



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

(11) 1027246 A1

## **(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION BELGE**

(41) Date de publication : 25/11/2020

(21) Numéro de demande : BE2020/5338

(22) Date de dépôt : 14/05/2020

(62) Divisée de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : C07D 327/08, C07D 339/08, C08K 5/00, G03F 7/00

(30) Données de priorité :

17/05/2019 JP 2019-093684

(71) Demandeur(s) :

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

(72) Inventeur(s) :

**KOMURO Katsuhiko**  
554-8558 OSAKA  
Japon

**TAKAHASHI Yuki**  
554-8558 OSAKA  
Japon

**ICHIKAWA Koji**  
554-8558 OSAKA  
Japon

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

(57) Un objet de la présente invention est de fournir un sel capable de produire un motif de résist avec une rugosité de ligne de bord satisfaisante, un générateur d'acide et une composition de résist. La présente invention concerne un sel ainsi qu'une composition de résist le comprenant, ledit sel étant représenté par la formule (I) telle que définie dans la revendication 1 où, dans la formule (I), R1, R2 et R3 représentent chacun indépendamment un atome d'halogène, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone, et -CH2- compris dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O- ou -CO-, m1 représente un entier de 0 à 4, et quand m1 vaut 2 ou plus, une pluralité de R1 peuvent être identiques ou différents les uns des autres, m2 représente un entier de 0 à 4, et quand m2 est 2 ou plus, une pluralité de R2 peuvent être identiques ou différents les uns des autres, m3 représente un entier de 0 à 4, et quand m3 est 2 ou plus, une pluralité de R3 peuvent être identiques ou différents les uns des autres et X1 représente -O- ou -S-.

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

## 5 DOMAINE DE L'INVENTION

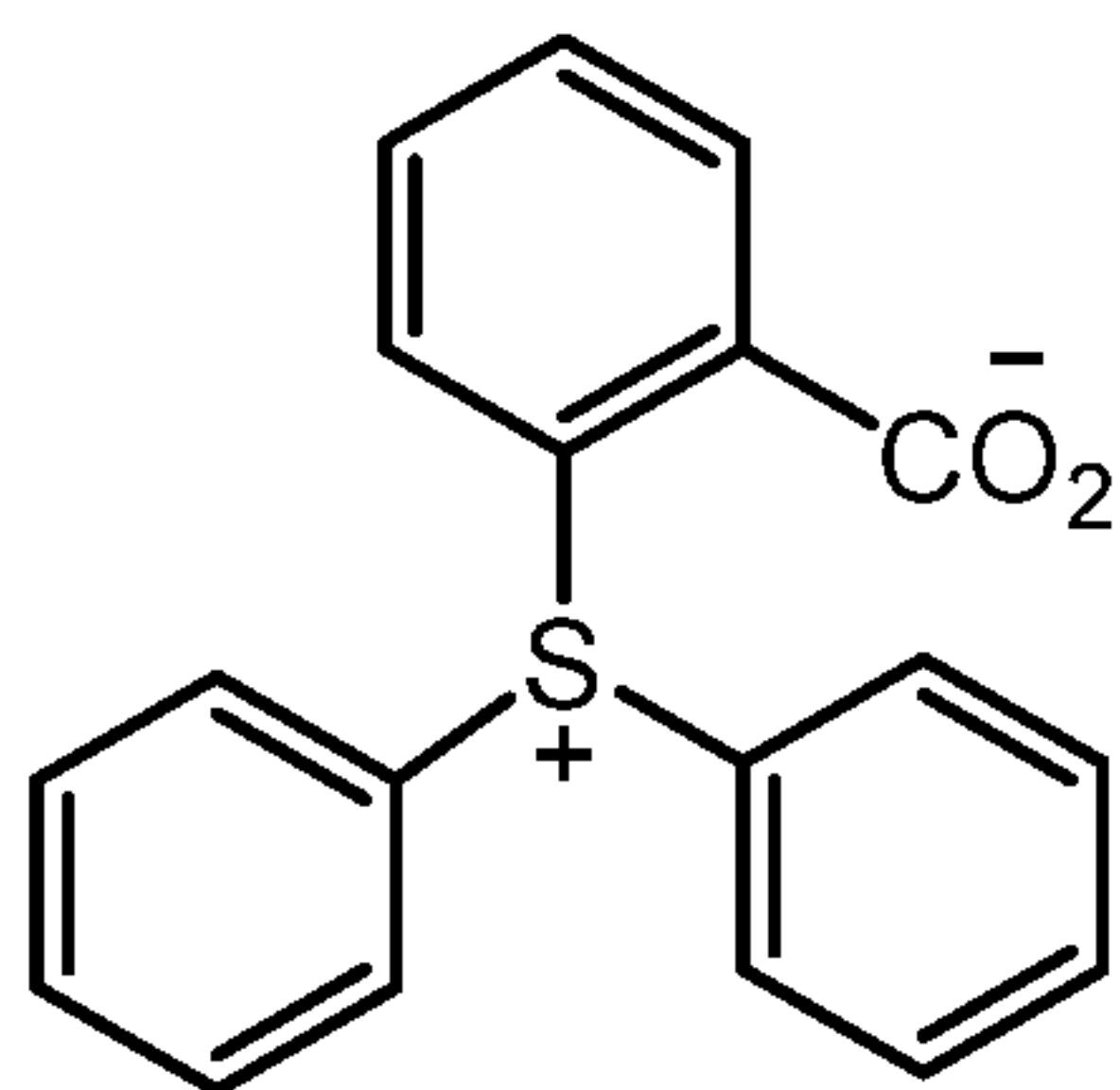
[0001]

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

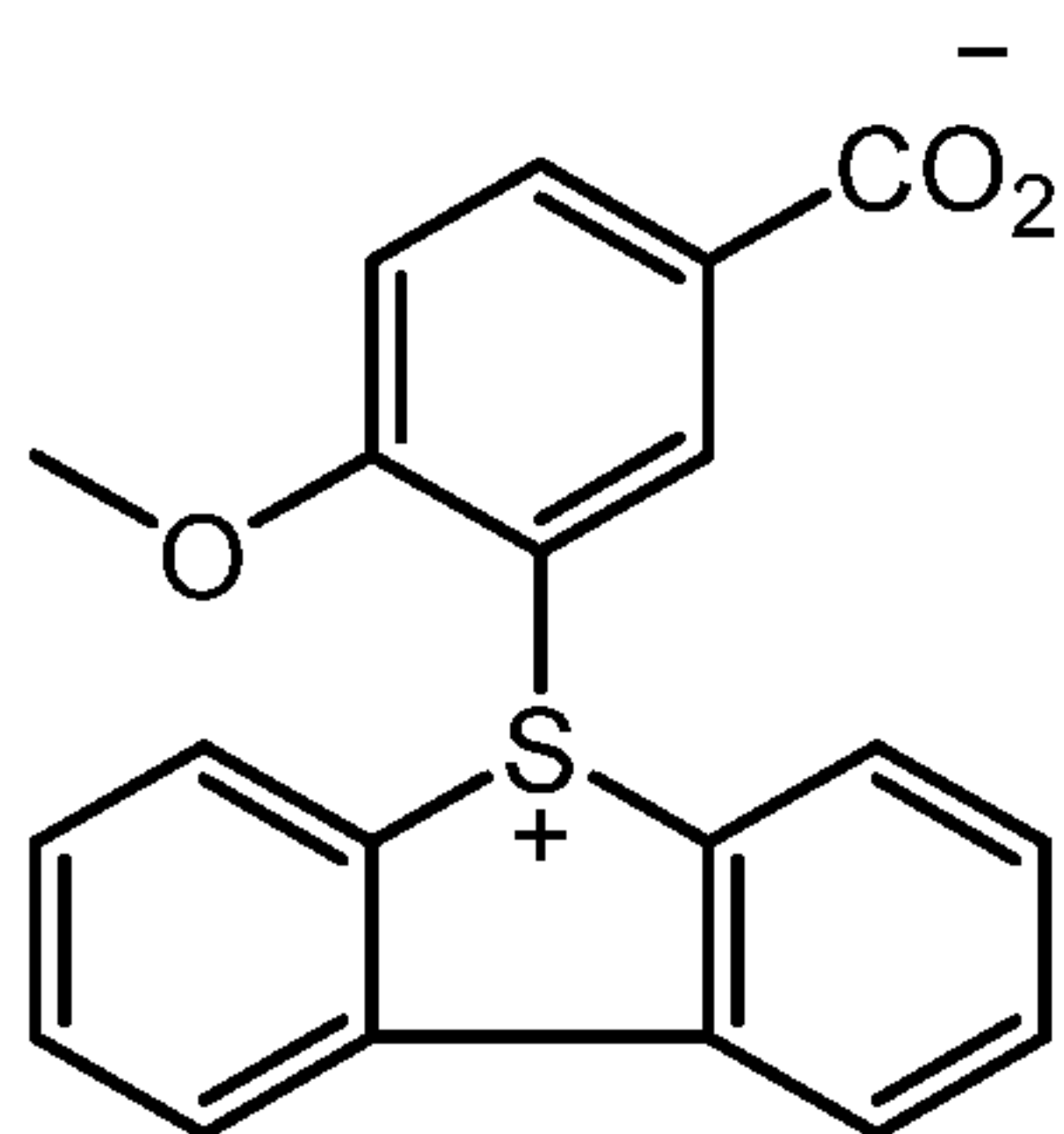
## ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

[0002]

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



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



25

Document de l'état de la technique

Document de brevet

[0003]

5 Document de brevet 1: JP 2017-202993 A

Document de brevet 2: JP 2018-066985 A

Description de l'invention

Problèmes à résoudre par l'invention

10

[0004]

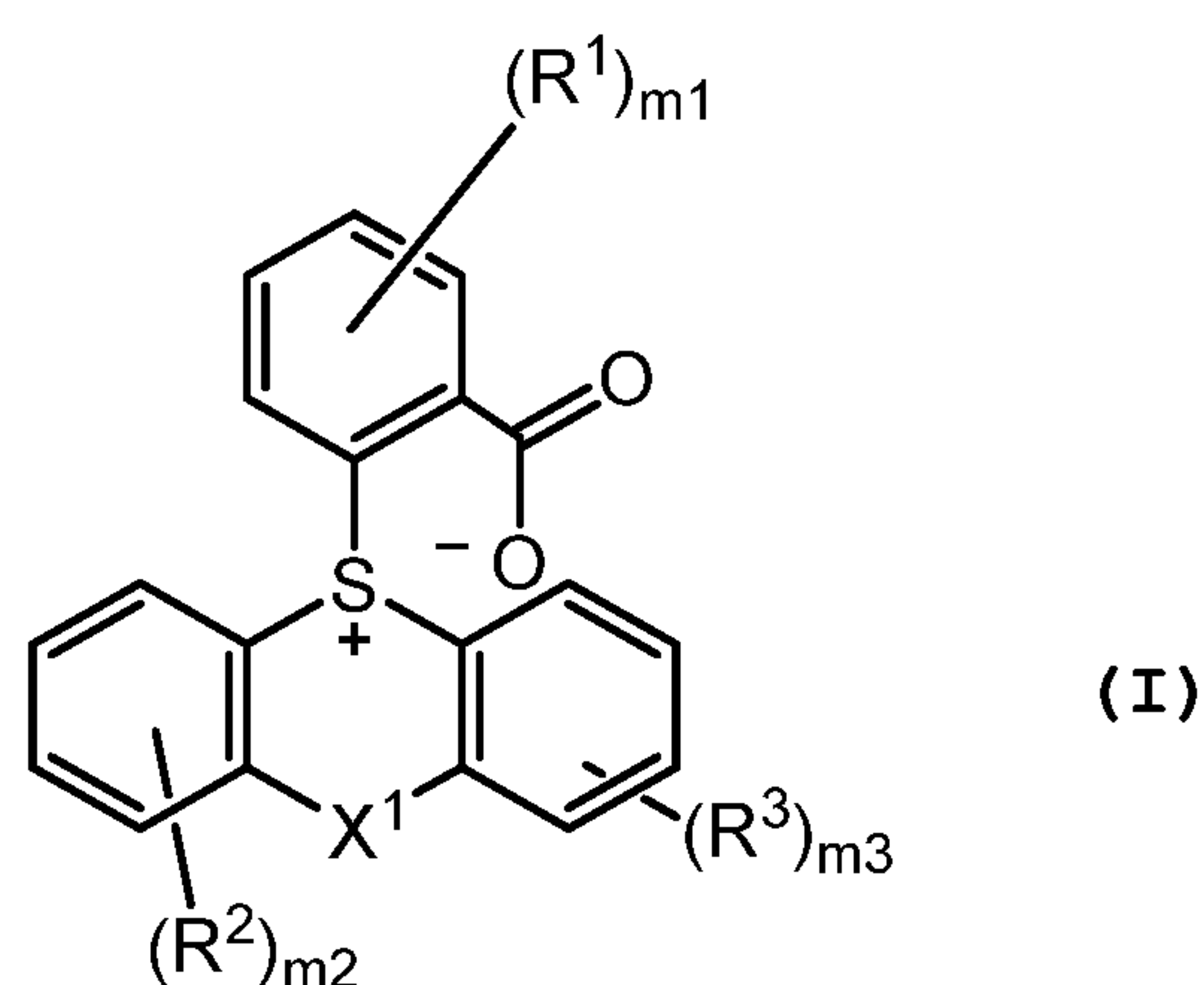
Un objet de la présente invention est de fournir un sel apte à produire un motif de résist ayant une rugosité de bord de ligne (LER – pour « line edge roughness ») meilleure que celle d'un motif de résist formé à partir d'une composition de résist comprenant la résine comprenant les sels mentionnés ci-dessus.

Moyens permettant de résoudre les problèmes

[0005]

20 La présente invention inclut les inventions suivantes.

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



où, dans la formule (I),

25

$R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  représentent chacun indépendamment un atome d'halogène, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou

un groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone, et -CH<sub>2</sub>-  
compris dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par -O- ou -CO-,

m<sub>1</sub> représente un entier de 0 à 4, et quand m<sub>1</sub> vaut 2 ou  
plus, une pluralité de R<sup>1</sup> peuvent être identiques ou différents les uns des  
autres,

m<sub>2</sub> représente un entier de 0 à 4, et quand m<sub>2</sub> est 2 ou plus,  
une pluralité de R<sup>2</sup> peuvent être identiques ou différents les uns des  
autres,

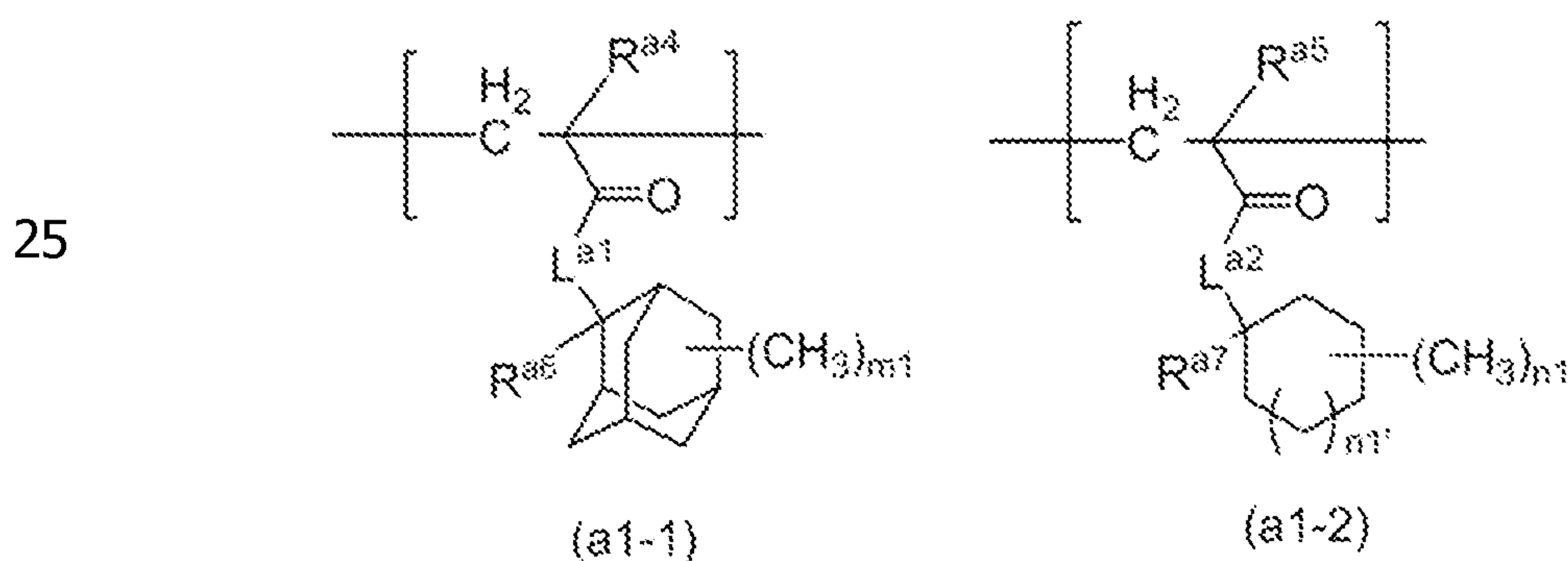
m<sub>3</sub> représente un entier de 0 à 4, et quand m<sub>3</sub> est 2 ou plus,  
une pluralité de R<sup>3</sup> peuvent être identiques ou différents les uns des  
autres, et

X<sup>1</sup> représente -O- ou -S-

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

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

[4] La composition de résist selon [3], dans laquelle la résine comprenant  
une unité structurale incluant un groupe labile en milieu acide inclut au  
moins une résine choisie dans le groupe consistant en une unité  
structurale représentée par la formule (a1-1) et une unité structurale  
représentée par la formule (a1-2):



30

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

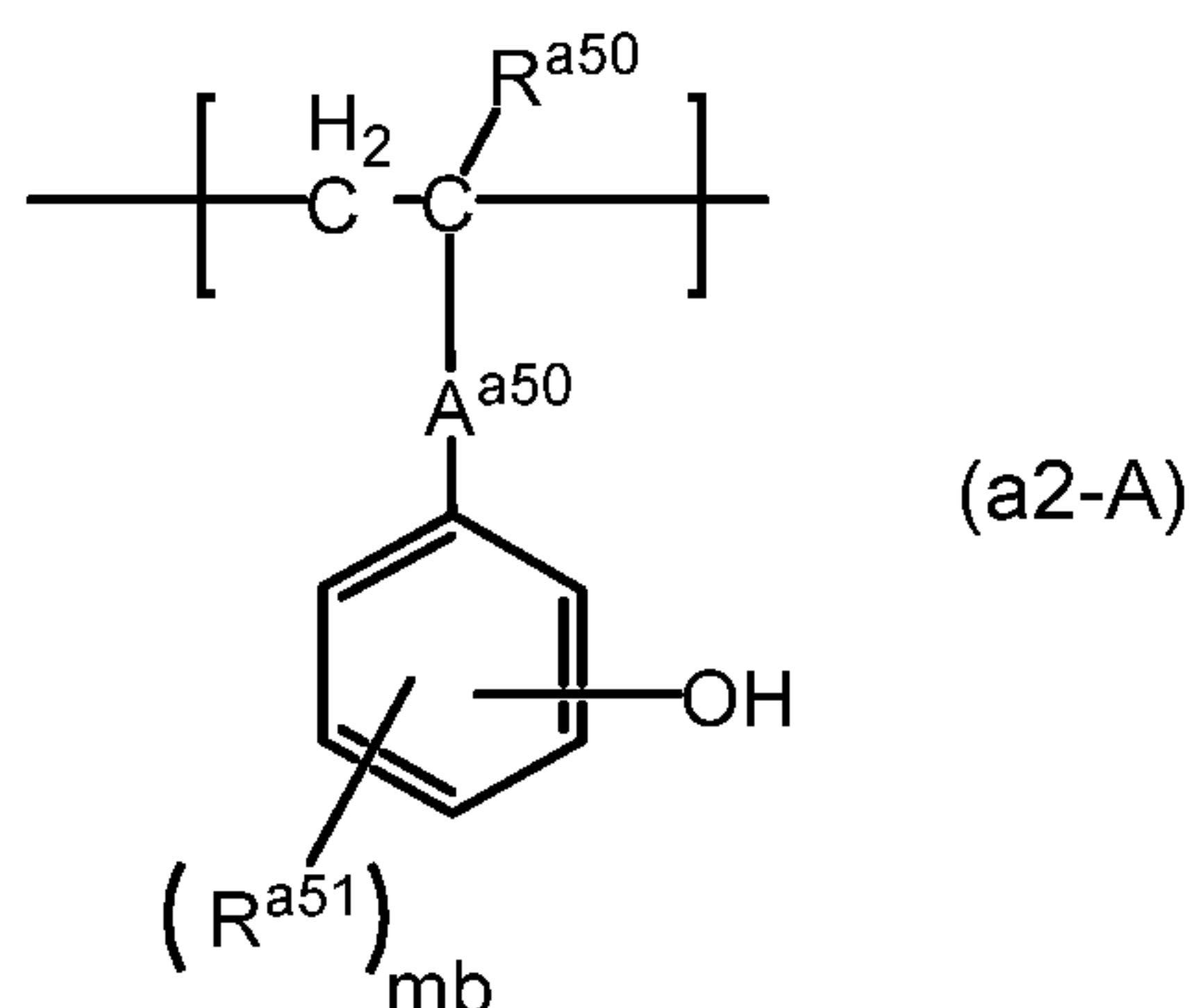
L<sup>a1</sup> et L<sup>a2</sup> représentent chacun indépendamment -O- ou \*-O-  
(CH<sub>2</sub>)<sub>k1</sub>-CO-O-, k<sub>1</sub> représente un entier de 1 à 7, et \* représente une  
liaison à -CO-,

35 R<sup>a4</sup> et R<sup>a5</sup> représentent chacun indépendamment un atome  
d'hydrogène ou un groupe méthyle,

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

- 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.

- 10 [5] La composition de résist selon [3] ou [4], dans laquelle la résine comprenant une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide comprend une unité structurale représentée par la formule (a2-A):



où, dans la formule (a2-A),

- 15  $R^{a50}$  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,

- 20  $R^{a51}$  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,

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

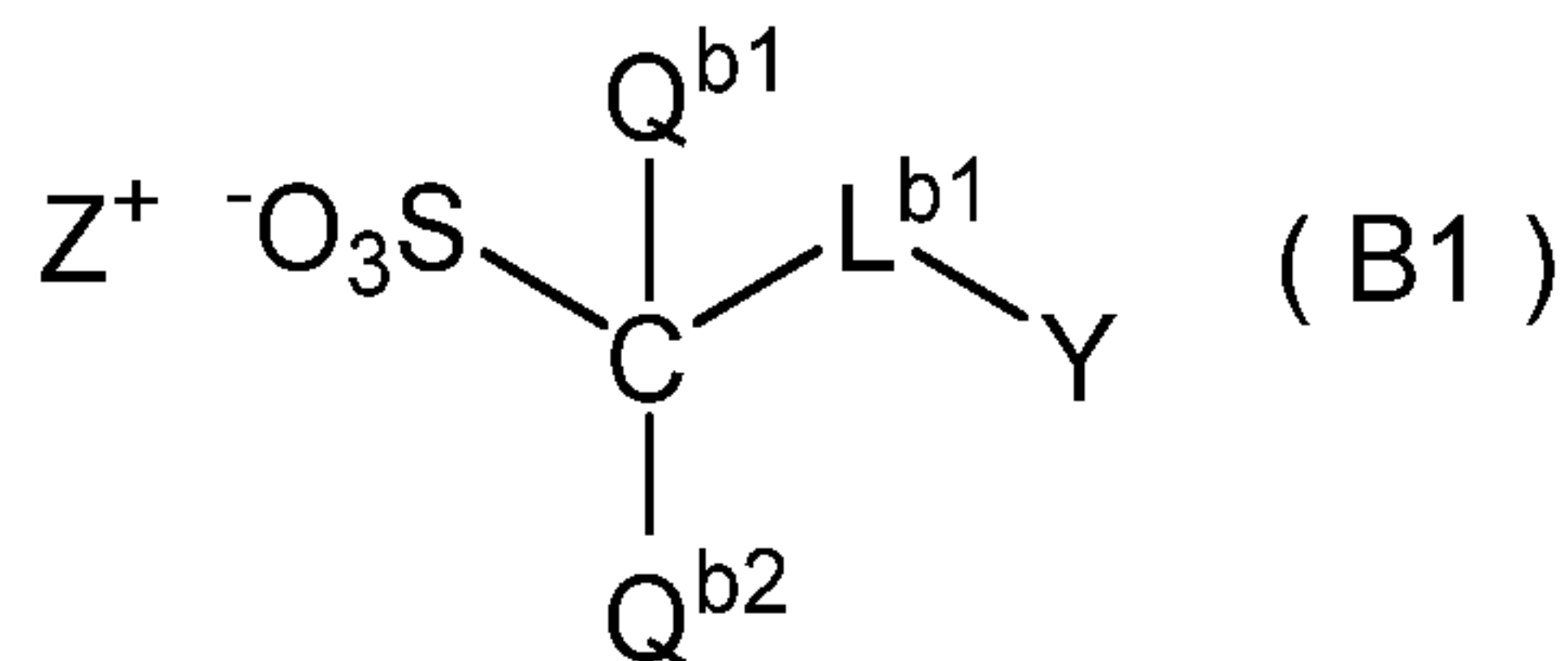
- 25  $A^{a52}$  représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

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

$nb$  représente 0 ou 1, et

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

[6] La composition de résist selon l'un quelconque de [3] à [5], où le  
5 générateur d'acide inclut un sel représenté par la formule (B1) :



où, dans la formule (B1),

10  $Q^{b1}$  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, -CH<sub>2</sub>- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être remplacé par -O- ou -CO-, et un atome d'hydrogène  
15 inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy,

Y représente un groupe méthyle qui peut avoir un substituant ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone qui peut avoir un substituant, et -CH<sub>2</sub>- inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -S(O)<sub>2</sub>- ou -CO-, et  
20

$Z^+$  représente un cation organique.

[7] La composition de résist selon l'un quelconque de [3] à [6], comprenant en outre un sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré par le générateur d'acide.

25 [8] Un procédé pour produire un motif de résist, qui comprend:

(1) une étape d'application de la composition de résist selon l'un quelconque de [3] à [7] sur un substrat,

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

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

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

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

#### Effets de l'invention

5 [0006]

Il est possible de produire un motif de résist avec une rugosité de bord de ligne (LER) satisfaisante en utilisant une composition de résist contenant un sel de la présente invention.

10 Mode pour mettre en œuvre l'invention

[0007]

Tel qu'il est utilisé ici, le terme « (méth)acrylate » signifie chacun « au moins un de : acrylate et méthacrylate ». Des termes tels que « acide (méth) acrylique » et « (méth) acryloyle » ont également la même signification.

15

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

20

25

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

30 [0008]

[Sel représenté par la formule (I)]

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

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

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

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

Des exemples du groupe alkyle incluent des groupes alkyle tels qu'un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe isobutyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe octyle et un groupe nonyle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alkyle est de préférence de 1 à 12, de préférence encore de 1 à 9, de préférence encore de 1 à 6, de préférence encore de 1 à 4, et de préférence encore de 1 à 3.

Le groupe hydrocarboné alicyclique peut être monocyclique, polycyclique ou un cycle spiro, ou peut être saturé ou insaturé. Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique incluent les groupes cycloalkyle monocycliques tels qu'un groupe cyclopropyle, un groupe cyclobutyle, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cyclooctyle, un groupe cyclononyle, un groupe cyclodécyle et un groupe cyclododécyle; et des groupes cycloalkyle polycycliques tels qu'un groupe norbornyle et un groupe adamantyle. Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné alicyclique est de préférence de 3 à 18, de préférence encore de 3 à 16, de préférence encore de 3 à 12 et de préférence encore de 3 à 10.

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

Des exemples du groupe combiné incluent un groupe obtenu en combinant le groupe alkyle mentionné ci-dessus et le groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe cycloalkylalkyle, etc.), un groupe aralkyle (un groupe benzyle, etc.), un groupe hydrocarboné aromatique  
10 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-  
15 adamantylphényle etc.) un groupe arylcycloalkyle (un groupe phénylcyclohexyle, etc.), et analogues.

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

Des exemples du groupe remplacé incluent un groupe hydroxy (un groupe dans lequel  $-\text{CH}_2-$  inclus dans un groupe méthyle est remplacé par  $-\text{O}-$ ), un groupe carboxy (un groupe dans lequel  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  inclus dans un groupe éthyle est remplacé par  $-\text{O}-\text{CO}-$ ), un groupe alcoxy ayant 1 à 12  
25 atomes de carbone (un groupe dans lequel  $-\text{CH}_2-$  inclus dans un groupe alkyle ayant 2 à 13 atomes de carbone est remplacé par  $-\text{O}-$ ), un groupe alcoxycarbonyle ayant 2 à 13 atomes de carbone (un groupe dans lequel  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  inclus dans un groupe alkyle ayant 3 à 14 atomes de carbone est remplacé par  $-\text{O}-\text{CO}-$ ), un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 13 atomes de  
30 carbone (un groupe dans lequel  $-\text{CH}_2-$  inclus dans un groupe alkyle ayant 2 à 13 atomes de carbone est remplacé par  $-\text{CO}-$ ), un groupe alkylcarbonyloxy ayant 2 à 13 atomes de carbone (un groupe dans lequel  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  est inclus dans un groupe alkyle ayant 3 à 14 atomes de carbone est remplacé par  $-\text{CO}-\text{O}-$ ) et analogues.

35 Des exemples du groupe alcoxy comprennent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un

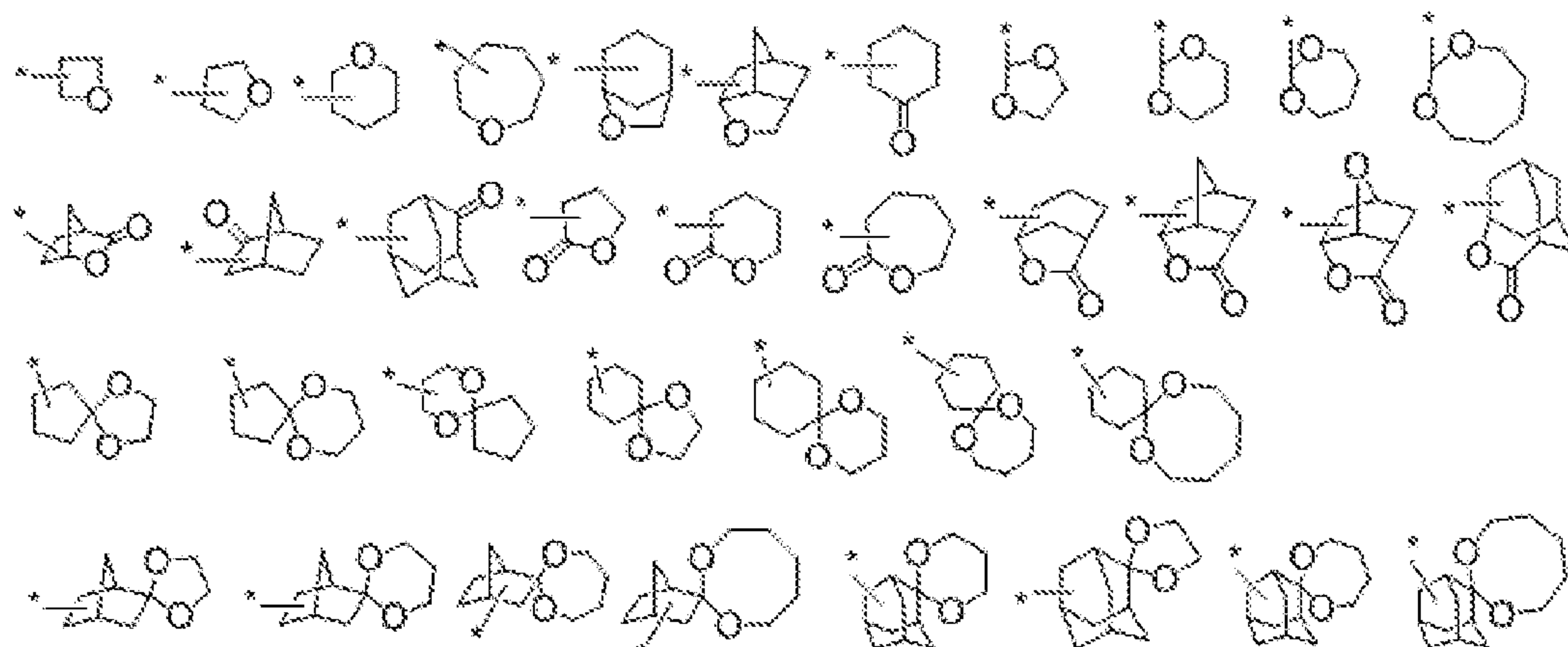
groupe pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe heptyloxy, un groupe octyloxy, un groupe nonyloxy, un groupe décyl oxy, un groupe undécyl oxy et un groupe dodécyl oxy. Le nombre d'atomes de carbone du groupe alcoxy est de préférence de 1 à 12, de préférence encore de 1 à 9, de  
5 préférence encore de 1 à 6, de préférence encore de 1 à 4, et de préférence encore de 1 à 3.

Des exemples du groupe alcoxycarbonyle comprennent un groupe méthoxycarbonyle, un groupe éthoxycarbonyle, un groupe propoxycarbonyle et un groupe butoxycarbonyle. Le nombre d'atomes de  
10 carbone du groupe alcoxycarbonyle est de préférence de 2 à 13, de préférence encore de 2 à 10, de préférence encore de 2 à 7, et de préférence encore de 2 à 5.

Des exemples du groupe alkylcarbonyle comprennent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle. Le nombre  
15 d'atomes de carbone du groupe alkylcarbonyle est de préférence de 2 à 13, de préférence encore de 2 à 10, de préférence encore de 2 à 7, et de préférence encore de 2 à 5.

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

Des exemples du groupe dans lequel  $-CH_2-$  inclus dans le  
25 groupe hydrocarboné alicyclique est remplacé par  $-O-$  ou  $-CO-$  incluent les groupes suivants.



m1 est de préférence un entier de 0 à 3, de préférence de 2 ou 3.

m2 et m3 sont de préférence un nombre entier de 0 à 2, et de préférence encore 0 ou 1.

5 De préférence,  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  représentent chacun indépendamment un atome de fluor, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 10 atomes de carbone (-CH<sub>2</sub>- inclus dans le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O- ou -CO-),

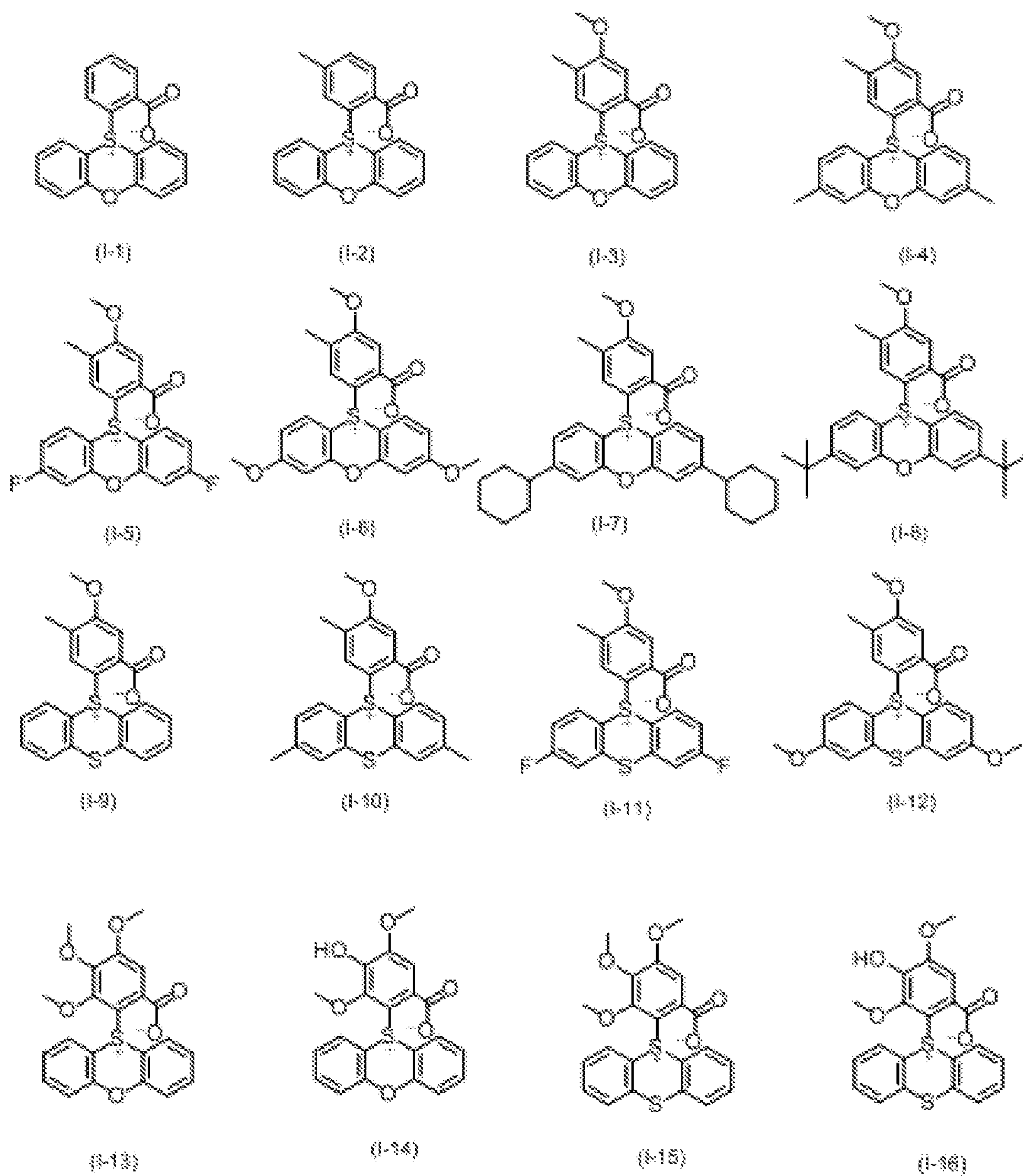
de préférence encore un atome de fluor, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 10 atomes de carbone (-CH<sub>2</sub>- inclus dans le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O- ou -CO-),

15 de préférence encore un atome de fluor ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone (-CH<sub>2</sub>- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-), et

de préférence encore un groupe alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone (-CH<sub>2</sub>- inclus dans le groupe alkyle peut être remplacé par -O- ou -CO-).

[0009]

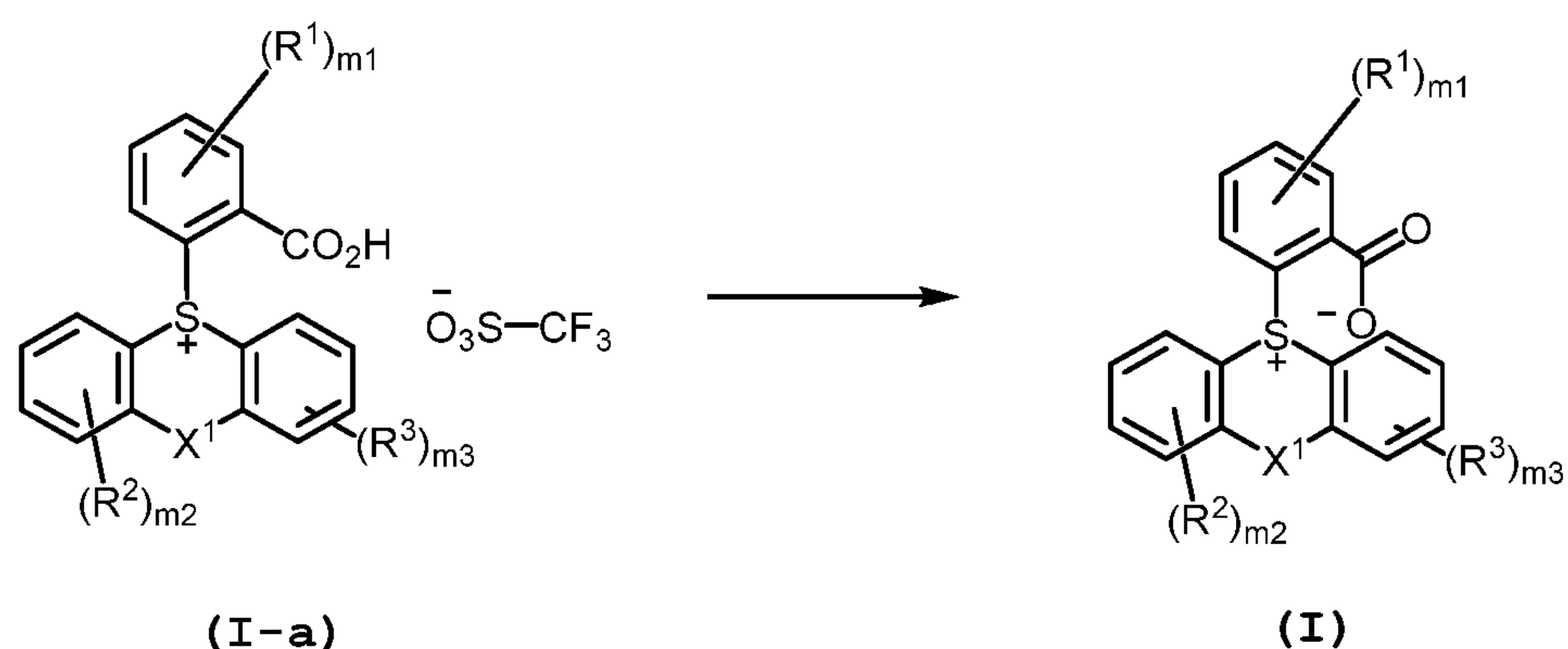
Des exemples du sel (I) comprennent les sels représentés par les formules suivantes.



[0010]

<Procédé de synthèse du sel (I)>

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



où tous les symboles sont identiques à ceux définis ci-dessus.

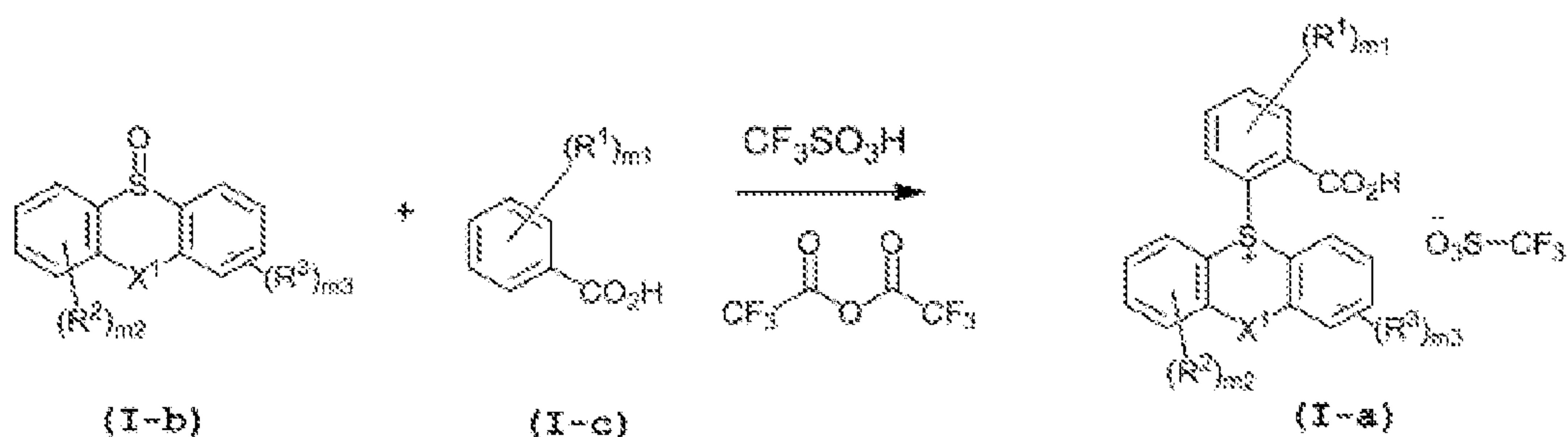
Des exemples de la base comprennent la triéthylamine,  
5 l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium et analogues.

Des exemples de solvant comprennent le chloroforme et  
analogues.

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

10 [0011]

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

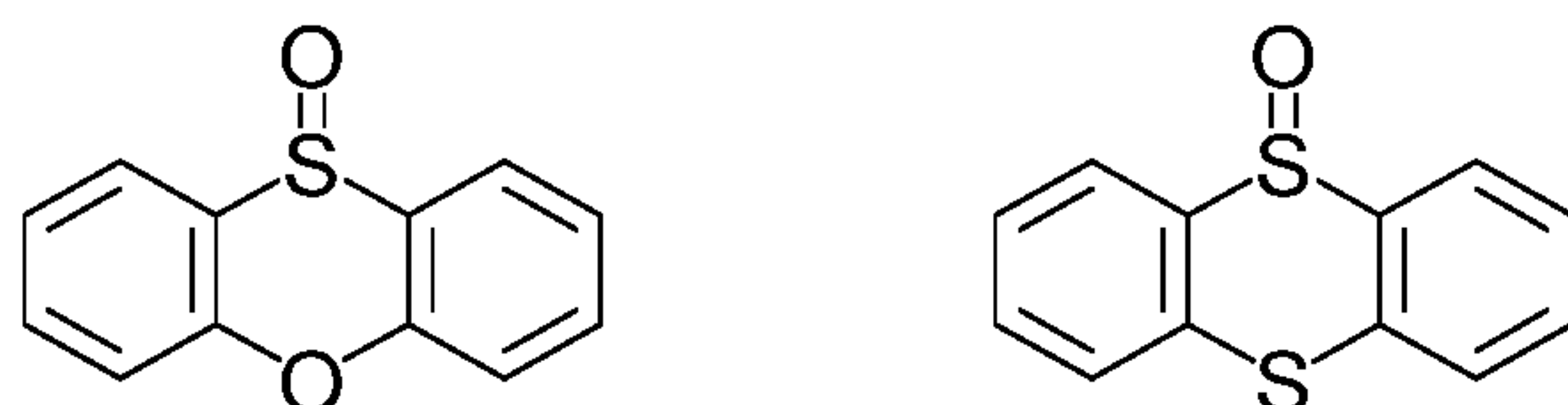


où tous les symboles sont identiques à ceux définis ci-dessus.

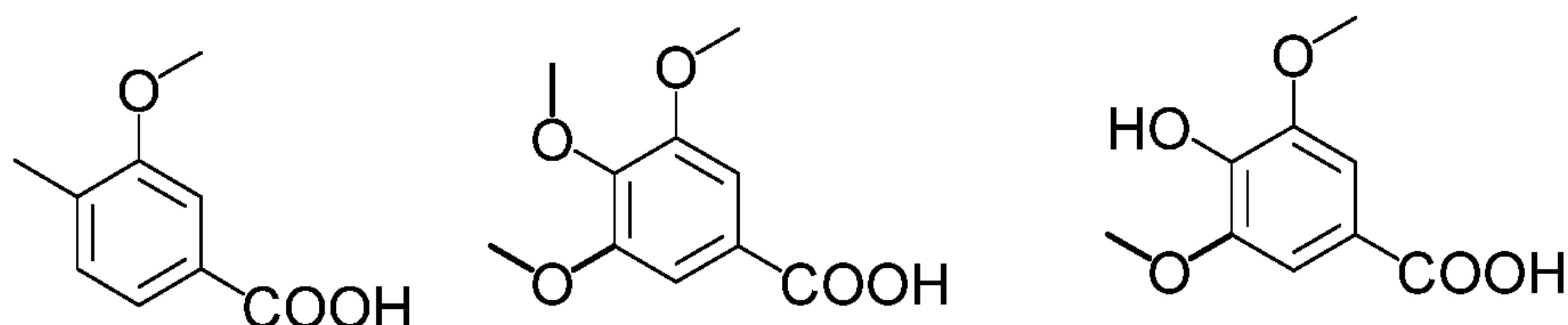
Des exemples de solvant incluent le chloroforme, l'acétonitrile  
20 et analogues.

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

Des exemples du composé représenté par la formule (I-b) incluent des composés représentés par les formules suivantes, qui sont facilement disponibles sur le marché.

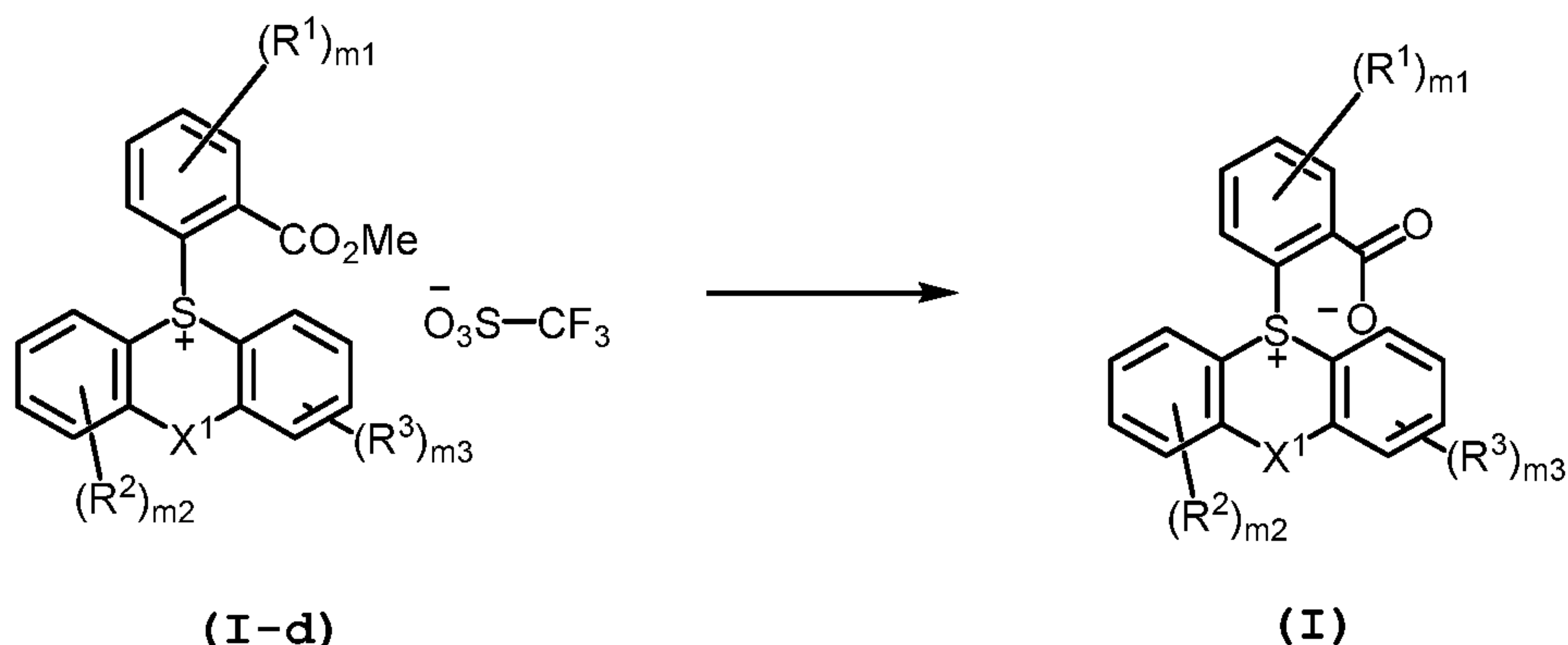


Des exemples du composé représenté par la formule (I-c) incluent des composés représentés par les formules suivantes, qui sont facilement disponibles sur le marché.



[0012]

Le sel (I) peut également être obtenu en faisant réagir un sel représenté par la formule (I-d) en présence d'un catalyseur basique dans un solvant et en faisant passer le produit de la réaction à travers une résine échangeuse d'ions (résine échangeuse d'ions de chlore), ce qui est suivi par un traitement avec une base et en outre par un traitement avec une solution aqueuse d'acide oxalique:



où tous les symboles sont identiques à ceux définis ci-dessus.

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

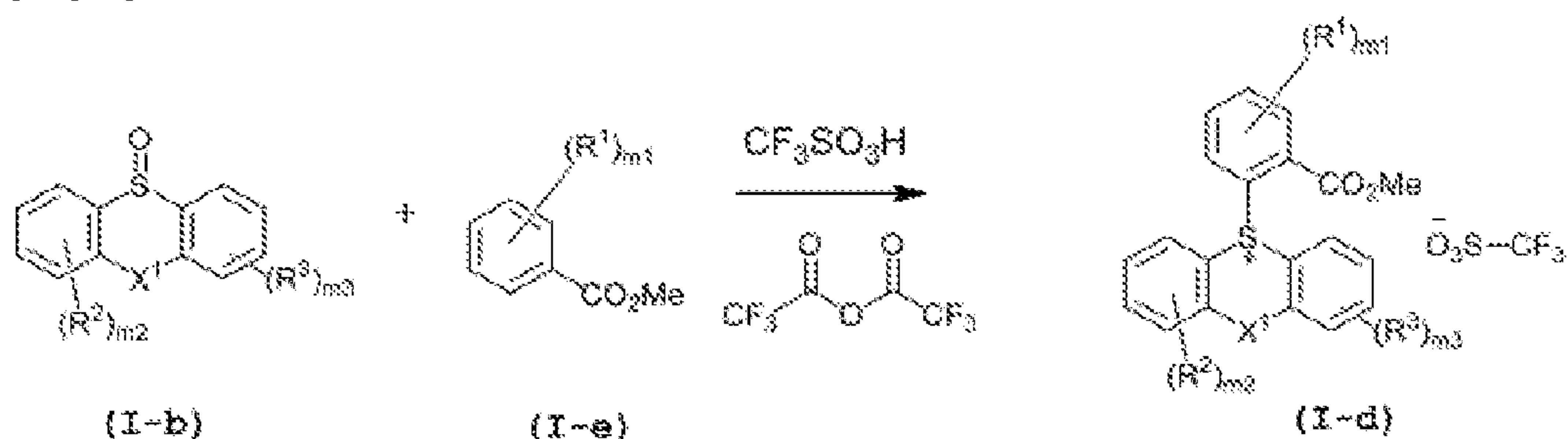
Des exemples de solvant comprennent le chloroforme, de l'eau ayant subi un échange d'ions et analogues.

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

5 [0013]

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

10



où tous les symboles sont identiques à ceux définis ci-dessus.

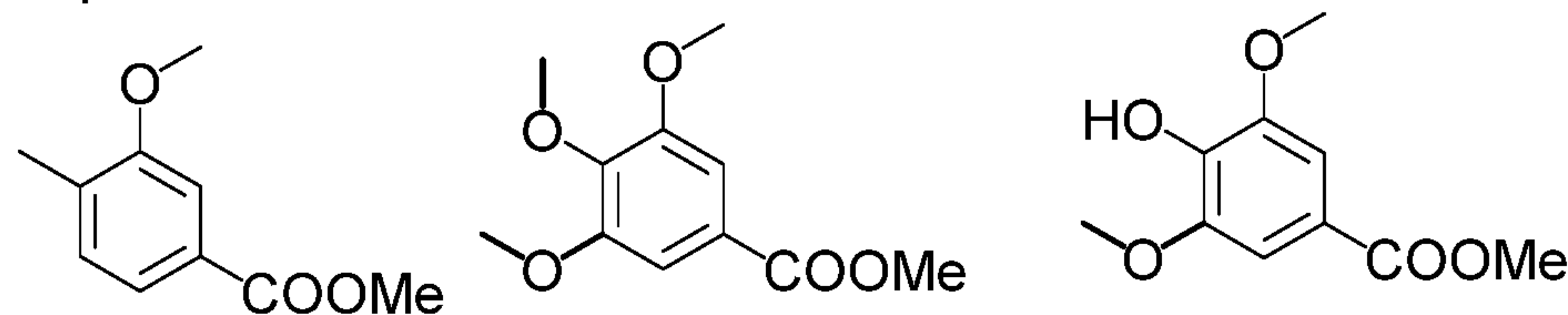
Des exemples du solvant incluent le chloroforme, l'acétonitrile et analogues.

15

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

Des exemples du composé représenté par la formule (I-e) incluent des composés représentés par les formules suivantes, qui sont facilement disponibles sur le marché.

20



[0014]

<Agent de désactivation, « Quencher »>

25

Le sel (I) a une fonction d'agent de désactivation dans la composition de résist. Ainsi le quencher de la présente invention comprend le sel (I). Le sel (I) peut être utilisé seul ou deux ou plusieurs sels (I) peuvent être utilisés en combinaison.

L'agent de désactivation de la présente invention peut comprendre, en plus du sel (I), un agent de désactivation connu dans le domaine du résist (dans la suite parfois appelé "quencher (C)"). Dans ce cas, le quencher comprend de préférence un sel générant un acide ayant une faible acidité, tel qu'un sel interne d'acide faible (D) (dans la suite parfois appelé "sel interne d'acide faible (D)"). Le quencher (C) peut être utilisé seul ou deux ou plusieurs quenchers peuvent être utilisés en combinaison.

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

[0015]

#### <Composition de résist>

La composition de résist de la présente invention inclut un agent de désactivation comprenant un sel (I), une résine comprenant une unité structurelle ayant un groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelée «résine (A)») et un générateur d'acide (dans la suite parfois appelé "générateur d'acide (B)"). Le "groupe labile en milieu acide" signifie un groupe ayant un groupe partant qui est éliminé par contact avec un acide, formant ainsi un groupe hydrophile (par exemple un groupe hydroxy ou un groupe carboxy).

La composition de résist de la présente invention comprend de préférence un solvant (dans la suite parfois appelé «solvant (E)»). La composition de résist de la présente invention peut comprendre une résine autre que la résine (A).

La teneur en sel (I) est habituellement de 0,001 à 20% en masse, de préférence de 0,005 à 15% en masse et de préférence encore de 0,01 à 10% en masse, sur la base de la teneur en matière solide de la composition de résist.

[0016]

#### <Résine A>

La résine (A) comprend une unité structurelle ayant un groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelée «unité structurelle (a1)»). Il est préférable que la résine (A) inclue en outre une unité

structurale autre que l'unité structurale (a1). Des exemples d'unité structurale autre que l'unité structurale (a1) incluent une unité structurale n'ayant pas de groupe labile en milieu acide (dans la suite parfois appelée «unité (s) structurale (s)»), une unité structurale autre que l'unité structurale (a1) et l'unité structurale (s) (par exemple, une unité structurale ayant un atome d'halogène mentionné plus loin (dans la suite parfois appelée «unité structurale (a4)»), une unité structurale ayant un groupe hydrocarboné non partant mentionné plus tard (dans la suite parfois appelée « unité structurale (a5) ») et d'autres unités structurales dérivées de monomères connus dans la technique.

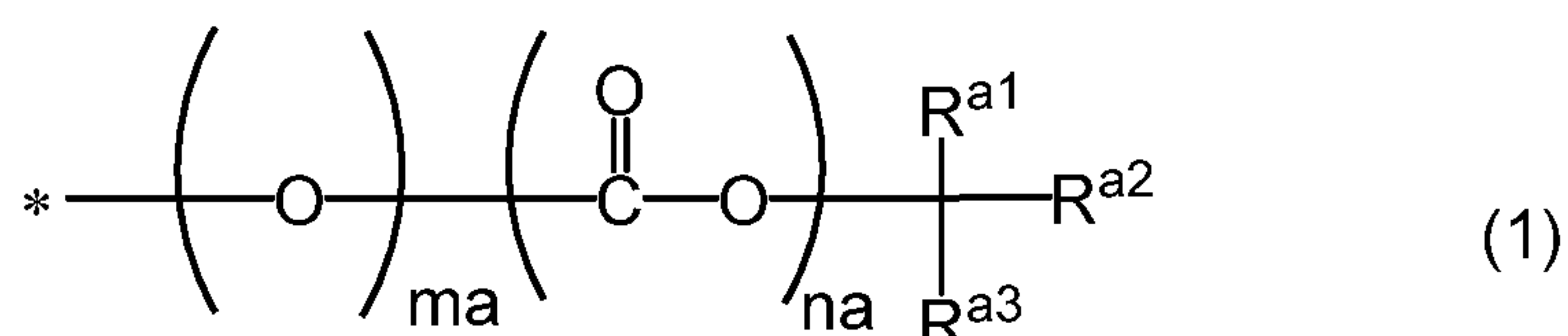
[0017]

<Unité Structurale (a1)>

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

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

20

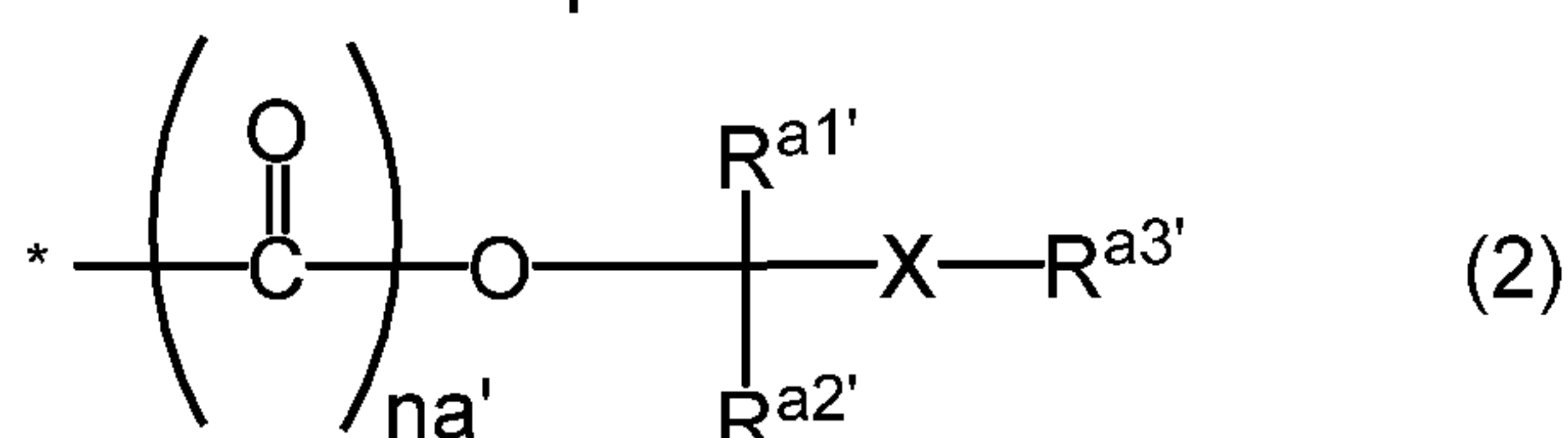


où, dans la formule (1),  $\text{R}^{a1}$ ,  $\text{R}^{a2}$  et  $\text{R}^{a3}$  représentent chacun indépendamment un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone ou un groupe obtenu en combinant ceux-ci, ou  $\text{R}^{a1}$  et  $\text{R}^{a2}$  sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone avec l'atome de carbone auquel  $\text{R}^{a1}$  et  $\text{R}^{a2}$  sont liés,

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

\* représente une liaison.

30



où, dans la formule (2),  $R^{a1'}$  et  $R^{a2'}$  représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 12 atomes de carbone,  $R^{a3'}$  représente un groupe hydrocarboné ayant 1 à 20 atomes de carbone, ou  $R^{a2'}$  et  $R^{a3'}$  sont liés l'un à l'autre pour former un groupe hétérocyclique ayant 3 à 20 atomes de carbone avec X avec l'atome de carbone auquel  $R^{a2'}$  et  $R^{a3'}$  sont liés, et  $-CH_2-$  inclus dans le groupe hydrocarboné et le groupe hétérocyclique peuvent être remplacés par  $-O-$  ou  $-S-$ ,

X représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre,  
 $na'$  représente 0 ou 1, et  
 \* représente une liaison.

