



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I857936 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：107112687

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08L63/10 (2006.01)

C08L33/14 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

G03F7/40 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2017/04/14 日本

2017-080826

(71)申請人：日商日產化學工業股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：遠藤貴文 ENDO, TAKAFUMI (JP)；德永光 TOKUNAGA, HIKARU (JP)；橋本圭
祐 HASHIMOTO, KEISUKE (JP)；坂本力丸 SAKAMOTO, RIKIMARU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201031684A1

TW 201319751A1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 72 頁

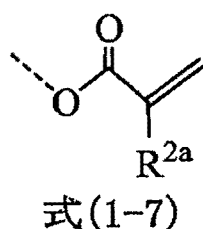
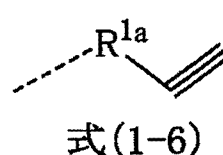
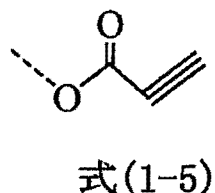
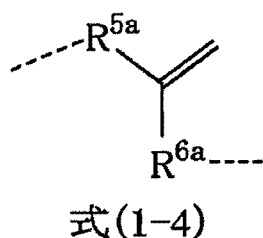
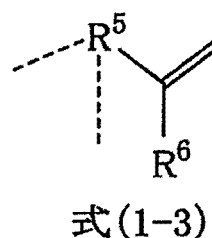
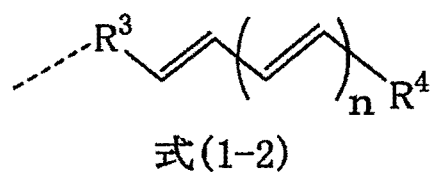
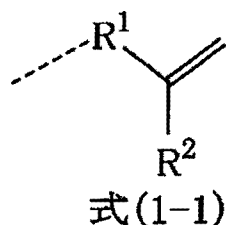
(54)名稱

含有以碳原子間之不飽和鍵所構成的等離子體硬化性化合物之高低差基板被覆膜形成組成物

(57)摘要

提供一種形成如下述般之被膜的等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，所述的被膜係具有對於圖型的填充性與平坦化性。一種等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其含有化合物(E)與溶劑(F)，該化合物(E)包含選自下述式(1-1)至式(1-7)所表示之部分構造(I)之至少 1 種的部分構造，

【化1】



(式中， R^1 、 R^{1a} 、 R^3 、 R^{5a} 、及 R^{6a} 係分別獨立表示由碳原子數 1~10 的伸烷基、碳原子數 6~40 的伸芳基(該伸烷基及伸芳基可被 1 個或 2 個以上的醯胺基或胺基所任意取代)、氧原子、羰基、硫原子、 $-C(O)-NR^a$ 、 $-NR^b$ 或該等之組合所成之 2 價基； R^5 係分別獨立表示由與下述之基之組合所成之 3 價基，所述之基係選自由氮原子、或氮原子與碳原子數 1~10 的伸烷基、碳原子數 6~40 的伸芳基(該伸烷基及伸芳基可被 1 個或 2 個以上的醯胺基或胺基所任意取代)、氧原子、羰基、硫原子、 $-C(O)-NR^a$ 及 $-NR^b$ 所成之群之至少 1 種以上之基； R^2 、 R^{2a} 、 R^4 、及 R^6 係分別獨立表示由與下述之基之組合所成之 1 價基，所述之基係選自由氫原子、碳原子數 1~10 的烷基、或氮原子與碳原子數 1~10 的伸烷基、氧原子、羰基、 $-C(O)-NR^a$ 及 $-NR^b$ 所成之群之至少 1 種以上之基； R^a 係表示氫原子或碳原子數 1~10 的烷基； R^b 係表示氫原子、碳原子數 1~10 的烷基或碳原子數 1~10 的烷基羰基； n 係表示 1~10 的重複單位數；以及 虛線係表示與相鄰原子之化學鍵)。



公告本

I857936

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含有以碳原子間之不飽和鍵所構成的等離子體硬化性化合物之高低差基板被覆膜形成組成物

【英文發明名稱】

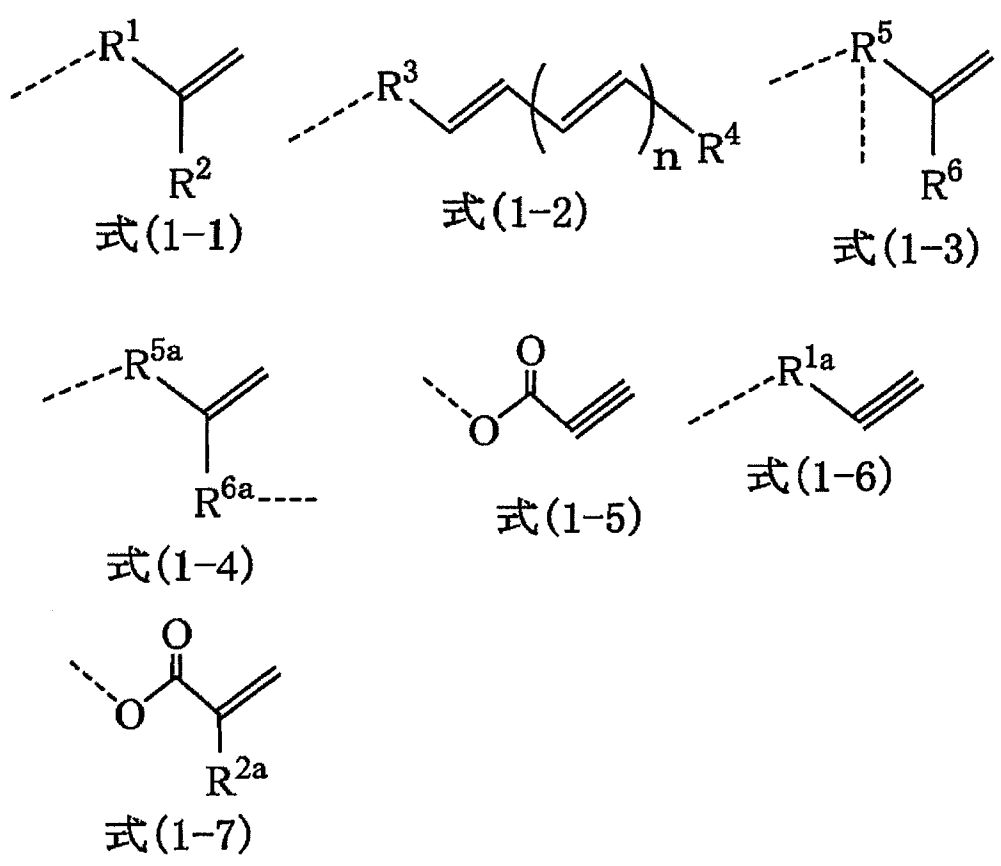
STEPPED SUBSTRATE COATING FILM FORMING COMPOSITION
CONTAINING A PLASMA CURABLE COMPOUND BY
UNSATURATED BOND BETWEEN CARBON ATOMS

【中文】

提供一種形成如下述般之被膜的等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，所述的被膜係具有對於圖型的填充性與平坦化性。

一種等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其含有化合物(E)與溶劑(F)，該化合物(E)包含選自下述式(1-1)至式(1-7)所表示之部分構造(I)之至少1種的部分構造，

【化1】



(式中， R^1 、 R^{1a} 、 R^3 、 R^{5a} 、及 R^{6a} 係分別獨立表示由碳原子數1~10的伸烷基、碳原子數6~40的伸芳基(該伸烷基及伸芳基可被1個或2個以上的醯胺基或胺基所任意取代)、氧原子、羰基、硫原子、 $-C(O)-NR^a-$ 、 $-NR^b-$ 或該等之組合所成之2價基；

R^5 係分別獨立表示由與下述之基之組合所成之3價基，所述之基係選自由氮原子、或氮原子與碳原子數1~10的伸烷基、碳原子數6~40的伸芳基(該伸烷基及伸芳基可被1個或2個以上的醯胺基或胺基所任意取代)、氧原子、羰基、硫原子、 $-C(O)-NR^a-$ 及 $-NR^b-$ 所成之群之至少1種以上之基；

R^2 、 R^{2a} 、 R^4 、及 R^6 係分別獨立表示由與下述之基之組合所成之 1 價基，所述之基係選自由氫原子、碳原子數 1~10 的烷基、或氫原子與碳原子數 1~10 的伸烷基、氧原子、羰基、 $-C(O)-NR^a-$ 及 $-NR^b-$ 所成之群之至少 1 種以上之基；

R^a 係表示氫原子或碳原子數 1~10 的烷基；

R^b 係表示氫原子、碳原子數 1~10 的烷基或碳原子數 1~10 的烷基羰基；

n 係表示 1~10 的重複單位數；以及
虛線係表示與相鄰原子之化學鍵)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有以碳原子間之不飽和鍵所構成的等離子體硬化性化合物之高低差基板被覆膜形成組成物

【英文發明名稱】

STEPPED SUBSTRATE COATING FILM FORMING COMPOSITION
CONTAINING A PLASMA CURABLE COMPOUND BY
UNSATURATED BOND BETWEEN CARBON ATOMS

