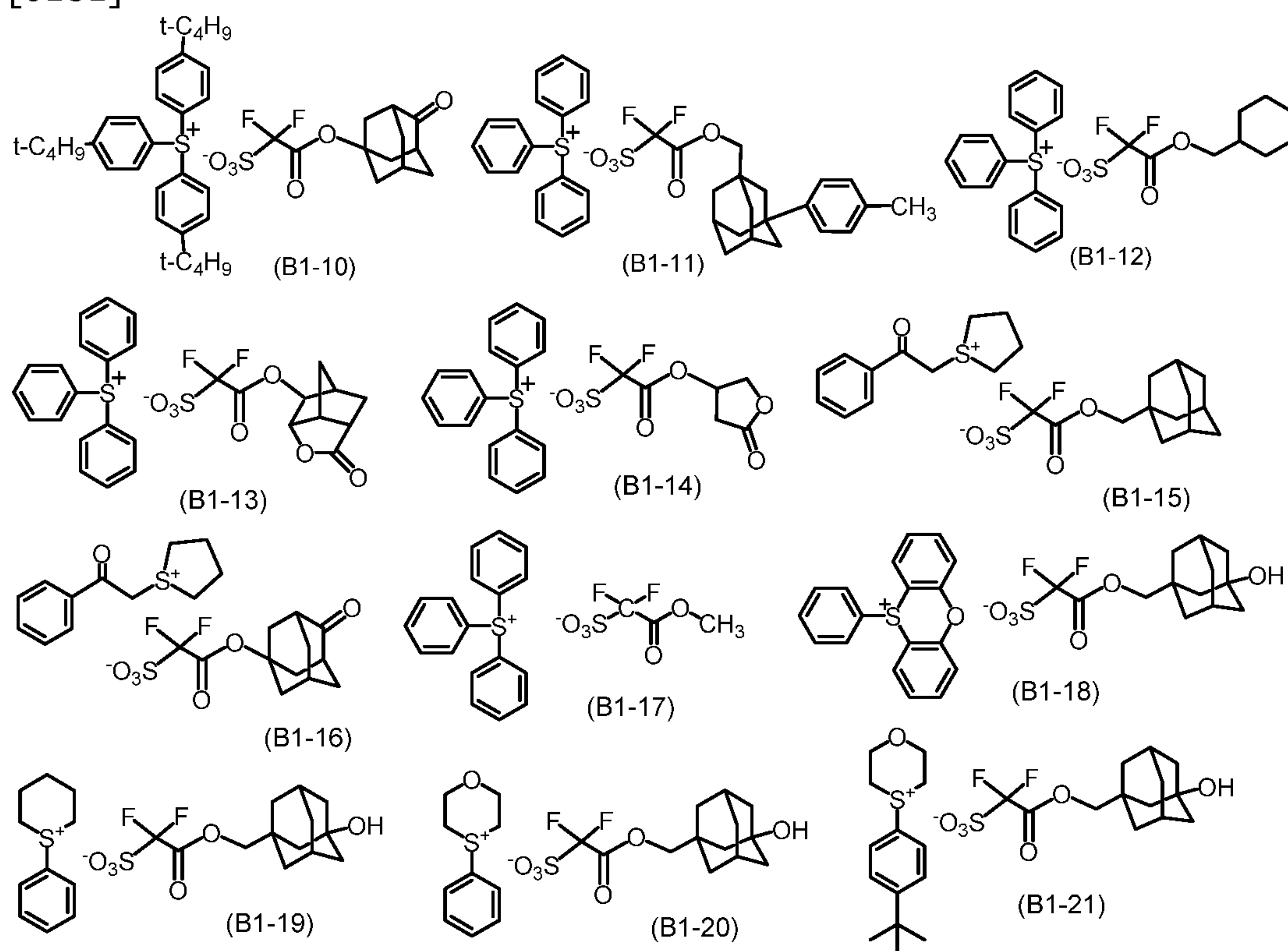
Des exemples du générateur d'acide (B) sont de préférence ceux représentés par la formule (B1-1) à la formule (B1-48). Parmi ceux-ci, ceux contenant un cation arylsulfonium sont préférés, et ceux représentés par la formule (B1-1) à la formule (B1-3), la formule (B1-5) à la formule (B1-7), la formule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



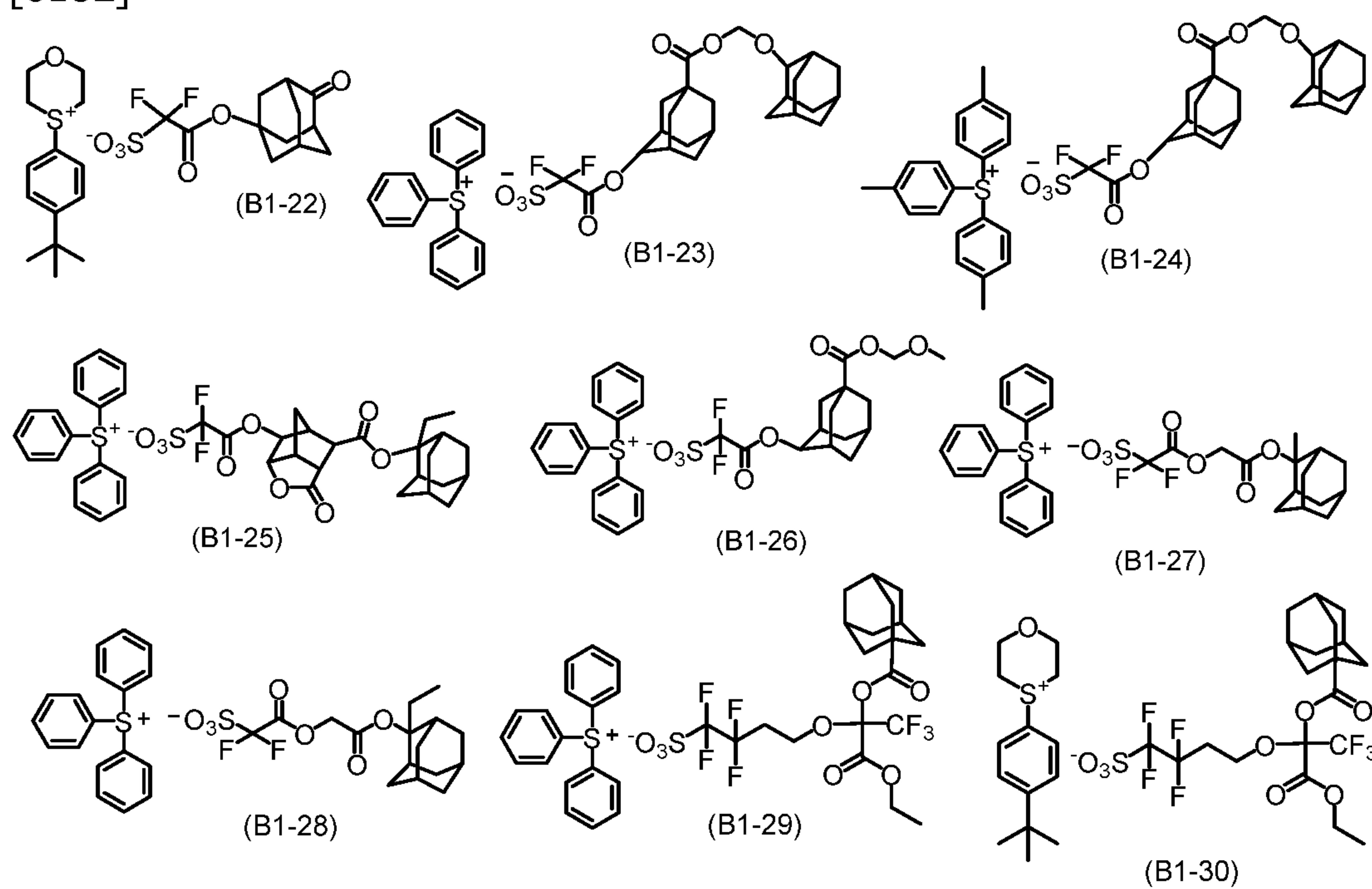
15

20

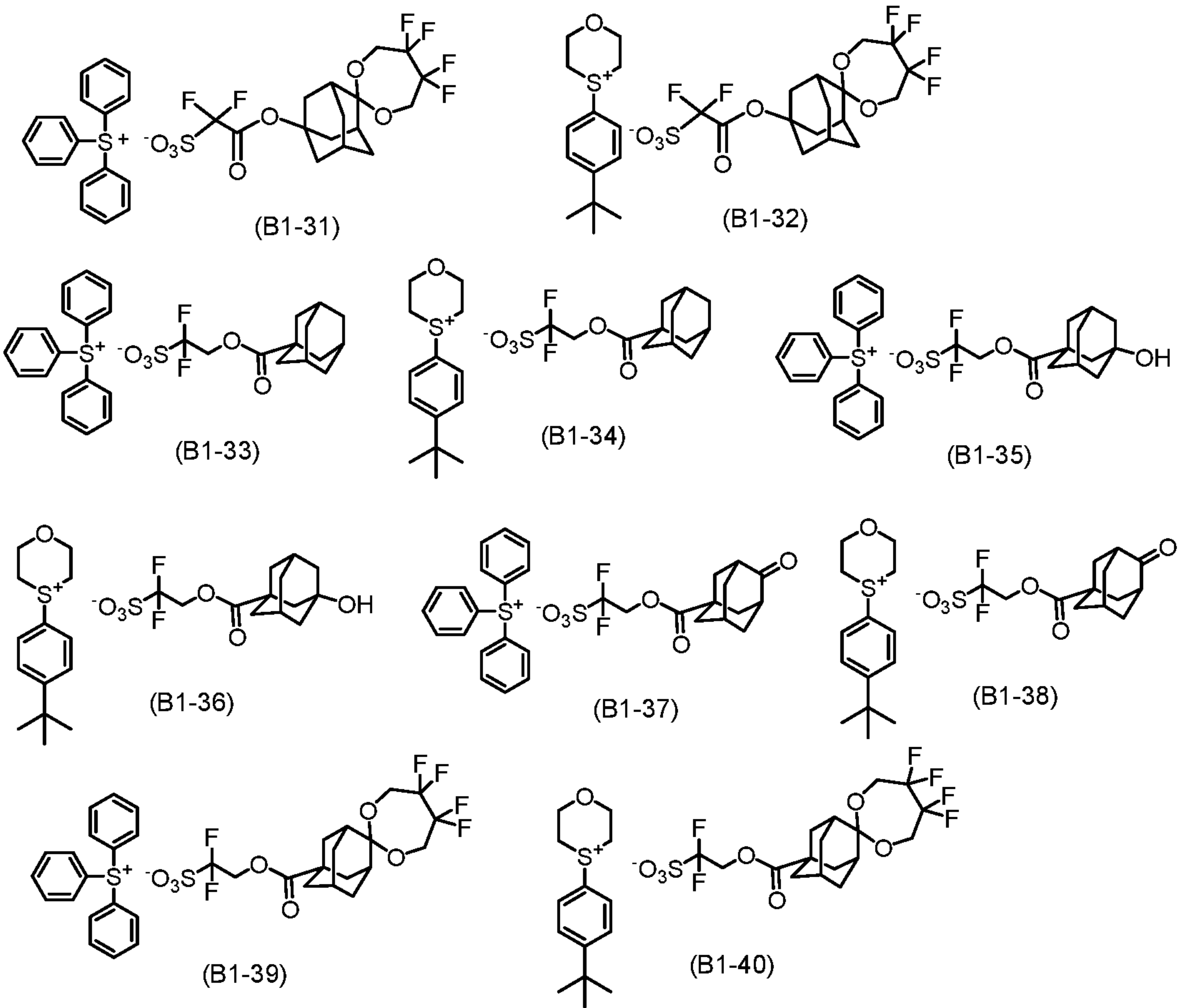
[0181]



[0182]

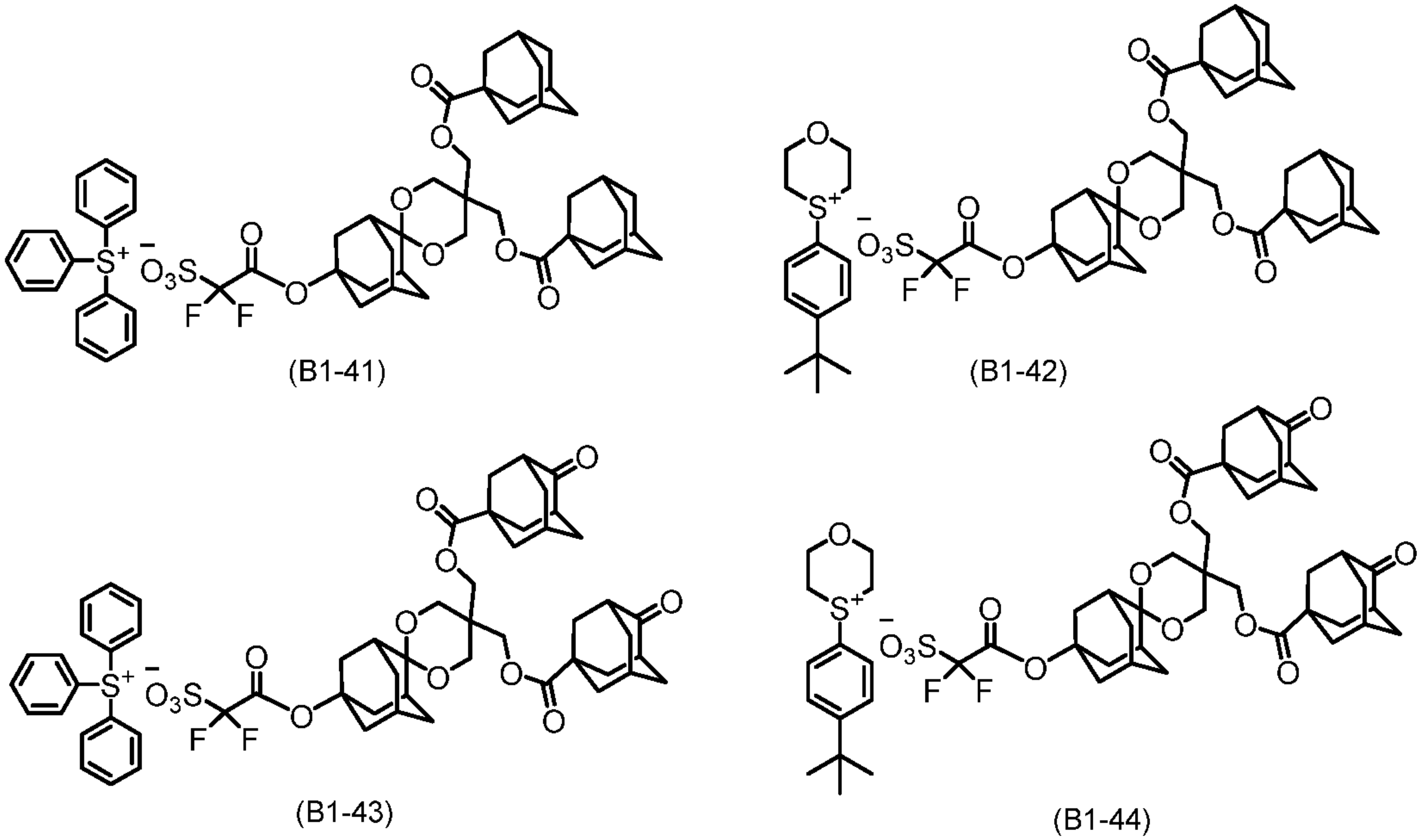


[0183]

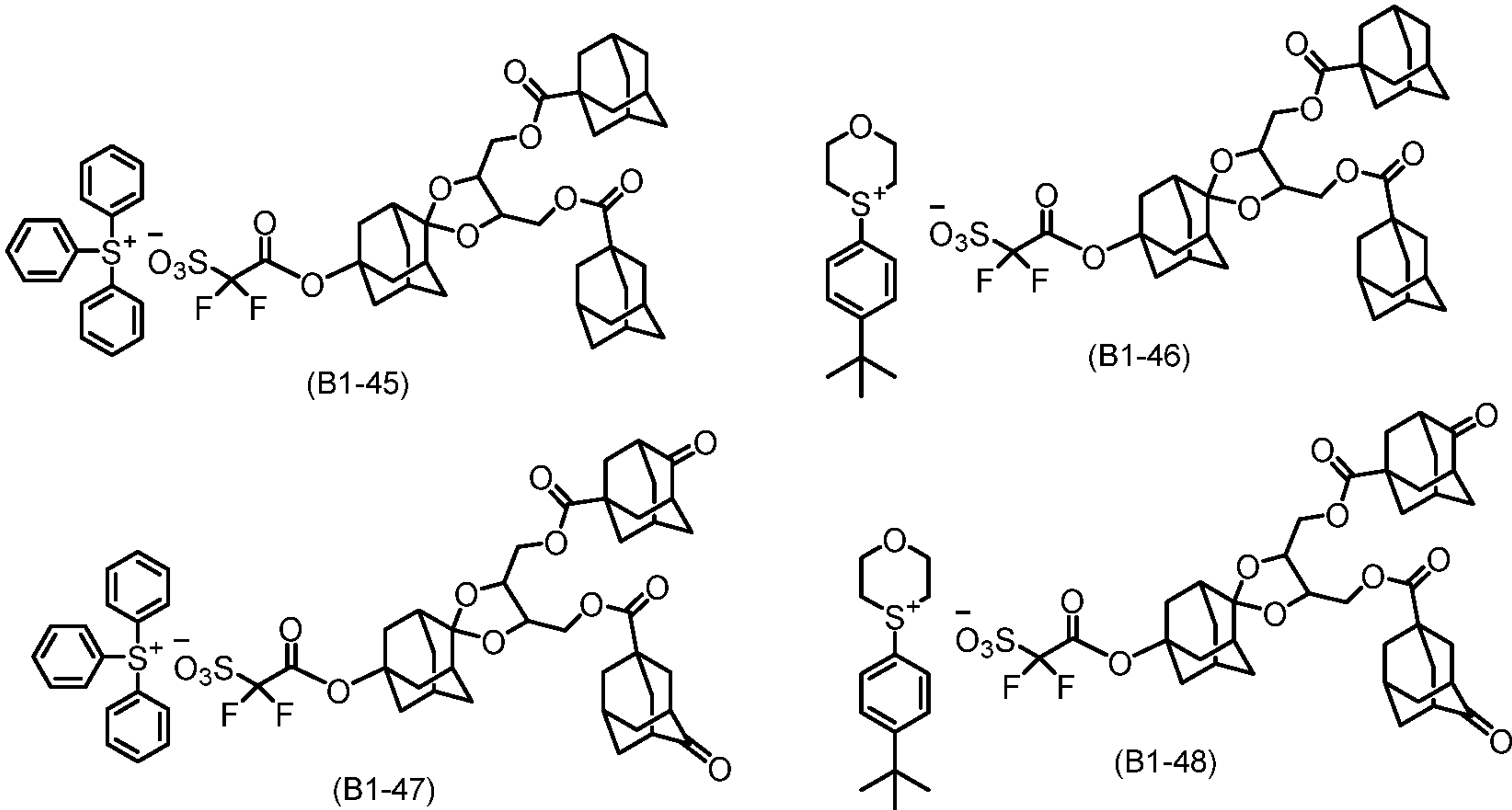


[0184]

5



[0185]



[0186]

5 Dans la composition de résist de la présente invention, la teneur en générateur d'acide est de préférence de 1 partie en masse ou plus et de 45 parties en masse ou moins, de préférence encore 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).

[0187]

<Solvant (E)>

15 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.

20 Des exemples de solvant (E) incluent des esters d'éther de glycol comme l'acétate d'éthylcellosolve, l'acétate de méthylcellosolve et l'acétate de monométhyléther de propylèneglycol; des éthers de glycol comme le monométhyléther de propylèneglycol; des esters comme le lactate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'amyle et le pyruvate d'éthyle; des cétones comme l'acétone, la méthylisobutylcétone, la 2-

heptanone et la cyclohexanone; et des esters cycliques comme la γ -butyrolactone. Le solvant (E) peut être utilisé seul, ou deux ou plusieurs solvants peuvent être utilisés.

[0188]

5 <Agent de désactivation « Quencher » (C)>

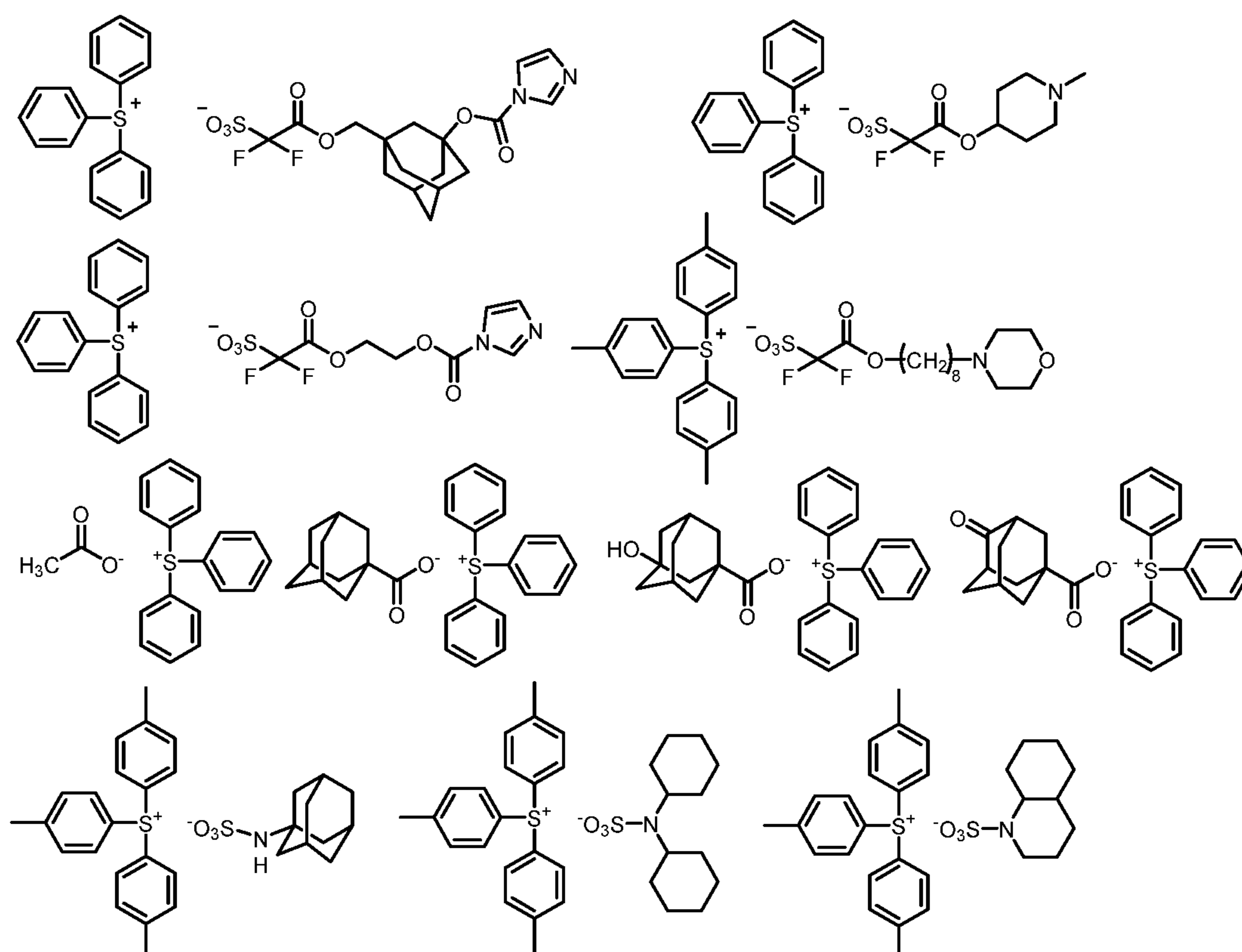
Des exemples d'agent de désactivation (C) incluent un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir d'un générateur d'acide (B) et un composé organique contenant de l'azote basique. La teneur de l'agent de désactivation (C) est de
10 préférence environ 0,01 à 15% en masse, de préférence encore environ 0,01 à 10% en masse, de préférence encore environ 0.01 à 5% en masse et de préférence encore environ 0.01 à 3% en masse, sur la base de la quantité du composant solide de la composition de résist.