[0018]

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 pour  $R^{a1}$ ,  $R^{a2}$  et  $R^{a3}$  peut être monocyclique ou polycyclique. Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique, incluent des groupes cycloalkyle tels qu'un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle et un groupe cyclooctyle. Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique incluent un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle, et les groupes suivants (\* représente une liaison). 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.

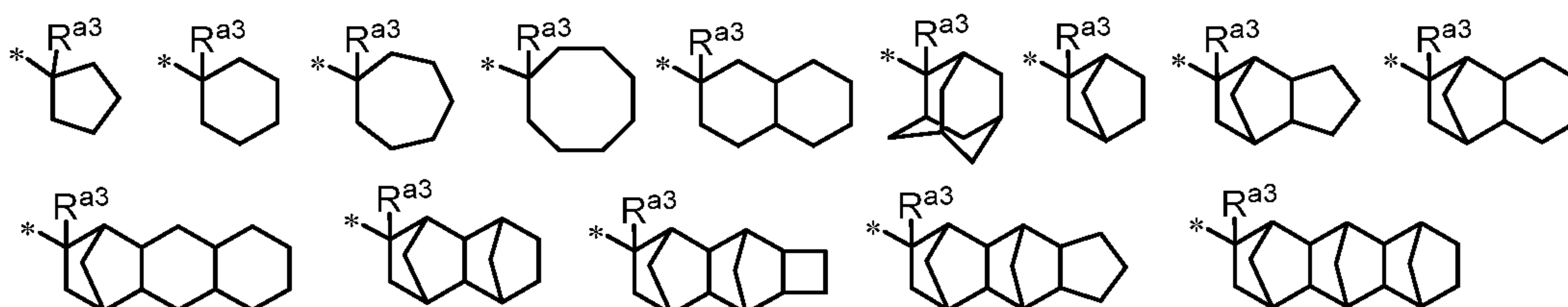


Le groupe obtenu en combinant un groupe alkyle avec un groupe hydrocarboné alicyclique inclut, par exemple, un groupe méthylcyclohexyle, un groupe diméthylcyclohexyle, un groupe méthylnorbornyle, un groupe cyclohexylméthyle, un groupe adamantylméthyle, un groupe adamantyldiméthyle, un groupe norbornyléthyle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

De préférence  $ma$  est 0 et  $na$  est 1.

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

5



[0019]

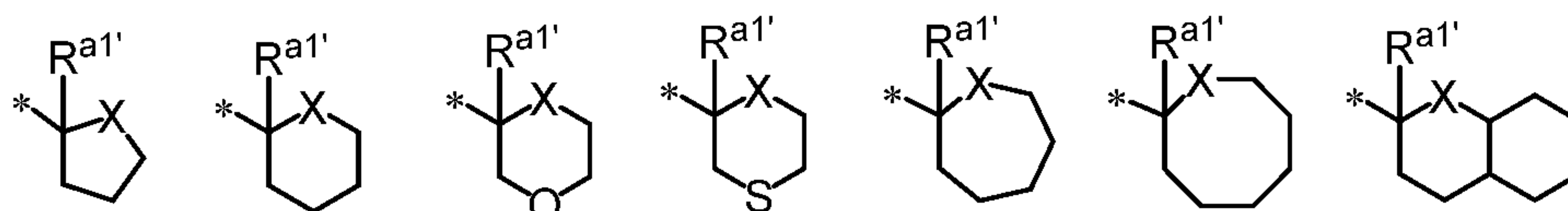
Des exemples du groupe hydrocarboné pour  $R^{a1'}$ ,  $R^{a2'}$  et  $R^{a3'}$  incluent un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné aromatique et des groupes obtenus en combinant ces groupes.

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

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

Des exemples du groupe combiné incluent un groupe obtenu en combinant le groupe alkyle mentionné ci-dessus et le groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe cycloalkylalkyle, etc.), un groupe aralkyle (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-méthyl-6-éthylphényle, etc.), un groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-adamantylphényle, etc.) un groupe arylcycloalkyle (un groupe phénylcyclohexyle, etc.), et analogues.

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



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

$n_{a'}$  est de préférence 0.

5 [0020]

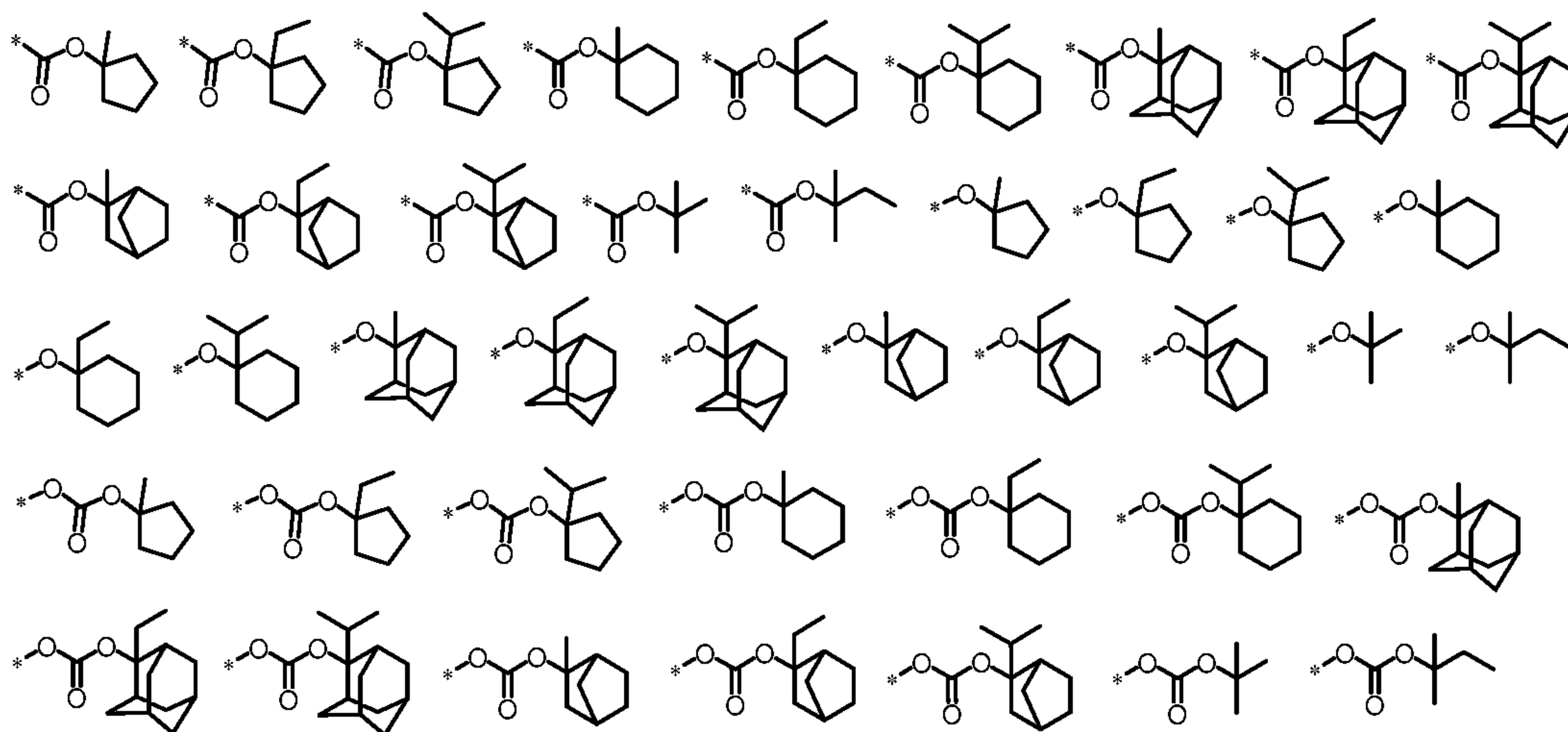
Des exemples de groupe (1) incluent les groupes suivants.

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.

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

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

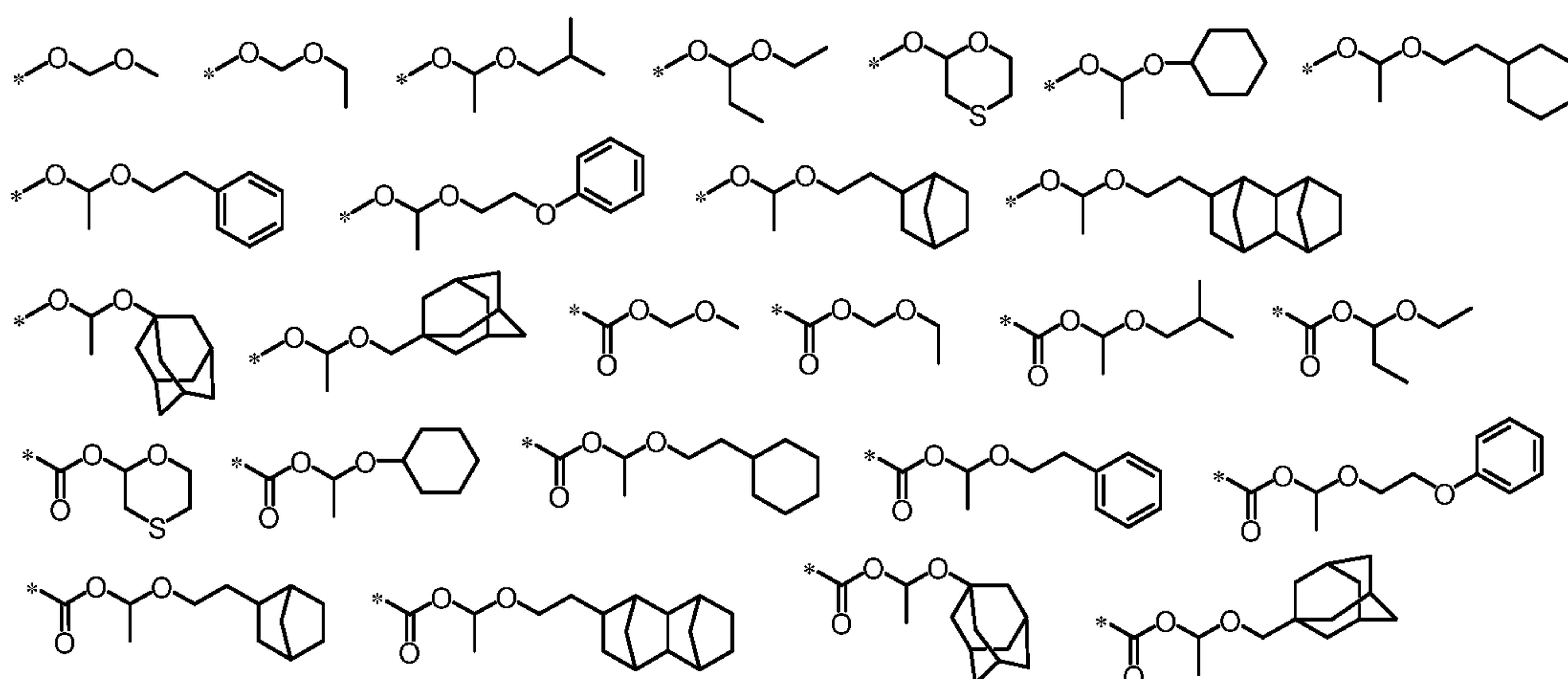
Des exemples spécifiques de groupe (1) incluent les groupes suivants. \* représente un site de liaison.



20

[0021]

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



[0022]

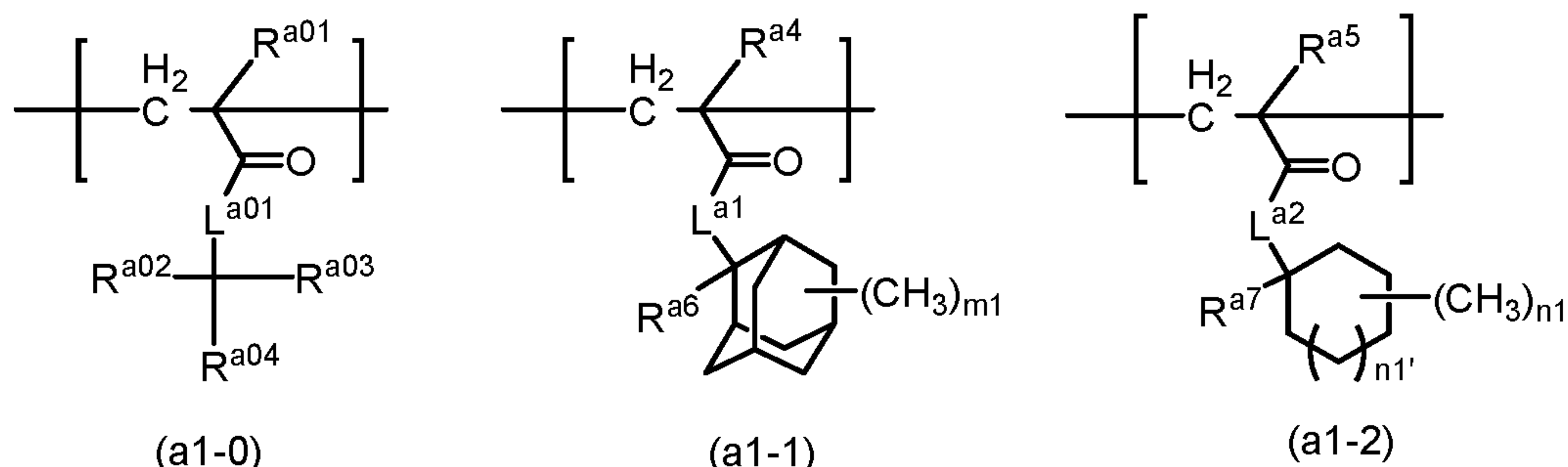
Le monomère (a1) est de préférence un monomère ayant un groupe labile en milieu acide et une liaison insaturée éthylénique, et de préférence encore un monomère (méth)acrylique ayant un groupe labile en milieu acide.

[0023]

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.

[0024]

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



Dans la formule (a1-0), la formule (a1-1) et la formule (a1-2),  
 $L^{a01}$ ,  $L^{a1}$  et  $L^{a2}$  représentent chacun indépendamment -O- ou \*-  
 O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k1</sub>-CO-O-, k1 représente un entier de 1 à 7, et \* représente une  
 liaison à -CO-,

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

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

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

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

[0025]

20  $R^{a01}$ ,  $R^{a4}$  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-  
 (CH<sub>2</sub>)<sub>k01</sub>-CO-O- (dans lequel k01 est de préférence un entier de 1 à 4, et  
 de préférence encore 1), et de préférence encore un atome d'oxygène.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

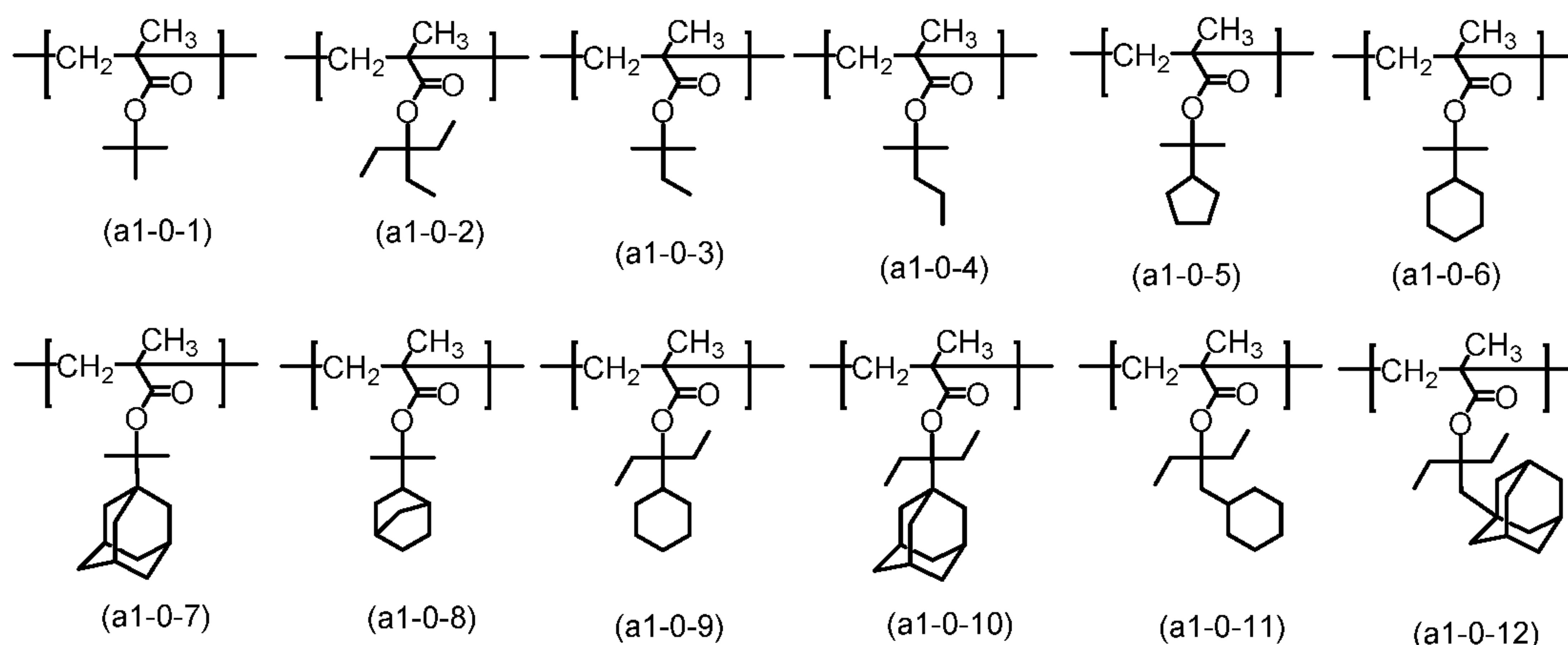
$m1$  est de préférence un entier de 0 à 3, et de préférence encore 0 ou 1,

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

$n1'$  est de préférence 0 ou 1.

[0026]

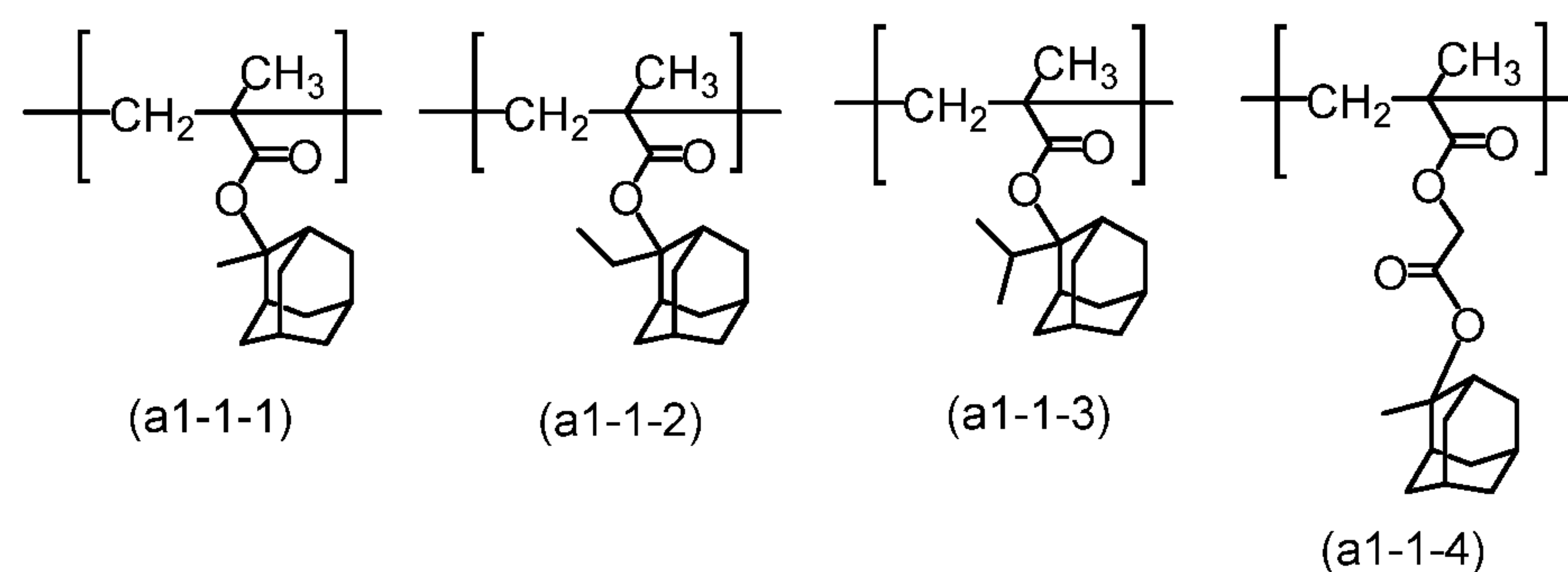
L'unité structurale (a1-0) inclut, par exemple, une unité structurale représentée par l'une quelconque de la formule (a1-0-1) à la formule (a1-0-12) et une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle correspondant à  $R^{a01}$  dans l'unité structurale (a1-0) est substitué avec un atome d'hydrogène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



[0027]

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

- 5 A. 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 structurelle représentée par l'une quelconque de la
- 10 formule (a1-1-1) à la formule (a1-1-4) est préférée encore.

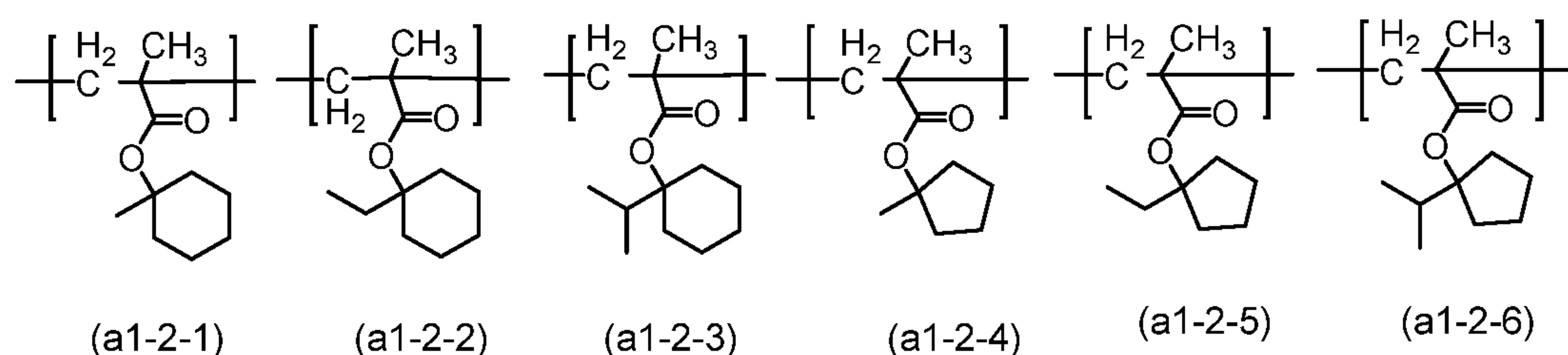


[0028]

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

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

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



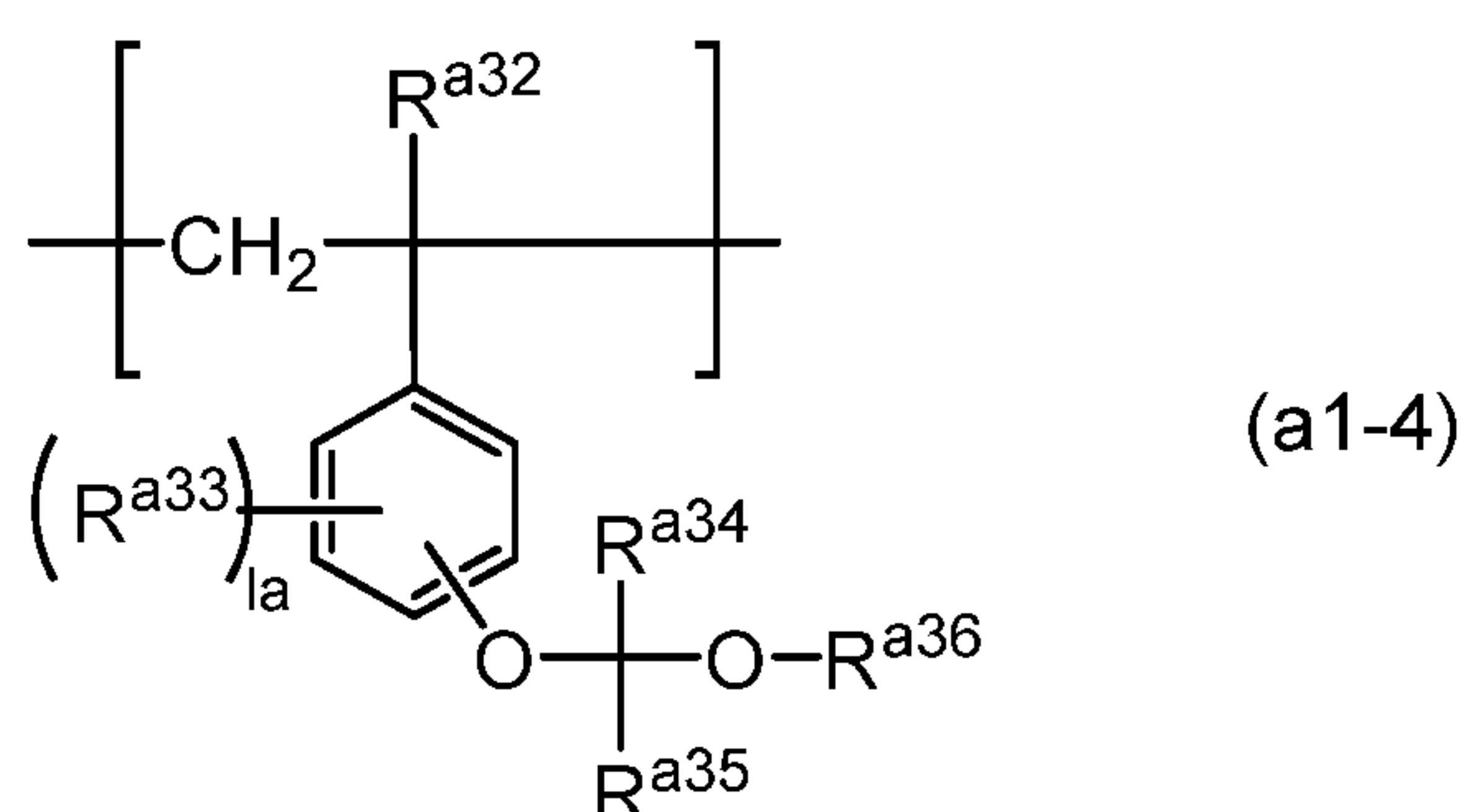
[0029]

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

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

[0030]

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



où, dans la formule (a1-4),

20 R<sup>a32</sup> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone qui peut avoir éventuellement un atome d'halogène,

R<sup>a33</sup> représente un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant 1 à

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

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

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

[0031]

Des exemples de groupe alkyle dans  $R^{a32}$  et  $R^{a33}$  incluent un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe pentyle et un groupe hexyle. Le groupe alkyle est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un groupe méthyle ou un groupe éthyle, et de préférence encore un groupe méthyle.

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

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

Des exemples de groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe pentyloxy et un groupe hexyloxy. Parmi ces groupes, un groupe alcoxy

ayant 1 à 4 atomes de carbone est préféré, un groupe méthoxy ou un groupe éthoxy sont préférés encore, et un groupe méthoxy est préféré encore.

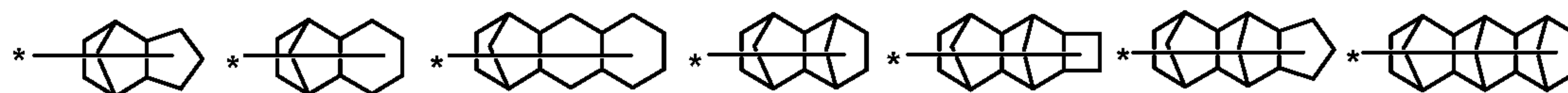
Des exemples de groupe alkylcarbonyle incluent un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle.

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

Des exemples de groupe hydrocarboné dans  $R^{a34}$ ,  $R^{a35}$  et  $R^{a36}$  incluent un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné aromatique et des groupes obtenus en combinant ces 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 polycyclique, et des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique incluent les groupes cycloalkyle comme un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle et un groupe cyclooctyle. Des exemples de groupe hydrocarboné alicyclique polycyclique incluent un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants (\* représente un site de liaison).



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

Des exemples de groupe combiné incluent un groupe obtenu en combinant le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique mentionnés ci-dessus (par exemple un groupe cycloalkylalkyle), un groupe aralkyle comme un groupe benzyle, un groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe alkyle (un groupe p-méthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe tolyle, un groupe xylyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyl-6-éthylphényle, etc.), un groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné alicyclique (un groupe p-cyclohexylphényle, un groupe p-

adamantylphényle, etc.), un groupe aryl-cyclohexyle comme un groupe phénylcyclohexyle et analogues. En particulier, des exemples de  $R^{a36}$  incluent un groupe alkyle ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone ou des groupes obtenus en combinant ces groupes.

[0032]

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

10  $R^{a33}$  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

15  $R^{a35}$  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 aliphatique alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone ou un groupe aralkyle ayant 7 à 18 atomes de carbone. Le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique dans  $R^{a36}$  sont de préférence non substitués. Le groupe hydrocarboné aromatique dans  $R^{a36}$  est de préférence un cycle aromatique ayant un groupe aryloxy ayant 6 à 10 atomes de carbone.

[0033]

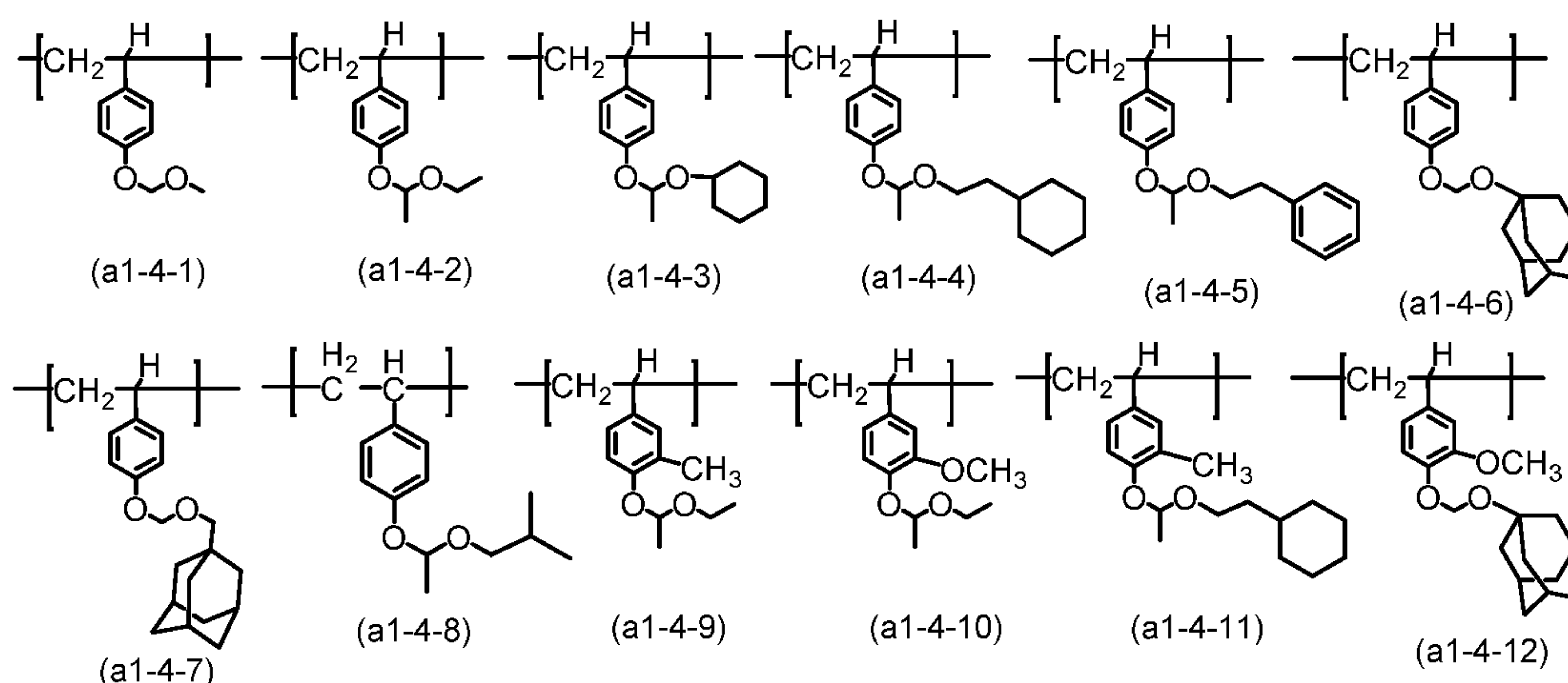
30  $-OC(R^{a34})(R^{a35})-O-R^{a36}$  dans l'unité structurelle (a1-4) est éliminé par mise en contact avec un acide (par exemple, l'acide p-toluènesulfonique) pour former un groupe hydroxy.

[0034]

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

représentées par la formule (a1-4-1) à la formule (a1-4-12) 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 structurelles représentées par la formule

5 (a1-4-1) à la formule (a1-4-5) et la formule (a1-4-10).



[0035]

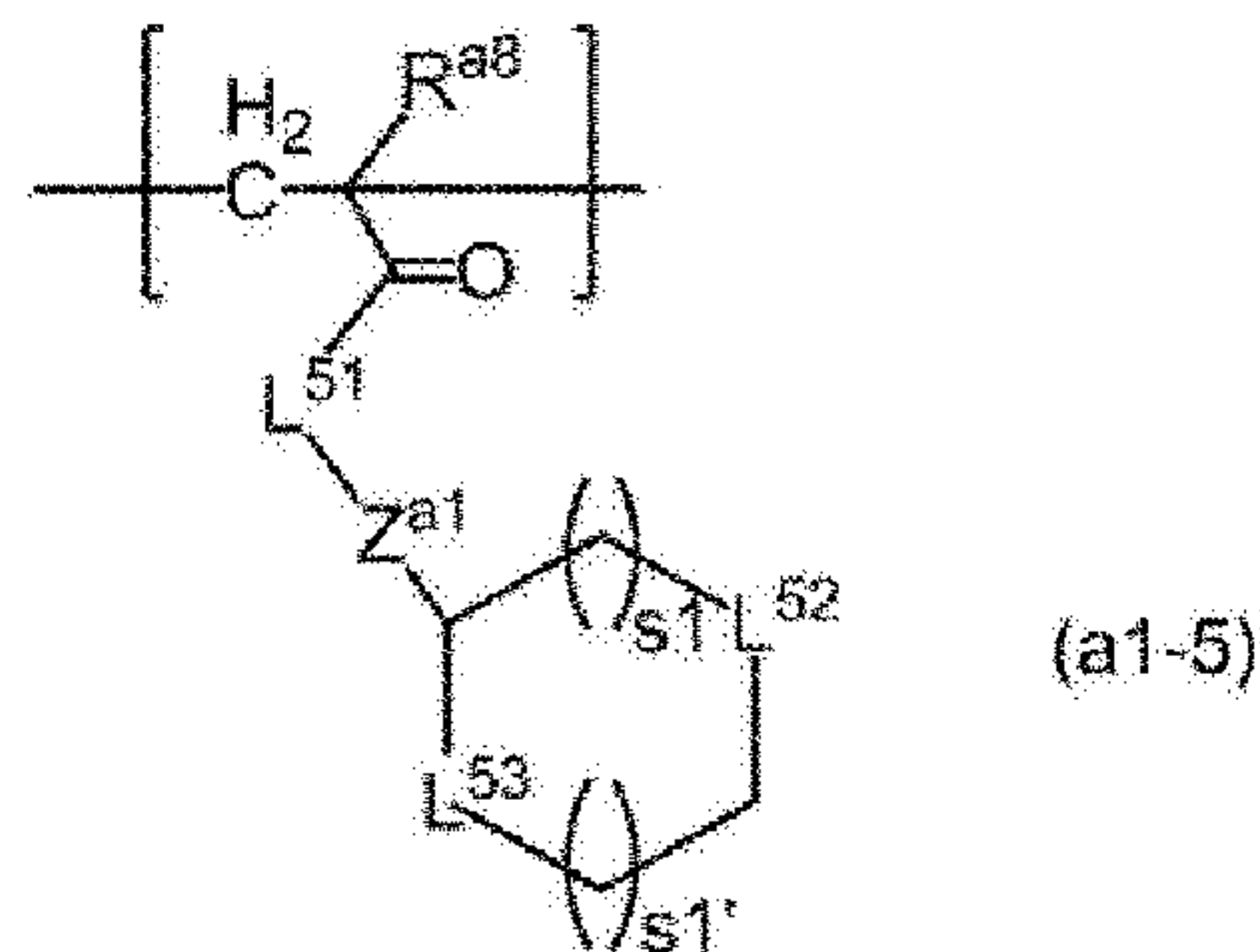
10 Quand la résine (A) inclut l'unité structurelle (a1-4), la teneur est de préférence 10 à 95 mol%, de préférence encore 15 à 90 mol%, de préférence encore 20 à 85 mol%, de préférence encore 20 à 70 mol%, et de préférence encore 20 à 60 mol%, sur la base du total de toutes les unités structurelles de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

15

[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)").

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,

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

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

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

15  $s1'$  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.

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

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

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

$s1$  est de préférence 1,

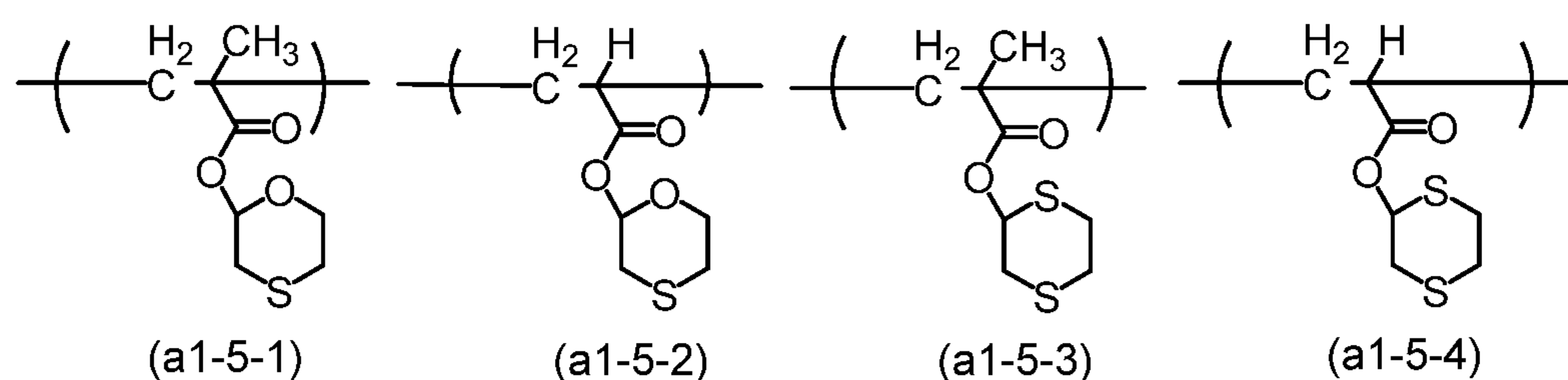
$s1'$  est de préférence un entier de 0 à 2, et

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

[0038]

L'unité structurelle (a1-5) inclut, par exemple, les unités  
 5 structurelles dérivées des monomères mentionnés dans JP 2010-61117 A.  
 Parmi ces unités structurelles, les unités structurelles représentées par la  
 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 encore.

10



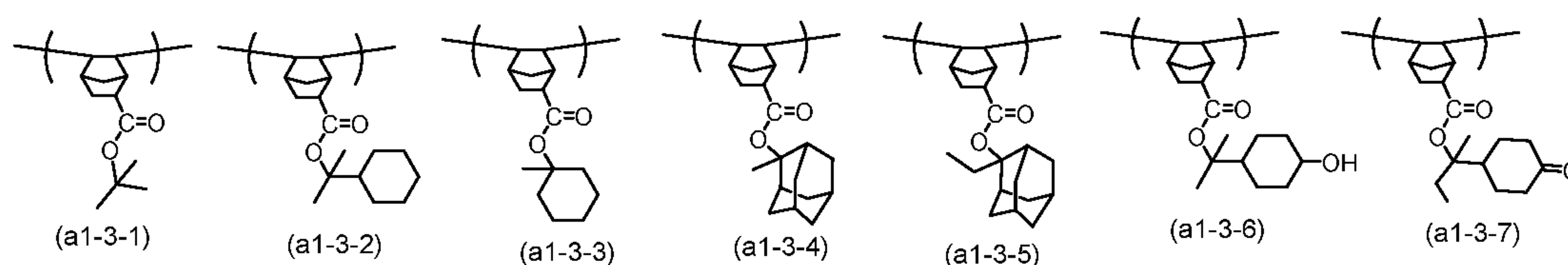
[0039]

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%,  
 15 sur la base de toutes les unités structurelles de la résine (A).

[0040]

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

20



[0041]

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

[0042]

<Unité structurelle (s)>

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

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

[0043]

<Unité structurelle (a2)>

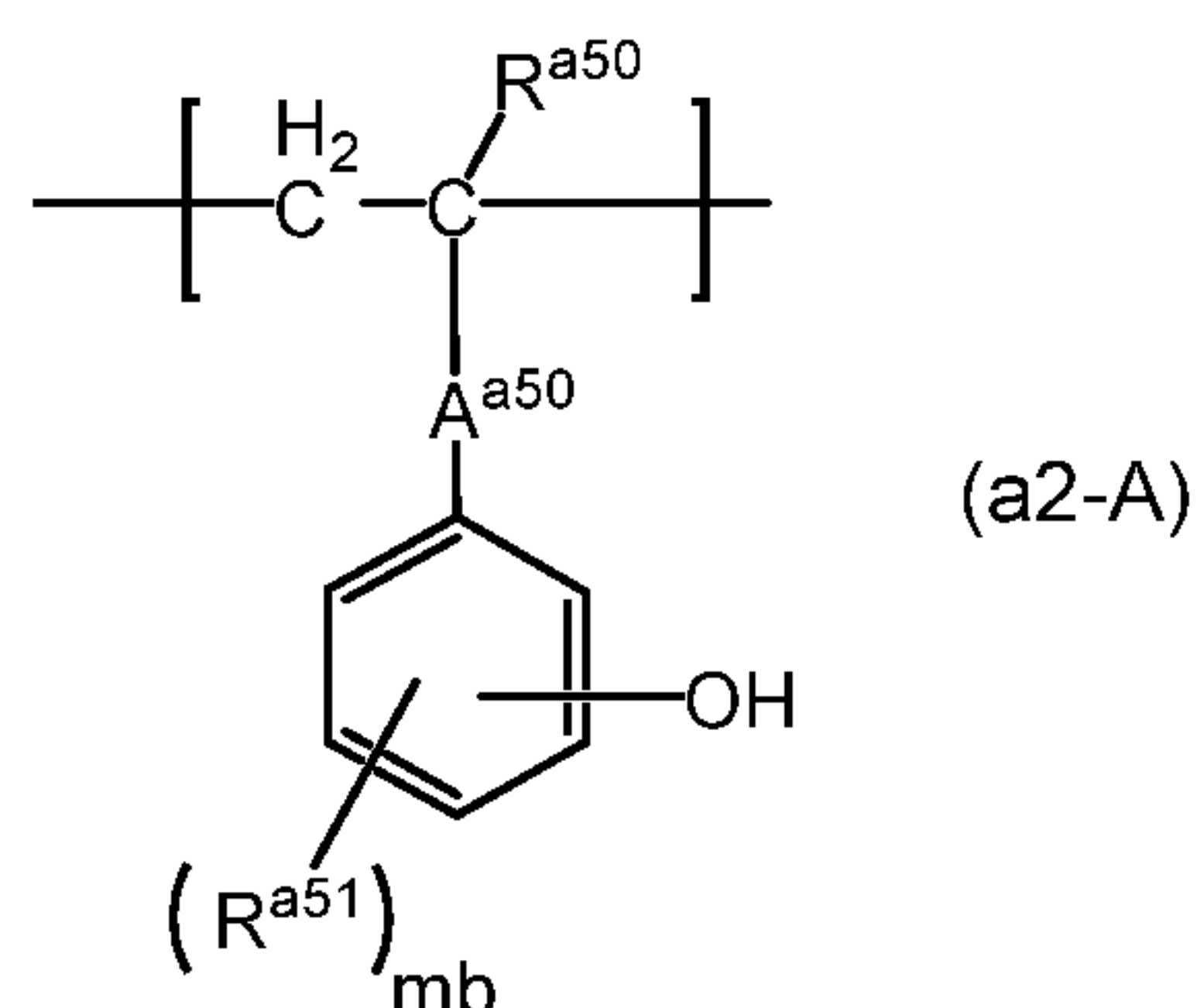
Le groupe hydroxy possédé par l'unité structurelle (a2) peut être un groupe hydroxy alcoolique ou un groupe hydroxy phénolique.

Quand un motif de résist est produit à partir de la composition de résist de la présente invention, dans le cas où l'on utilise, comme source d'exposition, des rayons à haute énergie comme un laser excimère à KrF (248 nm), un faisceau d'électrons ou de la lumière ultraviolette extrême (UVE), une unité structurelle (a2) ayant un groupe hydroxy phénolique est utilisé de préférence comme unité structurelle (a2), et une unité structurelle (a2-A) susmentionnée est utilisée de préférence encore. Quand on utilise un laser excimère à ArF (193 nm) ou analogue, une unité structurelle (a2) ayant un groupe hydroxy alcoolique est de préférence utilisée comme unité structurelle (a2), et il est de préférence encore utilisé une unité structurelle (a2-1) mentionnée ultérieurement. L'unité structurelle (a2) peut être incluse seule, ou deux ou plusieurs unités structurelles peuvent être incluses.

[0044]

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

représentée par la formule (a2-A) (dans la suite parfois appelée "unité structurelle (a2-A)'):



où, dans la formule (a2-A),

5  $R^{a50}$  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,

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

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

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

$nb$  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.

[0045]

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

Des exemples de groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène dans  $R^{a50}$  incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe difluorométhyle, un groupe méthyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe 2,2,2-trifluoroéthyle, un groupe

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

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

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

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

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

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

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

[0046]

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  $*-O-A^{a52}-CO-O-$  sont préférés.

[0047]

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 [0048]

$A^{a50}$  est de préférence une simple liaison, \*-CO-O- ou \*-CO-O- $A^{a52}$ -CO-O-, de préférence encore une simple liaison, \*-CO-O- ou \*-CO-O-CH<sub>2</sub>-CO-O-, et de préférence encore une simple liaison ou \*-CO-O-.

[0049]

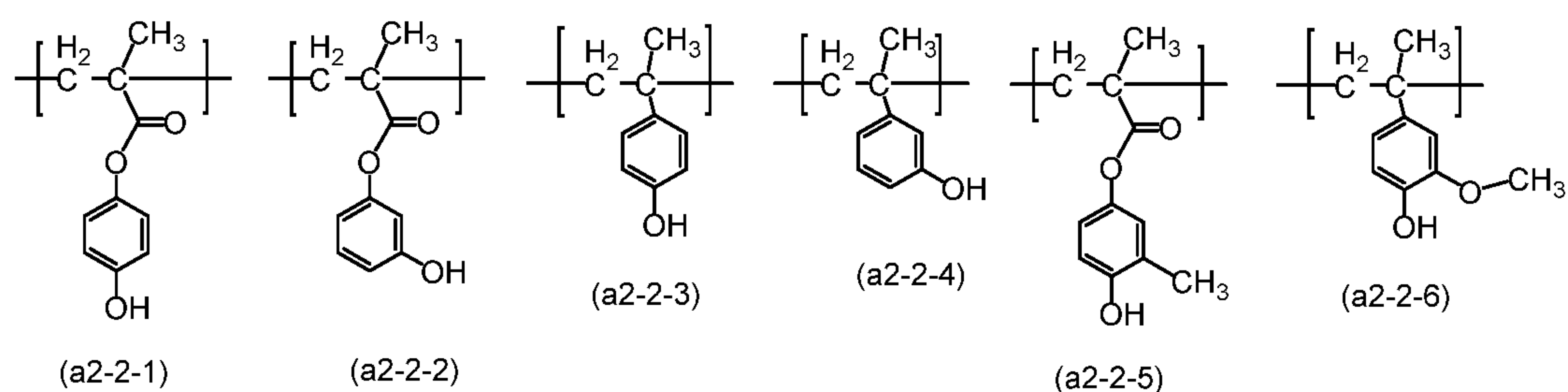
10 mb est de préférence 0, 1 ou 2, de préférence encore 0 ou 1, et de manière particulièrement préférable 0.

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 [0050]

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 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 avec un atome d'hydrogène dans l'unité structurale représentée par la formule  
30 (a2-2-1), l'unité structurale représentée par la formule (a2-2-3) ou l'unité structurale représentée par la formule (a2-2-6).



[0051]

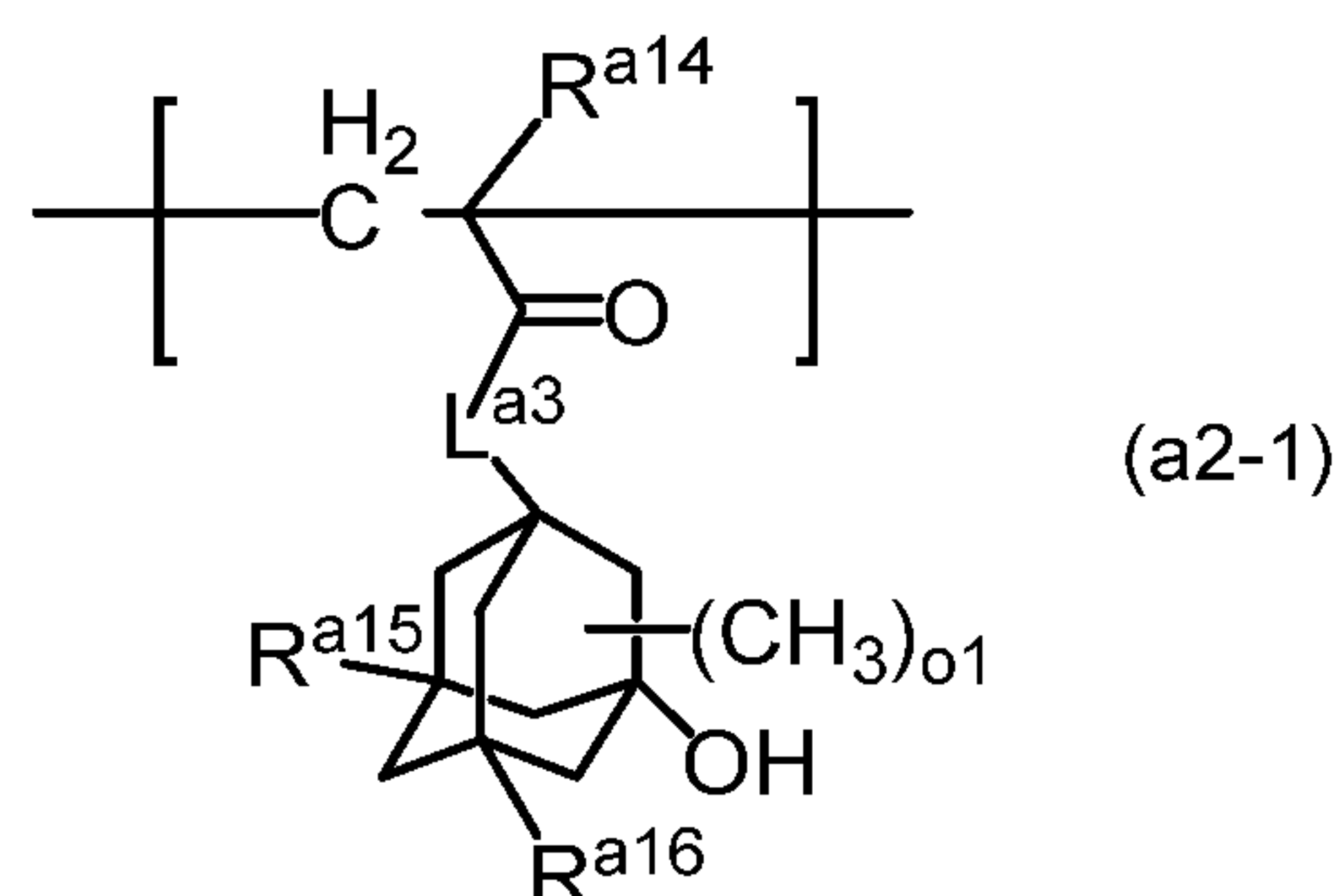
Quand l'unité structurelle (a2-A) est incluse dans la résine (A),  
 5 la teneur de l'unité structurelle (a2-A) est de préférence 5 à 80 mol%, de  
 préférence encore 10 à 70 mol%, de préférence encore 15 à 65 mol%, et  
 de préférence encore 20 à 65 mol%, sur la base de toutes les unités  
 structurelles.

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

15 [0052]

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  $^*-O-(CH_2)_{k2}-CO-O-$ ,

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

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

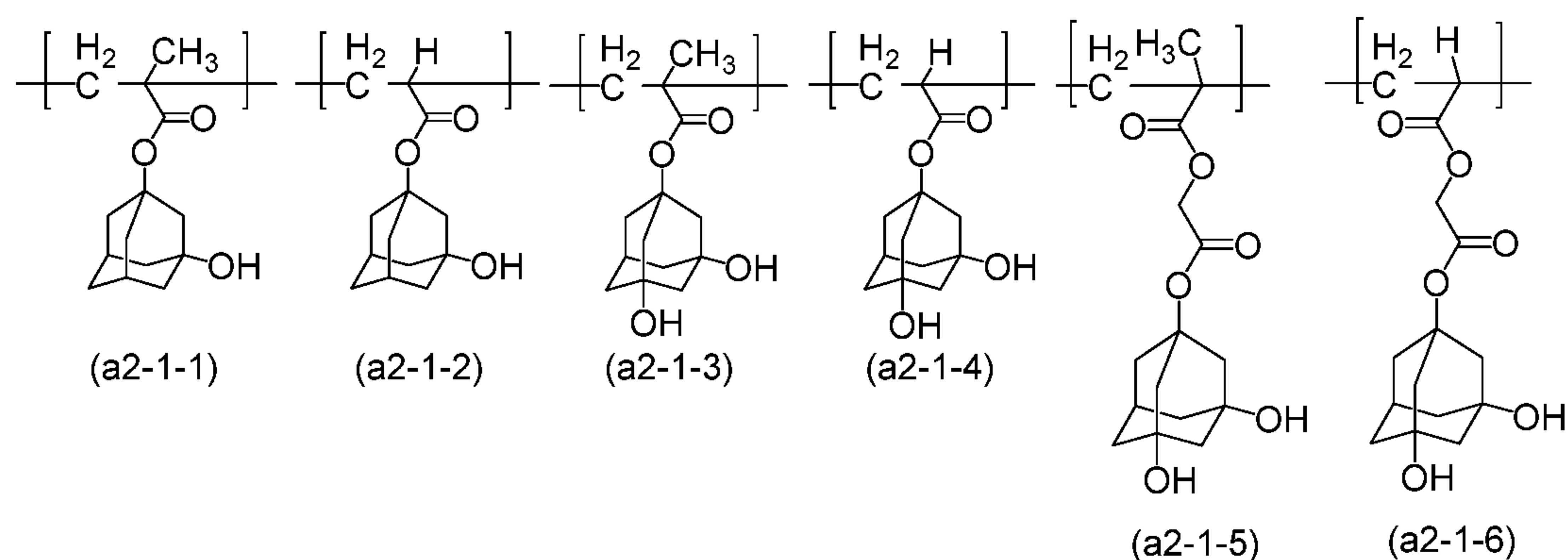
$R^{a15}$  et  $R^{a16}$  représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe hydroxy, et  $o1$  représente un entier de 0 à 10.

[0053]

- 5 Dans la formule (a2-1),  $L^{a3}$  est de préférence -O- ou -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>f1</sub>-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.

[0054]

- 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.



[0055]

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

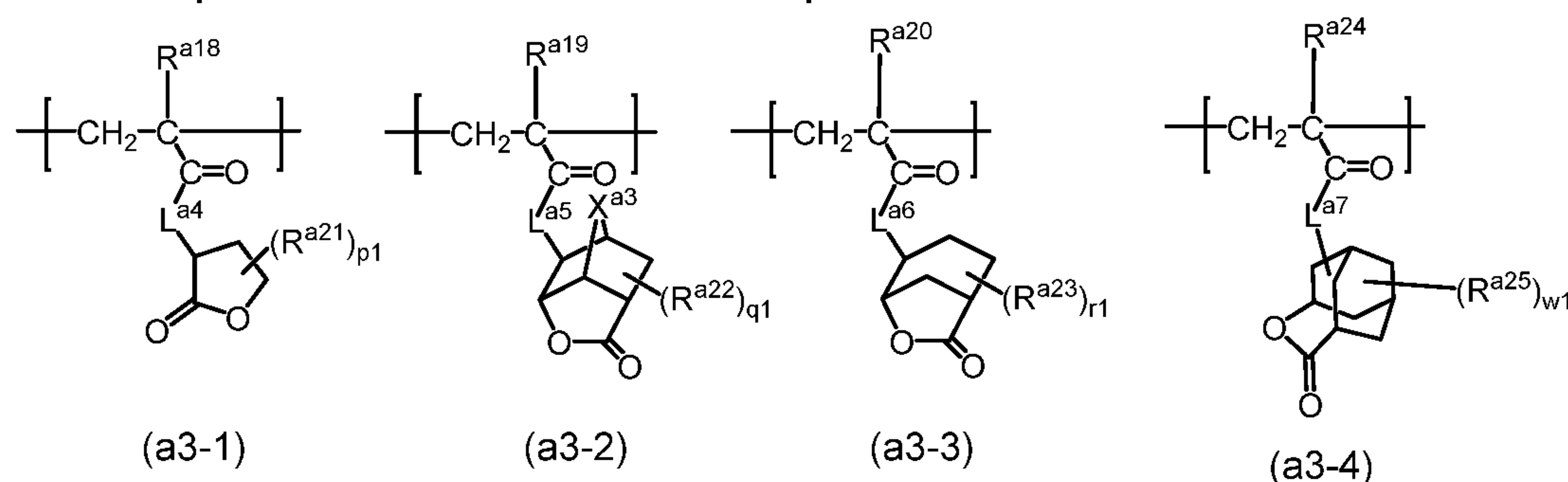
[0056]

&lt;Unité structurelle (a3)&gt;

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

10 [0057]

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  $*-O-(CH_2)_{k3}-CO-O-$  ( $k3$  représente un entier de 1 à 7),

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

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

\* représente une liaison à un groupe carbonyle,

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

25

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

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

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

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

10  $p1$  représente un entier de 0 à 5,

$q1$  représente un entier de 0 à 3,

$r1$  représente un entier de 0 à 3,

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

15 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.

[0058]

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  
20 groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-butyle et un groupe tert-butyle.