【技術領域】

【0001】關於一種在具有高低差之基板上藉由等離子體照射(plasma irradiation)來形成平坦化膜用的高低差基板被覆膜形成組成物，及關於使用該高低差基板被覆膜形成組成物的經平坦化的層合基板之製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，半導體積體電路裝置已逐漸被加工成微細的設計規則(design rule)。為了藉由光微影技術來形成更加微細的阻劑圖型(resist pattern)，必須使曝光波長予以短波長化。

然而，隨著曝光波長的短波長化會使焦點深度降低，因此必須提升形成於基板上的被膜的平坦化性。為了製造具有微細的設計規則的半導體裝置，基板上的平坦化技術

已變得重要。

【0003】作為平坦化膜形成方法，例如已揭示藉由光硬化來形成阻劑下層膜之方法，所述的阻劑下層膜為形成在阻劑的下方。

揭示著含有側鏈具有環氧基或氧雜環丁烷基之聚合物、與光陽離子聚合起始劑而成的阻劑下層膜形成組成物、或含有具有能進行自由基聚合的乙烯性不飽和鍵之聚合物、與光自由基聚合起始劑而成的阻劑下層膜形成組成物(參考專利文獻1)。

此外，揭示著含有矽系化合物、與光陽離子聚合起始劑、光自由基聚合起始劑而成的阻劑下層膜形成組成物，所述的矽系化合物具有環氧基及乙烯基等的能進行陽離子聚合的反應性基(參考專利文獻2)。

此外，揭示著使用含有聚合物、交聯劑、與光酸產生劑而成的阻劑下層膜之半導體裝置之製造方法，所述的聚合物係在側鏈具有交聯性官能基(例如羥基)(參考專利文獻3)。

此外，揭示著雖然不是光交聯系的阻劑下層膜，但在主鏈或側鏈具有不飽和鍵的阻劑下層膜(參考專利文獻4、5)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]國際公開說明書2006/115044

[專利文獻2]國際公開說明書2007/066597

[專利文獻3]國際公開說明書2008/047638

[專利文獻4]國際公開說明書2009/008446

[專利文獻5]日本特表2004-533637

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】以往的光交聯材料，對於含有具有羥基等的熱交聯形成官能基之聚合物、交聯劑、與酸觸媒(酸產生劑)而成的阻劑下層膜形成組成物而言，為了填充至在基板上形成的圖型(例如，孔、溝槽(trench)結構)而進行加熱時，交聯反應會進行並使黏度上昇，因此對於圖型的填充性將成為問題。然後，由於產生因脫氣(degassing)所導致的熱收縮，因此平坦化性將成為問題。

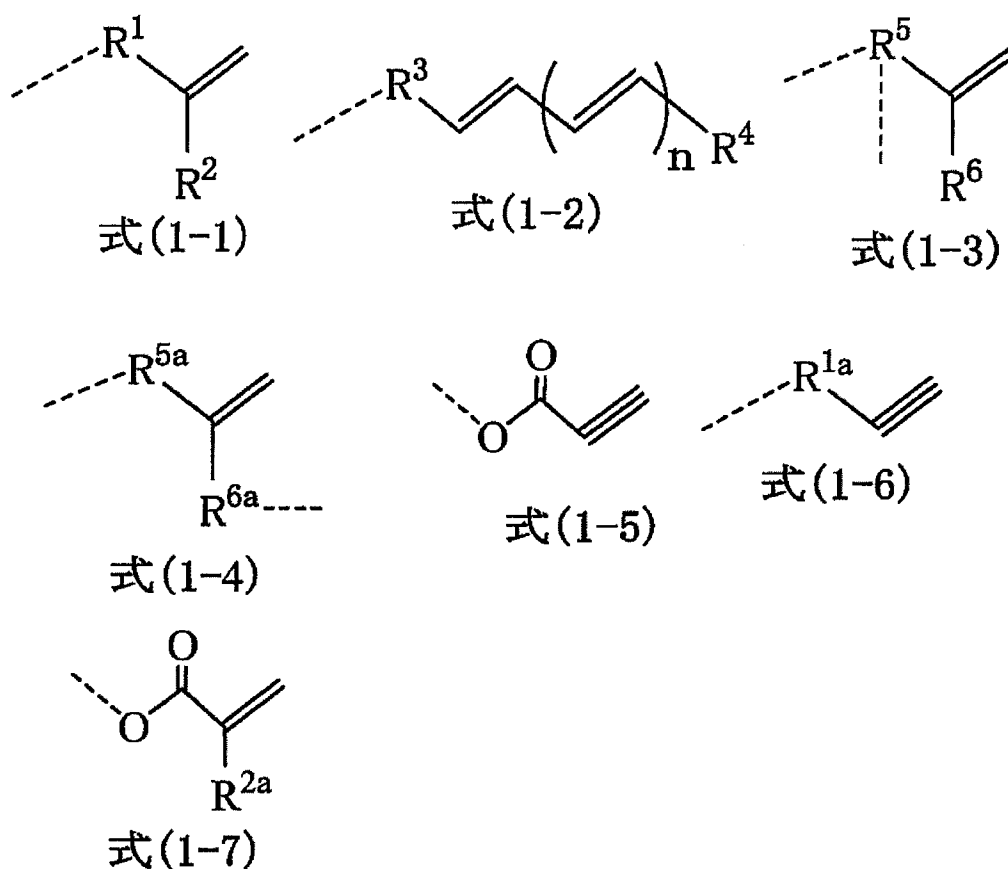
此外，對於含有具有環氧基及乙烯基等的能進行陽離子聚合的反應性基之聚合物、與酸產生劑而成的阻劑下層膜形成組成物而言，係進行光照射與加熱。在該情況下，還是會產生因脫氣所導致的熱收縮，因此平坦化性將成為問題。

【0006】本發明的目的為提供一種用來在基板上形成如下述般之被膜的等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，所述的被膜係對於圖型的填充性為高、不會產生脫氣或熱收縮且可形成塗膜的具有平坦化性之被膜。

[解決課題之手段]

【0007】本發明之作為第1觀點為一種等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其含有化合物(E)與溶劑(F)，該化合物(E)包含選自下述式(1-1)至式(1-7)所表示之部分構造(I)之至少1種的部分構造，

[化1]



(式中， R^1 、 R^{1a} 、 R^3 、 R^{5a} 、及 R^{6a} 係分別獨立表示由碳原子數1~10的伸烷基、碳原子數6~40的伸芳基(該伸烷基及伸芳基可被1個或2個以上的醯胺基或胺基所任意取代)、氧原子、羰基、硫原子、 $-C(O)-NR^a-$ 、 $-NR^b-$ 或該等之組合所成之2價基； R^5 係分別獨立表示由與下述之基之組合所成之3價基，所述之基係選自由氮原子、或氮原子

與碳原子數 1~10 的伸烷基、碳原子數 6~40 的伸芳基(該伸烷基及伸芳基可被 1 個或 2 個以上的醯胺基或胺基所任意取代)、氧原子、羰基、硫原子、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^a-$ 及 $-\text{NR}^b-$ 所成之群之至少 1 種以上之基； R^2 、 R^{2a} 、 R^4 、及 R^6 係分別獨立表示由與下述之基之組合所成之 1 價基，所述之基係選自由氫原子、碳原子數 1~10 的烷基、或氫原子與碳原子數 1~10 的伸烷基、氧原子、羰基、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^a-$ 及 $-\text{NR}^b-$ 所成之群之至少 1 種以上之基；

R^a 係表示氫原子或碳原子數 1~10 的烷基； R^b 係表示氫原子、碳原子數 1~10 的烷基或碳原子數 1~10 的烷基羰基； n 係表示 1~10 的重複單位數；以及虛線係表示與相鄰原子之化學鍵)。

作為第 2 觀點，如第 1 觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，上述 R^{5a} 、及 R^{6a} 係分別由碳原子數 1~10 的伸烷基、碳原子數 6~40 的伸芳基、氧原子、羰基、硫原子、或該等之組合所成之 2 價基。

作為第 3 觀點，如第 1 觀點或第 2 觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，化合物(E)係下述化合物(1)、化合物(2)、或化合物(3)，化合物(1)：以含碳原子間之不飽和鍵的質子產生化合物(A)、與環氧化合物(B)之反應所得到之化合物；化合物(2)：以含碳原子間之不飽和鍵的環氧化合物(C)、與質子產生化合物(D)之反應所得到之化合物；化合物(3)：以環氧化合物(B)或是含碳原子間之不飽和鍵的環氧化合物(C)、與含碳原子

間之不飽和鍵的質子產生化合物(A)或是質子產生化合物(D)之反應來生成具有羥基的化合物，以該具有羥基的化合物、與含不飽和鍵且可和該羥基反應的化合物(G)之反應所得到之化合物。

作為第4觀點，如第3觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，上述化合物(E)係上述質子產生化合物(A)、與環氧化合物(B)之反應物，且上述質子產生化合物(A)之質子、與上述環氧化合物(B)之環氧基的莫耳比為1：1~1：1.5。

作為第5觀點，如第3觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，上述化合物(E)係上述環氧化合物(C)、與上述質子產生化合物(D)之反應物，且上述環氧化合物(C)之環氧基、與上述質子產生化合物(D)之質子的莫耳比為1：1~1.5：1。