[0189]

15 <Sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle de l'acide généré par le générateur d'acide>

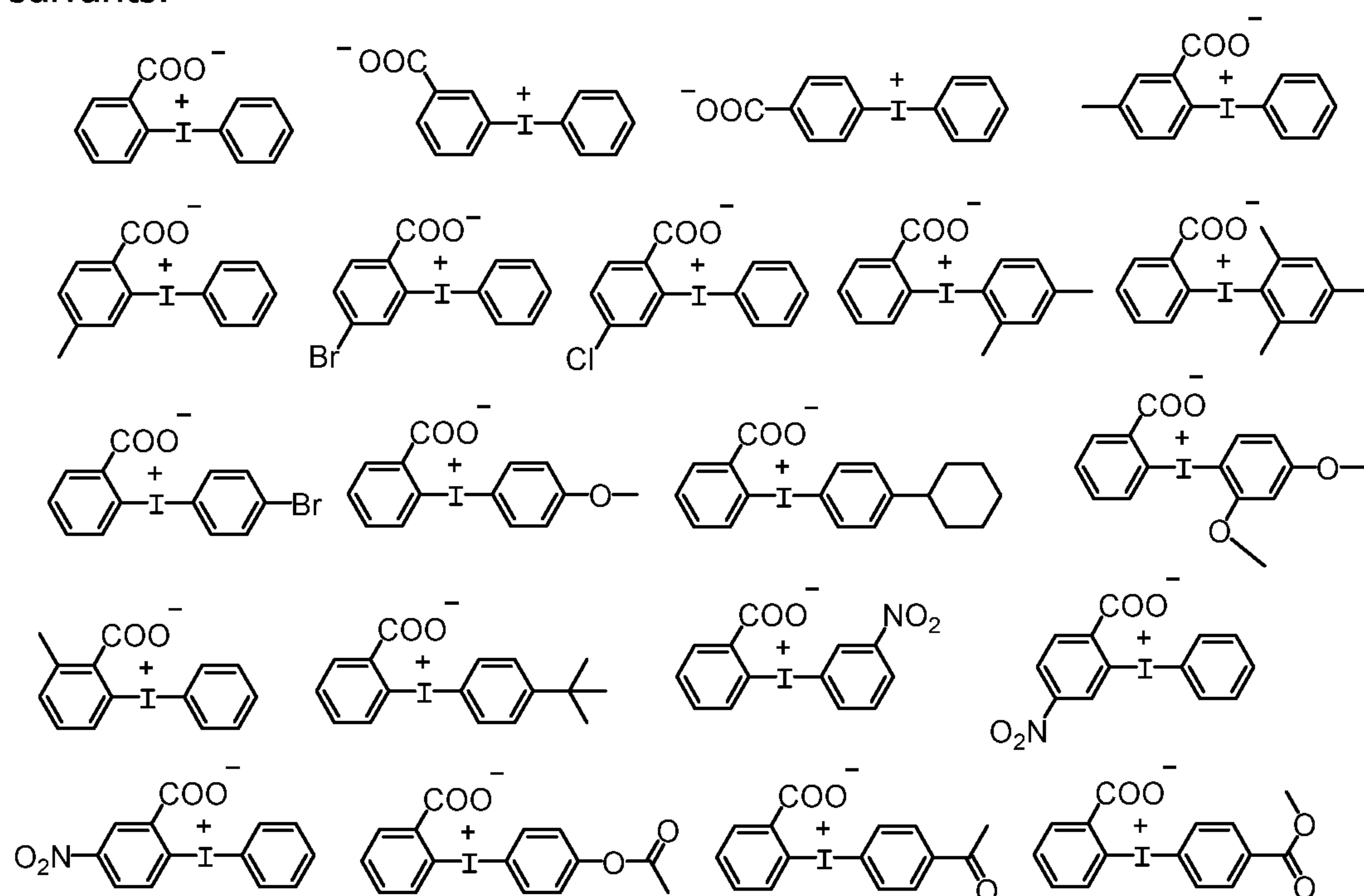
L'acidité dans un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide (B) est indiquée par la constante de dissociation d'acide (pKa). Concernant le sel
20 générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur 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 $0 < pKa < 5$.

25 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
30 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 par le générateur d'acide (B) est de préférence un sel générateur d'un acide carboxylique ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré par le générateur d'acide (B) (un sel ayant un anion d'acide carboxylique), et de préférence un sel interne d'acide faible (D).
35



[0190]

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



[0191]

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 tétraméthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, le 4,4'-diamino-1,2-diphényléthane, le 4,4'-diamino-3,3'-diméthyldiphénylméthane, le 4,4'-diamino-3,3'-diéthyldiphénylméthane, la 2,2'-méthylènebisaniline, l'imidazole, le 4-méthylimidazole, la pyridine, la 4-méthylpyridine, le 1,2-di(2-pyridyl)éthane, le 1,2-di(4-pyridyl)éthane, le 1,2-di(2-pyridyl)éthène, le 1,2-di(4-pyridyl)éthène, le 1,3-di(4-pyridyl)propane, le 1,2-di(4-pyridyloxy)éthane, la di(2-pyridyl)cétone, le sulfure de 4,4'-dipyridyle, le disulfure de 4,4'-dipyridyle, la 2,2'-dipyridylamine, la 2,2'-dipicolylamine, la bipyridine et analogues, de préférence la diisopropylaniline, et de préférence encore la 2,6-diisopropylaniline.

Des exemples de sel d'ammonium incluent l'hydroxyde de tétraméthylammonium, l'hydroxyde de tétraisopropylammonium, l'hydroxyde de tétrabutylammonium, l'hydroxyde de tétrahexylammonium, l'hydroxyde de tétraoctylammonium, l'hydroxyde de phényltriméthyl-

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

[0192]

<Autres composants>

5 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
10 exemple des sensibilisateurs, des inhibiteurs de dissolution, des tensioactifs, des stabilisants, et des colorants.

[0193]

<Préparation de composition de résist>

15 La composition de résist de la présente invention peut être préparée par mélange d'une résine (A) de la présente invention et d'un générateur d'acide (B) et facultativement d'un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide, 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
20 ces composants est un ordre quelconque et il n'est pas limité particulièrement. Il est possible de choisir, comme température pendant le mélange, une température appropriée de 10 à 40°C, selon le 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
25 0,5 à 24 heures selon la température de mélange. Le moyen de mélange n'est pas particulièrement limité et il est possible d'utiliser un mélange avec agitation.

30 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.

[0194]

<Procédé pour produire un motif de résist>

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

35 (1) une étape d'application de la composition de résist de la présente invention sur un substrat,

- (2) une étape de séchage de la composition appliquée pour former une 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 (5) une étape de développement de la couche de composition chauffée.

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
10 l'application de la composition de résist, le substrat peut être lavé, et un film antireflet organique peut être formé sur le substrat.

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

20 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
25 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
30 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 EUV et analogues. Dans la présente description, une telle exposition à un rayonnement est parfois appelée collectivement
35 "exposition". L'exposition est habituellement conduite à travers un masque correspondant à un motif requis. Quand un faisceau d'électrons est utilisé

comme source d'exposition, l'exposition peut être conduite par écriture directe sans utiliser de masque.

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

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

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

Il est 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.

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 de développement organique.

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

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

[0195]

<Applications>

La composition de résist de la présente invention est appropriée comme composition de résist pour exposition à un laser excimère à KrF, une composition de résist pour exposition à un laser excimère à ArF, une composition de résist pour exposition à un faisceau d'électrons (FE) ou
5 une composition de résist pour exposition aux ultraviolets extrêmes (UVE), et plus appropriée comme composition de résist pour exposition à un laser excimère à ArF, une 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-
10 conducteurs.

EXEMPLES

[0196]

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

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

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

Colonne: TSKgel Multipore HXL-M × 3 + colonne de garde (fabriquée par TOSOH CORPORATION)

Éluant: tétrahydrofurane

25 Débit: 1,0 mL/min

Détecteur: détecteur RI

Température de la colonne: 40°C

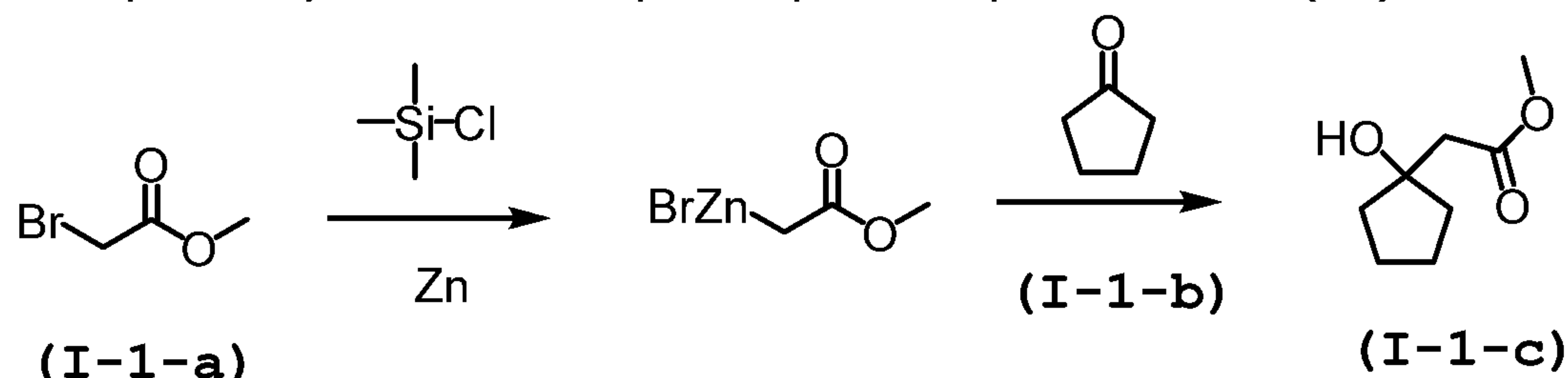
Quantité d'injection: 100 µL

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

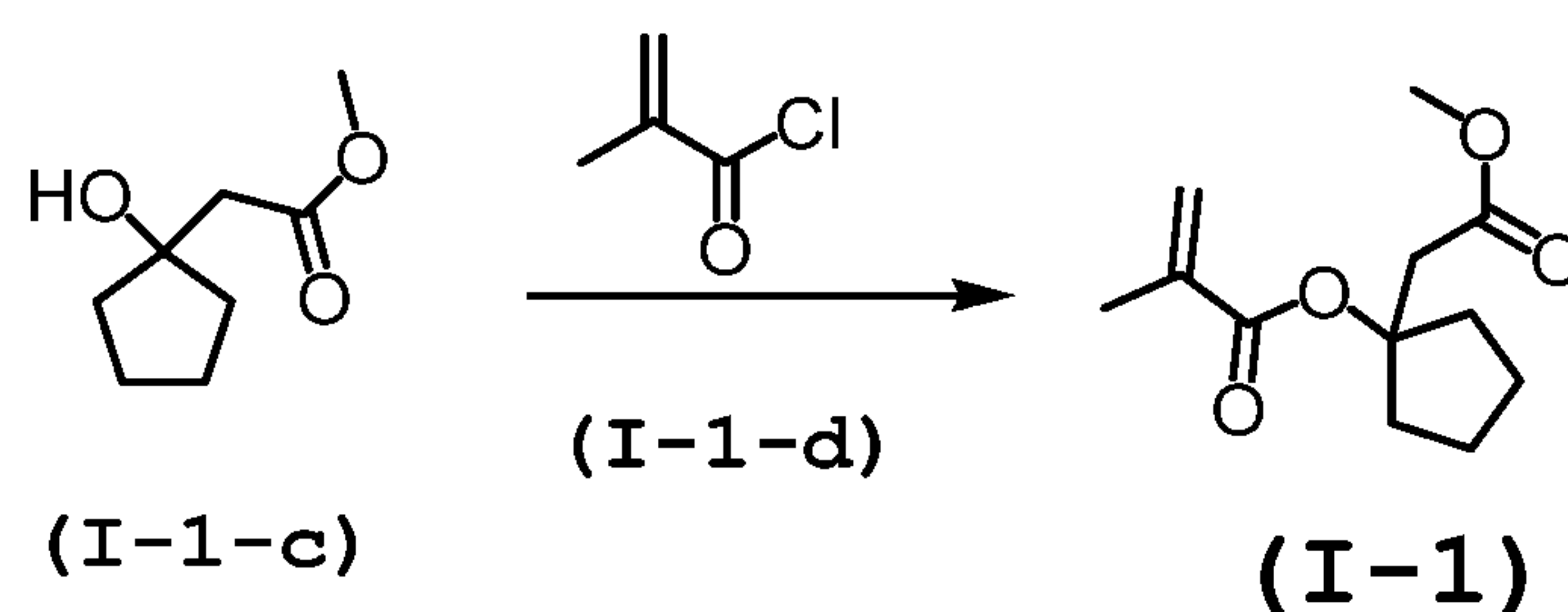
Les structures des composés ont été confirmées en mesurant un pic d'ion moléculaire par spectrométrie de masse (chromatographie liquide: Modèle 1100, fabriqué par Agilent Technologies, Inc., spectrométrie de masse: Modèle LC/MSD, fabriqué par Agilent
35 Technologies, Inc.). La valeur de ce pic d'ion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

[0197]

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



49,87 parties de zinc et 500 parties d'éther tert-butylméthylique ont
 5 été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23° C pendant 30
 minutes. Au mélange ainsi obtenu, 6,07 parties de chlorure de
 triméthylsilyle ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30
 minutes, la température a été élevée à 35°C. Au mélange ainsi obtenu,
 88,50 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-a) ont été
 10 ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 35°C pendant 1 heure et
 en outre par un refroidissement à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 40
 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-b) et 60 parties
 d'éther tert-butylméthylique ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une
 agitation à 55°C pendant 1 heure et en outre par un refroidissement à
 15 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 75,17 parties d'acide chlorhydrique à 37%
 ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30
 minutes puis par une concentration. Au résidu concentré ainsi obtenu, 500
 parties de chloroforme et 350 parties d'eau ayant subi un échange d'ions
 ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30
 20 minutes, une mise au repos puis par une isolation par séparation, grâce à
 quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi
 obtenue, 350 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées,
 ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise
 au repos puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche
 25 organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée
 trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée pour
 obtenir 65,97 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-c).

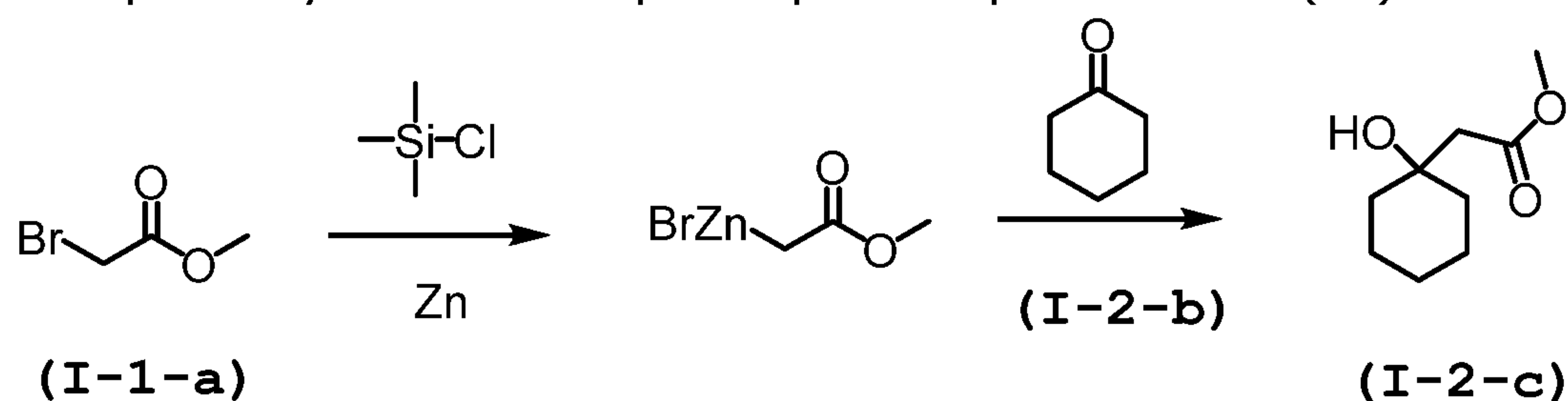


20,48 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-c), 22,53 parties de pyridine, 3,16 parties de diméthylaminopyridine et 100 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, 20,30 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-d) ont été ajoutées goutte à goutte pendant 30 minutes, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 12 heures. Au mélange ainsi obtenu, 200 parties de n-heptane et 140 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi récupérée, 140 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi récupérée, 140 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée, puis la masse concentrée a été d'u isolée au moyen ne colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 20/1) pour obtenir 9,73 parties d'un composé représenté par la formule (I-1).

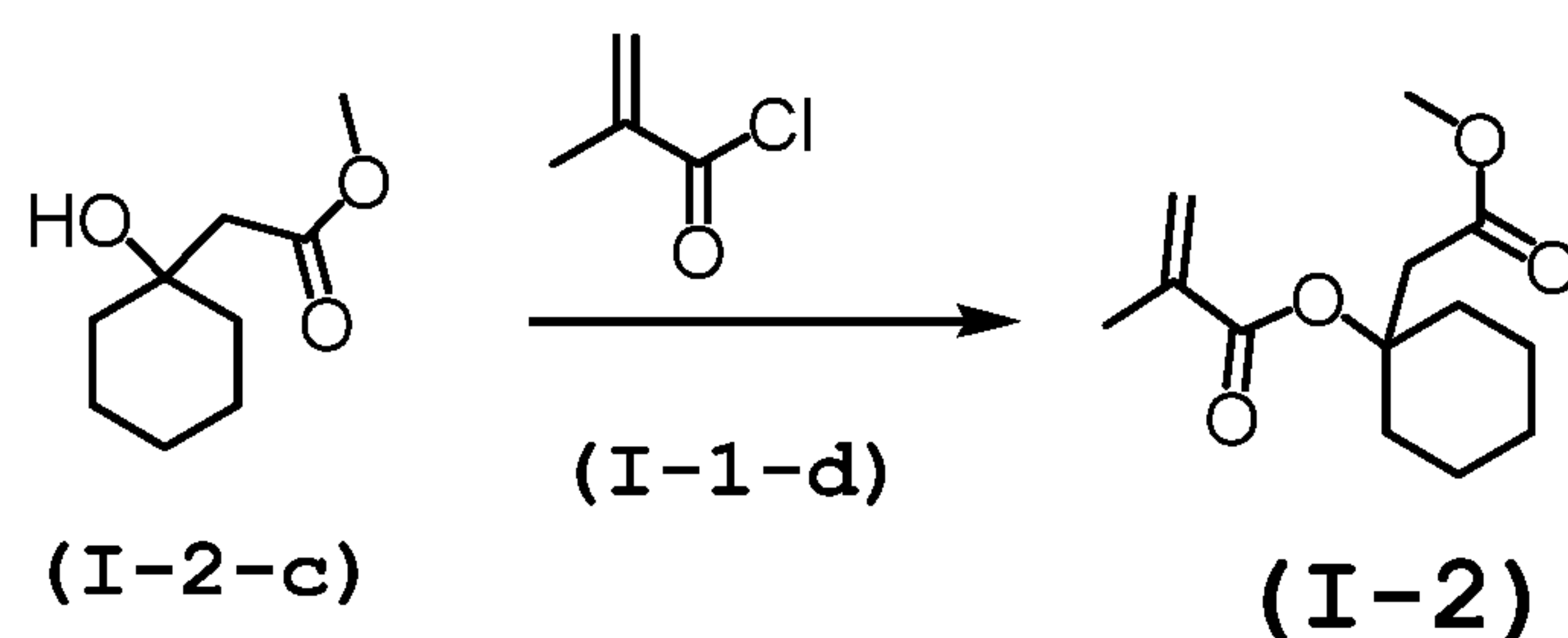
MASSE : 227.1 [M+H]⁺

[0198]

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



- 5 49,87 parties de zinc et 500 parties d'éther tert-butylméthylique ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes. Au mélange ainsi obtenu, 6,07 parties de chlorure de triméthylsilyle ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la température a été élevée à 35°C. Au mélange ainsi obtenu,
- 10 88,50 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-a) ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 35°C pendant 1 heure et en outre par un refroidissement à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 47 parties d'un composé représenté par la formule (I-2-b) et 70 parties d'éther tert-butylméthylique ont été ajoutées, ce qui a été suivi d'une
- 15 agitation à 55°C pendant 1 heure et en outre par d'un refroidissement à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 75,17 parties d'acide chlorhydrique à 37% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes puis par une concentration. Au résidu concentré ainsi obtenu, 500 parties de chloroforme et 350 parties d'eau ayant subi un échange d'ions
- 20 ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi récupérée, 350 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes,
- 25 une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée pour obtenir 66,84 parties d'un composé représenté par la formule (1-2-c).

