



(21)申請案號：110146909

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 15 日

(51)Int. Cl.：

C08G79/00 (2006.01)

C08L85/00 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

G03F7/039 (2006.01)

G03F7/075 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

G03F7/20 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2020/12/15 日本

2020-207819

(71)申請人：日商中央硝子股份有限公司(日本)CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：增淵毅 MASUBUCHI, TAKASHI (JP)；及川祐梨 OIKAWA, YURI (JP)；山中一廣 YAMANAKA, KAZUHIRO (JP)

(74)代理人：許世正

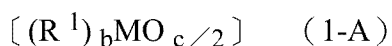
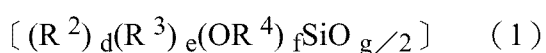
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：2 共 97 頁

(54)名稱

樹脂組成物、固化膜、固化膜的製造方法、附多層膜之基板、附圖案之基板的製造方法、光敏性樹脂組成物、圖案固化膜的製造方法、聚合物的製造方法以及樹脂組成物的製造方法

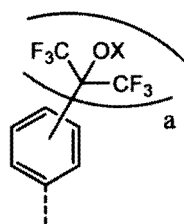
(57)摘要

本發明之課題在於提供一種樹脂組成物，其為即使導入 EUV 吸光度高的金屬物種亦不會在溶膠凝膠反應中析出而會水解／聚縮、包含所獲得的聚合物之均勻液。樹脂組成物包含具有 (A) 由下述通式 (1) 所示的構成單元與 (B) 由下述通式 (1-A) 所示的構成單元之聚合物，



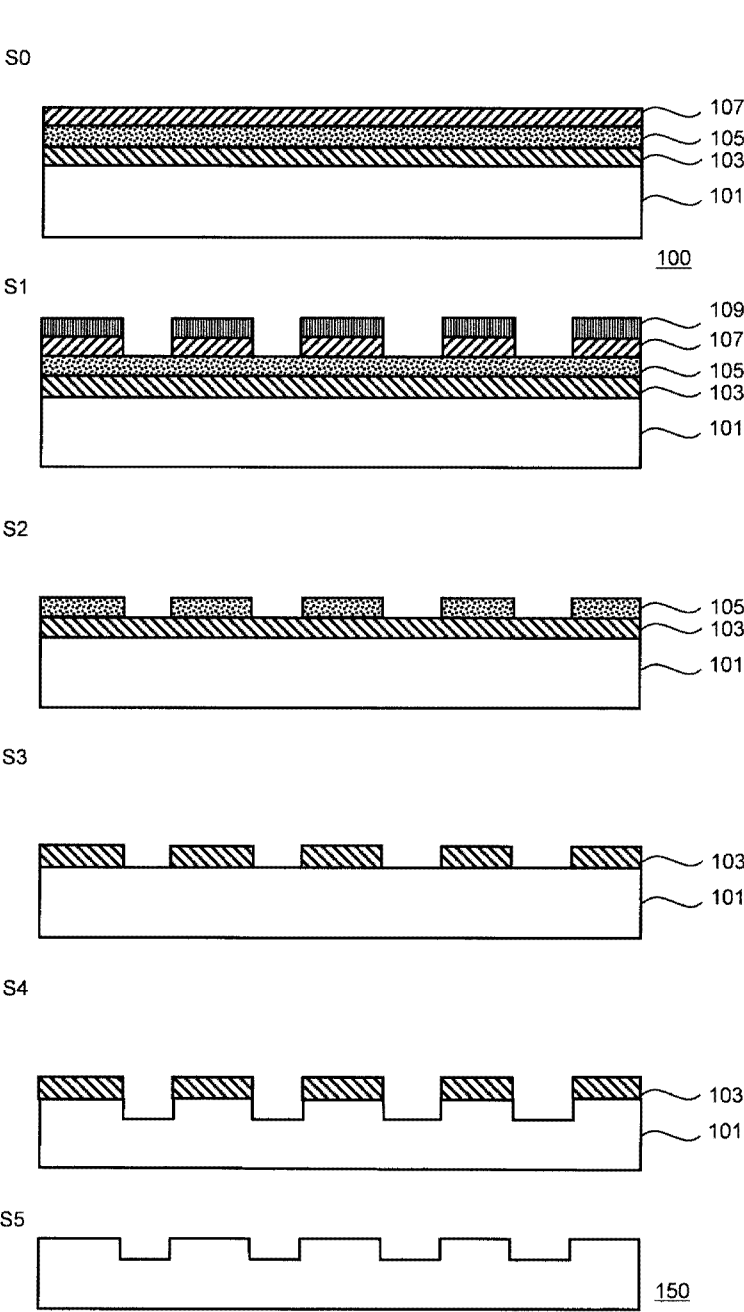
通式 (1) 中， R^2 為由下述通式 (1a) 所示之基。

〔化 1〕



(1a)

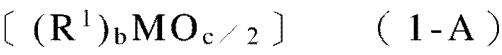
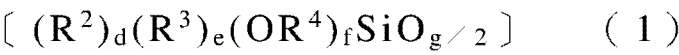
指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：
100:附多層膜之基板
101:基材
103:有機層
105:下層膜
107:光阻層
109:光罩
150:附圖案之基板
S0~S5:工序

特徵化學式：



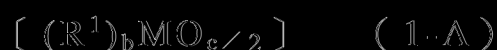
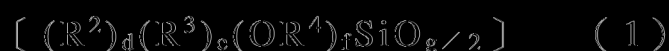
〔發明摘要〕

〔中文發明名稱〕

樹脂組成物、固化膜、固化膜的製造方法、
附多層膜之基板、附圖案之基板的製造方
法、光敏性樹脂組成物、圖案固化膜的製
造方法、聚合物的製造方法以及樹脂組成
物的製造方法

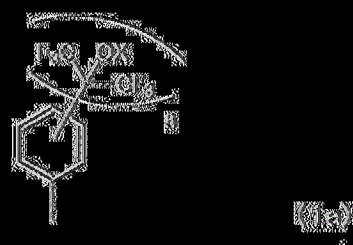
〔中文〕

本發明之課題在於提供一種樹脂組成物，其為即使導入 EUV
吸光度高的金屬物種亦不會在溶膠凝膠反應中析出而會水解／聚
縮、包含所獲得的聚合物之均勻液。樹脂組成物包含具有 (A) 由
下述通式 (1) 所示的構成單元與 (B) 由下述通式 (1-A) 所示的
構成單元之聚合物。



通式 (1) 中， R^2 為由下述通式 (1a) 所示之基。

〔化 1〕



〔指定代表圖〕

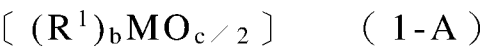
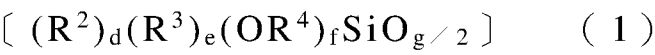
圖 1。

〔代表圖之符號簡單說明〕

CG20P01/TW(2021TWP4148)

- 100:附多層膜之基板
- 101:基材
- 103:有機層
- 105:下層膜
- 107:光阻層
- 109:光罩
- 150:附圖案之基板
- S0~S5:工序

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 樹脂組成物、固化膜、固化膜的製造方法、
附多層膜之基板、附圖案之基板的製造方法、光敏性樹脂組成物、
圖案固化膜的製造方法、聚合物的製造方法以及樹脂組成物的製造方法

【技術領域】

【0001】 本揭露係關於樹脂組成物、固化膜、固化膜的製造方法、附多層膜之基板、附圖案之基板的製造方法、光敏性樹脂組成物、圖案固化膜的製造方法、聚合物的製造方法以及樹脂組成物的製造方法。

【先前技術】

【0002】 LSI（Large Scale Integration）之高積體化以及圖案的微細化正在進展。LSI 之高積體化以及圖案的微細化藉由微影法中的光源之短波長化以及與其對應的光阻之開發而進展至今。通常，在 LSI 製造中，遵循微影法中介在基板上曝光顯影而形成的光阻圖案，使用氯系氣體或氟系氣體將基板乾蝕刻來轉印圖案，藉此製造圖案形成基板。此時，於光阻中使用有對此等氣體具有抗蝕刻性的化學結構之樹脂。

【0003】 在此種光阻中，有藉由光線的照射而曝光部變得可溶的正型光阻與曝光部變得不溶的負型光阻，可使用其中任一者。

此時，可使用高壓水銀燈發出的 g 線（波長 463 nm）、i 線（波長 365 nm）、KrF 準分子雷射機振盪的波長 248 nm 或 ArF 準分子雷射機振盪的波長 193 nm 之紫外線或極紫外光（以下有時稱作 EUV）等。

【0004】 另一方面，為了提升在光阻的圖案之形成時的圖案的崩塌或光阻的蝕刻之耐受性，已知有多層光阻法。在將多層光阻法應用於 EUV 曝光的情況下，以往的由烴而成之光阻層中，由於 EUV 光的吸光度低，舉例而言，在專利文獻 1 以及非專利文獻 1 中記載，藉由將 EUV 吸光度高的材料使用於光阻的下層膜（將 MoSi 配對作為多層堆疊使用），使由 EUV 光子而來的二次電子自下層膜返回至光阻側，提高 EUV 光敏度（EUV 光的利用效率）。

【0005】 『專利文獻』

《專利文獻 1》：日本專利公開第 2017-224819 號公報

【0006】 『非專利文獻』

《非專利文獻 1》：2018 EUVL Workshop, Workshop Proceedings, p52

【發明內容】

【0007】 在對光阻的下層膜導入 EUV 吸光度高的金屬物種的情況下，作為使用專利文獻 1 所述之特殊的自組裝二嵌段共聚物以外的手法，可採用烷氧矽烷類與矽以外的金屬烷氧化物之溶膠凝膠反應為簡便的手法。然而，本發明人等發現，在單純的溶膠凝膠反應中，因為在反應中源自原料的成分會析出，而有無法獲

CG20P017TW(2021TWP4148)

第 2 頁，共 83 頁（發明說明書）

得包含 EUV 吸光度高的金屬物種之均勻液的情況。

【0008】 於是，在本揭露中，課題之一在於提供一種樹脂組成物，其為即使導入 EUV 吸光度高的金屬物種亦不會在溶膠凝膠反應中析出而會水解／聚縮、包含所獲得的聚合物均勻液。

【0009】 並且，在本揭露中，課題之一在於提供一種樹脂組成物，其為包含混合物的均勻液，即使使用 EUV 吸光度高的金屬物種亦不會在於後敘述之摻混中析出。

【0010】 此外，上述聚合物亦可為將 EUV 吸光度高的金屬物種之單體與其以外的溶膠凝膠原料之單體水解／聚縮的共聚物。

【0011】 並且，亦可為藉由將上述 EUV 吸光度高的金屬物種之單體預先水解／聚縮而寡聚物化，將其與上述其以外的溶膠凝膠原料之單體經水解／聚縮的共聚物。

【0012】 並且，亦可為藉由將上述其以外的溶膠凝膠原料之單體預先水解／聚縮而寡聚物化，將其與上述 EUV 吸光度高的金屬種之單體經水解／聚縮的共聚物。

【0013】 並且，亦可為藉由將上述 EUV 吸光度高的金屬種之單體預先水解／聚縮而寡聚物化，同時藉由將上述其以外的溶膠凝膠原料之單體預先水解／聚縮而寡聚物化，將雙方的寡聚物經混合而水解聚縮的共聚物。

【0014】 並且，亦可為藉由將上述 EUV 吸光度高的金屬種之單體預先水解／聚縮而聚合物化，同時藉由將上述其以外的溶膠

凝膠原料之單體預先水解／聚縮而聚合物化，將雙方的聚合物混合（以後亦有記載為「摻混」的情況）而獲得的混合物。

【0015】 並且在本揭露中，課題之一在於提供一種將樹脂組成物固化而成的固化膜或其製造方法。或者，課題之一在於提供一種具有係為樹脂組成物之固化物的光阻之下層膜的附多層膜之基板，或提供一種使用附多層膜之基板的附圖案之基板的製造方法。

【0016】 並且，在本揭露中，課題之一在於提供一種包含樹脂組成物之光敏性樹脂組成物，或提供一種將光敏性樹脂組成物塗布於基材上而形成之圖案固化膜的製造方法。

【0017】 並且，在本揭露中，課題之一在於提供一種即使導入 EUV 吸光度高的金屬種亦不會在溶膠凝膠反應中析出而會水解／聚縮來獲得的聚合物的製造方法。

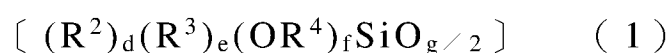
【0018】 並且，在本揭露中，課題之一在於提供一種處理所獲得的聚合物之樹脂組成物的製造方法。

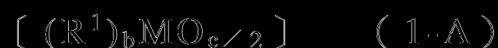
【0019】 本發明人等為解決上述課題而潛心研究之結果，發現了包含具有

（A）由下述通式（1）所示的構成單元與

（B）由下述通式（1-A）所示的構成單元

之聚合物的樹脂組成物。



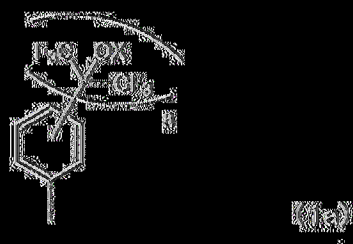


[0020] 通式 (1-A) 中，M 為選自由 Be、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Pd、Ag、Sn、Cs、Ba、W 及 Hf 而成之群組的至少 1 種。R¹ 分別獨立為氫原子、羥基、鹵基、碳數 1 以上且 5 以下之烷氧基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基。

[0021] b 為 0 以上且未達 4 之數，c 為超過 0 且 4 以下之數，b+c=3 或 4。

[0022] 通式 (1) 中，R² 為由下述通式 (1a) 所示之基。

[0023] [化 1]



[0024] 通式 (1a) 中，X 為氫原子或酸不穩定性基。

[0025] a 為 1~5 之數，虛線表示原子鍵。

[0026] R³ 分別獨立為氫原子、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基，R⁴ 分別獨立為氫原子或碳數 1 以上且 5 以下之烷基。

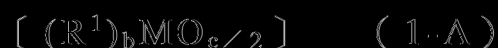
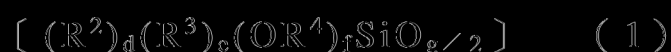
[0027] d 為 1 以上且 3 以下之數，e 為 0 以上且 2 以下之數，f 為 0 以上且未達 3 之數，g 為超過 0 且 3 以下之數，d+e+f+g=4。

[0028] 並且，本發明人等發現了包含

(a) 具有由下述通式 (1) 所示的構成單元之聚矽氧烷化合物，以及

(b) 具有由下述通式 (1-A) 所示的構成單元之金屬氧烷 (metalloxane) 化合物

的樹脂組成物。

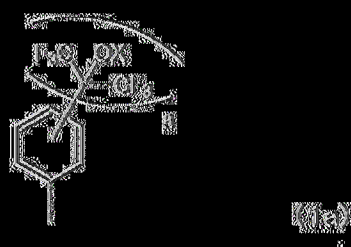


[0029] 通式 (1-A) 中，M 為選自由 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Pd、Ag、Sn、Cs、Ba、W 及 Hf 而成之群組的至少 1 種。R¹ 分別獨立為氫原子、羥基、鹵基、碳數 1 以上且 5 以下之烷氧基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基。

[0030] b 為 0 以上且未達 4 之數，c 為超過 0 且 4 以下之數，b+c=3 或 4。

[0031] 前述通式 (1) 中，R² 為由下述通式 (1a) 所示之基。

[0032] [化 2]



[0033] 前述通式 (1a) 中，X 為氫原子或酸不穩定性基。

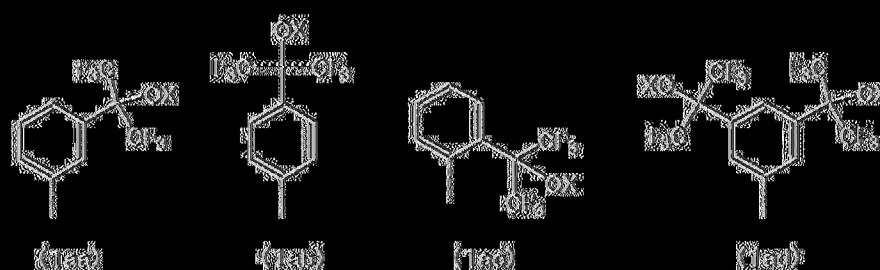
[0034] a 為 1~5 之數，虛線表示原子鍵。

[0035] R^3 分別獨立為氫原子、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基， R^4 分別獨立為氫原子或碳數 1 以上且 5 以下之烷基。

[0036] d 為 1 以上且 3 以下之數，e 為 0 以上且 2 以下之數，f 為 0 以上且未達 3 之數，g 為超過 0 且 3 以下之數， $d+e+f+g=4$ 。

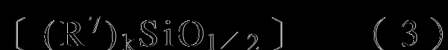
[0037] 由通式 (1a) 所示之基亦可為由下述通式 (1aa) ~ (1ad) 所示之基之任一者。

[0038] [化 3]



[0039] 通式 (1aa) ~ (1ad) 中，X 以及虛線與前述通式 (1a) 中的定義相同。

[0040] 上述之聚合物，或上述之 (a) 具有由通式 (1) 所示的構成單元之聚矽氧烷化合物與 (b) 具有由通式 (1-A) 所示的構成單元之金屬氧烷化合物的至少 1 個，亦可進一步包含由下述通式 (2) 及／或下述通式 (3) 所示的構成單元。



[0041] 通式(2)中， R^5 為取代基，所述取代基選自經環氧基、氧呔基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基或內酯基之任一者所取代的碳數1以上且30以下之一價的有機基。

[0042] R^6 為選自由氟原子、鹵基、碳數1以上且5以下之烷基、苯基、羥基、碳數1以上且3以下之烷氧基及碳數1以上且10以下之氟烷基而成之群組的取代基。

[0043] h 為1以上且3以下之數， i 為0以上且未達3之數， j 為超過0且3以下之數， $h+i+j=4$ 。

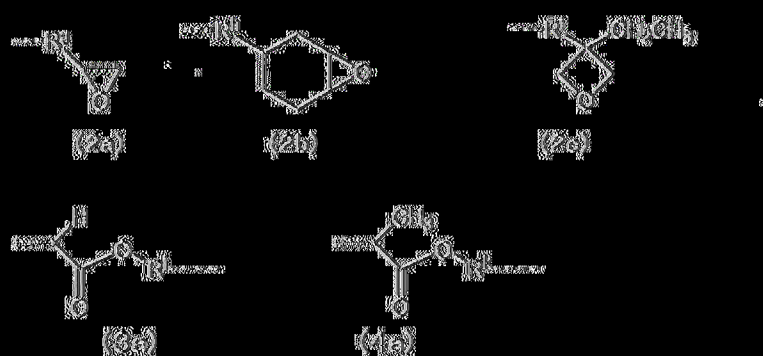
[0044] 在有多個 R^5 、 R^6 時，其分別獨立選自前述取代基之任一者。

[0045] 通式(3)中， R^7 為選自由鹵基、烷氧基及羥基而成之群組的取代基。

[0046] k 為0以上且未達4之數， l 為超過0且4以下之數， $k+l=4$ 。

[0047] 一價的有機基 R^5 亦可為由下述通式(2a)、(2b)、(2c)、(3a)或(4a)所示之基之任一者。

[0048] [化4]