作為第6觀點，如第3觀點或第4觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，上述含碳原子間之不飽和鍵的質子產生化合物(A)係含碳原子間之不飽和鍵的羧酸、含碳原子間之不飽和鍵的酸酐、含碳原子間之不飽和鍵的胺、含碳原子間之不飽和鍵的醯胺、含碳原子間之不飽和鍵的異氰脲酸酯、含碳原子間之不飽和鍵的酚、或含碳原子間之不飽和鍵的硫醇。

作為第7觀點，如第3觀點或第4觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，上述環氧化合物(B)係含縮水甘油基的醚、含酚性羥基的化合物與環

氧氯丙烷之反應物、含酚性羥基的樹脂與環氧氯丙烷之反應物、含縮水甘油基的異氰脲酸酯、含環氧環己基的化合物、環氧基取代環己基化合物、或縮水甘油酯化合物。

作為第8觀點，如第3觀點或第5觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，上述含碳原子間之不飽和鍵的環氧化合物(C)係含碳原子間之不飽和鍵的縮水甘油酯化合物、含碳原子間之不飽和鍵的含酚性羥基的化合物與環氧氯丙烷之反應物、或含碳原子間之不飽和鍵的含酚性羥基的樹脂與環氧氯丙烷之反應物。

作為第9觀點，如第3觀點或第5觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，上述質子產生化合物(D)係含酚性羥基的化合物、含羧酸的化合物、含胺的化合物、含硫醇的化合物、或含醯亞胺的化合物。

作為第10觀點，如第3觀點或第5觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，上述化合物(G)係含有碳原子與碳原子之不飽和鍵的酸鹵(acid halogenide)、酸酐、異氰酸酯、或是鹵化烷基、或上述(A)。

作為第11觀點，如第1觀點至第10觀點中任一觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，等離子體係以使用蝕刻氣體的等離子體氣體照射所構成者。

作為第12觀點，如第1觀點至第10觀點中任一觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其

中，等離子體係含鹵氣體等離子體、氧氣等離子體、或氫氣等離子體。

作為第13觀點，如第1觀點至第12觀點中任一觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，上述高低差基板被覆組成物係半導體裝置製造的微影步驟中所使用的阻劑下層膜形成組成物。

作為第14觀點為一種被覆基板之製造方法，其係包含下述步驟：在具有高低差之基板上塗佈第1觀點至第13觀點中任一觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物之步驟(i)、及對於該具有高低差之基板照射等離子體之步驟(ii)。

作為第15觀點，如第14觀點記載之被覆基板之製造方法，其中，在依循步驟(i)的塗佈等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物之後，進一步包含對於該組成物以70至400℃的溫度下進行10秒~5分鐘的加熱之步驟(ia)。

作為第16觀點，如第14觀點或第15觀點記載之被覆基板之製造方法，其中，依循步驟(ii)的等離子體照射係以含氟氣體、或氧與惰性氣體之混合氣體所構成的等離子體照射。

作為第17觀點，如第14觀點至第15觀點中任一觀點記載之被覆基板之製造方法，其中，依循步驟(ii)的等離子體照射係使用乾式蝕刻步驟中用的裝置並以蝕刻氣體所構成者。

作為第18觀點，如第14觀點至第17觀點中任一觀點記

載之被覆基板之製造方法，其中，基板具有開放區域(非圖型區域)、與DENCE(密集)及ISO(稀疏)的圖型區域，圖型的縱橫比為0.1~10。

作為第19觀點，如第18觀點中任一觀點記載之被覆基板之製造方法，其中，開放區域與圖型區域的Bias(塗佈高低差)為1~50nm。

作為第20觀點為一種半導體裝置之製造方法，其係包含下述步驟：在具有高低差之基板上由第1觀點至第13觀點中任一觀點記載之高低差基板被覆膜形成組成物來形成下層膜之步驟、在該下層膜上形成阻劑膜之步驟、對於該阻劑膜藉由光或電子線的照射與顯影來形成阻劑圖型之步驟、藉由該阻劑圖型來蝕刻該下層膜之步驟、及藉由該經圖型化的下層膜來加工半導體基板之步驟。

作為第21觀點，如第20觀點記載之半導體裝置之製造方法，其中，上述具有高低差之基板係第18觀點記載之基板。

作為第22觀點，如第20觀點記載之半導體裝置之製造方法，其中，上述由高低差基板被覆膜形成組成物來形成下層膜之步驟，係藉由第14觀點至第19觀點中任一觀點記載之方法所形成者。

作為第23觀點，如第20觀點記載之半導體裝置之製造方法，其中，由高低差基板被覆膜形成組成物所得的下層膜具有第19觀點記載之塗佈高低差。

作為第24觀點為一種半導體裝置之製造方法，其係包

含下述步驟：在具有高低差之基板上由第1觀點至第13觀點中任一觀點記載之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物來形成下層膜之步驟、在該下層膜上形成硬遮罩之步驟、進一步在該硬遮罩上形成阻劑膜之步驟、對於該阻劑膜藉由光或電子線的照射與顯影來形成阻劑圖型之步驟、藉由該阻劑圖型來蝕刻硬遮罩之步驟、藉由該經圖型化的硬遮罩來蝕刻該下層膜之步驟、及藉由該經圖型化的下層膜來加工半導體基板之步驟。

作為第25觀點，如第24觀點記載之半導體裝置之製造方法，其中，上述具有高低差之基板係第18觀點記載之基板。

作為第26觀點，如第24觀點記載之半導體裝置之製造方法，其中，上述由高低差基板被覆膜形成組成物來形成下層膜之步驟，係藉由第14觀點至第19觀點中任一觀點記載之方法所形成者。

作為第27觀點，如第24觀點記載之半導體裝置之製造方法，其中，由高低差基板被覆膜形成組成物所得的下層膜具有第19觀點記載之塗佈高低差。

[發明的效果]

【0008】本發明的高低差基板被覆膜形成組成物係被塗佈至基板上，有時視情況進一步藉由加熱的回流來填充至圖型中，但此時由於不具有熱交聯部位或酸觸媒，故高低差基板被覆膜形成組成物的黏度未上昇，無論是基板上

的開放區域(非圖型區域)、或DENCE(密集)及ISO(稀疏)的圖型區域，都能形成平坦的膜。然後，對於碳原子與碳原子之不飽和鍵的等離子體照射而以自由基種所構成的不飽和鍵彼此來形成交聯構造。本發明的高低差基板被覆膜形成組成物不包含交聯劑與酸觸媒，經塗佈高低差基板被覆膜形成組成物所形成的高低差基板被覆膜(平坦化膜)，可藉由源自碳原子與碳原子之不飽和鍵的雙鍵、三鍵彼此的反應來進行交聯。

【0009】以本發明的高低差基板被覆膜形成組成物所構成的高低差基板被覆膜(平坦化膜)，在熱回流時未產生因交聯劑與酸觸媒所引起的交聯反應，之後的以等離子體照射所引起的交聯為不伴隨脫氣的等離子體反應，故於高低差基板被覆膜未產生熱收縮。因此，本發明可提供能同時滿足對於圖型的填充性、與填充後的平坦化性，且可形成優異的平坦化膜的高低差基板被覆膜形成組成物。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

【0010】本發明為含有化合物(E)與溶劑(F)的等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，該化合物(E)包含選自部分構造(I)之至少1種的部分構造。

【0011】等離子體係以使用阻劑圖型的蝕刻的蝕刻氣體的等離子體氣體照射所構成者。

然後，作為等離子體，可單獨使用含鹵氣體等離子

體、氧氣等離子體、或氫氣等離子體。

然後，作為等離子體，可使用混合選自含鹵氣體、氧、及氫的氣體而成的混合氣體等離子體、或進一步將其他的氣體混合至前述該等而成的混合氣體等離子體。

【0012】作為鹵素，可舉出氟、氯。例如，作為含鹵氣體，可舉出四氟甲烷(CF_4)、全氟環丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷(CHF_3)、二氟甲烷(CH_2F_2)、三氟化氮、六氟化硫、三氟化氯、氯、三氯硼烷及二氯硼烷等。

作為其他的氣體，可舉出惰性氣體、一氧化碳等。作為惰性氣體，可舉例如氮氣、氬氣、氫氣。

作為上述等離子體氣體，可較佳使用四氟甲烷(CF_4)等離子體、氧與氮的混合氣體等離子體。

【0013】部分構造(I)為選自上述式(1-1)至式(1-7)之至少1種的部分構造。

部分構造(I)係亦可舉例如式(1-1)的部分構造、式(1-2)的部分構造、式(1-3)的部分構造、式(1-4)的部分構造、式(1-5)的部分構造、式(1-6)的部分構造與式(1-7)的部分構造之組合、式(1-1)的部分構造與式(1-3)的部分構造之組合、或式(1-1)的部分構造與式(1-4)的部分構造之組合。

【0014】上述式中， R^1 、 R^{1a} 、 R^3 、 R^{5a} 、及 R^{6a} 係分別獨立表示由碳原子數1~10的伸烷基、碳原子數6~40的伸芳基(該伸烷基及伸芳基可被1個或2個以上的醯胺基或胺基所任意取代)、氧原子、羰基、硫原子、 $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^a-$ 、