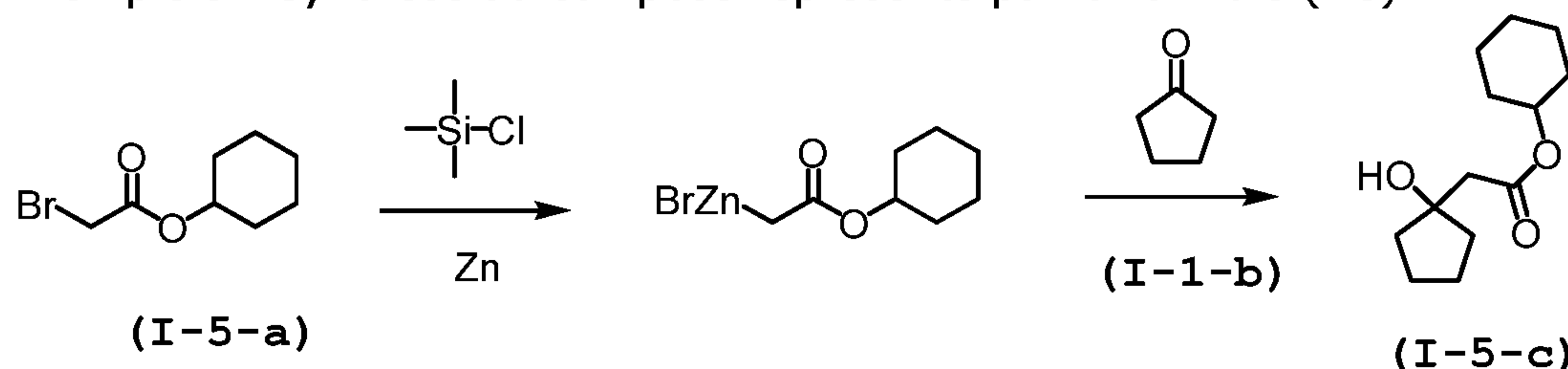


22,29 parties d'un composé représenté par la formule (I-2-c), 22,53 parties de pyridine, 3,16 parties de diméthylaminopyridine et 100 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, 20,30 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-d) ont été ajoutées goutte à goutte pendant 30 minutes, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 12 heures. Au mélange ainsi obtenu, 200 parties de n-heptane et 140 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, de repos et en outre d'un isolement par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi récupérée, 140 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, suivies d'une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis d'un isolement par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi obtenue, 140 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée, puis la masse concentrée a été isolée au moyen d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 20/1) pour obtenir 8,91 parties d'un composé représenté par la formule (I-2).

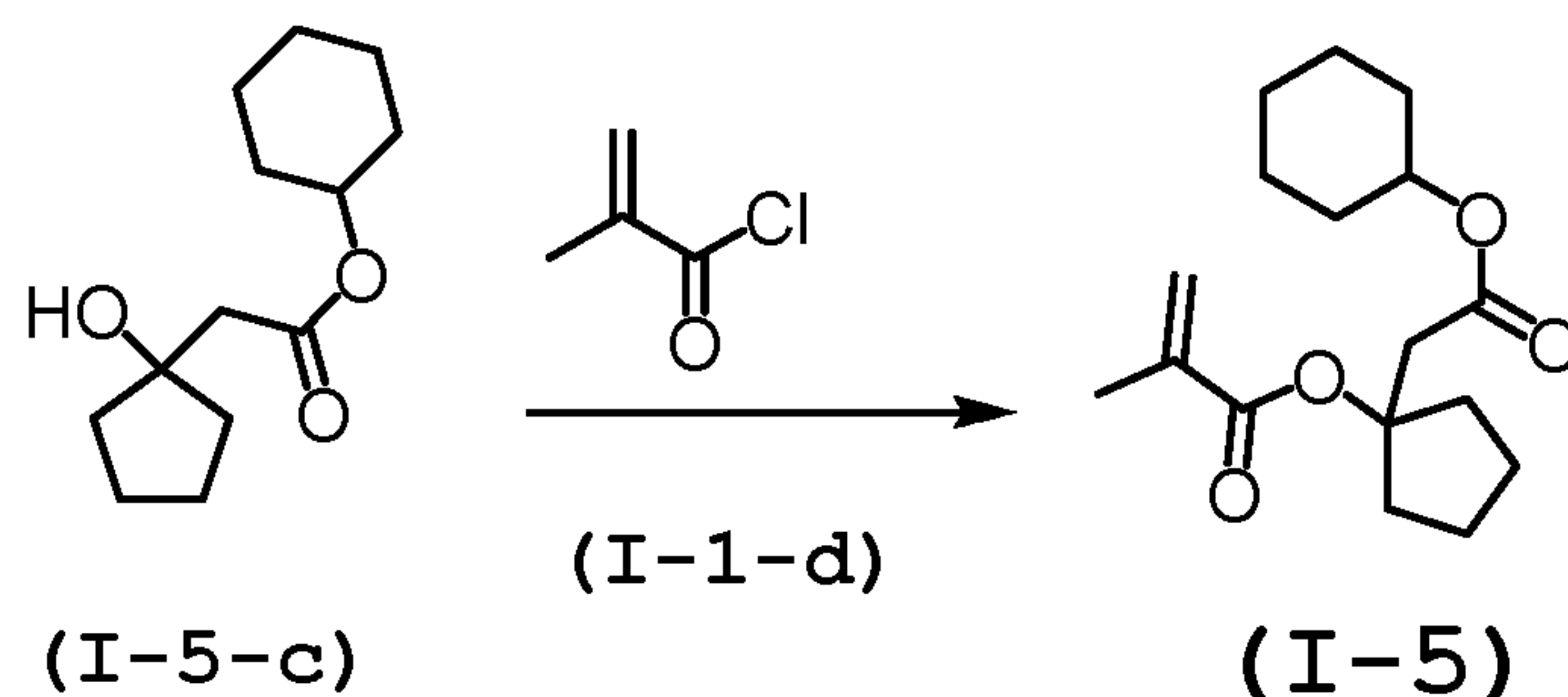
MASSE : 241,1 [M+H]⁺

[0199]

Exemple 3 : Synthèse du composé représenté par la formule (I-5)



3,89 parties de zinc et 40 parties d'éther tert-butylméthylique ont été mélangées, puis agitées à 23°C pendant 30 minutes. Au mélange ainsi obtenu, 0,47 partie de chlorure de triméthylsilyle a été ajoutée et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la température a été élevée à 35°C. Au mélange ainsi obtenu, 10 parties d'un composé représenté par la formule (I-5-a) ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 35°C pendant 1 heure et en outre par un refroidissement à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 4 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-b) et 6 parties d'éther tert-butylméthylique ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 55°C pendant 1 heure et en outre par un refroidissement à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 5,86 parties d'acide chlorhydrique à 37% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, puis par une concentration. Au résidu concentré ainsi obtenu, 50 parties de chloroforme et 35 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi obtenue, 35 parties d'eau échangée avec des ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée pour obtenir 5,57 parties d'un composé représenté par la formule (I-5-c).

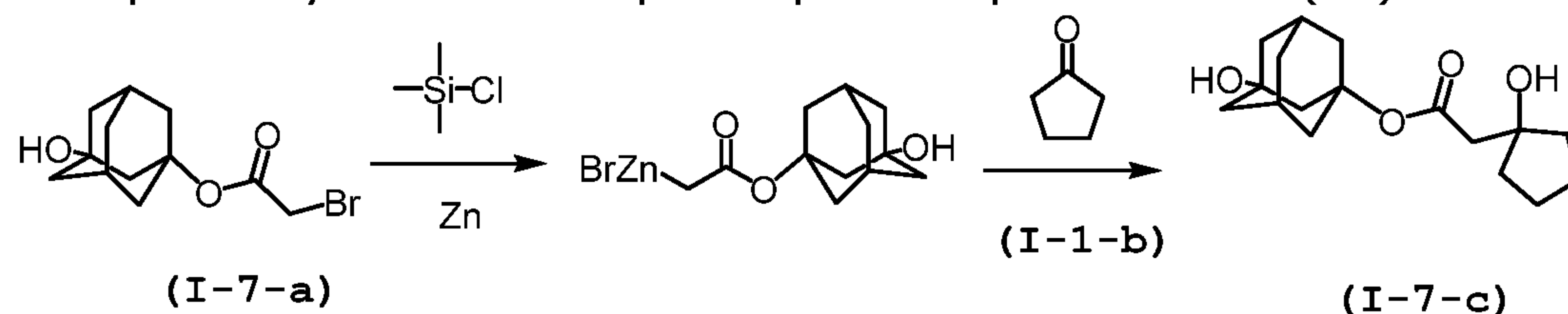


2,93 parties d'un composé représenté par la formule (I-5-c), 2,25 parties de pyridine, 0,32 partie de diméthylaminopyridine et 20 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, 2,03 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-d) ont été ajoutées goutte à goutte pendant 30 minutes, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 12 heures. Au mélange ainsi obtenu, 50 parties de n-heptane et 15 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi récupérée, 15 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos et en outre d'une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'eau à échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, moyennant quoi la couche organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée, puis la masse concentrée a été isolée au moyen d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 20/1) pour obtenir 2,18 parties d'un composé représenté par la formule (I-5).

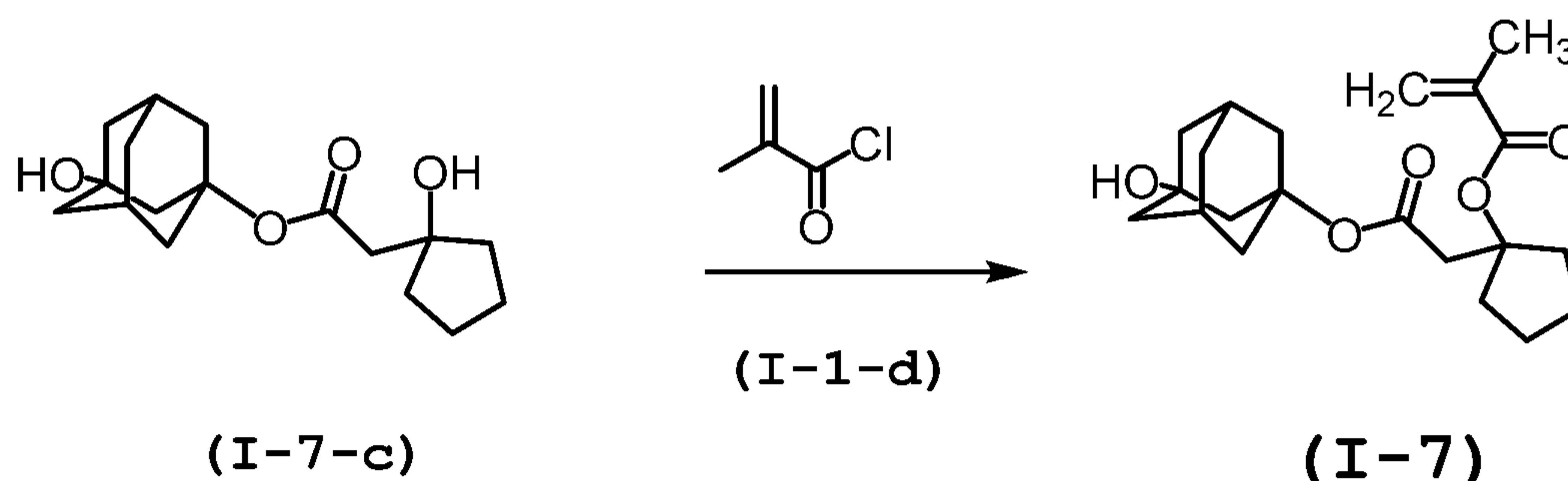
MASSE: 295,2 [M+H]⁺

[0200]

Exemple 4 : Synthèse du composé représenté par la formule (I-7)



3,89 parties de zinc et 40 parties d'éther tert-butylméthylique ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes. Au mélange ainsi obtenu, 0,47 partie de chlorure de triméthylsilyle a été ajoutée et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la température a été élevée à 35°C. Au mélange ainsi obtenu, 13 parties d'un composé représenté par la formule (I-7-a) ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 35°C pendant 1 heure et d'un refroidissement supplémentaire à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 4 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-b) et 6 parties d'éther tert-butylméthylique ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 55°C pendant 1 heure et en outre par un refroidissement à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 5,86 parties d'acide chlorhydrique à 37% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, puis par une concentration. Au résidu concentré ainsi obtenu, 50 parties de chloroforme et 35 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi récupérée, 35 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée pour obtenir 3,89 parties d'un composé représenté par la formule (1-7-c).

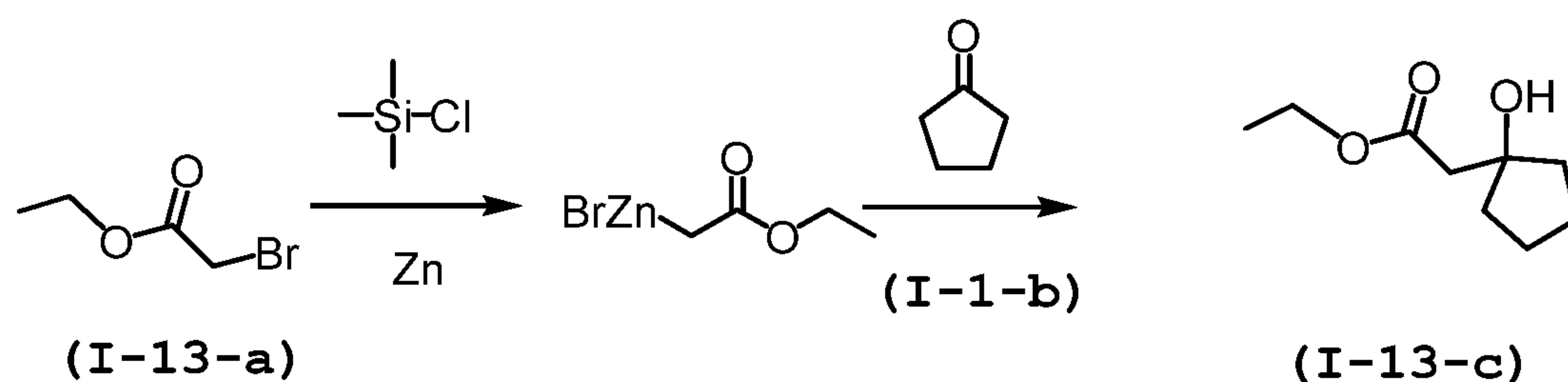


3,81 parties d'un composé représenté par la formule (I-7-c), 2,25 parties de pyridine, 0,32 partie de diméthylaminopyridine et 20 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, 2,03 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-d) ont été ajoutées goutte à goutte pendant 30 minutes, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 12 heures. Au mélange ainsi obtenu, 50 parties de n-heptane et 15 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi récupérée, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée, puis la masse concentrée a été isolée à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane/acétate d'éthyle = 10/1) pour obtenir 0,99 partie d'un composé représenté par la formule (I-7).

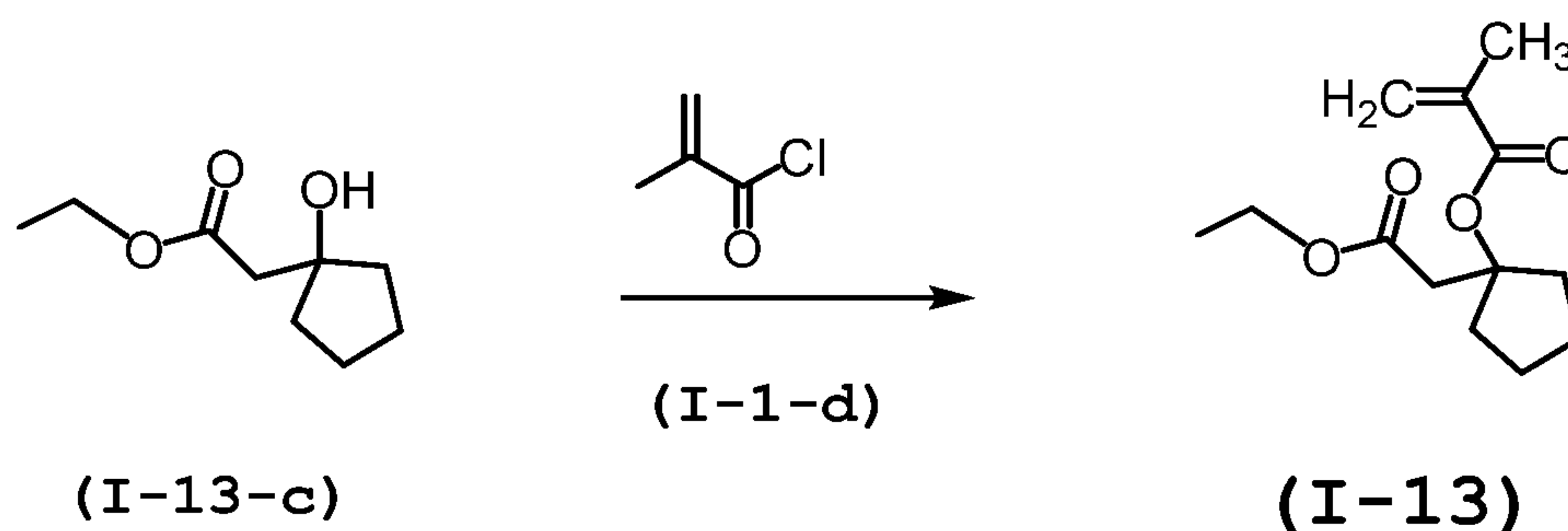
MASSE: 363,2 [M + H]⁺

[0201]

Exemple 5 : Synthèse du composé représenté par la formule (I-13)



- 5 3,89 parties de zinc et 40 parties d'éther tert-butylméthylique ont été mélangées, puis agitées à 23°C pendant 30 minutes. Au mélange ainsi obtenu, 0,47 partie de chlorure de triméthylsilyle a été ajoutée et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la température a été élevée à 35°C. Au mélange ainsi obtenu, 7,51 parties d'un composé représenté par la
- 10 formule (I-13-a) ont été ajoutées, suivies d'une agitation à 35°C pendant 1 heure et en outre par un refroidissement à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 4 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-b) et 6 parties d'éther tert-butylméthylique ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 55°C pendant 1 heure et en outre par un refroidissement à
- 15 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 5,86 parties d'acide chlorhydrique à 37% ont été ajoutées ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes puis par une concentration. Au résidu concentré ainsi obtenu, 50 parties de chloroforme et 35 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30
- 20 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi récupérée, 35 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche
- 25 organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée pour obtenir 2,89 parties d'un composé représenté par la formule (I-13-c).

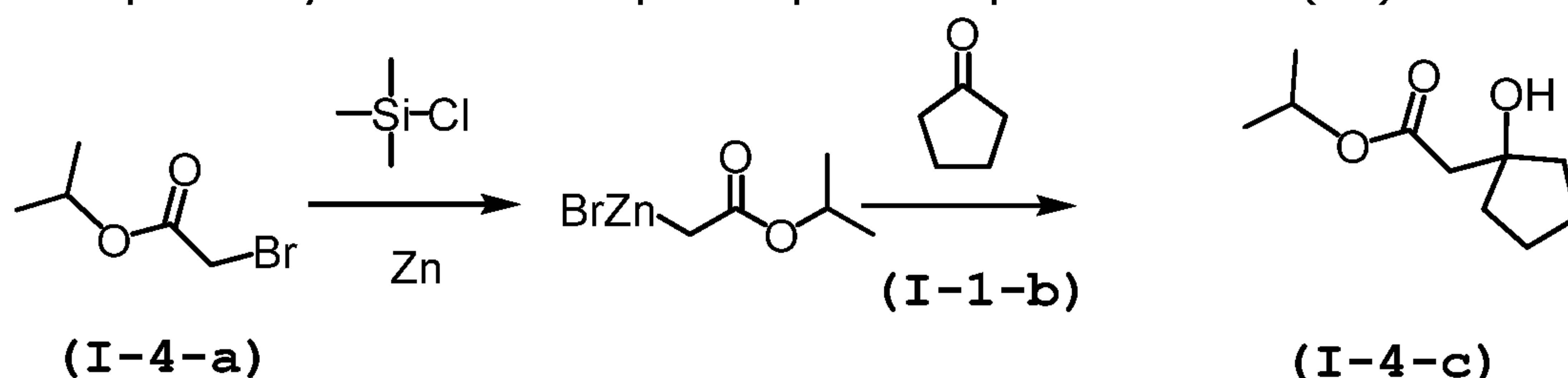


2,23 des parties d'un composé représenté par la formule (I-13-c),
 2,25 parties de pyridine, 0,32 partie de diméthylaminopyridine et 20
 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une
 5 agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à
 5°C. Au mélange ainsi obtenu, 2,03 parties d'un composé représenté par
 la formule (I-1-d) ont été ajoutées goutte à goutte pendant 30 minutes,
 ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 12 heures. Au mélange
 ainsi obtenu, 50 parties de n-heptane et 15 parties d'une solution aqueuse
 10 de carbonate de potassium à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par
 une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une
 isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été
 récupérée. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'une solution
 aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une
 15 agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une
 isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été
 récupérée. A la couche organique ainsi récupérée, 15 parties d'eau ayant
 subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une
 agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une
 20 isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été
 récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La
 couche organique ainsi récupérée a été concentrée, puis la masse
 concentrée a été isolée à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N
 (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc.,
 25 solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 10/1) pour
 obtenir 1,88 partie d'un composé représenté par la formule (I-13).