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

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

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

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

[0059]

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<sub>2</sub>)<sub>k3</sub>-CO-O-, de préférence encore -O- et \*-O-CH<sub>2</sub>-CO-O-, et de préférence encore un atome d'oxygène,

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

[0060]

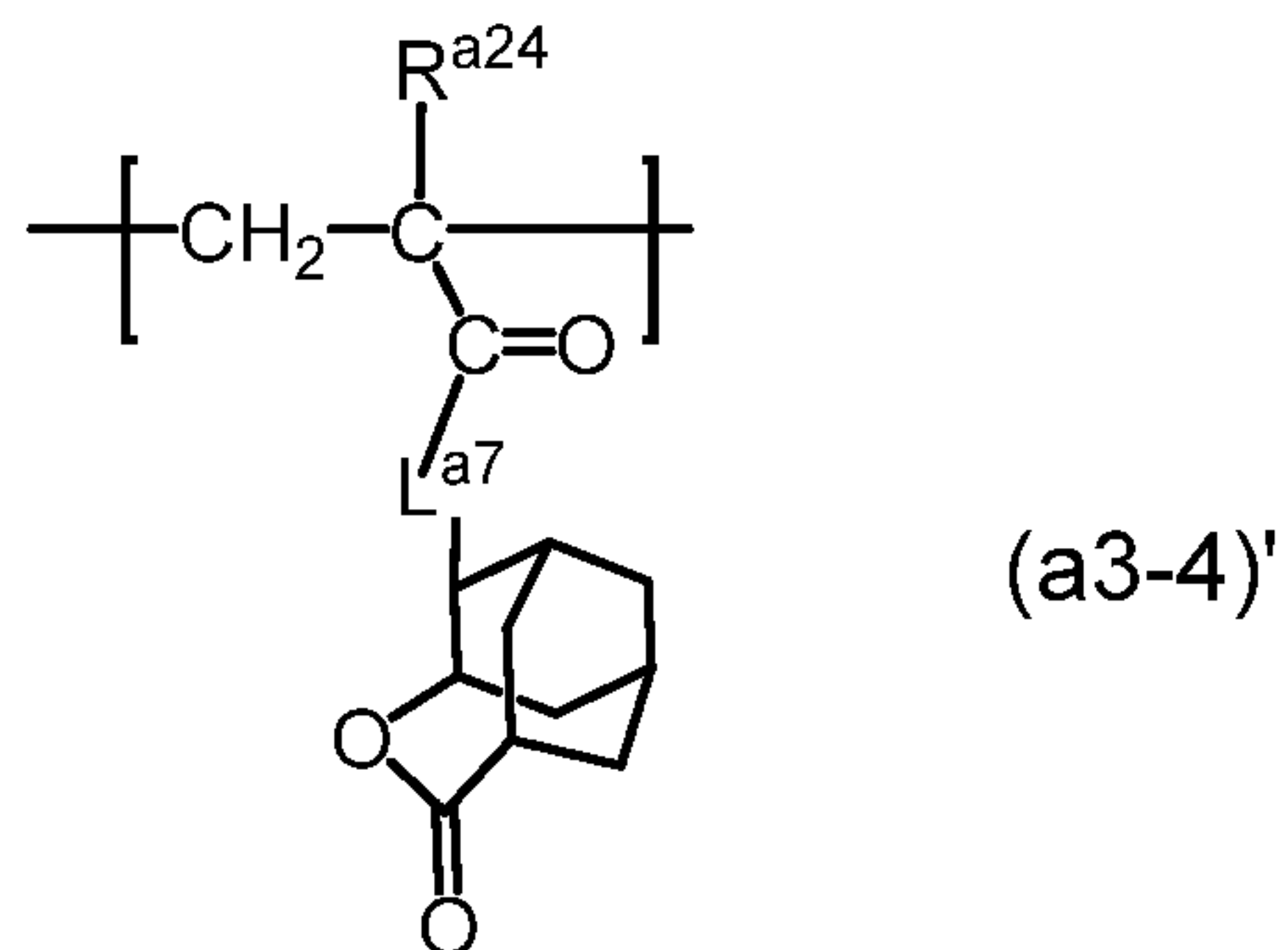
Dans la formule (a3-4),  $R^{a24}$  est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, de préférence encore un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle, et de préférence encore un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

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

$L^{a7}$  est de préférence -O- ou \*-O- $L^{a8}$ -CO-O-, et de préférence encore -O-, -O-CH<sub>2</sub>-CO-O- ou -O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CO-O-, et

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

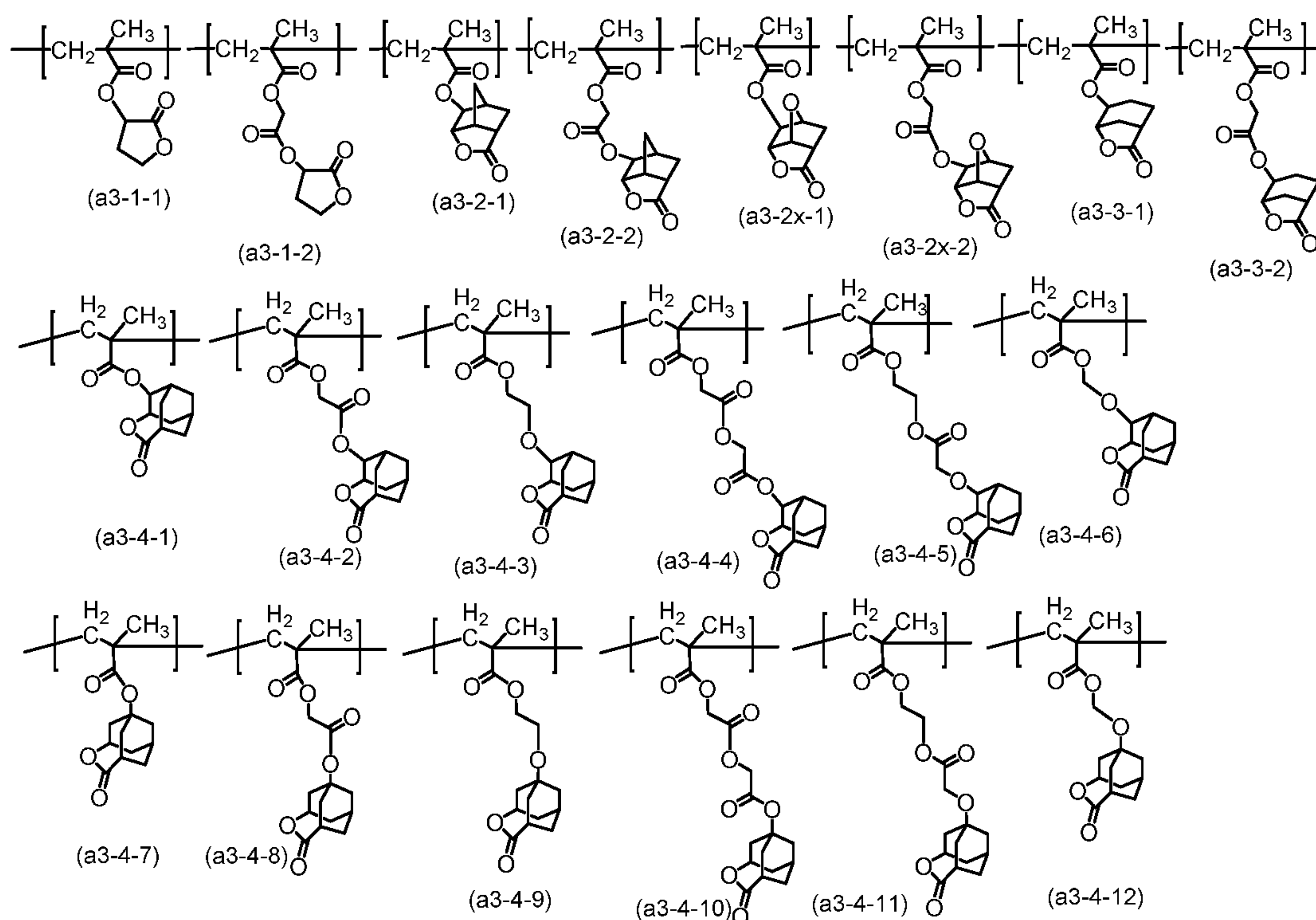
En particulier, la formule (a3-4) est de préférence la formule (a3-4)':



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

[0061]

- 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
- 5 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
- 10 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.



[0062]

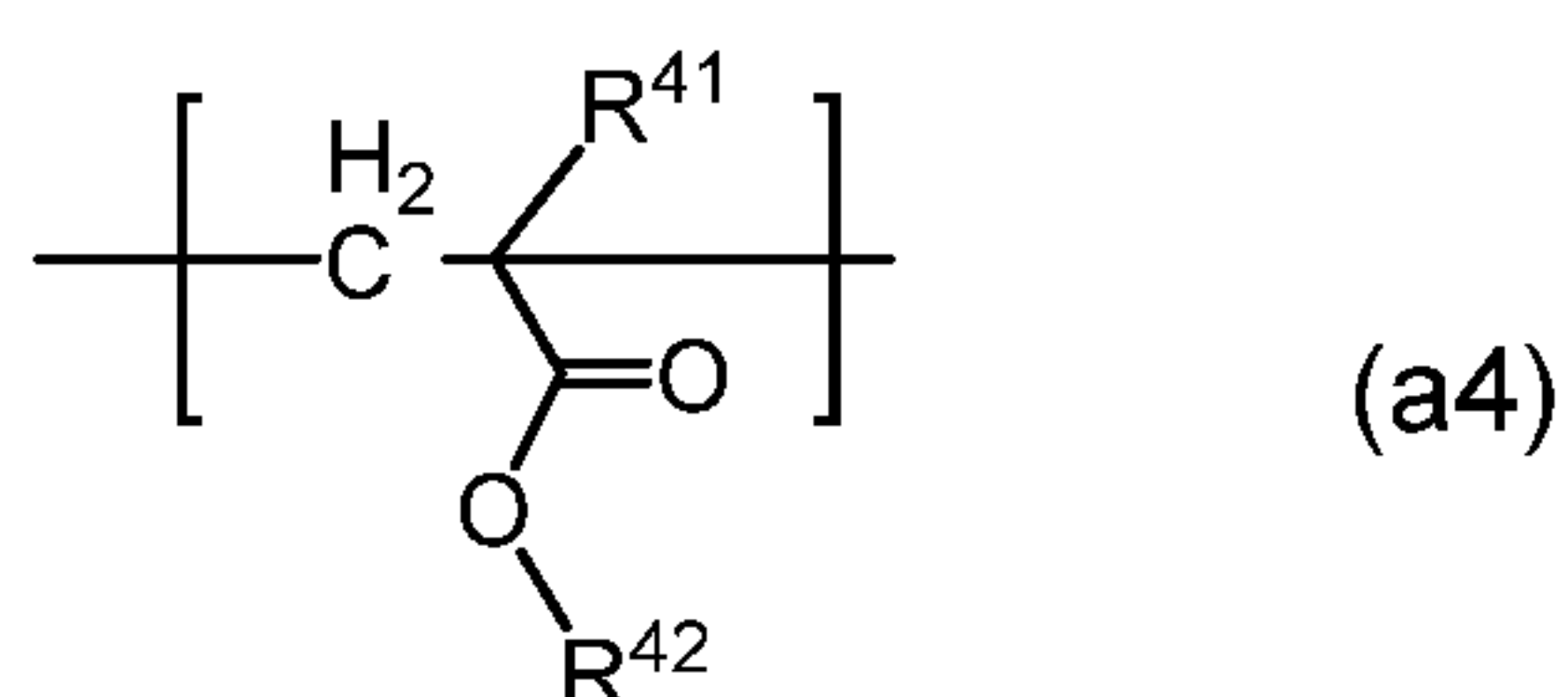
Quand la résine (A) inclut l'unité structurelle (a3), la teneur totale est habituellement 5 à 70 mol%, de préférence 10 à 65 mol%, et de préférence encore 10 à 60 mol%, sur la base de toutes les unités structurelles de la résine (A).

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

[0063]

&lt;Unité structurelle (a4)&gt;

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



où, dans la formule (a4),

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

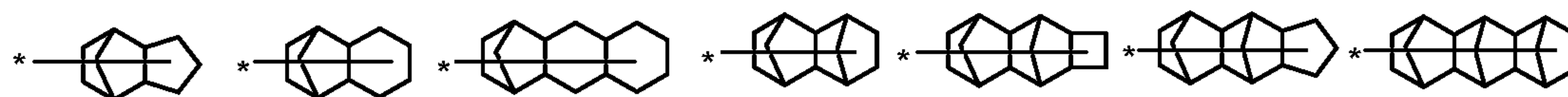
$R^{42}$  représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 24 atomes de carbone qui a un atome de fluor, et  $-CH_2-$  inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par  $-O-$  ou  $-CO-$ .

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

[0064]

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

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



25

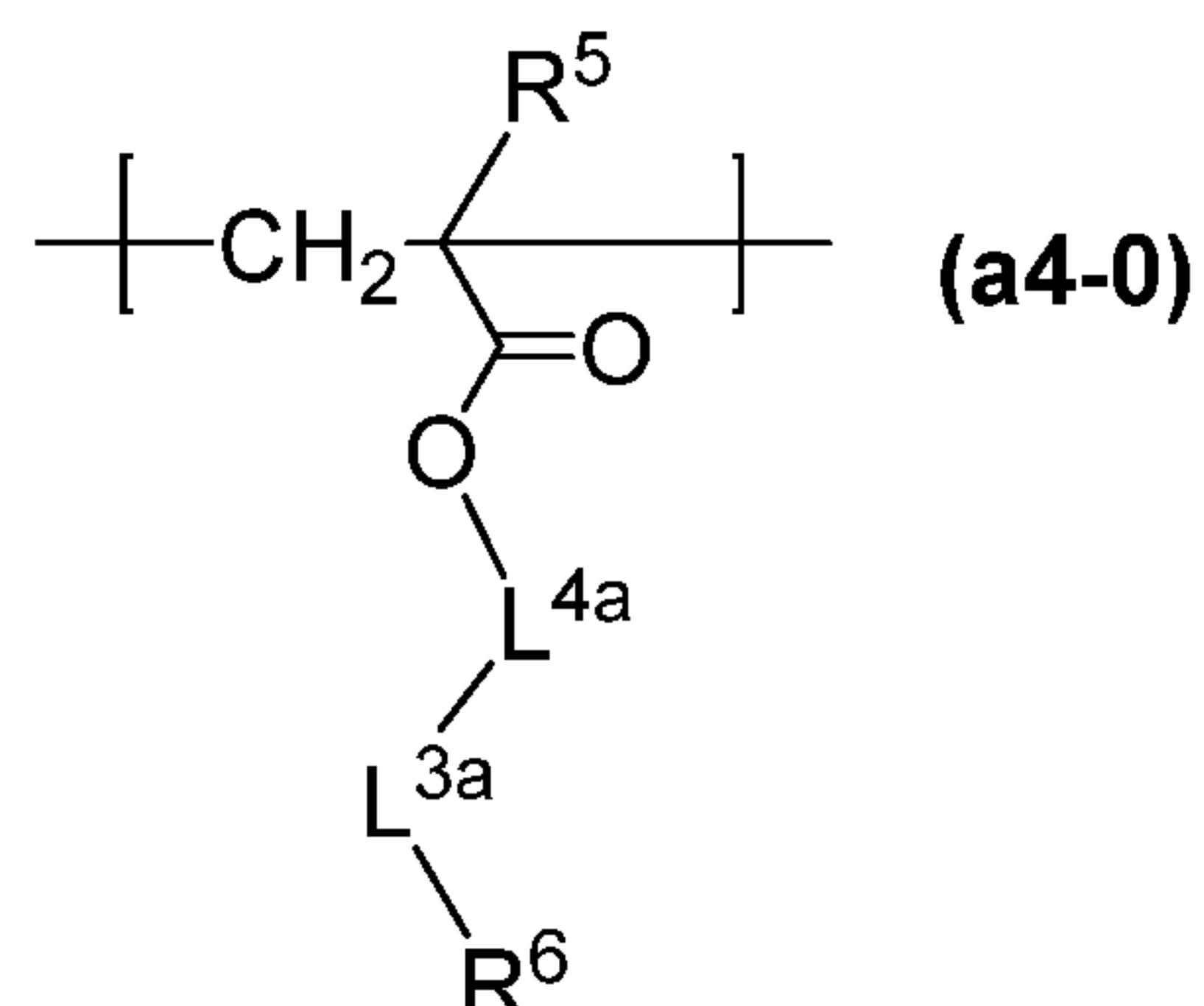
Des exemples du groupe formé par combinaison incluent des groupes formés en combinant un ou plusieurs groupes alkyle ou un ou plusieurs groupes alcanediyle avec un ou plusieurs groupes hydrocarbonés alicycliques, et incluent un groupe alcanediyle-groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné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

[0065]

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

35

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



où, dans la formule (a4-0),

5  $\text{R}^5$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,  
 $\text{L}^{4a}$  représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 4 atomes de carbone,

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

$\text{R}^6$  représente un atome d'hydrogène ou un atome de fluor.

[0066]

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

20 Des exemples du groupe perfluoroalcanediyle dans  $\text{L}^{3a}$  incluent un groupe difluorométhylène, un groupe perfluoroéthylène, 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,  
 25 un groupe perfluoropentane-1,5-diyle, un groupe perfluoropentane-2,2-diyle, un groupe perfluoropentane-3,3-diyle, un groupe perfluorohexane-1,6-diyle, un groupe perfluorohexane-2,2-diyle, un groupe perfluorohexane-3,3-diyle, un groupe perfluoroheptane-1,7-diyle, un groupe perfluoroheptane-2,2-diyle, un groupe perfluoroheptane-3,4-diyle,  
 30 un groupe perfluoroheptane-4,4-diyle, un groupe perfluorooctane-1,8-

diyle, un groupe perfluorooctane-2,2-diyle, un groupe perfluorooctane-3,3-diyle, un groupe perfluorooctane-4,4-diyle et analogues.

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

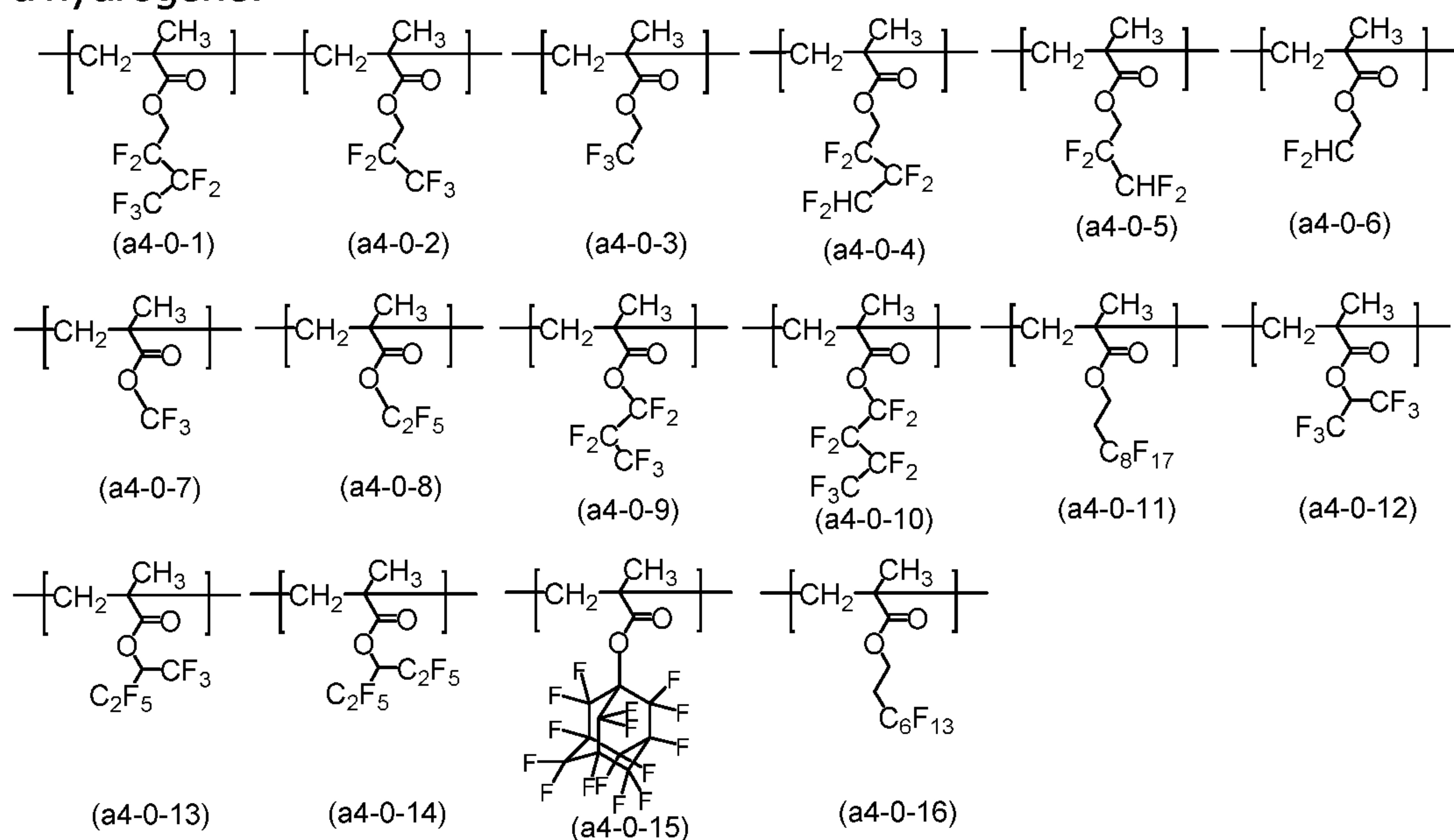
[0067]

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

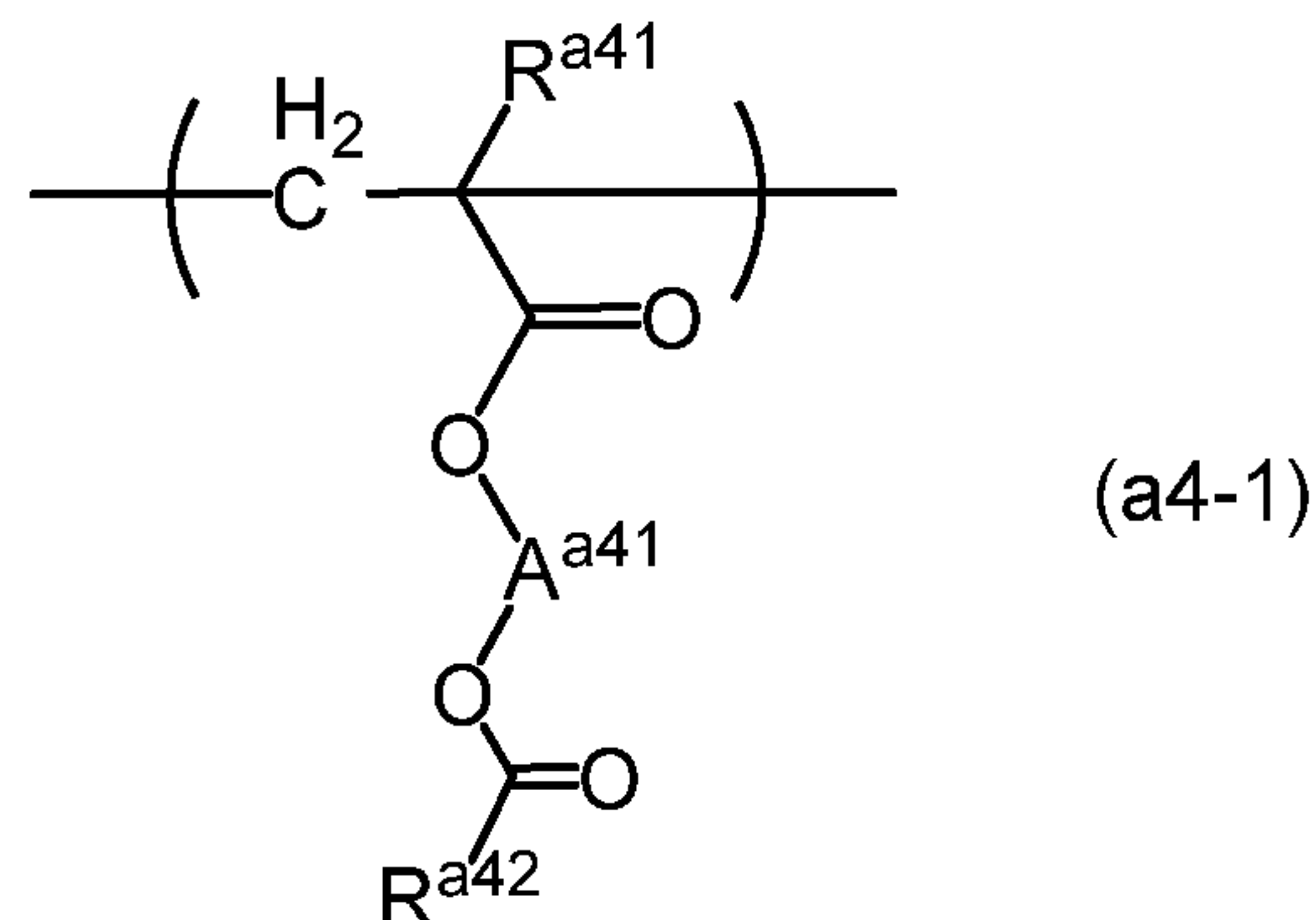
$L^{3a}$  est de préférence un groupe perfluoroalcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe perfluoroalcanediyle ayant 1 à 3 atomes de carbone.

[0068]

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



[0069]

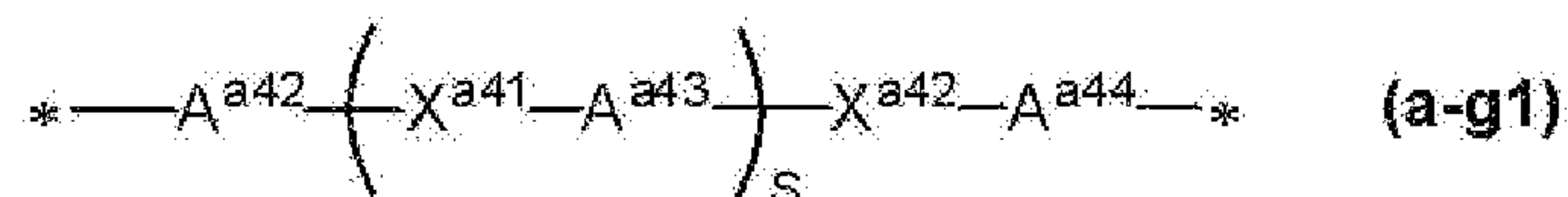


où, dans la formule (a4-1),

$\text{R}^{\text{a}41}$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,

5  $\text{R}^{\text{a}42}$  représente un groupe hydrocarboné ayant 1 à 20 atomes de carbone qui peut avoir un substituant, et  $\text{-CH}_2\text{-}$  inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par  $\text{-O-}$  ou  $\text{-CO-}$ ,

10  $\text{A}^{\text{a}41}$  représente un groupe alcanediyle ayant 1 à 6 atomes de carbone qui peut avoir un substituant ou un groupe représenté par la formule (a-g1), dans lequel au moins l'un de  $\text{A}^{\text{a}41}$  et  $\text{R}^{\text{a}42}$  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,

15  $\text{A}^{\text{a}42}$  et  $\text{A}^{\text{a}44}$  représentent chacun indépendamment un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 5 atomes de carbone qui peut avoir un substituant,

$\text{A}^{\text{a}43}$  représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné aliphatique divalent ayant 1 à 5 atomes de carbone qui peut avoir un substituant,

20  $\text{X}^{\text{a}41}$  et  $\text{X}^{\text{a}42}$  représentent chacun indépendamment  $\text{-O-}$ ,  $\text{-CO-}$ ,  $\text{-CO-O-}$  ou  $\text{-O-CO-}$ , dans lequel le nombre total d'atomes de carbone de  $\text{A}^{\text{a}42}$ ,  $\text{A}^{\text{a}43}$ ,  $\text{A}^{\text{a}44}$ ,  $\text{X}^{\text{a}41}$  et  $\text{X}^{\text{a}42}$  est 7 ou moins], et

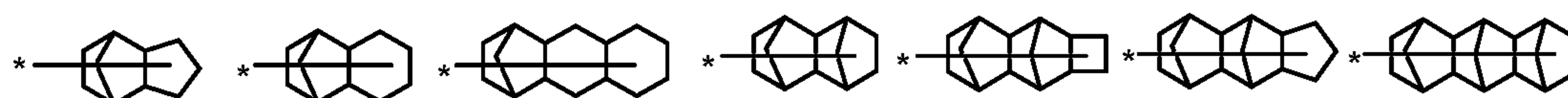
\* est un site de liaison et \* sur le côté droit est un site de liaison à  $\text{-O-CO-R}^{\text{a}42}$ .

[0070]

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

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



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.

[0071]

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



où, dans la formule (a-g3),

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

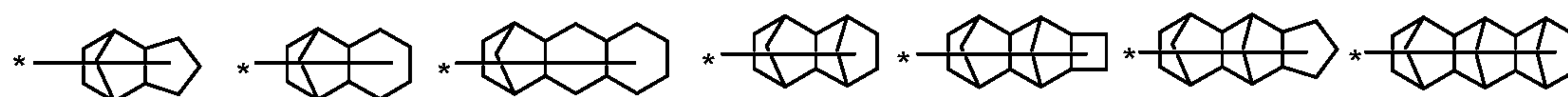
5  $A^{a45}$  représente un groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 17 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène, et

\* représente un site de liaison à  $R^{a42}$ .

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

10 [0072]

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé dans  $A^{a45}$  incluent les groupes alkyle comme un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe décyle, un groupe  
15 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  
20 décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants (\* représente un site de liaison):



25 Des exemples de groupe formé par combinaison incluent 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  
30 alcanediyle-groupe hydrocarboné alicyclique-groupe alkyle et analogues.

[0073]

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

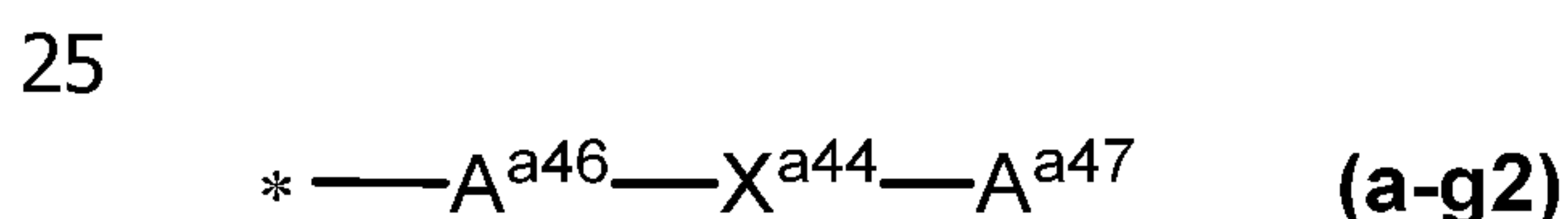
alkyle ayant un atome d'halogène et/ou un groupe hydrocarboné saturé ayant un groupe représenté par la formule (a-g3).

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

[0074]

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



où, dans la formule (a-g2),

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

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

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

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

\* représente une liaison à un groupe carbonyle.

5 [0075]

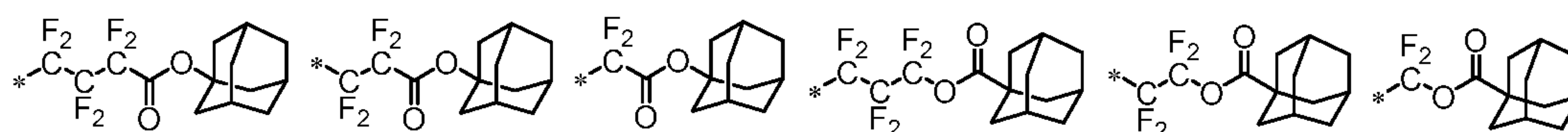
Le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné saturé pour  $A^{a46}$  est de préférence 1 à 6, et de préférence encore 1 à 3.

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

[0076]

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

15



[0077]

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

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

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

[0078]

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par  $A^{a42}$ ,  $A^{a43}$  et  $A^{a44}$  dans le groupe représenté par la formule (a-g1) incluent un groupe alcanediyle linéaire ou ramifié et un groupe

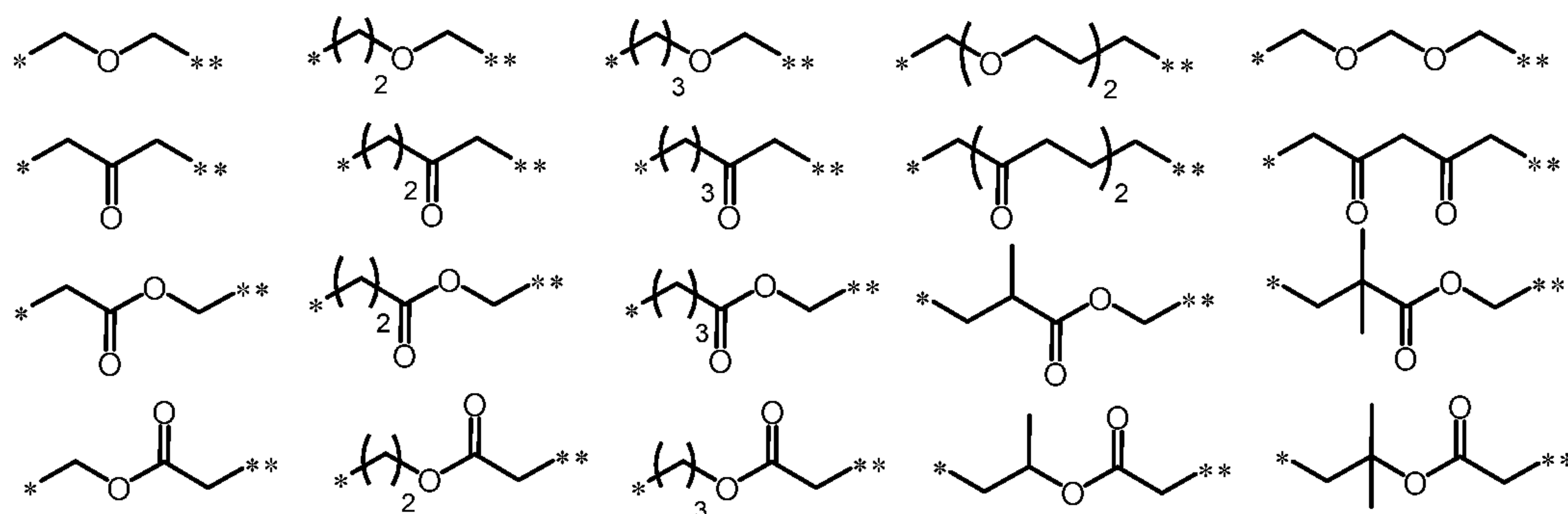
hydrocarboné saturé alicyclique divalent monocyclique, et les groupes hydrocarbonés saturés divalents formés en combinant un groupe alcanediyle et un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent. Des exemples spécifiques de ceux-ci incluent un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propane-1,3-diyle, un groupe propane-1,2-diyle, un groupe butane-1,4-diyle, un groupe 1-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,3-diyle, un groupe 2-méthylpropane-1,2-diyle et analogues.

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

s est de préférence 0.

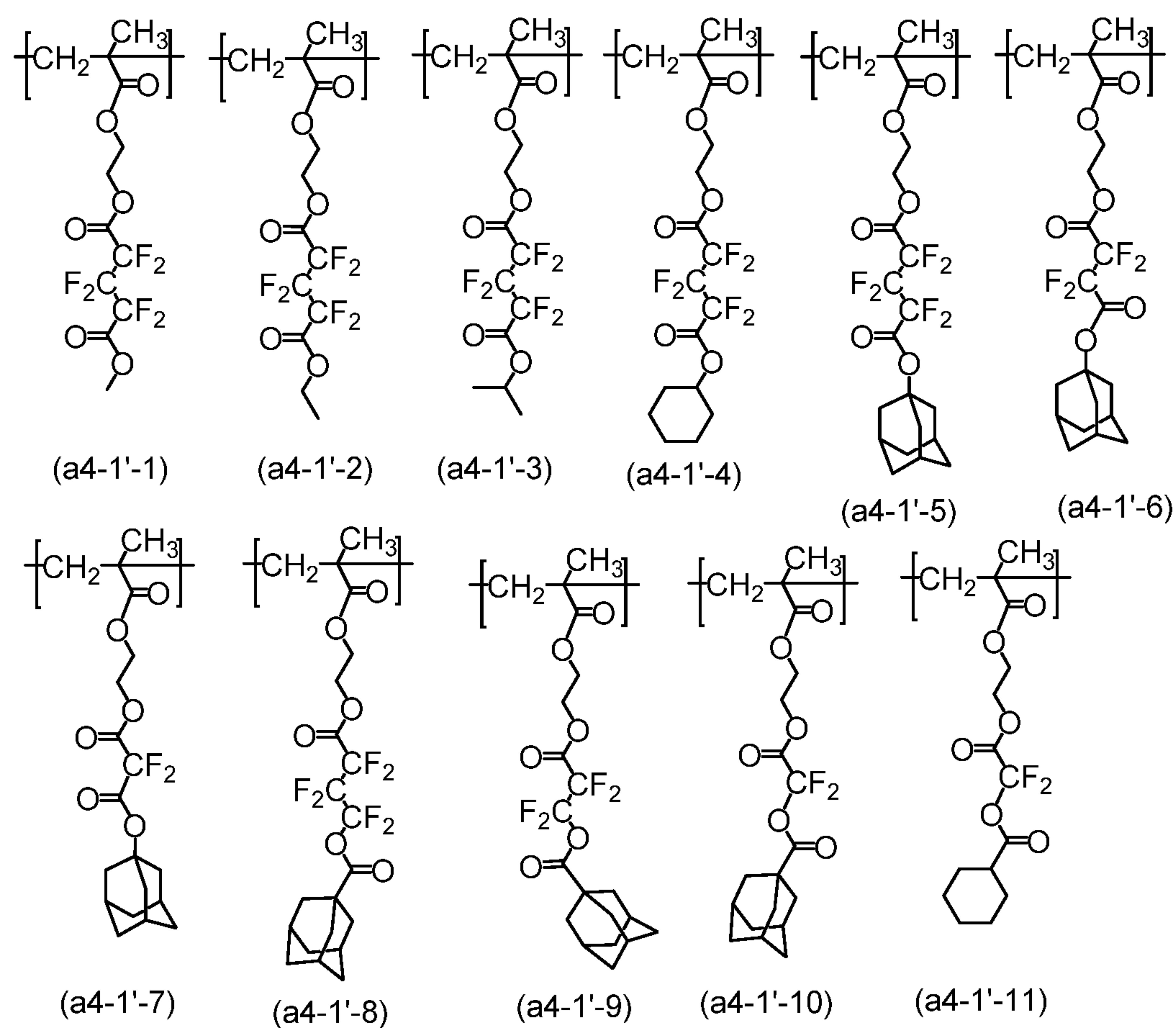
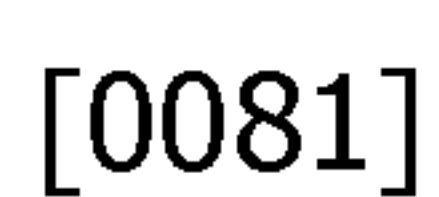
[0079]

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



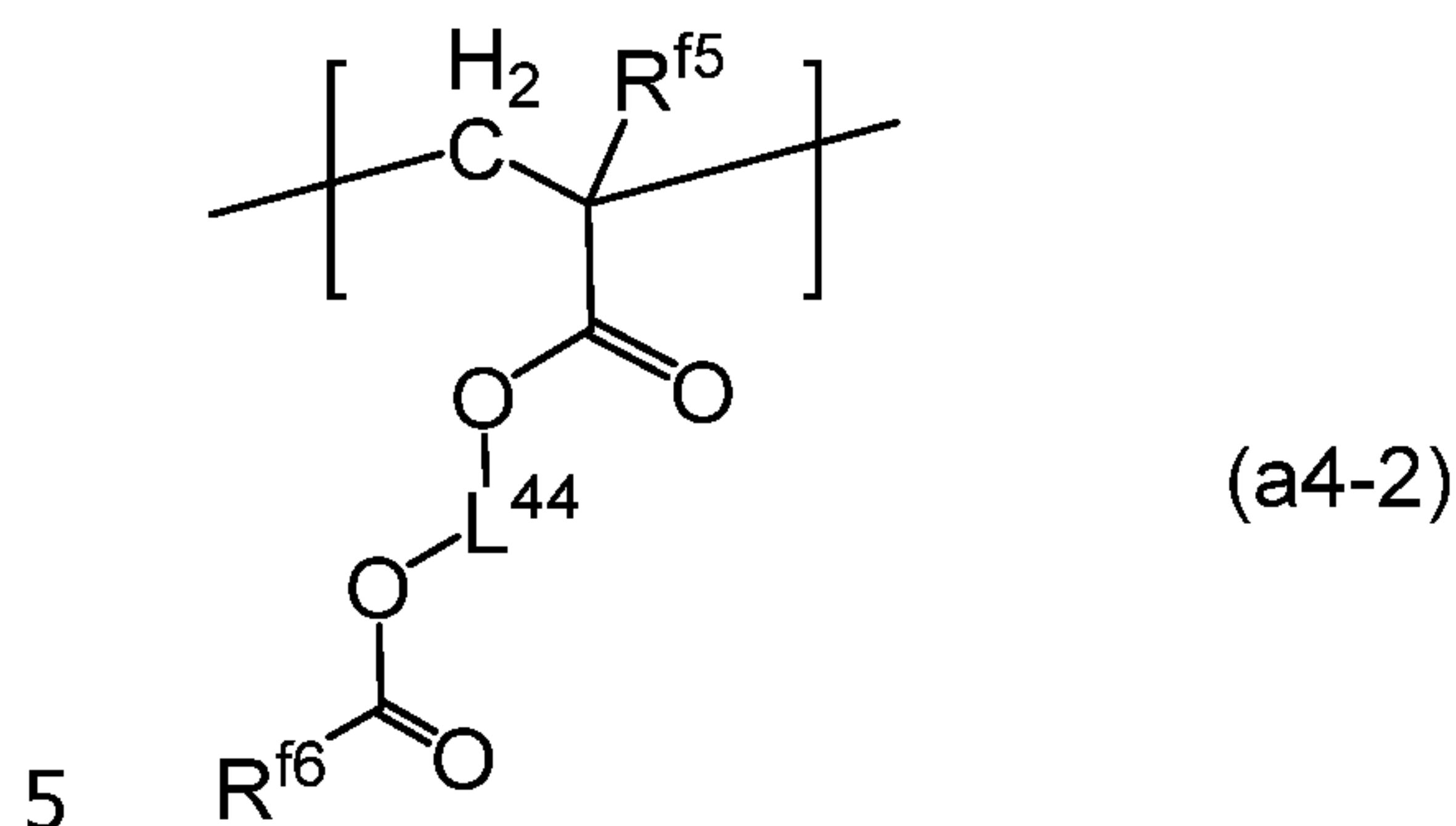
[0080]

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



[0082]

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



où, dans la formule (a4-2),

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

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

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

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

[0083]

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

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

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

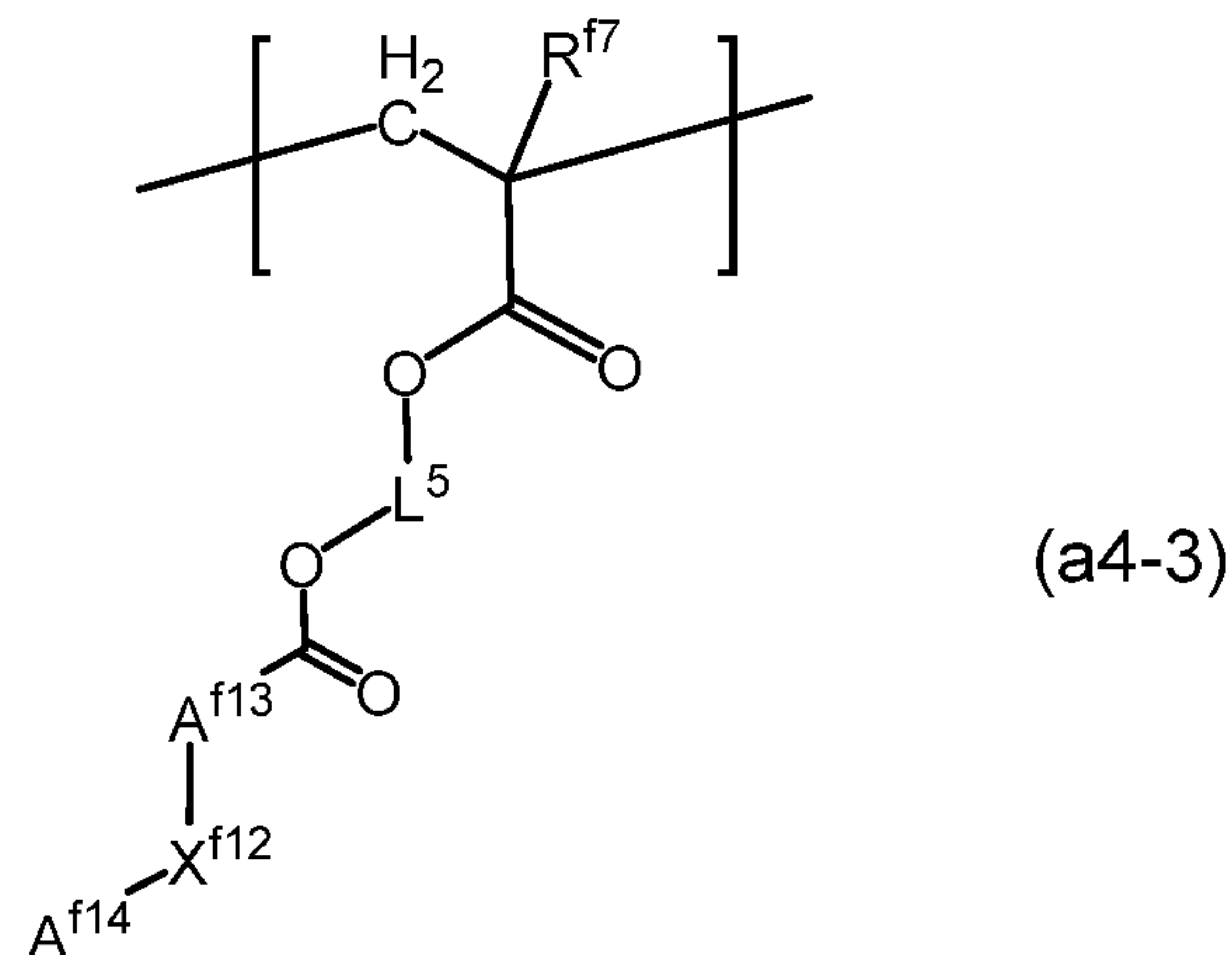
25 [0084]

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

atome d'hydrogène est aussi citée à titre d'exemple comme unité structurale représentée par la formule (a4-2).

[0085]

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



où, dans la formule (a4-3),

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

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

$X^{f12}$  représente \*-O-CO- ou \*-CO-O- (\* représente un site de liaison à  $A^{f13}$ ),

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

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

[0086]

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

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

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

[0087]

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

Le groupe hydrocarboné saturé divalent de  $A^{f13}$  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 saturé de  $A^{f14}$  est de préférence un groupe incluant un groupe hydrocarboné à chaîne ayant 3 à 12 atomes de carbone et un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 12 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe incluant un groupe

10 hydrocarboné saturé 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 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.

[0088]

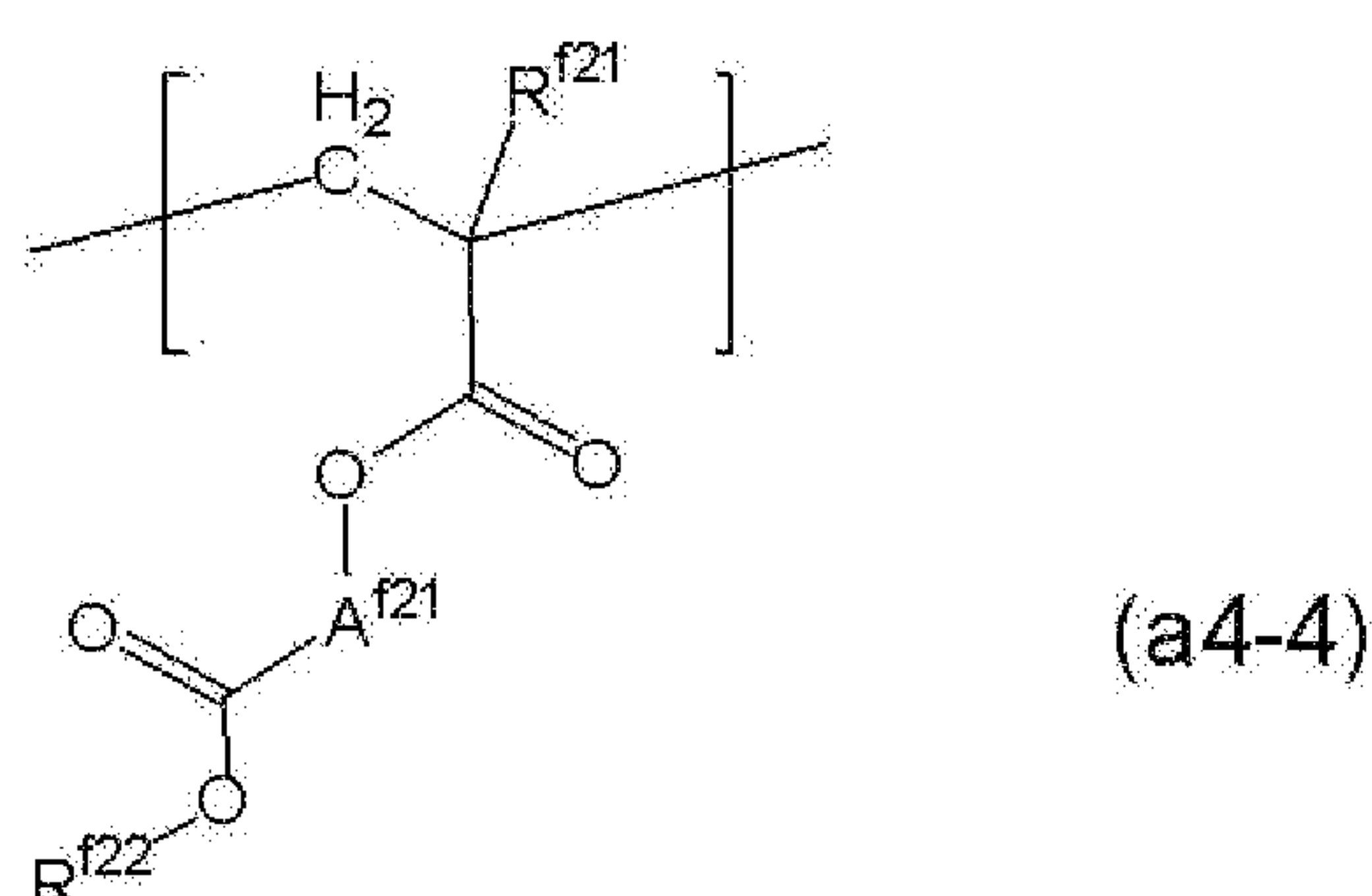
L'unité structurale représentée par la formule (a4-3) inclut, par exemple, les unités structurales représentées par la formule (a4-1'-1) à la formule (a4-1'-11). Une unité structurale dans laquelle un groupe méthyle

20 correspondant à  $R^{f7}$  dans l'unité structurale (a4-3) est substitué avec un atome d'hydrogène est aussi citée à titre d'exemple comme unité structurale représentée par la formule (a4-3).

[0089]

Il est aussi possible de citer à titre d'exemple, comme unité

25 structurale (a4), 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.

[0090]

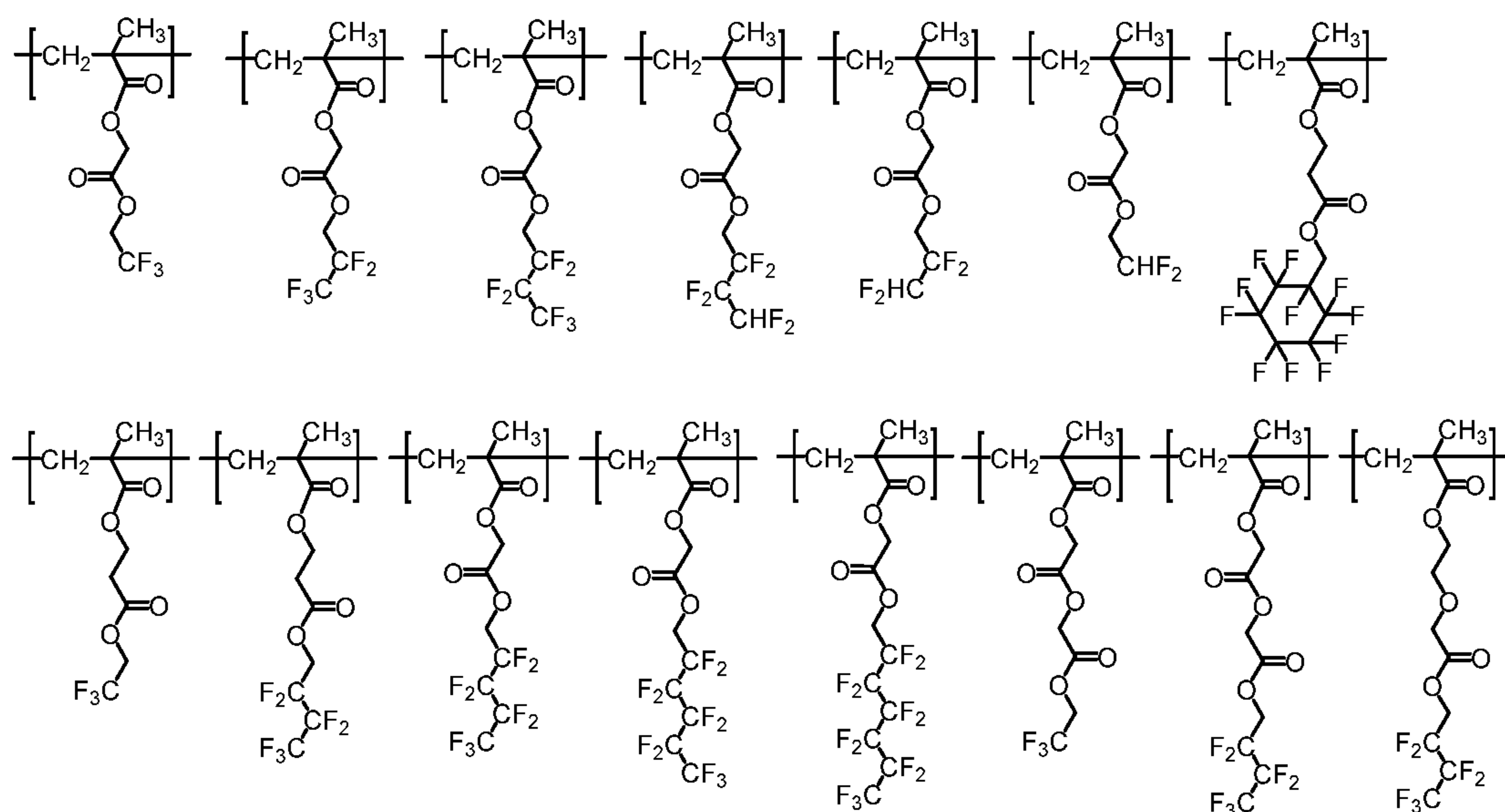
Des exemples du groupe hydrocarboné saturé pour  $R^{f22}$  incluent ceux qui sont les mêmes que le groupe hydrocarboné saturé représenté  
10 par  $R^{a42}$ .  $R^{f22}$  est de préférence un groupe alkyle ayant 1 à 10 atomes de carbone ayant un atome de fluor ou un groupe hydrocarboné saturé alicyclique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

[0091]

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 [0092]

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  
25 structurales représentées par les formules suivantes.



[0093]

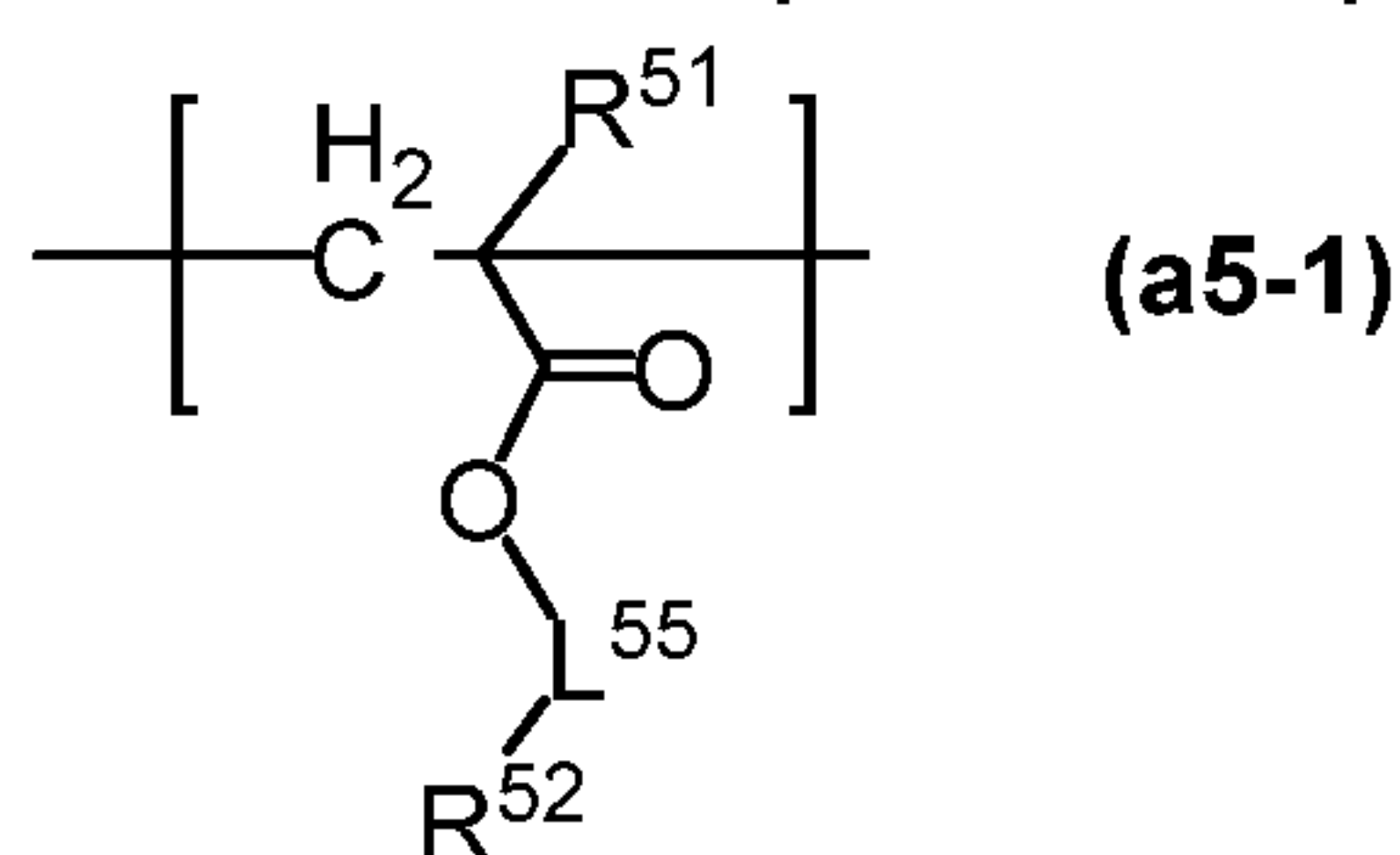
Quand la résine (A) inclut l'unité structurale (a4), la teneur est de préférence 1 à 20 mol%, de préférence encore 2 à 15 mol%, et de préférence encore 3 à 10 mol%, sur la base de toutes les unités structurales de la résine (A).

[0094]

&lt;Unité structurale (a5)&gt;

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

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



où, dans la formule (a5-1),

$R^{51}$  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<sup>55</sup> représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, et -CH<sub>2</sub>- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par -O- ou -CO-.

[0095]

10 Le groupe hydrocarboné alicyclique dans R<sup>52</sup> 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<sup>52</sup> est de préférence un groupe hydrocarboné alicyclique non substitué ayant 3 à 18 atomes de carbone, et de préférence encore un groupe adamantyle, un groupe norbornyle ou un groupe cyclohexyle.

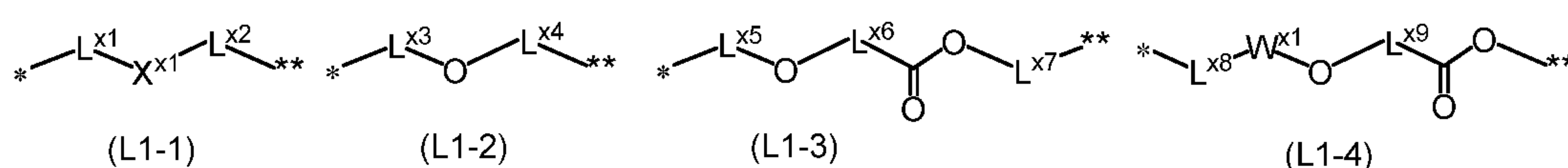
25 Des exemples du groupe hydrocarboné saturé divalent dans L<sup>55</sup> incluent un groupe hydrocarboné saturé à chaîne divalent et un groupe hydrocarboné saturé alicyclique divalent, et un groupe hydrocarboné saturé à chaîne divalent est préféré.

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

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

[0096]

Le groupe dans lequel -CH<sub>2</sub>- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent représenté par L<sup>55</sup> est remplacé par -O- ou -CO- inclut, par exemple, 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.



Dans la formule (L1-1),  
 10 X<sup>x1</sup> représente \*-O-CO- ou \*-CO-O- (\* représente un site de liaison à L<sup>x1</sup>),

L<sup>x1</sup> représente un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 16 atomes de carbone,

15 L<sup>x2</sup> 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<sup>x1</sup> et L<sup>x2</sup> est 16 ou moins.

Dans la formule (L1-2),  
 20 L<sup>x3</sup> représente un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 17 atomes de carbone,

L<sup>x4</sup> représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 16 atomes de carbone, et  
 le nombre total d'atomes de carbone de L<sup>x3</sup> et L<sup>x4</sup> est 17 ou moins.

25 Dans la formule (L1-3),  
 L<sup>x5</sup> représente un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 15 atomes de carbone,

L<sup>x6</sup> et L<sup>x7</sup> représentent chacun indépendamment une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à  
 30 14 atomes de carbone, et

le nombre total d'atomes de carbone de L<sup>x5</sup>, L<sup>x6</sup> et L<sup>x7</sup> est 15 ou moins.

Dans la formule (L1-4),  
 35 L<sup>x8</sup> et L<sup>x9</sup> représentent une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 12 atomes de carbone,

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

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

5 [0097]

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

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

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

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

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

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

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

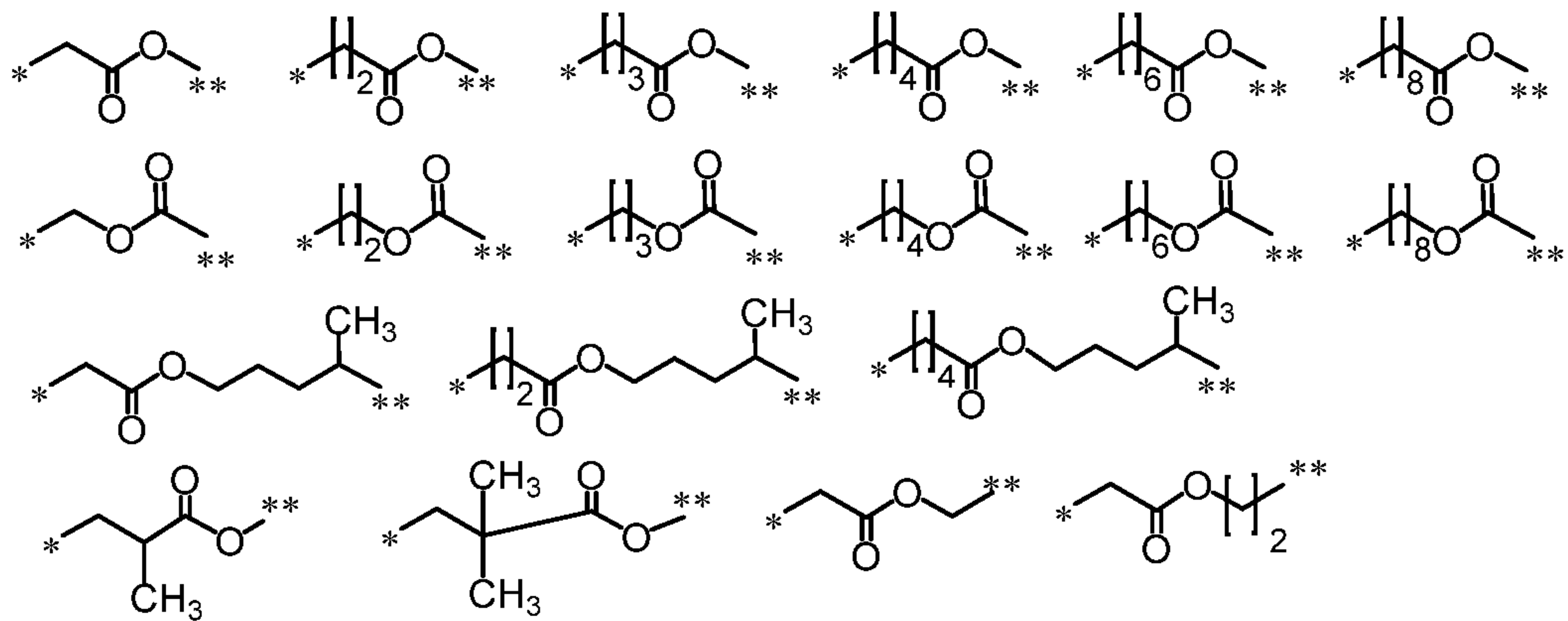
25  $L^{x8}$  est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé aliphatique divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone, et de préférence encore une simple liaison ou un groupe méthylène.

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

30  $W^{x1}$  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.

[0098]

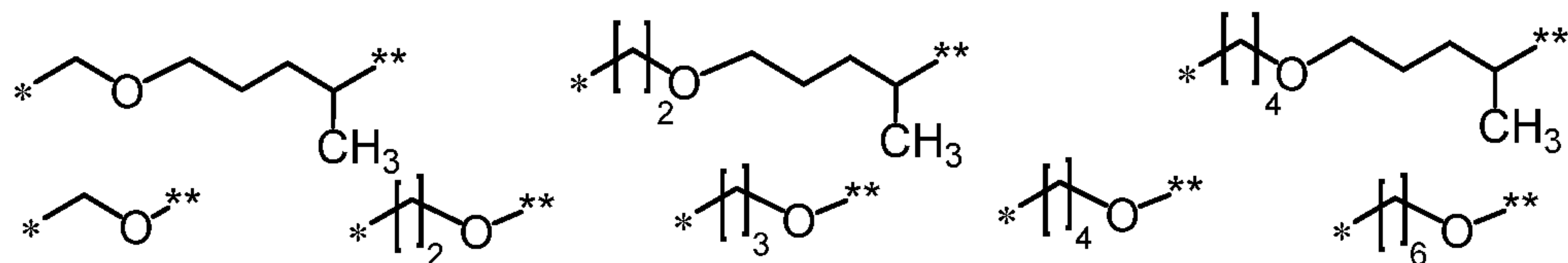
35 Le groupe représenté par la formule (L1-1) inclut, par exemple, les groupes divalents suivants.