【0049】 通式 (2a) 、 (2b) 以及 (2c) 中， R^g 、 R^h 、 R^i 分別獨立表示二價的連結基，虛線表示原子鍵。

【0050】 通式 (3a) 或 (4a) 中， R^j 以及 R^k 分別獨立表示二價的連結基，虛線表示原子鍵。

【0051】 通式 (1-A) 中， M 亦可為選自由 Ge 、 Mo 及 W 而成之群組的至少 1 種。

【0052】 並且，前述樹脂組成物亦可進一步包含 (C) 溶劑。

【0053】 (C) 溶劑亦可包含選自由乙酸丙二醇一甲醚酯、丙二醇一甲基醚、環己酮、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、二丙酮醇、二乙二醇二甲醚、甲基異丁基酮、乙酸-3-甲氧丁酯、2-庚酮、 N,N -二甲基甲醯胺、 N,N -二甲基乙醯胺、 N -甲基吡咯啉酮、二元醇類、二元醇醚類及二元醇醚酯類而成之群組的至少 1 種化合物。

【0054】 在一實施型態中，可提供將上述樹脂組成物固化而成的固化膜。

【0055】 在一實施型態中，可提供一種固化膜的製造方法，其包含將上述樹脂組成物塗布於基材上後，以 $80^{\circ}C$ 以上且 $350^{\circ}C$ 以下的溫度加熱之工序。

【0056】 在一實施型態中，可提供一種附多層膜之基板，其在基材上具有有機層，在有機層上具有為上述樹脂組成物的固化物之光阻的下層膜，並在下層膜上具有光阻層。

【0057】 在一實施型態中，可提供一種附圖案之基板的製造

方法，其包含：第 1 工序，針對附多層膜之基板，中介光罩將光阻層曝光後，將經曝光的光阻層以顯影液顯影來獲得圖案；第 2 工序，中介經顯影的光阻層之圖案進行下層膜的乾蝕刻，獲得下層膜之圖案；第 3 工序，中介下層膜之圖案進行有機層的乾蝕刻，在有機層獲得圖案；以及第 4 工序，中介有機層之圖案進行基材的乾蝕刻，在基材獲得圖案。

【0058】 在第 2 工序中，亦可藉由氟系氣體進行下層膜的乾蝕刻，在第 3 工序中，亦可藉由氧系氣體進行有機層的乾蝕刻，在第 4 工序中，亦可藉由氟系氣體或氯系氣體進行基材的乾蝕刻。

【0059】 於曝光使用的光線之波長亦可為 1 nm 以上且 600 nm 以下。

【0060】 於曝光使用的光線之波長亦可為 6 nm 以上且 27 nm 以下。

【0061】 在一實施型態中，可提供包含上述樹脂組成物與(D)光誘導性化合物的光敏性樹脂組成物。

【0062】 (D)光誘導性化合物亦可為選自由茚酮二疊氨基、光酸產生劑、光鹼產生劑及光自由基產生劑而成之群組的至少 1 種。

【0063】 在一實施型態中，可提供一種圖案固化膜的製造方法，其包含將上述光敏性樹脂組成物塗布於基材上來形成光敏性塗布膜，中介光罩將光敏性塗布膜曝光，將曝光後的前述光敏性

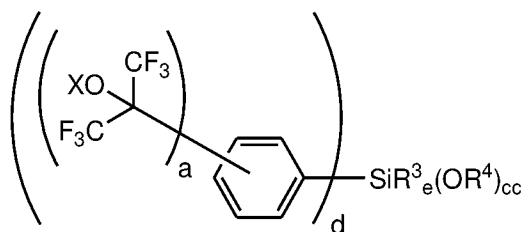
塗布膜顯影來形成圖案膜，藉由加熱圖案膜，使圖案膜固化來形成圖案固化膜。

【0064】 亦可照射 1 nm 以上且 600 nm 以下之波長的光線，中介光罩將光敏性塗布膜曝光。

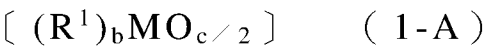
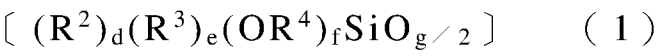
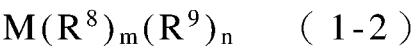
【0065】 在一實施型態中，可提供一種聚合物的製造方法，其包含將由下述通式（1y）所示的矽化合物與由下述通式（1-2）所示的金屬化合物水解聚縮。

【0066】 所製造的聚合物具有由下述通式（1）所示的構成單元與由下述通式（1-A）所示的構成單元。

【0067】 [化 5]



(1y)



【0068】 通式（1y）中，R³ 分別獨立為氫原子、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基，R⁴ 分別獨立為氫原子或碳數 1 以上且 5 以下之烷基。a 為 1～5 之數，d 為 1 以上且 3 以下之數。e 為 0 以上且 2 以下之數。cc 為 1 以

止且未達 4 之數。 $d+e+cc=4$ 。X 為氫原子或酸不穩定性基。

[0069] 通式 (1.2) 中，M 為選自由 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Pd、Ag、Sn、Cs、Ba、W 及 Hf 而成之群組的至少 1 種。 R^8 分別獨立為氫原子、羥基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氫烷基， R^9 為碳數 1~5 之烷氧基或鹵素。

[0070] m 為 0 以上且 3 以下之數， n 為 1 以上且 4 以下之數， $m+n=3$ 或 4。

[0071] 通式 (1.A) 中，M 為選自由 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Pd、Ag、Sn、Cs、Ba、W 及 Hf 而成之群組的至少 1 種， R^1 分別獨立為氫原子、羥基、鹵基、碳數 1 以上且 5 以下之烷氧基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氫烷基。

[0072] b 為 0 以上且未達 4 之數， c 為超過 0 且 4 以下之數， $b+c=3$ 或 4。

[0073] 通式 (1) 中， R^2 為由下述通式 (1a) 所示之基。

[0074] [化 6]



[0075] 通式 (1a) 中，X 為氫原子或酸不穩定性基。

【0076】 a 為 1~5 之數，虛線表示原子鍵。

【0077】 R^3 分別獨立為氫原子、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基， R^4 分別獨立為氫原子或碳數 1 以上且 5 以下之烷基。

【0078】 d 為 1 以上且 3 以下之數，e 為 0 以上且 2 以下之數，f 為 0 以上且未達 3 之數，g 為超過 0 且 3 以下之數， $d + e + f + g = 4$ 。

【0079】 在進行水解聚縮時或在其之前，亦可對由通式(1-2)所示的金屬化合物添加螯合劑。

【0080】 在一實施型態中，可提供一種上述樹脂組成物的製造方法，其針對以上述製造方法獲得的聚合物進行選自由利用溶劑的稀釋、濃縮、萃取、水洗、離子交換樹脂純化及過濾而成之群組的至少 1 個的操作。

【0081】 根據本發明之一實施型態，可提供一種樹脂組成物，其為即使導入 EUV 吸光度高的金屬物種，在溶膠凝膠反應中源自原料的成分亦不會析出而會水解／聚縮、包含所獲得的聚合物均勻液。

【0082】 或者，可提供一種樹脂組成物，其為包含混合物的均勻液，即使使用 EUV 吸光度高的金屬物種，在摻混中亦不會析出。

【0083】 或者，可提供一種樹脂組成物的固化物或其製造方

法。

【0084】 或者，可提供一種具有係為樹脂組成物的固化物之光阻的下層膜之附多層膜之基板，或可提供一種使用附多層膜之基板的附圖案之基板的製造方法。

【0085】 或者，可提供一種包含樹脂組成物之光敏性樹脂組成物，或可提供一種將光敏性樹脂組成物塗布於基材上來形成之圖案固化膜的製造方法。

【0086】 或者，可提供一種即使導入 EUV 吸光度高的金屬種，在溶膠凝膠反應中源自原料的成分亦不會析出而會水解／聚縮而獲得的聚合物的製造方法。

【0087】 或者，可提供一種處理所獲得的聚合物之樹脂組成物的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0088】 〈圖 1〉係說明本發明之一實施型態相關的附圖案之基板 150 的製造方法之示意圖。

【0089】 〈圖 2〉係說明本發明之一實施型態相關的圖案固化膜 211 的製造方法之示意圖。

【實施方式】

【0090】 以下對本發明之實施型態相關的樹脂組成物、固化膜、固化膜的製造方法、附多層膜之基板、附圖案之基板的製造方法、光敏性樹脂組成物、圖案固化膜的製造方法、聚合物的製

造方法以及樹脂組成物的製造方法予以說明。惟本發明之實施型態並非受限解釋於以下所示之實施型態以及實施例的記載內容者。此外，本說明書中，在數值範圍之說明中的「 $Xa \sim Ya$ 」之標示，除非另有註記，否則表示 Xa 以上且 Ya 以下。

【0091】 本發明人等為解決上述課題而潛心研究之結果，發現了若將包含由於後敘述之通式（1）所示的六氟異丙醇（HFIP）基的特定之構成單元的原料與包含 EUV 吸光度高的金屬物種之由於後敘述之通式（1-A）所示的特定之構成單元的原料組合，則能夠抑制在溶膠凝膠反應中之源自原料之成分的析出，同時使其水解／聚縮，其結果可獲得係為包含聚合物的均勻液之樹脂組成物。

【0092】 並且，本發明人等發現，若組合聚矽氧烷化合物與金屬氧烷化合物則變得可以在兩者之摻混中抑制析出，其結果可獲得係為包含混合物的均勻液之樹脂組成物，所述聚矽氧烷化合物係將包含由通式（1）所示的六氟異丙醇（HFIP）基的特定之構成單元的原料聚合物化而獲得者，所述金屬氧烷化合物係將包含 EUV 吸光度高的金屬物種之由通式（1-A）所示的特定之構成單元的原料聚合物化而獲得者。

【0093】 再者，由藉由固化處理本發明相關的樹脂組成物可獲得均勻包含 EUV 吸光度高的金屬物種之固化膜一事，發現在將該固化膜作為光阻的下層膜使用的附多層膜之基板中，可獲得優

異的蝕刻選擇性。

【0094】 此外，本說明書中的所謂「抑制析出」，係指在樹脂組成物或光敏性樹脂組成物中無法以目視確認源自原料的沉降物及／或沉澱物之狀態。並且，在本說明書中，有時亦將沉降受到抑制的狀態記載為「分散」。

【0095】 本說明書中所謂的「分散」，亦可為指例如（B）由通式（1-A）所示的構成單元經過與樹脂組成物或光敏性樹脂組成物所包含的其他的成分之相互作用（例如共聚反應等）而插入至網絡中的狀態。

【0096】 若在樹脂組成物或光敏性樹脂組成物中包含析出物，則有製膜時的膜體表面之平滑性受損的疑慮。並且，有樹脂組成物或光敏性樹脂組成物中所包含的析出物會成為膜體破裂的原因之疑慮。再者，比 EUV 波長還大的微粒有對 EUV 曝光造成不良影響的疑慮。然而，此等先前技術中的問題點可藉由本發明相關的樹脂組成物或光敏性樹脂組成物為均勻液一事來解決。

【0097】 本發明之樹脂組成物，在一實施型態中，包含具有由通式（1）所示的構成單元之（A）與由通式（1-A）所示的構成單元之（B）的聚合物。

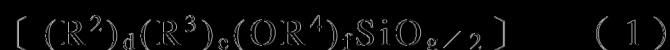
【0098】 並且，本發明之樹脂組成物，在一實施型態中，包含具有係為聚矽氧烷化合物之（a）與係為金屬氧烷化合物之（b）的聚合物，所述聚矽氧烷化合物具有由通式（1）所示的構成單元，

所述金屬氧烷化合物具有由通式 (1-A) 所示的構成單元。

[0099] (A) 由通式 (1) 所示的構成單元]

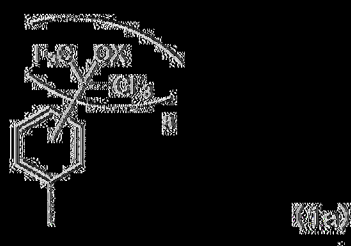
[0100] (A) 為由下述通式 (1) 所示的構成單元 (以後亦記載為「第 1 構成單元」)。

[0101] 並且，(a) 為具有由下述通式 (1) 所示之構成單元的聚矽氧烷化合物。



[0102] 通式 (1) 中， R^2 為由下述通式 (1a) 所示之基。

[0103] [化 7]



[0104] 通式 (1a) 中，X 為氟原子或酸不穩定性基。

[0105] a 為 1~5 之數，虛線表示原子鍵。

[0106] R^3 分別獨立為氟原子、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基， R^4 分別獨立為氟原子或碳數 1 以上且 5 以下之烷基。

[0107] d 為 1 以上且 3 以下之數，e 為 0 以上且 2 以下之數，f 為 0 以上且未達 3 之數，g 為超過 0 且 3 以下之數， $d+e+f+g=4$ 。

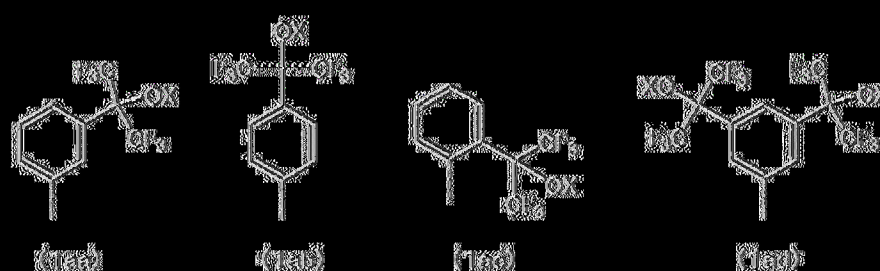
[0108] 於此，在由通式 (1) 所示的第 1 構成單元中，d、e、

f 以及 g 作為理論值，d 為 1~3 之整數，c 為 0~2 之整數，f 為 0~3 之整數，g 為 0~3 之整數。並且， $d+c+f+g=4$ 指理論值之合計為 4。然而，藉由例如 ^{29}Si NMR 量測而獲得的值，d 亦可為四捨五入成為 1 以上且 3 以下之小數，c 亦可為四捨五入成為 0 以上且 2 以下之小數，f 亦可為四捨五入成為 0 以上且 2 以下之小數（惟 $f < 3.0$ ），g 亦可為四捨五入成為 0 以上且 3 以下之小數（惟 $g \neq 0$ ）。所謂作為理論值，g 為 0~3 之整數，作為藉由 ^{29}Si NMR 量測而獲得的值，g 為四捨五入成為 0 以上且 3 以下之小數（惟 $g \neq 0$ ），雖意謂得採用單體作為第 1 構成單元，但表示並非全部為單體之結構的情況。

[0109] 並且，在由通式 (1a) 所示的一價基中，a 作為理論值為 1 以上且 5 以下之整數。然而，藉由例如 ^{29}Si NMR 量測而獲得的值，a 亦可為四捨五入成為 1 以上且 5 以下之小數。

[0110] 在一實施型態中，由通式 (1a) 所示之基亦可為由下述通式 (1aa)~(1ad) 所示之基之任一者。通式 (1aa)~(1ad) 中，X 以及虛線與通式 (1a) 中的定義相同。

[0111] [化 8]



[0112] 在一實施型態中，本發明之樹脂組成物中的聚合物

或係為聚矽氧烷化合物之（a）與係為金屬氧烷化合物之（b）的至少 1 個亦可進一步包含由下述通式（2）所示的構成單元（以後亦記載為「第 2 構成單元」）及／或由下述通式（3）所示的構成單元（以後亦記載為「第 3 構成單元」），所述聚矽氧烷化合物具有由通式（1）所示的構成單元，所述金屬氧烷化合物具有由通式（1-A）所示的構成單元。



【0113】 通式（2）中， R^5 為取代基，所述取代基選自經環氧基、氧呔基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基或內酯基之任一者所取代的碳數 1 以上且 30 以下之一價的有機基。 R^6 為選自由氫原子、鹵基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基、羥基、碳數 1 以上且 3 以下之烷氧基及碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基而成之群組的取代基。 h 為 1 以上且 3 以下之數， i 為 0 以上且未達 3 之數， j 為超過 0 且 3 以下之數， $h+i+j=4$ 。並且，在有多個 R^5 、 R^6 時，其分別獨立選自前述取代基的任一者。

【0114】 通式（3）中， R^7 為選自由鹵基、烷氧基及羥基而成之群組的取代基。 k 為 0 以上且未達 4 之數， l 為超過 0 且 4 以下之數， $k+l=4$ 。

【0115】 於此，在由通式（2）所示的第 2 構成單元中， h 、 i 以及 j 作為理論值， h 為 1~3 之整數， i 為 0~3 之整數， j 為 0~

3 之整數。並且， $h + i + j = 4$ 指理論值之合計為 4。然而，藉由例如 ^{29}Si NMR 量測而獲得的值，由於 h 、 i 以及 j 分別以平均值的形式獲得，故該平均值的 h 亦可為四捨五入成為 1 以上且 3 以下之小數， i 亦可為四捨五入成為 0 以上且 3 以下之小數（惟 $i < 3.0$ ）， j 亦可為四捨五入成為 0 以上且 3 以下之小數（惟 $j \neq 0$ ）。

【0116】 並且，在由通式（3）所示的第 3 構成單元中， k 以及 1 作為理論值， k 為 0~4 之整數，1 為 0~4 之整數。並且， $k + 1 = 4$ 指理論值之合計為 4。然而，藉由例如 ^{29}Si NMR 量測而獲得的值，由於 k 以及 1 分別以平均值的形式獲得，故該平均值的 k 亦可為四捨五入成為 0 以上且 4 以下之小數（惟 $k < 4.0$ ），1 亦可為四捨五入成為 0 以上且 4 以下之小數（惟 $1 \neq 0$ ）。

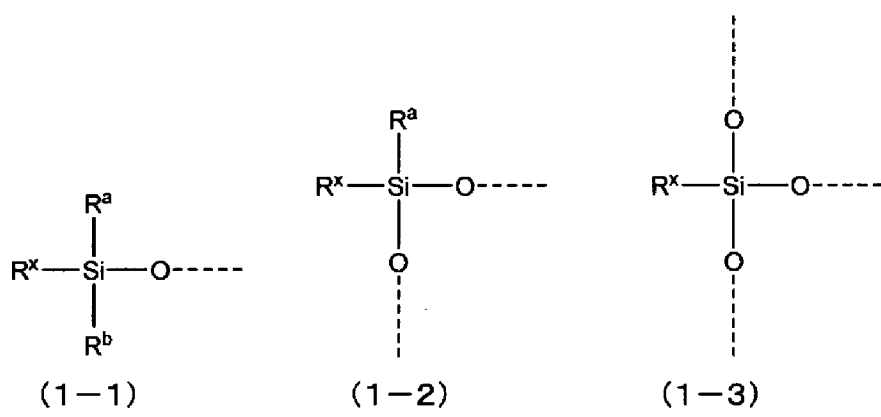
【0117】 可想見在藉由溶膠凝膠反應獲得聚合物時，因於（A）有 HFIP 基存在，可抑制包含 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Pd、Ag、Sn、Cs、Ba、W 及 Hf 等 EUV 吸光度高的金屬物種的（B）之源自原料的成分之析出，其結果可獲得本發明之樹脂組成物以及光敏性樹脂組成物。

【0118】 並且，可想見因於係為聚矽氧烷化合物之（a）有 HFIP 基存在，其與係為金屬氧烷化合物之（b）的相容性會提高，可獲得含有此等的本發明之樹脂組成物以及光敏性樹脂組成物，所述聚矽氧烷化合物具有由通式（1）所示的構成單元，所述金屬氧烷化合物具有由通式（1-A）所示的構成單元，所述由通式（1-A）

所示的構成單元包含 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Pd、Ag、Sn、Cs、Ba、W 及 Hf 等 EUV 吸光度高的金屬物種。

【0119】 此外，通式 (1) 中的 $O_{g/2}$ 係作為具有矽氧烷鏈之化合物的標示而通常為人所使用者，以下的通式 (1-1) 係表示 g 為 1，通式 (1-2) 係表示 g 為 2，通式 (1-3) 係表示 g 為 3 之情況者。在 g 為 1 的情況下，在具有矽氧烷鏈的化合物中位於矽氧烷鏈之末端。