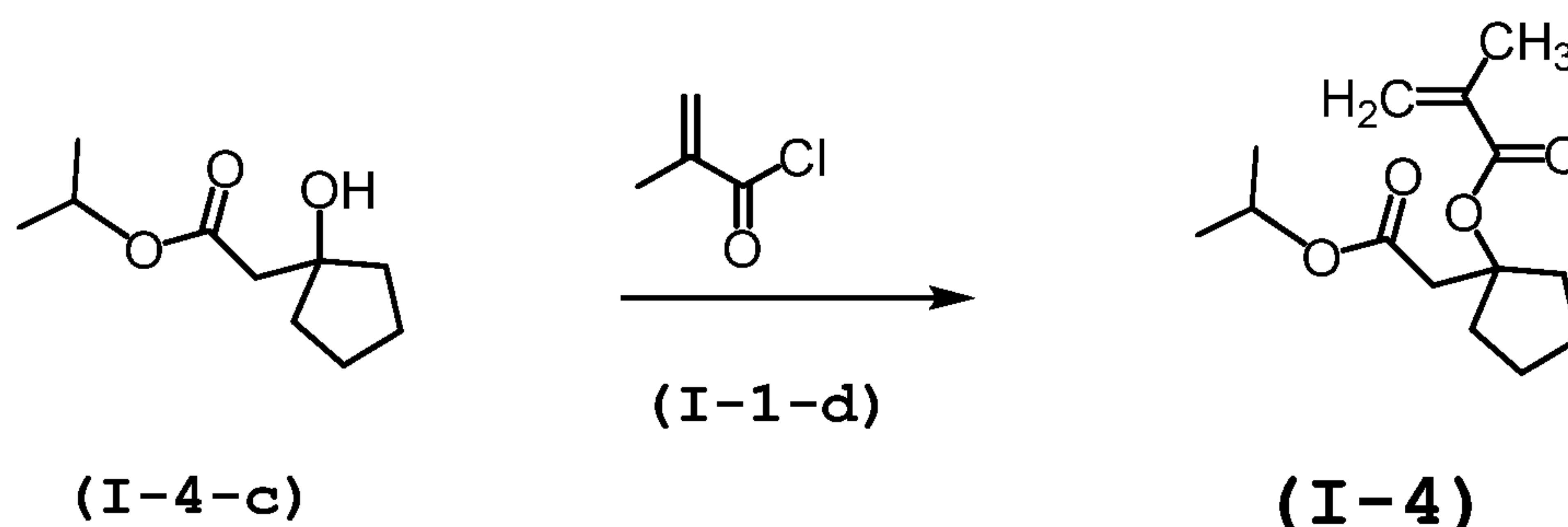
MASSE: 241,1 [M + H]⁺

[0202]

Exemple 6 : Synthèse du composé représenté par la formule (I-4)



3,89 parties de zinc et 40 parties d'éther tert-butylméthylique ont été mélangées, puis agitées à 23°C pendant 30 minutes. Au mélange ainsi obtenu, 0,47 partie de chlorure de triméthylsilyle a été ajoutée et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la température a été élevée à 35°C. Au mélange ainsi obtenu, 8,14 parties d'un composé représenté par la formule (I-4-a) ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 35°C pendant 1 heure et en outre par un refroidissement à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 4 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-b) et 6 parties d'éther tert-butylméthylique ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 55°C pendant 1 heure et en outre par un refroidissement à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 5,86 parties d'acide chlorhydrique à 37% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, puis par une concentration. Au résidu concentré ainsi obtenu, 50 parties de chloroforme et 35 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi récupérée, 35 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée pour obtenir 2,77 parties d'un composé représenté par la formule (I-4-c).

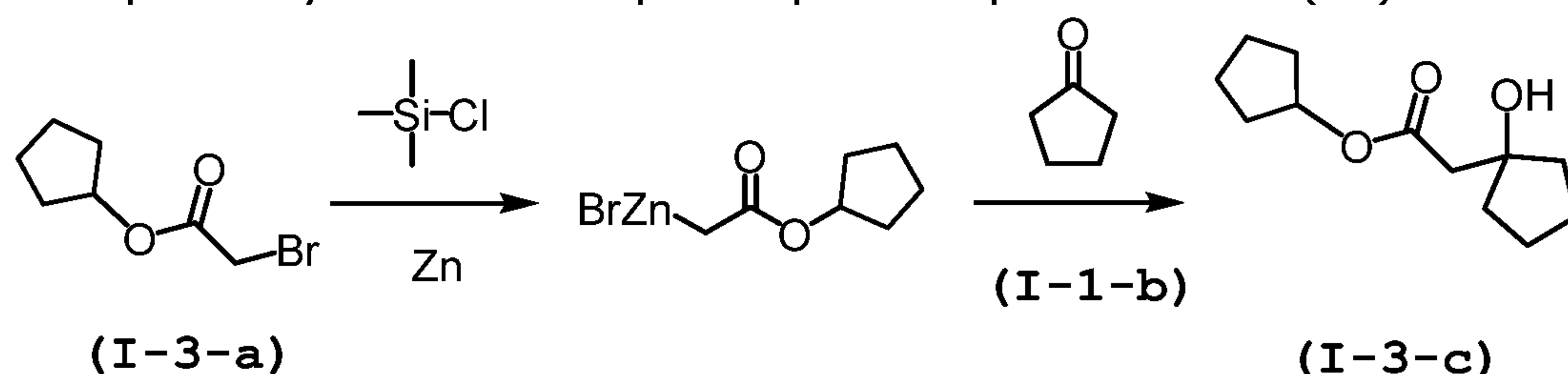


2,41 parties d'un composé représenté par la formule (I-4-c), 2,25 parties de pyridine, 0,32 partie de diméthylaminopyridine et 20 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, 2,03 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-d) ont été ajoutées goutte à goutte pendant 30 minutes, puis agitées à 23°C pendant 12 heures. Au mélange ainsi obtenu, 50 parties de n-heptane et 15 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi récupérée, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée, puis la masse concentrée a été isolée à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 10/1) pour obtenir 1,69 partie d'un composé représenté par la formule (I-4).

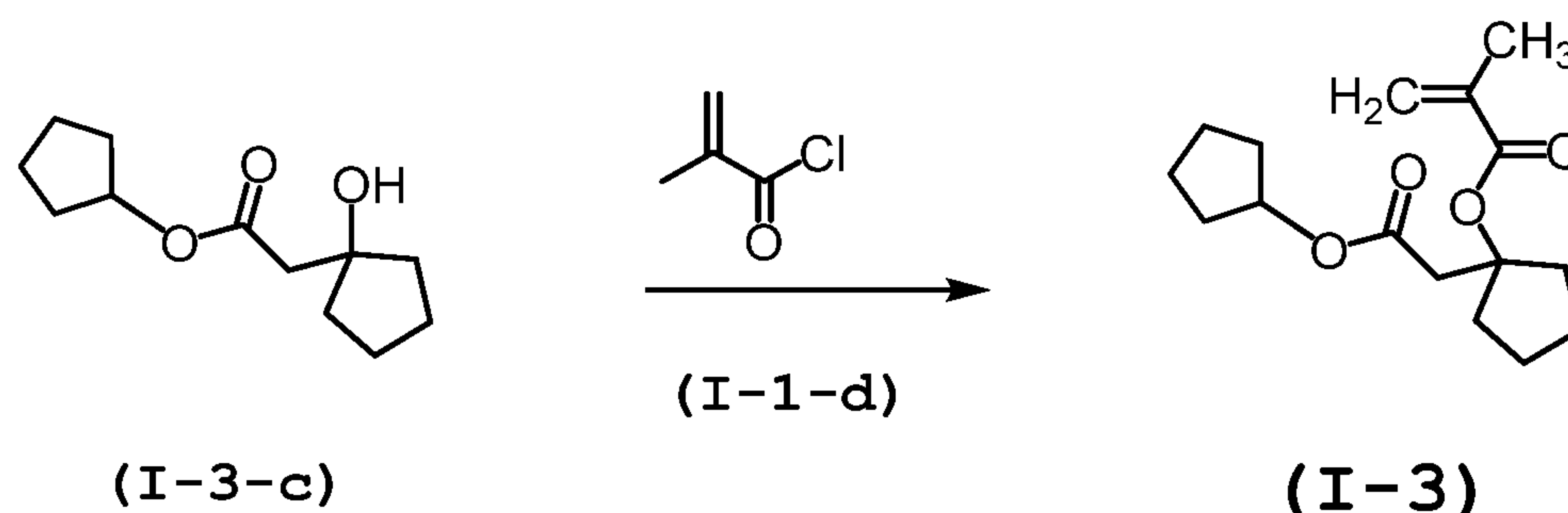
MASSE: 255,2 [M + H]⁺

[0203]

Exemple 7 : Synthèse du composé représenté par la formule (I-3)



- 3,89 parties de zinc et 40 parties d'éther tert-butylméthylique ont été
 5 mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30
 minutes. Au mélange ainsi obtenu, 0,47 partie de chlorure de
 triméthylsilyle a été ajoutée et, après agitation à 23°C pendant 30
 minutes, la température a été élevée à 35°C. Au mélange ainsi obtenu,
 9,31 parties d'un composé représenté par la formule (I-3-a) ont été
 10 ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 35°C pendant 1 heure et
 d'un refroidissement supplémentaire à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 4
 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-b) et 6 parties d'éther
 tert-butylméthylique ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation
 à 55°C pendant 1 heure et en outre par un refroidissement à 23°C. Au
 15 mélange ainsi obtenu, 5,86 parties d'acide chlorhydrique à 37% ont été
 ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes,
 puis par une concentration supplémentaire. Au résidu concentré ainsi
 obtenu, 50 parties de chloroforme et 35 parties d'eau ayant subi un
 échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à
 20 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par
 séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche
 organique ainsi récupérée, 35 parties d'eau ayant subi un échange d'ions
 ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30
 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à
 25 quoi la couche organique a été récupérée. Cette opération de lavage à
 l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été
 concentrée pour obtenir 4,58 parties d'un composé représenté par la
 formule (I-3-c).

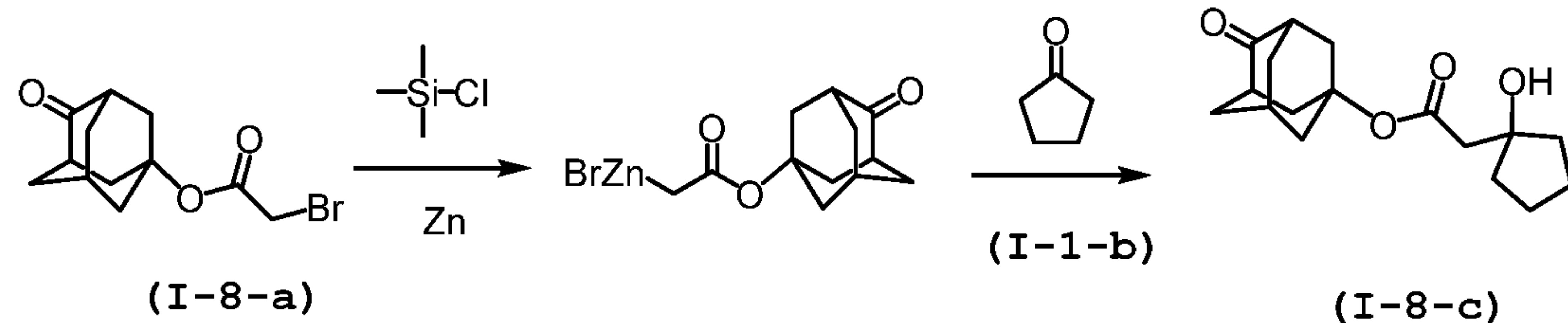


2,75 parties d'un composé représenté par la formule (I-3-c), 2,25 parties de pyridine, 0,32 partie de diméthylaminopyridine et 20 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, 2,03 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-d) ont été ajoutées goutte à goutte en 30 minutes, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 12 heures. Au mélange ainsi obtenu, 50 parties de n-heptane et 15 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, de repos et en outre d'une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi récupérée, 15 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée, puis la masse concentrée a été isolée à l'aide d'une colonne (gel de silice 60N (sphérique, neutre) 100-210 μm ; fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., développant un solvant: n-heptane / acétate d'éthyle = 10/1) pour obtenir 1,91 partie d'un composé représenté par la formule (I-3).

MASSE: 281,2 $[\text{M}+\text{H}]^+$

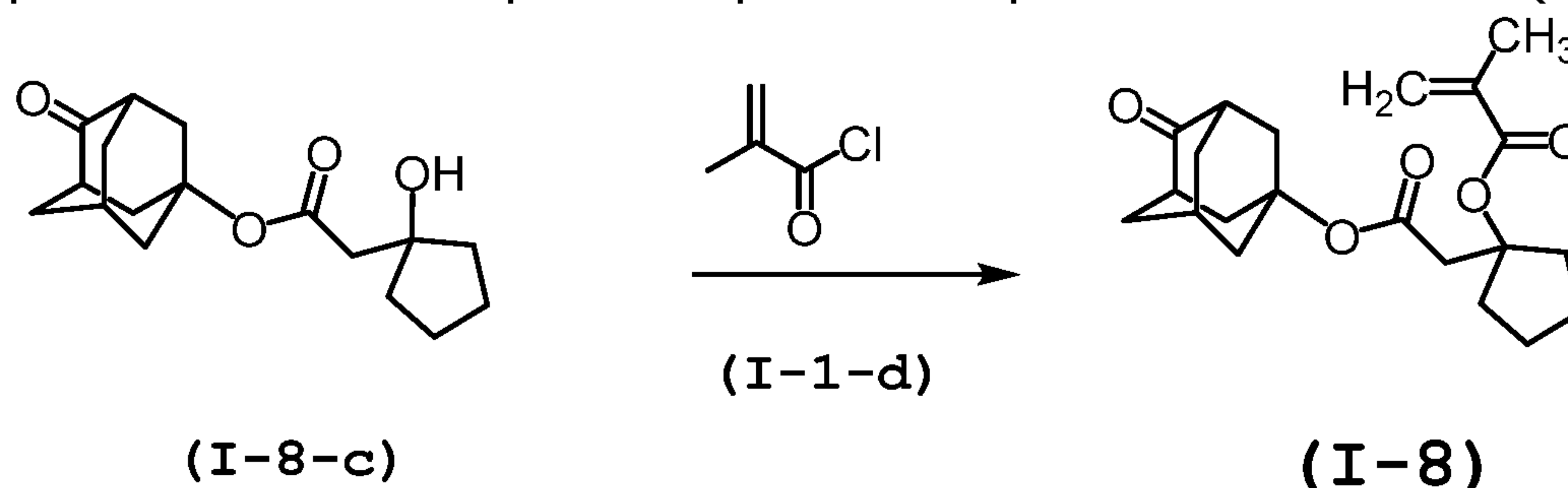
[0204]

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



3,89 parties de zinc et 40 parties d'éther tert-butylméthylique ont été mélangées, puis agitées à 23°C pendant 30 minutes. Au mélange ainsi obtenu, 0,47 partie de chlorure de triméthylsilyle a été ajoutée et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, la température a été élevée à 35°C. Au mélange ainsi obtenu, 12,91 parties d'un composé représenté par la formule (I-8-a) ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 35°C pendant 1 heure et en outre par un refroidissement à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 4 parties d'un composé représenté par la formule (I-1-b) et 6 parties d'éther tert-butylméthylique ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 55°C pendant 1 heure et en outre par un refroidissement à 23°C. Au mélange ainsi obtenu, 5,86 parties d'acide chlorhydrique à 37% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, puis par une concentration. Au résidu concentré ainsi obtenu, 50 parties de chloroforme et 35 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. A la couche organique ainsi obtenue, 35 parties d'eau échangée avec des ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. Cette opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique ainsi récupérée a été concentrée pour obtenir 3,81

parties d'un composé représenté par la formule (I-8-c).

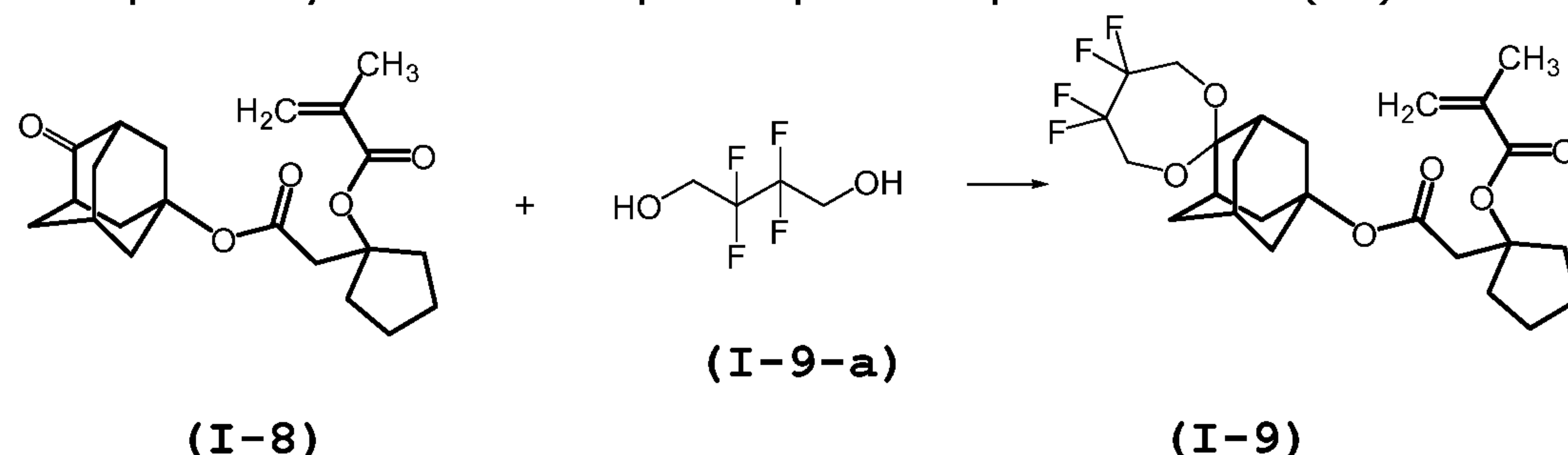


3,78 Des parties d'un composé représenté par la formule (I-8-c),
 5 2,25 parties de pyridine, 0,32 partie de diméthylaminopyridine et 20
 parties d'acétonitrile ont été mélangées, ce qui a été suivi par une
 agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre par un refroidissement à
 5°C. Au mélange ainsi obtenu, 2,03 parties d'un composé représenté par
 la formule (I-1-d) ont été ajoutées goutte à goutte en 30 minutes, ce qui a
 10 été suivi par une agitation à 23°C pendant 12 heures. Au mélange ainsi
 obtenu, 50 parties de n-heptane, 15 parties d'une solution aqueuse de
 carbonate de potassium à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une
 agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une
 isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été
 15 récupérée. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'une solution
 aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une
 agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une
 isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été
 récupérée. A la couche organique ainsi obtenue, 15 parties d'eau ayant
 20 subi un échange d'ions ont été ajoutées, suivies d'une agitation à 23°C
 pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par
 séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. Cette
 opération de lavage à l'eau a été répétée trois fois. La couche organique
 ainsi récupérée a été concentrée, puis la masse concentrée a été isolée à
 25 l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm;
 fabriquée par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-
 heptane / acétate d'éthyle = 10/1) pour obtenir 1,42 partie d'un composé
 représenté par la formule (I-8).

MASSE: 361,2 [M + H] +

[0205]

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



2,26 parties d'un composé représenté par la formule (I-8), 1,52 parties d'un composé représenté par la formule (I-9-a) et 30 parties de chloroforme ont été mélangées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, 0,06 partie d'acide sulfurique a été ajouté, ce qui a été suivi par une agitation à 40°C pendant 2 heures et en outre par un refroidissement à 23°C. Au produit de réaction ainsi obtenu, 10 parties d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 10% ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes, une mise au repos, puis par une isolation par séparation. A la couche organique ainsi récupérée, 10 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre d'une isolation par séparation, grâce à quoi la couche organique a été récupérée. Cette solution de lavage à l'eau a été réalisée quatre fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée, puis la masse concentrée a été isolée à l'aide d'une colonne (gel de silice 60 N (sphérique, neutre) 100-210 µm; fabriqué par Kanto Chemical Co., Inc., solvant de développement: n-heptane / acétate d'éthyle = 10/1) pour obtenir 0,65 partie d'un composé représenté par la formule (I-9).

MASSE: 505,2 [M + H]⁺

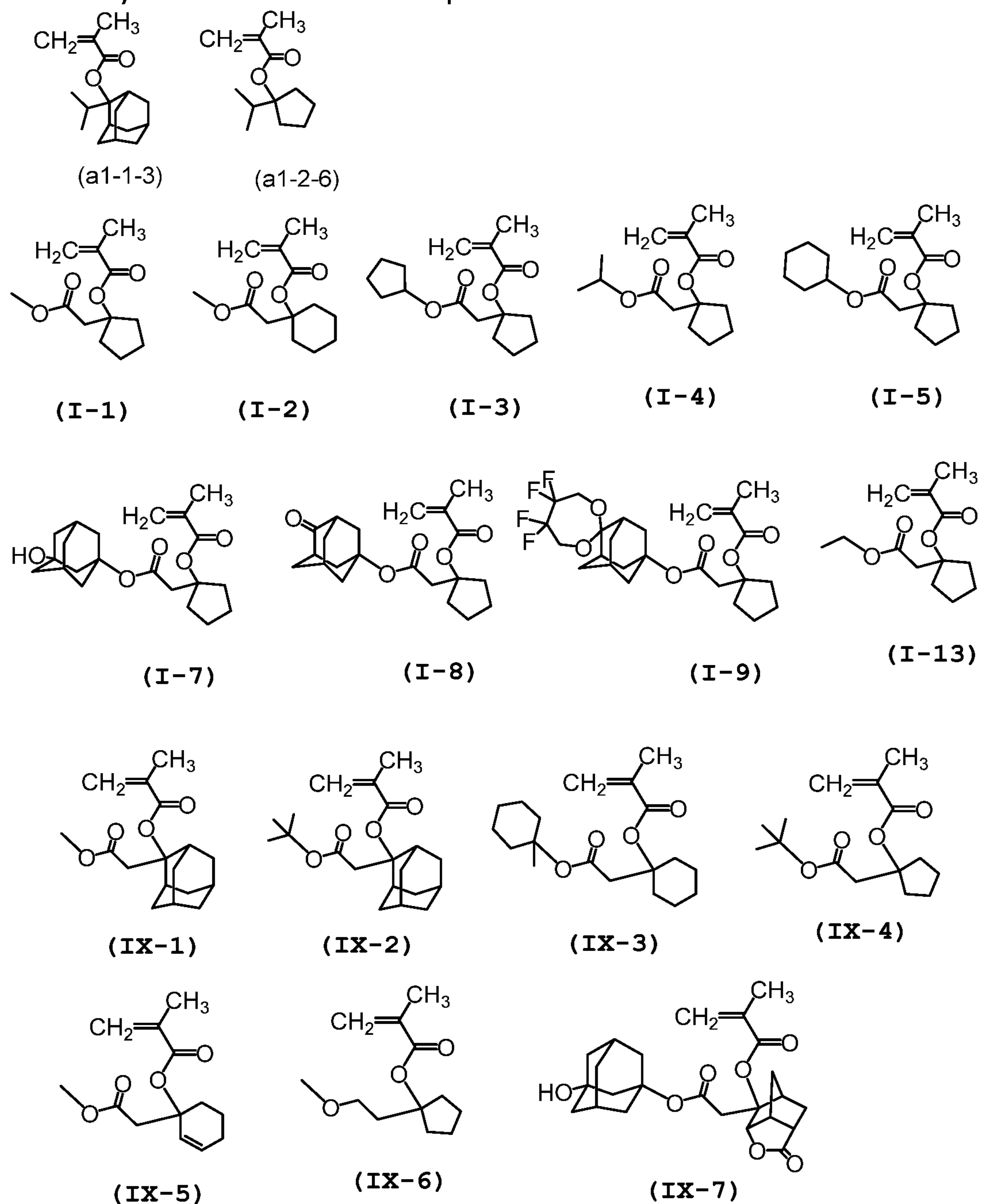
25

30

[0206]

Synthèse de résine

Les composés (monomères) utilisés par addition à l'acétoxystyrène dans la synthèse de la résine sont présentés ci-dessous.