[0099]

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

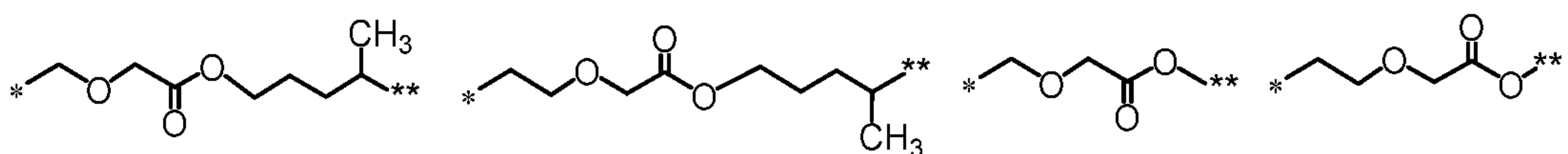
5



[0100]

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

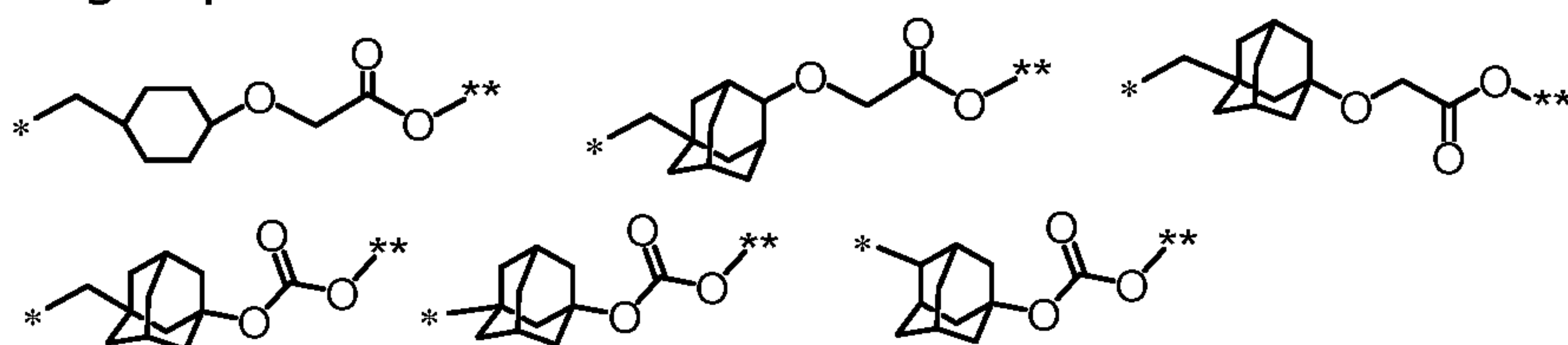
10



[0101]

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

15



[0102]

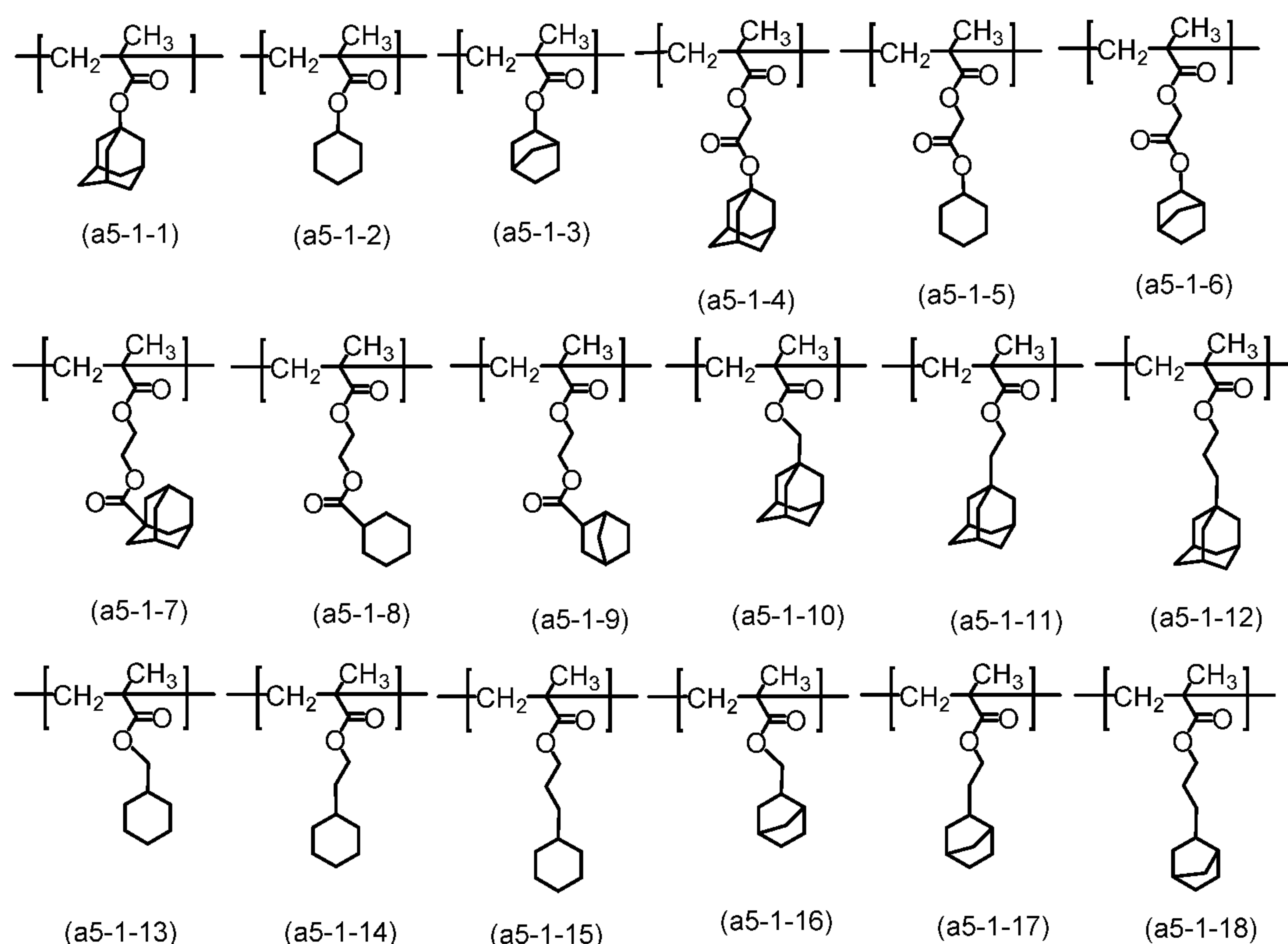
$L^{55}$  est de préférence une simple liaison ou un groupe représenté par la formule (L1-1).

20

[0103]

Des exemples d'unité structurale (a5-1) incluent les unités structurales suivantes et les unités structurales dans lesquelles un groupe

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



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).

[0104]

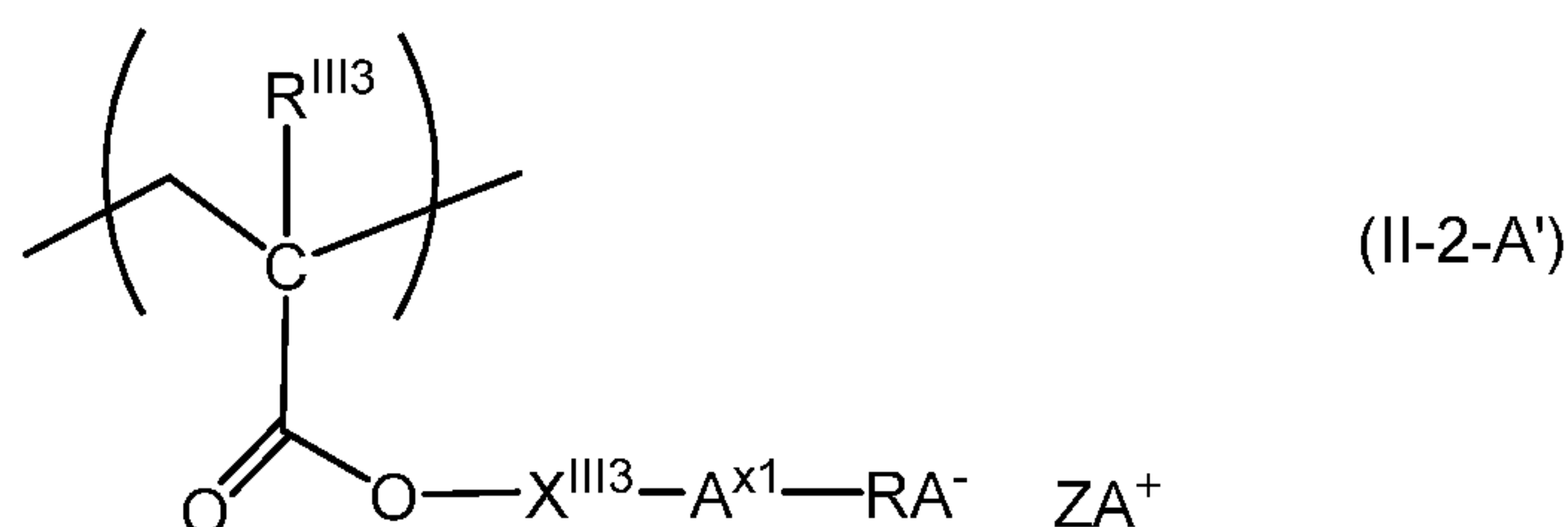
#### <Unité structurale (II)>

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.

[0105]

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'):

5



où, dans la formule (II-2-A'),

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

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

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

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

$ZA^+$  représente un cation organique.

[0106]

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

Des exemples du groupe alcanediyle ayant 1 à 8 atomes de carbone représenté par  $A^{x1}$  incluent un groupe méthylène, un groupe

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

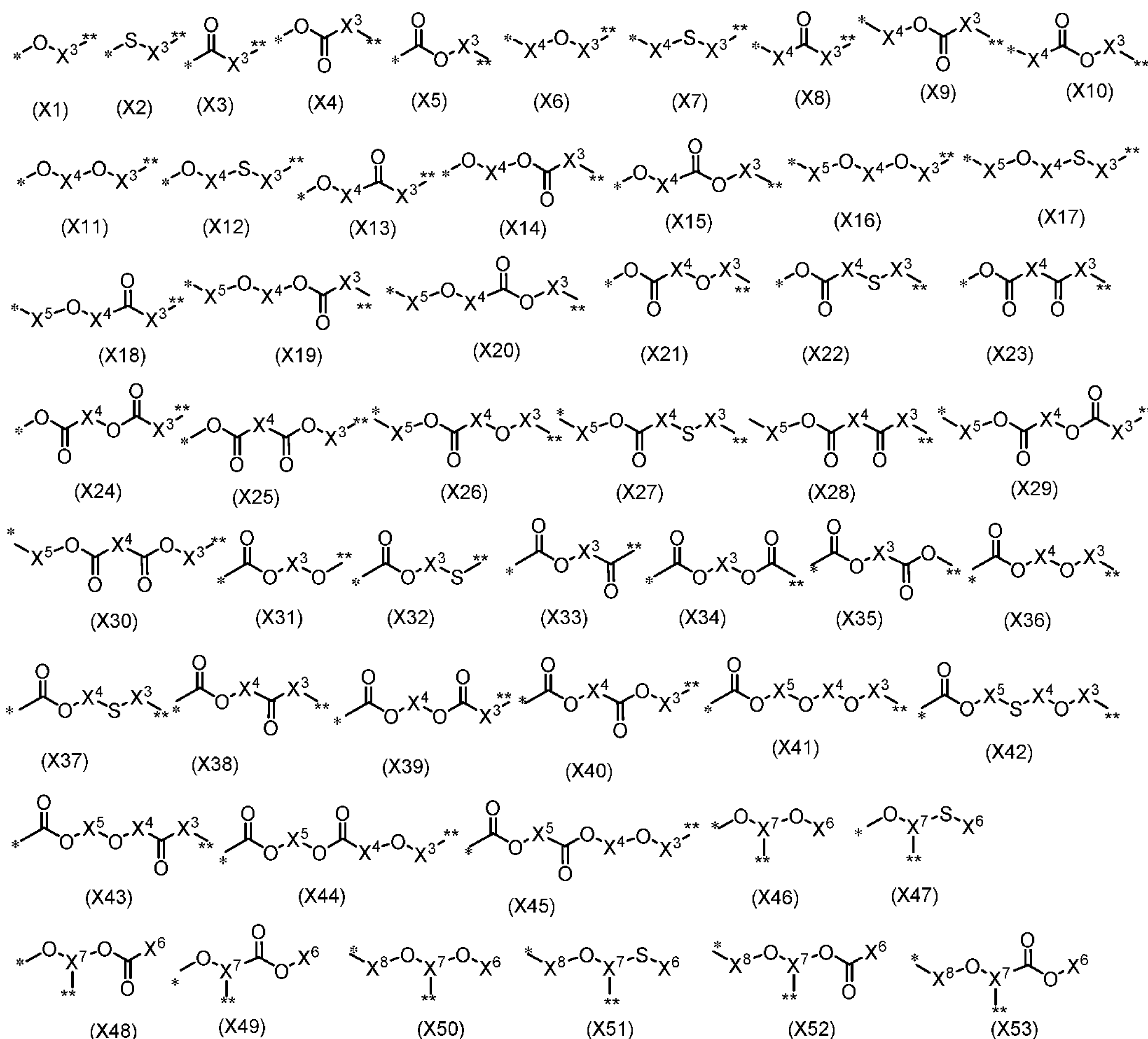
Des exemples du groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone dans lequel un atome d'hydrogène peut être substitué dans A<sup>x1</sup> incluent un groupe trifluorométhyle, un groupe perfluoroéthyle, un groupe perfluoropropyle, un groupe perfluoroisopropyle, un groupe perfluorobutyle, un groupe perfluorosec-butyle, un groupe perfluorotert-butyle, un groupe perfluoropentyle, un groupe perfluorohexyle et analogues.

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone représenté par X<sup>III3</sup> 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 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; le groupe cycloalcanediyle comme un groupe cyclobutane-1,3-diyle, un groupe cyclopentane-1,3-diyle, un groupe cyclohexane-1,4-diyle et un groupe cyclooctane-1,5-diyle; et les groupes hydrocarbonés saturés alicycliques polycycliques divalents comme un groupe norbornane-1,4-diyle, un groupe norbornane-2,5-diyle, un groupe adamantane-1,5-diyle et un groupe adamantane-2,6-diyle.

Ceux dans lesquels -CH<sub>2</sub>- 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 -CH<sub>2</sub>- 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 une liaison, et \* représente une liaison à A<sup>x1</sup>.



5

[0107]

X<sup>3</sup> représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 16 atomes de carbone.

10 X<sup>4</sup> représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 15 atomes de carbone.

X<sup>5</sup> représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 13 atomes de carbone.

15 X<sup>6</sup> représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 14 atomes de carbone.

X<sup>7</sup> représente un groupe hydrocarboné saturé trivalent ayant 1 à 14 atomes de carbone.

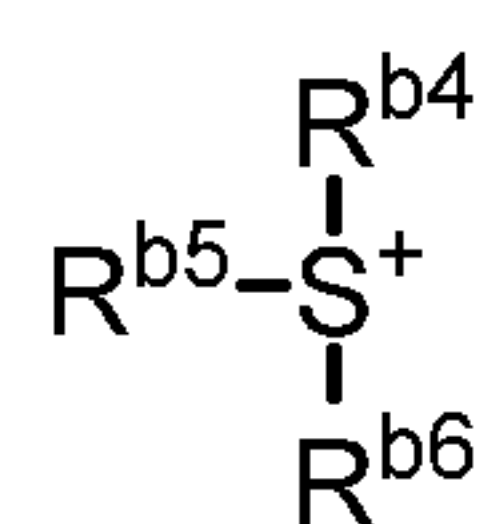
$X^8$  représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 13 atomes de carbone.

[0108]

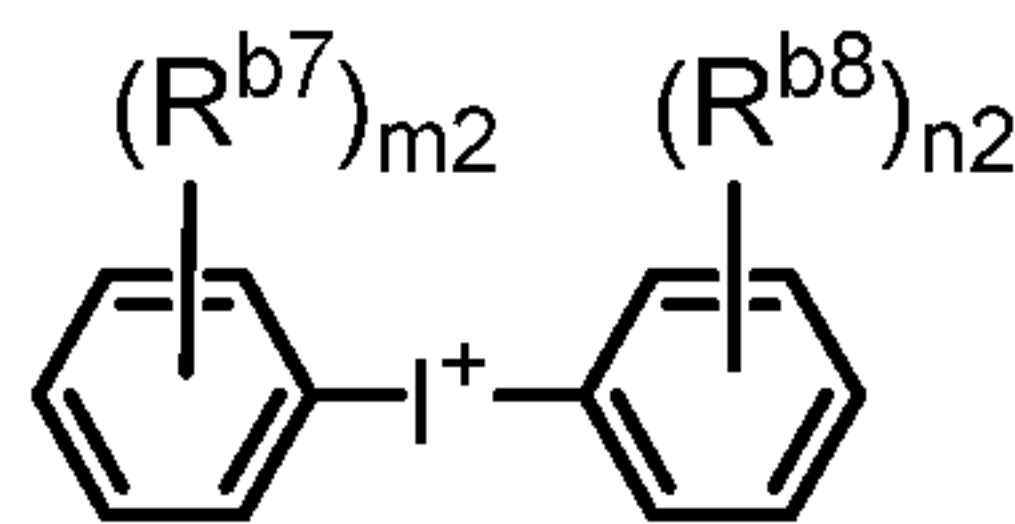
Des exemples de cation organique de  $ZA^+$  incluent un cation onium organique, un cation sulfonium organique, un cation iodonium organique, un cation ammonium organique, un cation benzothiazolium et un cation phosphonium organique. Parmi ces cations organiques, un cation sulfonium organique et un cation iodonium organique sont préférés, et un cation arylsulfonium est préféré encore. Des exemples spécifiques de ceux-ci incluent un cation représenté par l'une quelconque de la formule (b2-1) à la formule (b2-4) (dans la suite parfois appelé "cation (b2-1)" selon le numéro de la formule).

[0109]

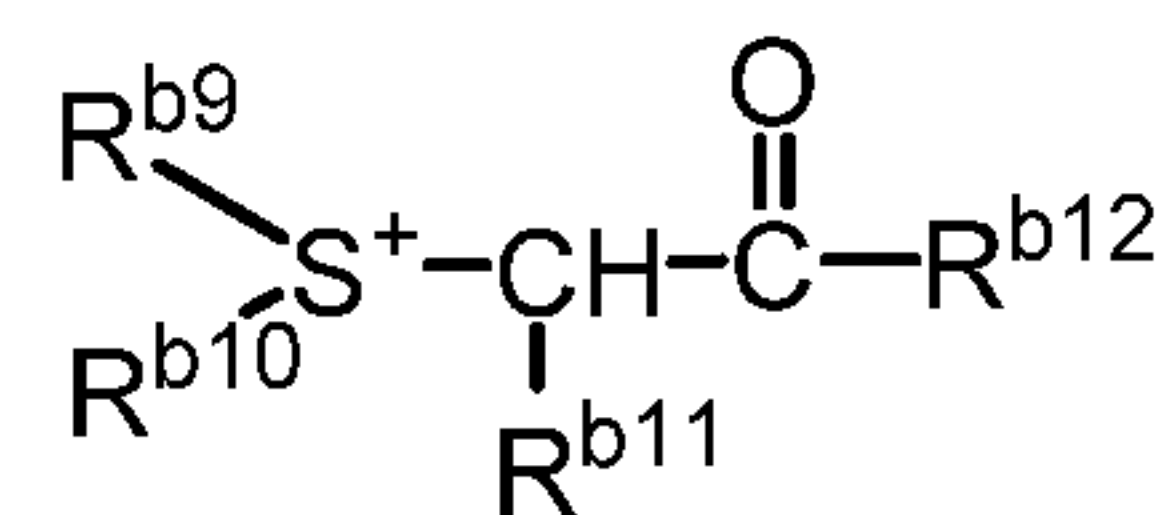
15



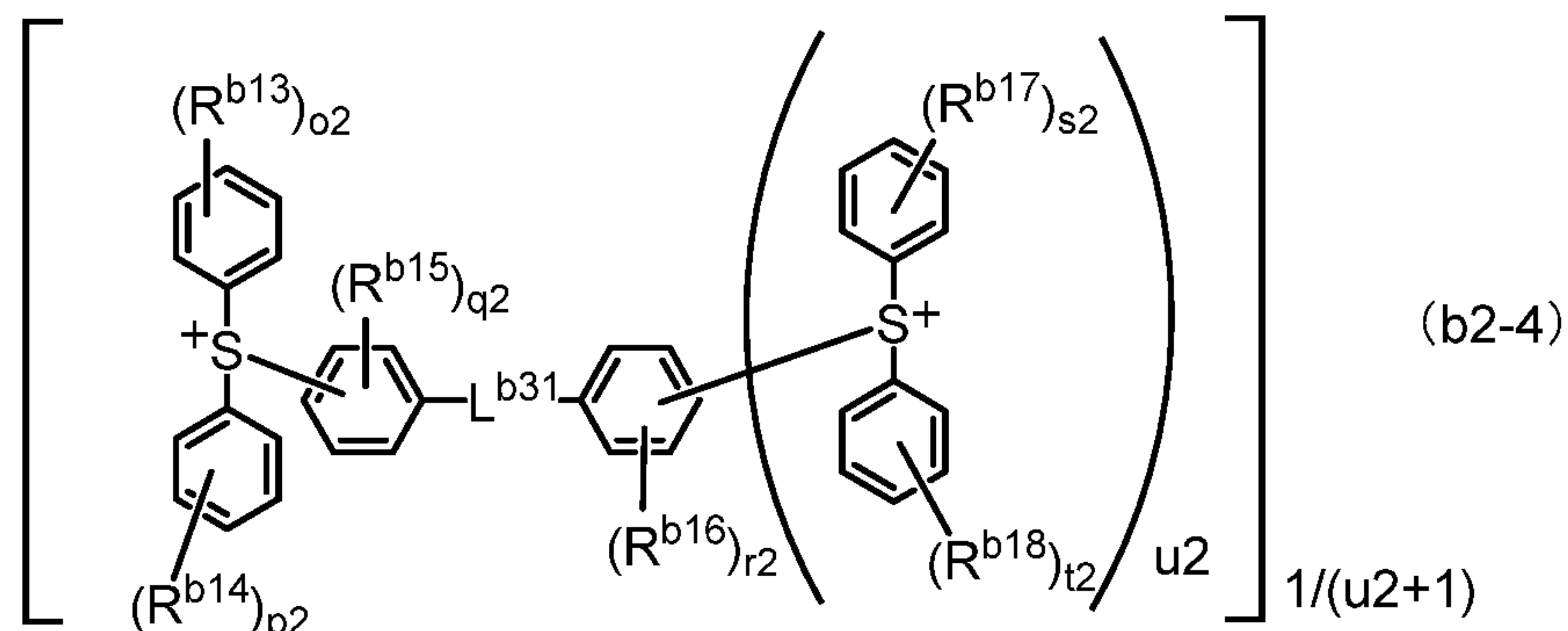
(b2-1)



(b2-2)



(b2-3)



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

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

carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être substitué avec un atome d'halogène, un groupe hydrocarboné aliphatique ayant 1 à 18 atomes de carbone, un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone ou un groupe glycidyloxy, et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné aromatique peut être substitué avec un atome d'halogène, un groupe hydroxy ou un groupe alcoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone,

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

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

$m_2$  et  $n_2$  représentent chacun indépendamment un entier de 0 à 5,

quand  $m_2$  est 2 ou plus, une pluralité de  $R^{b7}$  peuvent être identiques ou différents, et quand  $n_2$  est 2 ou plus, une pluralité de  $R^{b8}$  peuvent être identiques ou différents,

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

$R^{b9}$  et  $R^{b10}$  peuvent être liés l'un à l'autre pour former un cycle avec les atomes de soufre auxquels  $R^{b9}$  et  $R^{b10}$  sont liés, et  $-CH_2-$  inclus dans le cycle peut être remplacé par  $-O-$ ,  $-S-$  ou  $-CO-$ ,

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

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

un groupe alcoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone ou un groupe alkylcarbonyloxy ayant 1 à 12 atomes de carbone,

$R^{b11}$  et  $R^{b12}$  peuvent être liés l'un à l'autre pour former un cycle, incluant -CH-CO- auquel  $R^{b11}$  et  $R^{b12}$  sont liés, et -CH<sub>2</sub>- inclus dans le cycle peut être remplacé par -O-, -S- ou -CO-,

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

$L^{b31}$  représente un atome de soufre ou un atome d'oxygène, 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, et  
quand o2 est 2 ou plus, une pluralité de  $R^{b13}$  sont identiques ou différents, quand p2 est 2 ou plus, une pluralité de  $R^{b14}$  sont identiques ou différents, quand q2 est 2 ou plus, une pluralité de  $R^{b15}$  sont identiques ou différents, quand r2 est 2 ou plus, une pluralité de  $R^{b16}$  sont identiques ou différents, quand s2 est 2 ou plus, une pluralité de  $R^{b17}$  sont identiques ou différents, et quand t2 est 2 ou plus, une pluralité de  $R^{b18}$  sont identiques ou différents.

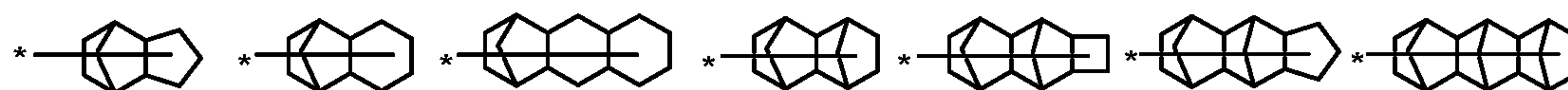
Le groupe hydrocarboné aliphatique représente un groupe hydrocarboné à chaîne et un groupe hydrocarboné alicyclique.

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

En particulier, le groupe hydrocarboné à chaîne 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 du groupe hydrocarboné alicyclique monocyclique incluent les groupes cycloalkyle comme un groupe cyclopropyle, un groupe cyclobutyle, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe cycloheptyle, un groupe cyclooctyle et un groupe cyclodécyle. Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique

polycyclique incluent un groupe décahydronaphtyle, un groupe adamantyle, un groupe norbornyle et les groupes suivants.



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

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

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

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

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

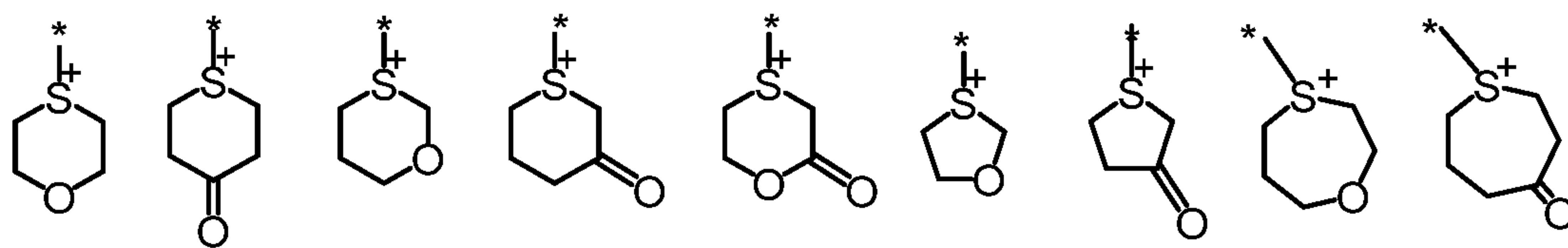
- 10 Des exemples du groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe heptyloxy, un groupe octyloxy, un groupe décyloxy et un groupe dodécyloxy.

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

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

- 20 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.

- 25 Le cycle formé par liaison de  $R^{b4}$  et  $R^{b5}$  l'un avec l'autre, avec les atomes de soufre auxquels  $R^{b4}$  et  $R^{b5}$  sont liés, peut être un cycle monocyclique, polycyclique, aromatique, non aromatique, saturé ou insaturé. Ce cycle inclut un cycle ayant 3 à 18 atomes de carbone et est de préférence un cycle ayant 4 à 18 atomes de carbone. Le cycle contenant un atome de soufre inclut un cycle à 3 à 12 chaînons et est de préférence un cycle à 3 à 7 chaînons et inclut, par exemple, les cycles
- 30 suivants et analogues. \* représente un site de liaison.



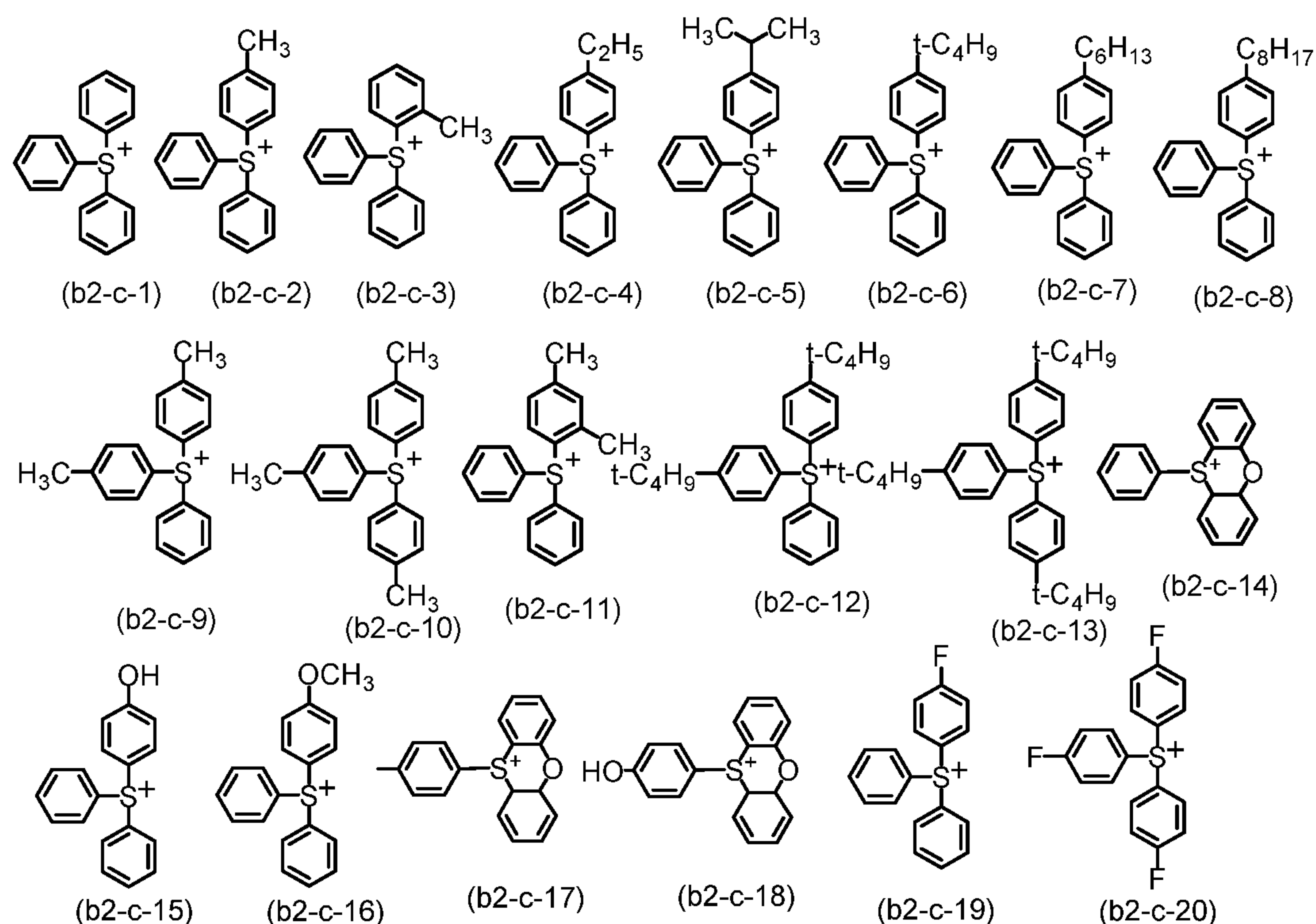
Le cycle formé en combinant  $R^{b9}$  et  $R^{b10}$  ensemble peut être un cycle monocyclique, polycyclique, aromatique, non aromatique, saturé ou insaturé. Ce cycle inclut un cycle à 3 à 12 chaînons et est de préférence un cycle à 3 à 7 chaînons. Le cycle inclut, par exemple, un cycle thiolan-1-  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

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

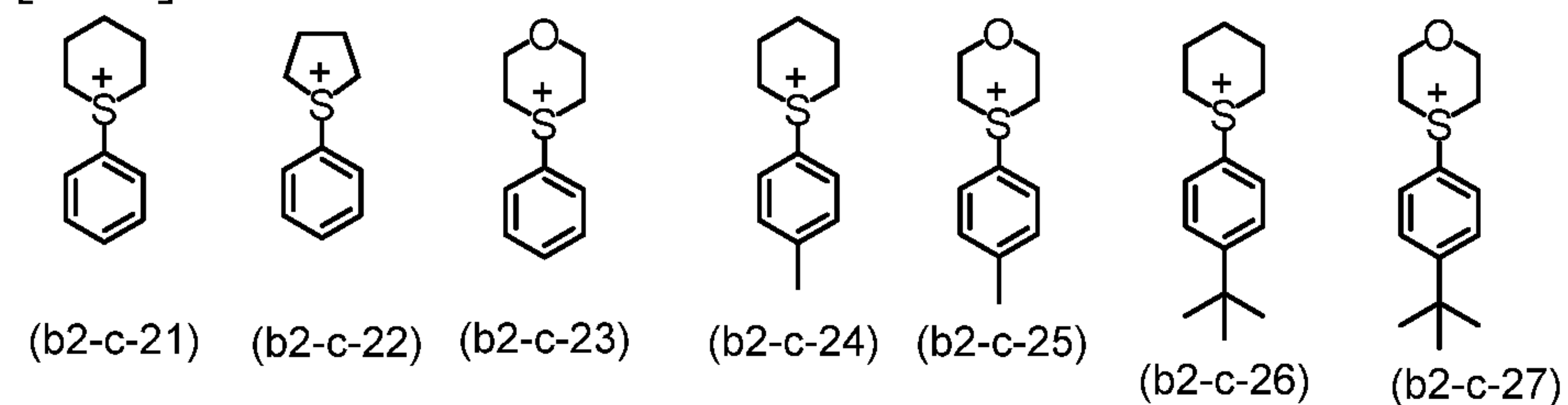
[0110]

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

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

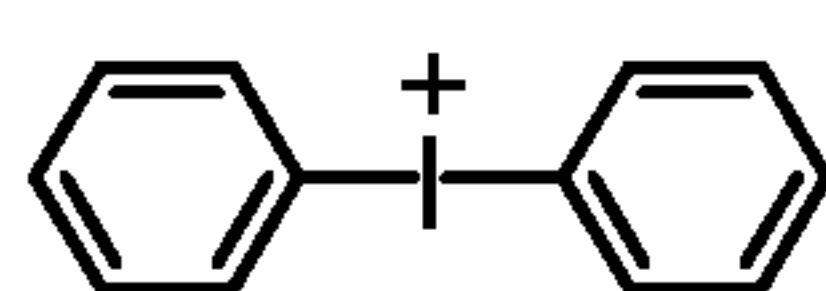


[0111]

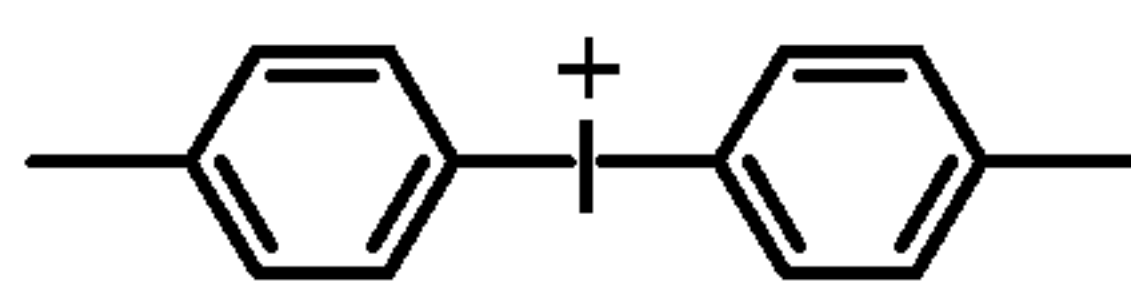


[0112]

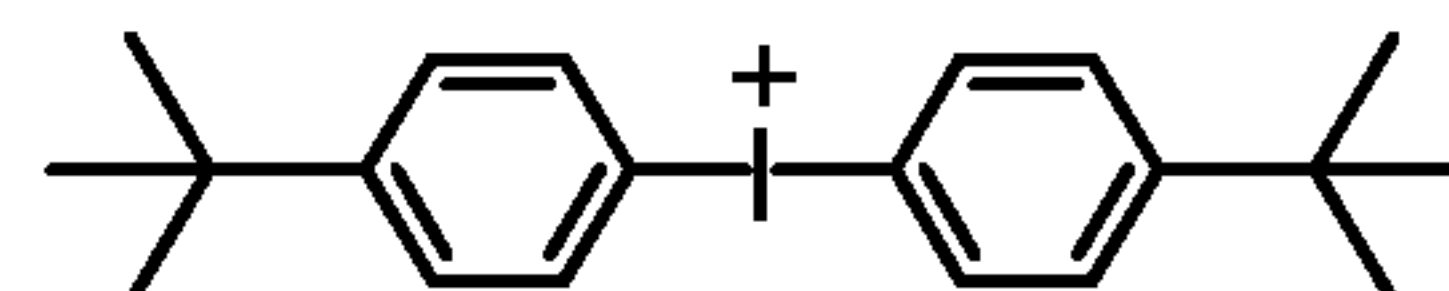
Des exemples de cation (b2-2) incluent les cations suivants et analogues.



(b2-c-28)



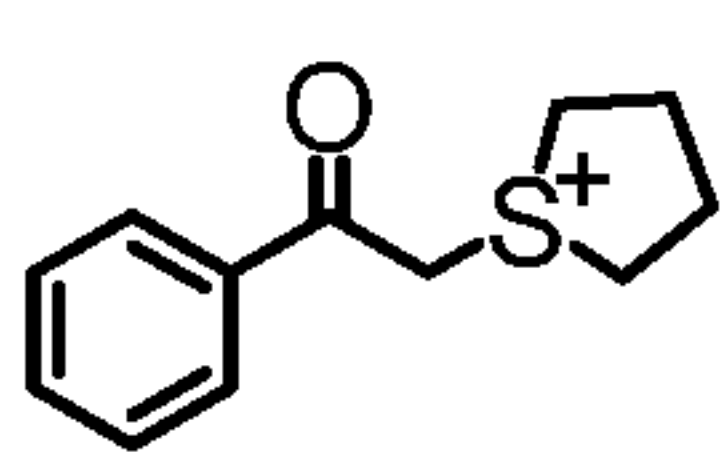
(b2-c-29)



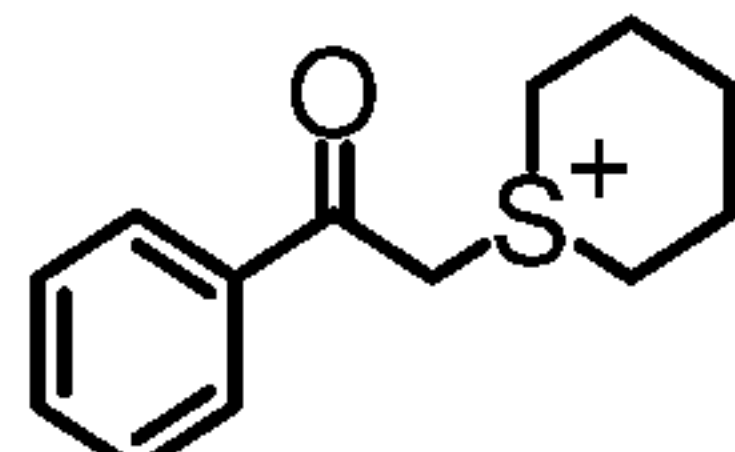
(b2-c-30)

[0113]

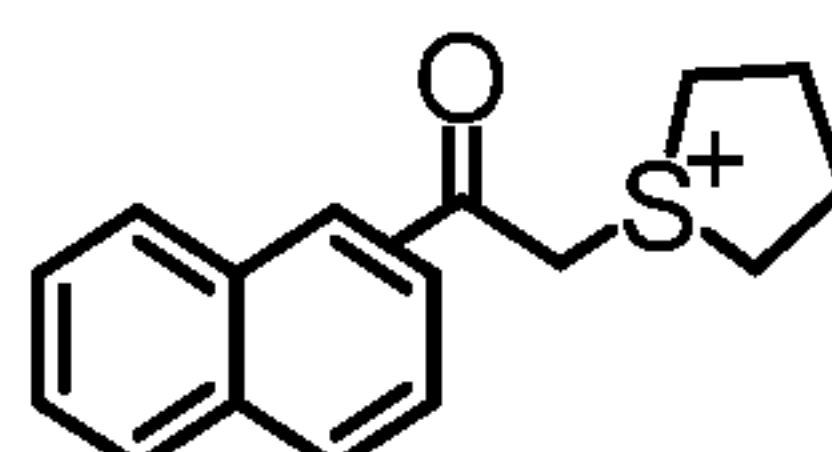
Des exemples de cation (b2-3) incluent les cations suivants et analogues.



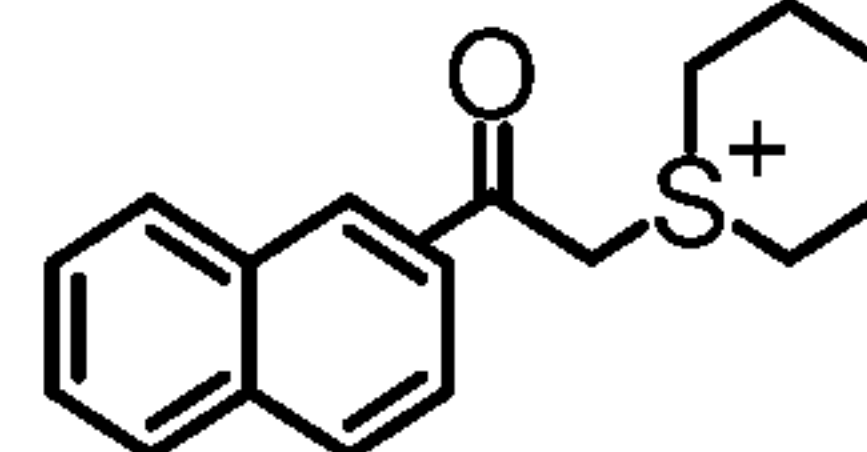
(b2-c-31)



(b2-c-32)



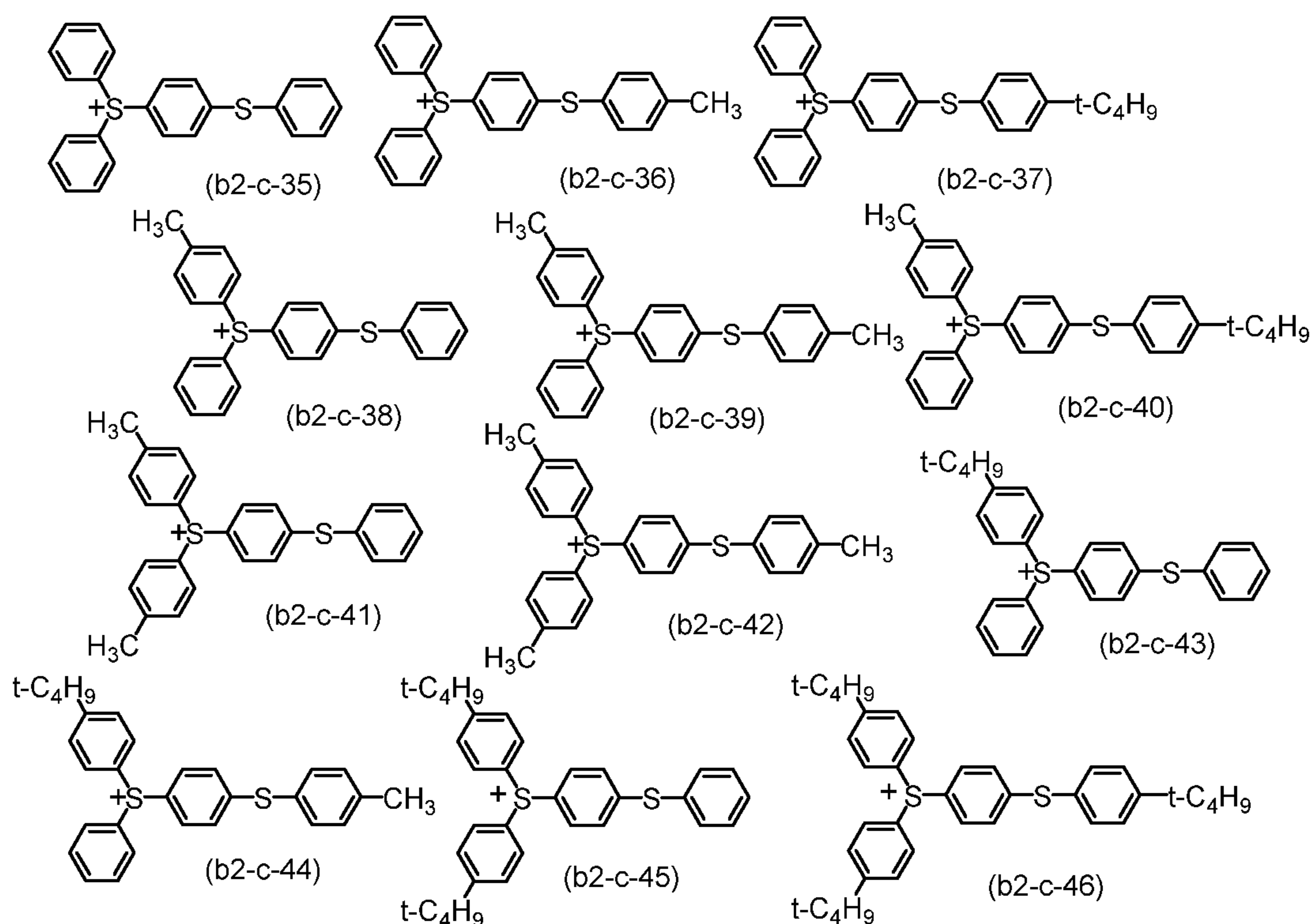
(b2-c-33)



(b2-c-34)

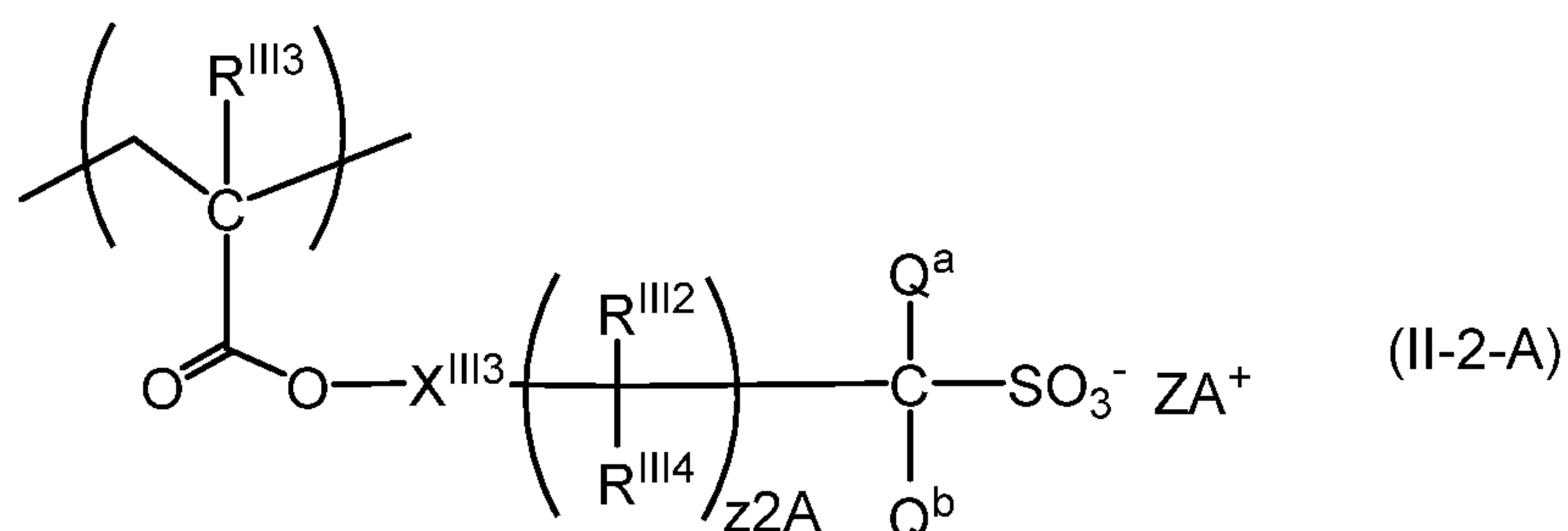
[0114]

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



[0115]

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



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

$z2A$  représente un entier de 0 à 6,

$R^{III2}$  et  $R^{III4}$  représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un atome de fluor ou un groupe perfluoroalkyle ayant 1 à 6

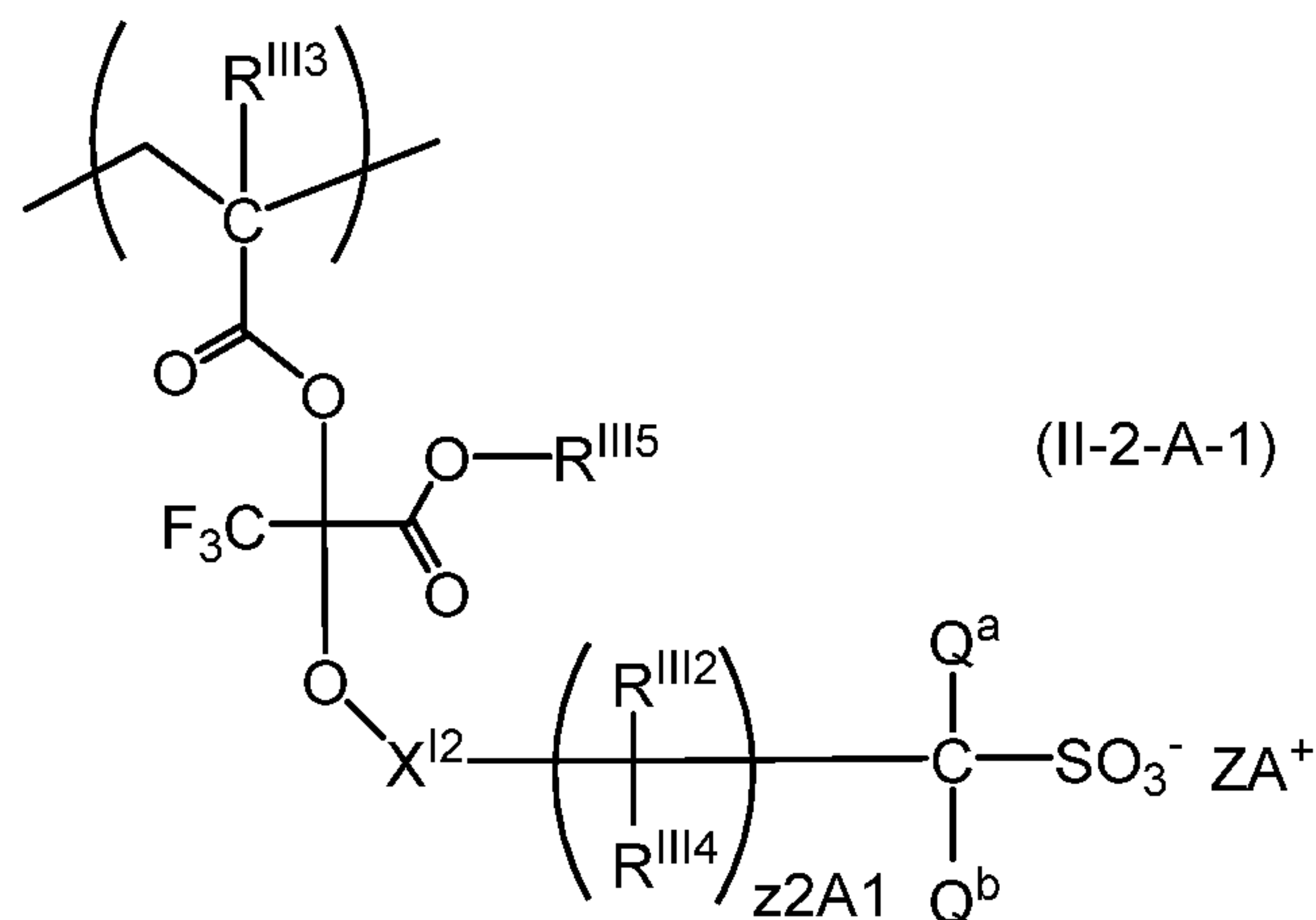
atomes de carbone, et quand  $z2A$  est 2 ou plus, une pluralité de  $R^{III2}$  et  $R^{III4}$  peuvent être identiques ou différents les uns des autres, et

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

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

[0116]

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



où, dans la formule (II-2-A-1),

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

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

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

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

Des exemples de groupe hydrocarboné saturé ayant 1 à 12 atomes de carbone représenté par  $R^{III5}$  incluent les groupes alkyle linéaires ou ramifiés comme un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe isopropyle, un groupe butyle, un groupe sec-

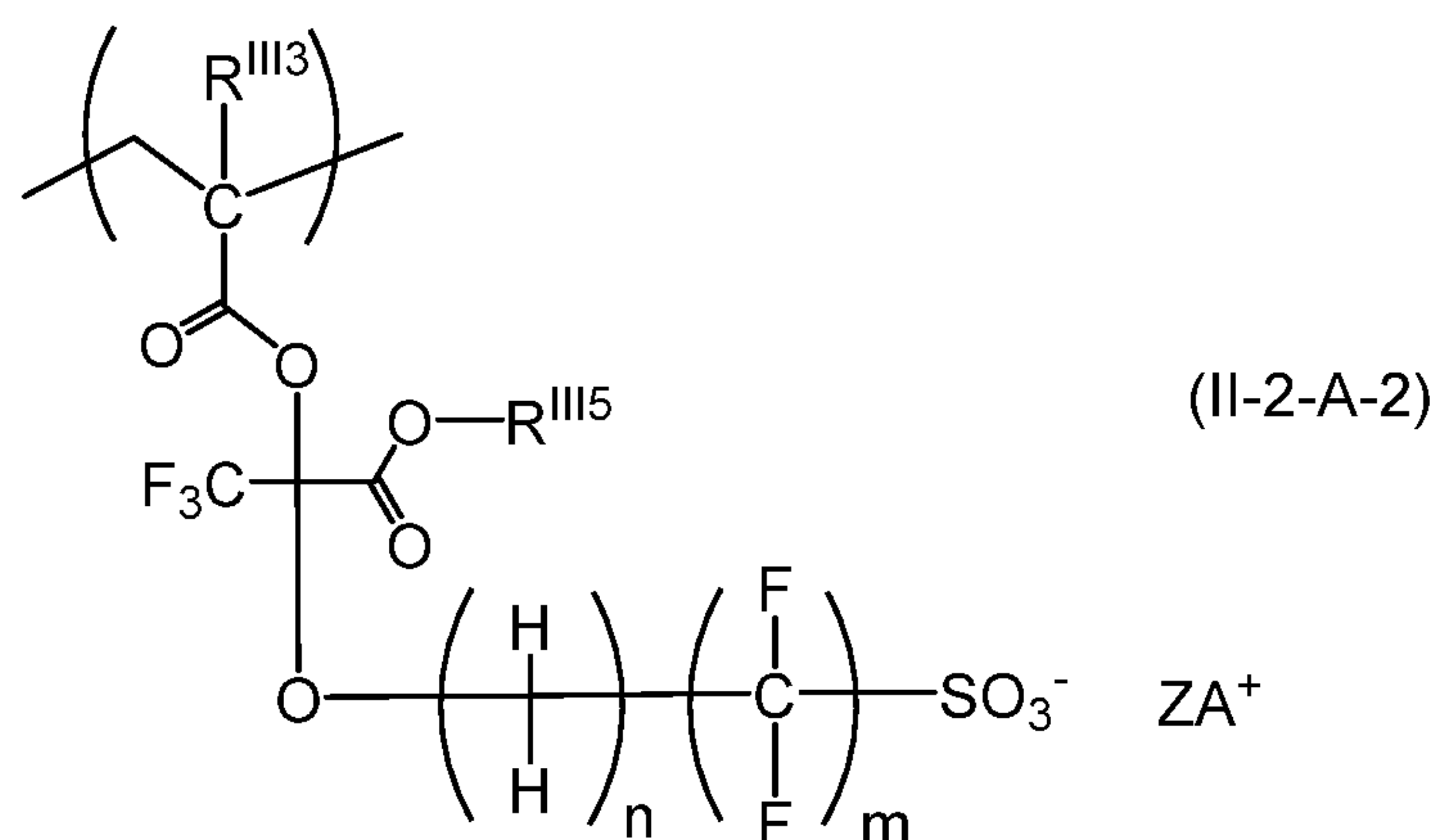
butyle, un groupe tert-butyle, un groupe pentyle, un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe nonyle, un groupe décyle, un groupe undécyle et un groupe dodécyle.

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

[0117]

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

10



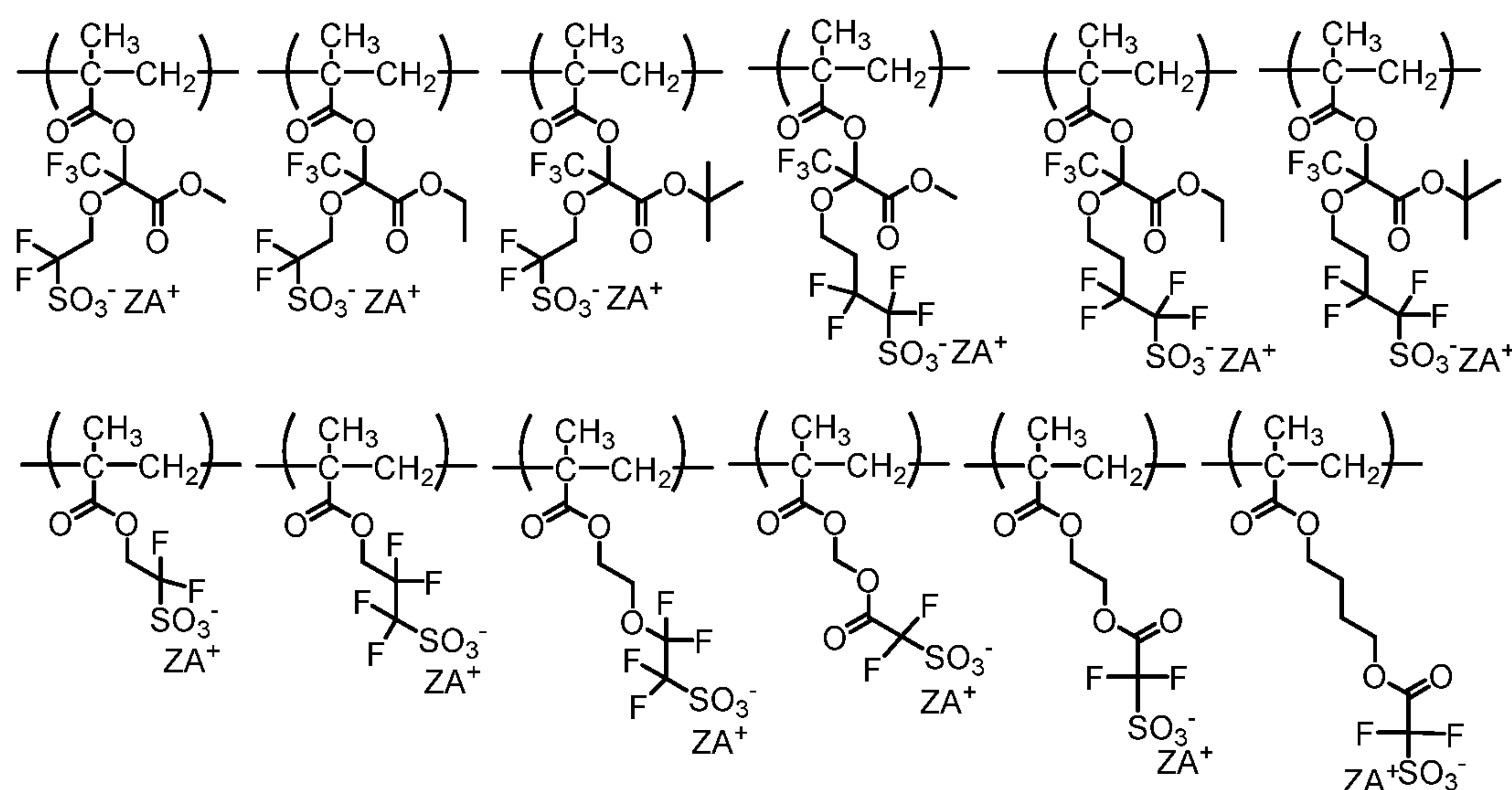
où, dans la formule (II-2-A-2),  $R^{III3}$ ,  $R^{III5}$  et  $ZA^+$  sont les mêmes que ceux définis ci-dessus, et

m et n représentent chacun indépendamment 1 ou 2.