-NR^b-或該等之組合所成之2價基；R⁵係分別獨立表示由與下述之基之組合所成之3價基，所述之基係選自由氮原子、或氮原子與碳原子數1~10的伸烷基、碳原子數6~40的伸芳基(該伸烷基及伸芳基可被1個或2個以上的醯胺基或胺基所任意取代)、氧原子、羰基、硫原子、-C(O)-NR^a-及-NR^b-所成之群之至少1種以上之基；R²、R^{2a}、R⁴、及R⁶係分別獨立表示由與下述之基之組合所成之1價基，所述之基係選自由氮原子、碳原子數1~10的烷基、或氮原子與碳原子數1~10的伸烷基、氧原子、羰基、-C(O)-NR^a-及-NR^b-所成之群之至少1種以上之基；R^a係表示氮原子或碳原子數1~10的烷基；R^b係表示氮原子、碳原子數1~10的烷基或碳原子數1~10的烷基羰基；n係表示1~10的重複單位數；以及虛線係表示與相鄰原子之化學鍵。

【0015】上述R^{5a}、及R^{6a}係可分別設定為由碳原子數1~10的伸烷基、碳原子數6~40的伸芳基、氧原子、羰基、硫原子、或該等之組合所成之2價基。

【0016】上述高低差基板被覆膜形成組成物，因應所需可含有界面活性劑等的添加劑。

【0017】該組成物的固形分為0.1~70質量%、或0.1~60質量%、或0.2~30質量%、或0.3~15質量%。固形分係將溶劑從高低差基板被覆膜形成組成物中除去後而得的全成分之含有比例。固形分中，能以1~100質量%、或1~99.9質量%、或50~99.9質量%、或50~95質量%、或50~90質量%之比例來含有上述化合物(E)。

【0018】本發明中所使用的化合物(E)，平均分子量為600~1000000、或600~200000、或1500~15000。

【0019】化合物(E)，可在分子間或分子內以碳原子與碳原子之不飽和鍵的等離子體反應來形成交聯構造，但分子內可具有至少1個的該碳原子間之不飽和鍵(即，碳原子間的不飽和雙鍵)，此外，分子內亦可具有複數個(例如1至1000個)。

【0020】作為上述烷基，可舉出碳原子數1~10的烷基，可舉例如甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、環丙基、n-丁基、i-丁基、s-丁基、t-丁基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、n-戊基、1-甲基-n-丁基、2-甲基-n-丁基、3-甲基-n-丁基、1,1-二甲基-n-丙基、1,2-二甲基-n-丙基、2,2-二甲基-n-丙基、1-乙基-n-丙基、環戊基、1-甲基-環丁基、2-甲基-環丁基、3-甲基-環丁基、1,2-二甲基-環丙基、2,3-二甲基-環丙基、1-乙基-環丙基、2-乙基-環丙基、n-己基、1-甲基-n-戊基、2-甲基-n-戊基、3-甲基-n-戊基、4-甲基-n-戊基、1,1-二甲基-n-丁基、1,2-二甲基-n-丁基、1,3-二甲基-n-丁基、2,2-二甲基-n-丁基、2,3-二甲基-n-丁基、3,3-二甲基-n-丁基、1-乙基-n-丁基、2-乙基-n-丁基、1,1,2-三甲基-n-丙基、1,2,2-三甲基-n-丙基、1-乙基-1-甲基-n-丙基、1-乙基-2-甲基-n-丙基、環己基、1-甲基-環戊基、2-甲基-環戊基、3-甲基-環戊基、1-乙基-環丁基、2-乙基-環丁基、3-乙基-環丁基、1,2-二甲基-環丁基、1,3-二甲基-環丁基、2,2-二甲基-環丁基、2,3-二甲基-

環丁基、2,4-二甲基-環丁基、3,3-二甲基-環丁基、1-n-丙基-環丙基、2-n-丙基-環丙基、1-i-丙基-環丙基、2-i-丙基-環丙基、1,2,2-三甲基-環丙基、1,2,3-三甲基-環丙基、2,2,3-三甲基-環丙基、1-乙基-2-甲基-環丙基、2-乙基-1-甲基-環丙基、2-乙基-2-甲基-環丙基及2-乙基-3-甲基-環丙基等。

【0021】作為上述芳基為碳原子數6~40的芳基，可舉出苯基、聯苯基、伸聯三苯基、萸基、蔡基、蔥基、芘基、呿唑基等。

【0022】作為上述伸烷基，可示例從上述烷基所衍生的2價的有機基。

作為上述伸芳基，可示例從上述芳基所衍生的2價的有機基。

作為上述烷基羰基，可示例上述烷基鍵結至羰基而成的基。

【0023】部分構造(I)的式(1-4)中， R^{5a} 、及 R^{6a} 係可分別設定為由碳原子數1~10的伸烷基、碳原子數6~40的伸芳基、氧原子、羰基、硫原子、或該等之組合所成之2價基。

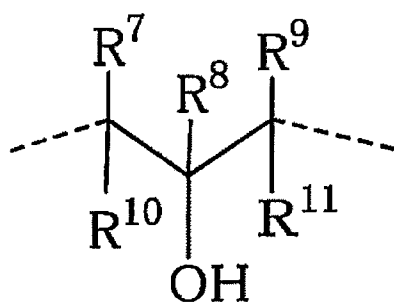
【0024】部分構造(I)中式(1-4)所表示之部分構造係與式(II)所表示之部分構造進行鍵結而形成鏈狀高分子，但 R^{5a} 、及 R^{6a} 若由該等的基所成之情形時，以等離子體反應所構成的交聯構造形成能會變高，故為較佳。

【0025】化合物(E)可具有部分構造(I)與部分構造

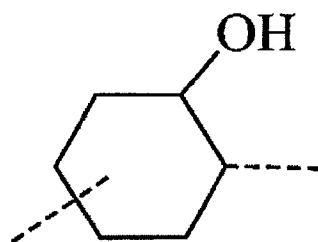
(II)。

部分構造(II)為下述式(2-1)、式(2-2)所表示之部分構造、且為具有羥基之部分構造。

[化2]



式(2-1)



式(2-2)

式(2-1)及式(2-2)中， R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 係分別表示氫原子、或碳原子數1~10的烷基，虛線係表示與相鄰原子之化學鍵。

【0026】化合物(E)係可設定為下述化合物(1)、化合物(2)、或化合物(3)，化合物(1)：以含碳原子間之不飽和鍵的質子產生化合物(A)、與環氧化合物(B)之反應所得到之化合物；化合物(2)：以含碳原子間之不飽和鍵的環氧化合物(C)、與質子產生化合物(D)之反應所得到之化合物；化合物(3)：以環氧化合物(B)或是含碳原子間之不飽和鍵的環氧化合物(C)、與含碳原子間之不飽和鍵的質子產生化合物(A)或是質子產生化合物(D)之反應來生成具有羥基的化合物，以該具有羥基的化合物、與含不飽和鍵且可和該羥基反應的化合物(G)之反應所得到之化合物。

【0027】部分構造(II)包含藉由環氧基與質子產生化

合物之反應所生成的羥基，化合物(E)中係能以 $0 \leq (\text{環氧基})/(\text{羥基}) \leq 0.5$ 的莫耳比來包含環氧基及羥基。使質子產生化合物(A)或(D)、與環氧化合物(B)或(C)進行反應，來對於環氧基生成加成反應，而產生羥基。該加成反應之比例為 $0 \leq (\text{環氧基})/(\text{羥基}) \leq 0.5$ 的莫耳比，但以殘留環氧基較少為佳，就光反應性上而言，化合物(E)的殘留環氧基之比例係期望為零或接近零之值。

【0028】上述化合物(E)係可設定為上述質子產生化合物(A)與質子與上述環氧化合物(B)之反應所得之物，且上述質子產生化合物(A)之質子、與上述環氧化合物(B)之環氧基的莫耳比為 1：1~1：1.5 之比例。

此外，上述化合物(E)係可設定為上述環氧化合物(C)、與上述質子產生化合物(D)之反應所得之物，且上述環氧化合物(C)之環氧基、與上述質子產生化合物(D)之質子的莫耳比為 1：1~1.5：1 之比例。

【0029】質子產生化合物(A)之質子產生基、與環氧化合物(B)之環氧基進行反應而形成部分構造(I)與部分構造(II)。部分構造(I)的 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{1a} 、及酯基之氧原子，係與部分構造(II)的 R^7 與 R^{10} 之間之碳原子、或 R^9 與 R^{11} 之間之碳原子、或羥基環己基環之環中之碳原子形成鍵結。

【0030】作為含碳原子間之不飽和鍵的質子產生化合物(A)，可舉例如含碳原子間之不飽和鍵的羧酸、含碳原子間之不飽和鍵的酸酐、含碳原子間之不飽和鍵的胺、含

碳原子間之不飽和鍵的醯胺、含碳原子間之不飽和鍵的異氰脲酸酯、含碳原子間之不飽和鍵的酚、或含碳原子間之不飽和鍵的硫醇。

【0031】作為環氧化合物(B)，可舉例如含縮水甘油基的醚、含酚性羥基的化合物與環氧氯丙烷之反應物、含酚性羥基的樹脂與環氧氯丙烷之反應物、含縮水甘油基的異氰脲酸酯、含環氧環己基的化合物、環氧基取代環己基化合物、或縮水甘油酯化合物。