【0120】 [化 9]

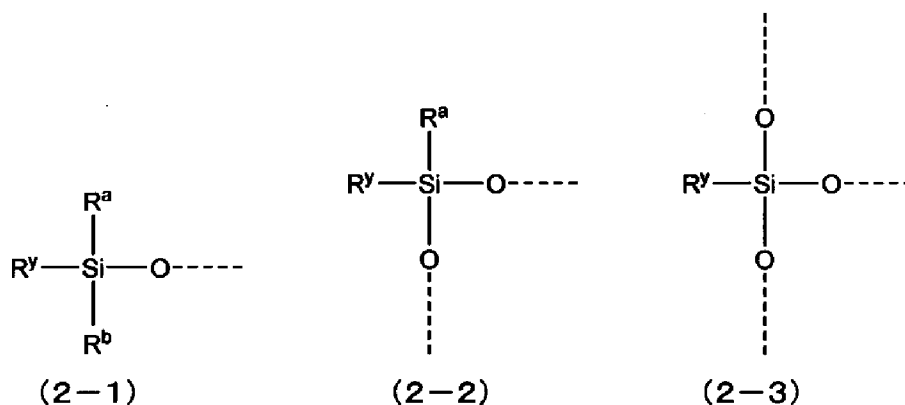


【0121】 通式 (1-1) ~ (1-3) 中， R^x 與通式 (1) 中的 R^2 為同義， R^a 、 R^b 分別獨立與通式 (1) 中的 R^2 、 R^3 、 OR^4 為同義。虛線表示與其他的 Si 原子之原子鍵。

【0122】 通式 (2) 中的 $O_{j/2}$ 與上述相同，以下的通式 (2-1) 係表示 j 為 1，通式 (2-2) 係表示 j 為 2，通式 (2-3) 係表示 j 為 3 之情況者。在 j 為 1 的情況下，在具有矽氧烷鏈的化合物中位於矽氧烷鏈之末端。

【0123】 [化 10]

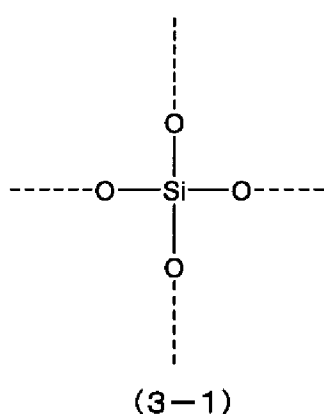
CG20P017TW(2021TWP4148)



【0124】 通式 (2-1) ~ (2-3) 中， R^y 與通式 (2) 中的 R^5 為同義， R^a 、 R^b 分別獨立與通式 (2) 中的 R^5 、 R^6 為同義。虛線表示與其他的 Si 原子之原子鍵。

【0125】 針對通式 (3) 中的 $O_{1/2}$ ， $1=4$ 之時的 $O_{1/2}$ 為表示以下的通式 (3-1) 者。通式 (3-1) 中，虛線表示與其他的 Si 原子之原子鍵。

【0126】 〔化 11〕



【0127】 上述之通式 (3) 中的 $O_{4/2}$ 一般稱作 Q4 單元，表示 Si 原子的 4 個原子鍵全部為形成矽氧烷鍵之結構。在上述中雖記載了 Q4，但通式 (3) 亦可如於以下所示的 Q0、Q1、Q2、Q3 單

元，於原子鍵包含能夠水解／縮合之基。並且，通式（3）具有選自由 Q1～Q4 單元而成之群組的至少 1 個即可。

[0128] Q0 單元：Si 原子的 4 個原子鍵全部為能夠水解／聚縮的基（鹵基、烷氧基或羥基等，得形成矽氧烷鍵的基）之結構。

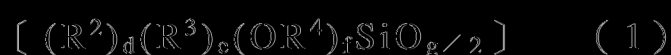
[0129] Q1 單元：Si 原子的 4 個原子鍵之中，1 個形成矽氧烷鍵，其餘 3 個全部為上述能夠水解／聚縮可能的基之結構。

[0130] Q2 單元：Si 原子的 4 個原子鍵之中，2 個形成矽氧烷鍵，其餘 2 個全部為上述能夠水解／聚縮的基之結構。

[0131] Q3 單元：Si 原子的 4 個原子鍵之中，3 個形成矽氧烷鍵，其餘 1 個為上述能夠水解／聚縮的基之結構。

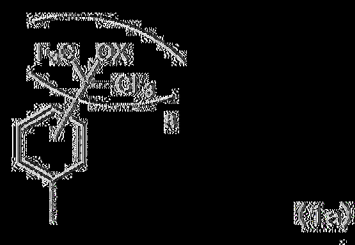
[0132] 以下針對由通式（1）、通式（2）以及通式（3）所示的構成單元按照順序予以說明。

[0133] [由通式（1）所示的第 1 構成單元]



[0134] 通式（1）中， R^2 為由下述通式（1a）所示之基。

[0135] [化 12]



[0136] 通式（1a）中，X 為鹵原子或酸不穩定性基。

[0137] a 為 1～5 之數，虛線表示原子鍵。

【0138】 於此，所謂酸不穩定性基係所謂會因酸的作用而脫離的基，亦可包含氧原子、羰鍵、氟原子於其之一部分。

【0139】 作為酸不穩定性基，若為因包含光酸產生劑之光誘導性化合物或會因水解等的效果而引發脫離之基，則可使用而無特別限制，但要舉出具體的示例，可舉出：烷基、烷氧羰基、縮醛基、矽基、鹽基等。

【0140】 作為烷基，可列舉：三級丁基、三級戊基、1,1-二甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1,1-二甲基丁基、烯丙基、1-苊甲基、5-二苯并環庚基、三苯基甲基、1-乙基-1-甲基丁基、1,1-二乙基丙基、1,1-二甲基-1-苯基甲基、1-甲基-1-乙基-1-苯基甲基、1,1-二乙基-1-苯基甲基、1-甲基環己基、1-乙基環己基、1-甲基環戊基、1-乙基環戊基、1-異苈基、1-甲基金剛烷基、1-乙基金剛烷基、1-異丙基金剛烷基、1-異丙基降苈基、1-異丙基-4-甲基環己基等。烷基以三級烷基為佳，以由 $-CR^pR^qR^r$ 所示之基為較佳（ R^p 、 R^q 以及 R^r 分別獨立為直鏈或分枝烷基、單環或多環之環烷基、芳基或芳烷基， R^p 、 R^q 以及 R^r 之中的 2 個亦可鍵結形成環結構）。

【0141】 作為烷氧羰基，可示例：三級丁氧基羰基、三級戊氧基羰基、甲氧基羰基、乙氧基羰基、異丙氧基羰基等。作為縮醛基，可列舉：甲氧甲基、乙氧乙基、丁氧乙基、環己氧乙基、苊氧乙基、苯乙氧乙基、乙氧丙基、苊氧丙基、苯乙氧丙基、乙氧丁基、乙氧異丁基等。

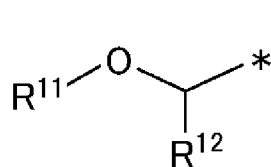
【0142】 作為矽基，可列舉例如：三甲基矽基、乙基二甲基矽基、甲基二乙基矽基、三乙基矽基、異丙基二甲基矽基、甲基二異丙基矽基、三異丙基矽基、三級丁基二甲基矽基、甲基二(三級丁基)矽基、三(三級丁基)矽基、苯基二甲基矽基、甲基二苯基矽基、三苯基矽基等。

【0143】 作為醯基，可舉出：乙醯基、丙醯基、丁醯基、庚醯基、己醯基、戊醯基、三甲基乙醯基、異戊醯基、十二醯基、十四醯基、十六醯基、十八醯基、乙二醯基、丙二醯基、丁二醯基、戊二醯基、己二醯基、庚二醯基、辛二醯基、壬二醯基、癸二醯基、丙烯醯基、丙炔醯基、甲基丙烯醯基、巴豆醯基、油醯基、順丁烯二醯基、反丁烯二醯基、中康醯基、莰二醯基、苯甲醯基、酞醯基、異酞醯基、對酞醯基、萘甲醯基、甲苯甲醯基、氫顛茄醯基、顛茄醯基、桂皮醯基、呋喃甲醯基、噻吩甲醯基、菸鹼醯基、異菸鹼醯基等。

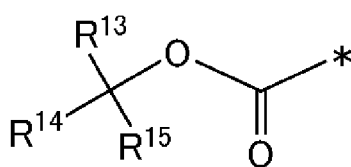
【0144】 其中，以三級丁氧基羰基、甲氧甲基、乙氧乙基以及三甲基矽基因廣用而為佳。再者，亦可使用此等酸不穩定性基的一部分或全部之氫原子經氟原子所取代者。此等酸不穩定性基可使用單種，亦可使用多種。

【0145】 作為尤佳的酸不穩定性基之結構，可列舉以下由通式（ALG-1）所示的結構或由以下通式（ALG-2）所示的結構。

【0146】 〔化 13〕



(ALG-1)



(ALG-2)

【0147】 通式 (ALG-1) 以及通式 (ALG-2) 中， R^{11} 為碳數 1 ~ 10 之直鏈狀、碳數 3 ~ 10 之分枝狀或碳數 3 ~ 10 之環狀的烷基、碳數 6 ~ 20 之芳基或碳數 7 ~ 21 之芳烷基。 R^{12} 為氫原子、碳數 1 ~ 10 之直鏈狀、碳數 3 ~ 10 之分枝狀或碳數 3 ~ 10 之環狀的烷基、碳數 6 ~ 20 之芳基或碳數 7 ~ 21 之芳烷基。 R^{13} 、 R^{14} 以及 R^{15} 分別獨立為碳數 1 ~ 10 之直鏈狀、碳數 3 ~ 10 之分枝狀或碳數 3 ~ 10 之環狀的烷基、碳數 6 ~ 20 之芳基或碳數 7 ~ 21 之芳烷基。 R^{13} 、 R^{14} 以及 R^{15} 之中的 2 個亦可互相鍵結形成環結構。 $*$ 表示與氧原子之鍵結部位。

【0148】 R^3 分別獨立為氫原子、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基。 R^4 分別獨立為氫原子或碳數 1 以上且 5 以下之烷基。

【0149】 d 為 1 以上且 3 以下之數， e 為 0 以上且 2 以下之數， f 為 0 以上且未達 3 之數， g 為超過 0 且 3 以下之數， $d + e + f + g = 4$ 。

【0150】 在有多個 R^{13} 、 R^{14} 以及 R^{15} 時其分別獨立選自前述取代基的任一者。

【0151】 在通式 (1) 中，作為 R^3 ，具體上可示例：氫原子、

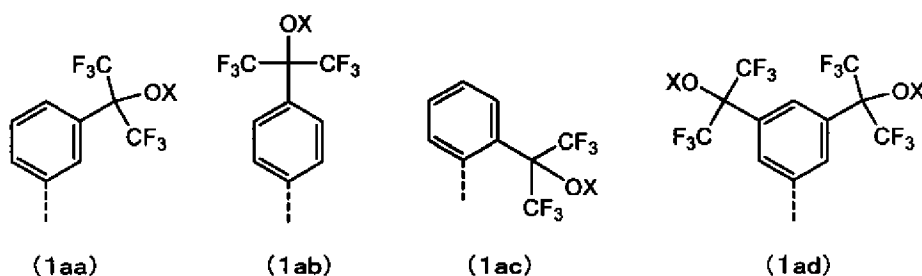
甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基。並且，作為 R^4 ，具體上可示例：氫原子、甲基、乙基。在上述 d、e、f 以及 g 之理論值中，d 以 1 或 2 之整數為佳。e 以 0 以上且 2 以下之整數為佳，以 0 或 1 之整數為較佳。f 以 0 以上且 2 以下之整數為佳，以 0 或 1 之整數為較佳。g 以 1 以上且 3 以下之整數為佳，以 2 或 3 之整數為較佳。a 以 1 或 2 為佳。

【0152】 並且，d 以 1 以上且 2 以下之數為佳。e 以 0 以上且 2 以下之數為佳，以 0 以上且 1 以下之數為較佳。f 以 0 以上且 2 以下之數為佳，以 0 以上且 1 以下之數為較佳。g 以 1 以上且 3 以下之數為佳，以 2 以上且 3 以下之數為較佳。

【0153】 其中，就製造容易性的觀點而言，由通式 (1) 中的通式 (1a) 所示之含 HFIP 基芳基的數量以 1 個為佳。亦即，d 為 1 之構成單元係作為通式 (1) 之構成單元尤佳之例。

【0154】 由通式 (1) 中的通式 (1a) 所示之基以通式 (1aa) ~ (1ad) 所示之基之任一者為尤佳。

【0155】 [化 14]

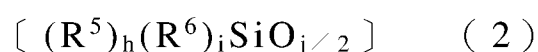


【0156】 通式 (1aa) ~ (1ad) 中，虛線表示原子鍵。

【0157】 在一實施型態中，由通式 (1) 所示的第 1 構成單元

以由單一之構成單元而成為佳。於此，所謂「由單一之構成單元而成」，意謂由通式（1）中的 a 之數、d 之數、 R^3 之取代基種類及其數量的 e 之數、 OR^4 之取代基種類（惟排除羥基以及烷氧基）及其數量的 f（惟在 f 之中排除羥基以及烷氧基之數）之數一致的構成單元而成。

【0158】〔由通式（2）所示的第 2 構成單元〕



【0159】通式（2）中， R^5 為取代基，所述取代基選自經環氧基、氧呔基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基或內酯基之任一者所取代的碳數 1 以上且 30 以下之一價的有機基。

【0160】 R^6 為選自由氫原子、鹵基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基、羥基、碳數 1 以上且 3 以下之烷氧基及碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基而成之群組的取代基。

【0161】h 為 1 以上且 3 以下之數，i 為 0 以上且未達 3 之數，j 為超過 0 且 3 以下之數， $h+i+j=4$ 。

【0162】在有多個 R^5 、 R^6 時，其分別獨立選自上述之取代基的任一者。

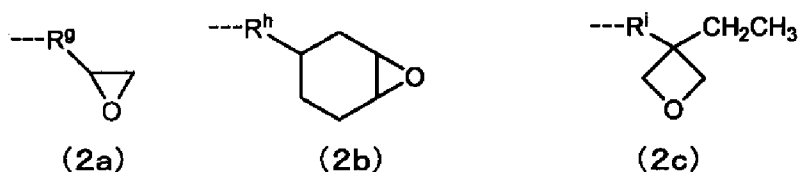
【0163】在通式（2）的 h、i、j 之理論值中，i 以 0 以上且 2 以下之整數為佳，以 0 或 1 之整數為較佳。j 以 1 以上且 3 以下之整數為佳，以 2 或 3 之整數為較佳。並且，就取得容易性的觀點而言，h 之值以 1 為尤佳。此等之中，h 為 1 且 i 為 0 甚且 j 為

3 的構成單元係作為通式 (2) 之構成單元尤佳之例。作為 R^6 ，具體上可示例：氫原子、甲基、乙基、苯基、甲氧基、乙氧基、丙氧基。

【0164】 並且， h 以 1 以上且 2 以下之數為佳，以 1 為較佳。 i 以 0 以上且 2 以下之數為佳，以 0 以上且 1 以下之數為較佳。 j 以 1 以上且 3 以下之數為佳，以 2 以上且 3 以下之數為較佳。

【0165】 在由通式 (2) 所示的第 2 構成單元之 R^5 基包含環氧基、氧呔基或內酯基的情況下，可對自一實施型態之樹脂組成物或光敏性樹脂組成物獲得的固化膜或圖案固化膜賦予與在接觸面具有矽、玻璃、樹脂等的各種基材之間的良好密合性。並且，在 R^5 基包含丙烯醯基或甲基丙烯醯基的情況下，可獲得固化性高的膜體，可獲得良好的抗溶劑性。在 R^5 基包含環氧基、氧呔基的情況下， R^5 基以由下述通式 (2a)、(2b)、(2c) 所示之基為佳。

【0166】 [化 15]



【0167】 通式 (2a)、(2b) 以及 (2c) 中， R^g 、 R^h 、 R^i 分別獨立表示二價的連結基。虛線表示原子鍵。

【0168】 於此，在 R^g 、 R^h 以及 R^i 為二價的連結基的情況下，作為二價的連結基可列舉例如碳數為 1~20 之伸烷基，亦可包含

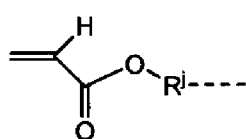
CG20P017TW(2021TWP4148)

1 個或 1 個以上形成醚鍵的部位。在碳數為 3 以上的情況下，該伸烷基可分枝，分離的碳彼此亦可連結形成環。在碳數為 2 以上的情況下，亦可包含 1 個或 1 個以上於碳－碳之間插入氧形成醚鍵的部位，作為二價的連結基以此等為良佳例。

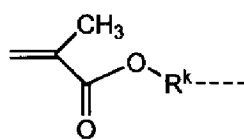
【0169】 若要以係為原料的烷氧矽烷來示例由通式（2）所示的第 2 構成單元之中尤佳者，可列舉：3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷（信越化學工業股份有限公司製，製品名：KBM-403）、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷（同公司，製品名：KBE-403）、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷（同公司，製品名：KBE-402）、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷（同公司，製品名：KBM-402）、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷（同公司，製品名：KBM-303）、2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、8-環氧丙氧基辛基三甲氧基矽烷（同公司，製品名：KBM-4803）、[(3-乙基-3-氧呋)甲氧基]丙基三甲氧基矽烷、[(3-乙基-3-氧呋)甲氧基]丙基三乙氧基矽烷等。

【0170】 在 R^5 基包含丙烯醯基或甲基丙烯醯基的情況下，以選自下述通式（3a）或（4a）的基為佳。

【0171】 [化 16]



(3a)



(4a)

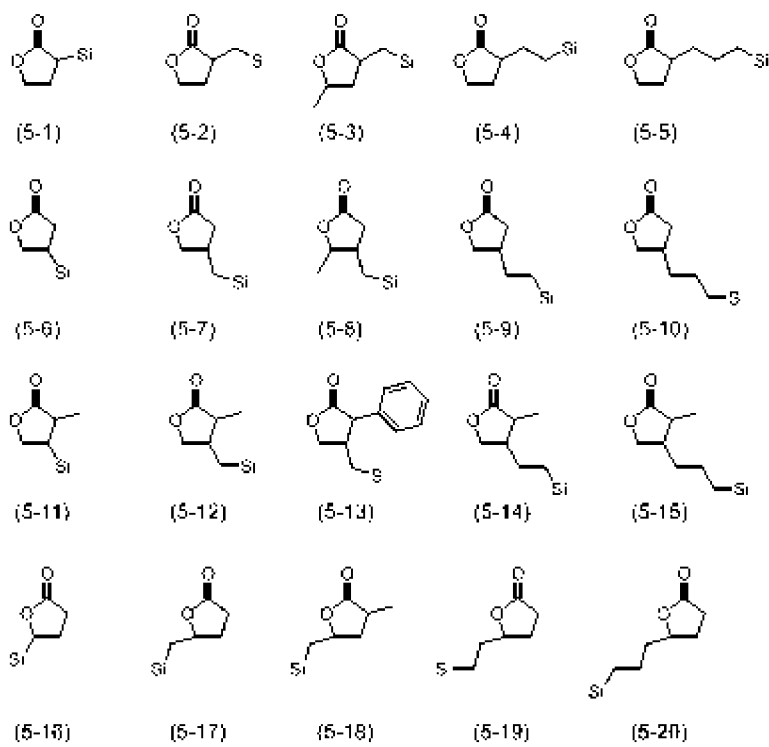
【0172】 通式 (3a) 或 (4a) 中， R^j 以及 R^k 分別獨立表示二價的連結基。虛線表示原子鍵。