[0118]

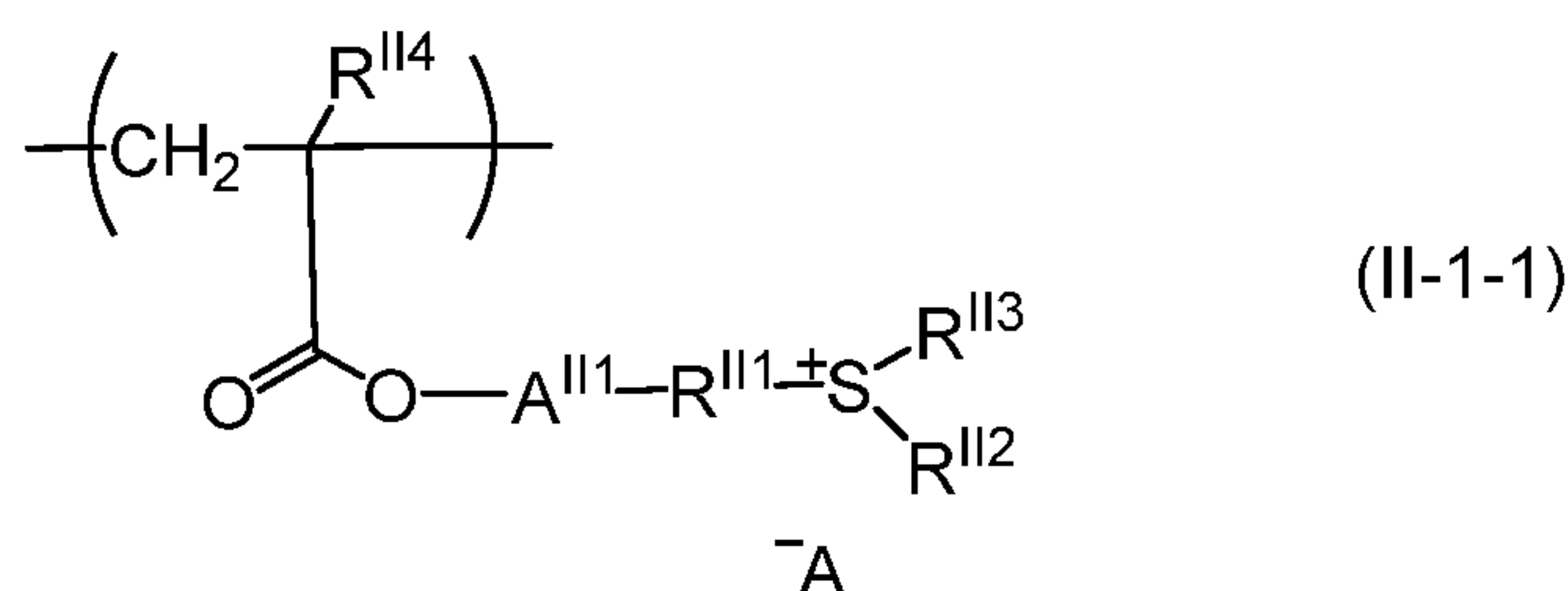
L'unité structurale représentée par la formule (II-2-A') inclut, par exemple, les unités structurales suivantes, les unités structurales dans lesquelles un groupe correspondant à un groupe méthyle de  $R^{III3}$  est substitué par un atome d'hydrogène, un atome d'halogène (par exemple, un atome de fluor)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

10



[0119]

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



où, dans la formule (II-1-1),

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

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

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

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

10  $A^-$  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.

Des exemples de groupe hydrocarboné représenté par  $R^{II2}$  et  
15  $R^{II3}$  incluent un groupe alkyle, un groupe hydrocarboné alicyclique, un groupe hydrocarboné aromatique, et les groupes formés en combinant ces groupes. Plus spécifiquement, ceux qui sont identiques au groupe hydrocarboné dans  $R^{a1'}$ ,  $R^{a2'}$  et  $R^{a3'}$  sont illustrés.

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

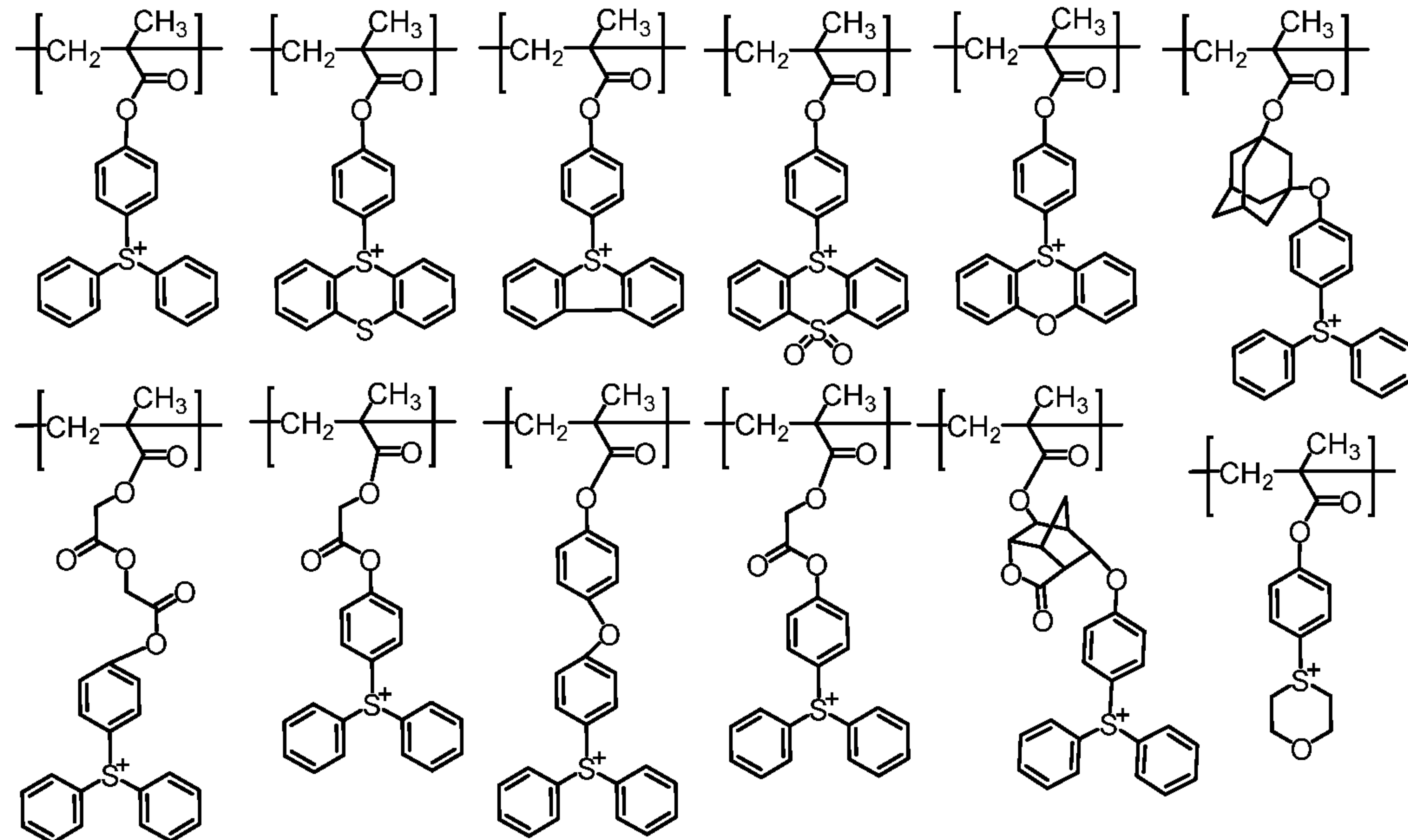
Des exemples de groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène représenté par  $R^{II4}$  incluent ceux qui sont les mêmes que le groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de  
25 carbone ayant éventuellement un atome d'halogène représenté par  $R^{a8}$ .

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

[0120]

Des exemples d'unité structurale incluant un cation dans la  
35 formule (II-1-1) incluent les unités structurales suivantes et des unités structurales dans lesquelles un groupe correspondant à  $R^{II4}$  est substitué

par un atome d'hydrogène, un atome de fluor, un groupe trifluorométhyle ou analogues.

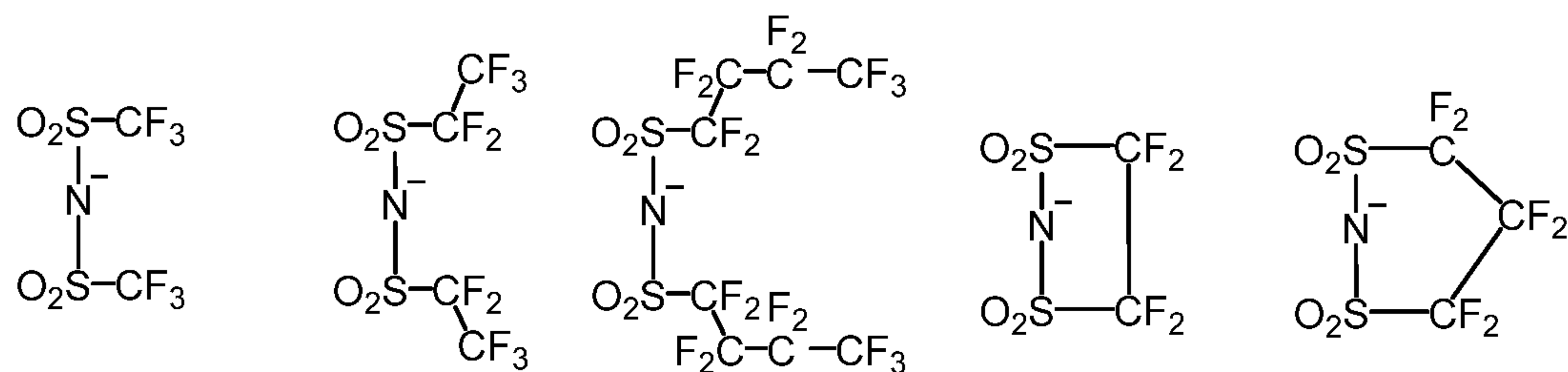


[0121]

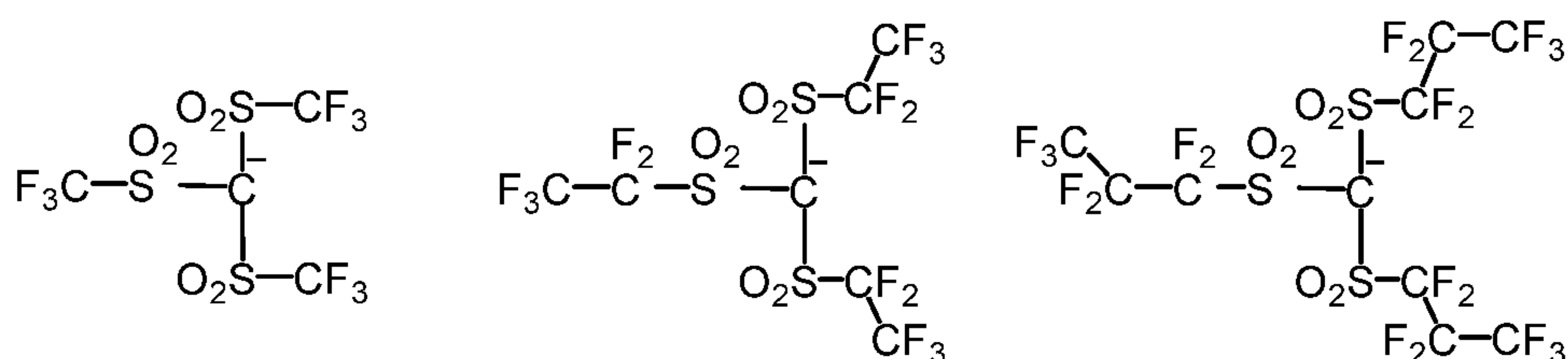
- 5 Des exemples d'anion organique représenté par  $A^-$  incluent un anion acide sulfonique, un anion sulfonylimide, un anion sulfonylméthide et un anion acide carboxylique. L'anion organique représenté par  $A^-$  est de préférence un anion acide sulfonique, et l'anion acide sulfonique est de préférence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

[0122]

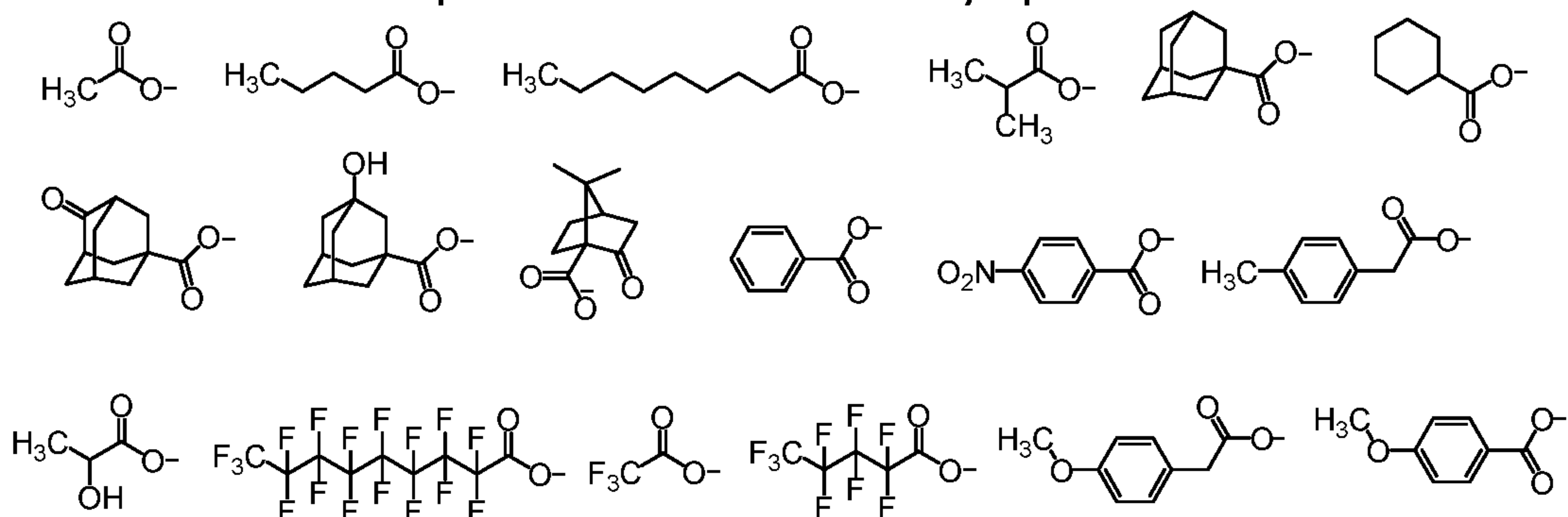
Des exemples d'anion sulfonylimide représenté par  $A^-$  incluent les suivants.



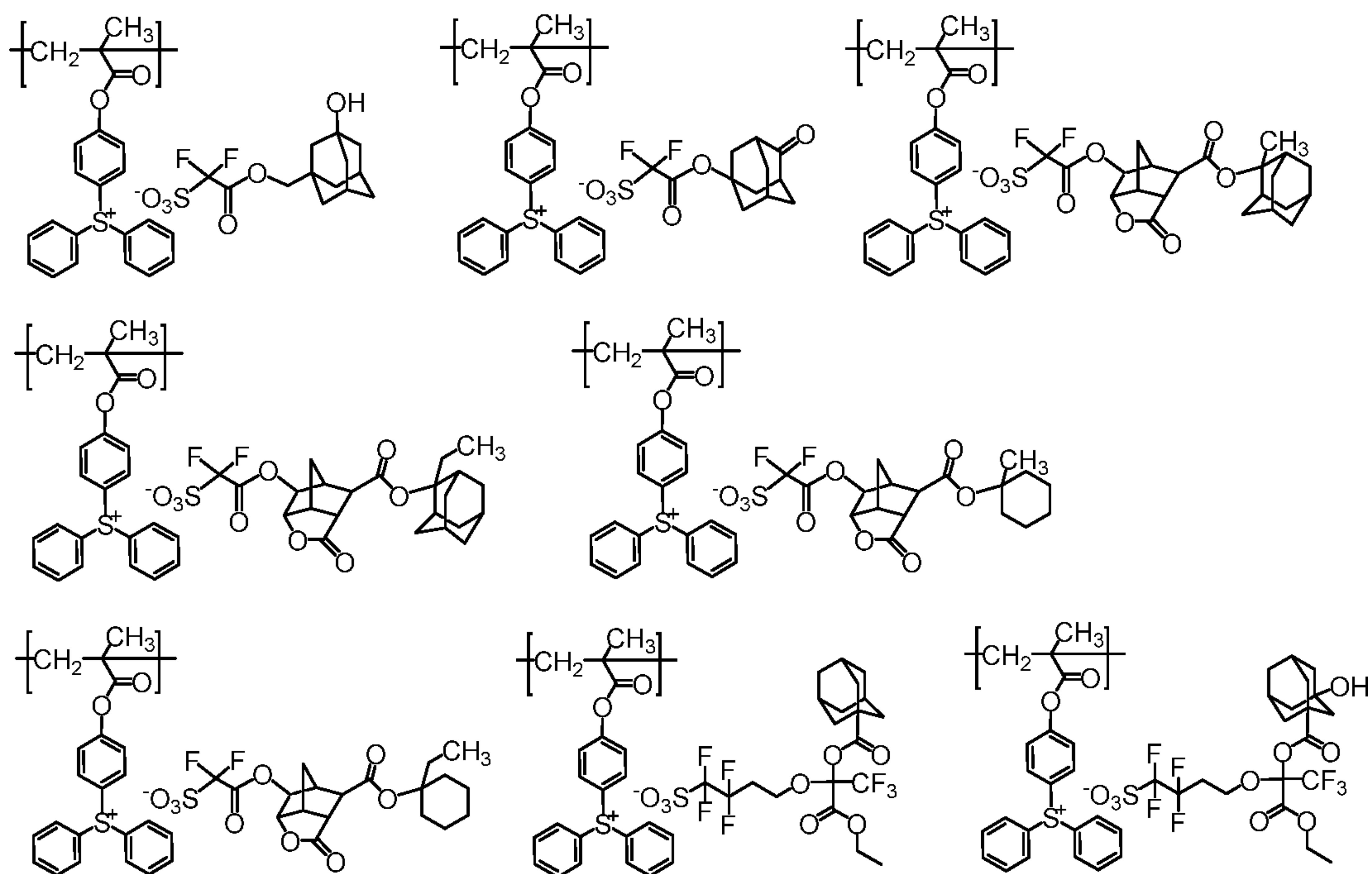
Des exemples d'anion sulfonylméthide incluent les suivants.



Des exemples d'anion acide carboxylique incluent les suivants.



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



[0126]

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

[0127]

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

[0128]

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

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

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

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

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

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

[0129]

<Résine autre que la résine (A)>

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

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

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

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

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

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

[0130]

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

[0131]

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

[0132]

<Générateur d'Acide (B)>

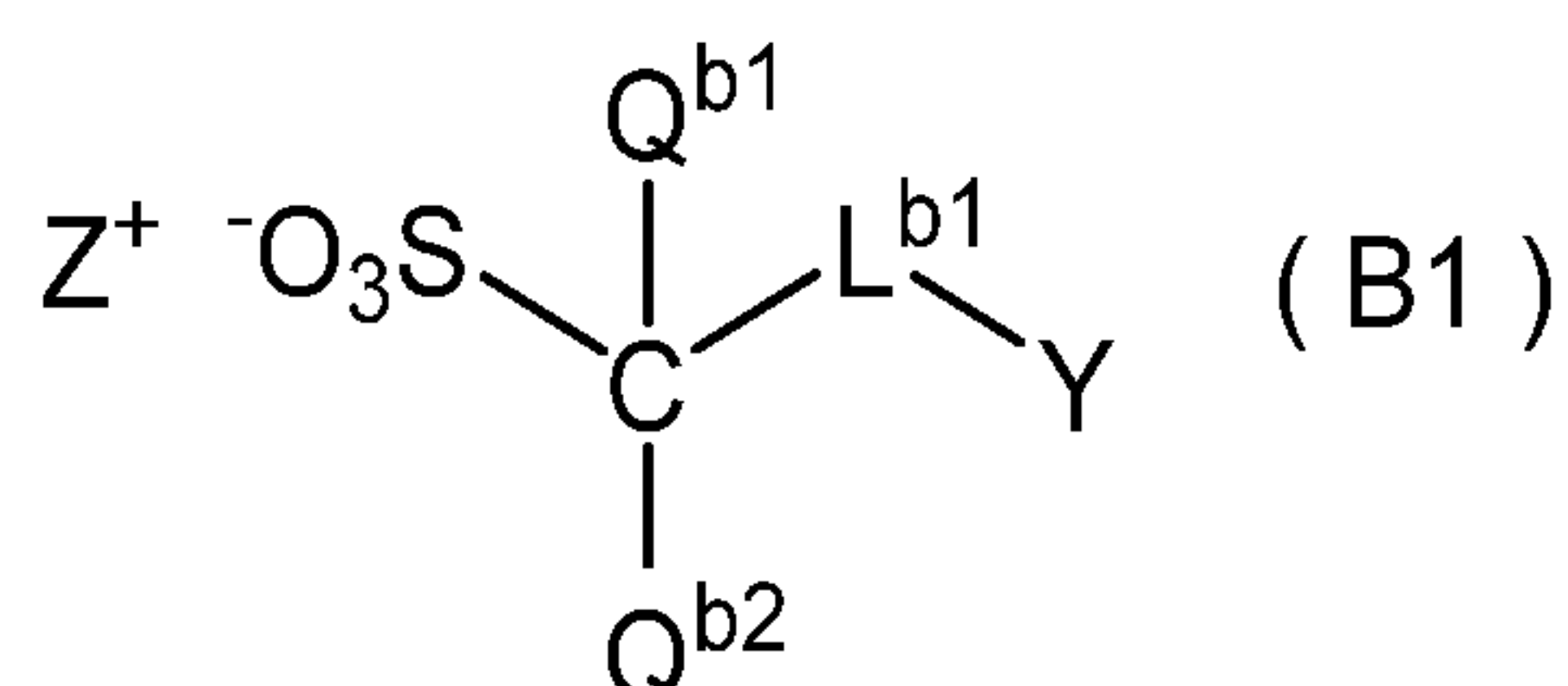
Un générateur d'acide non ionique ou ionique peut être utilisé comme générateur d'acide (B). Des exemples de générateur d'acide non ionique comprennent les esters sulfonates (par exemple, ester 2-nitrobenzylique, sulfonate aromatique, sulfonate d'oxime, N-sulfonyloxyimide, sulfonyloxycétone, diazonaphtoquinone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

d'iodonium). Des exemples de l'anion du sel d'onium incluent un anion acide sulfonique, un anion sulfonylimide, un anion sulfonylméthide et analogues.

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

[0133]

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),

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

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

$\text{Y}$  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

$\text{Z}^+$  représente un cation organique.

[0134]

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 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 deux sont des atomes de fluor.

10 [0135]

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

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

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

30 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

35 les groupes hydrocarbonés saturés alicycliques divalents polycycliques comme un groupe norbornane-1,4-diyle, un groupe

[0136]

[0137]



L<sup>b3</sup> représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 22 atomes de carbone, un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un fluor ou un groupe hydroxy, et -CH<sub>2</sub>- inclus dans le groupe saturé peut être remplacé par -O- ou -CO-, et

Dans la formule (b1-2),

L<sup>b5</sup> représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné n'ayant pas plus de 22 atomes de carbone, un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un

atome de fluor ou un groupe hydroxy, et -CH<sub>2</sub>- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par -O- ou -CO-, et

le nombre total d'atomes de carbone de L<sup>b4</sup> et L<sup>b5</sup> est 22 ou moins.

5 Dans la formule (b1-3),  
L<sup>b6</sup> représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 23 atomes de carbone, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy,

10 L<sup>b7</sup> 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<sub>2</sub>- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par -O- ou -CO-, et

15 le nombre total d'atomes de carbone de L<sup>b6</sup> et L<sup>b7</sup> est 23 ou moins.

[0138]

20 Dans les groupes représentés par la formule (b1-1) à la formule (b1-3), quand -CH<sub>2</sub>- inclus dans le groupe hydrocarboné saturé est remplacé par -O- ou -CO-, le nombre d'atomes de carbone avant le remplacement est pris comme le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné saturé.

25 Des exemples de groupe hydrocarboné saturé divalent incluent ceux qui sont les mêmes que le groupe hydrocarboné saturé divalent de L<sup>b1</sup>.

L<sup>b2</sup> est de préférence une simple liaison.

L<sup>b3</sup> est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 4 atomes de carbone.

30 L<sup>b4</sup> 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<sup>b5</sup> est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 8 atomes de carbone.

35 L<sup>b6</sup> est de préférence une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 4 atomes de carbone, et un atome

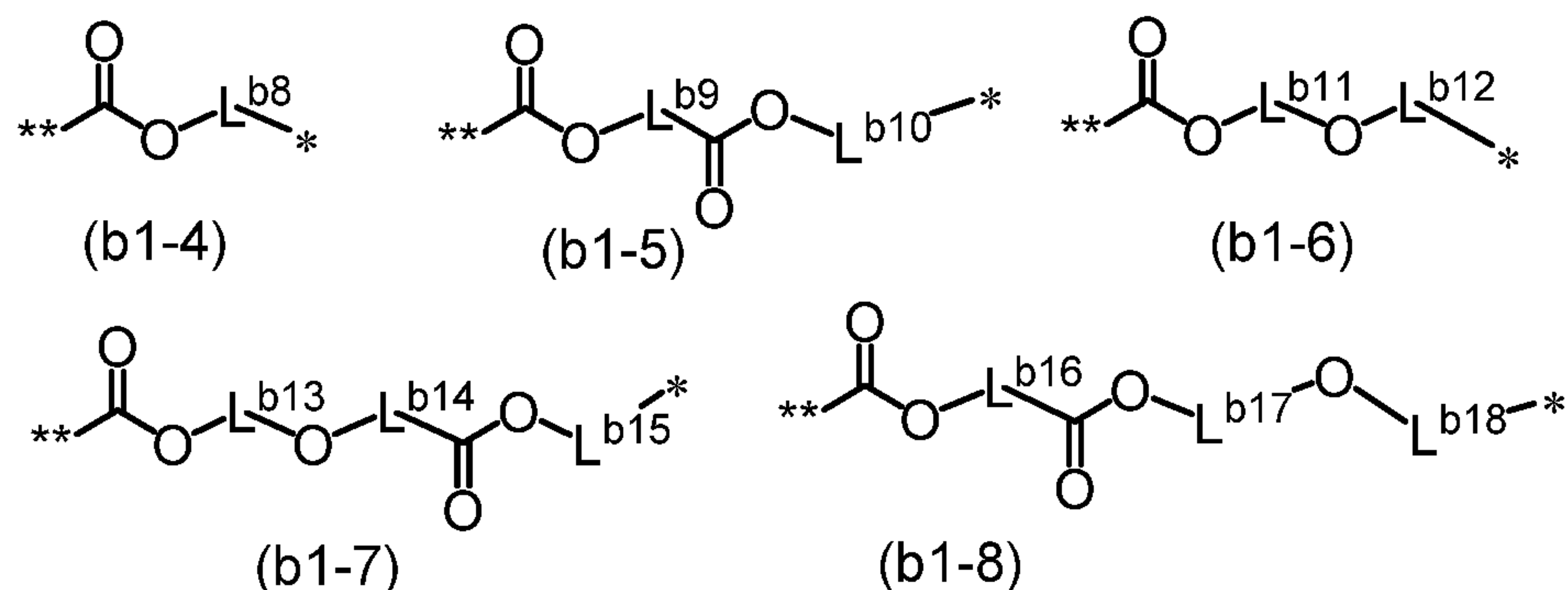
d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor.

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

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

[0139]

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



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

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

$L^{b10}$  représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 19 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène

inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et

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

5 Dans la formule (b1-6),  
 $L^{b11}$  représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 21 atomes de carbone,

$L^{b12}$  représente une simple liaison ou un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 20 atomes de carbone, et un atome d'hydrogène  
10 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),  
15  $L^{b13}$  représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 19 atomes de carbone,

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

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

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

Dans la formule (b1-8),  
 $L^{b16}$  représente un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 18 atomes de carbone, et  $-CH_2-$  inclus dans le groupe hydrocarboné saturé divalent peut être remplacé par  $-O-$  ou  $-CO-$ ,

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

$L^{b18}$  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  
35 avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy, et

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

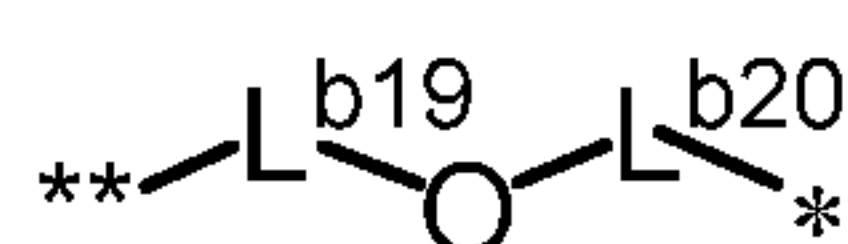
25  $L^{b17}$  est de préférence un groupe hydrocarboné saturé divalent ayant 1 à 6 atomes de carbone.

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

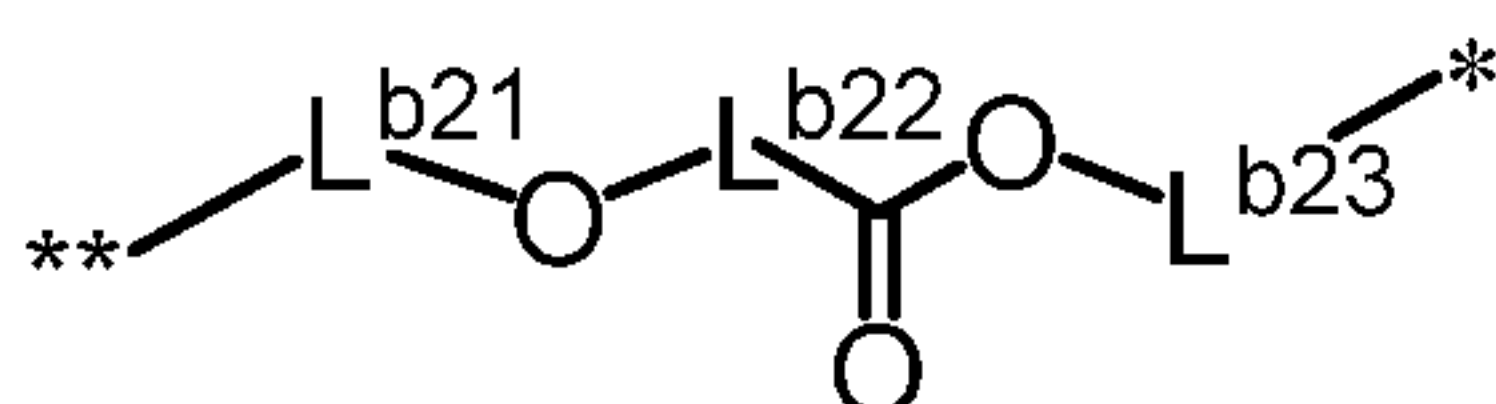
[0140]

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

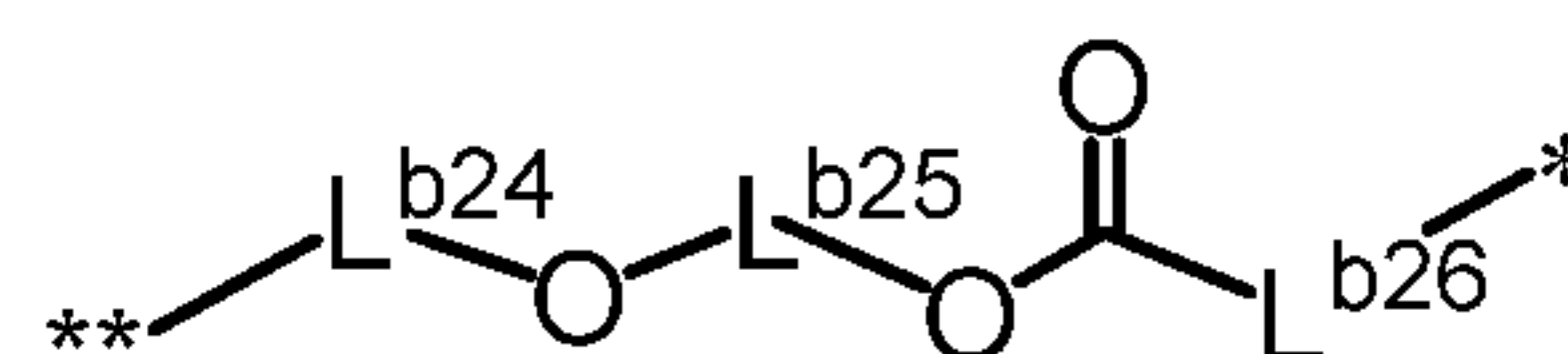
11).



(b1-9)



(b1-10)



(b1-11)

Dans la formule (b1-9),

5  $L^{b19}$  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,

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

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

Dans la formule (b1-10),

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

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

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

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

Dans la formule (b1-11),

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

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

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

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

[0141]

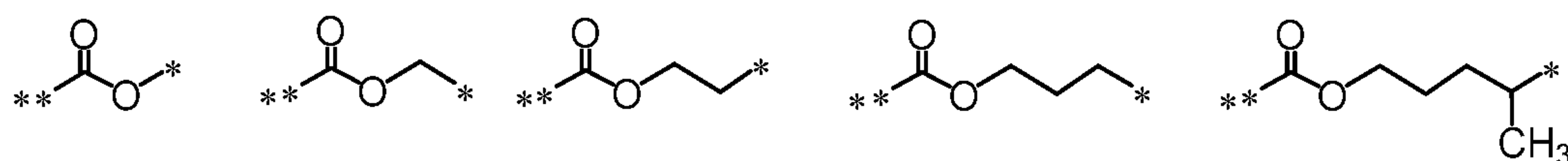
Dans les groupes représentés par la formule (b1-9) à la formule (b1-11), quand un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé est substitué avec un groupe alkylcarbonyloxy, le nombre d'atomes de carbone avant la substitution est pris comme le nombre d'atomes de carbone du groupe hydrocarboné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

[0142]

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

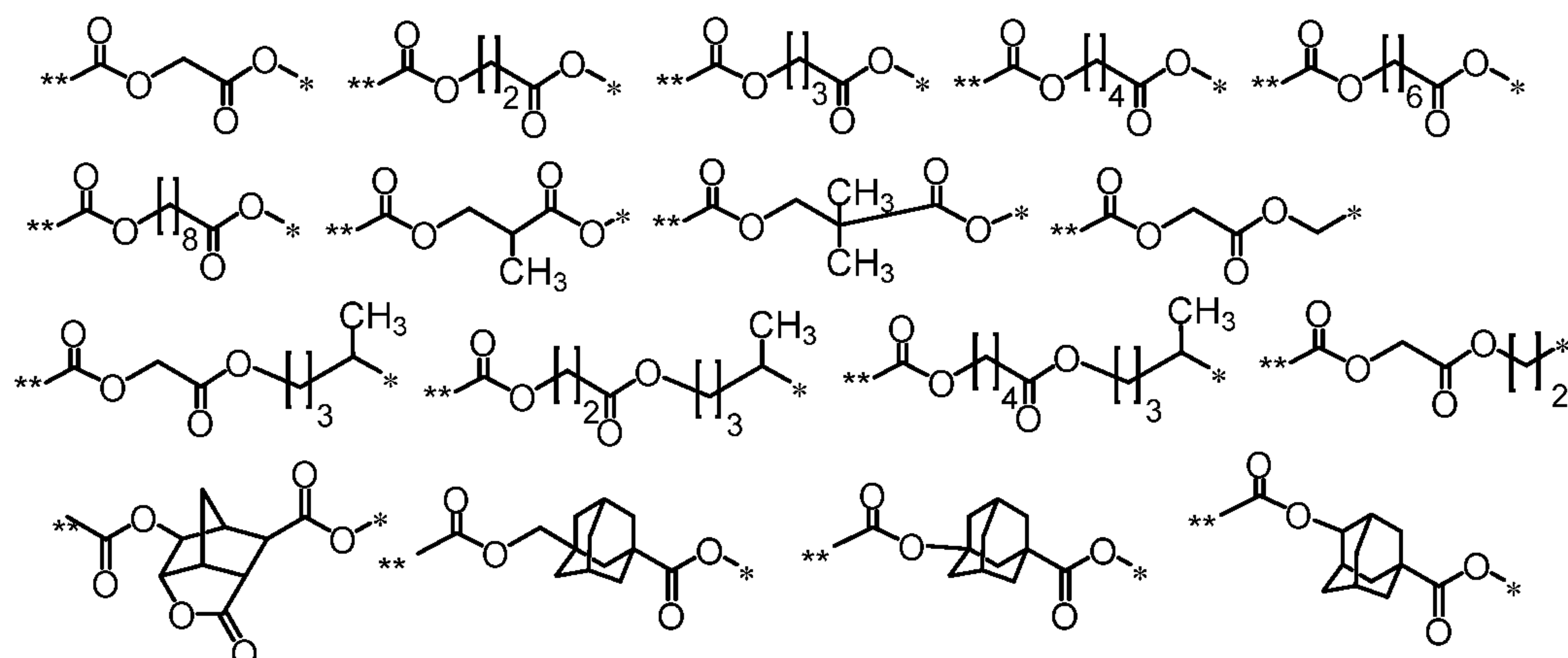
[0143]

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



[0144]

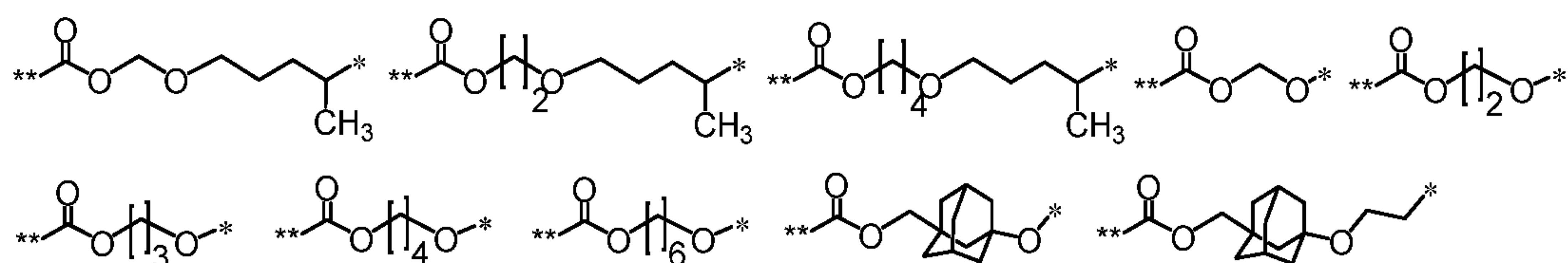
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-5) incluent les suivants:



5

[0145]

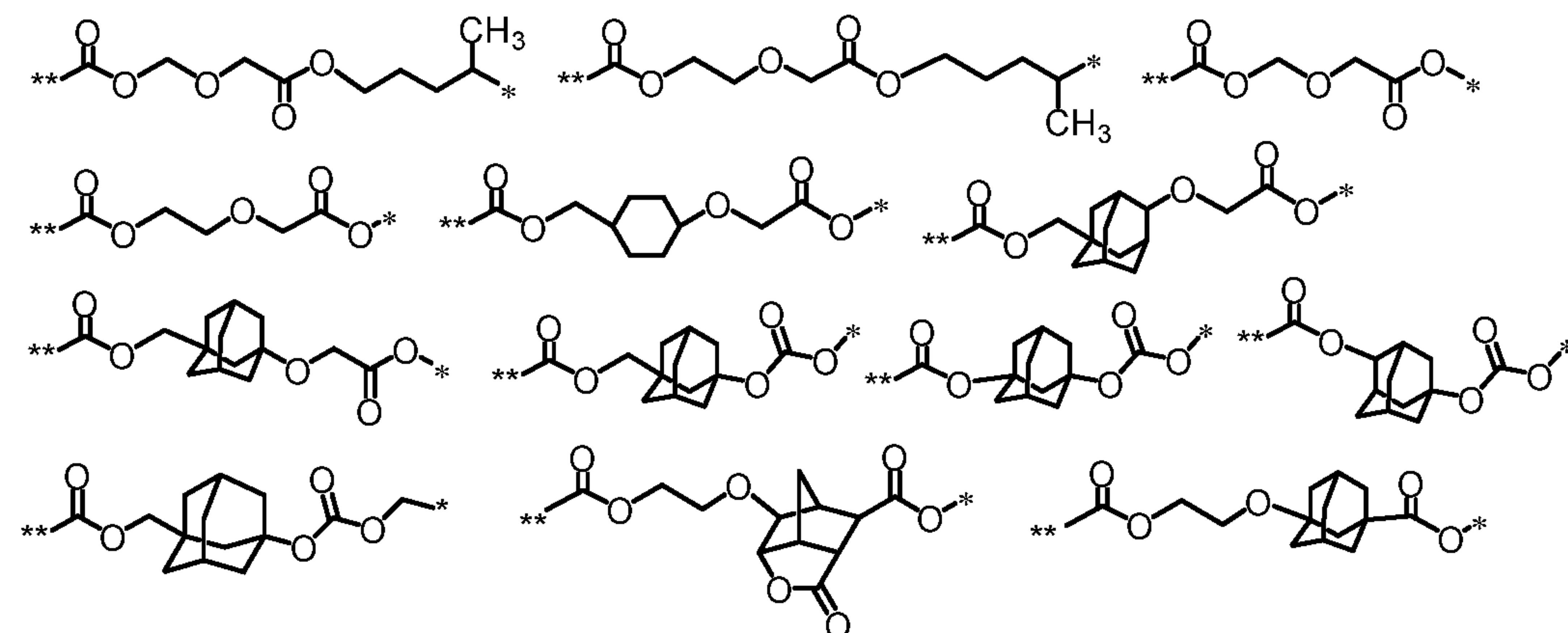
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-6) incluent les suivants:



10

[0146]

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

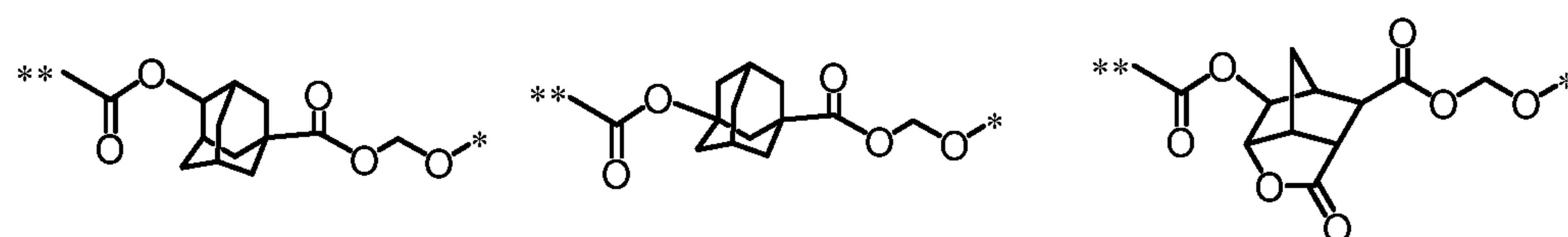


15

[0147]

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

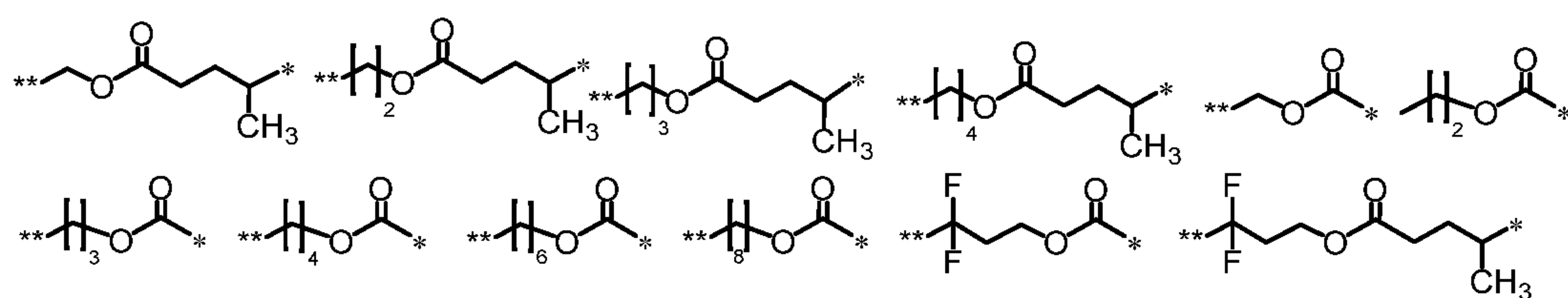
5



[0148]

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

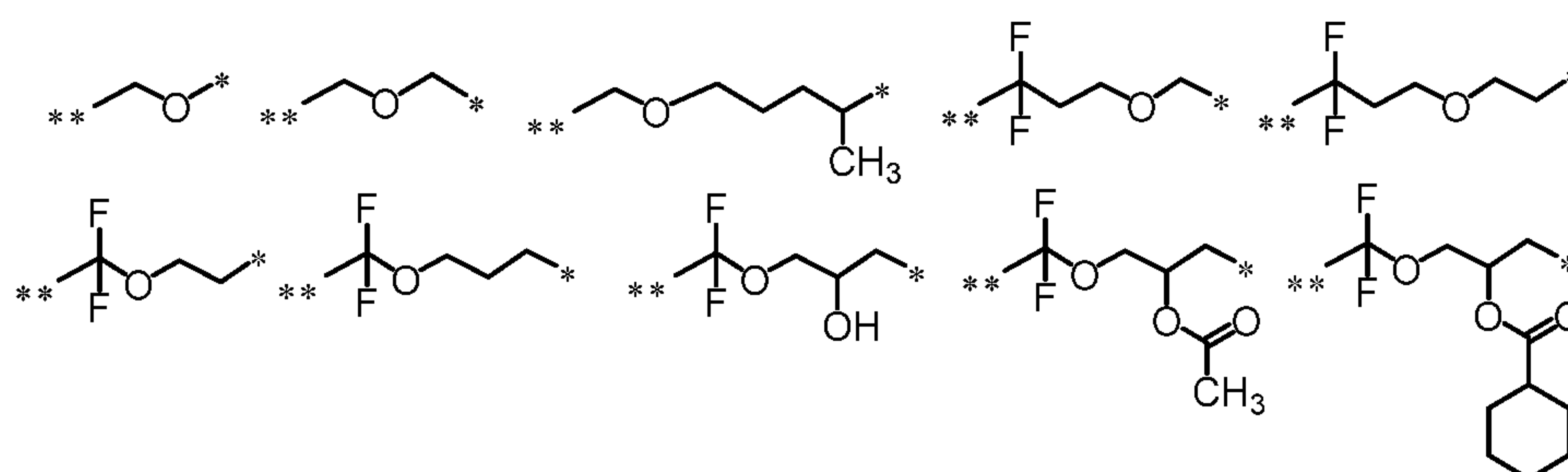
10



[0149]

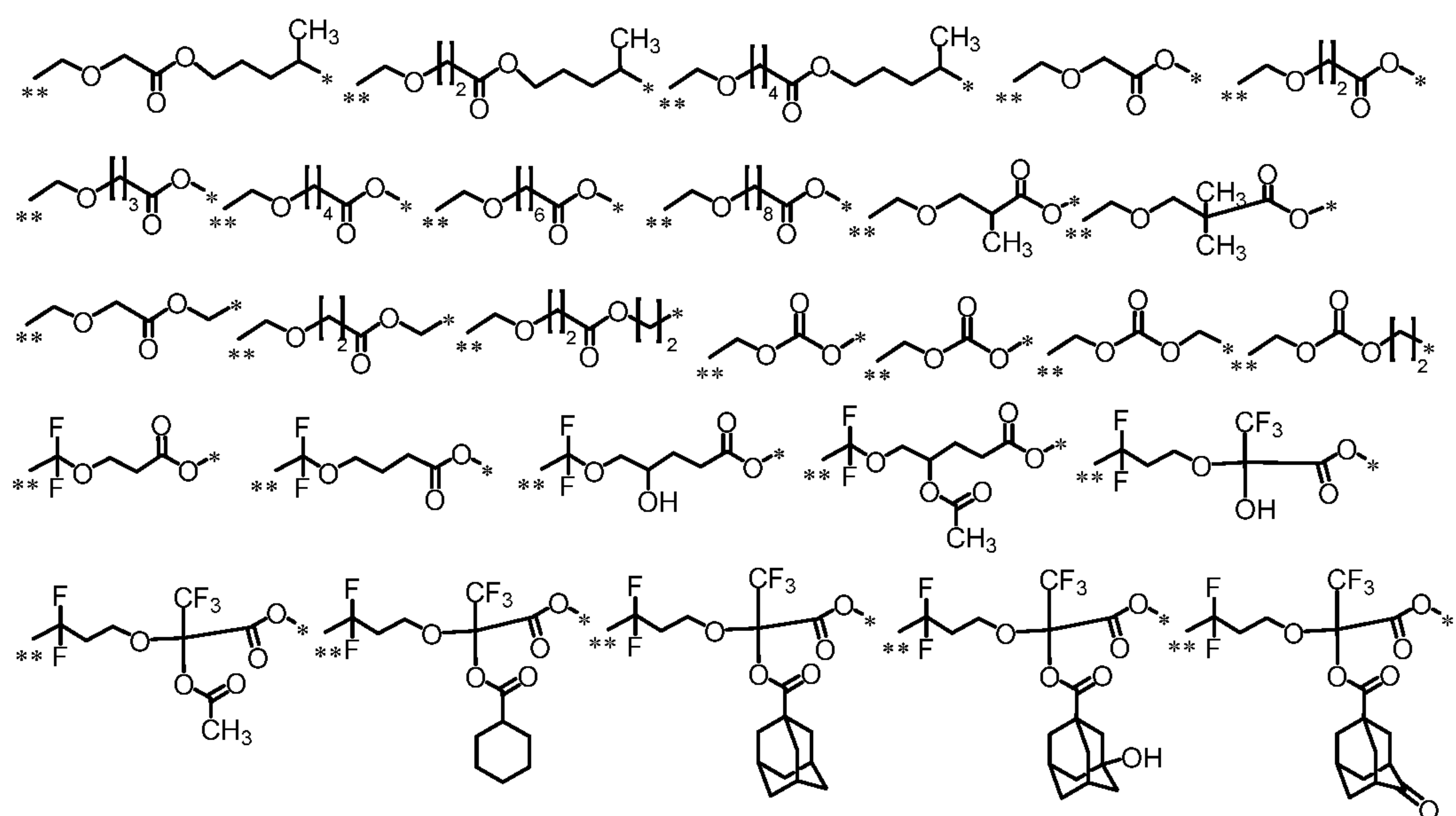
Des exemples de groupe représenté par la formule (b1-9) incluent les suivants:

15



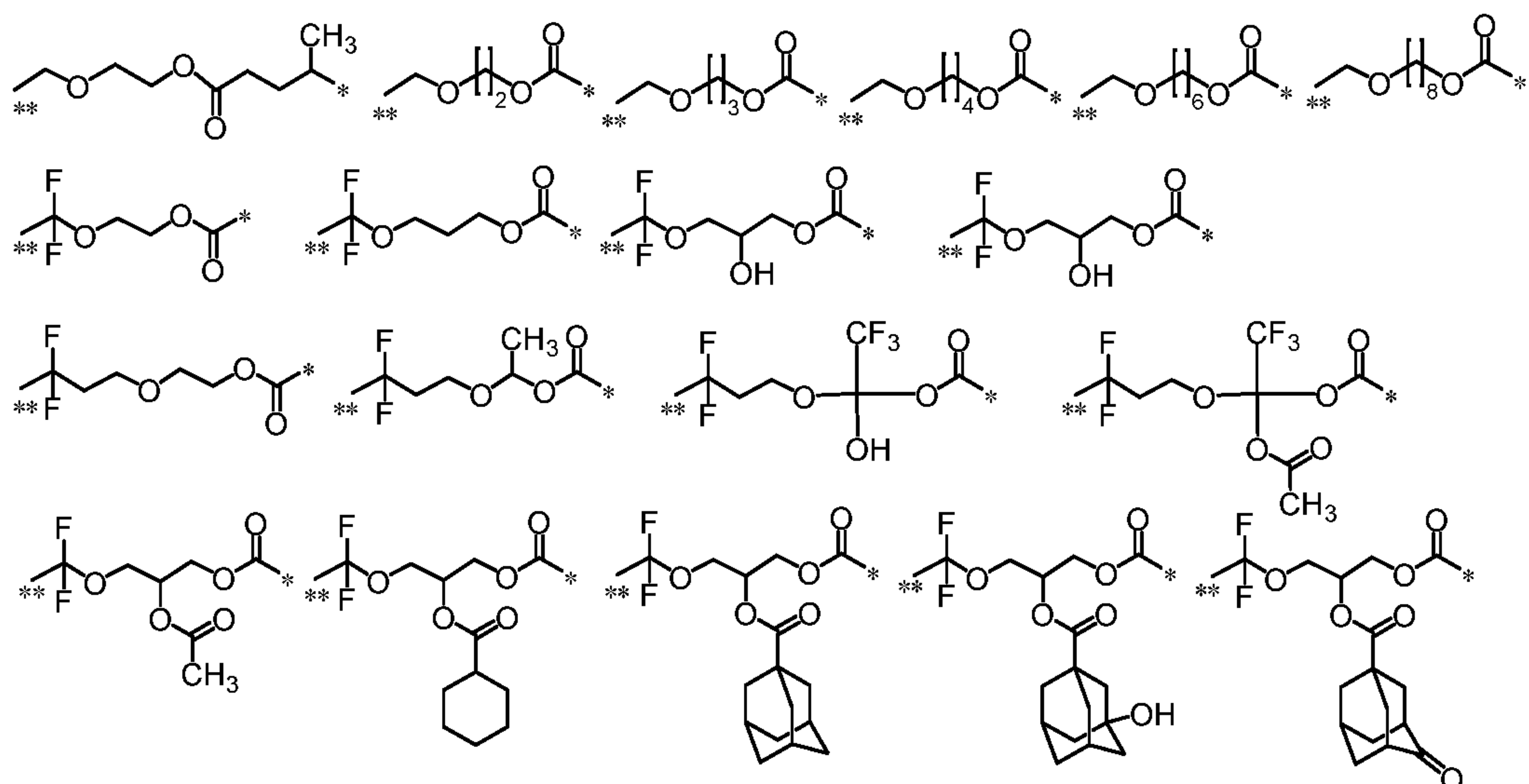
[0150]

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



[0151]

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



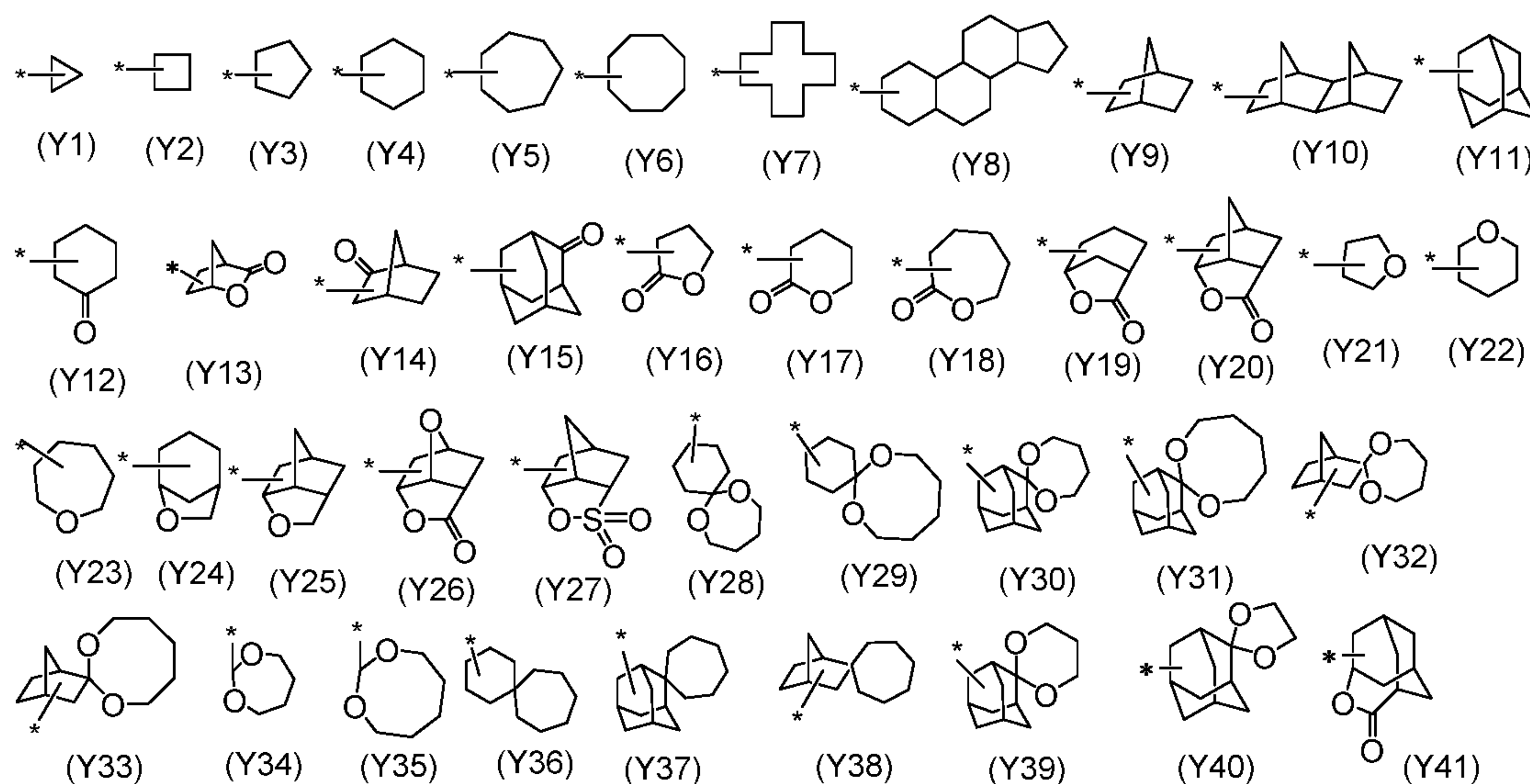
5

[0152]

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

10

Quand  $-CH_2-$  inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y est remplacé par  $-O-$ ,  $-S(O)_2-$  ou  $-CO-$ , le nombre peut être 1, ou 2 ou plus. Des exemples de tels groupes incluent les groupes représentés par la formule (Y12) à la formule (Y35) et la formule (Y39) à la formule (Y41).



Le groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y est de  
 5 préférence un groupe représenté par l'une quelconque de la formule (Y1)  
 à la formule (Y20), la formule (Y26), la formule (Y27), la formule (Y30), la  
 formule (Y31) et la formule (Y39) à la formule (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  
 10 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).

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

20 [0153]

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  
 25 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, -CH<sub>2</sub>- inclus dans un groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -SO<sub>2</sub>- ou -CO-, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alkyle, le groupe hydrocarboné alicyclique et le groupe hydrocarboné aromatique peut être substitué par un groupe hydroxy ou un atome de fluor, et ja représente un entier de 0 à 4) et analogues.

Des exemples de substituant du groupe hydrocarboné alicyclique représenté par Y incluent un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone qui peut être substitué avec un groupe hydroxy, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 16 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant 1 à 12 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, un groupe aralkyle ayant 7 à 21 atomes de carbone, un groupe alkylcarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, un groupe glycidyloxy, un groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>ja</sub>-CO-O-R<sup>b1</sup> ou un groupe -(CH<sub>2</sub>)<sub>ja</sub>-O-CO-R<sup>b1</sup> (où R<sup>b1</sup> représente un groupe alkyle ayant 1 à 16 atomes de carbone, un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 16 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné aromatique ayant 6 à 18 atomes de carbone, ou des groupes obtenus en combinant ces groupes, -CH<sub>2</sub>- inclus dans le groupe alkyle et le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par -O-, -SO<sub>2</sub>- ou -CO-, un atome d'hydrogène inclus dans le groupe alkyle, le groupe hydrocarboné alicyclique et le groupe hydrocarboné aromatique peut être substitué par un groupe hydroxy ou un atome de fluor, et ja représente un entier de 0 à 4) et analogues.

[0154]

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

Des exemples du groupe hydrocarboné alicyclique incluent, par exemple, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, un groupe 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 tels qu'un groupe phényle, un groupe naphthyle, un groupe anthryle, un groupe biphényle, et un groupe phénanthryle. Le groupe hydrocarboné aromatique peut avoir un groupe hydrocarboné à chaîne ou un groupe hydrocarboné alicyclique. Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné à chaîne incluent un groupe tolyle, un groupe xylyle, un groupe cuményle, un groupe mésityle, un groupe méthylphényle, un groupe p-éthylphényle, un groupe p-tert-butylphényle, un groupe 2,6-diéthylphényle, un groupe 2-méthyl-6-éthylphényle et analogues. Des exemples du groupe hydrocarboné aromatique ayant un groupe hydrocarboné alicyclique incluent un groupe p-adamantylphényle, un groupe p-cyclohexylphényle et analogues.

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

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

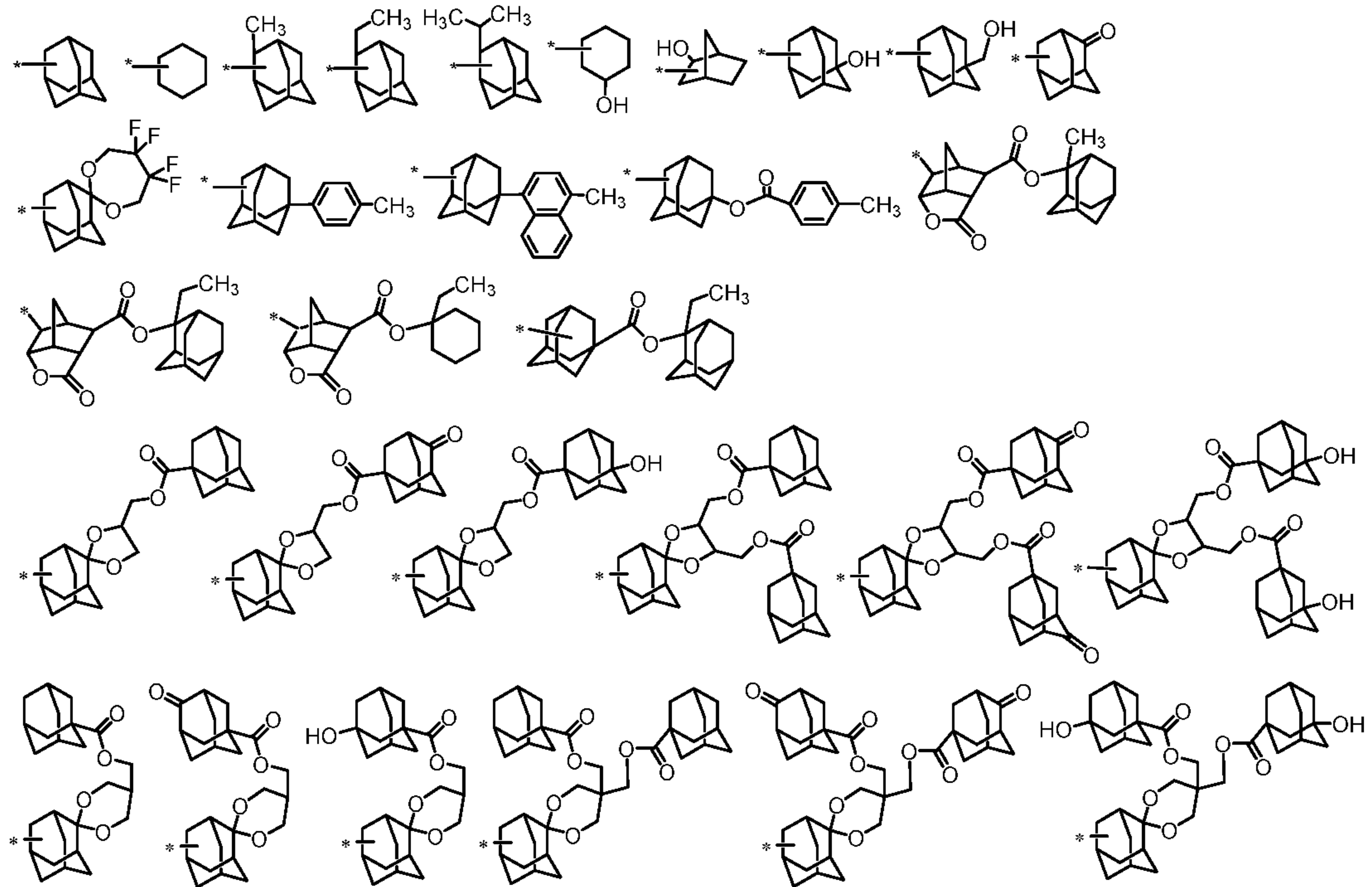
Des exemples de groupe alcoxy incluent un groupe méthoxy, un groupe éthoxy, un groupe propoxy, un groupe butoxy, un groupe pentyloxy, un groupe hexyloxy, un groupe heptyloxy, un groupe octyloxy, un groupe décyloxy et un groupe dodécyloxy.