尚，環氧化合物(B)係不具有藉由例如等離子體照射而形成交聯構造的不飽和鍵之化合物。

【0032】此外，化合物(C)之環氧基、與化合物(D)之質子產生基進行反應而形成部分構造(I)與部分構造(II)。部分構造(I)的 R^1 、 R^3 、 R^5 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{1a} 、及酯基之氧原子，係與部分構造(II)的 R^7 與 R^{10} 、或 R^9 與 R^{11} 之間之碳原子、或羥基環己基環之環中之碳元素形成鍵結。

【0033】作為含碳原子間之不飽和鍵的環氧化合物(C)，可舉例如含碳原子間之不飽和鍵的縮水甘油酯化合物、含碳原子間之不飽和鍵的含酚性羥基的化合物與環氧氯丙烷之反應物、或含碳原子間之不飽和鍵的含酚性羥基的樹脂與環氧氯丙烷之反應物。

【0034】作為質子產生化合物(D)，可舉例如含酚性羥基的化合物、含羧酸的化合物、含胺的化合物、含硫醇的化合物、或含醯亞胺的化合物。

尚，質子產生化合物(D)係不具有藉由例如等離子體

照射而形成交聯構造的不飽和鍵之化合物。

【0035】根據部分構造(I)之碳原子間之不飽和鍵基、與根據部分構造(II)之羥基之比例，以莫耳比計算可設定為 $0.01 \leq (\text{部分構造(II)})/(\text{部分構造(I)} + \text{部分構造(II)}) \leq 0.8$ 。若化合物(A)與化合物(B)、或化合物(C)與化合物(D)之反應為以1：1之莫耳比來進行時，根據部分構造(I)之碳原子間之不飽和鍵基、與根據部分構造(II)之羥基之比例，以莫耳比計算會以1：1之比例來生成。但，若作為具有質子產生基之化合物為使用不具有碳原子間之不飽和鍵之任意化合物之情形時，所生成的羥基之比例會增加，但本發明係可得到該莫耳比為至1：4之比例。

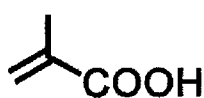
【0036】化合物(E)可分別以1~1000個之比例來包含部分構造(I)與部分構造(II)。此係包含從單分子化合物至聚合物者，分別為包含上述範圍的比例者。

【0037】本發明中所使用的含碳原子間之不飽和鍵的質子產生化合物(A)係可示例如下述。

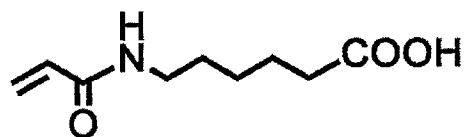
[化3]



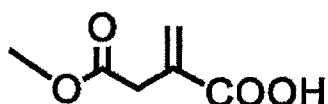
式(A-1)



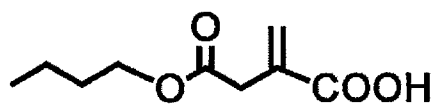
式(A-2)



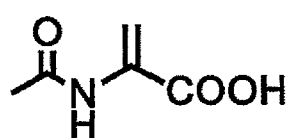
式(A-3)



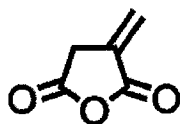
式(A-4)



式(A-5)



式(A-6)

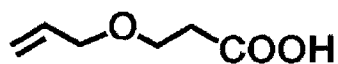


式(A-7)



式(A-8)

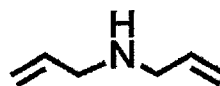
[化4]



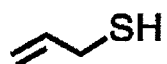
式(A-9)



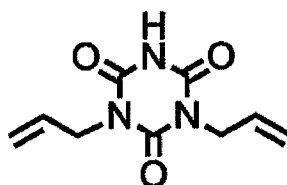
式(A-10)



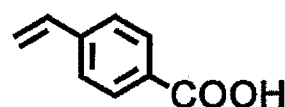
式(A-11)



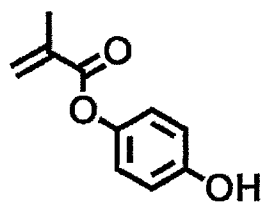
式(A-12)



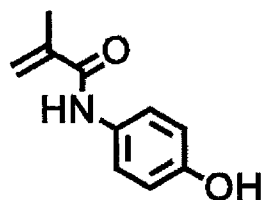
式(A-13)



式(A-14)



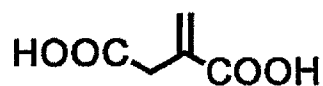
式(A-15)



式(A-16)

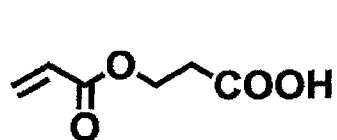


式(A-17)

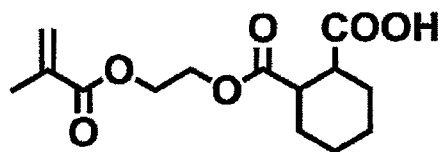


式(A-18)

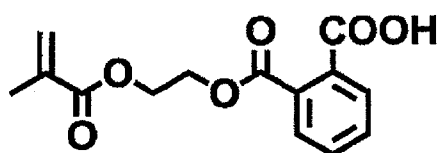
[化5]



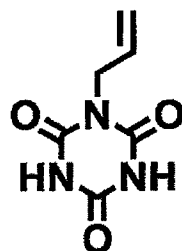
式(A-19)



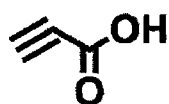
式(A-20)



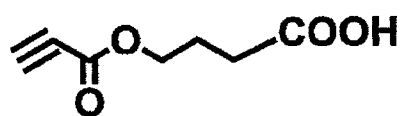
式(A-21)



式(A-22)



式(A-23)

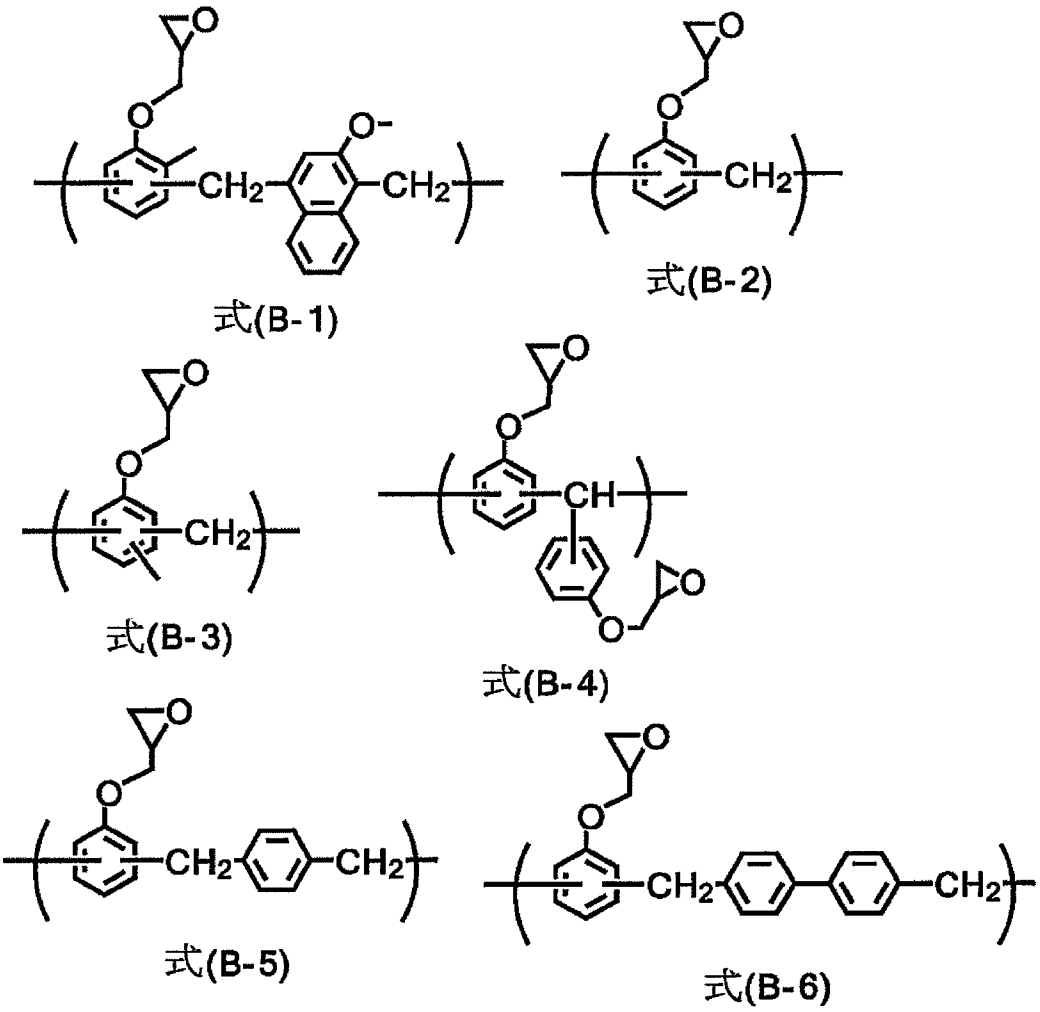


式(A-24)