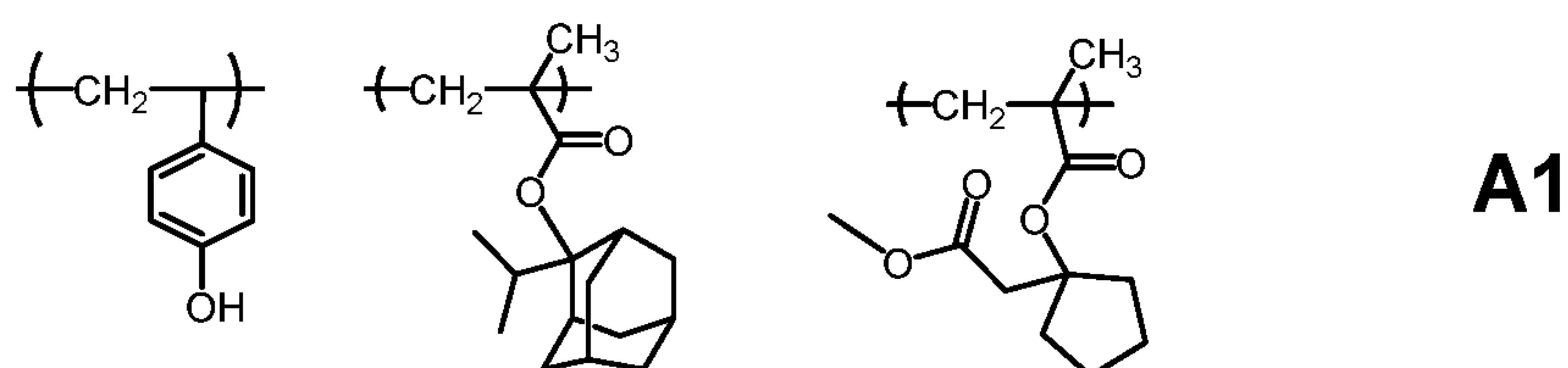
5

Dans la suite, ces monomères sont appelés "monomère (a1-1-3)" selon le numéro de formule.

[0207]

Exemple 10 [Synthèse de la résine A1]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (a1-1-3) et un monomère (I-1) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:24:38 [acétoxystyrène: monomère (a1-1-3): monomère (I-1)] et de la méthylisobutylcétone a ensuite été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures puis par 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 un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 72 %. Cette résine A1 a les unités structurales suivantes.

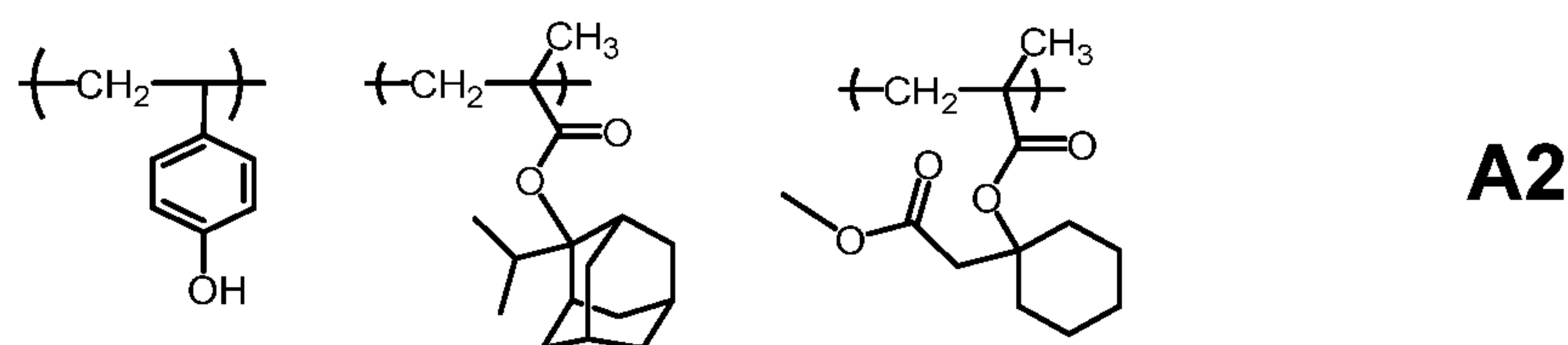


[0208]

Exemple 11 [Synthèse de la résine A2]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (a1-1-3) et un monomère (I-2) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:24:38 [acétoxystyrène: monomère (a1-1-3): monomère (I-2)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% en moles sur la base du nombre

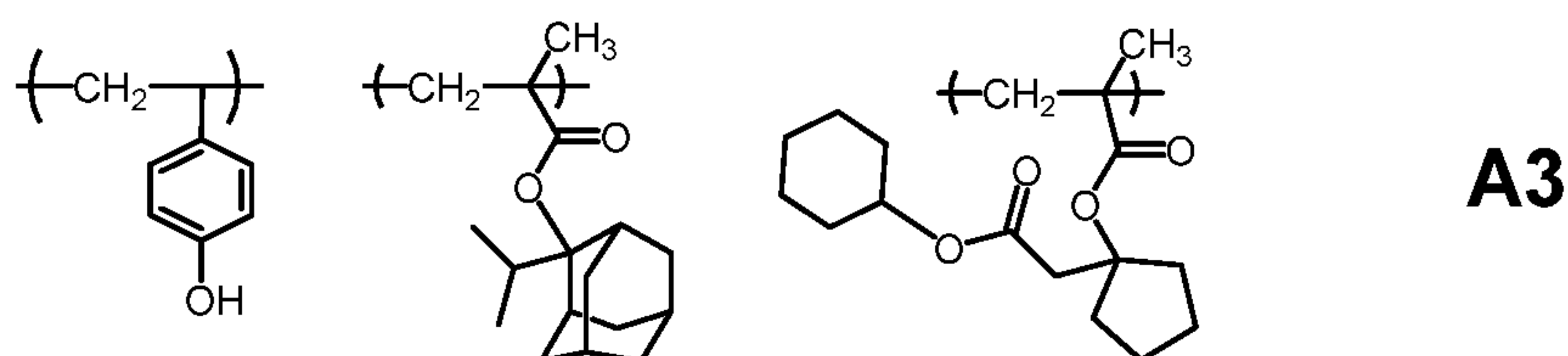
molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation du mélange par chauffage à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine A2 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 70%. Cette résine A2 a les unités structurales suivantes.



[0209]

Exemple 12 [Synthèse de la résine A3]

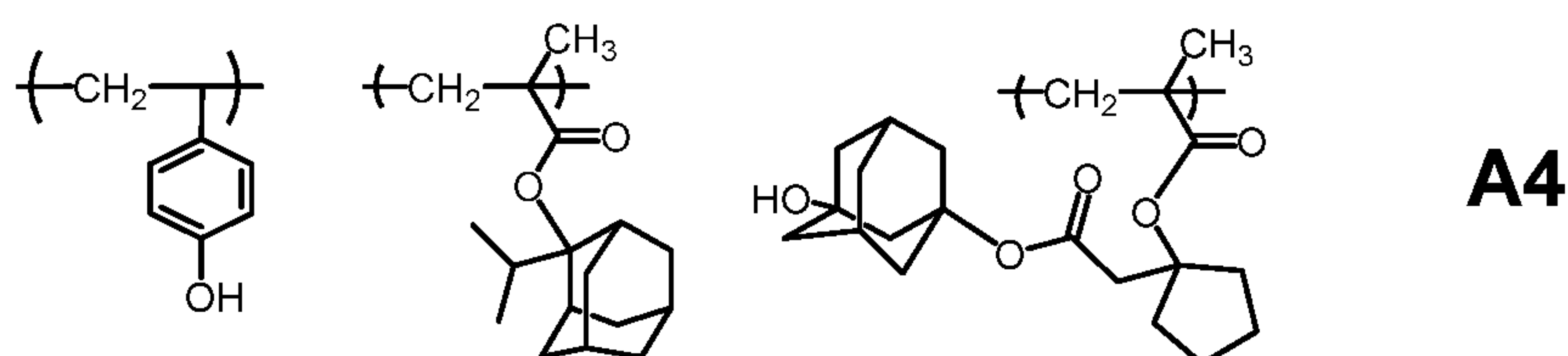
On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (a1-1-3) et un monomère (I-5) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:24:38 [acétoxystyrène: monomère (a1-1-3): monomère (I-5)] et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine A3 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 76%. Cette résine A3 a les unités structurales suivantes.



[0210]

Exemple 13 [Synthèse de la résine A4]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (a1-1-3) et un monomère (I-7) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:24:38 [acétoxystyrène: monomère (a1-1-3): monomère (I-7)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine A4 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,5 \times 10^3$ avec un rendement de 64%. Cette résine A4 a les unités structurales suivantes.

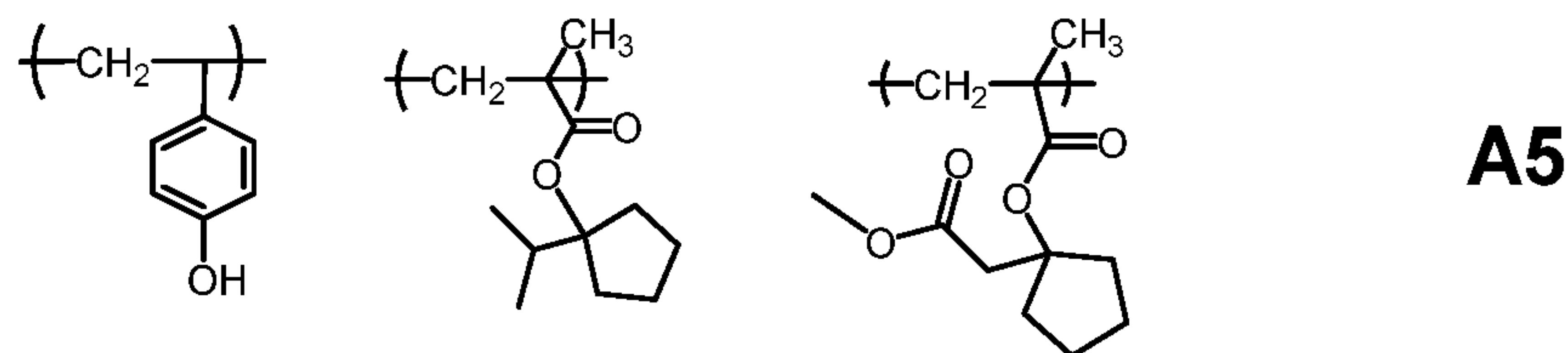


[0211]

Exemple 14 [Synthèse de la résine A5]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (a1-2-6) et un monomère (I-1) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:38:24 [acétoxystyrène: monomère (a1-2-6): monomère (I-1)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi d'une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine A5 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,2 \times 10^3$ avec un rendement de 89%. Cette résine A5 a les unités structurales suivantes.

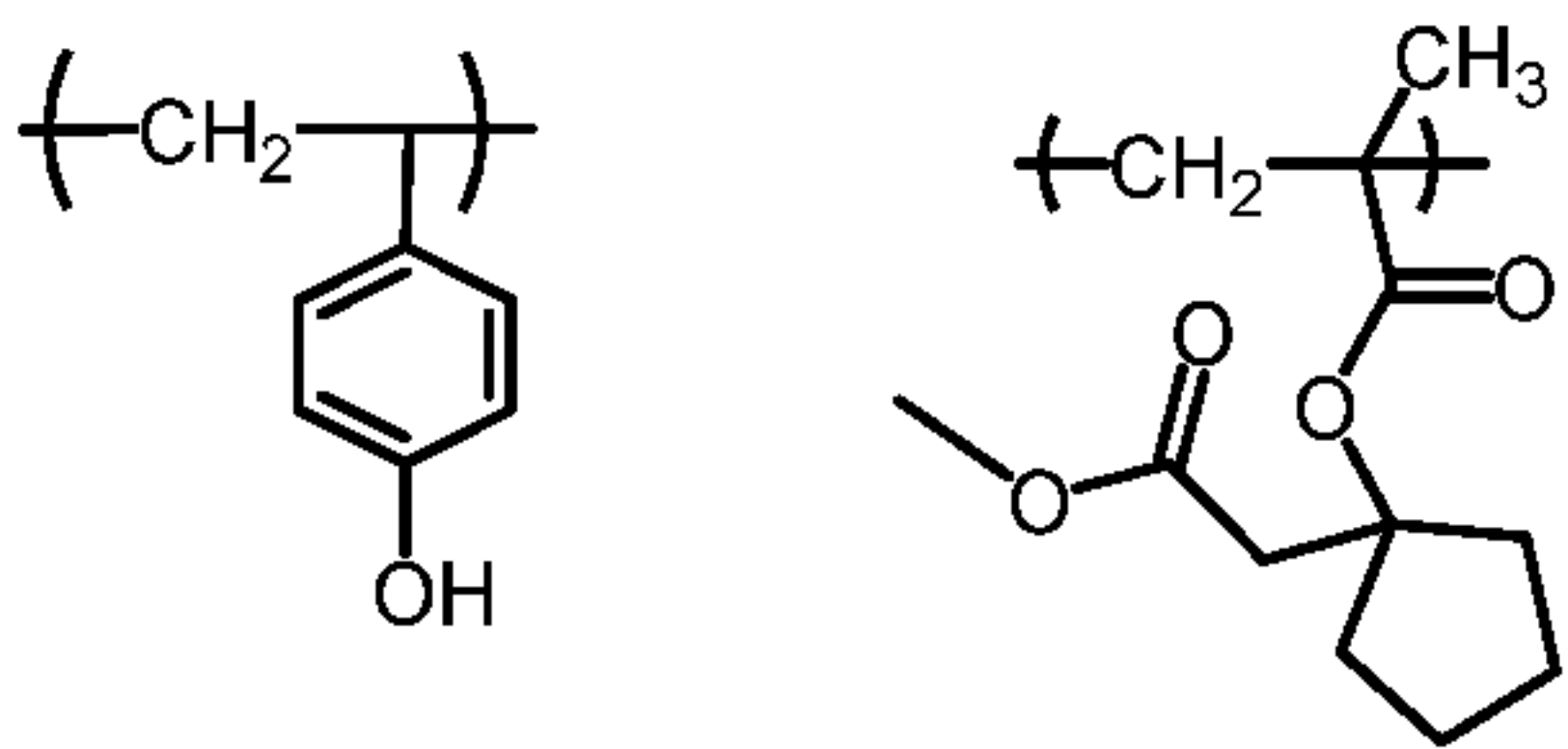


[0212]

Exemple 15 [Synthèse de la résine A6]

On a utilisé de l'acétoxystyrène et un monomère (I-1) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:62 [acétoxystyrène: monomère (I-1)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une 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 67%. Cette résine A6 a les unités structurelles suivantes.

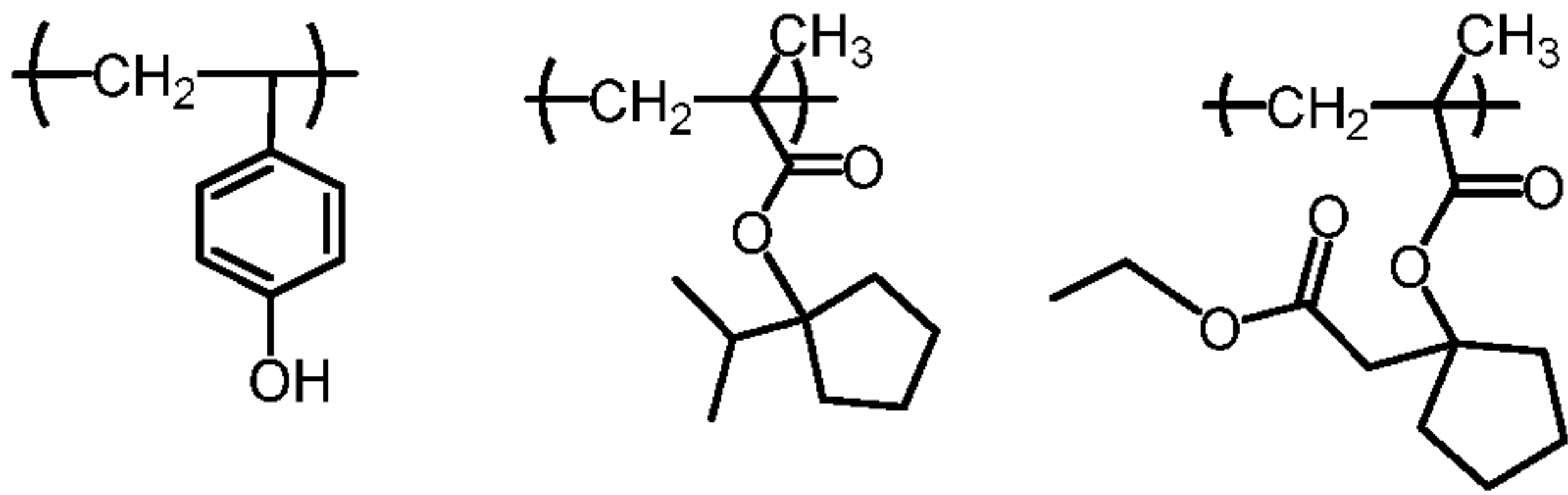


A6

[0213]

5 Exemple 16 [Synthèse de la résine A7]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (a1-2-6) et un monomère (I-13) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:38:24 [acétoxystyrène: monomère (a1-2-6): monomère (I-13)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine A7 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,3 \times 10^3$ avec un rendement de 88 %. Cette résine A7 a les unités structurelles suivantes.



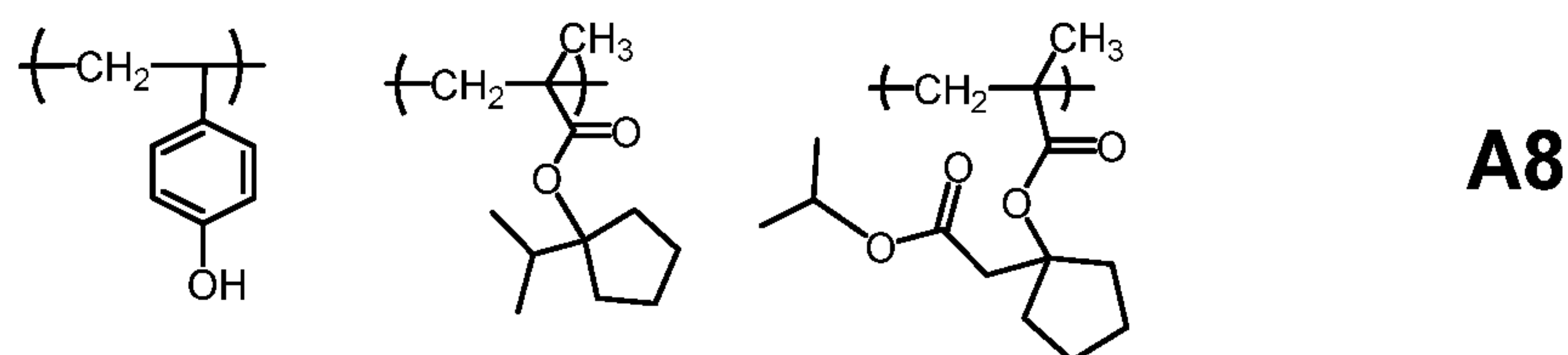
A7

[0214]

Exemple 17 [Synthèse de la résine A8]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (a1-2-6) et un monomère (I-4) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:38:24 [acétoxystyrène: monomère (a1-2-

6): monomère (I-4)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine A8 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 86 %. Cette résine A8 a les unités structurales suivantes.