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

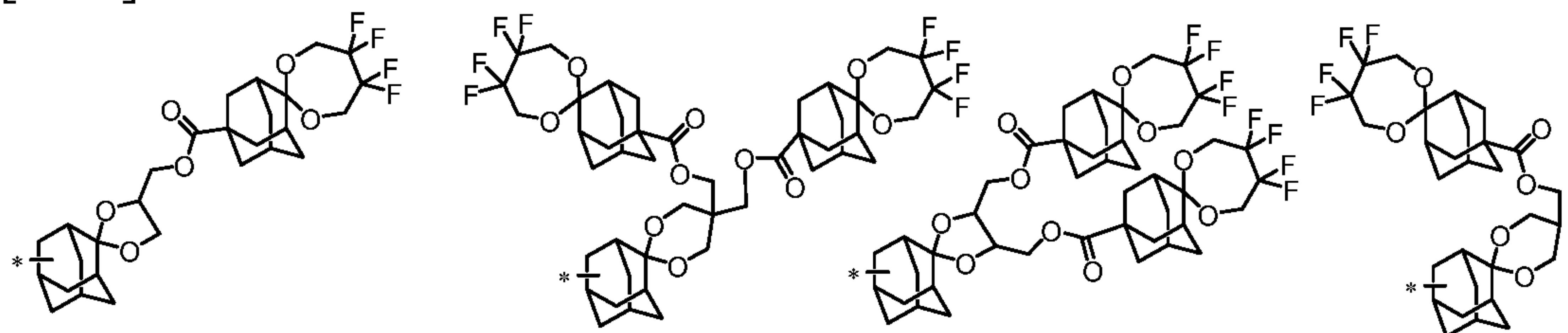
Le groupe alkylcarbonyle inclut, par exemple, un groupe acétyle, un groupe propionyle et un groupe butyryle.

[0155]

Des exemples de Y incluent les suivants.

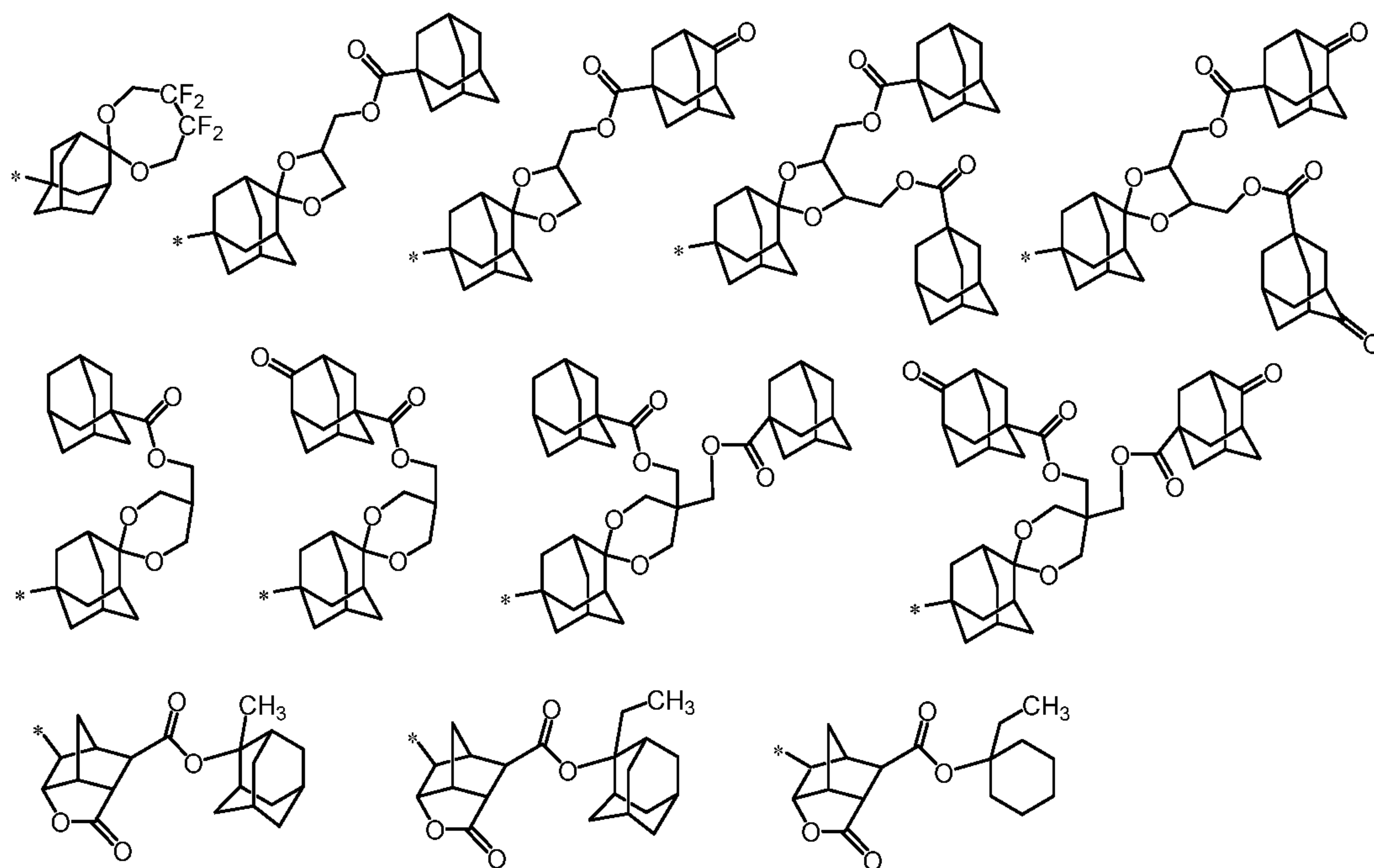


5 [0156]



[0157]

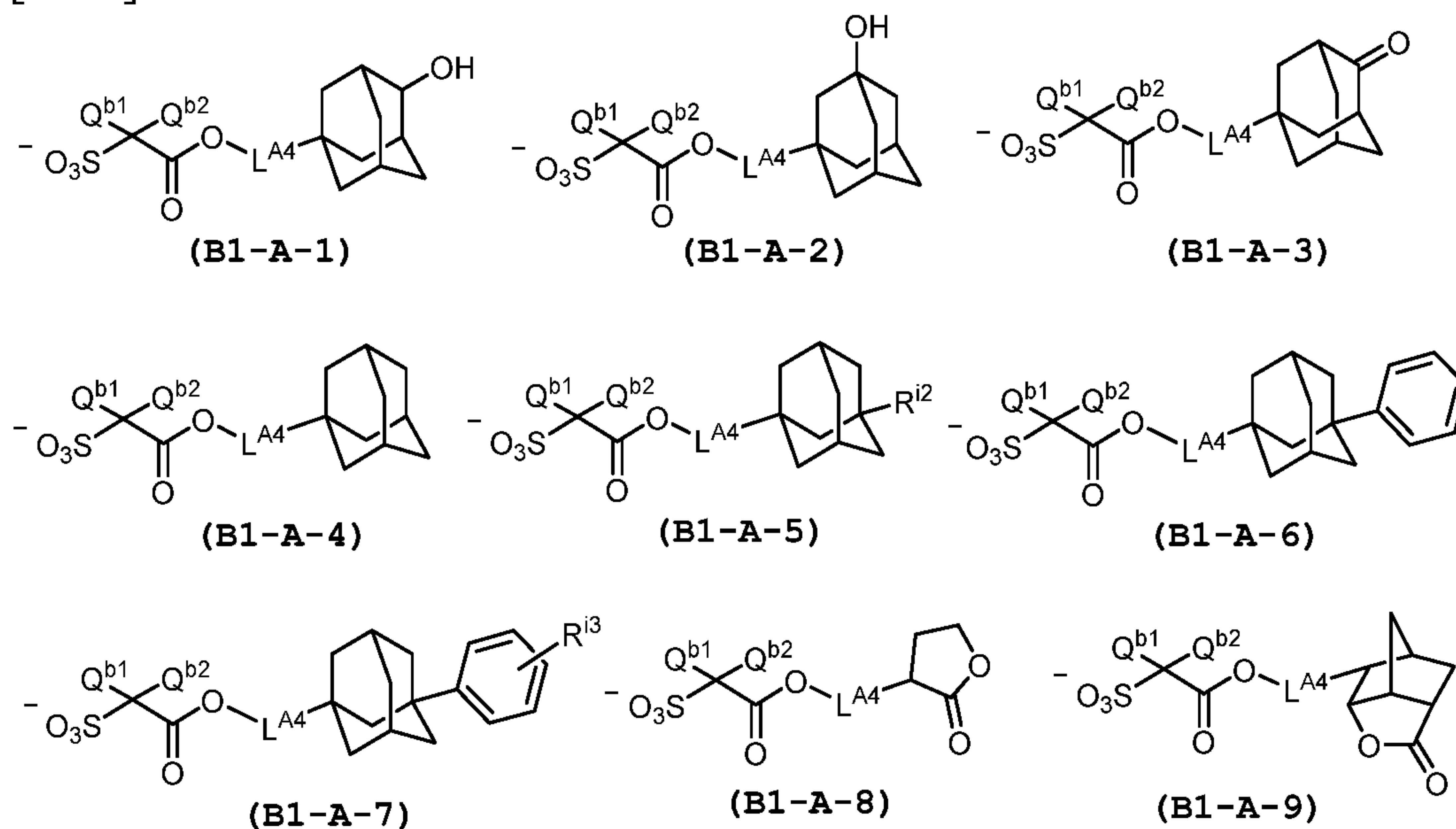
Y est de préférence un groupe hydrocarboné alicyclique ayant 3 à 18 atomes de carbone qui peut avoir un substituant, de préférence encore un groupe adamantyle qui peut avoir un substituant, et -CH<sub>2</sub>- constituant le groupe hydrocarboné alicyclique ou le groupe adamantyle peut être remplacé par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



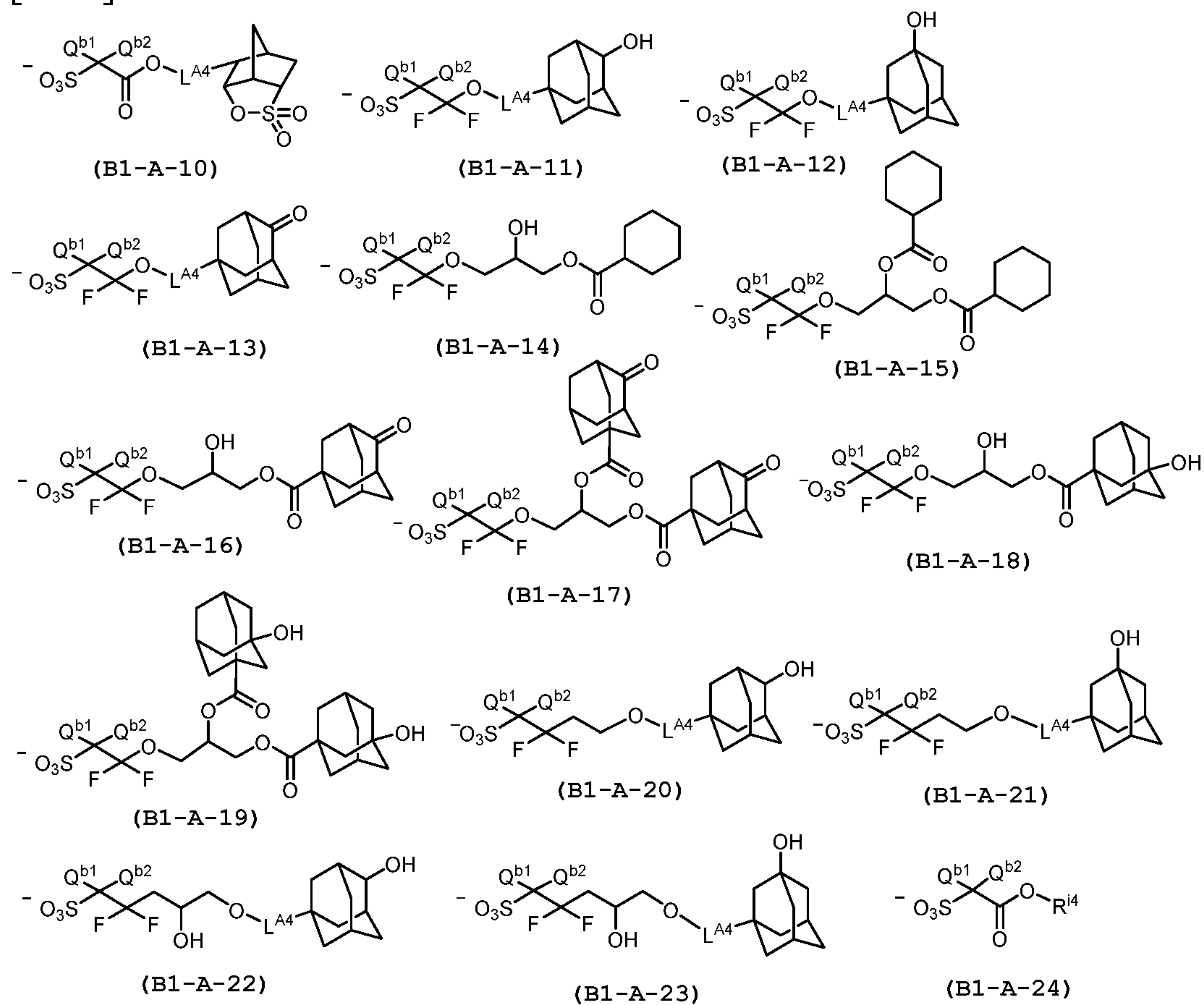
[0158]

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).

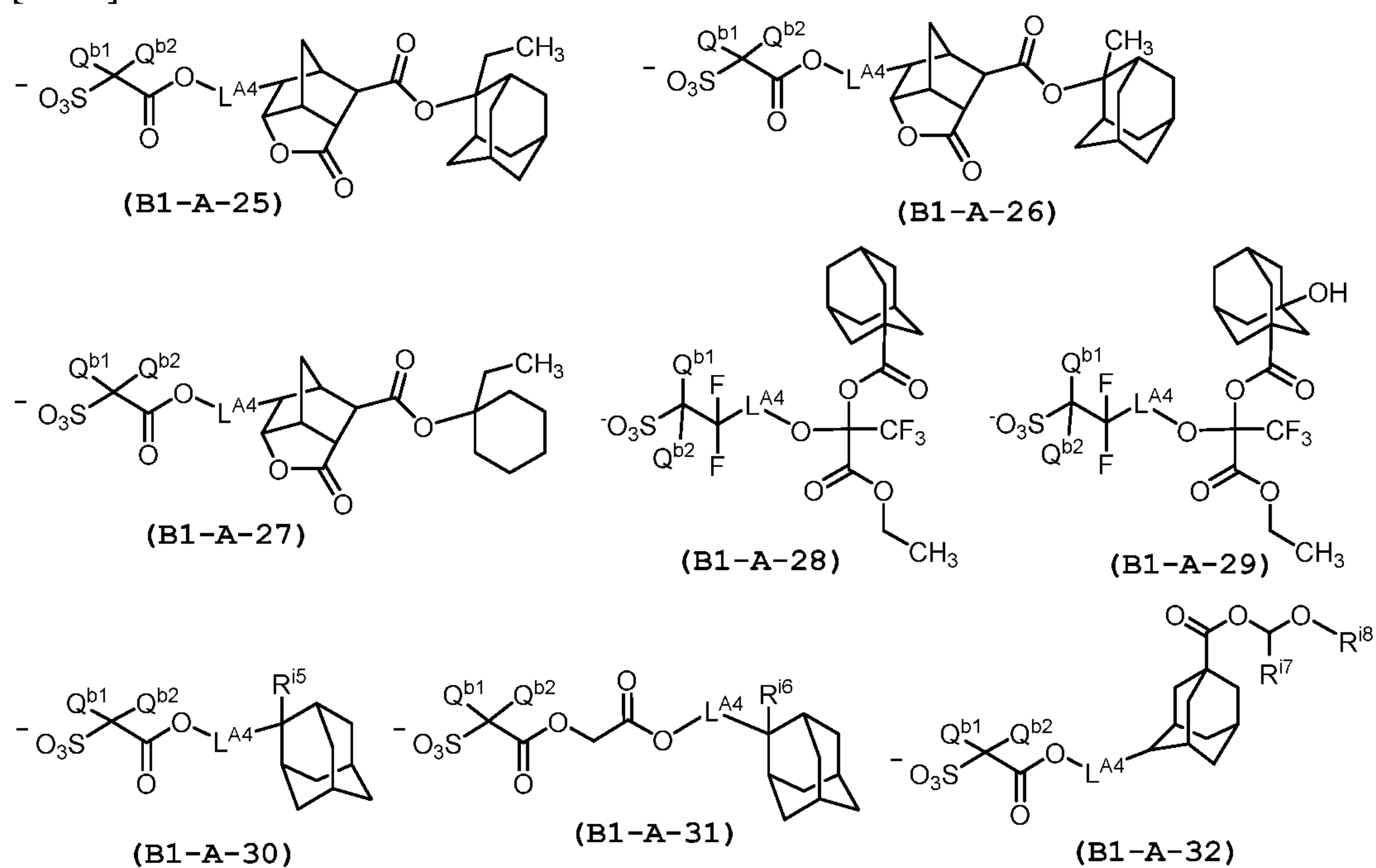
[0159]



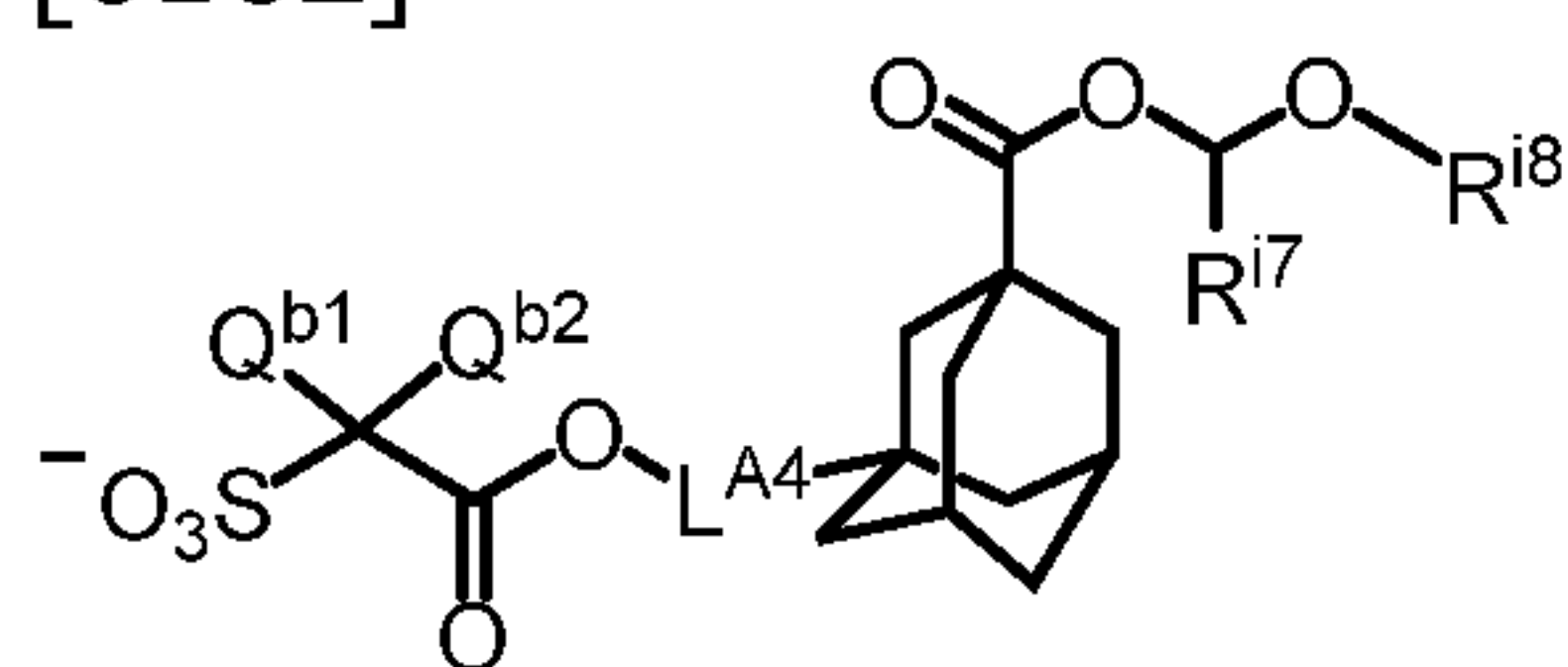
[0160]



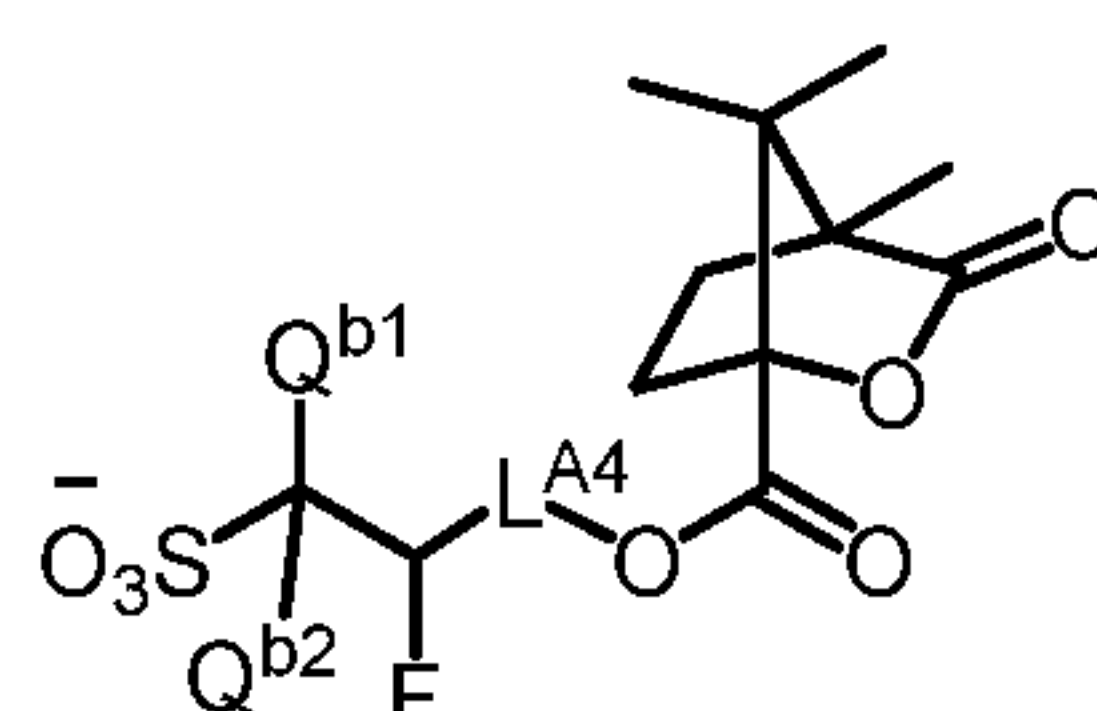
[0161]



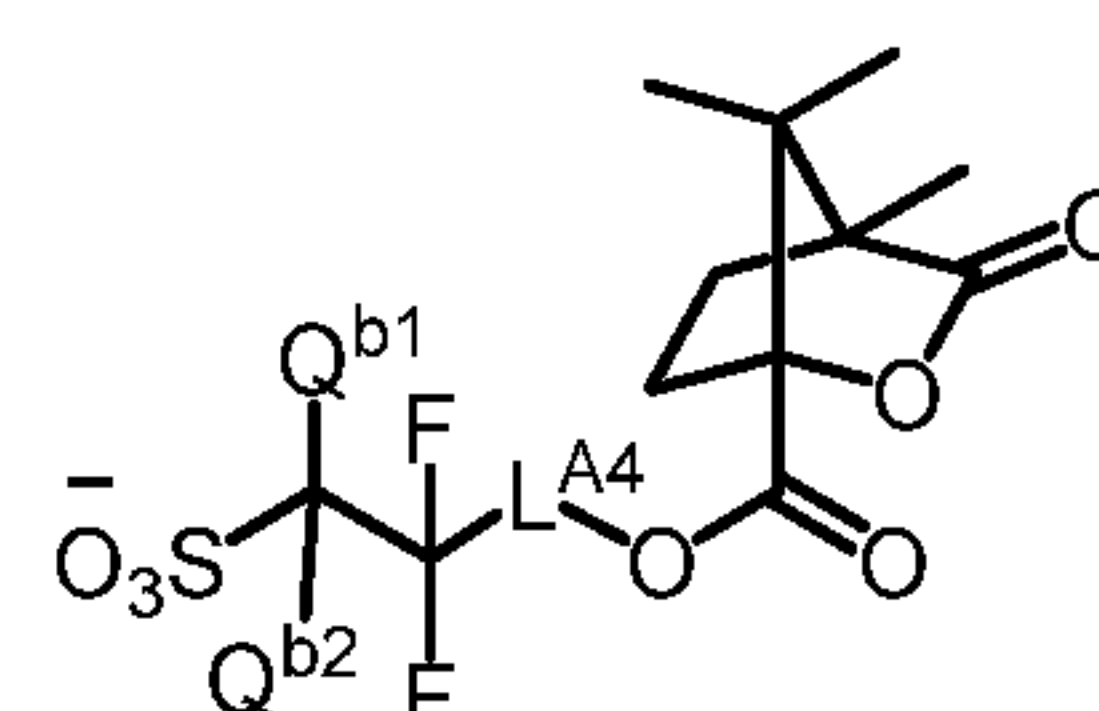
[0162]



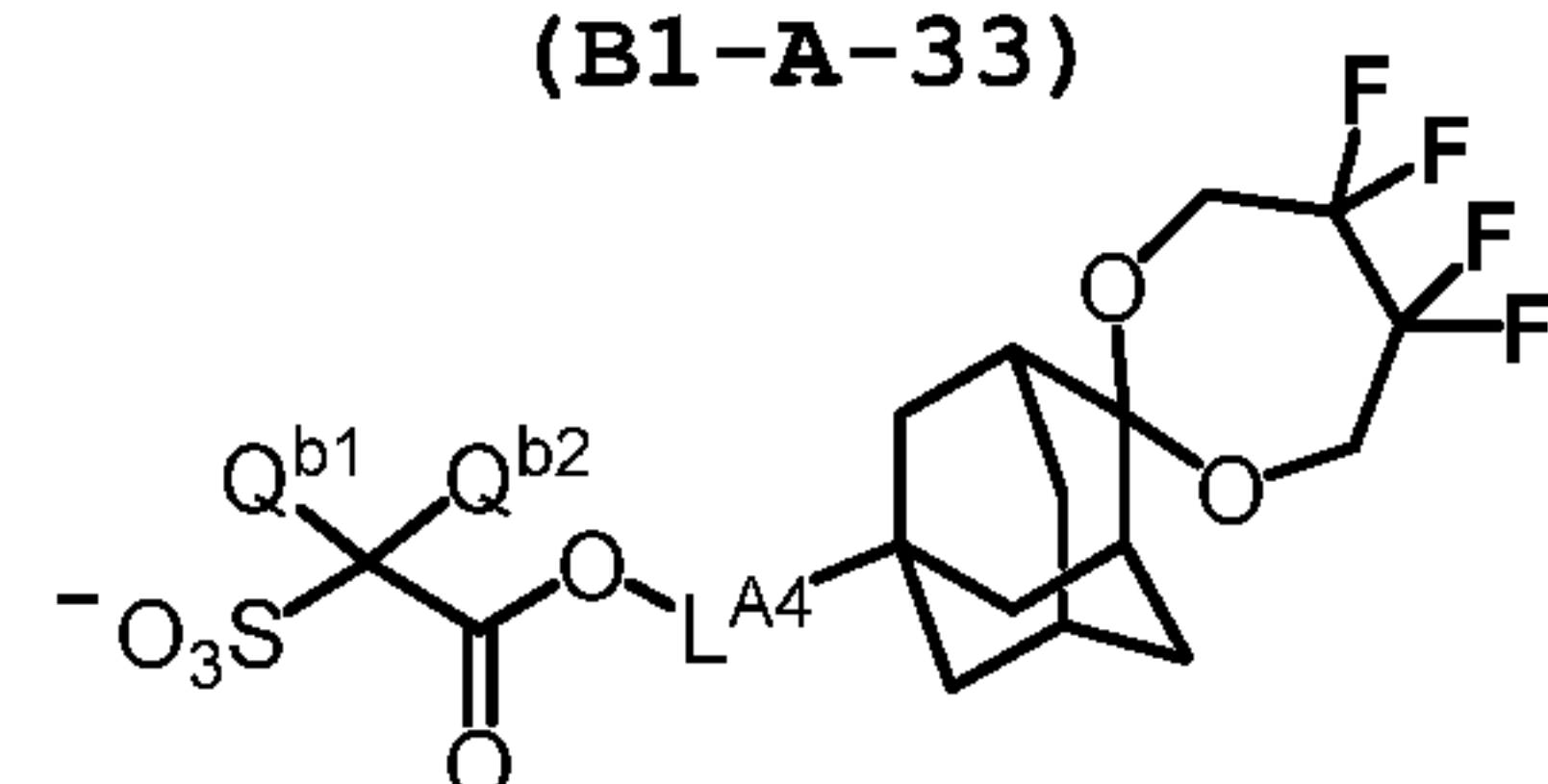
(B1-A-33)



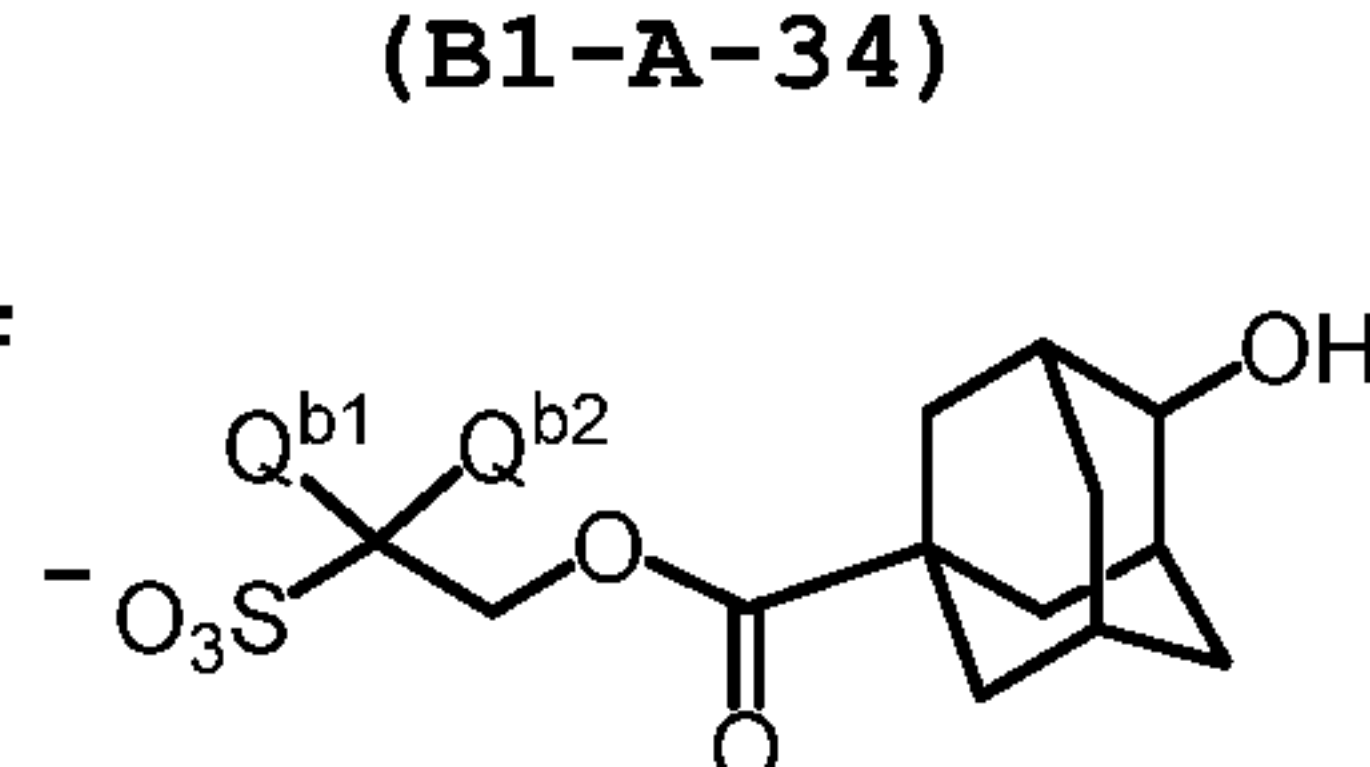
(B1-A-34)



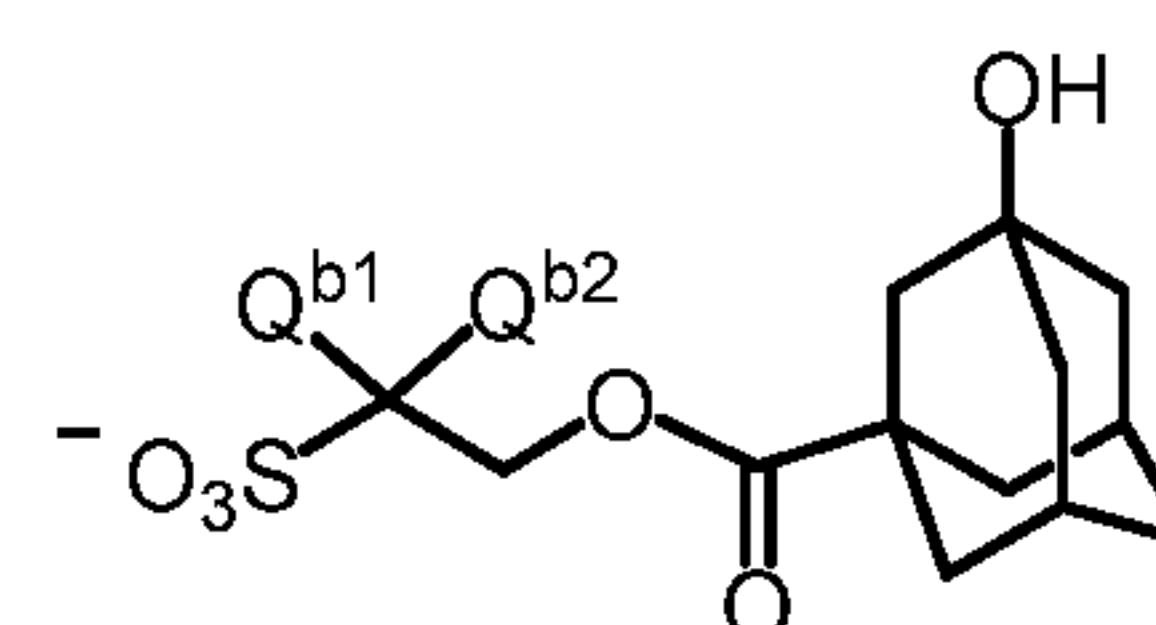
(B1-A-35)



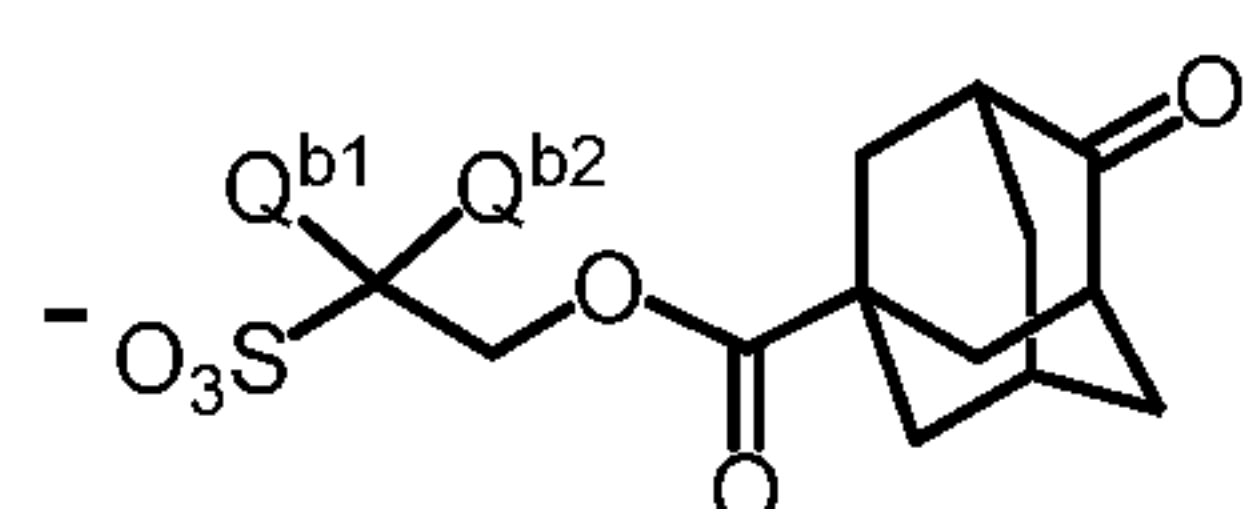
(B1-A-36)



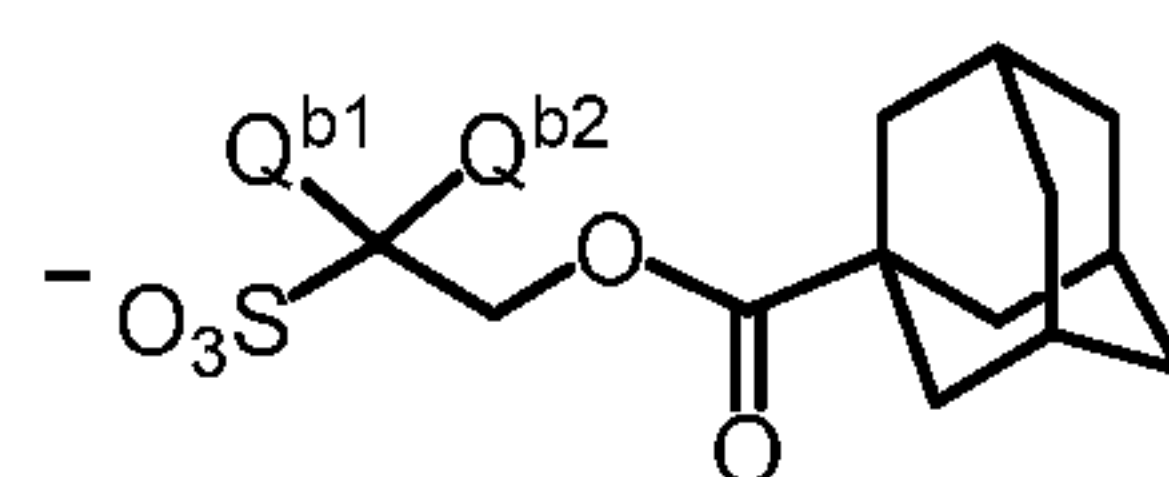
(B1-A-37)



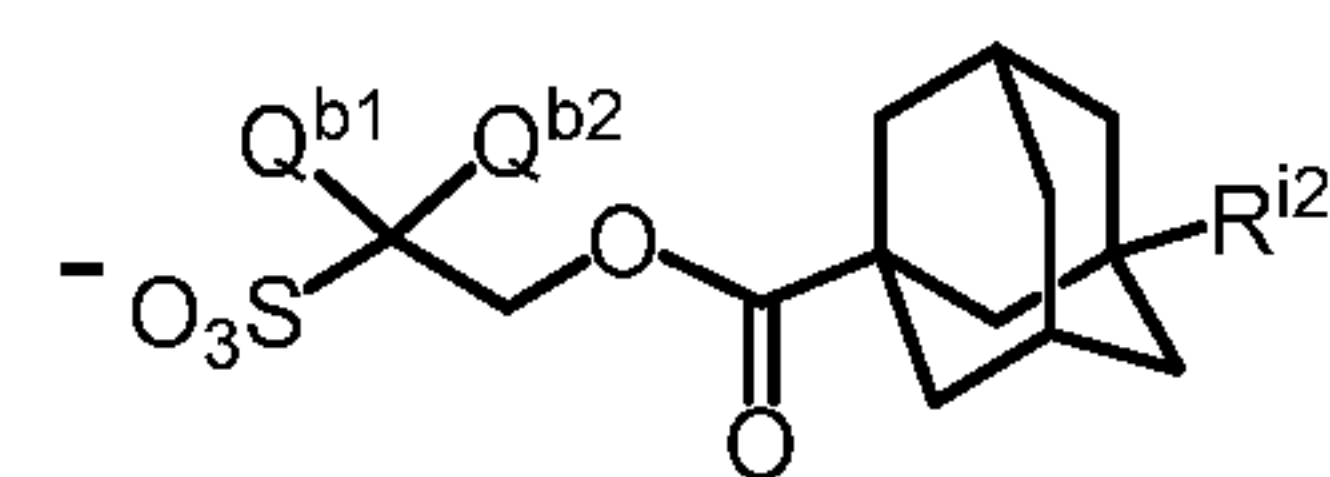
(B1-A-38)



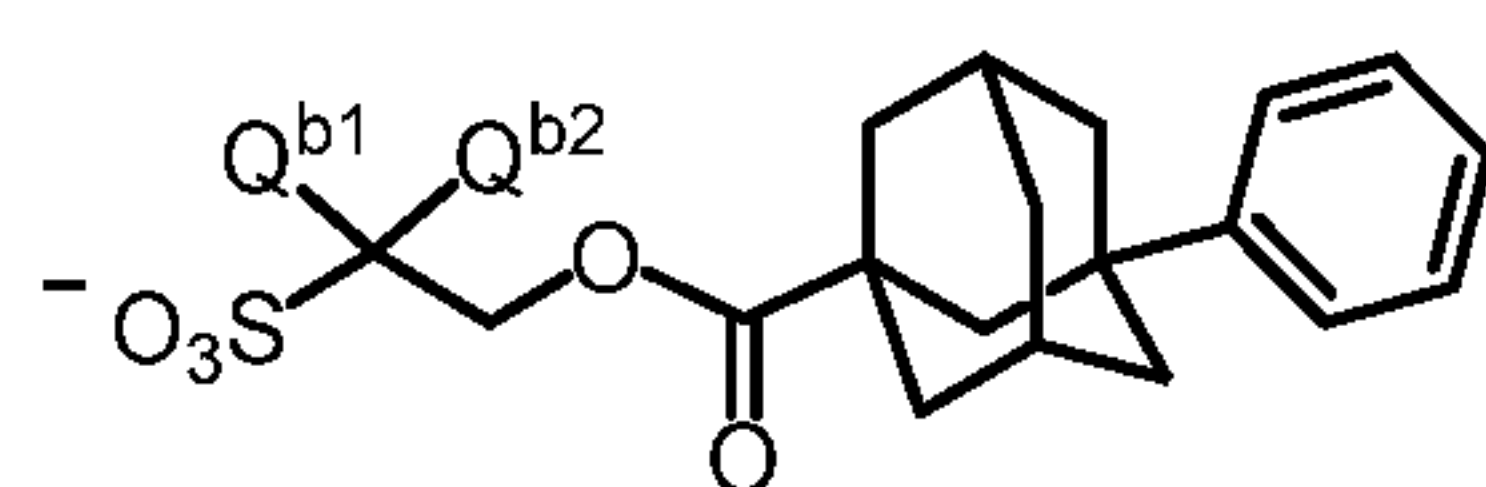
(B1-A-39)



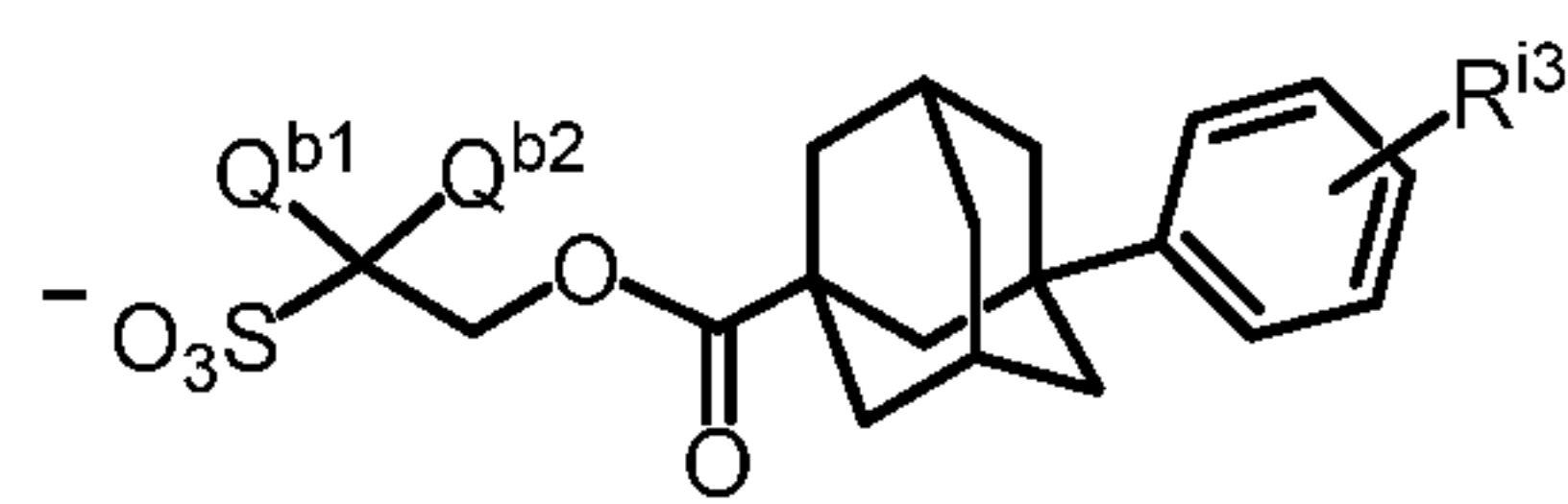
(B1-A-40)



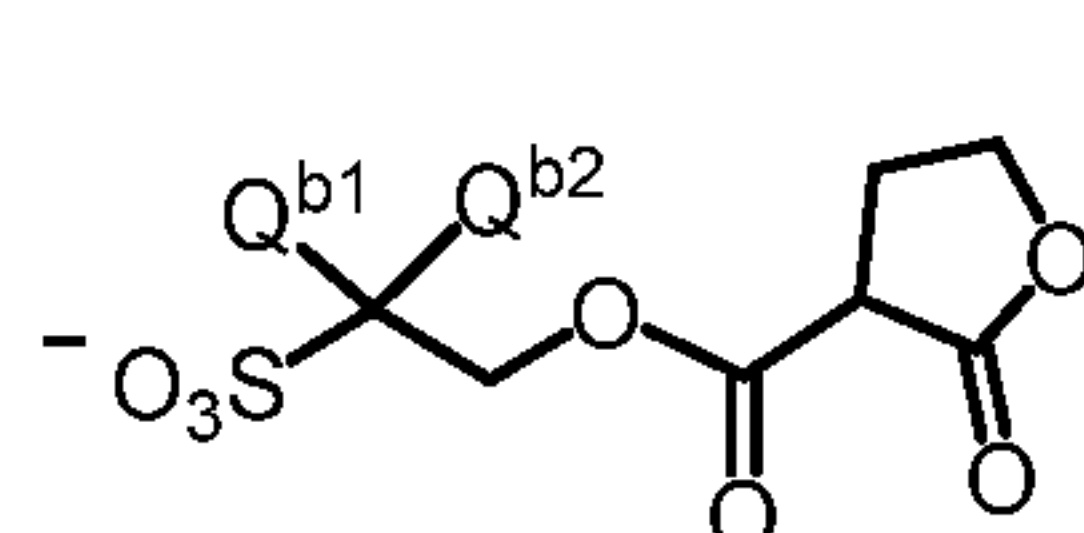
(B1-A-41)



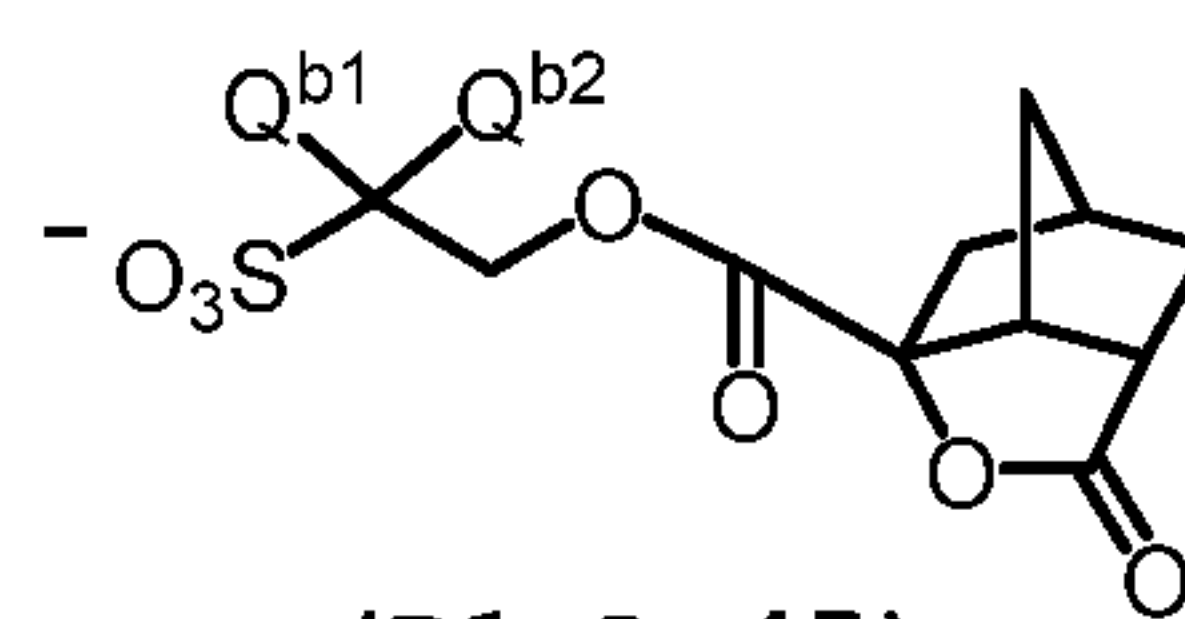
(B1-A-42)



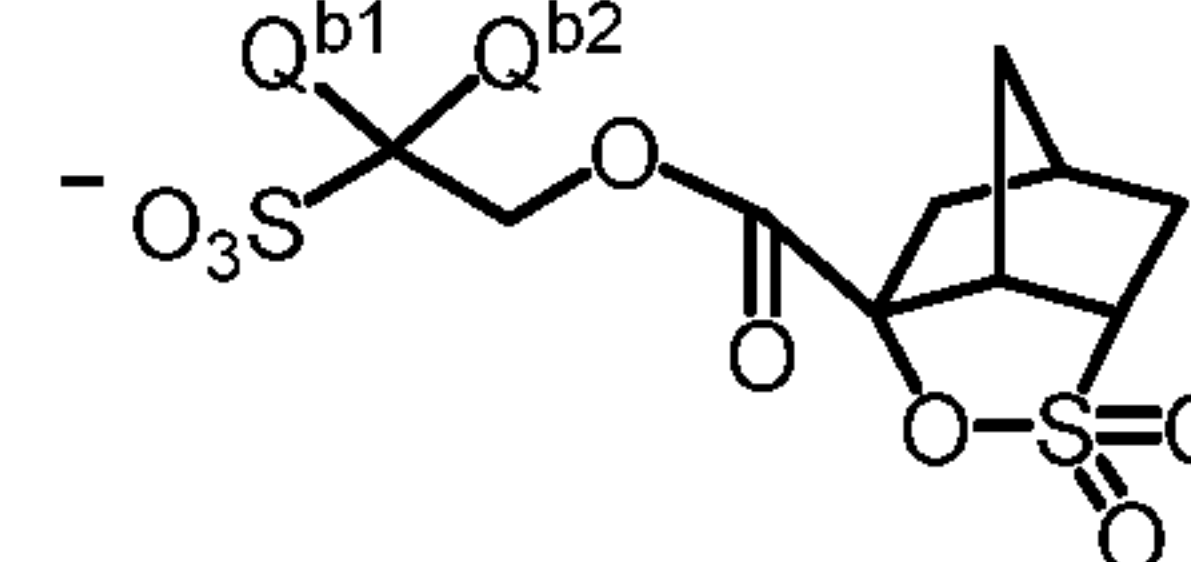
(B1-A-43)



(B1-A-44)

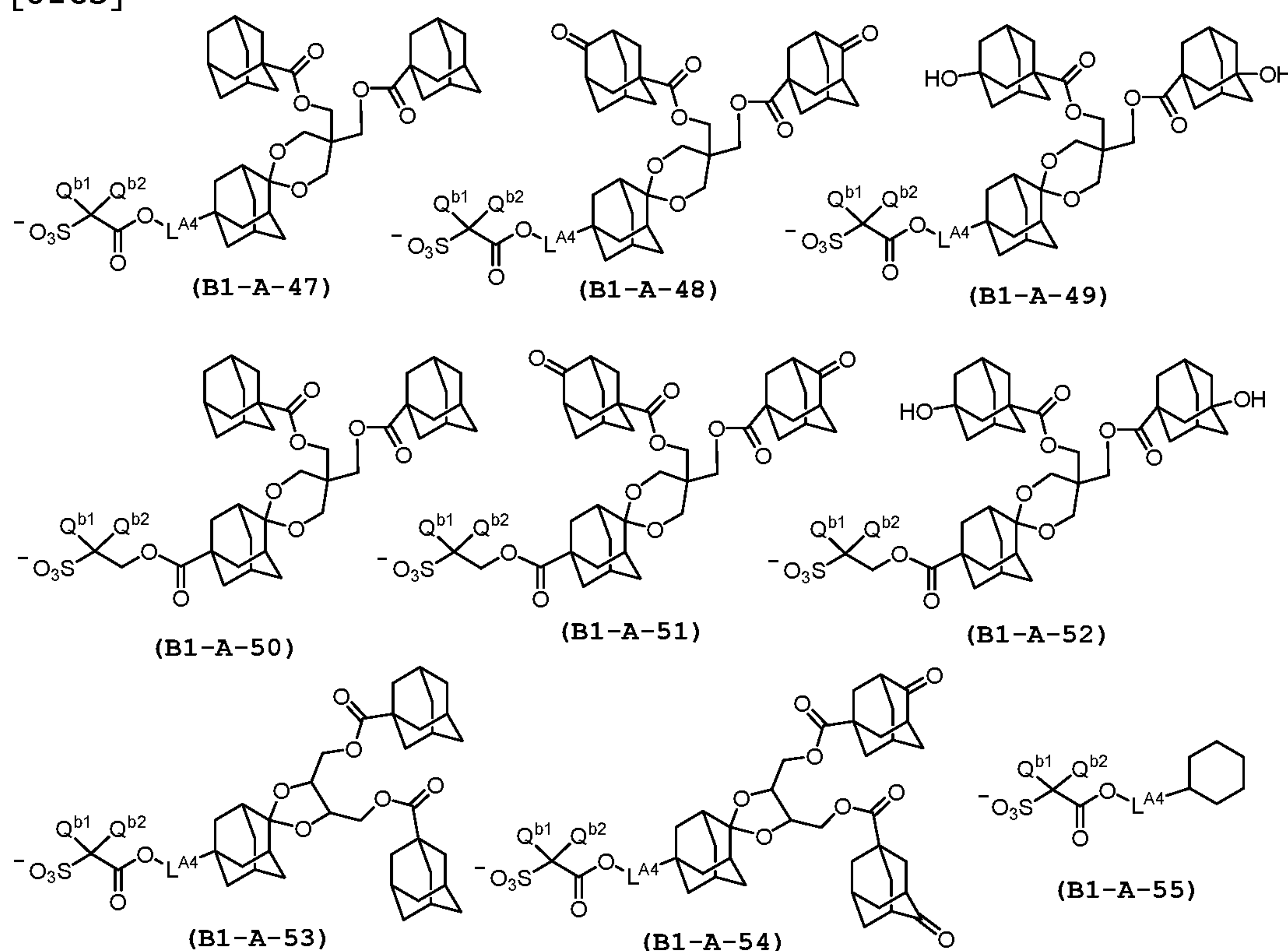


(B1-A-45)



(B1-A-46)

[0163]



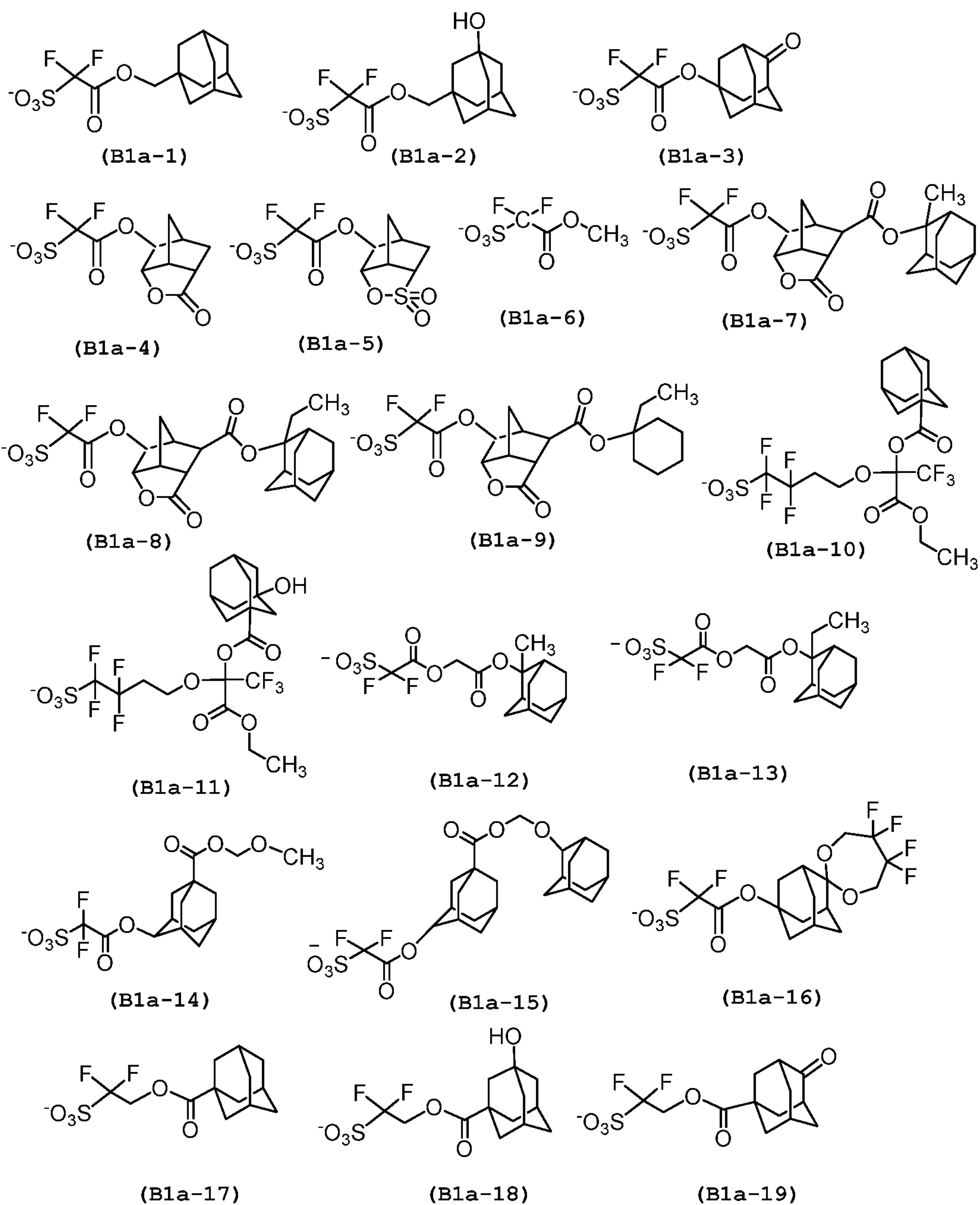
$\text{R}^{\text{i}2}$  à  $\text{R}^{\text{i}7}$  représentent chacun indépendamment, par exemple,  
 5 un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence un  
 groupe méthyle ou un groupe éthyle.  $\text{R}^{\text{i}8}$  est, par exemple, un groupe  
 aliphatique hydrocarboné à chaîne ayant 1 à 12 atomes de carbone, de  
 préférence un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe  
 hydrocarboné alicyclique ayant 5 à 12 atomes de carbone ou des groupes  
 10 formés en combinant ces groupes, et de préférence encore un groupe  
 méthyle, un groupe éthyle, un groupe cyclohexyle ou un groupe  
 adamantyle.  $\text{L}^{\text{A}4}$  est une simple liaison ou un groupe alcanediyle ayant 1 à  
 4 atomes de carbone.

$\text{Q}^{\text{b}1}$  et  $\text{Q}^{\text{b}2}$  sont les mêmes que ceux définis ci-dessus.

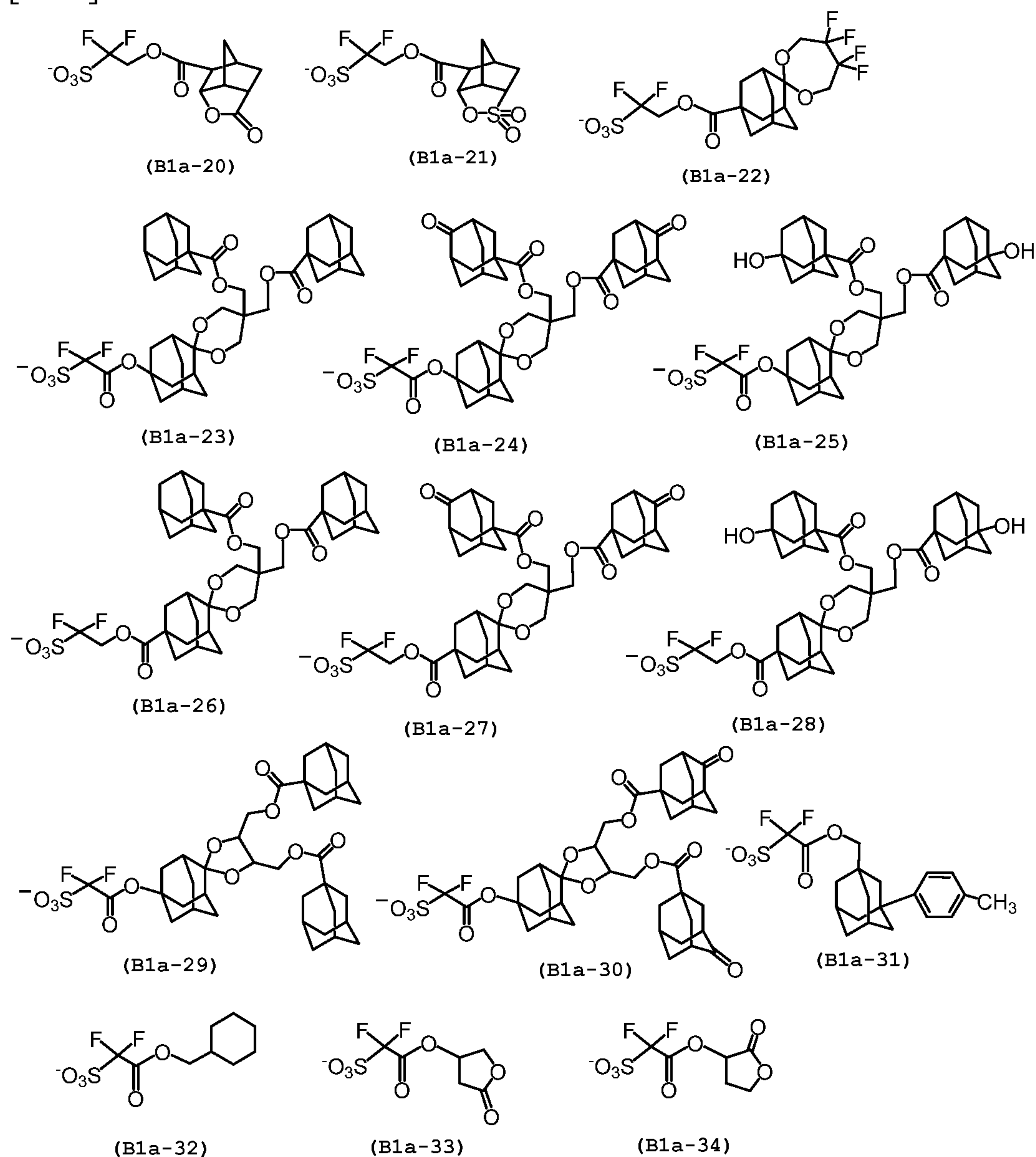
15 Des exemples spécifiques de l'anion dans le sel représenté par  
 la formule (B1) incluent des anions mentionnés dans JP 2010-204646 A.