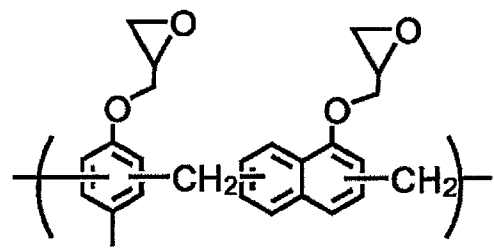
上述化合物係能以試劑來取得。

本發明中所使用的環氧化合物(B)係可示例如下述。

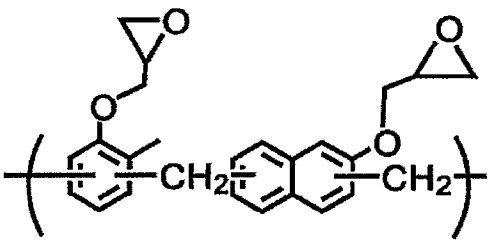
[化6]



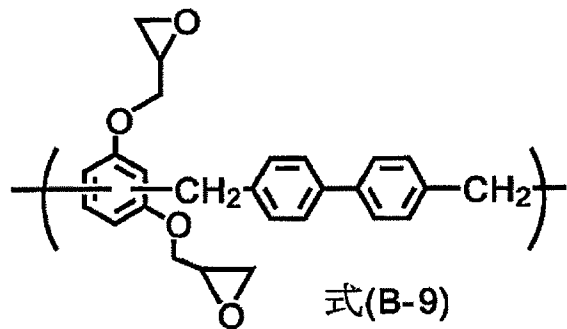
[化7]



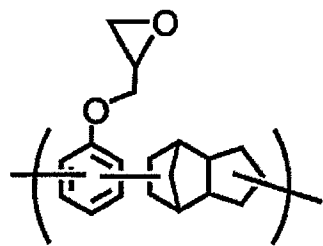
式(B-7)



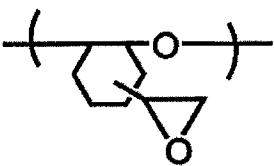
式(B-8)



式(B-9)

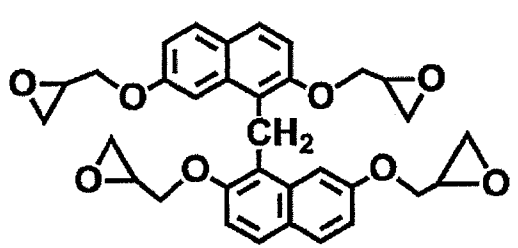


式(B-10)

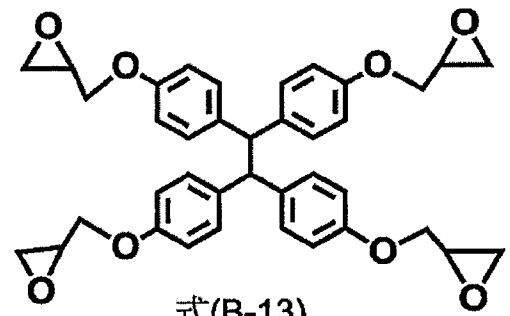


式(B-11)

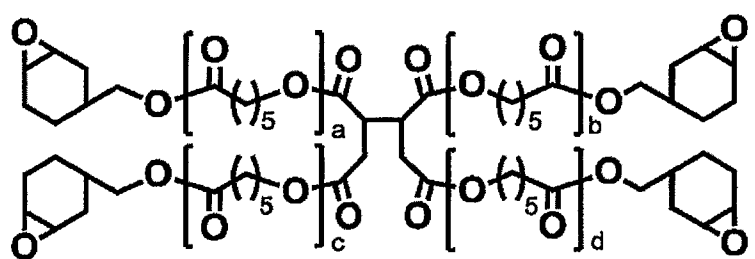
[化8]



式(B-12)

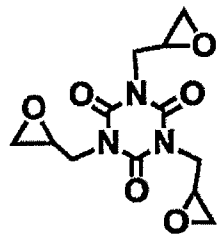


式(B-13)

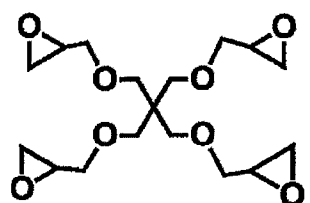


式(B-14)

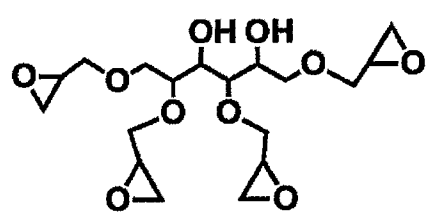
[化9]



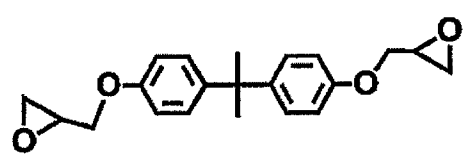
式(B-15)



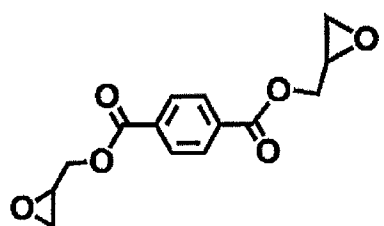
式(B-16)



式(A-17)

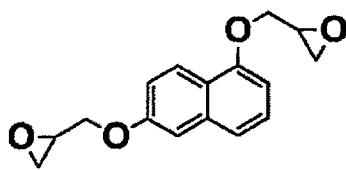


式(B-18)

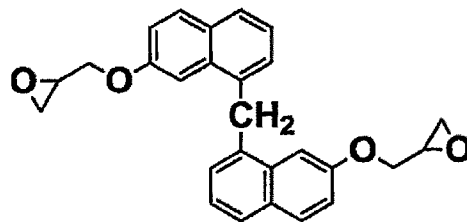


式(B-19)

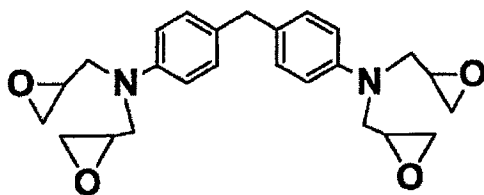
[化10]



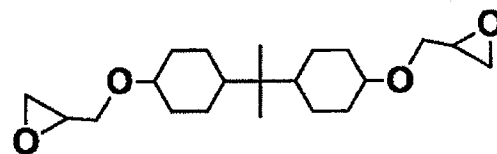
式(B-20)



式(B-21)

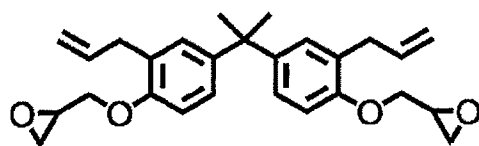


式(B-22)

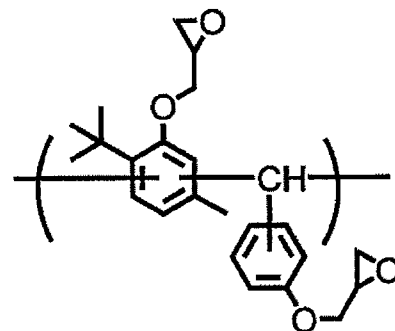


式(B-23)

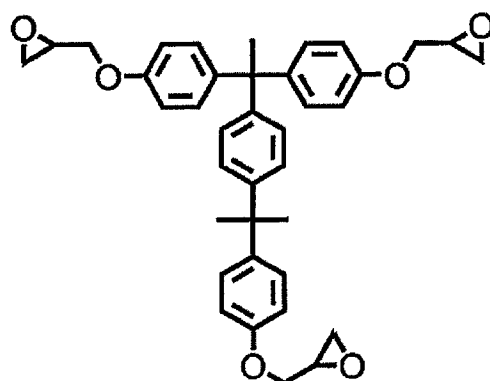
[化11]



式(B-24)



式(B-25)



式(B-26)