【0173】 作為在 R^j 以及 R^k 為二價的連結基的情況下之良佳例，可再次舉出作為 R^g 、 R^h 以及 R^i 之良佳基而舉出者。

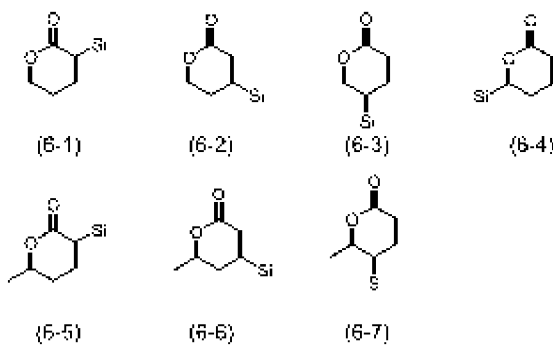
【0174】 由通式 (2) 所示的第 2 構成單元之中，若要以係為原料的烷氧矽烷示例尤佳者，可列舉：3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製，製品名：KBM-503)、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷(同公司，製品名：KBE-503)、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷(同公司，製品名：KBM-502)、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷(同公司，製品名：KBE-502)、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(同公司，製品名：KBM-5103)、8-甲基丙烯醯氧基辛基三甲氧基矽烷(同公司，製品名：KBM-5803)等。

【0175】 R^5 基在包含內酯基的情況下，若要以 R^5-Si 之結構標示，以選自下面的通式 (5-1) ~ (5-20)、通式 (6-1) ~ (6-7)、通式 (7-1) ~ (7-28) 或通式 (8-1) ~ (8-12) 的基為佳。

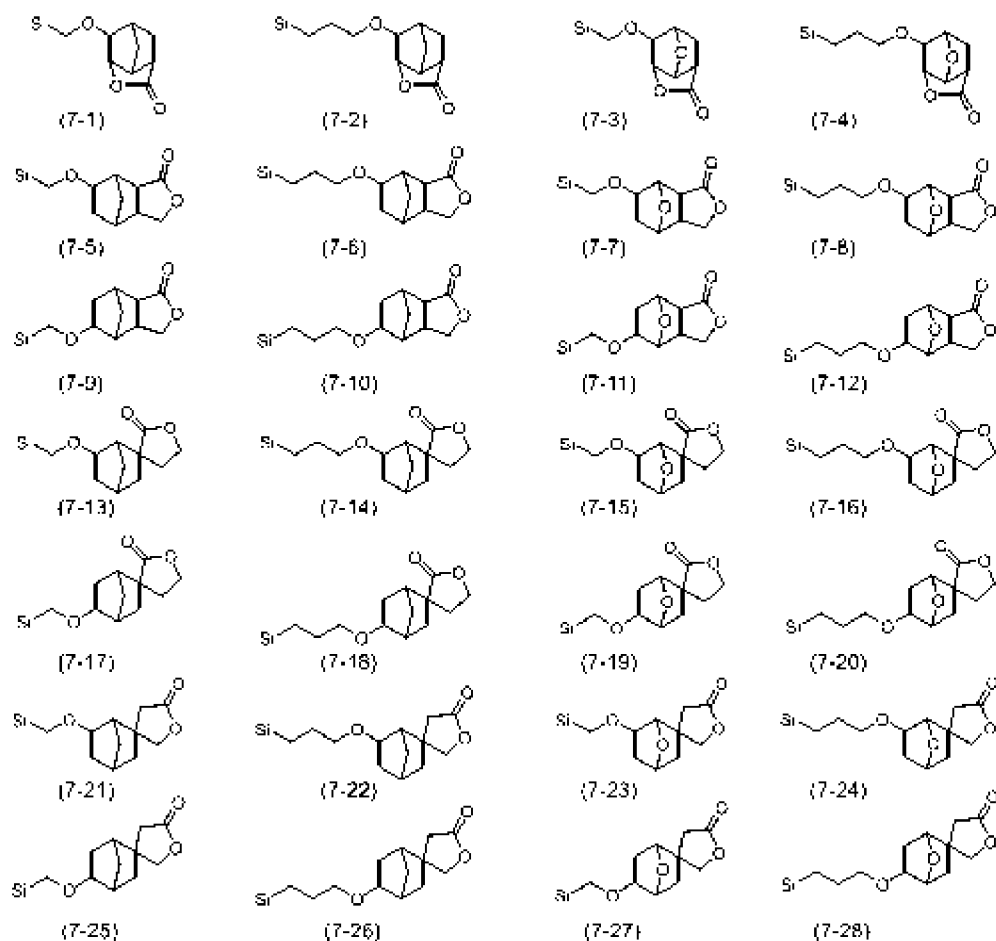
【0176】 [化 17]



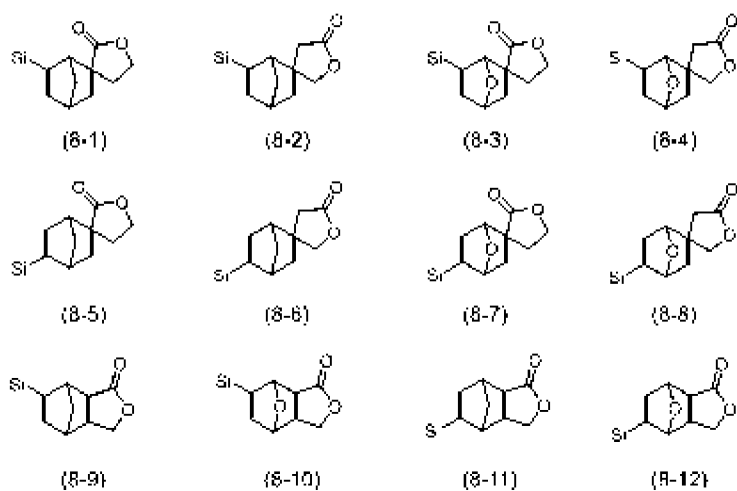
【0177】〔化 18〕



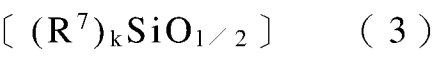
【0178】〔化 19〕



【0179】〔化 20〕



【0180】〔由通式（3）所示的第 3 構成單元〕



【0181】 通式(3)中， R^7 為選自由鹵基、烷氧基及羥基而成之群組的取代基。

【0182】 k 為 0 以上且未達 4 之數， l 為超過 0 且 4 以下之數， $k + l = 4$ 。

【0183】 並且， k 以 0 以上且 3 以下之數為佳。 l 以 1 以上且 4 以下之數為佳。

【0184】 如同於上已述，通式(3)中的 $O_{1/2}$ 具有選自由 Q1 ~ Q4 單元而成之群組的至少 1 個即可。並且，亦可包含 Q0 單元。

【0185】 Q0 單元：Si 原子的 4 個原子鍵全部為能夠水解／聚縮的基（鹵基、烷氧基或羥基等得形成矽氧烷鍵的基）之結構。

【0186】 Q1 單元：Si 原子的 4 個原子鍵之中，1 個形成矽氧烷鍵，其餘 3 個全部為上述能夠水解／聚縮的基之結構。

【0187】 Q2 單元：Si 原子的 4 個原子鍵之中，2 個形成矽氧烷鍵，其餘 2 個全部為上述能夠水解／聚縮的基之結構。

【0188】 Q3 單元：Si 原子的 4 個原子鍵之中，3 個形成矽氧烷鍵，其餘 1 個為上述能夠水解／聚縮的基之結構。

【0189】 Q4 單元：Si 原子的 4 個原子鍵全部形成矽氧烷鍵之結構。

【0190】 因為由通式(3)所示的第 3 構成單元具有與極力排除了有機成分之 SiO_2 相近的結構，故可對自樹脂組成物或光敏性樹脂組成物獲得的固化膜或圖案固化膜賦予耐熱性或透明性、化

學抗性。

【0191】 由通式(3)所示的第3構成單元，可將四烷氧矽烷、四鹵矽烷（例如四氯矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四異丙氧基矽烷等）或此等之寡聚物作為原料，將其水解／聚縮，藉此結合至聚合物或係為聚矽氧烷化合物之（a）與係為金屬氧烷化合物之（b）的至少1個之中，所述聚矽氧烷化合物具有由通式(1)所示的構成單元，所述金屬氧烷化合物具有由通式(1-A)所示的構成單元。

【0192】 作為寡聚物，可列舉：Silicate 40（平均5聚物，多摩化學工業股份有限公司製）、Ethyl Silicate 40（平均5聚物，可兒康股份有限公司製）、Silicate 45（平均7聚物，多摩化學工業股份有限公司製）、M Silicate 51（平均4聚物，多摩化學工業股份有限公司製）、Methyl Silicate 51（平均4聚物，可兒康股份有限公司製）、Methyl Silicate 53A（平均7聚物，可兒康股份有限公司製）、Ethyl Silicate 48（平均10聚物，可兒康股份有限公司製）、EMS-485（Ethyl Silicate 與 Methyl Silicate 之混合品，可兒康股份有限公司製）等矽酸酯化合物。就容易處理的觀點而言，矽酸酯化合物可合適使用。

【0193】 將在樹脂組成物中的聚合物或在係為聚矽氧烷化合物之（a）與係為金屬氧烷化合物之（b）的至少一個所包含的Si原子之總量定為100莫耳%時，所述聚矽氧烷化合物具有由通式

(1) 所示的構成單元，所述金屬氧烷化合物具有由通式 (1-A) 所示的構成單元，由通式 (1) 所示的構成單元 (第 1 構成單元) 以包含 5 莫耳%~100 莫耳%為佳。以包含 8 莫耳%~100 莫耳%為較佳。

【0194】 並且，在聚合物或係為聚矽氧烷化合物之 (a) 與係為金屬氧烷化合物之 (b) 的至少 1 個除了第 1 構成單元以外，還包含第 2 構成單元或第 3 構成單元的情況下，聚合物或係為聚矽氧烷化合物之 (a) 與係為金屬氧烷化合物之 (b) 的至少 1 個之中的各構成單元之以 Si 原子計的比例分別以第 2 構成單元 0~80 莫耳%，第 3 構成單元 0~90 莫耳% (其中第 2 構成單元與第 3 構成單元為合計 1~95 莫耳%) 之範圍為佳，所述聚矽氧烷化合物具有由通式 (1) 所示的構成單元，所述金屬氧烷化合物具有由通式 (1-A) 所示的構成單元。

【0195】 並且，第 2 構成單元較佳亦可定為 2~70 莫耳%，更佳亦可定為 5~40 莫耳%。

【0196】 並且，第 3 構成單元較佳亦可定為未達 5 莫耳%或超過 50 莫耳%之範圍，更佳亦可定為未達 5 莫耳%或超過 60 莫耳%之範圍。並且，在第 3 構成單元未達 5 莫耳%的情況下，下限並非受限者，但例如以 0 莫耳%以上為佳，較佳亦可定為超過 0 莫耳%。並且，在第 3 構成單元超過 50 莫耳%的情況下，上限並非受限者，但例如亦可定為 95 莫耳%以下。

【0197】 Si 原子的莫耳%，舉例而言能夠根據 ^{29}Si NMR 下的尖峰面積比求得。

【0198】 [除此之外的構成單元 (任意成分)]

【0199】 於樹脂組成物中的聚合物或係為聚矽氧烷化合物之 (a) 與係為金屬氧烷化合物之 (b) 的至少 1 個，除了於前已述之各構成單元以外，在對於後敘述之 (C) 溶劑之溶解性或做成固化膜或圖案固化膜時的耐熱性、透明性等的調整之目的上，亦可包含含有 Si 原子之其他的構成單元 (以下有時亦單純記載為「任意成分」)，所述聚矽氧烷化合物具有由通式 (1) 所示的構成單元，所述金屬氧烷化合物具有由通式 (1-A) 所示的構成單元。該任意成分可列舉例如氯矽烷或烷氧矽烷。此外，有時會將氯矽烷、烷氧矽烷稱作「其他的 Si 單體」。

【0200】 作為氯矽烷，具體上可示例：二甲基二氯矽烷、二乙基二氯矽烷、二丙基二氯矽烷、二苯基二氯矽烷、雙 (3,3,3-三氟丙基) 二氯矽烷、甲基 (3,3,3-三氟丙基) 二氯矽烷、甲基三氯矽烷、乙基三氯矽烷、丙基三氯矽烷、異丙基三氯矽烷、苯基三氯矽烷、甲基苯基三氯矽烷、三氟甲基三氯矽烷、五氟乙基三氯矽烷、3,3,3-三氟丙基三氯矽烷等。

【0201】 作為烷氧矽烷，具體上可示例：二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二丙氧基矽烷、二甲基二苯氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二乙基二

丙氧基矽烷、二乙基二苯氧基矽烷、二丙基二甲氧基矽烷、二丙基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、二苯基二苯氧基矽烷、雙(3,3,3-三氟丙基)二甲氧基矽烷、甲基(3,3,3-三氟丙基)二甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基苯基二乙氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、乙基三丙氧基矽烷、丙基三丙氧基矽烷、異丙基三丙氧基矽烷、苯基三丙氧基矽烷、甲基三異丙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、丙基三異丙氧基矽烷、異丙基三異丙氧基矽烷、苯基三異丙氧基矽烷、三氟甲基三甲氧基矽烷、五氟乙基三甲氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三乙氧基矽烷。

【0202】 上述任意成分可單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。

【0203】 其中，就提高獲得的圖案固化膜之耐熱性與透明性之目的而言，以苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基二乙氧基矽烷為佳；就提高獲得的圖案固化膜之柔軟性並防止破裂等之目的而言，以二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷為佳。

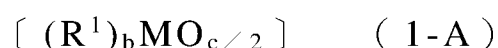
【0204】 於將在樹脂組成物中的聚合物或在係為聚矽氧烷化合物之（a）與係為金屬氧烷化合物之（b）的至少 1 個所包含的

Si 原子之總量定為 100 莫耳%時的作為任意成分包含的 Si 原子之比例並非特別受限者，但例如亦可定為 0~99 莫耳%，良佳亦可定為 0~95 莫耳%，較佳亦可定為 10~85 莫耳%，所述聚矽氧烷化合物具有由通式 (1) 所示的構成單元，所述金屬氧烷化合物具有由通式 (1-A) 所示的構成單元。

【0205】 [(B) 由通式 (1-A) 所示的構成單元]

【0206】 (B) 為由下述通式 (1-A) 所示的構成單元。

【0207】 並且，(b) 為具有由下述通式 (1-A) 所示的構成單元之金屬氧烷化合物。



【0208】 通式 (1-A) 中，M 為選自由 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Pd、Ag、Sn、Cs、Ba、W 及 Hf 而成之群組的至少 1 種， R^1 分別獨立為氫原子、羥基、鹵基、碳數 1 以上且 5 以下之烷氧基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基。b 為 0 以上且未達 4 之數，c 為超過 0 且 4 以下之數， $b+c=3$ 或 4。

【0209】 於此，在由通式 (1-A) 所示的構成單元中，b 以及 c 作為理論值，b 為 0~4 之整數，c 為 0~4 之整數。並且，所謂 $b+c=3$ 或 4 係指理論值之合計為 3 或 4。然而，藉由例如可量測 Ti、Zr、Al、Hf、In、Sn 等的多核 NMR 量測而獲得的值，由於 b 以及 c 分別以平均值的形式獲得，故該平均值的 b 亦可為四捨五

入成為 0 以上且 4 以下之小數（惟 $b < 4.0$ ）， c 亦可為四捨五入成為 0 以上且 4 以下之小數（惟 $c \neq 0$ ）。此外，理論值 $c = 0$ 表示構成單元為單體的情況，平均值 $c \neq 0$ 表示化合物之全部非單體的情況。因此，所謂 c 作為理論值為 0~4 之整數， c 作為藉由該多核 NMR 量測而獲得的值為四捨五入成為 0 以上且 4 以下之小數（惟 $c \neq 0$ ），表示在包含由通式（1-A）所示的構成單元之化合物之中亦可包含單體，但並非全部為單體之結構的情況。

【0210】 由通式（1-A）所示的構成單元，可將包含選自由 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Pd、Ag、Sn、Cs、Ba、W 及 Hf 而成之群組的金屬之烷氧化合物、鹵素化合物或此等之寡聚物作為原料，將該原料水解／聚縮，藉此結合至聚合物或係為金屬氧烷化合物之（b）之中，所述金屬氧烷化合物具有由通式（1-A）所示的構成單元。

【0211】 其中，以碳數 1 以上且 5 以下之烷氧化合物或鹵素種為氯的鹵素化合物為佳。關於金屬物種，以利用氟系的蝕刻氣體之去除容易的 Ge、Mo 或 W 為佳。 R^1 以羥基、鹵基、碳數 1 以上且 5 以下之烷氧基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基或苯基為佳。

【0212】 若要將賦予由通式（1-A）所示的構成單元之單體以烷氧化合物來示例，可示例：四甲氧化鍺、四乙氧化鍺、四丙氧化鍺、四丁氧化鍺、四戊氧化鍺、四己氧化鍺、四環戊氧化鍺、四環己氧化鍺、四烯丙氧化鍺、四苯氧化鍺、（一、二或三）甲氧化

(一、二或三)乙氧化鋇、(一、二或三)乙氧化(一、二或三)丙氧化鋇、四乙氧化鋇、四乙氧化鎢、四苯氧化鎢等。

【0213】 並且，若要將賦予由通式 (1-A) 所示的構成單元之單體以鹵素化合物來示例，可示例：四氯化鋇、四溴化鋇、甲基三氯鋇、苯基三氯鋇等。

【0214】 前述聚合物中的 (B) 之含量能夠適宜選擇。舉例而言，在將 (A) 與成分 (B) 之合計定為 100 質量%時，若 (B) 定為 1 質量%~90 質量%，則在製成固化膜或圖案固化膜時易於調整至期望的 EUV 光敏度故良佳。並且，較佳亦可定為 10 質量%~80 質量%。

【0215】 同樣地 (b) 相對於 (a) 與 (b) 之合計量的含量能夠適宜選擇。舉例而言，在將 (a) 與 (b) 之合計定為 100 質量%時，若 (b) 定為 1 質量%~90 質量%，則在製成固化膜或圖案固化膜時易於調整至期望的 EUV 光敏度故良佳。並且，較佳亦可定為 10 質量%~80 質量%。

【0216】 並且，就 EUV 光敏度提升與蝕刻選擇性提升之觀點而言，樹脂組成物中所包含的 (B) 之含量，在利用 X 射線光電子光譜法量測該樹脂組成物固化而成的固化膜時，以通式 (1-A) 中的 M 原子之合計含量呈 0.3 atm%以上且未達 20 atm%的量為佳。

【0217】 同樣就 EUV 光敏度提升與蝕刻選擇性提升之觀點而

言，樹脂組成物中所包含的 (b) 之含量，在利用 X 射線光電子光譜法量測該樹脂組成物固化而成的固化膜時，以通式 (1-A) 中的 M 原子之合計含量呈 0.3 atm% 以上且未達 20 atm% 的量為佳。

【0218】 在本說明書中，各元素的含量係藉由 X 射線光電子光譜法，以除氫原子以外之檢測到的元素之存在比例的形式量測。各元素的含量具體而言，可使用日本電子股份有限公司 (JEOL) 的光電子光譜裝置 (XPS) 作為裝置，舉例而言使用 JPS-9000MC，作為 X 射線源可使用 $MgK\alpha$ (1253.6 eV)，在量測範圍為直徑 6 mm 之條件下進行量測。

【0219】 [(C) 溶劑]