[0164]

Des anions préférés dans le sel représenté par la formule (B1)  
 sont des anions représentés par la formule (B1a-1) à la formule (B1a-34).



[0165]



[0166]

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

[0167]

10 Des exemples du cation organique de  $Z^+$  incluent un cation organique onium, un cation organique sulfonium, un cation organique iodonium, un cation organique ammonium, un cation benzothiazolium et un cation organique phosphonium, et comprennent ceux identiques au

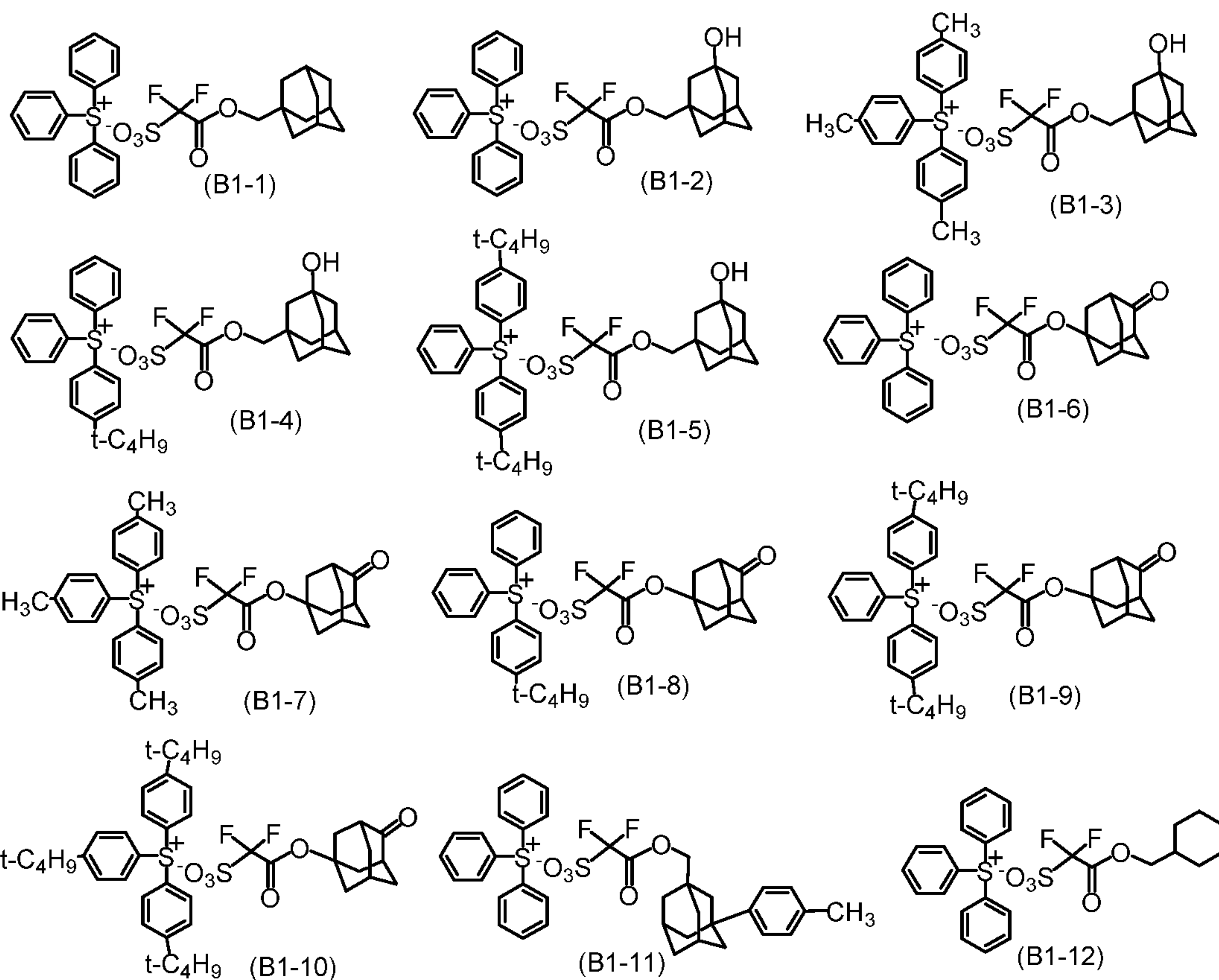
cation organique  $ZA^+$  dans l'unité structurale représentée par la formule (II-2-A'). Parmi ceux-ci, un cation sulfonium organique et un cation iodonium organique sont préférables, et un cation arylsulfonium est davantage préférable.

5 [0168]

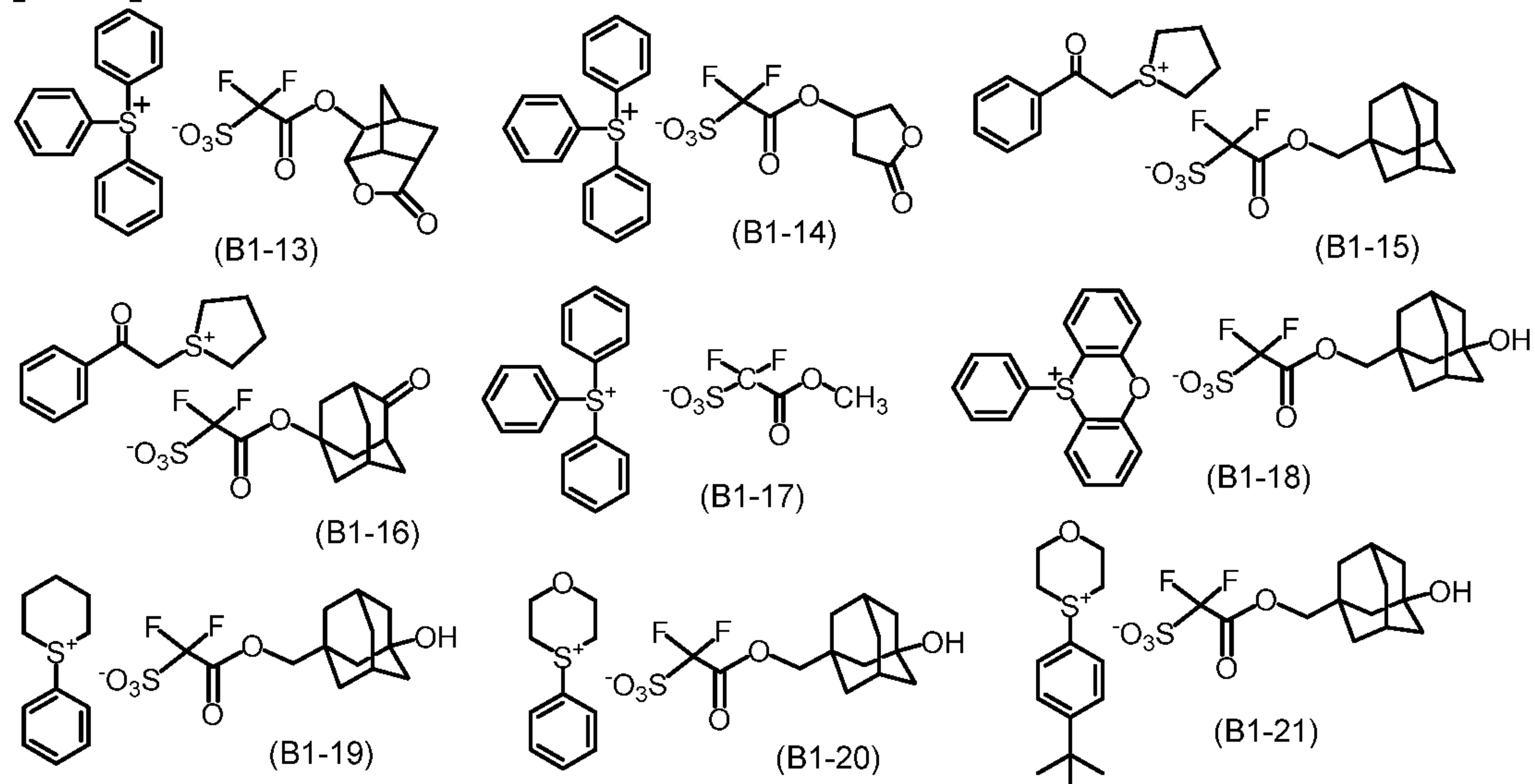
Le générateur d'acide (B) est une combinaison des anions susmentionnés et des cations organiques susmentionnés, et ceux-ci peuvent être éventuellement combinés. Des exemples du générateur d'acide (B) sont de préférence des combinaisons d'un anion représenté  
10 par l'une quelconque de la formule (B1a-1)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

[0169]

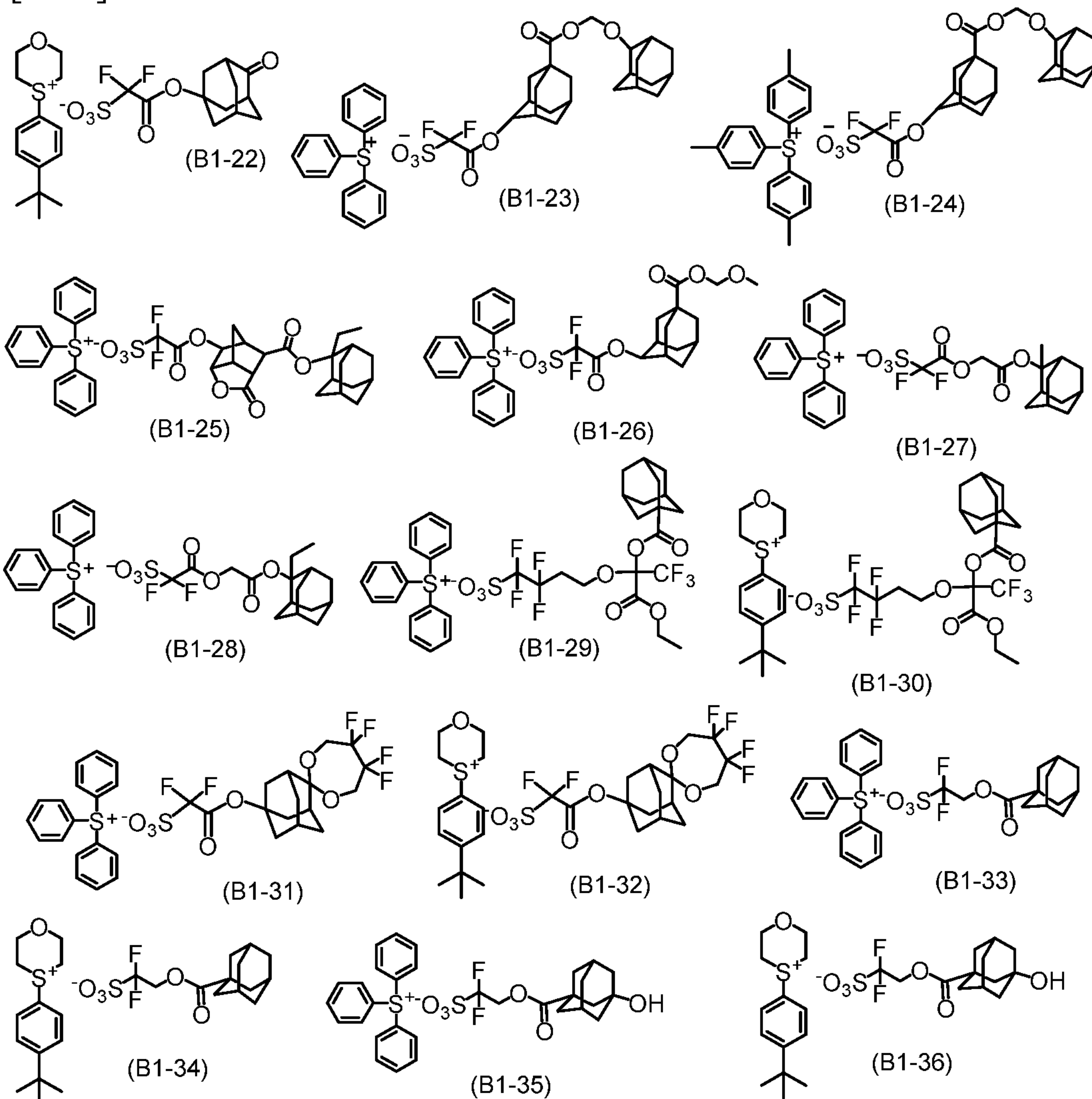
15 Des exemples du générateur d'acide (B) sont de préférence ceux représentés par la formule (B1-1) à la formule (B1-48). Parmi ceux-ci, ceux contenant un cation arylsulfonium sont préférés, et ceux représentés par la formule (B1-1) à la formule (B1-3), la formule (B1-5) à la formule (B1-7), la formule (B1-11) à la formule (B1-14), la formule (B1-20) à la  
20 formule (B1-26), la formule (B1-29) et la formule (B1-31) à la formule (B1-48) sont particulièrement préférables.



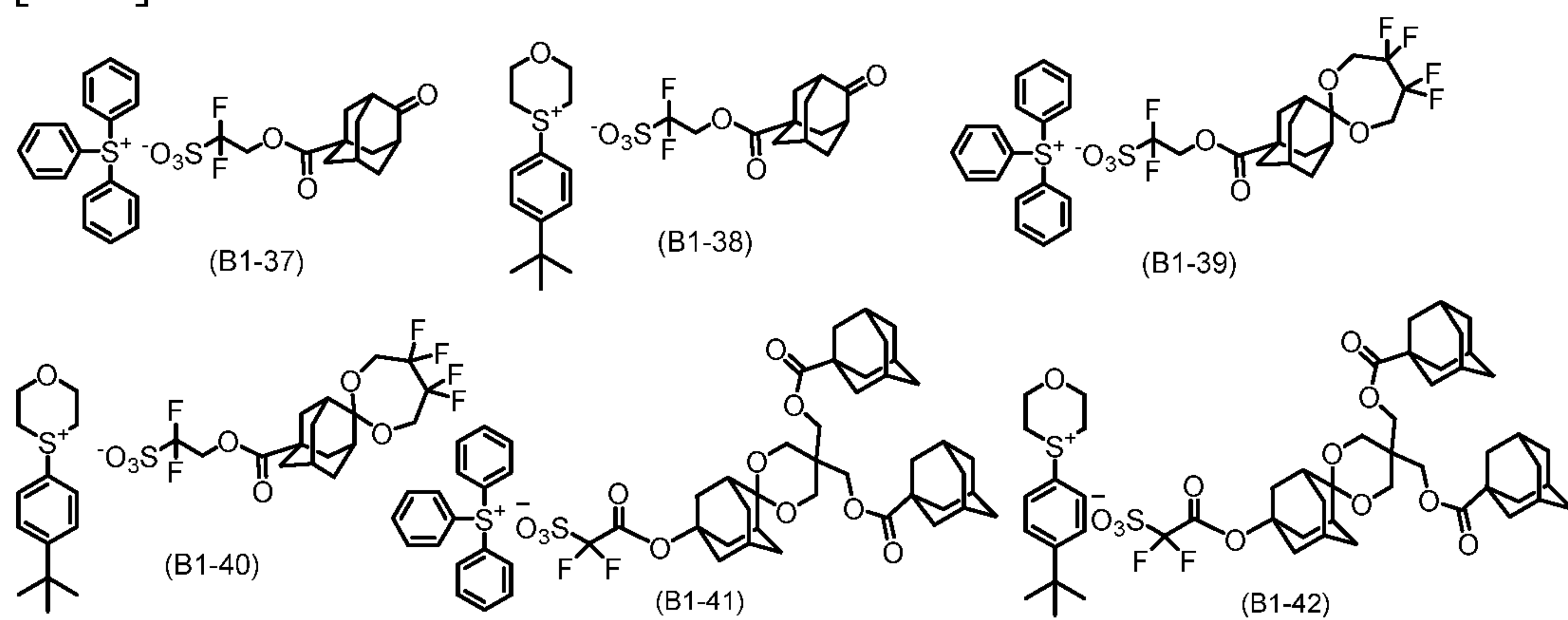
[0170]



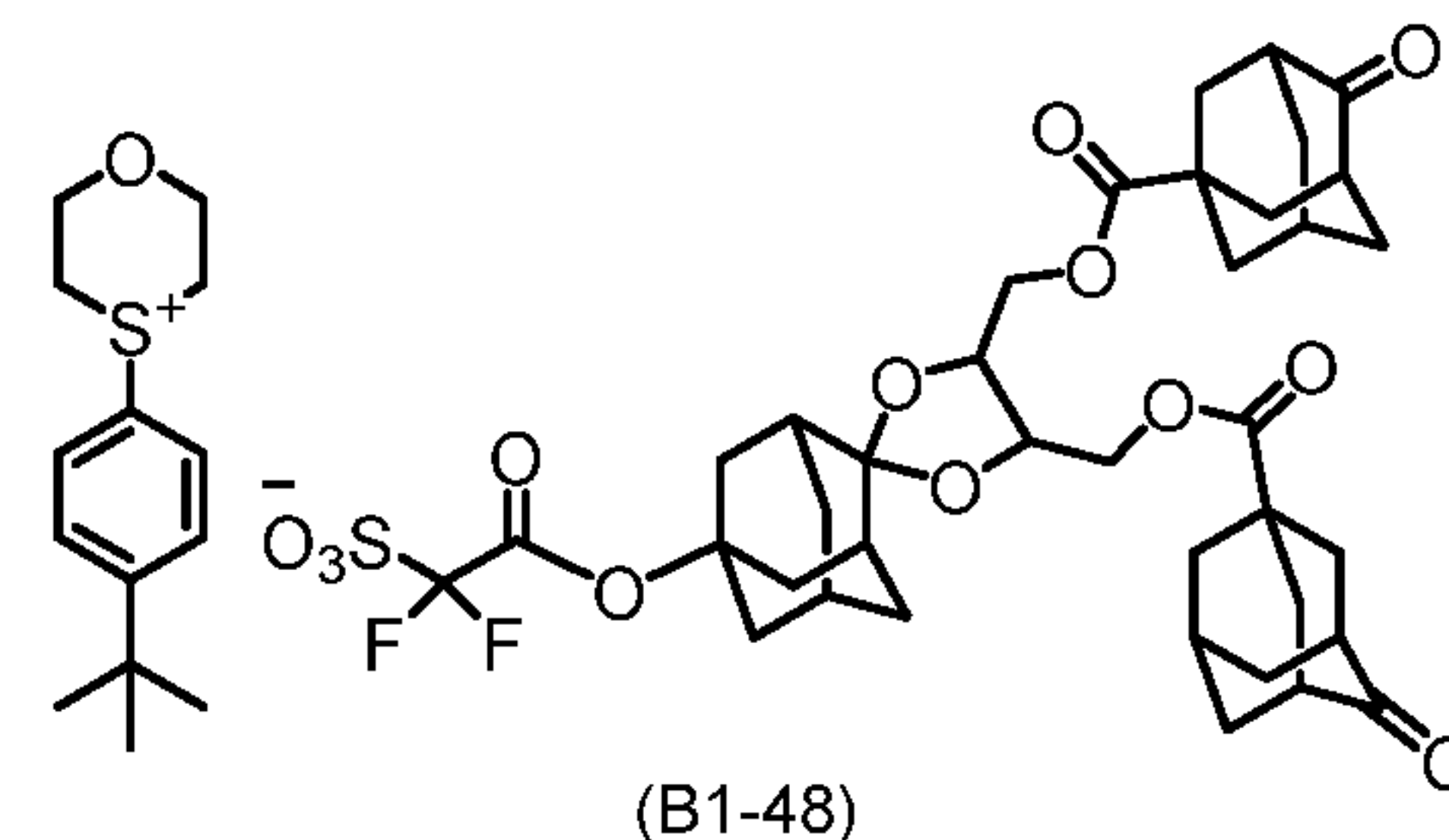
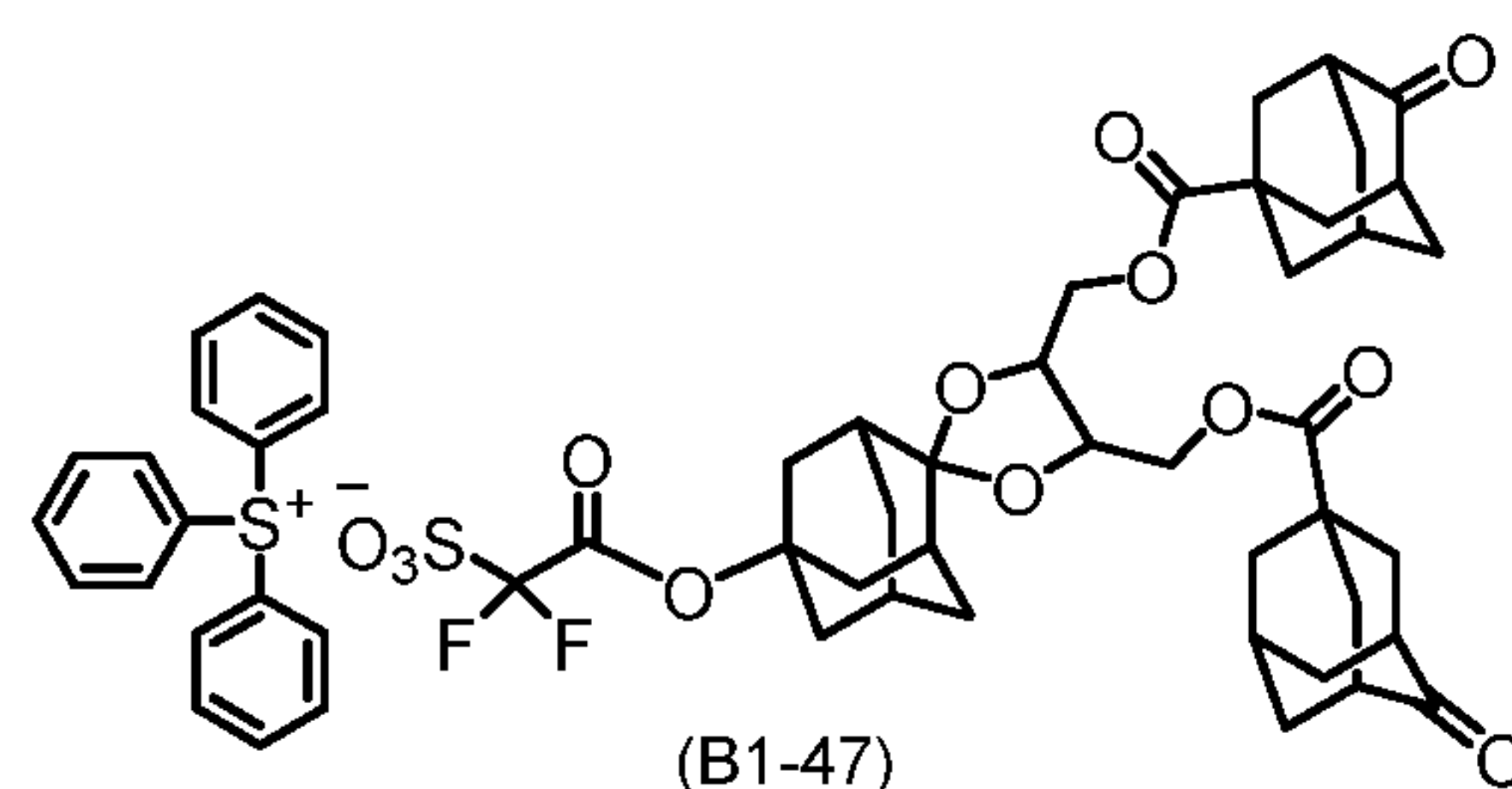
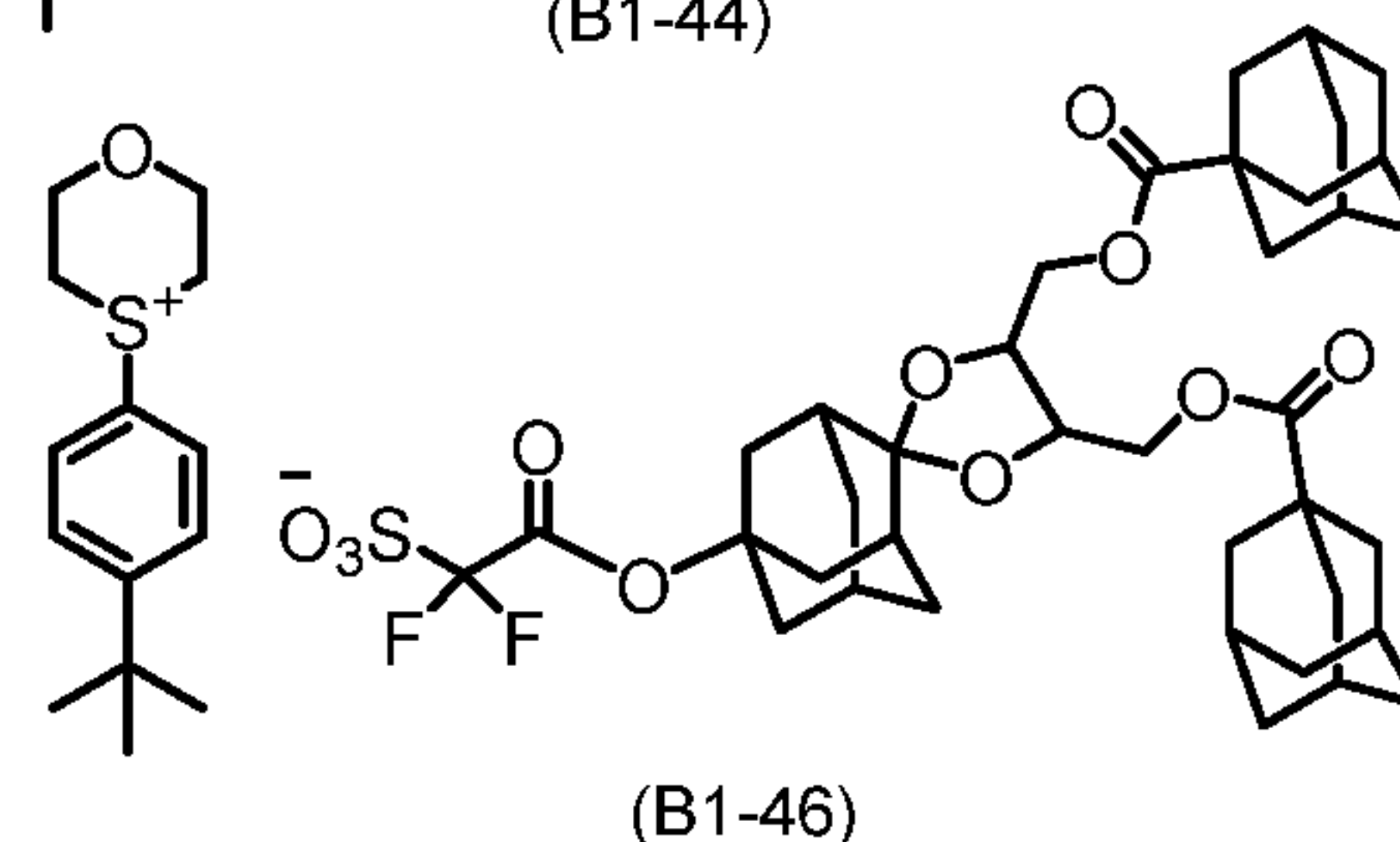
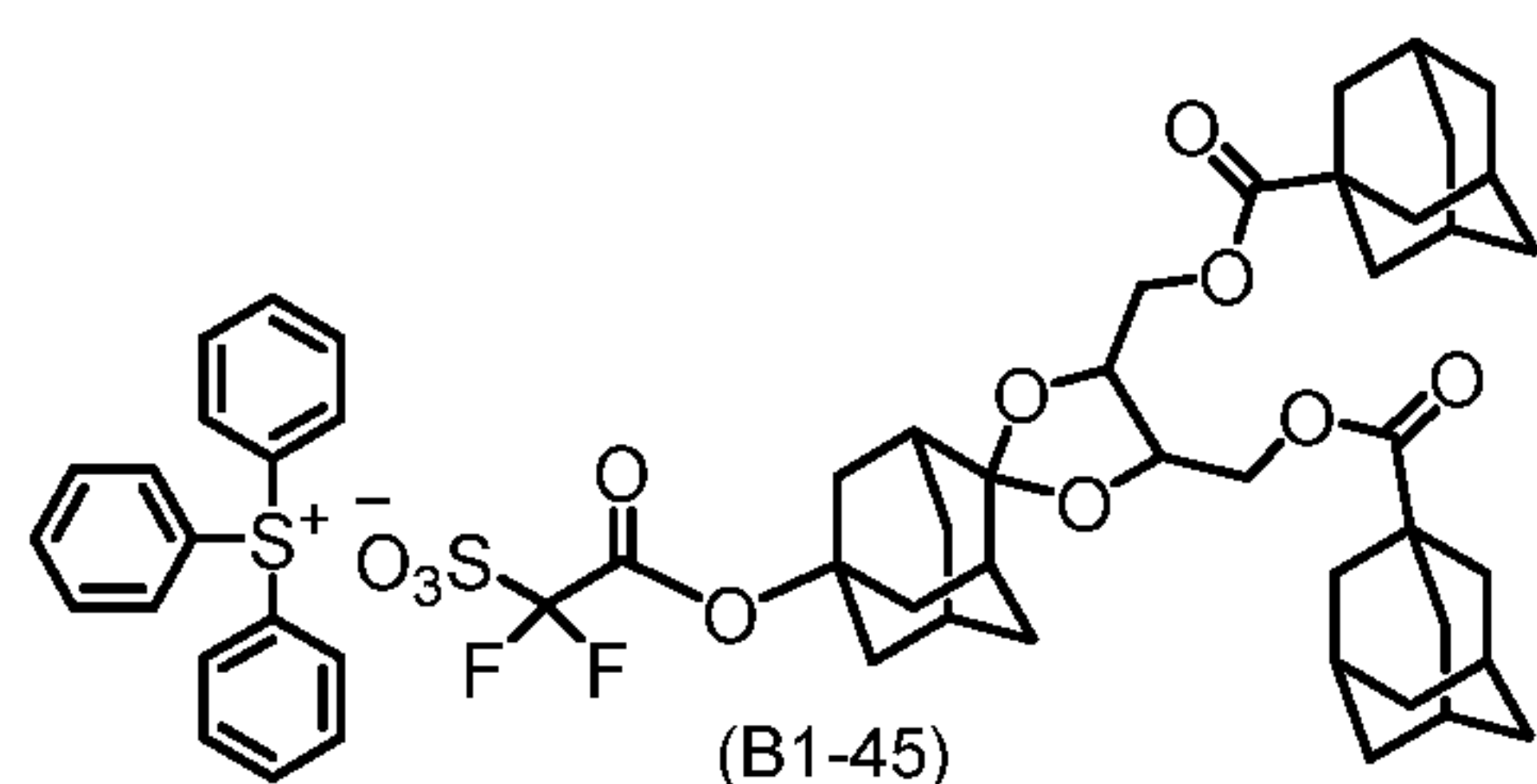
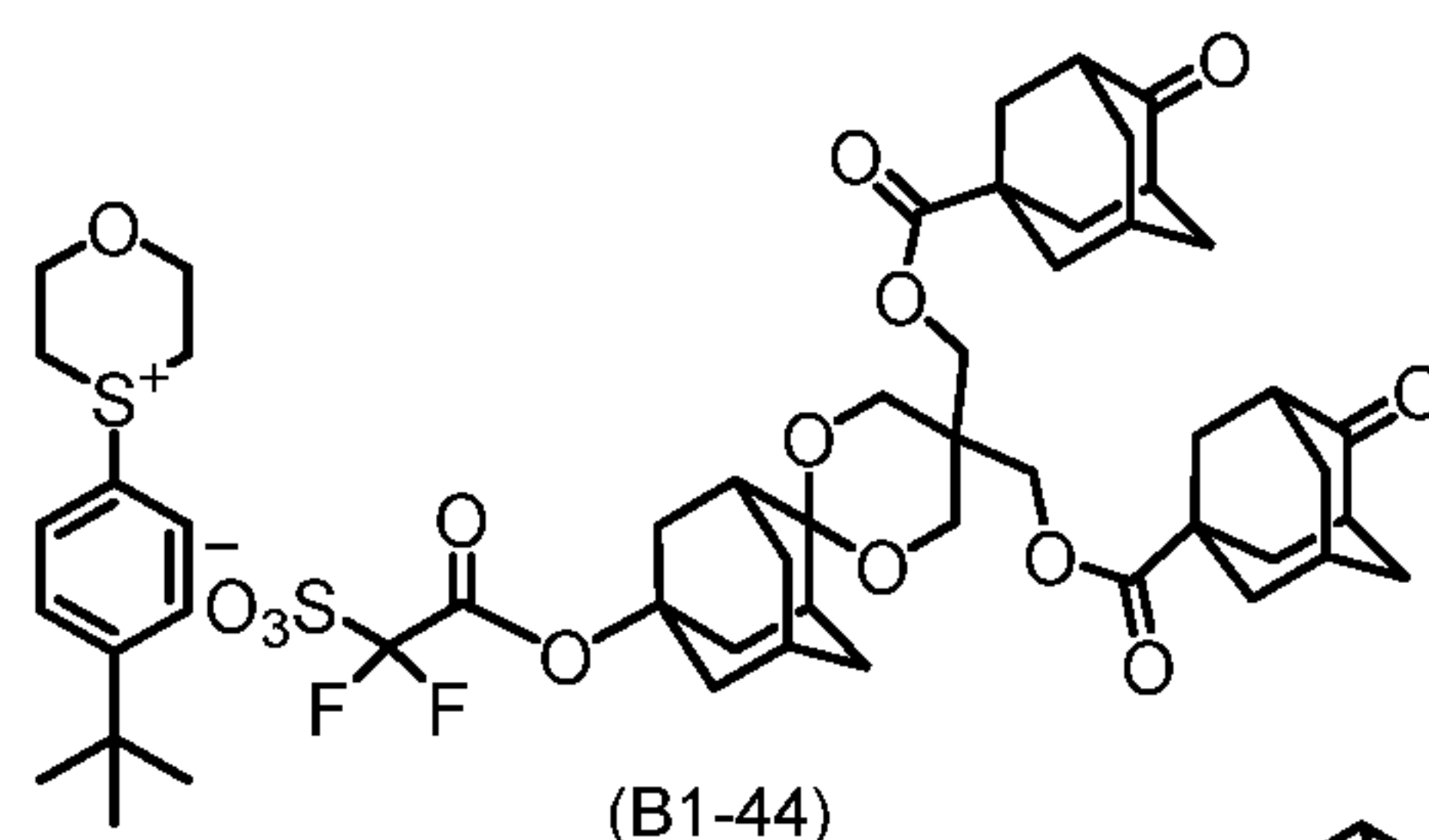
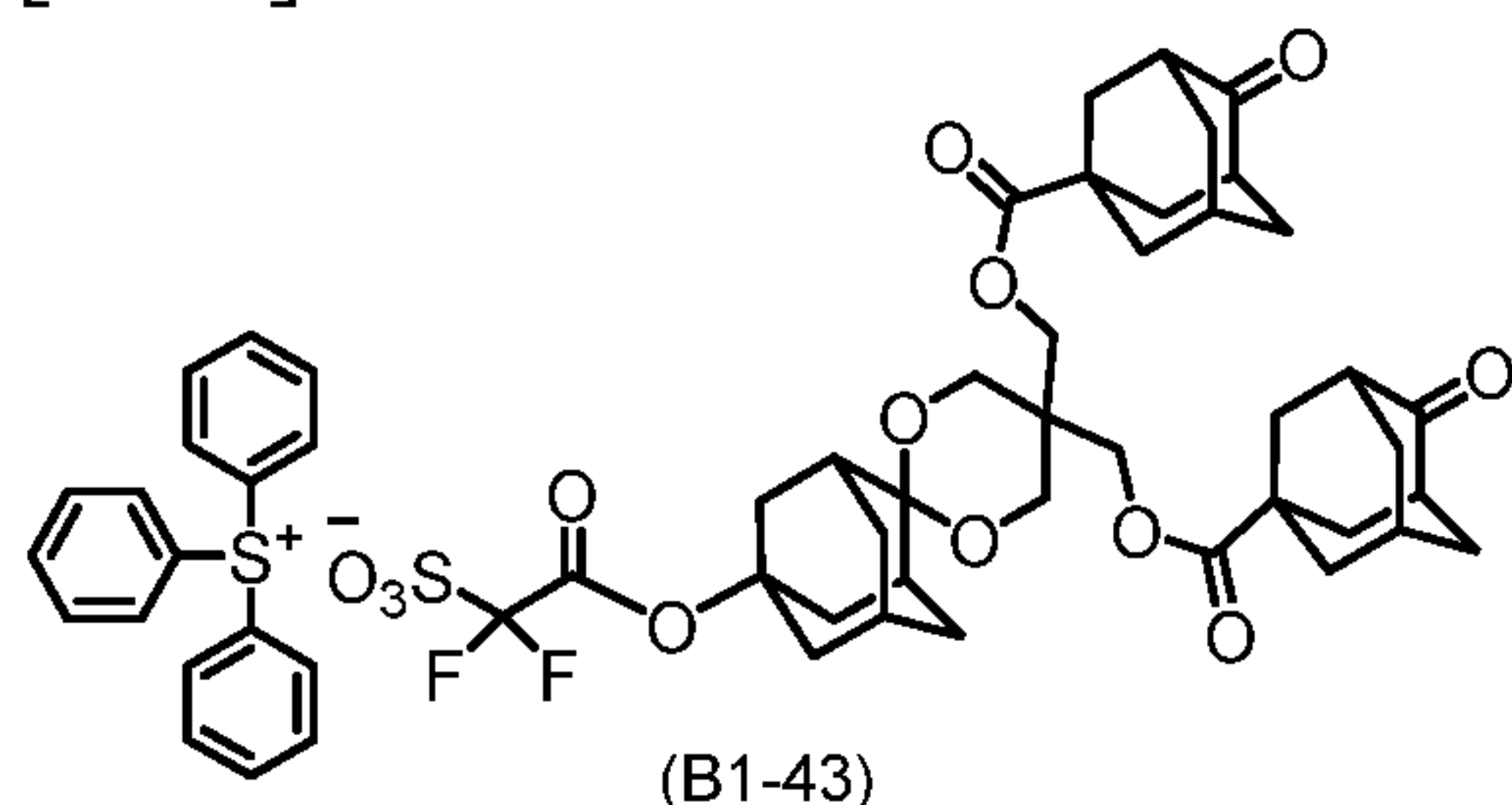
[0171]



[0172]



[0173]



[0174]

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

[0175]

&lt;Solvant (E)&gt;

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

Des exemples de solvant (E) incluent les esters d'éther de glycol comme l'acétate d'éthylcellosolve, l'acétate de méthylcellosolve et l'acétate de monométhyléther de propylèneglycol; les éthers de glycol comme le monométhyléther de propylèneglycol; les esters comme le lactate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'amyle et le pyruvate d'éthyle; les cétones comme l'acétone, la méthylisobutylcétone, la 2-heptanone et la cyclohexanone; et les esters cycliques comme la  $\gamma$ -butyrolactone. Le solvant (E) peut être utilisé seul, ou deux ou plusieurs solvants peuvent être utilisés.

10 [0176]

<Agent de désactivation « Quencher » (C)>

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

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.

[0177]

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.

[0178]

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

[0179]

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

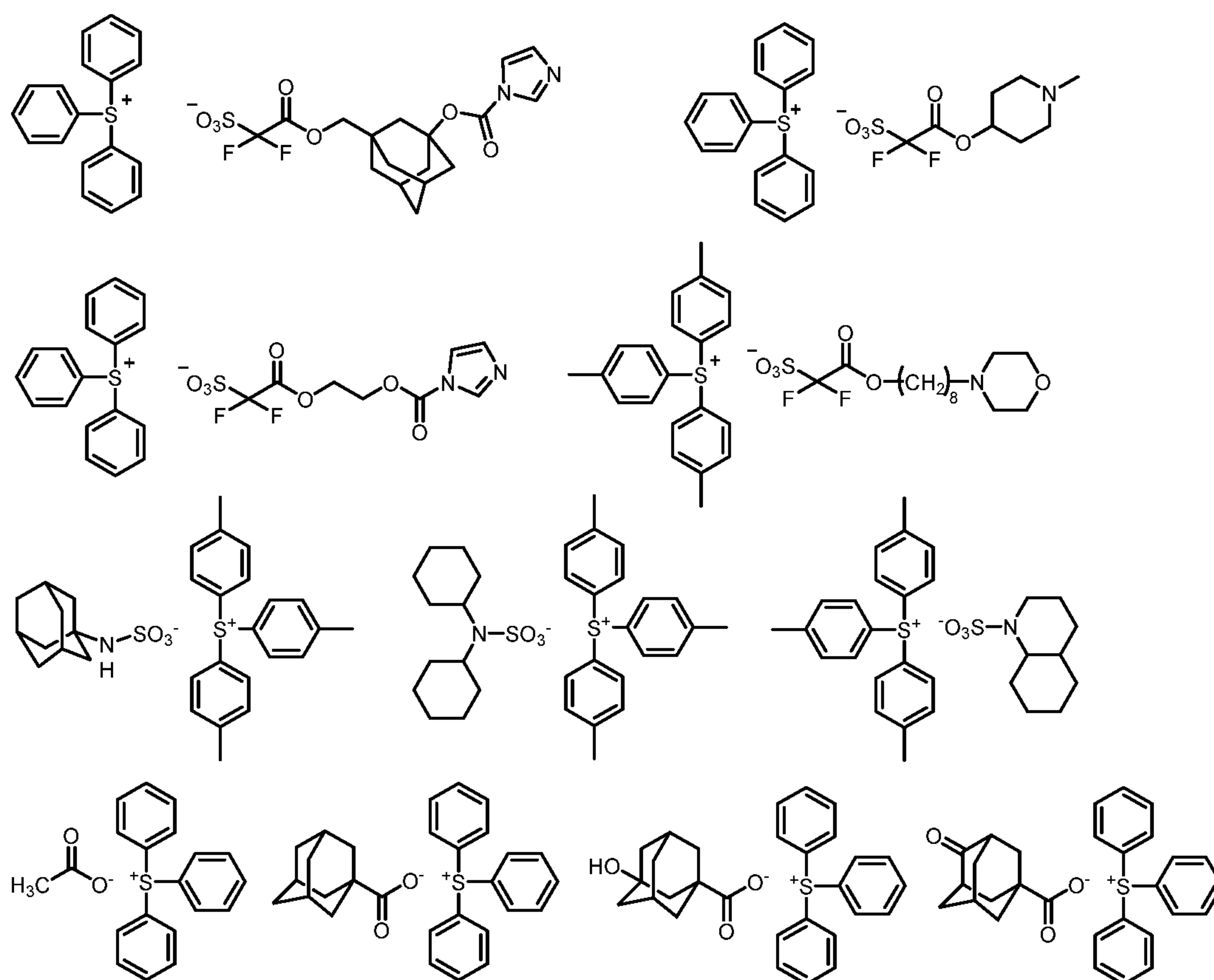
5 générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide (B), la constante de dissociation d'acide d'un acide généré à partir du sel répond habituellement à l'inégalité suivante:

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

10 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

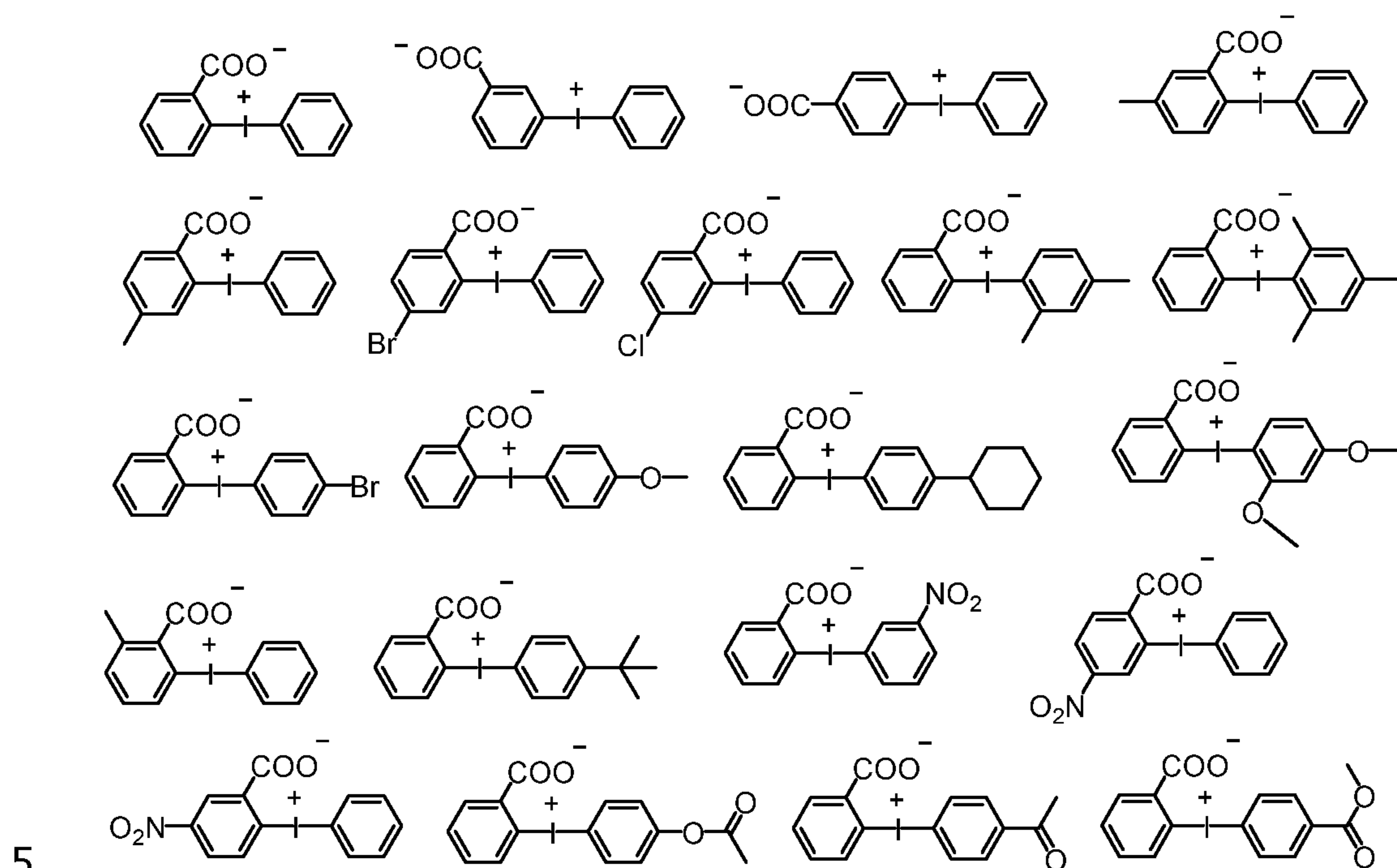
15 JP 2012-229206 A, JP 2012-6908 A, JP 2012-72109 A, JP 2011-39502 A et JP 2011-191745 A. Le sel générant un acide ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide (B) est de préférence un sel générant un acide carboxylique ayant une acidité inférieure à celle d'un acide généré à partir du générateur d'acide (B) (un

20 sel ayant un anion d'acide carboxylique) et de préférence encore un sel interne d'acide faible (D).



[0180]

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



[0181]

<Autres composants>

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

[0182]

<Préparation de composition de résist>

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

type de la résine, la solubilité dans le solvant (E) de la résine et analogues. Il est possible de choisir, comme durée de mélange, une durée appropriée de 0,5 à 24 heures selon la température de mélange. Le moyen de mélange n'est pas particulièrement limité et il est possible

5 d'utiliser un mélange avec agitation.

Après le mélange des composants respectifs, le mélange est de préférence filtré sur un filtre ayant un diamètre de pores d'environ 0,003 à 0,2  $\mu\text{m}$ .

[0183]

10 <Procédé pour produire un motif de résist>

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

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

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

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

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

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

20 La composition de résist peut être appliquée habituellement sur un substrat au moyen d'un appareil utilisé conventionnellement, comme un applicateur centrifuge (« spin coater »). Des exemples de substrat incluent les substrats inorganiques comme une galette de silicium. Avant l'application de la composition de résist, le substrat peut être lavé, et un

25 film antireflet organique peut être formé sur le substrat.

Le solvant est retiré par séchage de la composition appliquée pour former une couche de composition. Le séchage est conduit par évaporation du solvant au moyen d'un dispositif de chauffage comme une plaque chauffante (appelé « pré cuisson ») ou un dispositif de

30 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 d'environ 1 à  $1,0 \times 10^5$  Pa.

La couche de composition ainsi obtenue est habituellement exposée au moyen d'un dispositif d'alignement. Le dispositif d'alignement peut être un dispositif d'alignement à immersion dans un liquide. Il est possible d'utiliser, comme source d'exposition, différentes sources d'exposition, par exemple, des sources d'exposition capables d'émettre un faisceau laser dans une région des ultraviolets comme un laser excimère à KrF (longueur d'onde de 248 nm), un laser excimère à ArF (longueur d'onde de 193 nm) et un laser excimère à F<sub>2</sub> (longueur d'onde de 157 nm), une source d'exposition capable d'émettre un faisceau laser à harmoniques dans une région des ultraviolets lointains ou une région des ultraviolets sous vide par conversion de longueur d'onde de faisceau laser à partir d'une source laser à l'état solide (laser à YAG ou à semi-conducteur), une source d'exposition capable d'émettre un faisceau d'électrons ou UVE et analogues. Dans la présente description, une telle exposition à un rayonnement est parfois appelée collectivement "exposition". L'exposition est habituellement conduite à travers un masque correspondant à un motif requis. Quand un faisceau d'électrons est utilisé comme source d'exposition, l'exposition peut être conduite par écriture directe sans utiliser de masque.

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

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

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  
5 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  
10 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  
15 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  
20 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.

30 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  
35 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  
5 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  
10 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  
15 et le motif est de préférence retirée.

[0184]

<Applications>

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

## Exemples

[0185]

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

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

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

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

Éluant: tétrahydrofurane

Débit: 1,0 mL/min

Détecteur: détecteur RI

Température de la colonne: 40°C

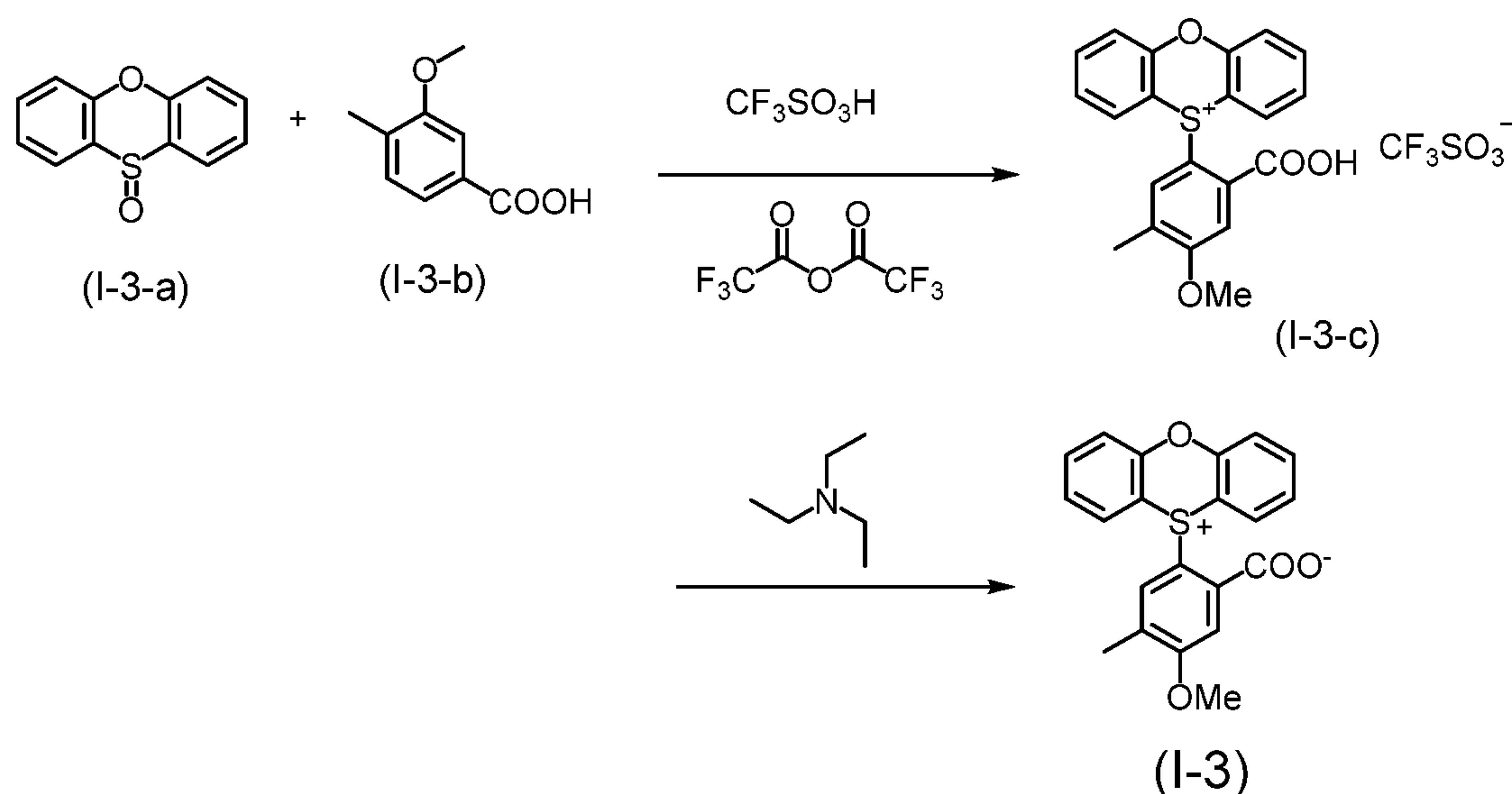
Quantité d'injection: 100  $\mu$ L

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

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

[0186]

Exemple 1: synthèse du sel représentée par la formule (I-3)

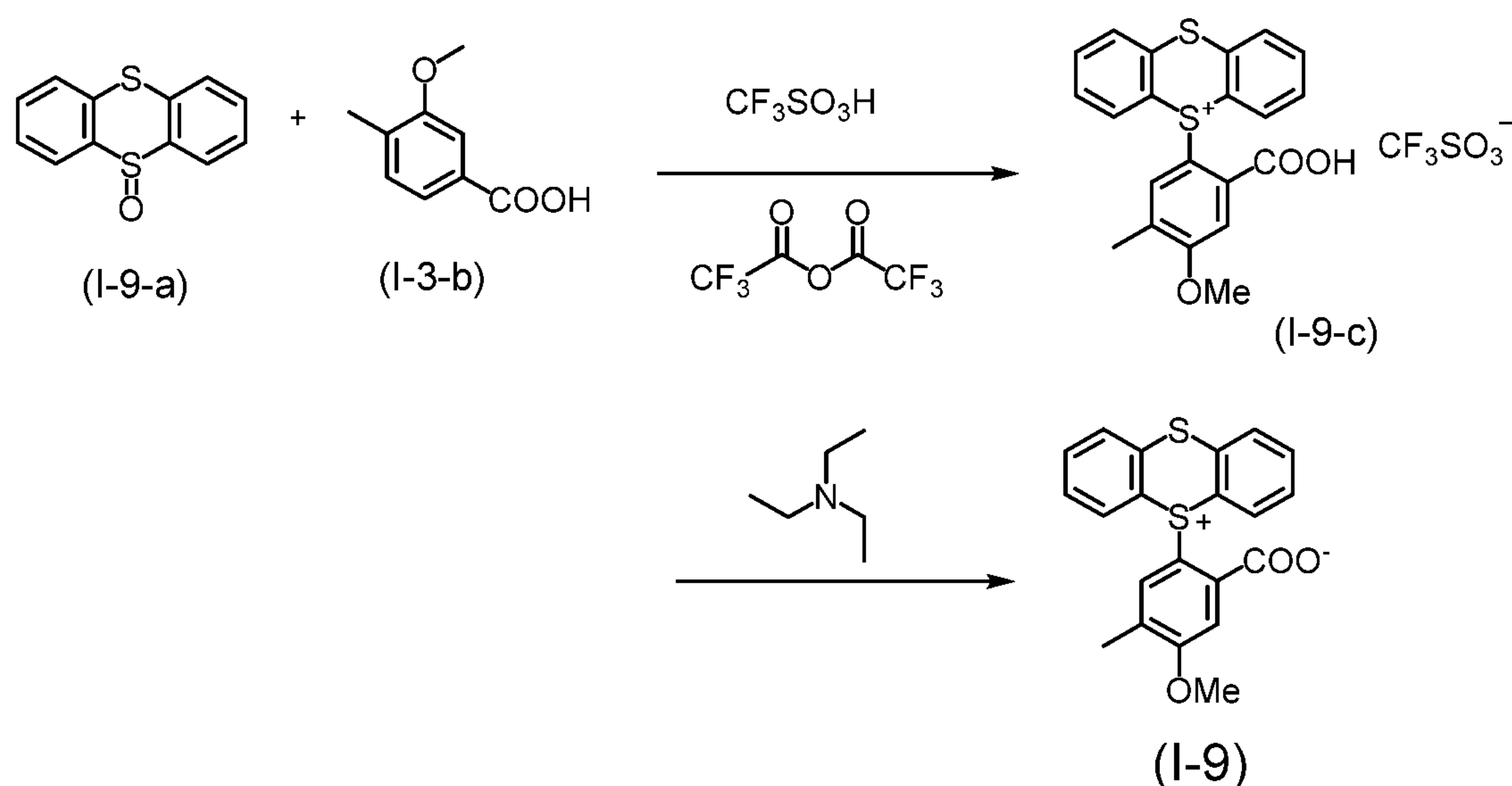


2,50 parties d'un composé représenté par la formule (I-3-a), 5 parties de chloroforme, 2,11 parties d'un composé représenté par la formule (I-3-b) et 2,08 parties d'acide trifluorométhanesulfonique ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre un refroidissement à 5°C. Une solution mixte de 3,64 parties d'anhydride trifluoroacétique a été ajoutée goutte à goutte au mélange ainsi obtenu pendant 15 minutes, ce qui a été suivi en outre d'une agitation à 23°C pendant 1 heure. Au mélange ainsi obtenu, 4,21 parties de triéthylamine, 8,42 parties d'eau ayant subi un échange d'ions et 50 parties de chlorofome ont été ajoutés et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue 50 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 50 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées et, après agitation à 23 ° C pendant 30 minutes une couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été effectuée cinq fois. Une fois la couche organique ainsi obtenue concentrée, 30 parties d'éther de méthyle butyle ont été ajoutées au résidu ainsi obtenu, ce qui a été suivi d'une agitation à 23°C pendant 30 minutes et d'une filtration supplémentaire pour obtenir 3,25 parties d'un sel représenté par la formule (I-3).

25 MASSE (spectre ESI (+)): 365.1  $[\text{M} + \text{H}]^+$

[0187]

Exemple 2 : synthèse du sel représentée par la formule (I-9)



5

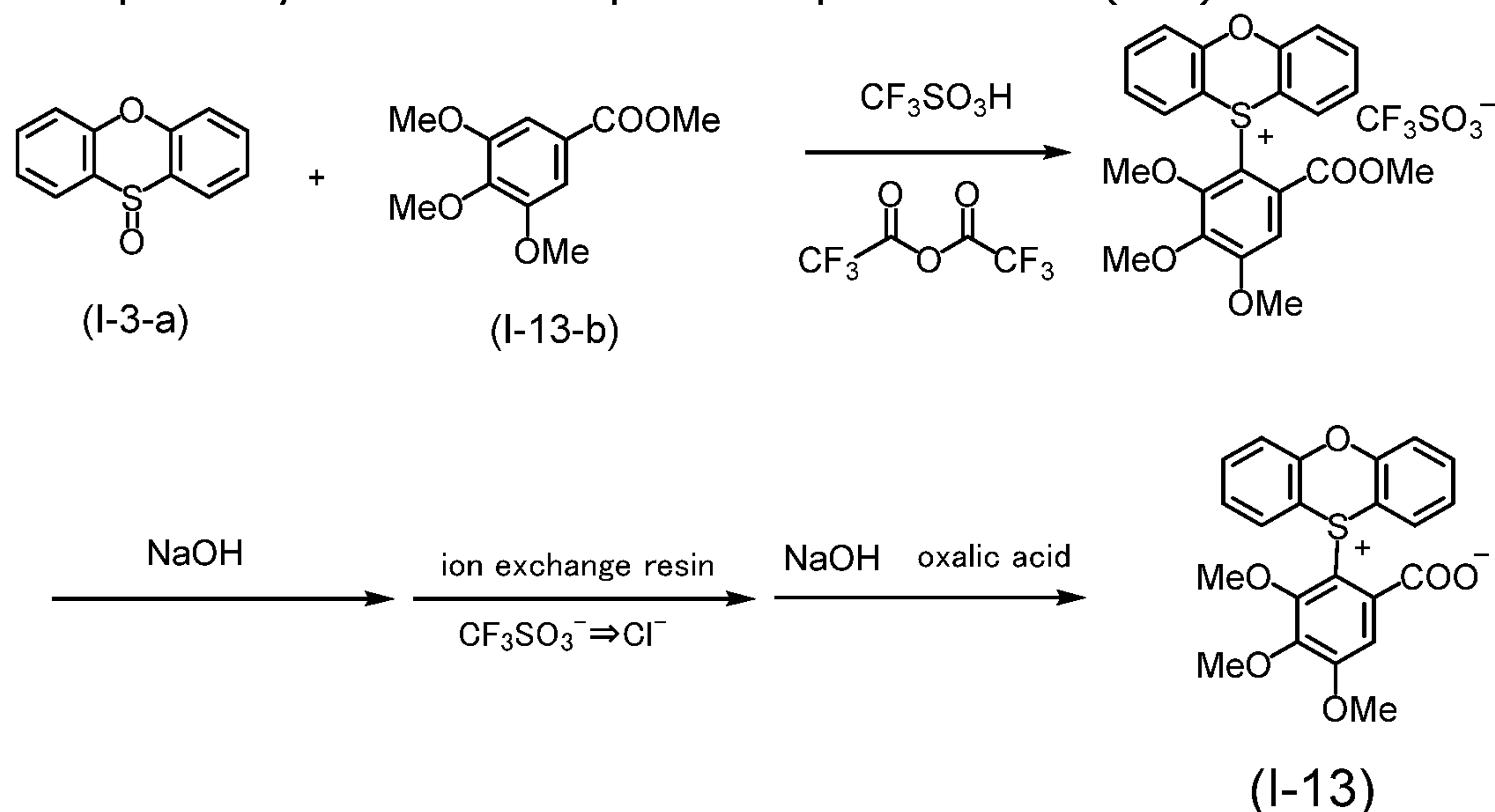
2,69 parties d'un composé représenté par la formule (I-9-a), 5 parties de chloroforme, 2,11 parties d'un composé représenté par la formule (I-3-b) et 2,08 parties d'acide trifluorométhanesulfonique ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes puis un refroidissement à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, 3,64 parties d'anhydride trifluoroacétique ont été ajoutées goutte à goutte en 15 minutes, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 1 heure. Au mélange ainsi obtenu, 4,21 parties de triéthylamine et 8,42 parties d'eau ayant subi un échange d'ions et 50 parties de chloroforme ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. On a ajouté à la couche organique ainsi obtenue 50 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 50 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été effectuée cinq fois. Une fois que la couche organique ainsi obtenue a été concentrée, 30 parties d'éther méthylique de t-butyle ont été ajouté au résidu ainsi obtenu, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et en outre

une filtration pour obtenir 2,17 parties d'un sel représenté par la formule (I-9).