式(B-1)係能以DIC(股)製的商品名EPICLON HP-5000取得。

式(B-2)係能以日本化藥(股)製的商品名EPPN-501H取得。

式(B-3)係能以 Asahi Kasei Epoxy(股)製的商品名 ECN-1229 取得。

式(B-4)係能以日本化藥(股)製的商品名 EPPN-501H 取得。

式(B-5)係能以日本化藥(股)製的商品名 NC-2000L 取得。

式(B-6)係能以日本化藥(股)製的商品名 NC-3000L 取得。

式(B-7)係能以日本化藥(股)製的商品名 NC-7000L 取得。

式(B-8)係能以日本化藥(股)製的商品名 NC-7300L 取得。

式(B-9)係能以日本化藥(股)製的商品名 NC-3500 取得。

式(B-10)係能以 DIC(股)製的商品名 HP-7200L 取得。

式(B-11)係能以(股)Daicel 製的商品名 EHPE-3150 取得。

式(B-12)係能以 DIC(股)製的商品名 EPICLON HP-4700 取得。

式(B-13)係能以旭有機材工業(股)製的商品名 TEP-G 取得。

式(B-14)係(股)Daicel 製的商品名 EPOLEAD GT401，
 a 、 b 、 c 、 d 係分別為 0 或 1，且 $a+b+c+d=1$ 。

式(B-15)係能以日產化學工業(股)製的商品名 TEPIC-

SS取得。

式(B-16)係能以Nagasechemtex(股)製的商品名EX-411取得。

式(B-17)係能以Nagasechemtex(股)製的商品名EX-521取得。

式(B-18)係能以新日鐵住金化學(股)製的商品名YH-434L取得。

式(B-19)係能以Nagasechemtex(股)製的商品名EX-711取得。

式(B-20)係能以DIC(股)製的商品名YD-4032D取得。

式(B-21)係能以DIC(股)製的商品名HP-4770取得。

式(B-22)係能以新日鐵住金化學(股)製的商品名YH-434L取得。

式(B-23)係能以試劑來取得。

式(B-24)係能以日本化藥(股)製的商品名RE-810NM取得。

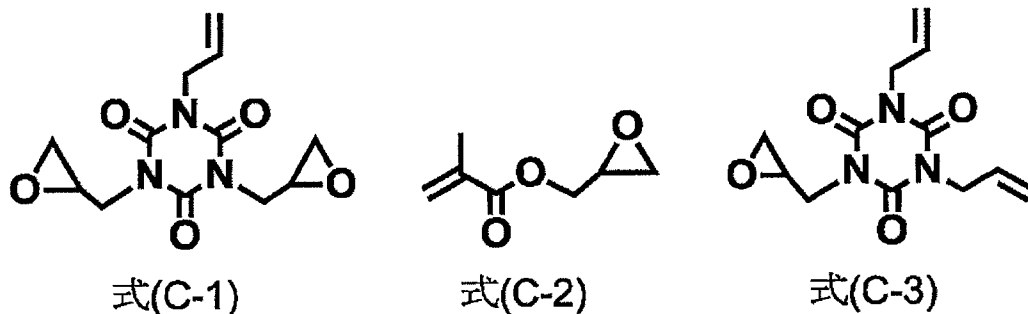
式(B-25)係能以日本化藥(股)製的商品名FAE-2500取得。

式(B-26)係能以日本化藥(股)製的商品名NC-6000取得。

此外，亦可使用DIC(股)製的商品名EPICLON HP-6000(環氧價244g/eq.)。

【0038】本發明中所使用的含碳原子間之不飽和鍵的環氧化合物(C)係可示例如下述。

[化12]



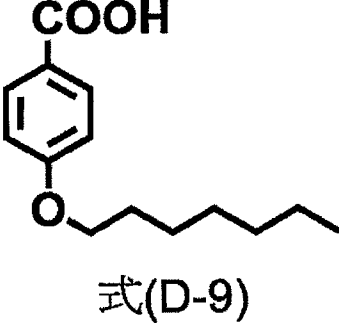
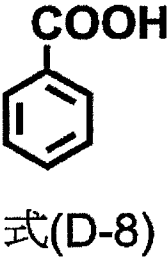
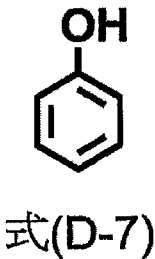
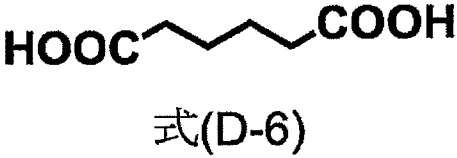
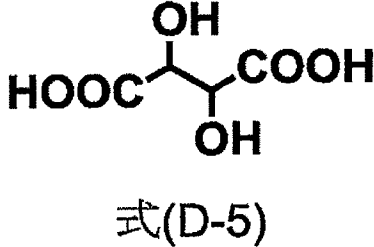
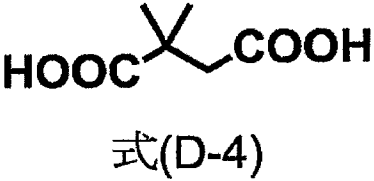
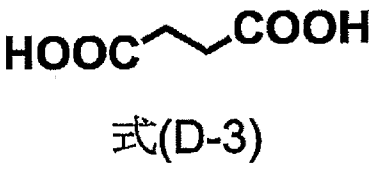
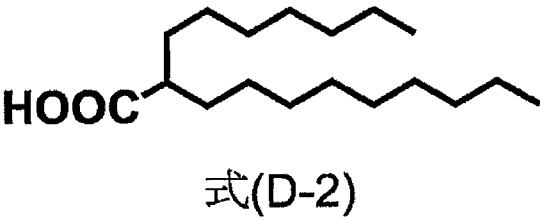
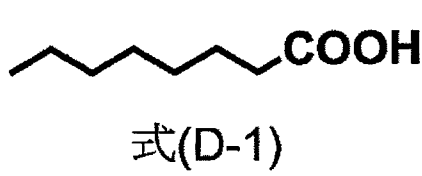
式(C-1)係能以四國化成工業(股)製的商品名MA-DGIC取得。

式(C-3)係能以四國化成工業(股)製的商品名DA-MGIC取得。

其他的化合物係能以試劑來取得。

【0039】本發明中所使用的質子產生化合物(D)係可示例如下述。

[化13]



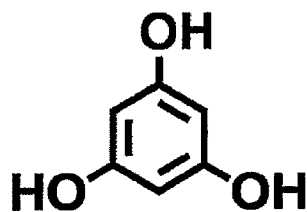
[化14]



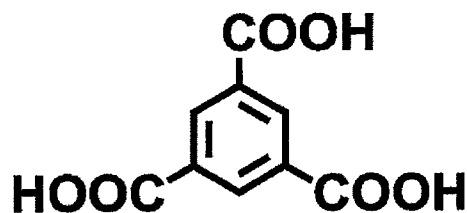
式(D-10)



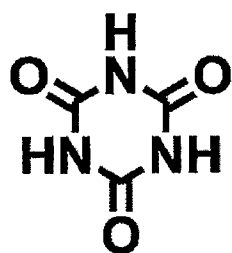
式(D-11)



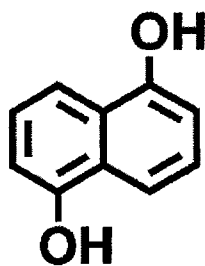
式(D-12)



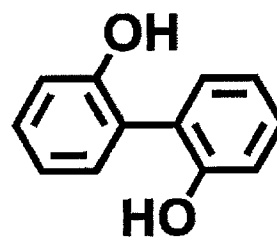
式(D-13)



式(D-14)



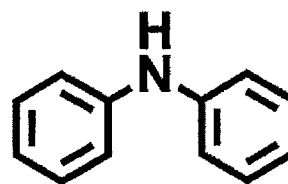
式(D-15)



式(D-16)

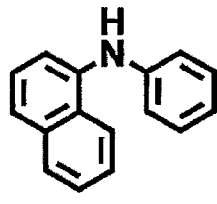


式(D-17)

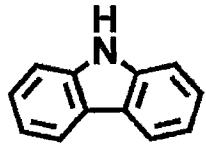


式(D-18)

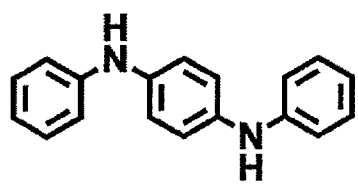
[化15]



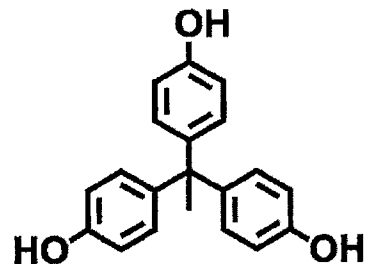
式(D-19)



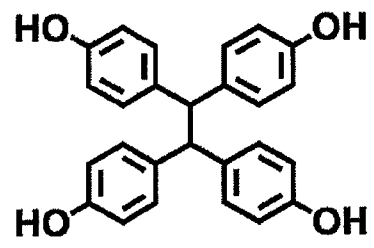
式(D-20)



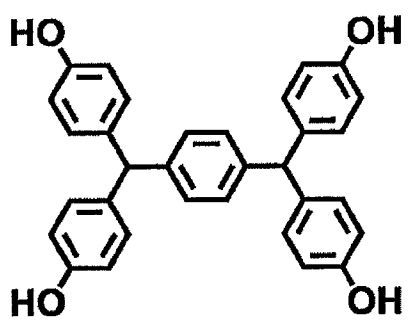
式(D-21)



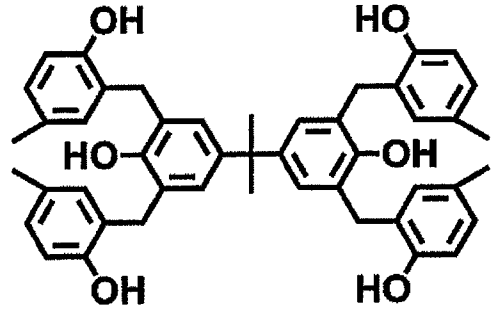
式(D-22)