【0220】 在一實施型態中，樹脂組成物可進一步包含 (C) 溶劑。

【0221】 (C) 溶劑可包含選自由乙酸丙二醇一甲醚酯、丙二醇一甲基醚、環己酮、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、二丙酮醇、二乙二醇二甲醚、甲基異丁基酮、乙酸-3-甲氧丁酯、2-庚酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、二元醇類、二元醇醚類及二元醇醚酯類而成之群組的至少 1 種的化合物。

【0222】 作為二元醇、二元醇醚、二元醇醚酯之具體例，可列舉：大賽璐股份有限公司製的 CELTOL (註冊商標)、東邦化學工業股份有限公司製的 HISOLVE (註冊商標) 等。具體上可列舉：乙酸環己酯、二丙二醇二甲基醚、二乙酸丙二酯、二丙二醇甲基

正丙基醚、乙酸二丙二醇甲基醚酯、二乙酸-1,4-丁二酯、二乙酸-1,3-丁二酯、二乙酸-1,6-己二酯、乙酸-3-甲氧丁酯、乙酸乙二醇一丁基醚酯、乙酸二乙二醇一乙基醚酯、乙酸二乙二醇一丁基醚酯、三乙酸甘油酯、1,3-丁二醇、丙二醇正丙基醚、丙二醇正丁基醚、二丙二醇甲基醚、二丙二醇乙基醚、二丙二醇正丙基醚、二丙二醇正丁基醚、三丙二醇甲基醚、三丙二醇正丁基醚、三乙二醇二甲基醚、二乙二醇甲基丁基醚、三丙二醇二甲基醚、三乙二醇二甲基醚，但並非受限於此等者。

【0223】 在一實施型態中，在將樹脂組成物或光敏性樹脂組成物定為 10 質量份時，於樹脂組成物或光敏性樹脂組成物所包含的(C)溶劑之量以定為 50 質量份以上至 500 質量份以下為佳，以 80 質量份以上至 400 質量份以下為較佳。藉由將溶劑之含量定為上述範圍內，變得易於將以適度的膜厚均勻化的樹脂膜塗布成膜。並且，(C)溶劑亦可自上述之溶媒組合 2 種以上使用。

【0224】 [添加劑 (任意成分)]

【0225】 在一實施型態中，於樹脂組成物中可在不顯著損及樹脂組成物之優異的特性之範圍內含有下述的成分作為添加劑。

【0226】 舉例而言，在提升塗布性、調平性、成膜性、儲存穩定性或消泡性等目的上，亦可包含界面活性劑等添加劑。具體上可列舉：係為市售之界面活性劑的 DIC 股份有限公司製的商品名 MEGAFAC，商品編號 F142D、F172、F173 或 F183；Sumitomo 3M

Limited 製的商品名 FLUORAD，商品編號 FC-135、FC-170C、FC-430 或 FC-431；AGC 清美化學股份有限公司製的商品名 SURFLON，商品編號 S-112、S-113、S-131、S-141 或 S-145；或 Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd.製的商品名 SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032 或 SF-8428。

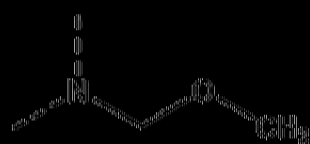
【0227】 在添加此等界面活性劑的情況下，其摻含量以相對於（A）或（a）100 質量份定為 0.001 質量份以上且 10 質量份以下為佳。此外，MEGAFAC 為 DIC 股份有限公司之氟系添加劑（界面活性劑／表面改質劑）的商品名，FLUORAD 為 Sumitomo 3M Limited 製之氟系界面活性劑的商品名，以及 SURFLON 為 AGC 清美化學股份有限公司之氟系界面活性劑的商品名，各自已註冊商標。

【0228】 可在提升所獲得的固化膜或圖案固化膜之化學抗性之目的上摻合固化劑作為其他成分。作為該固化劑，可示例：三聚氰胺固化劑、脲樹脂固化劑、多元酸固化劑、異氰酸酯固化劑或環氧固化劑。可想見該固化劑主要與包含於（A）或（B）或者（a）或（b）的羥基或烷氧基反應，並形成交聯結構。

【0229】 具體上可示例：二異氰酸異佛酮酯、二異氰酸六亞甲酯、二異氰酸甲苯酯或二異氰酸二苯甲烷酯等異氰酸酯類，及其異三聚氰酸、嵌段異氰酸酯或縮二脲體等，烷基化三聚氰胺、羥甲基三聚氰胺、亞胺基三聚氰胺等三聚氰胺樹脂或脲樹脂等胺基

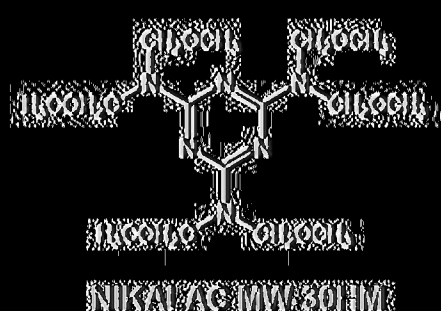
化合物，或透過雙酚 A 等多元酚與表氯醇之反應而獲得之具有 2 個以上的環氧基之環氧固化劑。具體而言，以具有由式 (11) 所示的結構之固化劑為較佳，具體上可列舉由式 (11a) ~ (11d) 所示的三聚氰胺衍生物或脲衍生物（商品名 NIKALAC，由 Sanwa Chemical Co., Ltd. 製）（此外式 (11) 中，虛線意謂原子鍵）。

[0230] [化 21]



(11)

[0231] [化 22]



(11a)



(11b)



(11c)



(11d)

[0232] 在添加此等固化劑的情況下，其摻合量以相對於(A)或(a) 100 質量份定為 0.001 質量份以上且 10 質量份以下為佳。

且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基。

【0242】 R^4 分別獨立為氫原子或碳數 1 以上且 5 以下之烷基。

【0243】 a 為 1~5 之數。 d 為 1 以上且 3 以下之數。

【0244】 e 為 0 以上且 2 以下之數。 cc 為 1 以上且 3 以下之數。

【0245】 $d + e + cc = 4$ 。

【0246】 X 為氫原子或酸不穩定性基。

【0247】 通式 (1-2) 中， M 為選自由 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Pd、Ag、Sn、Cs、Ba、W 及 Hf 而成之群組的至少 1 種。

【0248】 R^8 分別獨立為氫原子、羥基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基。

【0249】 R^9 為碳數 1~5 之烷氧基或鹵素。

【0250】 m 為 0 以上且 3 以下之數， n 為 1 以上且 4 以下之數， $m + n = 3$ 或 4。

【0251】 作為由通式 (1-2) 所示的金屬化合物之良佳例， M 為選自由 Ge、Mo 及 W 而成之群組的至少 1 種。 R^8 為鹵基、碳數 1 以上且 5 以下之烷氧基。具體上可列舉：四甲氧化鎢、四乙氧化鎢、四丙氧化鎢、四丁氧化鎢、四戊氧化鎢、四己氧化鎢、四環戊氧化鎢、四環己氧化鎢、四烯丙氧化鎢、四苯氧化鎢、(一、二或三)甲氧化(一、二或三)乙氧化鎢、(一、二或三)乙氧化(一、

二或三)丙氧化鋇、四乙氧化鋁、四乙氧化錫、四苯氧化錫、四氯化鋇、四溴化鋇、甲基三氯鋇、苯基三氯鋇等。

【0252】 〈2〉使用預先經寡聚物化的原料之聚縮

【0253】 藉由將係為第 1 構成單元之原料的由通式 (9) 所示的鹵矽烷類或由通式 (10) 所示的烷氧矽烷或由通式 (1y) 所示的矽化合物預先水解聚縮而寡聚物化，將其與係為由通式 (1-A) 所示的構成單元之原料的由於後敘述之通式 (1-2) 所示的金屬化合物水解聚縮，藉此可製造具有上述 (A) 與上述 (B) 的聚合物，亦可將其作為樹脂組成物使用。或者，亦可針對該聚合物進行於後敘述之一連串操作來製造樹脂組成物。

【0254】 並且，藉由將係為由通式 (1-A) 所示的構成單元之原料的由於後敘述之通式 (1-2) 所示的金屬化合物預先水解聚縮而寡聚物化，將其與係為第 1 構成單元之原料的由通式 (9) 所示的鹵矽烷類或由通式 (10) 所示的烷氧矽烷或由通式 (1y) 所示的矽化合物水解聚縮，藉此可製造具有上述 (A) 與上述 (B) 的聚合物，亦可將其作為樹脂組成物使用。或者，亦可針對該聚合物進行於後敘述之一連串操作來製造樹脂組成物。

【0255】 並且，藉由將係為第 1 構成單元之原料的由通式 (9) 所示的鹵矽烷類或由通式 (10) 所示的烷氧矽烷或由通式 (1y) 所示的矽化合物預先水解聚縮而寡聚物化，同時藉由將係為由通式 (1-A) 所示的構成單元之原料的由於後敘述之通式 (1-2) 所

示的金屬化合物預先水解聚縮而寡聚物化，並將雙方的寡聚物混合而水解聚縮，藉此可製造具有上述（A）與上述（B）的聚合物，亦可將其作為樹脂組成物使用。或者，亦可針對該聚合物進行於後敘述之一連串操作來製造樹脂組成物。

【0256】 此外，上述之寡聚物以 2 聚物～5 聚物為佳。

【0257】 在上述之〈1〉以及〈2〉中的水解聚縮中，亦可視需求添加為任意成分的用以獲得於上已述之第 2 構成單元的單體、用以獲得於上已述之第 3 構成單元的單體或其他於上已述之 Si 單體來進行。並且上述任意成分亦可添加預先經寡聚物化者。

【0258】 本水解聚縮反應可利用在鹵矽烷類（以氯矽烷為佳）或烷氧矽烷之水解以及縮合反應中的一般方法來進行。

【0259】 茲舉出使用單體原料之態樣作為具體例來說明。首先，將係為前述（A）、前述（B）之原料的鹵矽烷類或烷氧矽烷在室溫（指不特別加熱或冷卻的環境溫度，通常為約 15℃以上且約 30℃以下。下同。）下採取指定量至反應容器內之後，將用以水解鹵矽烷類或烷氧矽烷的水、用以使聚縮反應進行的觸媒、依期望之反應溶媒加入至反應容器內做成反應溶液。此時的反應材料之放入順序並不受限於此，可以任意的順序放入來做成反應溶液。並且，在併用任意成分的情況下，與前述鹵矽烷類或烷氧矽烷同樣加入至反應容器內即可。

【0260】 隨後，一邊攪拌此反應溶液一邊以指定時間、指定溫

度使水解以及縮合反應進行，藉此可獲得包含具有上述（A）與上述（B）之聚合物的樹脂組成物。水解縮合所需的時間雖亦取決於觸媒的種類，但通常為 3 小時以上且 24 小時以下，反應溫度為室溫（例如 25℃）以上且 200℃以下。在進行加熱的情況下，為了防止反應系統中的未反應原料、水、反應溶媒及／或觸媒往反應系統外蒸餾掉，以將反應容器做成封閉系統或安裝冷凝器等回流裝置來使反應系統回流為佳。反應後，就樹脂組成物之處理的觀點而言，以去除殘存於反應系統內的水、生成的醇以及觸媒為佳。水、醇、觸媒之去除亦可利用萃取作業來進行，亦可將甲苯等不會對反應造成負面影響之溶媒加入至反應系統內並以迪安－斯達克管進行共沸去除。

【0261】 在水解以及縮合反應中使用的水量並不特別受限。就反應效率的觀點而言，以相對於係為原料之烷氧矽烷或鹵矽烷類所含有的水解性基（烷氧基或鹵素原子基，在包含雙方的情況下為烷氧基以及鹵素原子基）之總莫耳數為 0.01 倍以上且 15 倍以下為佳。

【0262】 用以使聚縮反應進行的觸媒並無特別限制，但可良佳使用酸觸媒、鹼觸媒。作為酸觸媒的具體例，可列舉：鹽酸、硝酸、硫酸、氫氟酸、磷酸、乙酸、草酸、三氟乙酸、甲磺酸、三氟甲磺酸、樟腦磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、甲酸、順丁烯二酸、丙二酸或琥珀酸等多元羧酸或其酐等。作為鹼觸媒的具體例，

可列舉：三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己基胺、三庚基胺、三辛基胺、二乙基胺、三乙醇胺、二乙醇胺、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、氫氧化四甲銨等。作為觸媒的使用量，以相對於係為原料之烷氧矽烷或鹵矽烷類所含有的水解性基（烷氧基或鹵素原子基，在包含雙方的情況下為烷氧基以及鹵素原子基）之總莫耳數為 0.001 倍以上且 0.5 倍以下為佳。

【0263】 在水解以及縮合反應中，未必需要使用反應溶媒，可混合原料化合物、水、觸媒來進行水解縮合。另一方面，在使用反應溶媒的情況下，其種類並非特別受限者。其中，就對原料化合物、水、觸媒之溶解性的觀點而言，以極性溶媒為佳，以醇系溶媒為更佳。具體上可列舉：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、二丙酮醇、丙二醇一甲基醚等。作為在使用反應溶媒的情況下之使用量，可使用使水解縮合反應在均勻系統進行所需的任意量。並且亦可將（C）溶劑使用於反應溶媒。

【0264】 〈3〉預先聚合物化而獲得的（a）與（b）之摻混

【0265】 並且，至少將預先聚合物化而獲得的上述（a）與上述（b）用眾所周知的方法混合，藉此製造包含上述（a）與上述（b）的混合物，亦可將其作為樹脂組成物使用。或者，亦可針對該混合物進行於後敘述之一連串操作來製造樹脂組成物。在混合時，以不會產生源自原料的成分之析出的方式使其分散為佳。因此，亦可進一步含有（C）溶劑。由（a）之通式（1）所示的第 1

構成單元中的 HFIP 基可提高與 (b) 之相容性，且可實現源自原料的成分之析出——尤其係 (b) 之析出——受到抑制的樹脂組成物以及光敏性樹脂組成物，所述 (b) 包含 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Pd、Ag、Sn、Cs、Ba、W 以及 Hf 等 EUV 吸光度高的金屬物種。

【0266】〔通式 (1) 的構成單元之原料化合物的合成方法〕

【0267】係為用以賦予通式 (1) 之第 1 構成單元的聚合原料之由式 (10) 或通式 (1y) 所示的烷氧矽烷類以及由式 (9) 所示的鹵矽烷類，係國際專利公開第 2019/167770 號所記載之眾所周知的化合物，遵循眾所周知之文獻的說明來合成即可。

【0268】於上述〈1〉、〈2〉所敘述之水解聚縮中，第 1 構成單元之原料與由通式 (1-A) 所示的構成單元之原料的比例，在將第 1 構成單元與由通式 (1-A) 所示的構成單元之合計定為 100 質量%時，以由通式 (1-A) 所示的構成單元呈 1 質量%~90 質量%的比例為佳。

【0269】並且，於上述〈3〉所敘述之 (a) 與 (b) 的摻混中，在將 (a) 與 (b) 之合計定為 100 質量%時，以 (b) 呈 1 質量%~90 質量%的比例為佳。

【0270】並且，於上述〈1〉、〈2〉所獲得的聚合物之分子量亦可定為以重量平均分子量計 500~50000，以 800~40000 為佳，以 1000~30000 之範圍為更佳。該分子量能夠藉由調整觸媒的量

或聚合反應的溫度來做成期望之範圍內。

【0271】 並且，於上述〈3〉所敘述之（a）與（b）的摻混後之分子量亦可定為以重量平均分子量計 500～50000，以 800～40000 為佳，以 1000～30000 之範圍為更佳。該分子量能夠藉由調整（a）與（b）之混合比率或（a）與（b）之個別的分子量來做成期望之範圍內。

【0272】 在一實施型態中，在以上述〈1〉、〈2〉進行水解聚縮時或在其之前，對由通式（1-2）所示的金屬化合物添加螯合劑，則該水解聚縮的反應均勻性會提升，故為良佳。

【0273】 並且，在以上述〈3〉獲得預先經聚合物化的（b）之際的水解聚縮時或在其之前，對由通式（1-2）所示的金屬化合物添加螯合劑，則該水解聚縮的反應均勻性會提升，故為良佳。

【0274】 作為螯合劑之例，可舉出：乙醯丙酮、苯甲醯基丙酮、二苯甲醯基甲烷等 β -二酮；乙醯乙酸乙酯、苯甲醯乙酸乙酯等 β -酮酸酯等。

【0275】 於此，針對在上述〈1〉～〈3〉所敘述之「一連串操作」予以說明。

【0276】 於稀釋使用的溶劑中，由於可使用選自於上已述之（C）溶劑的 1 種以上之溶劑，故省略詳細的說明。並且，利用溶劑稀釋或濃縮聚合物時的濃度定為樹脂組成物要求的濃度即可，並不特別受限。舉例而言，相對於樹脂組成物 100 質量份，亦可

將聚合物定為 0.5 質量份以上且 100 質量份以下。

【0277】 並且，濃縮亦可採用蒸發器等一般方法。

【0278】 並且，萃取亦可採用如使用分液漏斗的一般方法。在上述之聚合物的製造中，亦可藉由萃取去除在水解聚縮反應後殘存於系統內的水、生成的醇以及觸媒。

【0279】 並且，在上述之聚合物與水分層的情況下亦可進行水洗，亦可將上述之聚合物溶解於與水分層的溶媒而做成有機溶液來進行水洗。

【0280】 並且，離子交換樹脂純化亦可係為藉由與市售的離子交換樹脂接觸來減低系統內的金屬含量。

【0281】 並且，過濾亦可係為藉由一般手法減低系統內的粒子等不溶物。

【0282】 此外，因為由上述通式（1-A）之 M 所示的原子與上述通式（1）的 Si 原子易於中介氧原子而形成鍵結，易於獲得更均勻的樹脂組成物，故於上述〈1〉～〈3〉所敘述之樹脂組成物的製造方法之中，以〈1〉以及〈2〉為佳，以〈1〉為尤佳。

【0283】 〔固化膜〕

【0284】 藉由將本樹脂組成物塗布於基材上並使其固化，可形成固化膜。在一實施型態中，將樹脂組成物塗布於基材上後，可藉由以 80°C 以上且 350°C 以下的溫度加熱使樹脂組成物固化，並形成固化膜。

【0285】 〔附多層膜之基板〕

【0286】 在一實施型態中，可提供將本樹脂組成物固化而成的固化膜使用於下層膜之附多層膜之基板。在圖 1 的 S0 繪示附多層膜之基板 100 的一例。附多層膜之基板 100，舉例而言，在基材 101 上具有有機層 103，在有機層 103 上具有為上述樹脂組成物的固化物之光阻的下層膜 105，在下層膜 105 上具有光阻層 107。

【0287】 準備基材 101。作為基材 101，可因應所形成的附圖案之基板的用途而選自矽晶圓、金屬、玻璃、陶瓷、塑膠製的基材。具體上可列舉例如：矽、氮化矽、玻璃、聚醯亞胺（凱通）、聚對酞酸乙二酯、聚碳酸酯及聚萘二甲酸乙二酯等作為使用於半導體或顯示器等之基材。並且，基材 101 亦可於其表面具有矽、金屬、玻璃、陶瓷、樹脂等的任意層體，所謂「基材上」，可為基材表面，亦可為中介該層體。

【0288】 將用以形成有機層 103 的有機物塗布液塗布於基材 101。作為為形成有機層 103 而使用的有機物塗布液，可列舉例如：含有具有酚結構、雙酚結構、萘環結構、萸結構、呋唑結構等的酚醛清漆樹脂；環氧樹脂；脲樹脂；異氰酸酯樹脂或聚醯亞胺樹脂的塗布液等，但並非特別受限於此等者。並且，有機層 103 之厚度可定為 5 nm 以上且 20000 nm 以下。