MASSE (Spectre ESI (+)): 381.1 [M+H]<sup>+</sup>

[0188]

5 Exemple 3 : synthèse du sel représentée par la formule (I-13)



(Ion exchange resin = Résine échangeuse d'ions / oxalic acid = acide oxalique)

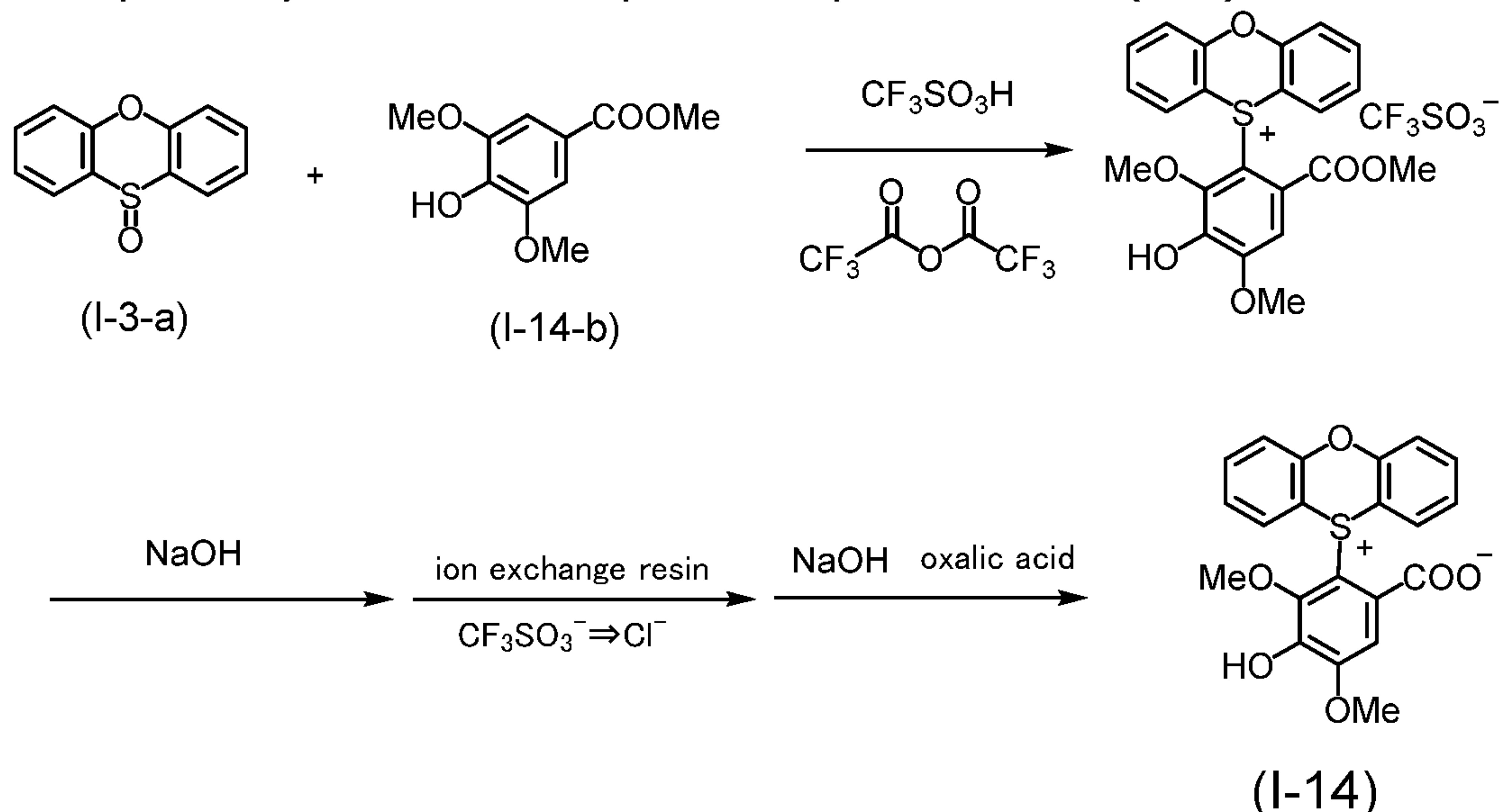
3,15 parties d'un composé représenté par la formule (I-3-a), 30 parties de chloroforme, 3,30 parties d'un composé représenté par la formule (I-13-b) et 4,37 parties d'acide trifluorométhanesulfonique ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes en outre un refroidissement à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, 6,12 parties d'anhydride trifluoroacétique ont été ajoutées goutte à goutte en 15 minutes, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi obtenu, 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées, et après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 35 parties d'une solution aqueuse à 10% d'hydroxyde de sodium ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique est isolée par séparation. Cette opération a été effectuée deux fois. La couche organique ainsi obtenue a été concentrée puis le concentré a été amené à passer à travers une résine échangeuse d'ions (Aldrich (forme chlorure QAE Sephadex® A-25)) en utilisant du méthanol comme solvant de développement. La solution (qui est passée à travers la résine

échangeuse d'ions) ainsi obtenue a été concentrée puis 80 parties de chloroforme et 40 parties d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10% ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique est isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue 40 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutés et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue, 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été effectuée cinq fois. Une fois que la couche organique ainsi obtenue a été concentrée, 30 parties d'éther méthylique de t-butyle ont été ajoutées au résidu ainsi obtenu, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes et puis une filtration pour obtenir 4,11 parties d'un sel représenté par la formule (I -13).

MASSE (Spectre ESI (+)): 411.1 [M+H]<sup>+</sup>

[0189]

Exemple 4 : synthèse du sel représentée par la formule (I-14)



(Ion exchange resin : Résine échangeuse d'ions / oxalic acid : acide oxalique)

3,15 parties d'un composé représenté par la formule (I-3-a), 30 parties de chloroforme, 3,10 parties d'un composé représenté par la formule (I-14-b) et 4,37 parties d'acide trifluorométhanesulfonique ont été mélangées, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes puis un refroidissement à 5°C. Au mélange ainsi obtenu, 6,12

parties d'anhydride trifluoroacétique ont été ajoutées goutte à goutte en 15 minutes, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 2 heures. Au mélange ainsi obtenu, 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une

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

10 puis le concentré a été amené à passer à travers une résine échangeuse d'ions (Aldrich (forme chlorure QAE Sephadex® A-25)) en utilisant du méthanol comme solvant de développement. La solution (qui est passée à travers la résine échangeuse d'ions) ainsi obtenue a été concentrée puis

15 80 parties de chloroforme et 40 parties d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10% ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique est isolée par séparation. A la couche organique ainsi obtenue 40 parties d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 5% ont été ajoutés et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. A la couche

20 organique ainsi obtenue, 40 parties d'eau ayant subi un échange d'ions ont été ajoutées et, après agitation à 23°C pendant 30 minutes, une couche organique a été isolée par séparation. Cette opération de lavage à l'eau a été effectuée cinq fois. Une fois que la couche organique ainsi obtenue a été concentrée, 30 parties d'éther méthylique de t-butyle ont

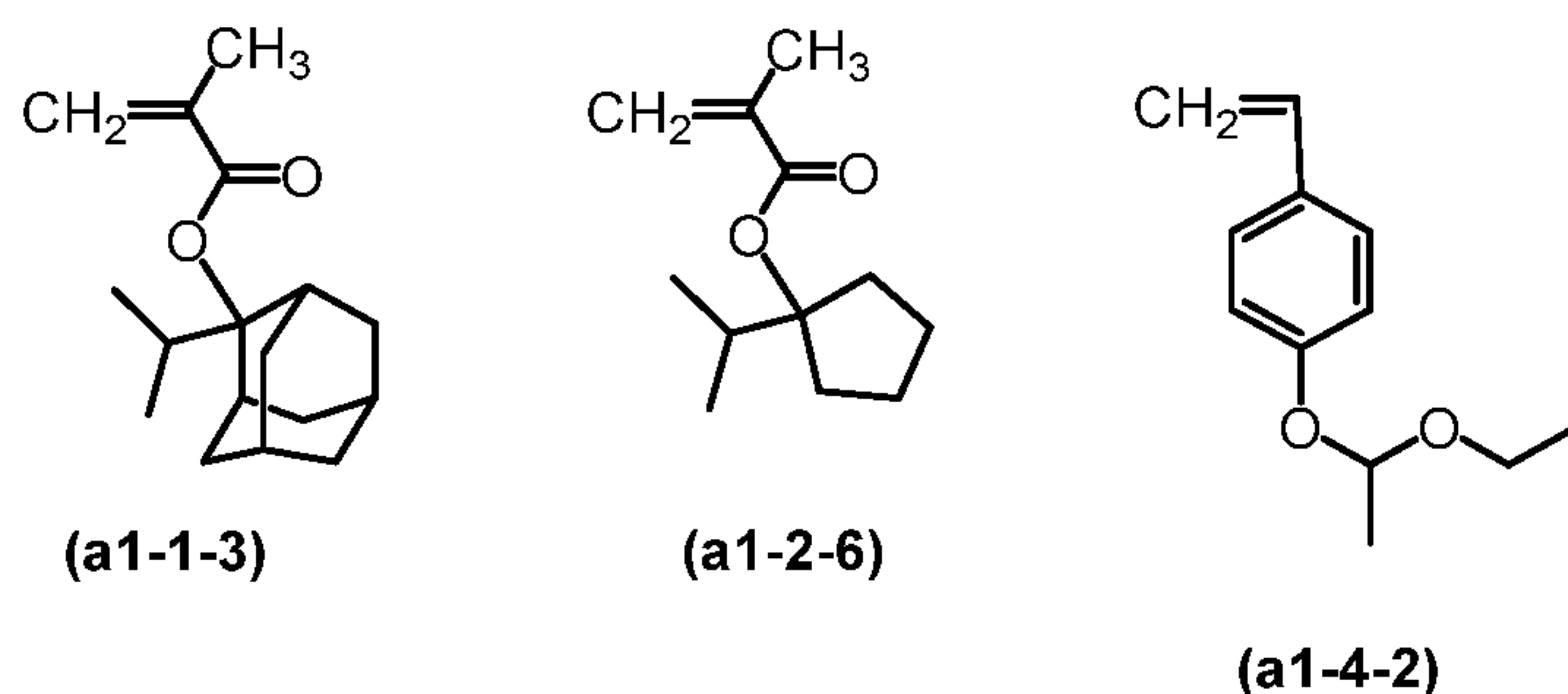
25 été ajoutées au résidu ainsi obtenu, ce qui a été suivi par une agitation à 23°C pendant 30 minutes puis une filtration pour obtenir 2,91 parties d'un sel représenté par la formule (I -14).

MASSE (Spectre ESI (+)): 397.1 [M+H]<sup>+</sup>

30 [190]

#### Synthèse de Résine

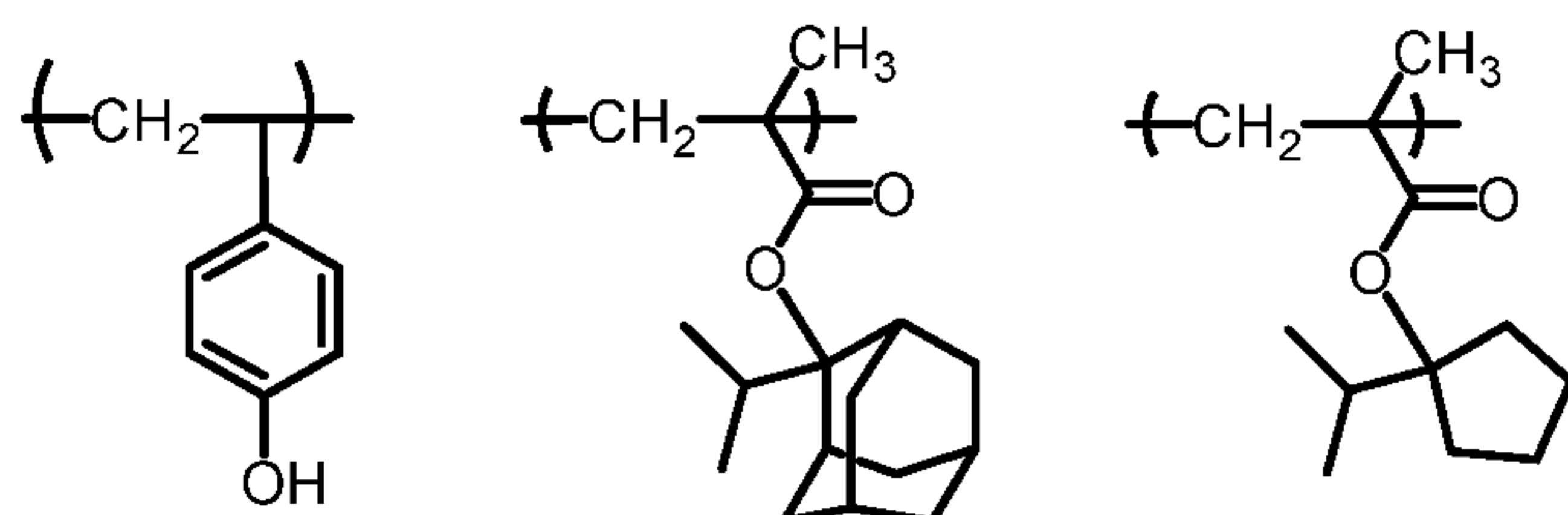
Les composés (monomères) utilisés dans la synthèse de la résine (A) sont indiqués ci-dessous. Ci-après, ces composés sont appelés «monomère (a1-1-3)» en fonction du nombre de formules.



[0191]

Exemple de synthèse 1 [Synthèse de la résine A1]

On a utilisé un monomère (a1-4-2), un monomère (a1-1-3) et un monomère (a1-2-6) en tant que monomères, ces monomères ont été mélangés dans un rapport molaire de 38:24:38 [monomère (a1-4-2): monomère (a1-1-3): monomère (a1-2-6)], et de la méthylisobutylcétone a été ajoutée à ce mélange de monomères en une quantité égale à 1,5 fois la masse totale de tous les monomères. Au mélange ainsi obtenu, de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur a été ajouté en une quantité de 7 en mol% sur la base du nombre molaire total de tous les monomères, ce qui a été suivi par une polymérisation avec chauffage à 85°C pendant environ 5 heures. Au mélange réactionnel de la polymérisation ainsi obtenu une solution aqueuse d'acide p-toluènesulfonique a été ajoutée. Après agitation pendant 6 heures, une couche organique a été isolée 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  $5,3 \times 10^3$  avec un rendement de 78%. Cette résine A1 inclut les unités structurales suivantes.

**A1**

[0192]

&lt;Préparation de compositions de résists&gt;

Comme le montre le tableau 1, les composants respectifs suivants ont été mélangés et les mélanges ainsi obtenus ont été filtrés à travers un

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

[0220]

[Tableau 1]

| Composition de résist     | Résine          | Générateur d'acide  | Sel (I)           | Agent de désactivation (C) | PB / PEB     |
|---------------------------|-----------------|---------------------|-------------------|----------------------------|--------------|
| Composition 1             | A1 = 10 parties | B1-43 = 3,4 parties | I-3= 0,7 partie   | ---                        | 110°C/ 120°C |
| Composition 2             | A1 = 10 parties | B1-43 = 3,4 parties | I-3 = 0,5 partie  | C1 = 0,2 partie            | 110°C/ 120°C |
| Composition 3             | A1 = 10 parties | B1-43 = 3,4 parties | I-9 = 0,7 partie  | ---                        | 110°C/ 120°C |
| Composition 4             | A1 = 10 parties | B1-43 = 3,4 parties | I-13 = 0,7 partie | ---                        | 110°C/ 120°C |
| Composition 5             | A1 = 10 parties | B1-43 = 3,4 parties | I-14 = 0,7 partie | ---                        | 110°C/ 120°C |
| Composition Comparative 1 | A1 = 10 parties | B1-43 = 3,4 parties | ---               | IX-1 = 0,7 partie          | 110°C/ 120°C |
| Composition Comparative 2 | A1 = 10 parties | B1-43 = 3,4 parties | ---               | IX-2 = 0,7 partie          | 110°C/ 120°C |

5 [0193]

<Résine>

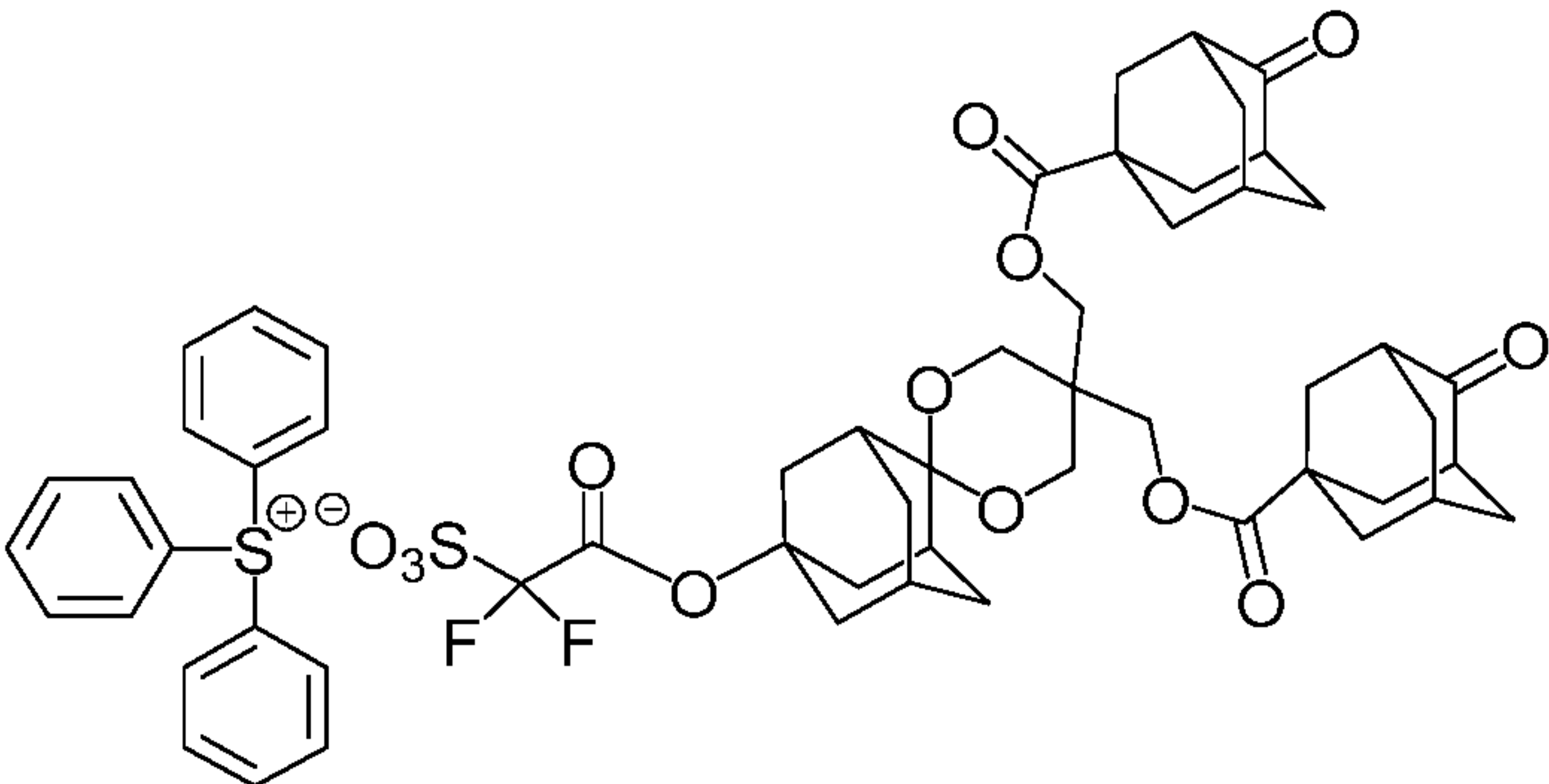
A1: résine A1

<Générateur d'acide (B)>

10 B1-43: sel représenté par la formule (B1-43) (synthétisé conformément aux exemples de JP 2016-47815 A)

15

20



<Sel (I)>

I-3: Sel représenté par la formule (I-3)

I-9: Sel représenté par la formule (I-9)

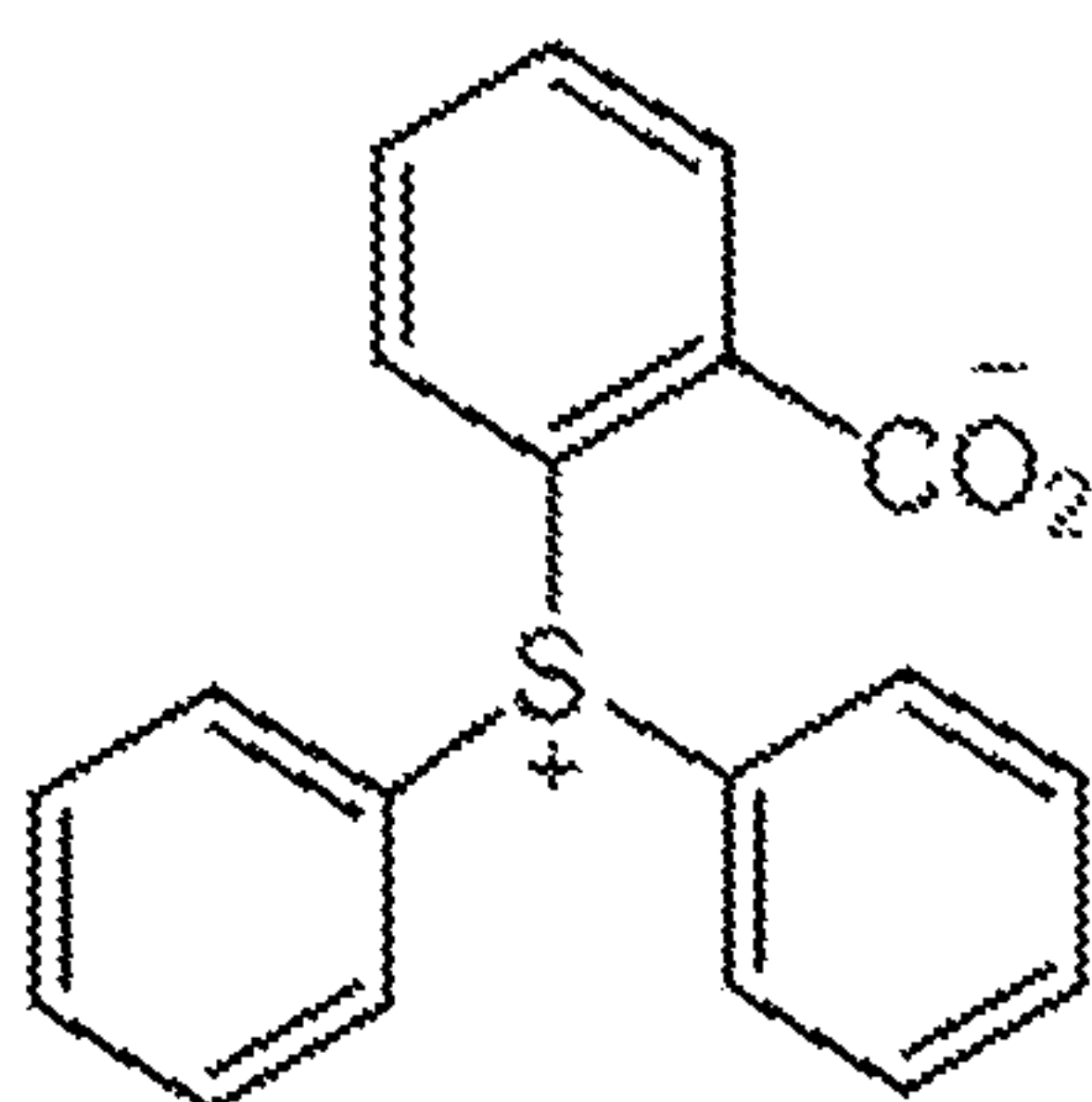
I-13: Sel représenté par la formule (I-13)

5 I-14: Sel représenté par la formule (I-14)

<Agent de désactivation (C)>

IX-1: synthétisé en référence au document JP 2017-202993 A

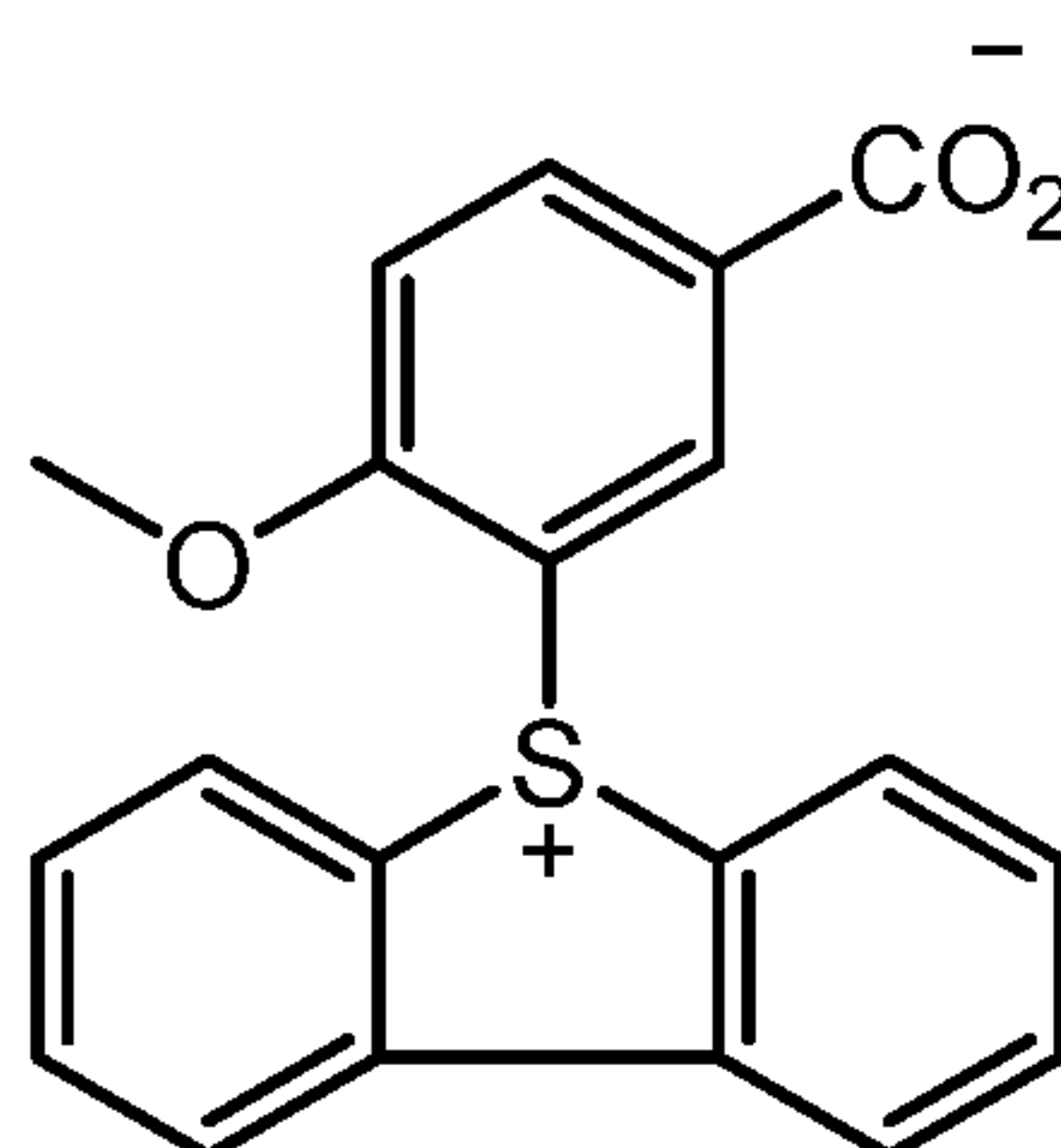
10



15

IX-2: synthétisé conformément aux exemples de JP 2018-066985 A

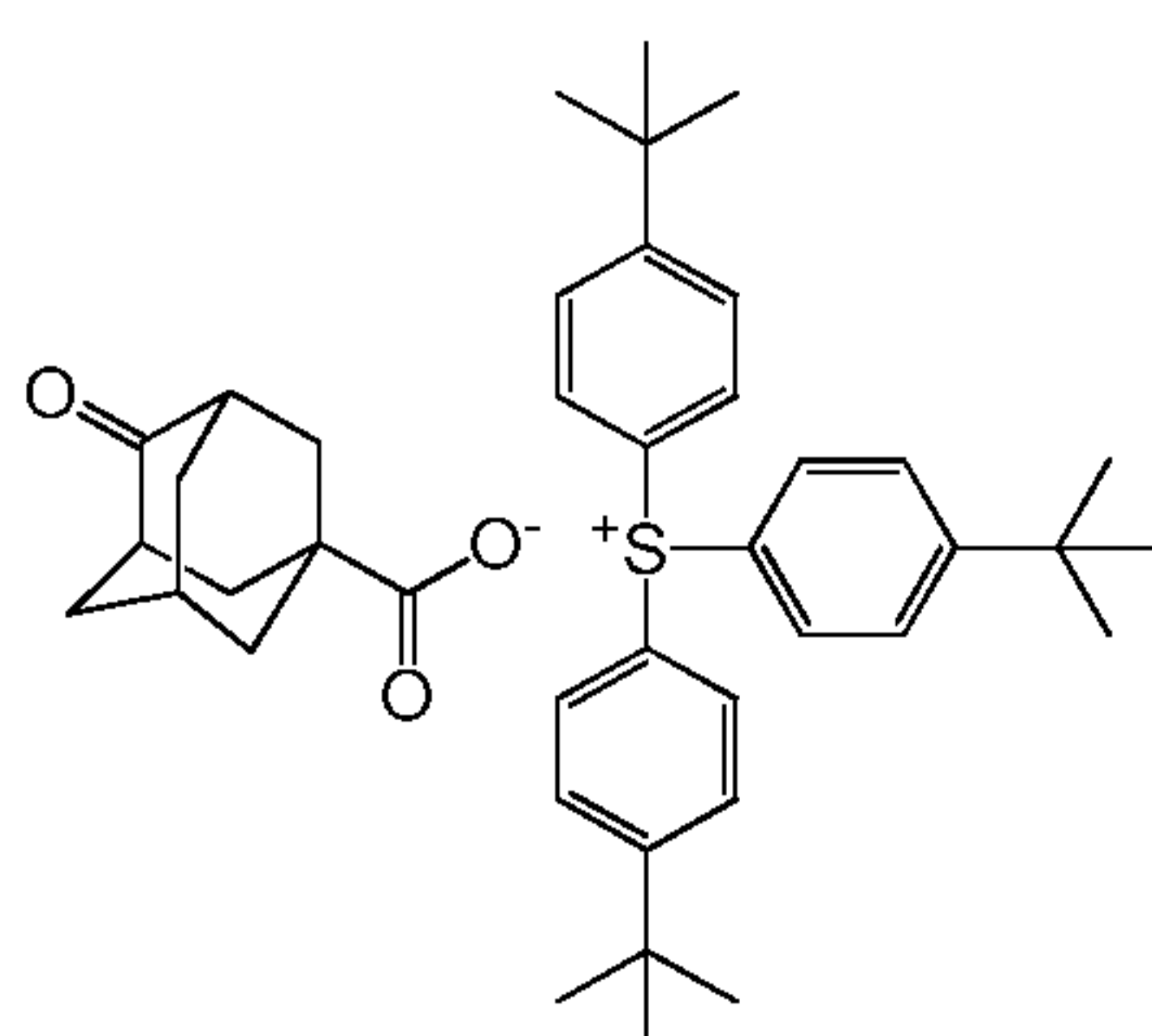
20



25

C1: synthétisé conformément au procédé mentionné dans le document JP 2011-39502 A

30



35

## &lt;Solvant&gt;

|                                                 |             |
|-------------------------------------------------|-------------|
| Acétate d'éther monométhyle de propylène glycol | 400 parties |
|-------------------------------------------------|-------------|

|                                       |             |
|---------------------------------------|-------------|
| Ether monométhyle de propylène glycol | 150 parties |
|---------------------------------------|-------------|

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| 5    γ-butyrolactone | 5 parties |
|----------------------|-----------|

[0194]

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

10        Chaque galette de silicium de 6 pouces (15,24 cm) de diamètre a été traitée avec de l'hexaméthylsilazane puis cuite sur une plaque chauffante directe à 90°C pendant 60 secondes. Une composition de résist a été appliquée par application centrifuge (« spin coating ») sur la galette de silicium de sorte que l'épaisseur de la couche de composition soit de 0,04 µm. La galette de silicium revêtue a été précurée sur la plaque

15    chauffante directe à la température montrée dans la colonne "PB" du tableau 1 pendant 60 secondes afin de former une couche de composition. Au moyen d'un système d'écriture directe par faisceau d'électrons [«HL-800D 50 keV», fabriqué par Hitachi Ltd.], ligne et motifs d'espace ont été inscrits directement tandis que la dose d'exposition était changée par

20    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 développement à palettes avec une solution aqueuse d'hydroxyde de

25    tétraméthylammonium à 2,38 % en masse pendant 60 secondes pour obtenir un motif de résist.

Le motif de résist ainsi obtenu (motif de ligne et d'espace) a été observé au microscope électronique à balayage, et la sensibilité effective a été exprimée en tant que dose d'exposition à laquelle la largeur de ligne:

30    largeur d'espace du motif de ligne et d'espace de 60 nm est devenue 1: 1 après exposition.

[0195]

Evaluation de la rugosité de bord de ligne (LER) :

La largeur de la tranchée des irrégularités sur la surface de la paroi latérale du motif de résist produit à la sensibilité effective a été mesurée par un microscope électronique à balayage pour déterminer la rugosité de bord de ligne. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

[Tableau 2]

|                      | Composition résist        | LER  |
|----------------------|---------------------------|------|
| Exemple 5            | Composition 1             | 3,62 |
| Exemple 6            | Composition 2             | 3,66 |
| Exemple 7            | Composition 3             | 3,64 |
| Exemple 8            | Composition 4             | 3,54 |
| Exemple 9            | Composition 5             | 3,58 |
| Exemple Comparatif 1 | Composition Comparative 1 | 3,88 |
| Exemple Comparatif 2 | Composition Comparative 2 | 3,86 |

10 Comparées aux compositions comparatives 1 et 2, les compositions 1 à 5 présentent une rugosité de ligne de bord (LER) satisfaisante.

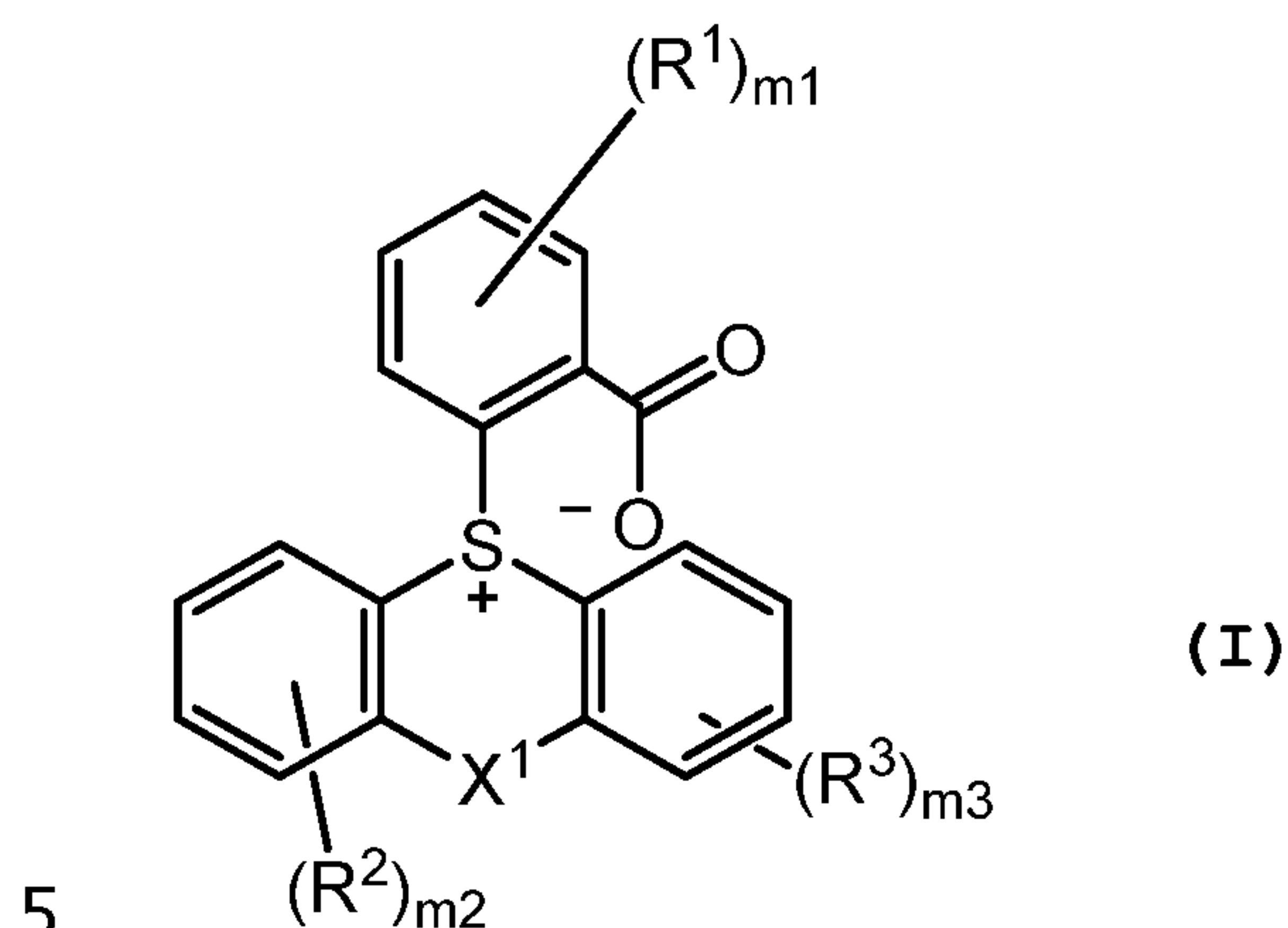
Application industrielle

15 [0196]

Un sel et une composition de résist incluant le sel de la présente invention montrent une rugosité de ligne de bord satisfaisante et sont donc est utile pour le traitement fin de semi-conducteurs.

## REVENDICATIONS

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



où, dans la formule (I),

$R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  représentent chacun indépendamment un atome d'halogène, un groupe fluorure d'alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydrocarboné ayant 1 à 18 atomes de carbone, et  $-CH_2-$  compris dans le groupe hydrocarboné peut être remplacé par  $-O-$  ou  $-CO-$ ,

10

$m_1$  représente un entier de 0 à 4, et quand  $m_1$  vaut 2 ou plus, une pluralité de  $R^1$  peuvent être identiques ou différents les uns des autres,

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

15

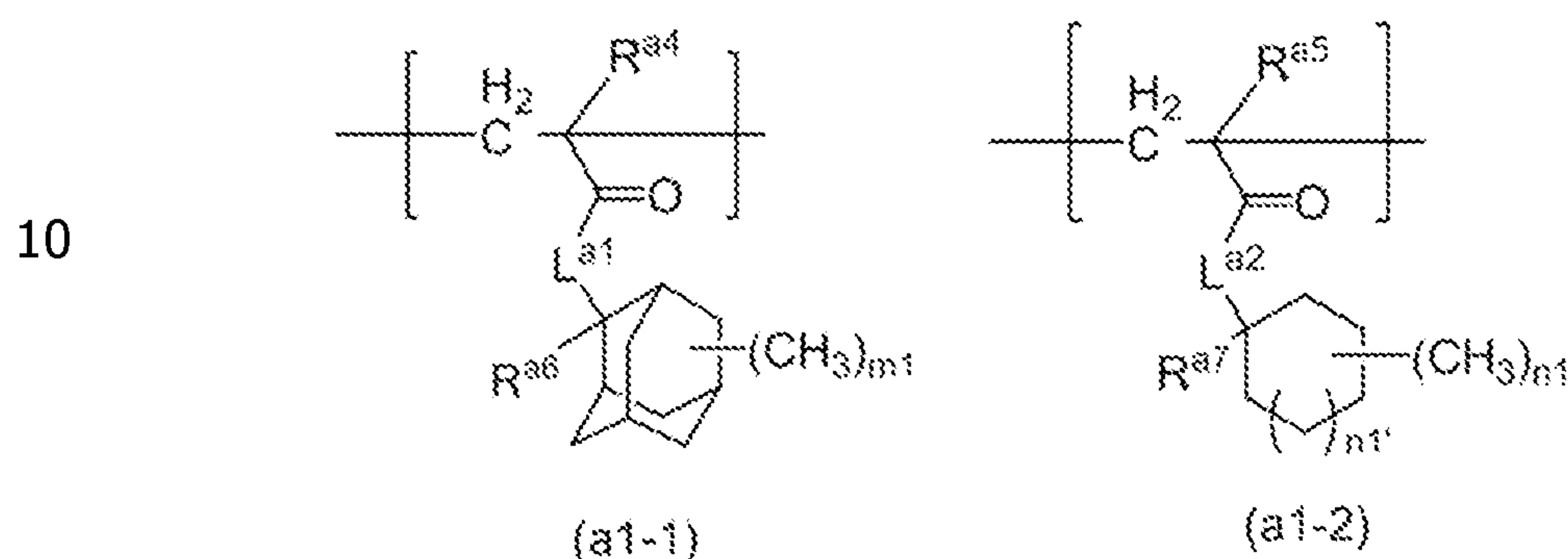
$m_3$  représente un entier de 0 à 4, et quand  $m_3$  est 2 ou plus, une pluralité de  $R^3$  peuvent être identiques ou différents les uns des autres, et

20  $X^1$  représente  $-O-$  ou  $-S-$ .

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

3. Une composition de résist comprenant l'agent de désactivation selon la revendication 2, une résine incluant une unité structurelle ayant un groupe labile en milieu acide, et un générateur d'acide.
- 25

4. Composition de résist selon la revendication 3, dans laquelle la résine comprenant une unité structurale comportant un groupe labile en milieu inclut au moins une résine choisie dans le groupe consistant en une unité structurale représentée par la formule (a1-1) et une unité structurale représentée par la formule (a1-2):



15

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

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

20

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

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

25

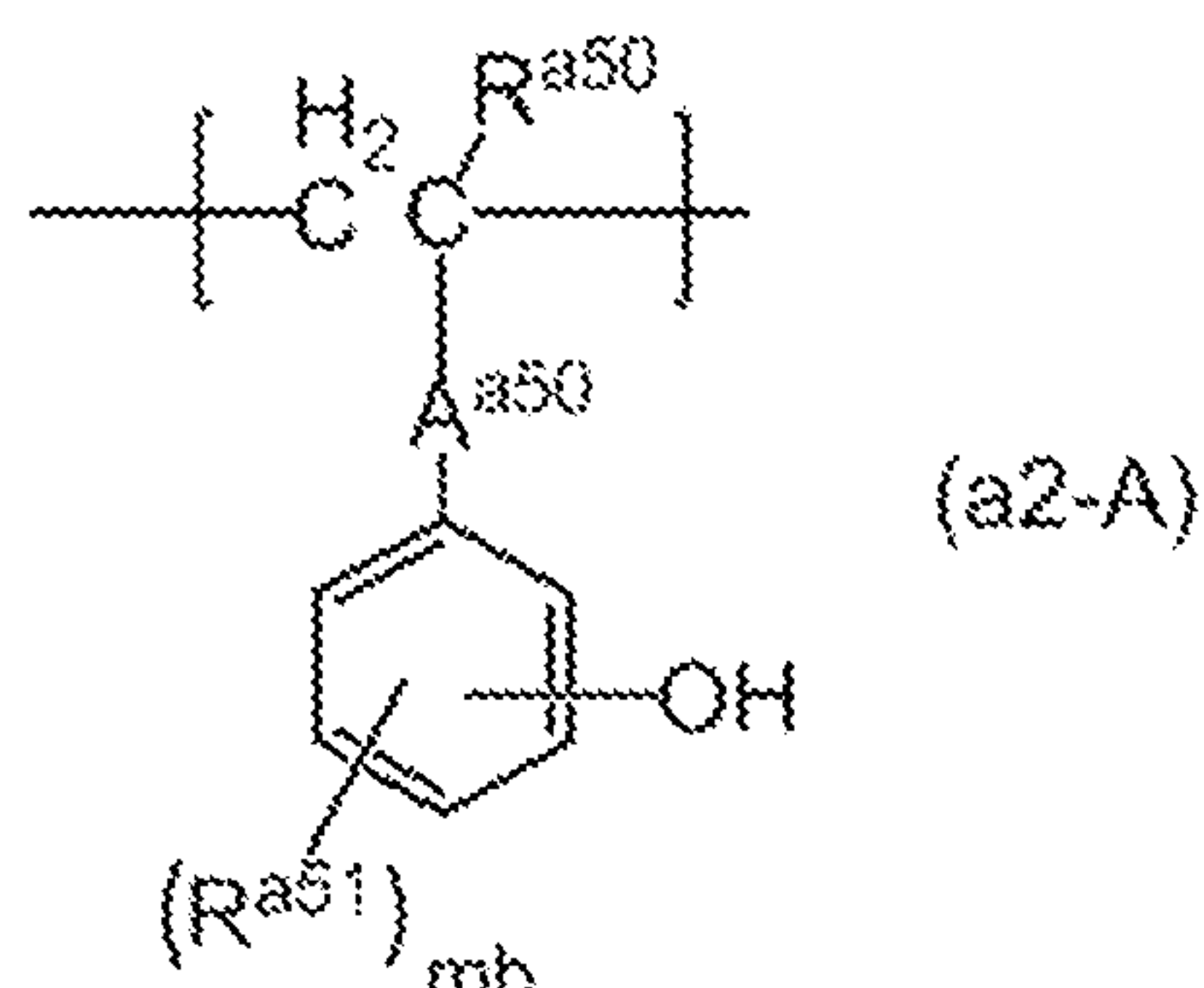
$m1$  représente un entier de 0 à 14,

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

$n1'$  représente un entier de 0 à 3.

30

5. Composition de résist selon la revendication 3, dans laquelle la résine comprenant une unité structurale ayant un groupe labile en milieu acide comprend 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 un groupe alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone ayant éventuellement un atome d'halogène,

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

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

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

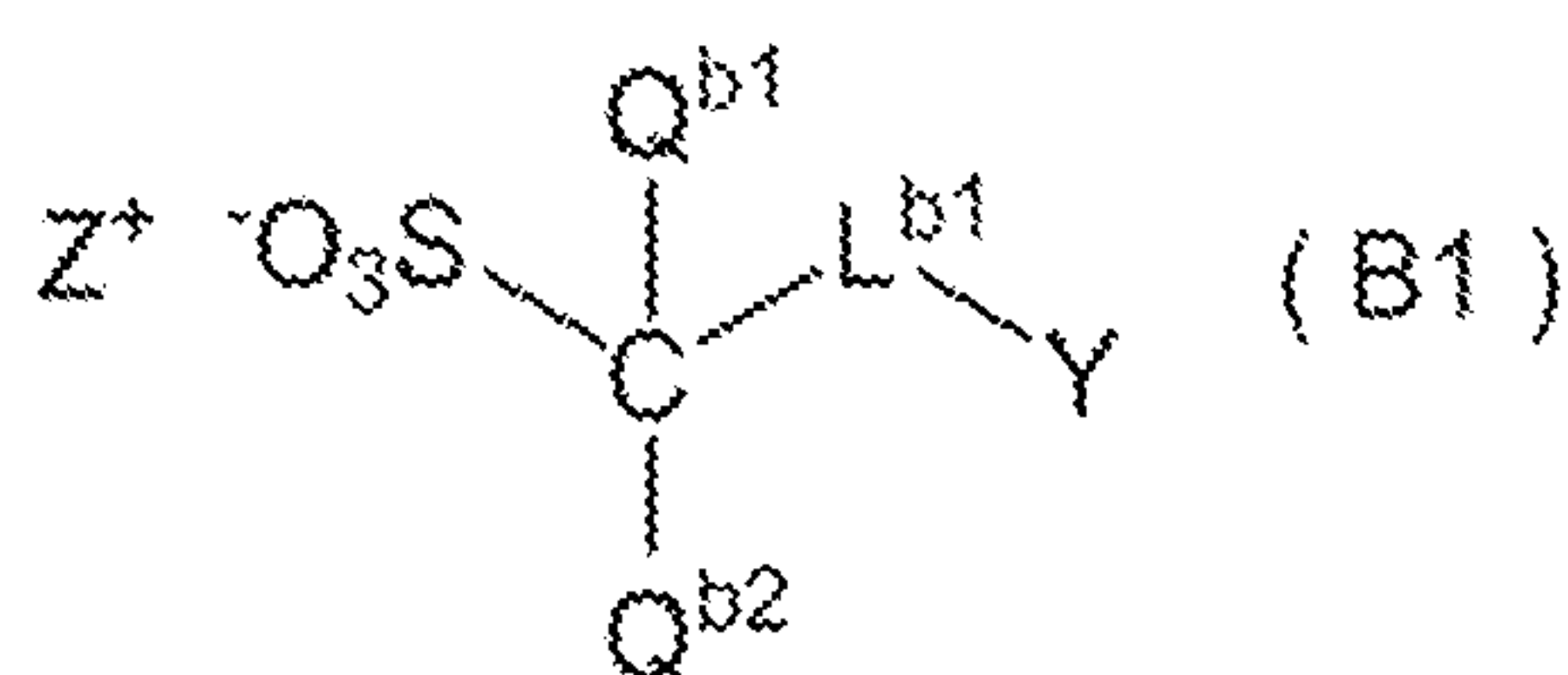
15  $X^{a51}$  et  $X^{a52}$  représentent chacun indépendamment  $-O-$ ,  $-CO-O-$  ou  $-O-CO-$ ,

$nb$  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

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



25

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,  $-CH_2-$  inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être remplacé par  $-O-$  ou  $-CO-$ , et un atome d'hydrogène inclus dans le groupe hydrocarboné saturé peut être substitué avec un atome de fluor ou un groupe hydroxy,

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  $-CH_2-$  inclus dans le groupe hydrocarboné alicyclique peut être remplacé par  $-O-$ ,  $-S(O)_2-$  ou  $-CO-$ , et

$Z^+$  représente un cation organique.

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

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

20 (1) une étape d'application de la composition de résist selon la revendication 3 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.

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                                                                                         |  |
|                                                                                                                                                                       |  | 3J077230WM1628VL                                                                                                               |  |
| Demande nationale belge n°                                                                                                                                            |  | Date du dépôt                                                                                                                  |  |
| 202005338                                                                                                                                                             |  | 14-05-2020                                                                                                                     |  |
|                                                                                                                                                                       |  | Date de priorité revendiquée                                                                                                   |  |
|                                                                                                                                                                       |  | 17-05-2019                                                                                                                     |  |
| 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 |  |
| 30-05-2020                                                                                                                                                            |  | SN76287                                                                                                                        |  |
| 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. <input type="checkbox"/> IL A ÉTÉ ESTIMÉ QUE CERTAINES REVENDICATIONS<br>NE POUVAIENT FAIRE L'OBJET D'UNE RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire) |  |                                                                                                                                |  |
| IV. <input type="checkbox"/> ABSENCE D'UNITÉ DE L'INVENTION ET/OU CONSTATATION<br>RELATIVE À L'ÉTENDUE DE LA RECHERCHE (Observations sur la feuille supplémentaire)   |  |                                                                                                                                |  |

RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Demande de recherche No  
BE 202005338

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                               |                                                                 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE<br>INV. C07D327/08 C07D339/08 C08K5/00 G03F7/00<br>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)<br>C07D C08K G03F                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                               |                                                                 |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                               |                                                                 |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)<br>EPO-Internal, EMBASE, WPI Data                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                               |                                                                 |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                               |                                                                 |
| Catégorie °                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                                                   | no. des revendications visées                                   |
| X,D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | US 2017/329227 A1 (OHASHI MASAKI [JP] ET AL) 16 novembre 2017 (2017-11-16)<br>cité dans la demande<br>* revendications 1, 3; composés Q1-Q3 *<br>-----                        | 1-8                                                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | US 2014/349221 A1 (TAKIZAWA HIROO [JP] ET AL) 27 novembre 2014 (2014-11-27)<br>* page 12; revendication 1; composés (b-54), (b-55), (b-56) *<br>-----                         | 1-8                                                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | US 2016/004155 A1 (OHASHI MASAKI [JP] ET AL) 7 janvier 2016 (2016-01-07)<br>* page 6; revendications 1,3 *<br>-----                                                           | 1-8                                                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | EP 1 693 705 A2 (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 23 août 2006 (2006-08-23)<br>* alinéa [0361]; revendications 1, 19, 20; composés A31-A45, A65-A103, A112-A120 *<br>-----<br>-/- | 1-8                                                             |
| <div><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</div> <div><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                               |                                                                 |
| ° Catégories spéciales de documents cités:<br><div>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent<br/>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br/>"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)<br/>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens<br/>"P" document publié avant la date de dépôt, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée<br/>"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<br/>"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<br/>"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<br/>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</div> |                                                                                                                                                                               |                                                                 |
| Date à laquelle la recherche de type international a été effectivement achevée<br>23 septembre 2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                               | Date d'expédition du rapport de recherche de type international |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale<br>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                               | Fonctionnaire autorisé<br>Moriggi, J                            |

| C.(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |                                                                                                                                                  |                               |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Catégorie °                                      | Documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                                                                      | no. des revendications visées |
| X,D                                              | US 2018/095364 A1 (LABEAUME PAUL J [US] ET AL) 5 avril 2018 (2018-04-05)<br>cité dans la demande<br>* revendications 1, 11; exemple 1 *<br>----- | 1-8                           |
| E                                                | BE 1 026 753 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 28 mai 2020 (2020-05-28)<br>* revendications 1-8; composés I3, I12-I14<br>*<br>-----                 | 1-8                           |

# RAPPORT DE RECHERCHE DE TYPE INTERNATIONAL

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande de recherche n

BE 202005338

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)                                                                                        | Date de<br>publication                                                                         |
|-------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US 2017329227                                   | A1 16-11-2017          | CN 107365266 A<br>JP 6583136 B2<br>JP 2017202993 A<br>KR 20170127381 A<br>TW 201808894 A<br>US 2017329227 A1                   | 21-11-2017<br>02-10-2019<br>16-11-2017<br>21-11-2017<br>16-03-2018<br>16-11-2017               |
| US 2014349221                                   | A1 27-11-2014          | JP 5723802 B2<br>JP 2013167826 A<br>US 2014349221 A1<br>WO 2013121819 A1                                                       | 27-05-2015<br>29-08-2013<br>27-11-2014<br>22-08-2013                                           |
| US 2016004155                                   | A1 07-01-2016          | JP 6125468 B2<br>JP 2016018007 A<br>KR 20160004964 A<br>TW 201604180 A<br>US 2016004155 A1                                     | 10-05-2017<br>01-02-2016<br>13-01-2016<br>01-02-2016<br>07-01-2016                             |
| EP 1693705                                      | A2 23-08-2006          | EP 1693705 A2<br>US 2006194147 A1                                                                                              | 23-08-2006<br>31-08-2006                                                                       |
| US 2018095364                                   | A1 05-04-2018          | CN 107880017 A<br>JP 6525388 B2<br>JP 2018066985 A<br>KR 20180036551 A<br>TW 201813961 A<br>TW 202003484 A<br>US 2018095364 A1 | 06-04-2018<br>05-06-2019<br>26-04-2018<br>09-04-2018<br>16-04-2018<br>16-01-2020<br>05-04-2018 |
| BE 1026753                                      | A1 28-05-2020          | BE 1026753 A1<br>JP 2020083880 A<br>KR 20200059166 A<br>US 2020159116 A1                                                       | 28-05-2020<br>04-06-2020<br>28-05-2020<br>21-05-2020                                           |



## OPINION ÉCRITE

|                                                                                                 |                                                       |                                                           |                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------|
| Dossier N°<br>SN76287                                                                           | Date du dépôt( <i>jour/mois/année</i> )<br>14.05.2020 | Date de priorité ( <i>jour/mois/année</i> )<br>17.05.2019 | Demande n°<br>BE202005338 |
| Classification internationale des brevets (CIB)<br>INV. C07D327/08 C07D339/08 C08K5/00 G03F7/00 |                                                       |                                                           |                           |
| Déposant<br>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<br>Moriggi, J |
|----------------------------------------------------------|-------------------------|

## OPINION ÉCRITE

Demande n°  
BE202005338

---

### 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°  
BE202005338

Cadre n° V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

|                                        |       |                |     |
|----------------------------------------|-------|----------------|-----|
| Nouveauté                              | Oui : | Revendications | 1-8 |
|                                        | Non : | Revendications |     |
| Activité inventive                     | Oui : | Revendications | 1-8 |
|                                        | Non : | Revendications |     |
| Possibilité d'application industrielle | Oui : | Revendications | 1-8 |
|                                        | Non : | Revendications |     |

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Cadre n° VI Certains documents cités

- ☒ Certains documents publiés
- voir le rapport de recherche
- ☐ Divulgations non écrites

**Point V.**

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: US 2017/0329227

D2: US 2014/0349221

D3: US 2016/0004155

D4: EP 1 693 705

D5: US 2018/0095364

**1. Nouveauté**

La revendication 1 du document D1 décrit des sels de sulfonium de formule (1) qui diffèrent des sels de la présente demande du fait de l'absence de l'anneau condensé qui contient le groupement  $X^1$ . Un des exemples de D1, le composé Q-1, figure en page 125 de la présente demande.

La revendication 2 du document D2 décrit des sels de sulfonium de formule (Z2) dans laquelle  $R_5$  et  $R_6$  peuvent former un cycle condensé. Les sels de sulfonium de D2 diffèrent des sels de la présente demande du fait de la nature du groupement  $-L_1-R_1-A_1$ . En effet, il ne peut pas correspondre au groupement  $-COO^-$  de la présente demande. On remarquera en particulier les composés (b-54), (b-55) et (b-56) en page 12 de D2.

La revendication 2 du document D3 décrit des sels de sulfonium de formule (1b) dans laquelle  $R^{01}$  et  $R^{02}$  peuvent former un cycle condensé. Les sels de sulfonium de D3 portent un groupement  $-K-OSO_3^-$  à la place du groupement  $-COO^-$  de la présente demande. On remarquera en particulier le troisième composé divulgué en page 6.

Le document D4 décrit des sels de sulfonium qui ne sont pas des zwitterions. Ils diffèrent ainsi des sels de la présente demande.

La revendication 4 du document D5 décrit des sels de sulfonium de formule (III). Du fait de la présence obligatoire d'un benzène substitué en position ortho par un groupement  $-COO^-$ , la présente demande représente une nouvelle sélection. On remarquera en particulier le composé de l'exemple 1 qui diffère des sels de la présente demande entre autres par la position de l'ion carboxylate. Ce composé figure en page 125 de la présente demande.

Aucun composé répondant à la formule (I) de la revendication 1 de la présente demande n'a pu être identifié dans l'art antérieur.

La présente demande semble donc être nouvelle.

## **2. Activité inventive**

Du fait du recouvrement structurel entre la formule (I) de la présente demande et la formula (III) du document D5, ce dernier est considéré comme l'art antérieur le plus proche.

Dans un premier temps, le problème que le présente demande se propose de résoudre peut être établi comme la mise à disposition de sels de sulfonium utiles dans des compositions de photorésist et possédant un effet inattendu.

Dans ce but, la demanderesse a effectué des tests comparatifs notamment avec un des composés divulgués dans D5 mais aussi avec un composé de D1. Ils montrent une rugosité de ligne de bord plus satisfaisante pour les composés de la présente demande par rapport aux composés de D1 et D5. Toutefois, on ne saurait considérer ces tests comme concluants car les composés mis en jeu diffèrent par de multiples facteurs.

En effet, si l'élément technique qui rend la présente demande nouvelle par rapport à D1 est la présence d'un cycle condensé, alors il faut comparer le composé IX-1, qui est censé représenter D1, avec un composé de la présente demande dans lequel m1, m2 et m3 valent 0, car IX-1 n'est pas substitué. Dans les exemples I-3, I-9, I-13 et I-14 de la présente demande, m1 vaut 2 ou 3.

De même, si l'élément technique qui rend la présente demande nouvelle par rapport à D5 est la position de l'ion carboxylate, alors il faut comparer le composé IX-2, qui est censé représenter D5, avec un composé de la présente demande qui porte un unique groupement méthoxy sur le benzène directement attaché à l'atome de soufre.

Dès lors, les tests comparatifs ne peuvent pas être pris en compte et le problème technique ne semble pas être résolu. Il convient donc de le reformuler de façon moins ambitieuse, à savoir la simple mise à disposition de sels de sulfonium alternatifs, utiles dans des compositions de photorésist.

Les données présentes dans la demande montrent qu'au moins les exemples I-3, I-9, I-13 et I-14 résolvent ce second problème technique.

Cependant, au vu du recouvrement structurel des formules chimiques (I) et (III) de la présente demande et du document D5, l'homme du métier considérerait automatiquement comme évidents les composés de la présente demande.

Pour le moment, la présente demande n'est pas inventive.

## **Point VI.**

Le document suivant pourra s'avérer pertinent à un stade ultérieur si la priorité de la présente demande devait ne pas être valable:

D6 : BE 1026753

La revendication 1 du document D6 décrit des sels de sulfonium de formule (I) qui diffèrent des sels de la présente demande par la taille de l'anneau condensé.