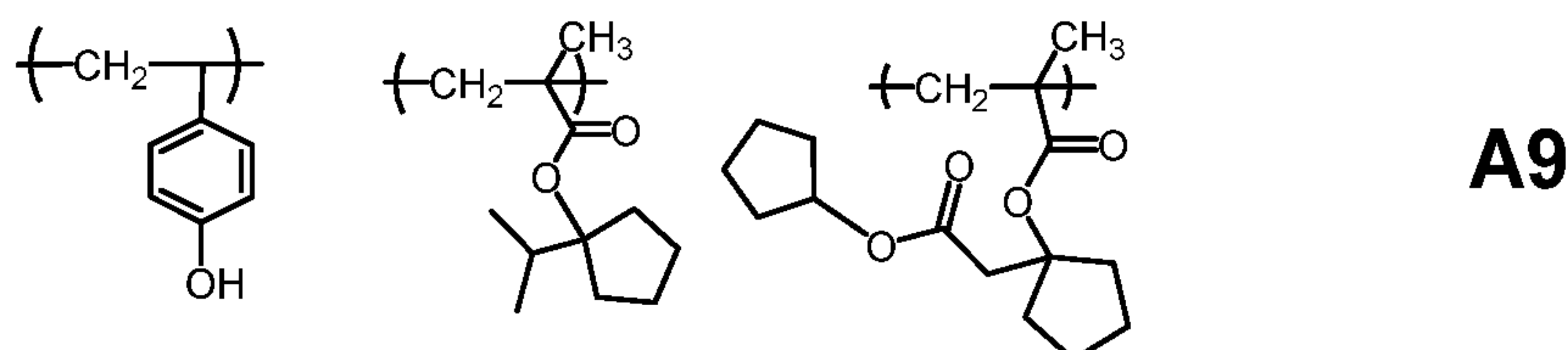
[0215]

Exemple 18 [Synthèse de la résine A9]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (a1-2-6) et un monomère (I-3) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:38:24 [acétoxystyrène: monomère (a1-2-6): monomère (I-3)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été

versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine A9 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,6 \times 10^3$ avec un rendement de 80 %. Cette résine A9 a les

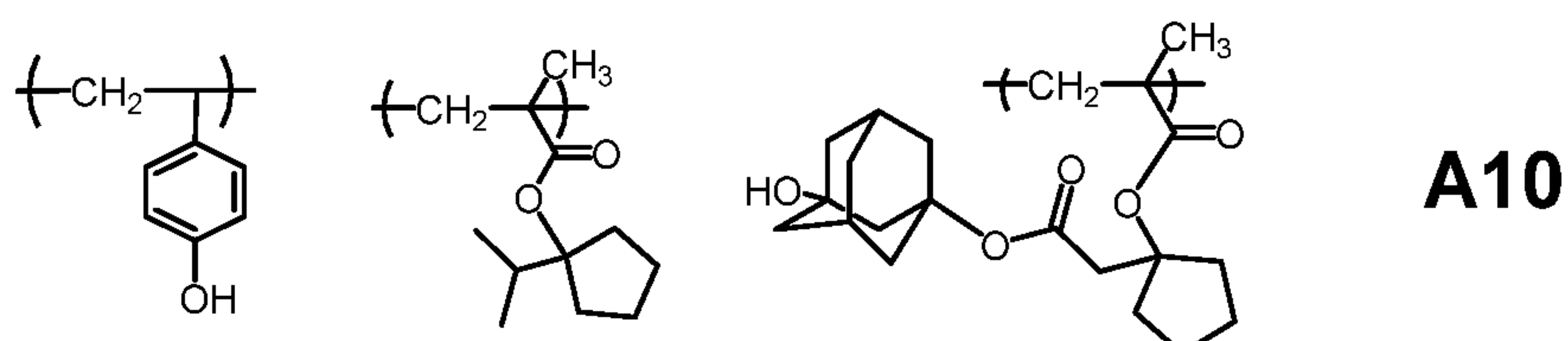
5 unités structurales suivantes.



[0216]

Exemple 19 [Synthèse de la résine A10]

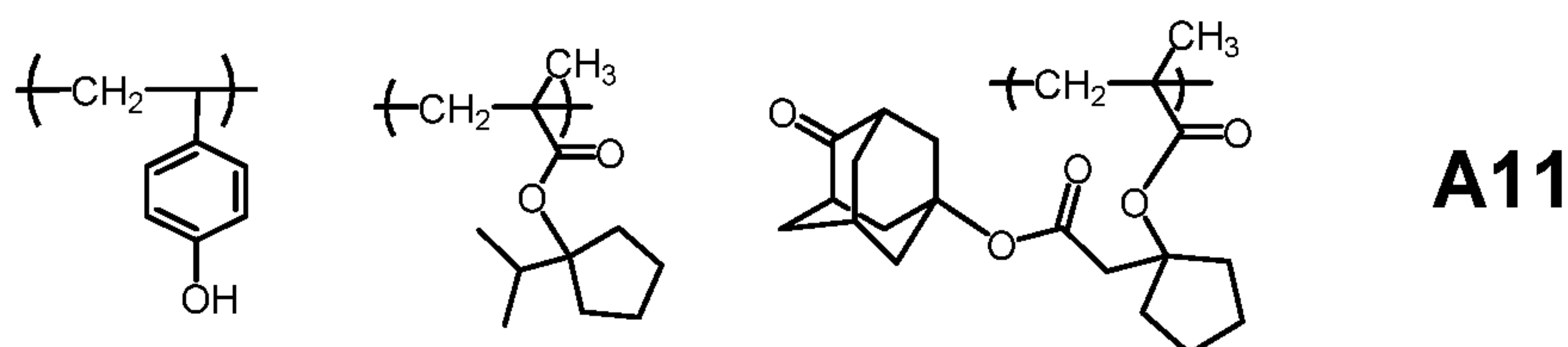
On a utilisé de l'acétoxystyrène, du monomère (a1-2-6) et du monomère (I-7) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:38:24 [acétoxystyrène: monomère (a1-2-6): monomère (I-7)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile et de l'azobis (2,4-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine A10 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 77 %. Cette résine A10 a les



[0217]

Exemple 20 [Synthèse de la résine A11]

On utilise de l'acétoxystyrène, un monomère (a1-2-6) et un monomère (I-8) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:38:24 [acétoxystyrène: monomère (a1-2-6): monomère (I-8)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine A11 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,5 \times 10^3$ avec un rendement de 79%. Cette résine A11 a les unités structurales suivantes.

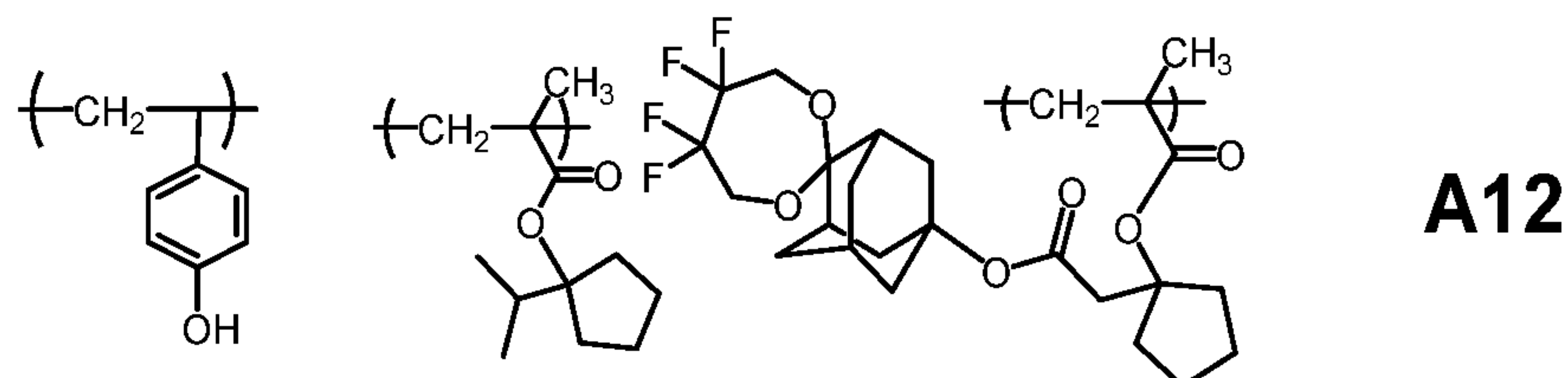


[0218]

Exemple 21 [Synthèse de la résine A12]

On a utilisé de l'acétoxystyrène, un monomère (a1-2-6) et un monomère (I-9) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:38:24 [acétoxystyrène: monomère (a1-2-6): monomère (I-9)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% en moles sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une

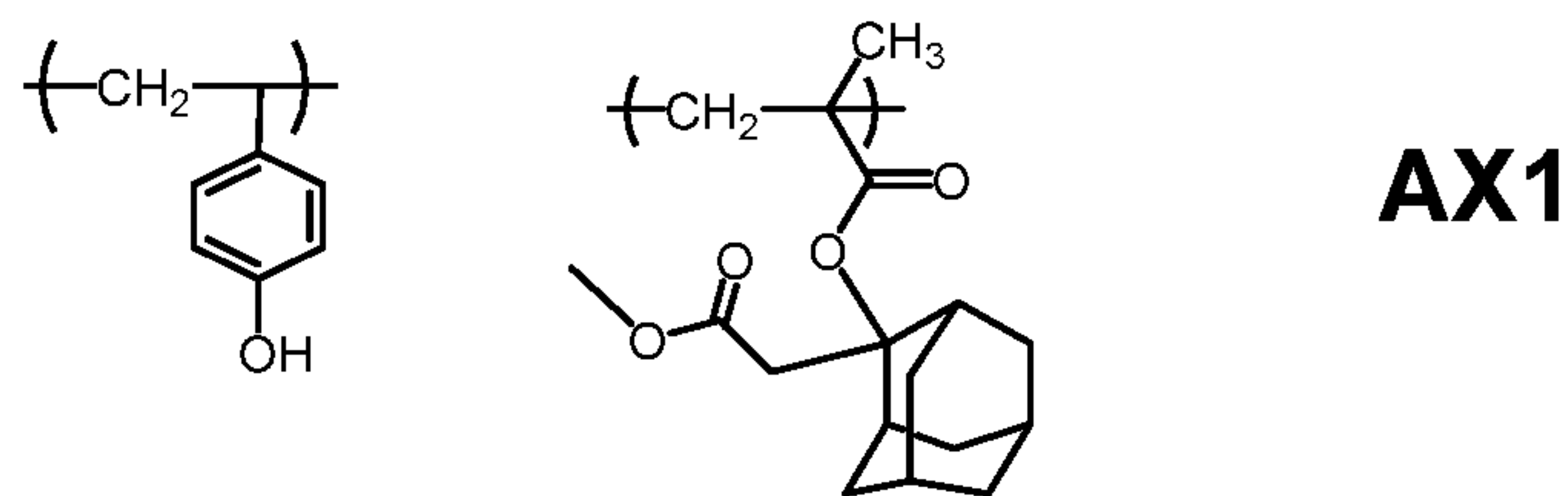
polymérisation du mélange par chauffage à 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine A12 (copolymère) ayant une masse moléculaire moyenne en poids d'environ $5,2 \times 10^3$ avec un rendement de 71 %. Cette résine A12 a les unités structurales suivantes.



[0219]

Exemple de synthèse 1 [Synthèse de la résine AX1]

On a utilisé de l'acétoxystyrène et un monomère (IX-1) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:62 [acétoxystyrène: monomère (IX-1)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine AX1 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,4 \times 10^3$ avec un rendement de 66 %. Cette résine AX1 a les unités structurales suivantes.



[0220]

Exemple de synthèse 2 [Synthèse de la résine AX2]

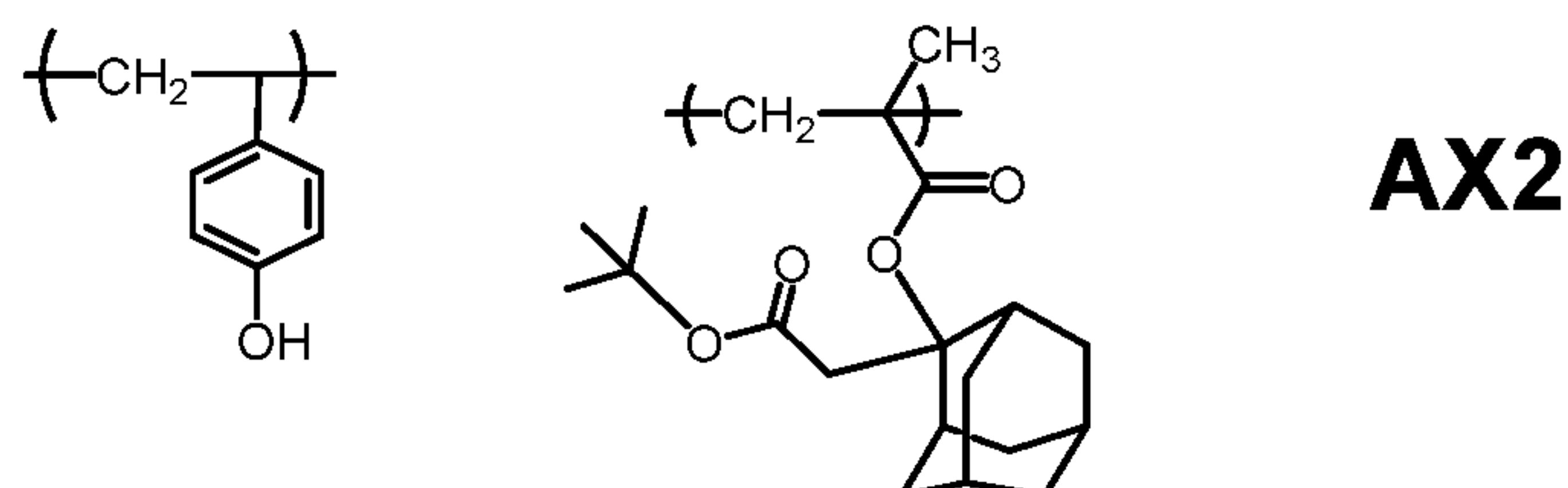
En utilisant de l'acétoxystyrène et un monomère (IX-2) comme

5 monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:62 [acétoxystyrène: monomère (IX-2)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en

10 des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été

15 ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine AX2 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids

20 d'environ $5,3 \times 10^3$ avec un rendement de 60%. Cette résine AX2 a les unités structurales suivantes.

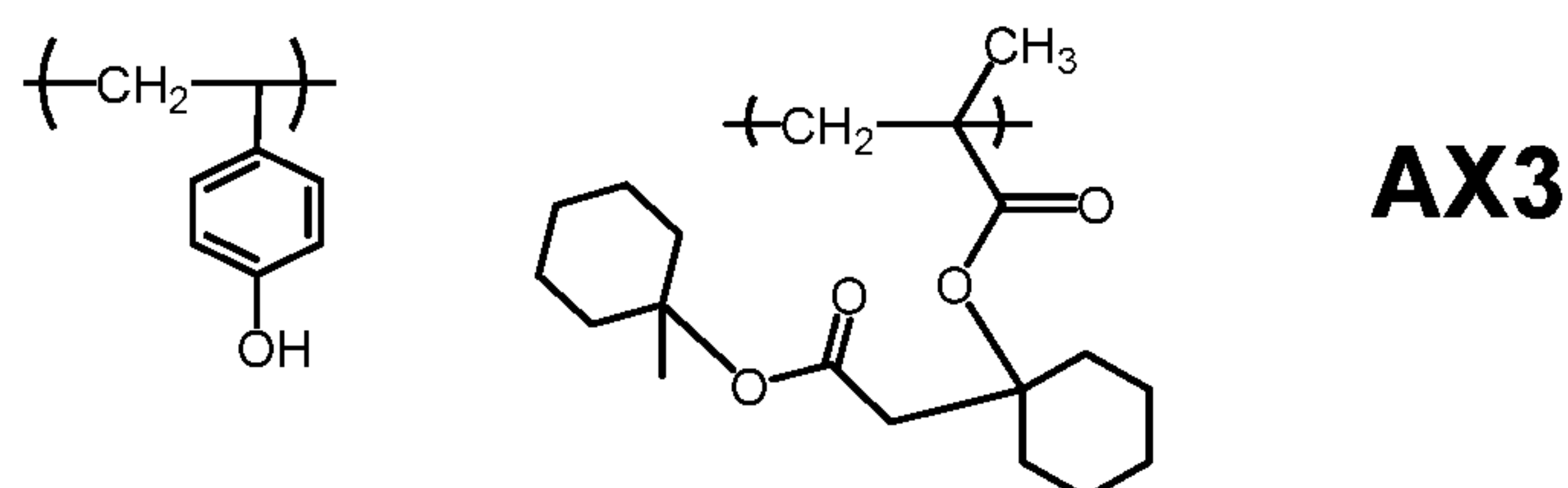


[0221]

Exemple de synthèse 3 [Synthèse de la résine AX3]

25 On a utilisé de l'acétoxystyrène et un monomère (IX-3) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:62 [acétoxystyrène: monomère (IX-3)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine AX3 (copolymère) ayant une poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,5 \times 10^3$ avec un rendement de 72 %. Cette résine AX3 a les unités structurales suivantes.

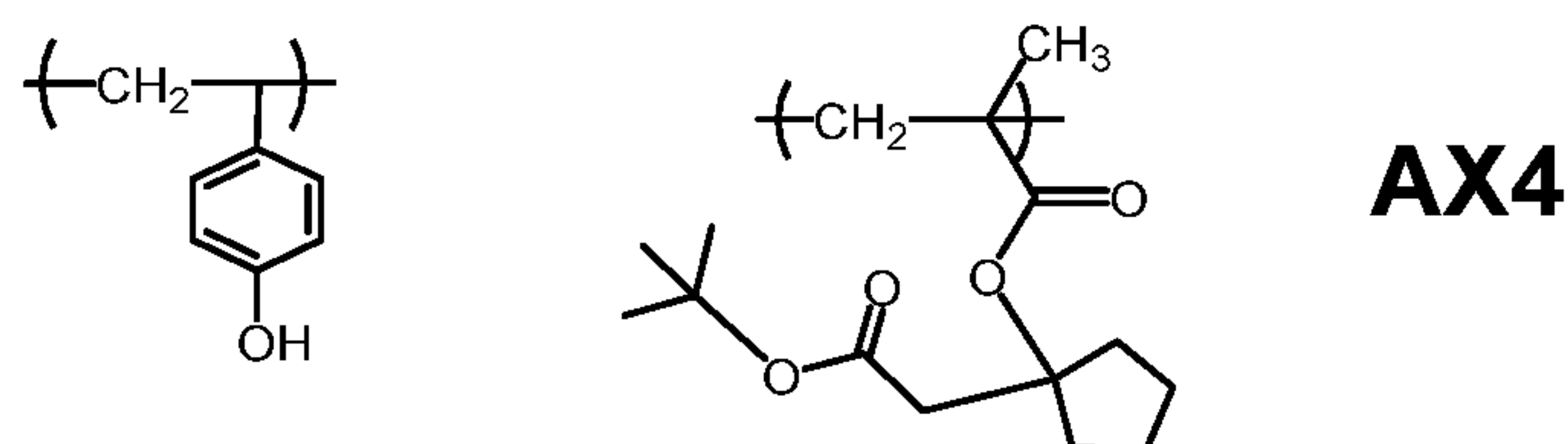


15 [0222]

Exemple de synthèse 4 [Synthèse de la résine AX4]

On a utilisé de l'acétoxystyrène et un monomère (IX-4) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:62 [acétoxystyrène: monomère (IX-4)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine AX4 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids

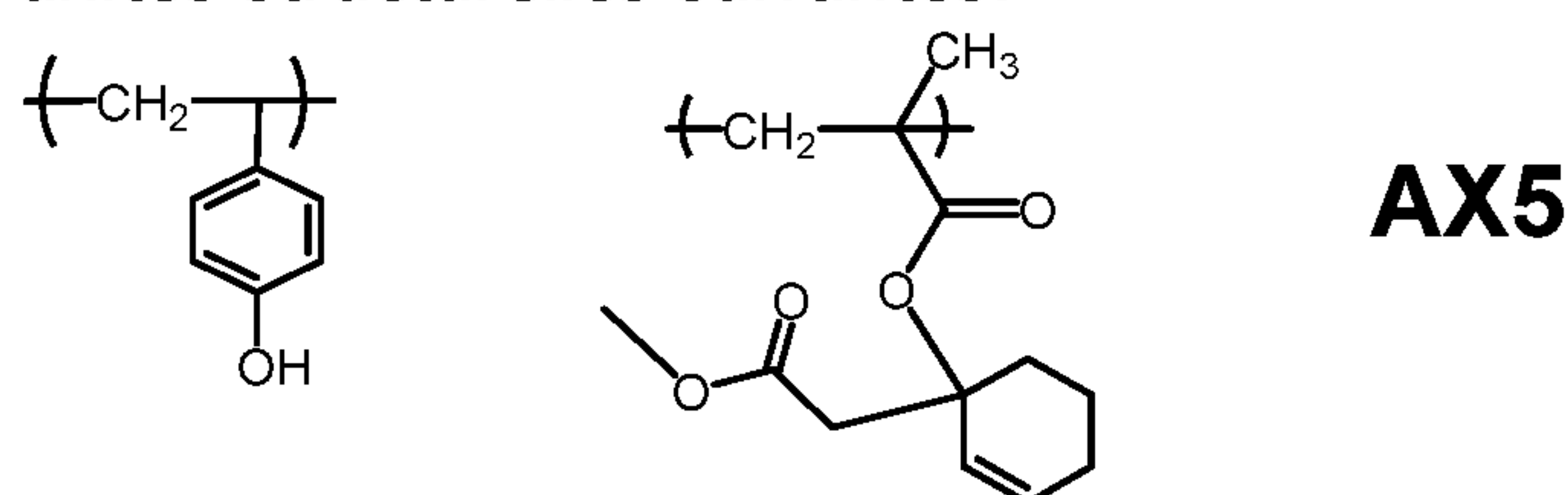
d'environ $5,6 \times 10^3$ avec un rendement de 78%. Cette résine AX4 a les unités structurales suivantes.



[0223]

5 Exemple de synthèse 5 [Synthèse de la résine AX5]

On a utilisé de l'acétoxystyrène et un monomère (IX-5) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:62 [acétoxystyrène: monomère (IX-5)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine AX5 (copolymère) ayant une masse moléculaire moyenne en poids d'environ $5,3 \times 10^3$ avec un rendement de 66 %. Cette résine AX5 a les unités structurales suivantes.