【0289】 作為往基材 101 上的塗布方法，可使用旋塗、浸塗、

噴塗、棒塗、塗布機、噴墨或輥塗器等眾所周知之塗布方法而無特別限制。

【0290】 之後，藉由加熱經塗布有機物塗布液的基材 101 可獲得有機層 103。加熱處理只要可將溶劑去除至獲得有機層 103 不會輕易流動或變形的程度即可，例如以 100～400℃，30 秒以上且 30 分鐘以下的條件加熱即可。

【0291】 其次，藉由將本樹脂組成物塗布於有機層 103 上並使其固化，可獲得光阻的下層膜 105。塗布本樹脂組成物的方法可使用於上已述之塗布方法。並且，藉由以 80℃以上且 350℃以下的溫度加熱，可使樹脂組成物固化，形成下層膜 105。

【0292】 此外，下層膜 105 的厚度可做成 5 nm 以上且 500 nm 以下。

【0293】 藉由將光阻液塗布於下層膜 105 上並加熱，可形成光阻層 107。能夠利用於附多層膜之基板 100 的光阻材料並不特別受限。此外，在本實施型態中，光阻層 107 可以正型的光阻材料構成，亦可以負型的光阻材料構成。藉由以上的工序，可形成本實施型態相關的附多層膜之基板 100。

【0294】 〔使用附多層膜之基板的圖案化方法〕

【0295】 其次，針對使用本附多層膜之基板的圖案化方法（在本說明書中，有時亦稱作「附圖案之基板的製作方法」）予以說明。圖 1 係說明本發明之一實施型態相關的附圖案之基板 150 的

製造方法之示意圖。

【0296】 附圖案之基板 150 的製作方法可包含後面的第 0～5 工序。

第 0 工序：準備本附多層膜之基板 100 之工序。

第 1 工序：中介遮光板（光罩）109 將光阻層 107 曝光後，以顯影液將經曝光的光阻層 107 顯影來獲得圖案之工序。

第 2 工序：中介光阻層 107 的圖案來進行下層膜 105 的乾蝕刻，獲得下層膜 105 的圖案之工序。

第 3 工序：中介下層膜 105 的圖案來進行有機層 103 的乾蝕刻，在有機層 103 獲得圖案之工序。

第 4 工序：中介有機層 103 的圖案來進行基材 101 的乾蝕刻，在基材 101 獲得圖案之工序。

第 5 工序：去除有機層 103 來獲得附圖案之基板 150 之工序。

【0297】 [第 0 工序]

【0298】 準備本附多層膜之基板 100 之工序（工序 S0）亦可比照於上已述之附多層膜之基板 100 的製造工序來進行，省略詳細的說明。

【0299】 [第 1 工序]

【0300】 其次，以用以形成目標之圖案的期望之形狀的遮光板（光罩）109，將已於第 0 工序準備的本附多層膜之基板 100 遮光，並進行對光阻層 107 照射光線的曝光處理，藉此獲得曝光後

的光阻層 107。曝光後的光阻層 107 包含為經曝光之部分的曝光部與未經曝光之部分。

【0301】 曝光處理可使用眾所周知的方法。作為光源，可使用光源波長為 1 nm～600 nm 之範圍的光線。若要具體示例，可使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、KrF 準分子雷射（波長 248 nm）、ArF 準分子雷射（波長 193 nm）或 EUV 光（波長 6 nm～27 nm、以 13.5 nm 為佳）等。曝光量可配合使用的光誘導性化合物之種類或量、製造工序等來調節，並非特別受限者，但亦可定為 1～10000 mJ/cm² 左右，良佳亦可定為 10～5000 mJ/cm² 左右。

【0302】 在本實施型態中，由於配置於光阻層 107 之正下方的下層膜 105 藉由係為包含 EUV 吸光度高的金屬物種之均勻液的樹脂組成物所形成，故可使由 EUV 光子而來的二次電子自下層膜 105 返回至光阻 107 層側，提高 EUV 光敏度。

【0303】 曝光後，可視需求在顯影工序之前進行曝光後加熱。此外，曝光後加熱的溫度以適於使用的光阻材料之溫度範圍來進行即可，並且，曝光後加熱的時間亦以適於使用的光阻材料之時間來進行即可，並不特別受限。

【0304】 其次，藉由將於第 1 工序獲得的曝光後之光阻層 107 顯影，可去除曝光部，形成期望之形狀的圖案（工序 S1）。此外，圖 1 為正型之圖案固化膜的製造方法之說明圖，但在獲得負型之

圖案固化膜的情況下，藉由進行顯影，曝光部以外的部分會去除，未由遮光板 109 遮光的所謂係為曝光部的光阻層 107 會成為圖案。

【0305】 所謂顯影，係藉由使用鹼性的溶液作為顯影液將未曝光部或曝光部溶解、清洗去除來形成圖案。

【0306】 作為使用的顯影液，只要係可以指定的顯影法去除期望的光阻層者，即並非特別受限者。

【0307】 作為顯影法，可使用浸漬法、液灘法（puddle method）、噴灑法等眾所周知的方法，顯影時間可因應光阻材料來設定。之後，可視需求來進行清洗、潤洗、乾燥等，形成目標之光阻層 107。

【0308】 〔第 2 工序〕

【0309】 中介光阻層 107 的圖案來進行下層膜 105 的乾蝕刻（工序 S2）。在第 2 工序中，可藉由氟系氣體進行下層膜 105 的乾蝕刻。上述光阻層 107 的圖案會成為保護膜，在乾蝕刻後該光阻層 107 會減少膜厚而殘留或者消失。在圖 1 之工序 S2 中，記載為光阻層 107 的圖案會在乾蝕刻後消失。作為使用於下層膜 105 之乾蝕刻的氟系氣體，可示例： CF_4 、 CH_3F 、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 C_3F_6 、 C_4F_6 、 C_4F_8 等，但並非受限於此等者。

【0310】 〔第 3 工序〕

【0311】 其次，中介下層膜 105 的圖案來進行有機層 103 的

乾蝕刻，在有機層 103 獲得圖案（工序 S3）。在第 3 工序中，可藉由氧系氣體進行有機層 103 的乾蝕刻。上述下層膜 105 的圖案會成為保護膜，在乾蝕刻後該下層膜 105 會減少膜厚而殘留或者消失。在圖 1 之工序 S3 中，記載為下層膜 105 的圖案會在乾蝕刻後消失。作為使用於有機層 103 之乾蝕刻的氧系氣體，可示例： O_2 、 CO 、 CO_2 等，但並非受限於此等者。

【0312】〔第 4 工序〕

【0313】其次，中介有機層 103 的圖案來進行基材 101 的乾蝕刻，在基材 101 獲得圖案（工序 S4）。在第 4 工序中，可藉由氟系氣體或氯系氣體進行基材的乾蝕刻。該下層膜 103 的圖案會成為保護膜，在乾蝕刻後會減少膜厚而殘留或者幾乎消失。在圖 1 之工序 S4 中，記載為下層膜 103 的圖案會在乾蝕刻後殘留。作為使用於基材 101 之乾蝕刻的氟系氣體或氯系氣體，可示例： CF_4 、 CH_3F 、 CH_2F_2 、 CHF_3 、 C_3F_6 、 C_4F_6 、 C_4F_8 、三氟化氯、氯、三氯硼烷、二氯硼烷等，但並非受限於此等者。

【0314】〔第 5 工序〕

【0315】在形成圖案後，去除有機層 103（若為光阻層 107 或下層膜 105 亦殘留的情況亦將此等去除），藉此可獲得具有期望之圖案的附圖案之基板 150（工序 S5）。

【0316】如以上所說明，由於附多層膜之基板 100 在光阻層 107 之正下方具有下層膜 105，所述下層膜 105 藉由係為包含 EUV

吸光度高的金屬物種之均勻液的樹脂組成物所形成，故可使由 EUV 光子而來的二次電子自下層膜 105 返回至光阻 107 層側，提高 EUV 光敏度，獲得具有微細的圖案的附圖案之基板 150。

【0317】〔光敏性樹脂組成物〕

【0318】在一實施型態中，亦可將本樹脂組成物作為光敏性樹脂組成物使用。在此情況下，光敏性樹脂組成物除了本樹脂組成物以外進一步包含（D）光誘導性化合物。

【0319】〔（D）光誘導性化合物〕

【0320】作為（D）光誘導性化合物，舉例而言可使用選自由羰基二疊氮基、光酸產生劑、光鹼產生劑及光自由基產生劑而成之群組的至少 1 種，但並非受限於此等者。

【0321】由於羰基二疊氮化合物一曝光就會釋放氮分子而分解，在分子內生成羧酸基，故使由上述光敏性塗布液獲得的光敏性塗布膜之對鹼顯影液的溶解性提升。並且，在未曝光部位中抑制光敏性塗布膜的鹼溶解性。因此，含有羰基二疊氮化合物的光敏性塗布膜在未曝光部位與曝光部位中會產生對鹼顯影液之溶解性的差異，可形成正型的圖案。

【0322】羰基二疊氮化合物係具有例如 1,2-羰基二疊氮基等羰基二疊氮基的化合物。作為 1,2-羰基二疊氮化合物，可列舉例如：1,2-羰基-2-二疊氮基-4-磺酸、1,2-羰基-2-二疊氮基-5-磺酸、1,2-羰基-2-二疊氮基-4-磺醯氯以及 1,2-羰基-2-二疊氮基-5-磺醯氯。若使用

醌二疊氮化合物，則可獲得對係為一般紫外線的水銀燈之 i 線（波長 365 nm）、h 線（波長 405 nm）、g 線（436 nm）敏感的正型之光敏性塗布膜。

【0323】 作為醌二疊氮化合物之市售品，可列舉：東洋合成工業股份有限公司製的 NT 系列、4NT 系列、PC-5；三寶化學研究所股份有限公司製的 TKF 系列、PQ-C 等。

【0324】 本光敏性樹脂組成物中之作為（D）光誘導性化合物的醌二疊氮化合物之摻含量未必有所限制，但在將（A）或（a）定為 100 質量份時，舉例而言，以 1 質量份以上且 30 質量份以下為佳，以 5 質量份以上且 20 質量份以下為更佳的態樣。藉由使用適量的醌二疊氮化合物，可易於兼顧充分的圖案化性能與獲得的圖案化固化膜之透明性或折射率等光學物理特性。

【0325】 茲針對光酸產生劑予以說明。光酸產生劑係藉由光照射而產生酸的化合物，藉由在曝光部位中產生的酸促進矽醇縮合反應亦即溶膠凝膠聚合反應，由鹼顯影液所致的溶解速度會顯著降低，亦即可實現對鹼顯影液之耐受性。並且，於（A）或（a）內具有環氧基或氧呔基的情況下，由於能夠促進各自的固化反應故為佳。另一方面，未曝光部不會引發此作用而由鹼顯影液所溶解，形成對應曝光部位之形狀的負型圖案。

【0326】 若要具體示例光酸產生劑，可列舉：鎢鹽、鎳鹽、磺醯基重氮甲烷、N-磺醯基氧基醯亞胺或肟-O-磺酸酯。此等光酸產

生劑可單獨使用，亦可合併 2 種類以上來使用。作為市售品之具體例，可列舉：商品名：Irgacure 290、Irgacure PAG121、Irgacure PAG103、Irgacure CGI1380、Irgacure CGI725（以上為美國 BASF 公司製）；商品名：PAI-101、PAI-106、NAI-105、NAI-106、TAZ-110、TAZ-204（以上為 Midori Kagaku Co., Ltd.製）；商品名：CPI-200K、CPI-210S、CPI-101A、CPI-110A、CPI-100P、CPI-110P、CPI-310B、CPI-100TF、CPI-110TF、HS-1、HS-1A、HS-1P、HS-1N、HS-1TF、HS-1NF、HS-1MS、HS-1CS、LW-S1、LW-S1NF（以上為 San-Apro Ltd.製）；商品名：TFE-TRIAZINE、TME-TRIAZINE 或 MP-TRIAZINE（以上為三和化學股份有限公司製），但並非受限於此等者。

【0327】 本光敏性樹脂組成物中之作為（D）光誘導性化合物的光酸產生劑之摻含量未必有所限制，但在將（A）或（a）定為 100 質量份時，舉例而言，以 0.01 質量份以上且 10 質量份以下為佳，以 0.05 質量份以上且 5 質量份以下為更佳的態樣。藉由使用適量的光酸產生劑，可易於兼顧充分的圖案化性能與組成物的儲存穩定性。

【0328】 其次，針對光鹼產生劑予以說明。光鹼產生劑係藉由光照射而產生鹼（陰離子）的化合物，在曝光部位中產生之鹼會使溶膠凝膠反應進行，由鹼顯影液所致的溶解速度會顯著降低，亦即可實現對鹼顯影液之耐受性。另一方面，未曝光部不會引發

此作用而由鹼顯影液所溶解，形成對應曝光部位之形狀的負型圖案。

【0329】 若要具體示例光鹼產生劑，可列舉醯胺、胺鹽等。作為市售品之具體例，可列舉：商品名：WPBG-165、WPBG-018、WPBG-140、WPBG-027、WPBG-266、WPBG-300、WPBG-345（以上為富士軟片和光純藥製）；2-(9-側氧吡-2-基)丙酸-1,5,7-三氮雙環[4.4.0]癸-5-烯鹽（2-(9-Oxoxanthen-2-yl)propionic Acid 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene Salt）、2-(9-側氧吡-2-基)丙酸（2-(9-Oxoxanthen-2-yl)propionic Acid）、苯乙酮-O-苯甲肟（Acetophenone O-Benzoyloxime）、環己基胺甲酸-2-硝基苄酯（2-Nitrobenzyl Cyclohexylcarbamate）、環己基胺甲酸-1,2-雙(4-甲氧苯基)-2-氧乙酯（1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-2-oxoethyl Cyclohexylcarbamate）（以上為東京化成製）；商品名：EIPBG、EITMG、EINAP、NMBC（以上為 Eiweiss 製），但並非限定於此等者。

【0330】 此等光酸產生劑以及光鹼產生劑可單獨使用或混合2種以上來使用，亦可與其他的化合物組合來使用。

【0331】 作為與其他的化合物之組合，具體上可列舉：4,4'-雙(二甲基胺基)二苯基酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基酮、甲基二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、4-(二甲基胺基)苯甲酸乙酯、4-(二甲基胺基)苯甲酸-2-乙基己酯等胺的組合並進一步對此將氯化

二苯基鎳等鎳鹽組合於其者、與甲基藍等色素以及胺組合者等。

【0332】 本光敏性樹脂組成物中之作為(D)光誘導性化合物的光鹼產生劑之摻含量未必有所限制，但在將(A)或(a)定為100質量份時，舉例而言，以0.01質量份以上且10質量份以下為佳，以0.05質量份以上且5質量份以下為更佳的態樣。藉由以於此所示的量使用光鹼產生劑，可進一步優化所獲得的圖案固化膜之化學抗性與組成物之儲存穩定性等的平衡。

【0333】 並且，本光敏性樹脂組成物亦可進一步含有敏化劑。藉由含有敏化劑，在曝光處理中會促進(D)光誘導性化合物之反應，提升靈敏度或圖案解析度。

【0334】 敏化劑並不特別受限，但以使用會因熱處理而汽化的敏化劑或會因光線照射而褪色的敏化劑為佳。此敏化劑雖需對曝光處理中的曝光波長（舉例而言，365 nm（i線）、405 nm（h線）、436 nm（g線））擁有光吸收，但由於若就此殘存於圖案固化膜則在可見光區域存在吸收，因此透明性會降低。於此，為了防止由敏化劑所致的透明性之降低，所使用的敏化劑以會因熱固化等熱處理而汽化的化合物或會因於後敘述之漂白曝光等光線照射而褪色的化合物為佳。

【0335】 作為上述之藉由熱處理而汽化的敏化劑以及藉由光照射而退色的敏化劑之具體例，可列舉：3,3'-羰基雙(二乙基胺基香豆素)等香豆素；9,10-蒽醌等蒽醌、二苯基酮、4,4'-二甲氧基二

苯基酮、苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮、苯甲醛等芳族酮；聯苯、1,4-二甲苯、9-蒽酮、蒽、菲、聯伸三苯、芘、蒽、9-苯基蒽、9-甲氧基蒽、9,10-二苯基蒽、9,10-雙(4-甲氧基苯基)蒽、9,10-雙(三苯基矽基)蒽、9,10-二甲氧基蒽、9,10-二乙氧基蒽、9,10-二丙氧基蒽、9,10-二丁氧基蒽、9,10-二戊氧基蒽、2-三級丁基-9,10-二丁氧基蒽及 9,10-雙(三甲基矽基乙炔基)蒽等縮合芳族等。作為可於商業上取得者，可舉出 ANTHRACURE (川崎化成工業股份有限公司製) 等。

【0336】 在添加此等敏化劑的情況下，其摻含量相對於 (A) 或 (a) 100 質量份以定為 0.001 質量份以上且 10 質量份以下為佳。

【0337】 並且，上述之敏化劑要分別單獨使用或混合二種以上來使用，所屬技術領域中具有通常知識者因應用途、使用環境以及限制適切判斷即可。

【0338】 [使用光敏性樹脂組成物的圖案化方法]

【0339】 其次，對使用本光敏性樹脂組成物的圖案化方法 (在本說明書中，有時亦稱作「圖案固化膜的製作方法」) 予以說明。圖 2 係說明本發明之一實施型態相關的負型之圖案固化膜 211 的製造方法之示意圖。此外，本發明亦能夠製造正型的圖案固化膜 211。

【0340】 本光敏性樹脂組成物亦能夠使用於圖 1 所示的附圖

案之基板 150 的製作。在此情況下，多層膜不需要光阻層 107，且僅由下層膜 105 與有機膜 103 之二層所構成即可，由於對大幅度的工序削減有所貢獻，該光敏性樹脂組成物非常有用。

【0341】 本說明書中的「圖案固化膜」係在曝光工序之後顯影而形成圖案並使獲得的圖案固化之固化膜。以下將予以說明。

【0342】 圖案固化膜 211 的製作方法可包含接下來的第 1～4 工序。

第 1 工序：將本光敏性塗布液塗布於基材 201 上，加熱而形成光敏性塗布膜 203 之工序。

第 2 工序：中介遮光板（光罩）205 來將光敏性塗布膜 203 曝光之工序。

第 3 工序：將曝光後的光敏性塗布膜 203 顯影來形成圖案膜 207 之工序。

第 4 工序：加熱圖案膜 207，藉此使圖案膜 207 固化來轉化成圖案固化膜 211 之工序。

【0343】 〔第 1 工序〕

【0344】 準備基材 201（工序 S11-1）。作為塗布本光敏性樹脂組成物的基材 201，因應所形成的圖案固化膜的用途而選自矽晶圓、金屬、玻璃、陶瓷、塑膠製的基材。具體上可列舉：矽、氮化矽、玻璃、聚醯亞胺（凱通）、聚對酞酸乙二酯、聚碳酸酯、聚萘二甲酸乙二酯等作為使用於例如半導體或顯示器等之基材。

並且，基材 201 亦可於表面具有矽、金屬、玻璃、陶瓷、樹脂等任意層體，所謂「基材上」可為基材表面，亦可為中介該層體。

【0345】 作為往基材 201 上的塗布方法，可使用旋塗、浸塗、噴塗、棒塗、塗布機、噴墨或輥塗器等眾所周知之塗布方法而無特別限制。

【0346】 之後，藉由加熱經塗布本光敏性樹脂組成物的基材 201，可獲得光敏性塗布膜 203（工序 S11-2）。加熱處理只要可將溶劑去除至獲得的光敏性塗布膜 203 不會輕易流動或變形的程度即可，例如以 80～120℃、30 秒以上且 5 分鐘以下的條件加熱即可。