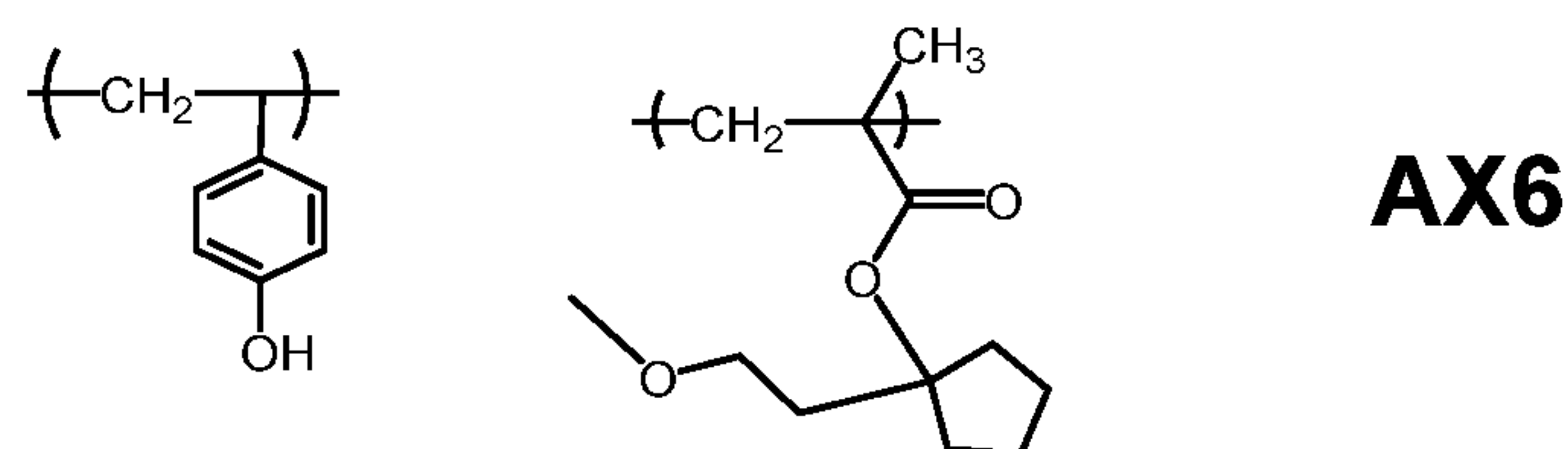


25 [0224]

Exemple de synthèse 6 [Synthèse de la résine AX6]

On a utilisé de l'acétoxystyrène et un monomère (IX-6) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:62 [acétoxystyrène: monomère (IX-6)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine AX6 (copolymère) ayant un poids moléculaire moyen en poids d'environ $5,7 \times 10^3$ avec un rendement de 82 %. Cette résine AX6 a les unités structurales suivantes.

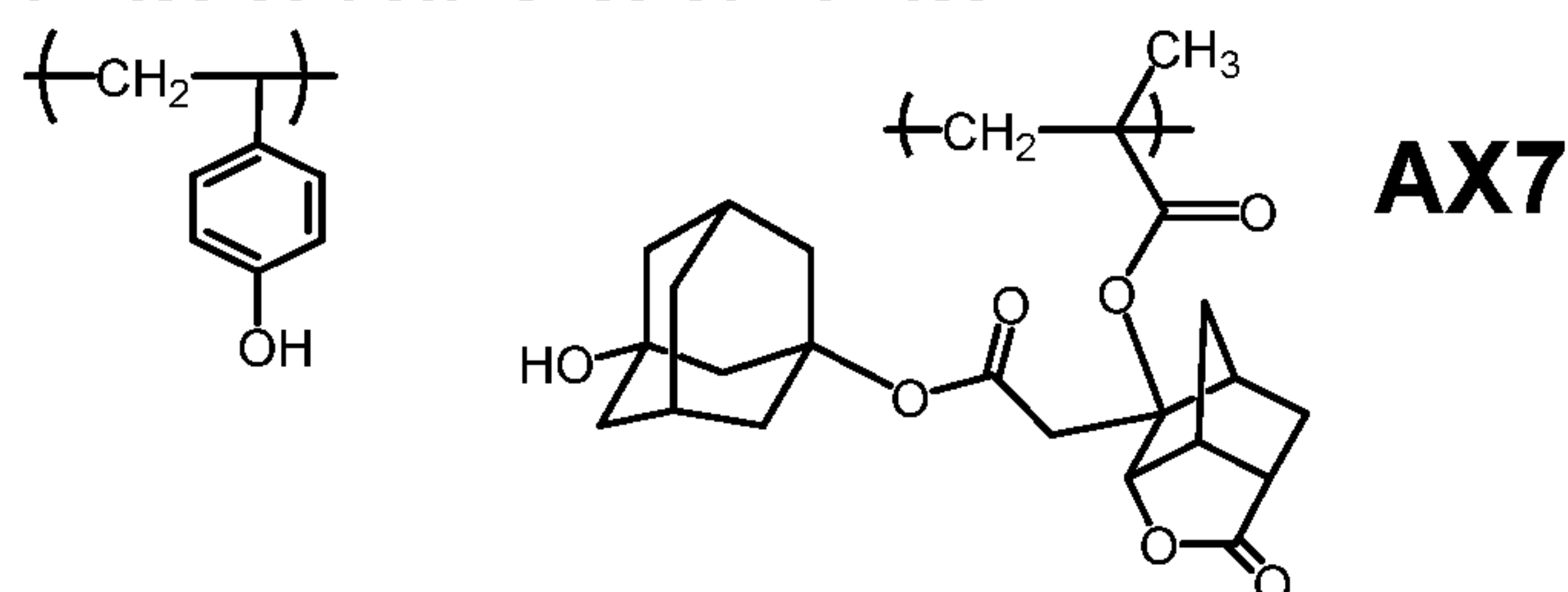


[0225]

Exemple de synthèse 7 [Synthèse de la résine AX7]

On a utilisé de l'acétoxystyrène et un monomère (IX-7) comme monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:62 [acétoxystyrène: monomère (IX-7)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée 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-diméthylvarelonitrile) en tant qu'amorceurs ont été ajoutés en des quantités de 2,1% en moles et 6,3% 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 73°C pendant environ 5 heures. A la solution de réaction de polymérisation ainsi obtenue, une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium à 25% a été ajoutée, ce qui a été suivi par une agitation pendant 12 heures, puis par une isolation par séparation. La couche organique ainsi obtenue a été versée dans une grande quantité de n-heptane pour précipiter une résine, ce qui a été suivi par une filtration et d'une collecte pour obtenir une résine AX7 (copolymère) ayant une masse moléculaire moyenne en poids

d'environ $5,1 \times 10^3$ avec un rendement de 59%. Cette résine AX7 a les unités structurelles suivantes.



5 [0226]

<Préparation des compositions de Resist>

Le mélange obtenu en mélangeant puis 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

10 préparer des compositions de résist.

[Tableau 1]

Composition de résist	Résine	Générateur d'acide	Agent de désactivation	PB / PEB
Composition 1	A1 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition 2	A2 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition 3	A3 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition 4	A4 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition 5	A5 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition 6	A6 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parts	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition 7	A7 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition 8	A8 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition 9	A9 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 parts	130°C/120°C
Composition 10	A10 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition 11	A11 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition 12	A12 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition Comparative 1	AX1 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition Comparative 2	AX2 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition Comparative 3	AX3 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C

Composition Comparative 4	AX4 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition Comparative 5	AX5 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition Comparative 6	AX6 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C
Composition Comparative 7	AX7 = 10 parties	B1-25 = 3,4 parties	D1 = 0,7 partie	130°C/120°C

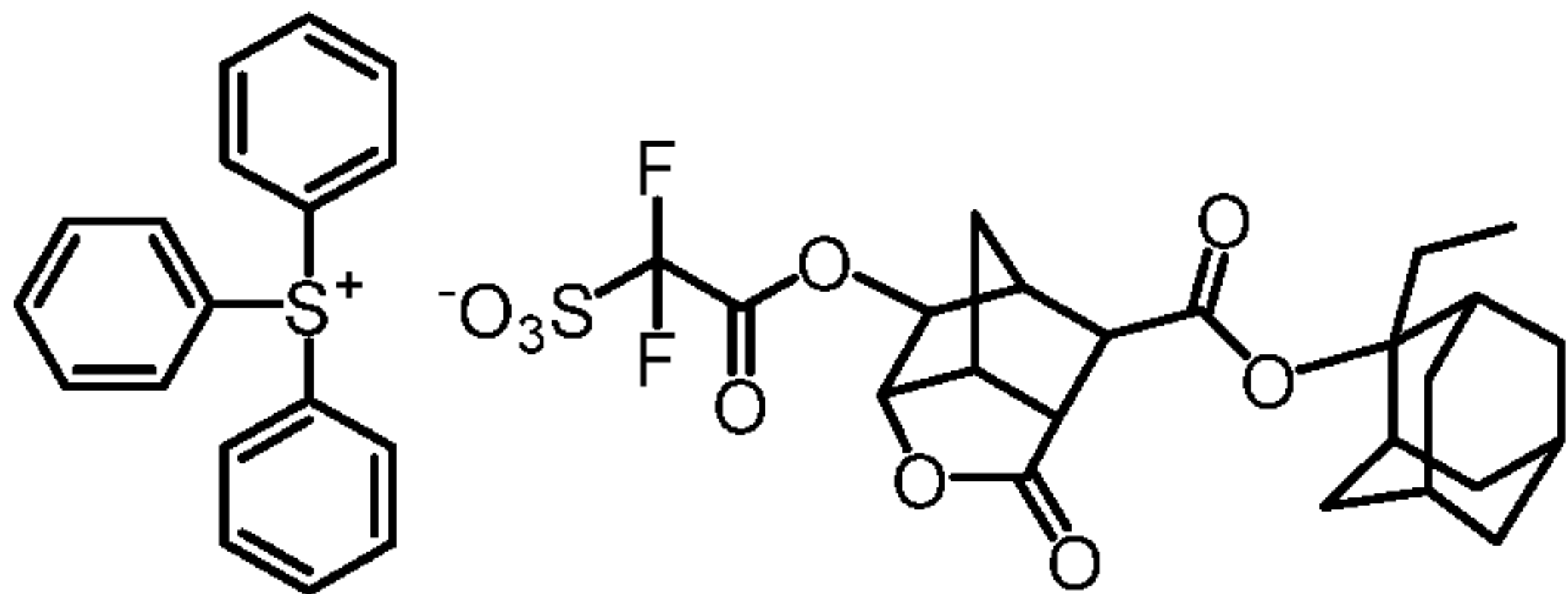
[0227]

<Résine>

A1 à A12, AX1 à AX7: Résine A1 à Résine A12, Résine AX1 à Résine AX7.

5 <Générateur d'acide (B)>

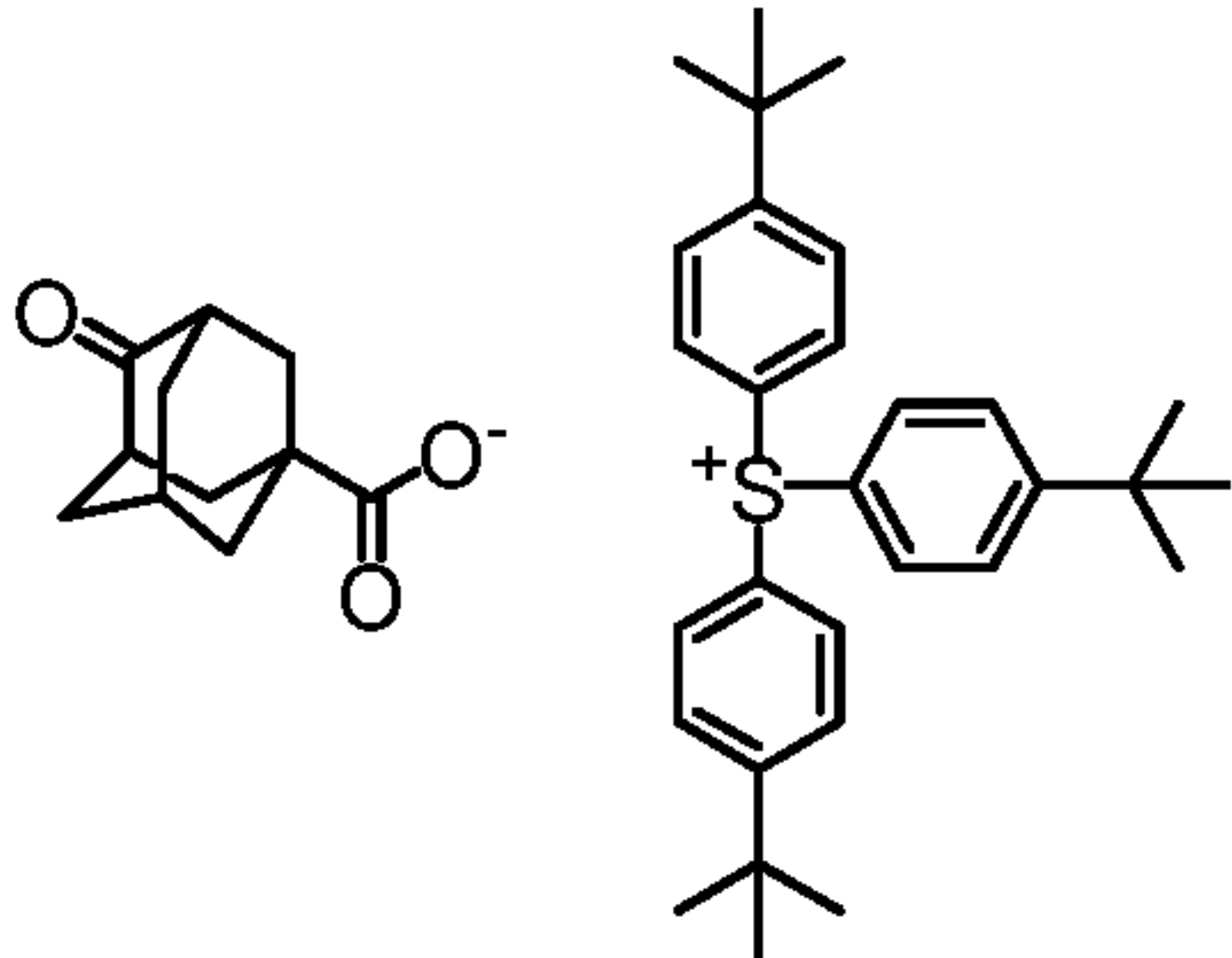
B1-25: sel représenté par la formule (B1-25), synthétisé par la méthode mentionnée dans JP 2011-126869 A



<Agent de désactivation (C)>

10 (Sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide)

D1: synthétisé par la méthode mentionnée dans JP 2011-39502 A



<Solvant>

15	Acétate d'éther monométhylique de propylène glycol	400 parties
	Ether monométhylique de propylène glycol	150 parties
	γ-Butyrolactone	5 parties

[0228]

(Évaluation de l'exposition de la composition de résist avec un faisceau d'électrons)

Chaque galette de silicium de 6 pouces de diamètre a été
5 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
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
10 directe à la température montrée dans la colonne "PB" du tableau 1
pendant 60 secondes. 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 40 nm /
diamètre des trous de 17 nm) ont été inscrits directement sur la couche
15 de composition formée sur la galette 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, ce qui a été suivi par un
20 développement à palettes avec une solution aqueuse d'hydroxyde de
tétraméthylammonium à 2,38 % en masse pendant 60 secondes pour
obtenir un motif de résist.

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

[0229]

<Évaluation de l'uniformité des CD (CDU)>

Dans la sensibilité effective, le diamètre de trou du motif de
résist formé avec un diamètre de trous de 17 nm a été déterminé en
30 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 trous autour
des motifs formés avec un diamètre de trou de 17 nm dans la même
galette était considéré comme une population.

35 Les résultats sont présentés dans le tableau 2. La valeur
numérique dans le tableau représente l'écart-type (nm).

[Tableau 2]

	Composition de résist	CDU
Exemple 22	Composition 1	3,05
Exemple 23	Composition 2	3,14
Exemple 24	Composition 3	3,13
Exemple 25	Composition 4	3,06
Exemple 26	Composition 5	3,01
Exemple 27	Composition 6	3,09
Exemple 28	Composition 7	3,02
Exemple 29	Composition 8	3,04
Exemple 30	Composition 9	3,07
Exemple 31	Composition 10	3,01
Exemple 32	Composition 11	3,03
Exemple 33	Composition 12	2,97
Exemple Comparatif 1	Composition Comparative 1	3,38
Exemple Comparatif 2	Composition Comparative 2	3,49
Exemple Comparatif 3	Composition Comparative 3	3,41
Exemple Comparatif 4	Composition Comparative 4	3,32
Exemple Comparatif 5	Composition Comparative 5	3,24
Exemple Comparatif 6	Composition Comparative 6	3,23
Exemple Comparatif 7	Composition Comparative 7	3,25

Comparées aux compositions comparatives 1 à 7, les compositions 1 à 12 présentent un petit écart-type et une évaluation satisfaisante de l'uniformité des CD (CDU).

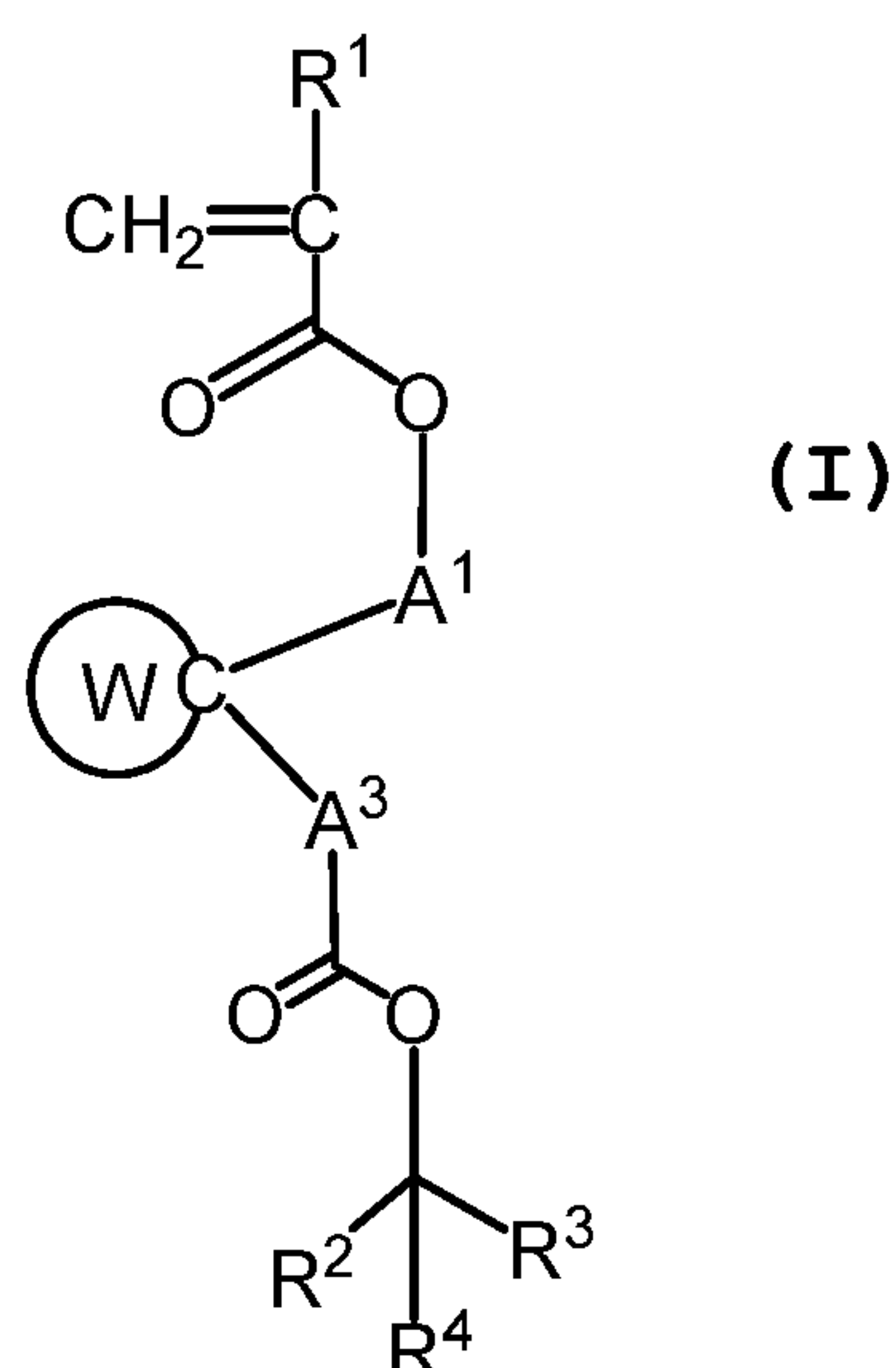
Application industrielle
[0230]

Une composition de résist comprenant une résine incluant une unité structurale dérivée d'un composé de la présente invention est capable de produire un motif de résist avec une uniformité CD (CDU) satisfaisante, et est donc adaptée pour un traitement fin de semi-conducteur, et est donc très utile d'un point de vue industriel.

REVENDEICATIONS

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

5



où, dans la formule (I),

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

A^1 représente une simple liaison ou * $-A^2-CO-O-$, et * représente un site de liaison à un atome d'oxygène,

15 A^2 représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

W représente un groupe hydrocarboné alicyclique saturé monocyclique divalent ayant 3 à 12 atomes de carbone,

A^3 représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

20 R^2 et R^3 représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone qui peuvent avoir un atome de fluor ($-CH_2-$ inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par $-O-$, $-S-$, $-CO-$ ou $-SO_2-$), ou R^2 et R^3 sont liés l'un à l'autre pour former un cycle ayant 3 à 36 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor ou un groupe alkyle ayant 1 à 12

25

atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-, et -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), et

5 R⁴ représente un atome d'hydrogène, ou R², R³ et R⁴ sont liés les uns aux autres pour former un cycle ayant 3 à 36 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor 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 -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-).

10

2. Composé selon la revendication 1, où W est un groupe cyclopentanediyile ou un groupe cyclohexanediyile.

3. Composé selon la revendication 1, où A¹ est une liaison simple.

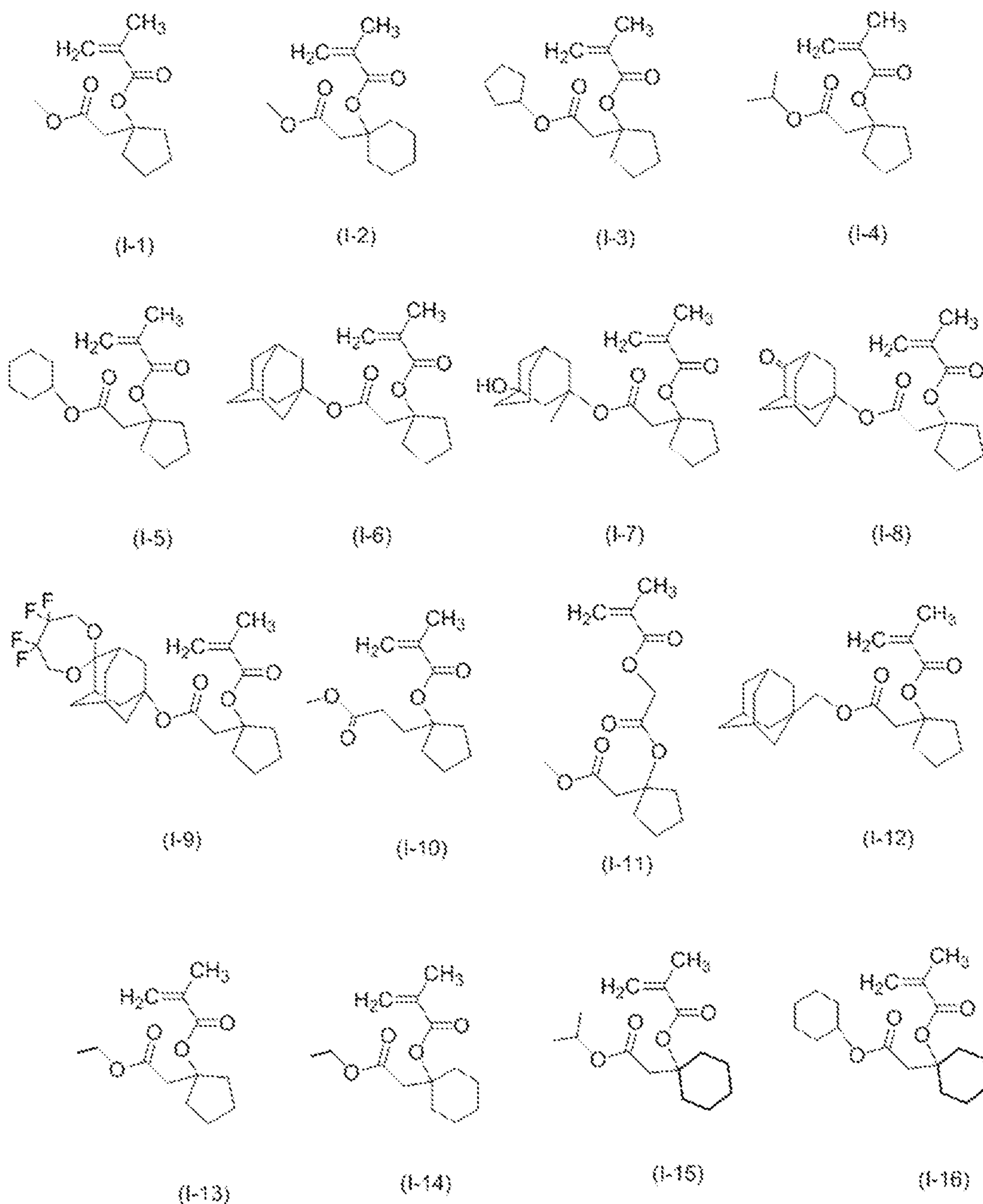
15

4. Composé selon la revendication 1, où A³ est un groupe méthylène.

5. Composé selon la revendication 1, où R² et R³ représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné
20 ayant 1 à 12 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor (-CH₂- inclus dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), ou R² et R³ sont liés l'un à l'autre pour former un cycle ayant 3 à 16 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle
25 peut être remplacé par -O- ou -CO-, et -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-), et

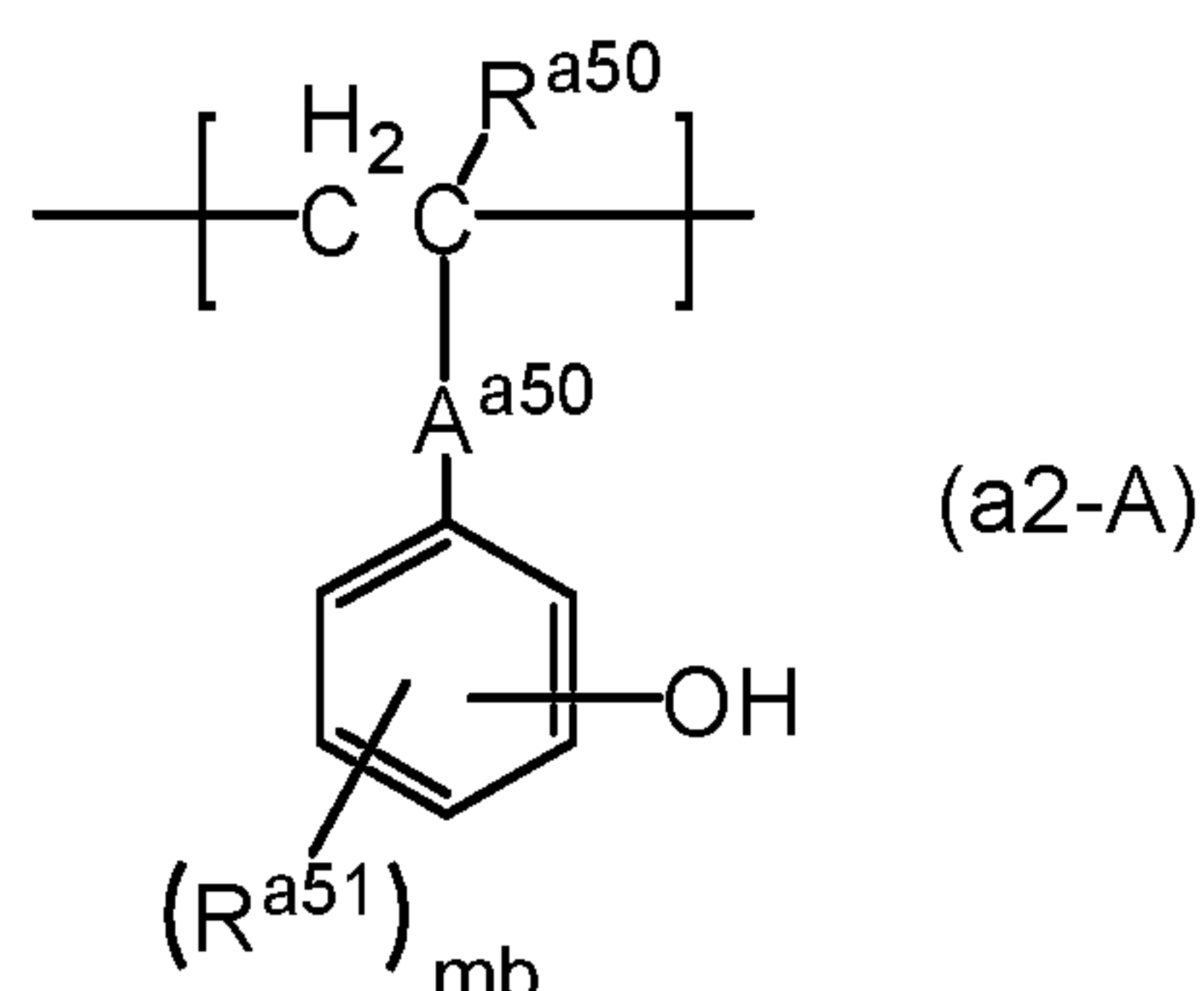
R⁴ est un atome d'hydrogène, ou R², R³ et R⁴ sont liés l'un à l'autre pour former un cycle ayant 3 à 16 atomes de carbone qui peut avoir un atome de fluor ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de
30 carbone (-CH₂- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-, et -CH₂- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S-, -CO- ou -SO₂-).

6. Composé selon la revendication 1, où le composé est représenté
35 par l'une quelconque de la formule (I-1) à la formule (I-16) :



7. Une résine comprenant une unité structurale dérivée du composé
5 selon la revendication 1.

8. La résine selon la revendication 7, comprenant en outre une unité
structurale représentée par la formule (a2-A):



où, dans la formule (a2-A),

R^{a50} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou
 5 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
 10 carbone, un groupe alkylcarbonyloxy ayant 2 à 4 atomes de carbone, un
 groupe acryloyloxy ou un groupe méthacryloyloxy,

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

15 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 $-O-CO-$,

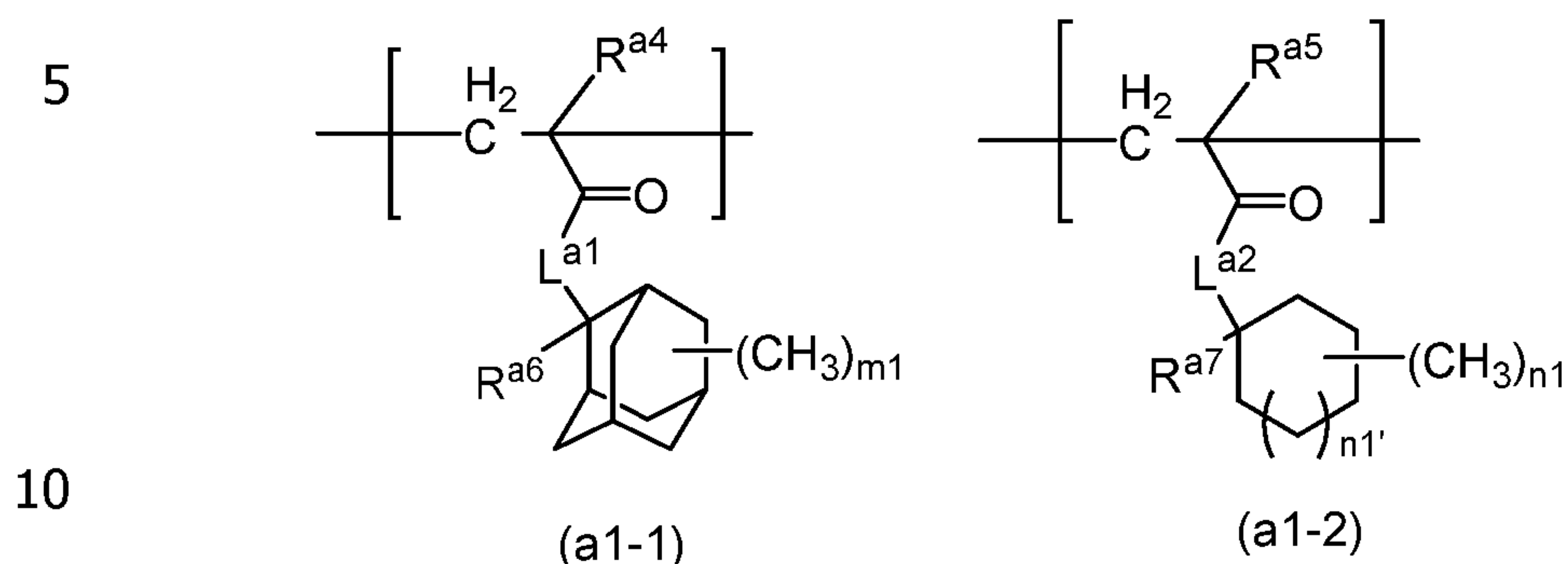
nb représente 0 ou 1, et

20 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.

9. La résine selon la revendication 7, comprenant en outre une
 25 unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide qui est différent
 de l'unité structurale dérivée du composé représenté par la formule (I).

10. La résine selon la revendication 9, où la résine comprenant une
 unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide qui est différent
 30 de l'unité structurale dérivée du composé représenté par la formule (I) est

une résine incluant au moins une unité structurale choisie dans le groupe consistant en une unité structurale représentée par la formule (a1-1) et une unité structurale représentée par la formule (a1-2) :



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

15 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,

20 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,

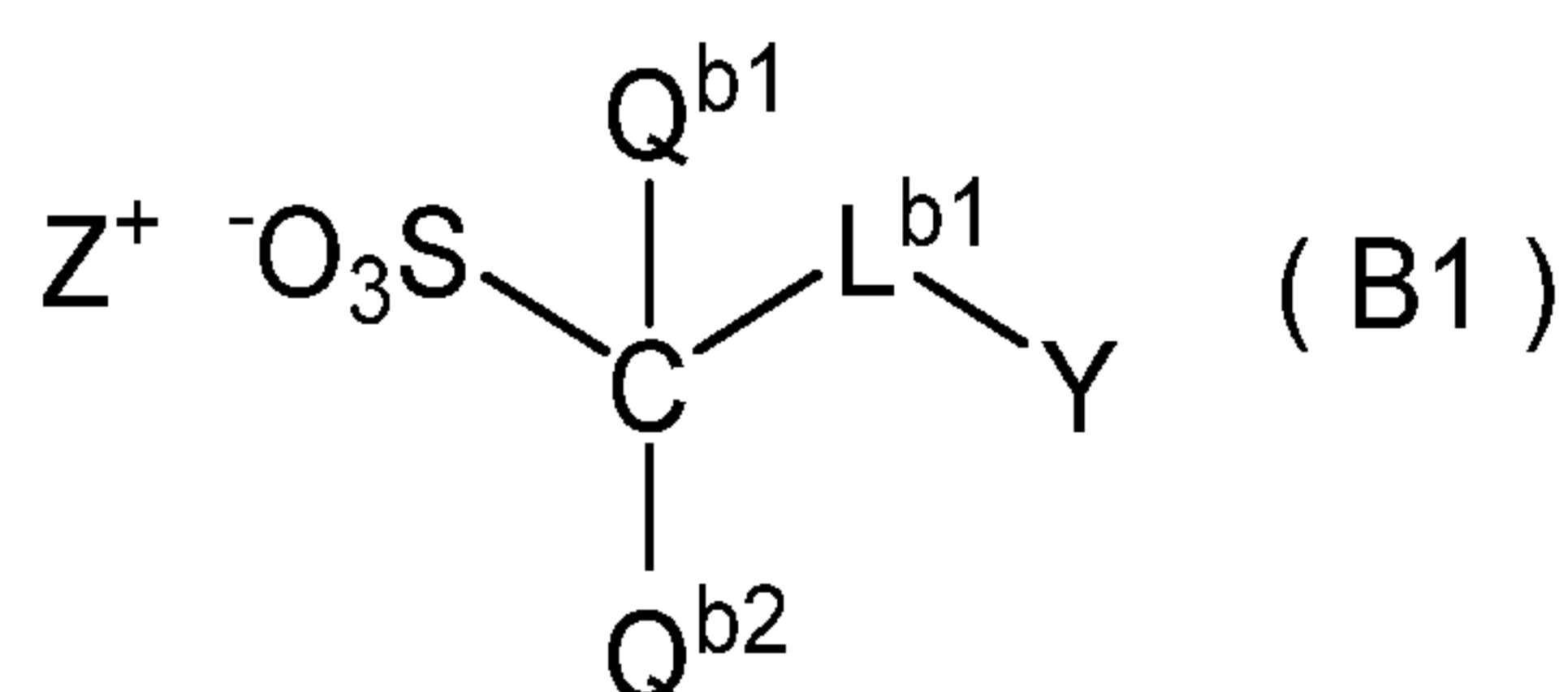
$n1$ représente un entier de 0 à 10, et

25 $n1'$ représente un entier de 0 à 3.

11. Une composition de résist comprenant la résine selon la
revendication 7 et un générateur d'acide.

30 12. Composition de résist selon la revendication 11, comprenant en
outre un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un
acide généré par le générateur d'acide.

13. Composition de résist selon la revendication 11, où le générateur
35 d'acide comprend un sel représenté par la formule (B1) :



où, dans la formule (B1),

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

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

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

Z^+ représente un cation organique.

15

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

(1) une étape d'application de la composition de résist selon la revendication 11 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

25 (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	
		3J077230WM1624V	
Demande nationale belge n°		Date du dépôt	
202005183		19-03-2020	
		Date de priorité revendiquée	
		25-03-2019	
Déposant (Nom)			
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED			
Date de la requête d'une recherche de type international		Numéro attribué par l'administration chargée de la recherche internationale à la requête d'une recherche de type international	
04-04-2020		SN75894	
I. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE (en cas de plusieurs symboles de la classification, les indiquer tous)			
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB			
Voir rapport de recherche			
II. DOMAINES RECHERCHES			
Documentation minimale consultée			
Système de classification		Symboles de la classification	
IPC		Voir rapport de recherche	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents font partie des domaines consultés			
III. ☐ IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			
IV. ☐ ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION RELATIVE À L'ÉTENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)			

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C69/73 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	KIKUO FURUKAWA ET AL: "Evaluation of hydroxyl derivatives for chemically amplified extreme ultraviolet resist", SPIE - INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING. PROCEEDINGS, vol. 7639, 3 mars 2010 (2010-03-03), page 76391L, XP055725223, US ISSN: 0277-786X, DOI: 10.1117/12.846460 ISBN: 978-1-5106-3549-4 * BCAdMA, BCcHMA, BCcPMA *	1-11
X	JP 2016 099483 A (JSR CORP) 30 mai 2016 (2016-05-30) (1-5); * abrégé *	1-5,9,10
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée 28 août 2020		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 Tabanella, Stefania

C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2012/133257 A1 (FUJIFILM CORP [JP]; YAMAGUCHI SHUHEI ET AL.) 4 octobre 2012 (2012-10-04) * (P-10), (P-19), (P-23), (P-26), (P-30) * -----	1-5,9,10
X	JP 2011 168629 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 1 septembre 2011 (2011-09-01) RN-1276020-22-4; * abrégé *	1-6,9,10
X	JP 2010 254639 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 11 novembre 2010 (2010-11-11) * abrégé *	1-5,9,10
X	JP 2000 241977 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 8 septembre 2000 (2000-09-08) (a-1)-(a-3), (a-5), (a-7), (a-8), (a-18); * abrégé *	1-5,9,10
X	JP 2016 170360 A (JSR CORP) 23 septembre 2016 (2016-09-23) (M-12); * abrégé * -----	1-5,9,10

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n
BE 202005183

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 2016099483	A	30-05-2016	JP 6443000 B2		26-12-2018
			JP 2016099483 A		30-05-2016

WO 2012133257	A1	04-10-2012	JP 5785754 B2		30-09-2015
			JP 2012208432 A		25-10-2012
			KR 20140012113 A		29-01-2014
			TW 201239536 A		01-10-2012
			US 2014045117 A1		13-02-2014
			WO 2012133257 A1		04-10-2012

JP 2011168629	A	01-09-2011	JP 5577731 B2		27-08-2014
			JP 2011168629 A		01-09-2011

JP 2010254639	A	11-11-2010	AUCUN		

JP 2000241977	A	08-09-2000	AUCUN		

JP 2016170360	A	23-09-2016	JP 6451427 B2		16-01-2019
			JP 2016170360 A		23-09-2016



OPINION ÉCRITE

Dossier N° SN75894	Date du dépôt(<i>jour/mois/année</i>) 19.03.2020	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 25.03.2019	Demande n° BE202005183
Classification internationale des brevets (CIB) INV. C07C69/73			
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 Tabanella, Stefania
--	----------------------------------

OPINION ÉCRITE

Demande n°
BE202005183

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°
BE202005183

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	
	Non :	Revendications	1-11
Activité inventive	Oui :	Revendications	
	Non :	Revendications	1-11
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-11
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VII Irrégularités dans la demande

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande, ont été constatées :

voir feuille séparée

Cadre n° VIII Observations relatives à la demande

voir feuille séparée

Ad point V

Il est fait référence aux documents suivants :

- D1 KIKUO FURUKAWA ET AL: "Evaluation of hydroxyl derivatives for chemically amplified extreme ultraviolet resist", SPIE - INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING. PROCEEDINGS, vol. 7639, 3 mars 2010 (2010-03-03), page 76391L, XP055725223, US
ISSN: 0277-786X, DOI: 10.1117/12.846460
ISBN: 978-1-5106-3549-4
- D2 JP 2016 099483 A (JSR CORP) 30 mai 2016 (2016-05-30)
- D3 WO 2012/133257 A1 (FUJIFILM CORP [JP]; YAMAGUCHI SHUHEI ET AL.) 4 octobre 2012 (2012-10-04)
- D4 JP 2011 168629 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 1 septembre 2011 (2011-09-01)
- D5 JP 2010 254639 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 11 novembre 2010 (2010-11-11)
- D6 JP 2000 241977 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 8 septembre 2000 (2000-09-08)
- D7 JP 2016 170360 A (JSR CORP) 23 septembre 2016 (2016-09-23)

La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-11 n'étant pas nouveau.

La phase initiale de la recherche a mis en évidence un très grand nombre de documents pertinents quant à la question de la nouveauté. Le nombre de documents trouvés est tel qu'il est impossible de déterminer quelles parties des revendications 1-11 peuvent être considérées comme définissant un objet pour lequel une protection pourrait être légitimement demandée.

Les documents D1-D7 divulgue composés et leur utilisation dans des résines [voir le rapport de recherche pour la référence des passages pertinents].

La présente demande ne remplit pas les conditions de brevetabilité, l'objet des revendications 1-11 n'impliquant pas d'activité inventive.

Le document D1, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet des revendications 1-11, divulgue des composés et leur utilisation dans la synthèse des résines.

Le problème que la présente invention se propose de résoudre peut être considéré comme la mise au point des composés alternatifs et son utilisation pour la production de résines.

Il est actuellement impossible d'établir quelle partie de la demande pourrait servir de base à une nouvelle revendication admissible. Cependant, si le demandeur considère un élément particulier comme brevetable, il doit déposer une revendication indépendante. Il doit également indiquer en quoi l'objet de cette nouvelle revendication diffère de l'état de la technique, et en quoi cette différence est importante.

Ad point VII

La description ne mentionne pas l'état de la technique pertinent qui est divulgué dans le document D1 et ne cite pas ce document.

Ad point VIII

Les revendications 1 et 5 ne sont pas claires.

Dans la définition de R1 l'atome d'halogène est indiqué deux fois.

Dans la revendication 5 la signification de l'énoncé 'unité structurale dérivée du composé selon la revendication 1' n'est pas claire.

La définition de W n'inclut pas substitution et est limitée à composés saturés. Les composés (I-7)-(I-9), (IX-5) et (IX-7) ne sont donc pas inclus dans l'étendue de la protection défini par la revendication 1.