【0347】 [第 2 工序]

【0348】 其次，以用以形成目標之圖案的期望之形狀的遮光板（光罩）205 將於第 1 工序獲得的光敏性塗布膜 203 遮光，將光線照射至光敏性塗布膜 203 進行曝光處理，藉此獲得曝光後的光敏性塗布膜 203（工序 S12）。曝光後的光敏性塗布膜 203 包含係為經曝光之部分的曝光部 203a 與未經曝光之部分。

【0349】 曝光處理可使用眾所周知的方法。作為光源，可使用光源波長為 1 nm～600 nm 之範圍的光線。若要具體示例，可使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、KrF 準分子雷射（波長 248 nm）、ArF 準分子雷射（波長 193 nm）或 EUV 光（波長 6 nm～27 nm、以 13.5 nm 為佳）等。曝光量可配合使用的光誘導

性化合物之種類或量、製造工序等來調節，雖非特別受限者，但亦可定為 $1 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ 左右，良佳亦可定為 $10 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ 左右。

【0350】 曝光後，可視需求在顯影工序之前進行曝光後加熱。曝光後加熱的溫度以 $60 \sim 180^\circ\text{C}$ ，曝光後加熱的時間以 30 秒 $\sim$ 10 分鐘為佳。

【0351】 [第 3 工序]

【0352】 其次，藉由將於第 2 工序獲得的曝光後之光敏性塗布膜 203 顯影，可去除曝光部 203a 以外的部分，形成具有期望之形狀之圖案的膜體（以下，有時稱作「圖案膜」）207（工序 S13）。此外，圖 2 雖為負型之圖案固化膜的製造方法之說明圖，但在獲得正型之圖案固化膜的情況下，藉由進行顯影，會去除曝光部 203a，係為經遮光板 205 遮光的未曝光部之光敏性塗布膜 203 會成為圖案膜 207。使用光酸產生劑作為（D）光誘導性化合物，在 X 為氫原子的情況下會獲得負型之圖案固化膜，在 X 為酸不穩定性基的情況下會獲得正型之圖案固化膜。

【0353】 所謂顯影，係藉由使用鹼性的溶液作為顯影液將未曝光部或曝光部溶解、清洗去除來形成圖案。

【0354】 作為使用的顯影液，只要係可以指定的顯影法去除期望的光敏性塗布膜者，即非特別受限者。具體上可舉出：使用無機鹼、1 級胺、2 級胺、3 級胺、醇胺、4 級銨鹽以及此等之混

合物的鹼性水溶液。

【0355】 更具體而言可列舉：氫氧化鉀、氫氧化鈉、氨、乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、三乙醇胺、氫氧化四甲銨(簡稱：TMAH)等鹼性水溶液。其中，以使用 TMAH 水溶液為佳，尤其良佳為使用 0.1 質量%以上且 5 質量%以下的 TMAH 水溶液，以使用 2 質量%以上且 3 質量%以下的 TMAH 水溶液為較佳。

【0356】 作為顯影法，可使用浸漬法、液灘法 (puddle method)、噴灑法等眾所周知的方法，顯影時間亦可定為 0.1 分鐘以上且 3 分鐘以下。並且，以 0.5 分鐘以上且 2 分鐘以下為佳。之後，視需求進行清洗、潤洗、乾燥等，可在基材 201 上形成目標之圖案膜 207。

【0357】 並且，形成圖案膜 207 後，以進一步進行漂白曝光為佳。目的在於藉由使在圖案膜 207 中殘存的光誘導性化合物光解來提升最終獲得的圖案固化膜 211 之透明性。漂白曝光可進行與第 2 工序同樣的曝光處理。

【0358】 [第 4 工序]

【0359】 其次，藉由將在第 3 工序獲得的圖案膜 (包含經漂白曝光的圖案膜) 207 加熱處理，獲得最終的圖案固化膜 211 (工序 S14)。藉由加熱處理，變得能夠使在 (A) 或 (a) 中作為未反應性基殘存的烷氧基或矽醇基縮合。並且，變得能夠藉由熱分解來去除光誘導性化合物或該光誘導性化合物的光解產物。

【0360】 作為此時的加熱溫度，以 80°C以上且 400°C以下為佳，以 100°C以上且 350°C以下為較佳。加熱處理時間亦可定為 1 分鐘以上且 90 分鐘以下，以定為 5 分鐘以上且 60 分鐘以下為佳。藉由將加熱溫度定為上述之範圍內，可充分進行縮合或固化反應、光誘導性化合物或該光誘導性化合物之光解產物的熱分解，獲得期望的化學抗性、耐熱性、透明性。並且，能夠抑制構成圖案固化膜 211 的成分之熱分解或形成的膜體之龜裂（破裂），可獲得對基材 201 之密合性良好的膜體。可藉由此加熱處理在基材 201 上形成目標之圖案固化膜 211。

【0361】 『實施例』

【0362】 以下，將藉由實施例進一步具體說明本發明，但本發明只要不超出其要旨，即非受限於以下實施例者。

【0363】 實施例中，除非另有特別註記，否則將一部分的化合物標示如下。

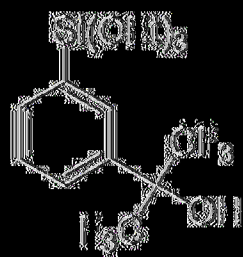
【0364】

Ph-Si：苯基三乙氧基矽烷

PGMEA：乙酸丙二醇一甲醚酯

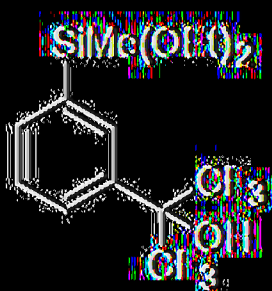
【0365】 HFA-Si：由以下的化學式所示之化合物

【0366】 〔化 26〕



[0367] EHA-PCl-MES：由以下的化學式所示之化合物

[0368] [化 27]



[0369] 茲針對於各種量測中使用的裝置或量測條件予以說明。

[0370] [重量平均分子量量測]

[0371] 將於後敘述之樹脂組成物等的重量平均分子量（Mw）如同下述進行量測。使用東曹股份有限公司製高速 GPC 裝置，設備名 HLC-8320GPC，使用東曹股份有限公司製 TSKgel SuperHZ2000 作為管柱，溶媒使用四氫呋喃（THF），藉由聚苯乙烯換算進行量測。

[0372] [合成例 1 EHA-Si 的合成]

[0373] 以遵循國際專利公開第 2019/167770 號之記載的眾所周知的方法合成 EHA-Si。

[0374] [合成例 2 EHA-PCl-MES 的合成]

【0375】 以遵循國際專利公開第 2019／167770 號之記載的眾所周知的方法合成 HFA-PH-MES。

【0376】 [實施例 1]

【0377】 在反應容器中加入 HFA-Si 3.25 g (8 mmol) 、四乙氧化鎳 2.02 g (8 mmol) 、乙酸 0.19 g (3.2 mmol) ，在室溫下攪拌 24 小時後，在加入乙醇 3.68 g 攪拌 5 分鐘後加入純水 0.14 g (8 mmol) ，結果確認到與純水添加前不變維持均勻溶液的情況。之後，加入 69%硝酸 0.29 g (3.2 mmol) ，進一步攪拌 24 小時。最終獲得的反應溶液亦為均勻溶液。之後，添加 PGMEA 20 g ，在 50℃下進行蒸發器處理，獲得 18 g 的均勻溶液 (溶液 1) 。利用 GPC 量測的重量平均分子量 M_w 為 1890 。溶液 1 的 (A) 、 (B) 以及 (C) 記載於表 1 。

【0378】 [比較例 1]

【0379】 在反應容器中加入 Ph-Si 1.92 g (8 mmol) 、四乙氧化鎳 2.02 g (8 mmol) 、乙酸 0.19 g (3.2 mmol) ，在室溫下攪拌 24 小時後，在加入乙醇 3.68 g 攪拌 5 分鐘後加入純水 0.14 g (8 mmol) ，結果生成白色沉澱。

【0380】 [實施例 2]

【0381】 在反應容器中加入 HFA-Si 1.92 g (4.7 mmol) 、四乙氧化鎳 1.19 g (4.7 mmol) 、乙醇 3.0 g ，在 70℃下攪拌後，將乙醇 12 g 、純水 0.24 g 、順丁烯二酸 0.05 g (0.5 mmol) 之混合溶

液滴入，進一步攪拌 3 小時。最終獲得的反應溶液亦為均勻溶液。之後，添加 PGMEA 20 g，在 50°C 下進行蒸發器處理，獲得 18 g 的均勻溶液（溶液 2）。利用 GPC 量測的重量平均分子量 M_w 為 1660。溶液 2 的（A）、（B）以及（C）記載於表 1。

【0382】〔比較例 2〕

【0383】在反應容器中加入 Ph-Si 1.92 g（4.7 mmol）、四乙氧化鎢 1.19 g（4.7 mmol）、乙醇 3.0 g，在 70°C 下攪拌後，將乙醇 12 g、純水 0.24 g、順丁烯二酸 0.05 g（0.5 mmol）之混合溶液滴入，結果產生白色沉澱。

【0384】由實施例 1、2 與比較例 1、2 之結果，詳細雖不明瞭，但可想見 HFIP 基為提高與四乙氧化鎢之水解聚合時的相容性者。

【0385】〔實施例 3〕

【0386】在反應容器中加入 HFA-Si 1.92 g（4.7 mmol）、四乙氧化鎢 2.39 g（9.45 mmol）、四乙氧基矽烷 1.97 g（9.45 mmol）、乙醇 6.0 g，在 70°C 下攪拌後，將乙醇 18 g、純水 0.48 g、順丁烯二酸 0.14 g（1.2 mmol）之混合溶液滴入，進一步攪拌 3 小時。最終獲得的反應溶液亦為均勻溶液。之後，添加 PGMEA 20 g，在 50°C 下進行蒸發器處理，獲得 20 g 的均勻溶液（溶液 3）。利用 GPC 量測的重量平均分子量 M_w 為 6500。溶液 3 的（A）、（B）以及（C）記載於表 1。

【0387】 [實施例 4]

【0388】 在反應容器中加入 HFA-Si 1.30 g (3.2 mmol) 、四乙氧基矽烷 1.33 g (6.4 mmol) 、純水 1.15 g 、五水合氯化錫(IV) 2.24 g (6.4 mmol) 、乙醇 15 g 在室溫下攪拌，確認到成為均勻溶液之情況。之後在 80℃下攪拌 4 小時，最終獲得的反應溶液亦為均勻溶液。之後，添加 PGMEA 20 g，在 50℃下進行蒸發器處理，獲得 21 g 的均勻溶液（溶液 4）。利用 GPC 量測的重量平均分子量 M_w 為 1800。溶液 4 的（A）、（B）以及（C）記載於表 1。

【0389】 [比較例 3]

【0390】 在反應容器中加入 Ph-Si 0.77 g (3.2 mmol) 、四乙氧基矽烷 1.33 g (6.4 mmol) 、純水 1.15 g 、五水合氯化錫(IV) 2.24 g (6.4 mmol) 、乙醇 15 g 在室溫下攪拌，結果凝膠化並沉澱。

【0391】 [實施例 5]

【0392】 在反應容器中加入 HFA-Si 4.27 g (1.9 mmol) 、四乙氧化鎳 9.45 g (2.4 mmol) 、HFA-PH-MES 9.45 g (3.6 mmol) 、乙醇 6.0 g，在 70℃下攪拌後，將乙醇 18 g、純水 0.5 g、順丁烯二酸 0.14 g (1.2 mmol) 之混合溶液滴入，進一步攪拌 24 小時。最終獲得的反應溶液亦為均勻溶液。之後，添加 PGMEA 20 g，在 50℃下進行蒸發器處理，獲得 20 g 的均勻溶液（溶液 5）。利用 GPC 量測的重量平均分子量 M_w 為 6700。溶液 5 的（A）、（B）以及（C）記載於表 1~2。

【0393】 [表 1]

	液體特性	(A)	(B)	(C)
實施例 1	均勻溶液 (溶液 1)	R^2 由式 (1aa) 所示， X 為氫原子 R^4 為氫原子或者乙 基或其組合 d 為 1 e 為 0 f 為 0 以上且未達 3 之數 g 為超過 0 且 3 以 下之數 d+e+f+g 為 4	R^1 為羟基或者乙 氧基或其組合 M 為 Ge b 為 0 以上且 3 以 下之數 c 為 1 以上且 4 以 下之數 b+c 為 4	PGMEA
實施例 2	均勻溶液 (溶液 2)	R^2 由式 (1aa) 所示， X 為氫原子 R^4 為氫原子或者乙 基或其組合 d 為 1 e 為 0 f 為 0 以上且未達 3 之數 g 為超過 0 且 3 以 下之數 d+e+f+g 為 4	R^1 為羟基或者乙 氧基或其組合 M 為 Ge b 為 0 以上且 3 以 下之數 c 為 1 以上且 4 以 下之數 b+c 為 4	PGMEA
實施例 3	均勻溶液 (溶液 3)	R^2 由式 (1aa) 所示， X 為氫原子 R^4 為氫原子或者乙 基或其組合	R^1 為羟基或者乙 氧基或其組合 M 為 Ge b 為 0 以上且 3 以	PGMEA

		d 超過 0 且未達 1 e 為 0 f 為 0 以上且未達 4 之數 g 為超過 0 且未達 4 之數 d+e+f+g 為 4 R ⁷ 為羥基或者乙氧 基或其組合 k 為 0 以上且 3 以 下之數 l 為 1 以上且 4 以 下之數 k+l 為 4	下之數 c 為 1 以上且 4 以 下之數 b+c 為 4	
--	--	--	--	--

【0394】 [表 2]

實施例 4	均勻溶液 (溶液 4)	R ² 由式(1aa)所示， X 為氫原子 R ⁴ 為氫原子或者乙 基或其組合 d 超過 0 且未達 1 e 為 0 f 為 0 以上且未達 4 之數 g 為超過 0 且未達 4 之數 d+e+f+g 為 4 R ⁷ 為羥基或者乙氧 基或其組合	R ¹ 為羥基或者氯基 或其組合 M 為 Sn b 為 0 以上且 3 以下 之數 c 為 1 以上且 4 以下 之數 b+c 為 4	PGMEA
----------	----------------	---	---	-------

		k 為 0 以上且 3 以下之數 l 為 1 以上且 4 以下之數 k+l 為 4		
實施例 5	均勻溶液 (溶液 5)	R ² 由式 (1aa) 所示， X 為氫原子 R ⁴ 為氫原子或者乙基或其組合 R ³ 為甲基 d 為 1 e 為超過 0 且 3 以下之數 f 為 0 以上且未達 3 之數 g 為超過 0 且 3 以下之數 d+e+f+g 為 4	R ¹ 為羥基或者乙氧基或其組合 M 為 Ge b 為 0 以上且 3 以下之數 c 為 1 以上且 4 以下之數 b+c 為 4	PGMEA

【0395】〔比較例 4〕

【0396】以國際專利公開第 2019／167771 號記載的方法，合成由 HFA-Si 與 Silicate 40（平均 5 聚物，多摩化學工業股份有限公司製）而成的聚矽氧烷。利用 GPC 量測的重量平均分子量 Mw 為 1860。使獲得的聚矽氧烷 1 g 溶解於 PGMEA 10 g，獲得溶液 6。

【0397】〔蝕刻速度以及蝕刻選擇性的評價〕

【0398】將在上述之實施例 2 獲得的溶液 2、在實施例 3 獲
CG20P017TW(2021TWP4148)

得的溶液 3 以及在比較例 4 獲得的溶液 6，以孔隙尺寸 $0.22\ \mu\text{m}$ 的濾器過濾，分別在 SUMCO 股份有限公司製的直徑 4 吋、厚度 $525\ \mu\text{m}$ 的矽晶圓上以轉速 500 rpm 做旋塗後，使矽晶圓在加熱板上以 200°C 燒製 3 分鐘。如此一來，在矽晶圓上形成膜厚 $0.4\sim 0.6\ \mu\text{m}$ 的固化膜 2-1、3-1 以及 4-1。以 X 射線光電子光譜法量測獲得的固化膜之結果，通式 (1-A) 中的 M 原子之合計含量係固化膜 2-1 為 15 atm%、3-1 為 9 atm% 以及 4-1 為 4.1 atm%。此外，與上述同樣，使用在實施例 1 獲得的溶液 1、在實施例 5 獲得的溶液 5 於矽晶圓上分別形成固化膜 1-1 以及 5-1，相同以 X 射線光電子光譜法量測該固化膜之結果，通式 (1-A) 中的 M 原子之合計含量係固化膜 1-1 為 14 atm%，5-1 為 3.1 atm%。

【0399】 將所獲得的矽晶圓上之固化物膜以氟系氣體 (CF_4 以及 CHF_3)、氧系氣體 (CO_2 或 O_2) 乾蝕刻，針對各個氣體量測蝕刻速度，算出蝕刻選擇性。將蝕刻條件 (1) ~ (3) 揭示如下 (以下，有時會將蝕刻速度單純記載為速度，將蝕刻條件單純記載為條件)。

【0400】 [條件 (1)] 使用 CF_4 以及 CHF_3 作為氟系氣體

CF_4 流量：150 sccm

CHF_3 流量：50 sccm

Ar 流量：100 sccm

腔室壓力：10 Pa

施加電力：400 W

溫度：15°C

【0401】 [條件 (2)] 使用 CO₂ 作為氧系氣體

CO₂ 流量：300 sccm

Ar 流量：100 sccm

N₂ 流量：100 sccm

腔室壓力：2 Pa

施加電力：400 W

溫度：15°C

【0402】 [條件 (3)] 使用 O₂ 作為氧系氣體

O₂ 流量：400 sccm

Ar 流量：100 sccm

腔室壓力：2 Pa

施加電力：400 W

溫度：15°C

【0403】 蝕刻條件 (1) ~ (3) 下的蝕刻速度之量測值以及根據其求得之蝕刻速度比揭示於表 3。蝕刻速度比 A 係利用條件 (1) 之速度的量測值除以利用條件 (2) 之速度的量測值的值，蝕刻速度比 B 係利用條件 (1) 之速度的量測值除以利用條件 (3) 之速度的量測值的值。

【0404】 [表 3]

	蝕刻速度量測值（nm/min）			蝕刻選擇性	
	條件（1）	條件（2）	條件（3）	速度比 A	速度比 B
	CF ₄ +CHF ₃	CO ₂	O ₂		
固化膜 2-1	98	1	1.4	98	70
固化膜 3-1	104	0.7	1	146	104
固化膜 4-1	91	2	5	46	12

【0405】 如表 3 所示，自在實施例 2 獲得之溶液 2 所獲得的固化膜 2-1、自在實施例 3 獲得之溶液 3 所獲得的固化膜 3-1，比起自在比較例 4 獲得之溶液 6 所獲得的固化膜 4-1，氟系蝕刻速度值大，抗 O₂ 電漿蝕刻性優異（條件（2）、條件（3）的蝕刻速度值小），氟系氣體與氧系氣體的蝕刻選擇性優異（蝕刻選擇性的速度比 A、速度比 B 皆大）。

【符號說明】

【0406】

- 100:附多層膜之基板
- 101:基材
- 103:有機層
- 105:下層膜
- 107:光阻層
- 109:光罩
- 150:附圖案之基板
- 201:基材
- 203:光敏性塗布膜

203a:曝光部

205:光罩

207:圖案膜

211:圖案固化膜

S0~S5,S11-1,S11-2,S12~S14:工序

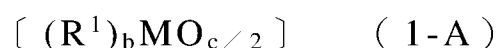
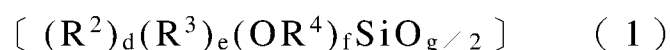
R^3 分別獨立為氫原子、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基， R^4 分別獨立為氫原子或碳數 1 以上且 5 以下之烷基，

d 為 1 以上且 3 以下之數， e 為 0 以上且 2 以下之數， f 為 0 以上且未達 3 之數， g 為超過 0 且 3 以下之數， $d + e + f + g = 4$ ）。

【請求項 2】 一種樹脂組成物，其包含

(a) 具有由下述通式 (1) 所示的構成單元之聚矽氧烷化合物，以及

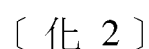
(b) 具有由下述通式 (1-A) 所示的構成單元之金屬氧烷 (metalloxane) 化合物；

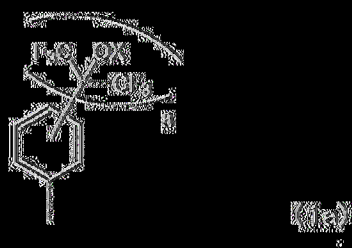


(前述通式 (1-A) 中， M 為選自由 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Pd、Ag、Sn、Cs、Ba、W 及 Hf 而成之群組的至少 1 種， R^1 分別獨立為氫原子、羥基、鹵基、碳數 1 以上且 5 以下之烷氧基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基，

b 為 0 以上且未達 4 之數， c 為超過 0 且 4 以下之數， $b + c = 3$ 或 4，

前述通式 (1) 中， R^2 為由下述通式 (1a) 所示之基，





前述通式 (1a) 中，X 為氫原子或酸不穩定性基，

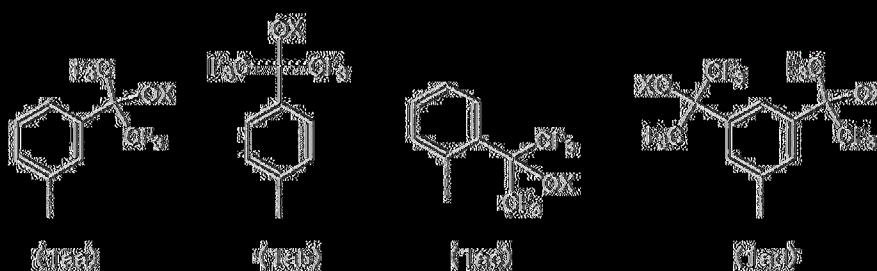
a 為 1~5 之數，虛線表示原子鍵，

R^3 分別獨立為氫原子、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氫烷基， R^4 分別獨立為氫原子或碳數 1 以上且 5 以下之烷基，

d 為 1 以上且 3 以下之數，c 為 0 以上且 2 以下之數，f 為 0 以上且未達 3 之數，g 為超過 0 且 3 以下之數， $d+c+f+g=4$)。

〔請求項3〕 如請求項 1 或 2 所述之樹脂組成物，其中由前述通式 (1a) 所示之基係由下述通式 (1aa) ~ (1ad) 所示之基之任一者；

〔化 3〕



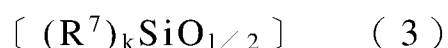
(前述通式 (1aa) ~ (1ad) 中，X 以及虛線與前述通式 (1a) 中的定義相同)。

〔請求項4〕 一種樹脂組成物，其中

如請求項 1 所述之前述聚合物，或者

如請求項 2 所述之前述 (a) 具有由通式 (1) 所示的構成單元之聚矽氧烷化合物與前述 (b) 具有由通式 (1-A) 所示的構成單元之金屬氧烷化合物的至少 1 個，

進一步包含由下述通式 (2) 及／或下述通式 (3) 所示的構成單元；



(前述通式 (2) 中， R^5 為取代基，所述取代基選自經環氧基、氧呔基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基或內酯基之任一者所取代的碳數 1 以上且 30 以下之一價的有機基，

R^6 為選自由氫原子、鹵基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基、羥基、碳數 1 以上且 3 以下之烷氧基及碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基而成之群組的取代基，

h 為 1 以上且 3 以下之數， i 為 0 以上且未達 3 之數， j 為超過 0 且 3 以下之數， $h+i+j=4$ ，

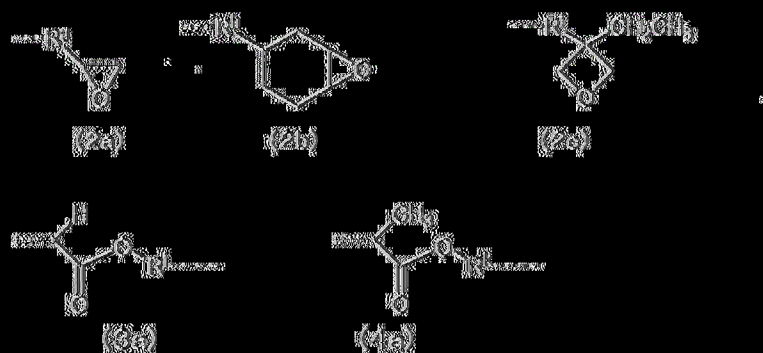
在有多個 R^5 、 R^6 時，其分別獨立選自前述取代基的任一者，

前述通式 (3) 中， R^7 為選自由鹵基、烷氧基及羥基而成之群組的取代基，

k 為 0 以上且未達 4 之數， l 為超過 0 且 4 以下之數， $k+l=4$)。

〔請求項5〕 如請求項4所述之樹脂組成物，其中前述二價的有機基 R^5 係由下述通式（2a）、（2b）、（2c）、（3a）或（4a）所示之基之任一種：

〔化4〕



（前述通式（2a）、（2b）以及（2c）中， R^g 、 R^h 、 R^i 分別獨立表示二價的連結基，虛線表示原子鍵，

前述通式（3a）或（4a）中， R^j 以及 R^k 分別獨立表示二價的連結基，虛線表示原子鍵）。

〔請求項6〕 如請求項1或2所述之樹脂組成物，其中前述通式（1-A）中，M 為選自由 Ge、Mo 及 W 而成之群組的至少1種。

〔請求項7〕 如請求項1或2所述之樹脂組成物，其進一步包含

（C）溶劑。

〔請求項8〕 如請求項7所述之樹脂組成物，其中前述（C）溶劑包含選自由乙酸丙二醇、甲醚酯、丙二醇、甲基醚、環己酮、乳酸乙酯、 γ -丁內酯、二丙酮醇、二乙二醇二甲醚、甲基異丁基

酮、乙酸-3-甲氧丁酯、2-庚酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、二元醇類、二元醇醚類及二元醇醚酯類而成之群組的至少 1 種的化合物。

【請求項9】 一種固化膜，其係將如請求項 1 或 2 所述之樹脂組成物固化而成者。

【請求項10】 一種固化膜的製造方法，其包含將如請求項 1 或 2 所述之樹脂組成物塗布於基材上後以 80°C以上且 350°C以下的溫度加熱之工序。

【請求項11】 一種附多層膜之基板，其在基材上具有有機層，在前述有機層上具有係為如請求項 1 或 2 所述之樹脂組成物的固化物之光阻的下層膜，並在前述下層膜上具有光阻層。

【請求項12】 一種附圖案之基板的製造方法，其包含以下工序：

第 1 工序，針對如請求項 11 所述之附多層膜之基板，中介光罩將前述光阻層曝光後，將經曝光的前述光阻層以顯影液顯影來獲得圖案，

第 2 工序，中介經顯影的前述光阻層之圖案進行前述下層膜的乾蝕刻，獲得前述下層膜之圖案，

第 3 工序，中介前述下層膜之圖案進行前述有機層的乾蝕刻，在前述有機層獲得圖案，以及

第 4 工序，中介前述有機層之圖案進行前述基材的乾蝕刻，
在前述基材獲得圖案。

【請求項13】 如請求項 12 所述之附圖案之基板的製造方法，其中在前述第 2 工序中，藉由氟系氣體進行前述下層膜的乾蝕刻，

在前述第 3 工序中，藉由氧系氣體進行前述有機層的乾蝕刻，

在前述第 4 工序中，藉由氟系氣體或氯系氣體進行前述基材的乾蝕刻。

【請求項14】 如請求項 12 所述之附圖案之基板的製造方法，其中於前述曝光使用的光線之波長為 1 nm 以上且 600 nm 以下。

【請求項15】 如請求項 12 所述之附圖案之基板的製造方法，其中於前述曝光使用的光線之波長為 6 nm 以上且 27 nm 以下。

【請求項16】 一種光敏性樹脂組成物，其包含

如請求項 1 或 2 所述之樹脂組成物，與

(D) 光誘導性化合物。

【請求項17】 如請求項 16 所述之光敏性樹脂組成物，其中前述 (D) 光誘導性化合物係選自由蔡醌二疊氮基、光酸產生劑、光鹼產生劑及光自由基產生劑而成之群組的至少 1 種。

【請求項18】 一種圖案固化膜的製造方法，其包含：

將如請求項 16 所述之光敏性樹脂組成物塗布於基材上來形成光敏性塗布膜，

中介光罩將前述光敏性塗布膜曝光，

將曝光後的前述光敏性塗布膜顯影來形成圖案膜，

藉由加熱前述圖案膜，使前述圖案膜固化來形成圖案固化膜。

【請求項19】 如請求項 18 所述之圖案固化膜的製造方法，其中照射 1 nm 以上且 600 nm 以下之波長的光線，中介前述光罩將前述光敏性塗布膜曝光。

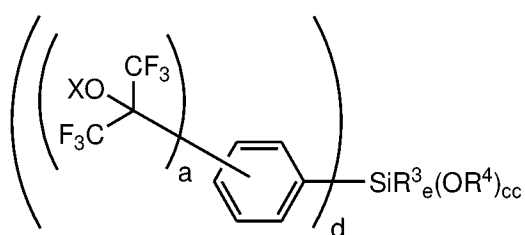
【請求項20】 一種聚合物的製造方法，其係包含

將由下述通式（1y）所示的矽化合物與

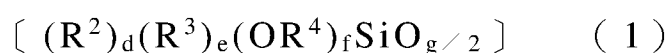
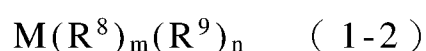
由下述通式（1-2）所示的金屬化合物水解聚縮之聚合物的製造方法，

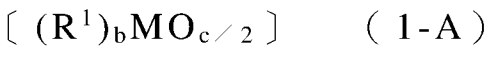
前述聚合物具有由下述通式（1）所示的構成單元與由下述通式（1-A）所示的構成單元；

〔化 5〕



（1y）





(前述通式 (1y) 中， R^3 分別獨立為氫原子、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基， R^4 分別獨立為氫原子或碳數 1 以上且 5 以下之烷基， a 為 1~5 之數， d 為 1 以上且 3 以下之數， e 為 0 以上且 2 以下之數， cc 為 1 以上且未達 4 之數， $d + e + cc = 4$ ， X 為氫原子或酸不穩定性基，

前述通式 (1-2) 中， M 係選自由 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Mo 、 Pd 、 Ag 、 Sn 、 Cs 、 Ba 、 W 及 Hf 而成之群組的至少 1 種， R^8 分別獨立為氫原子、羥基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基， R^9 為碳數 1~5 之烷氧基或鹵素，

m 為 0 以上且 3 以下之數， n 為 1 以上且 4 以下之數， $m + n = 3$ 或 4，

前述通式 (1-A) 中， M 係選自由 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Mo 、 Pd 、 Ag 、 Sn 、 Cs 、 Ba 、 W 及 Hf 而成之群組的至少 1 種， R^1 分別獨立為氫原子、羥基、鹵基、碳數 1 以上且 5 以下之烷氧基、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基，

b 為 0 以上且未達 4 之數， c 為超過 0 且 4 以下之數， $b + c = 3$ 或 4，

前述通式 (1) 中， R^2 為由下述通式 (1a) 所示之基，

〔化 6〕



前述通式 (1a) 中，X 為鹵原子或酸不穩定性基，

a 為 1~5 之數，虛線表示原子鍵，

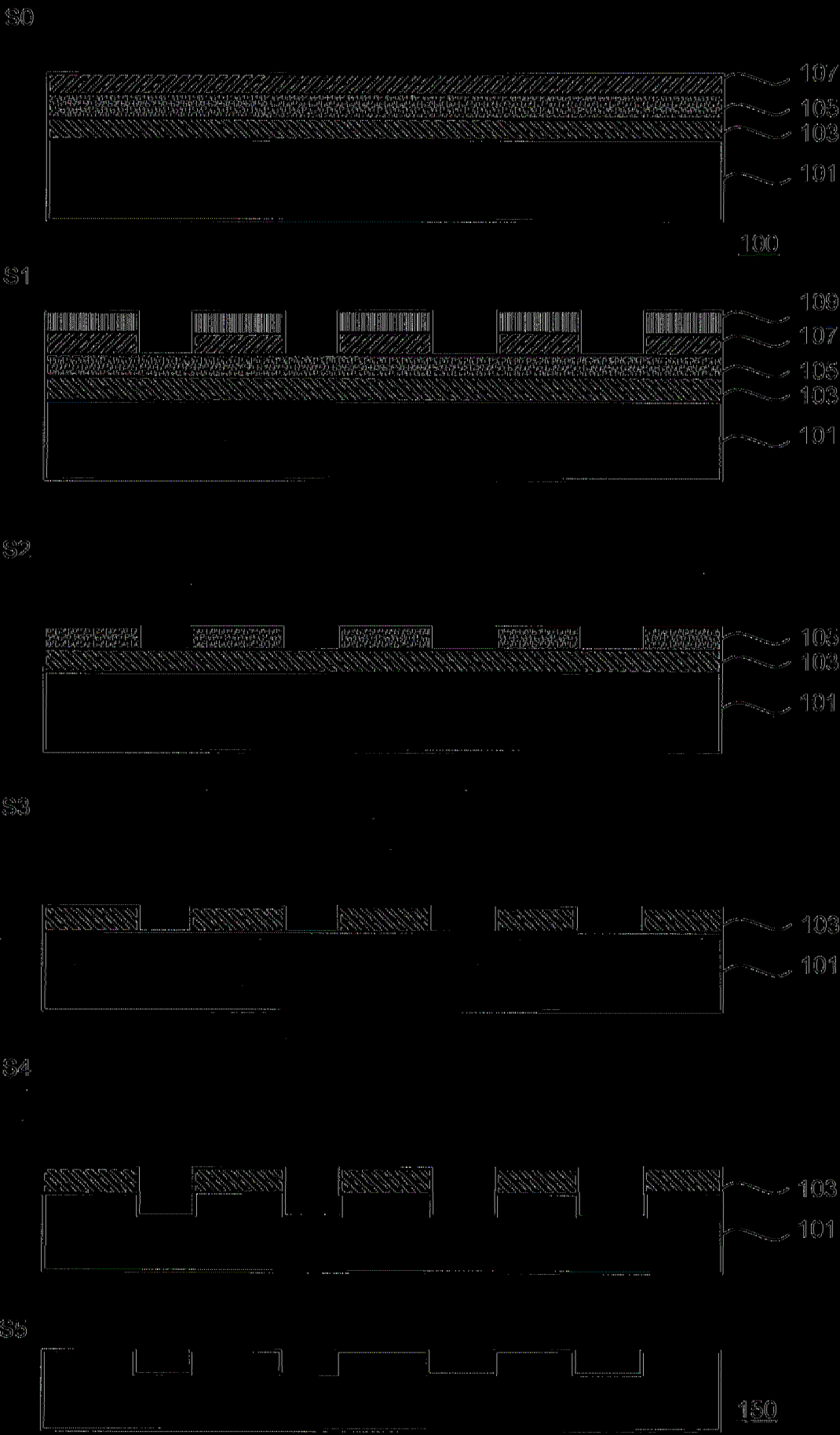
R³ 分別獨立為鹵原子、碳數 1 以上且 5 以下之烷基、苯基或碳數 1 以上且 10 以下之氟烷基，R⁴ 分別獨立為鹵原子或碳數 1 以上且 5 以下之烷基，

d 為 1 以上且 3 以下之數，c 為 0 以上且 2 以下之數，f 為 0 以上且未達 3 之數，g 為超過 0 且 3 以下之數，d+c+f+g=4)。

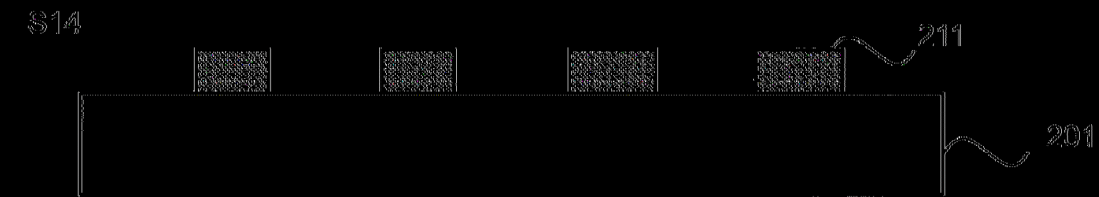
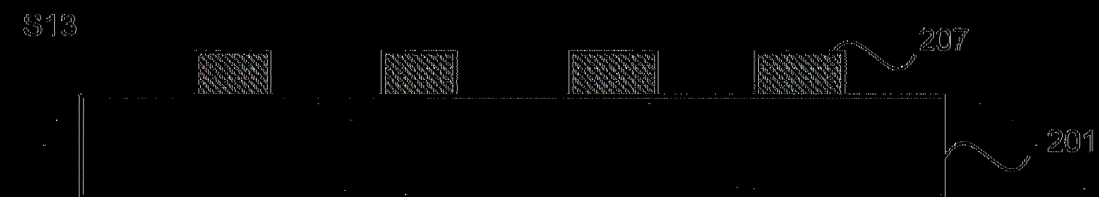
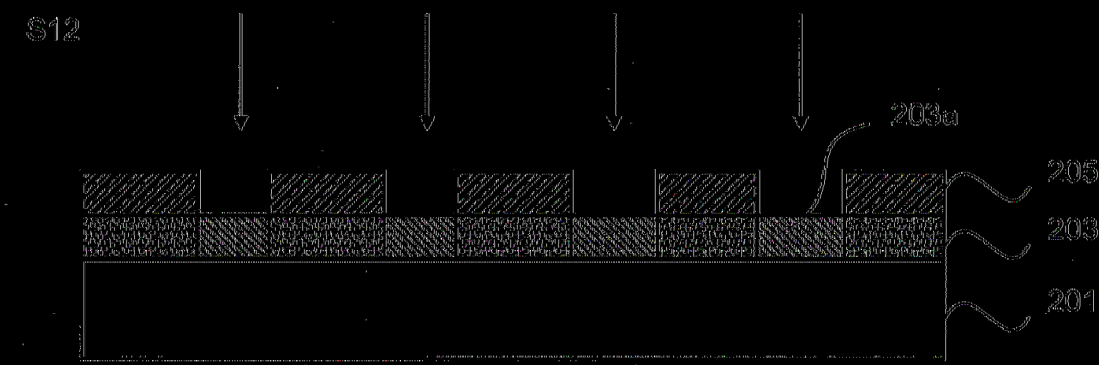
〔請求項 21〕 如請求項 20 所述之聚合物的製造方法，其中在進行水解聚縮時或在其之前，對由前述通式 (1-2) 所示的金屬化合物添加螯合劑。

〔請求項 22〕 一種樹脂組成物的製造方法，其係如請求項 1 至 7 之任一項所述之樹脂組成物的製造方法，其中針對以如請求項 20 或 21 所述之製造方法獲得的聚合物進行選自由利用溶劑的稀釋、濃縮、萃取、水洗、離子交換樹脂純化及過濾而成之群組的至少 1 個的操作。

|(發明圖式)|



|(圖 1)|



(圖 2)