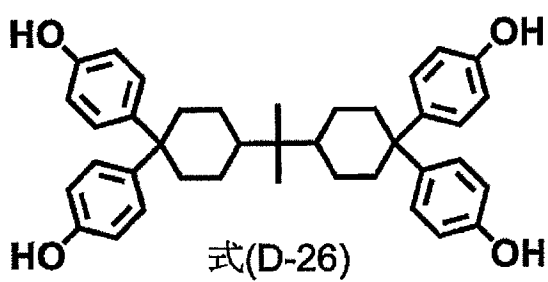
式(D-23)



式(D-24)

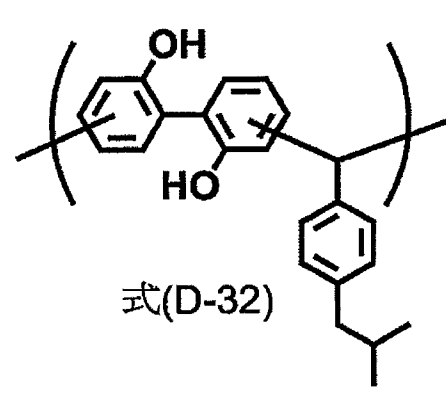
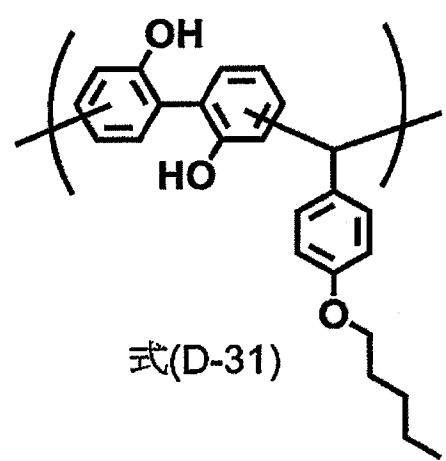
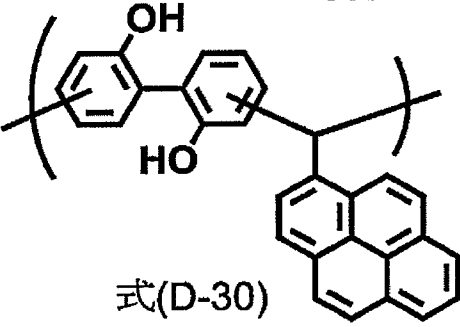
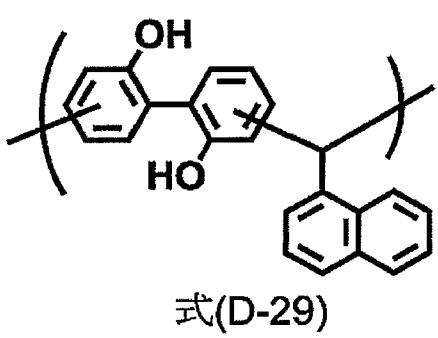
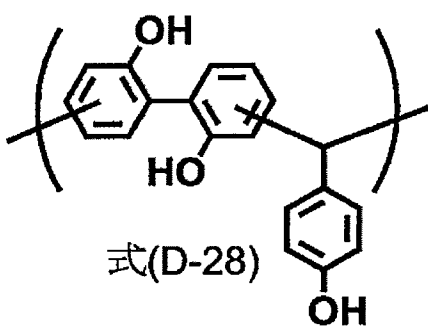
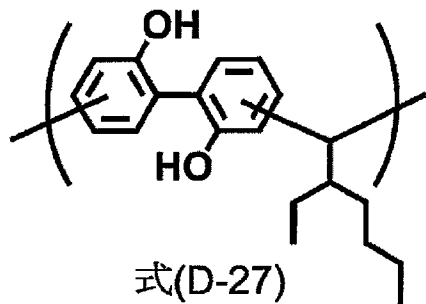


式(D-25)

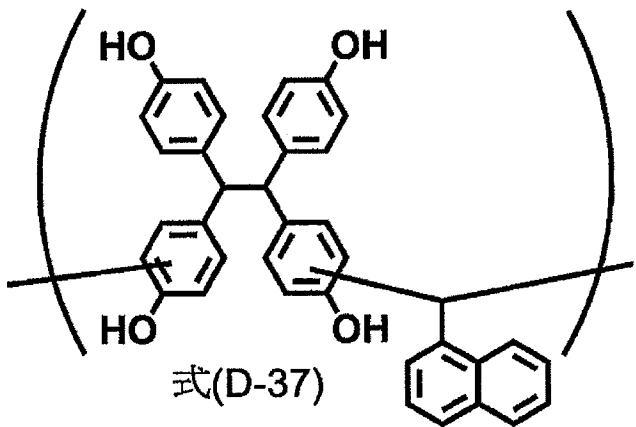
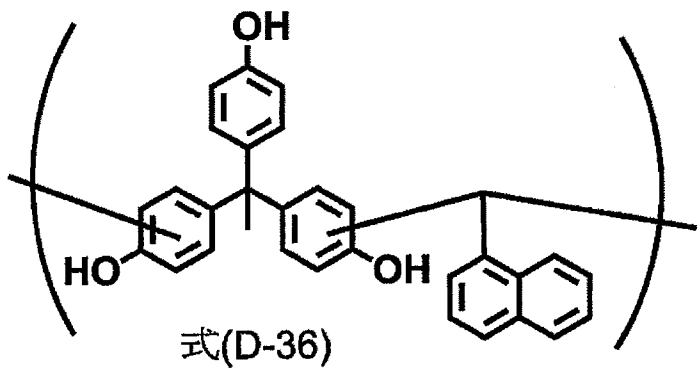
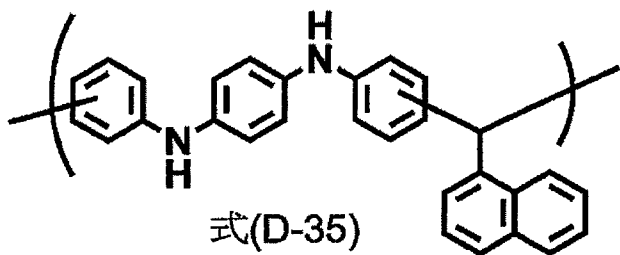
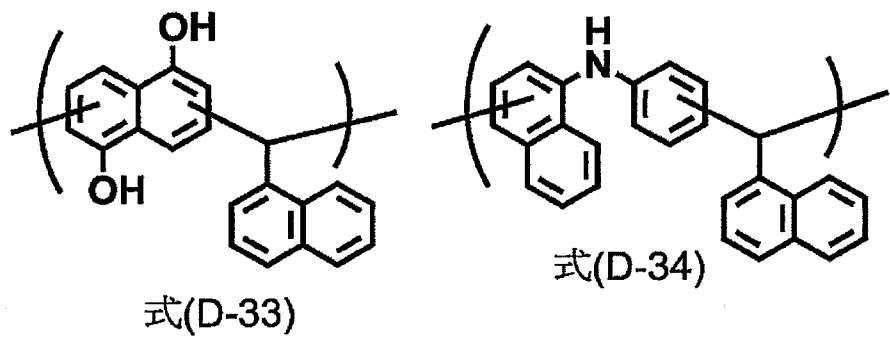


式(D-26)

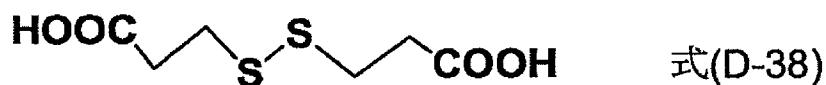
[化16]



[化17]



[化18]



上述化合物係能以試劑來取得。

式(D-23)係能以旭有機材(股)製的商品名TEP-DF取得。

式(D-24)係能以旭有機材(股)製的商品名TEP-TPA取得。

式(D-25)係能以旭有機材(股)製的商品名TEPC-BIP-A取得。

式(D-26)係能以旭有機材(股)製的商品名TEP-BOCP取得。

式(D-27)至式(D-37)係使用可從試劑獲取原料而成的酚醛樹脂。所得的聚合物之重量平均分子量可調整成為1000~100000、或1000~50000、或1000~10000之範圍。

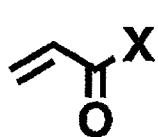
【0040】於本發明，化合物(E)中係具有部分構造(II)之羥基，但上述羥基之一部分係可與化合物(G)進行反應，所述的化合物(G)係含有碳原子間之不飽和鍵的可和上述羥基反應者。藉由化合物(G)進行反應而提升了等離子體反應性。即使是藉由該反應，於化合物(E)中亦為 $0.01 \leq (\text{部分構造(II)})/(\text{部分構造(I)} + \text{部分構造(II)}) \leq 0.8$ 之莫耳比之範圍。

【0041】作為化合物(G)，可舉例如含有碳原子與碳原子之不飽和鍵的酸鹵、酸酐、異氰酸酯、或是鹵化烷

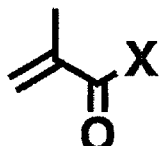
基、或上述含碳原子間之不飽和鍵的質子產生化合物 (A)。

【0042】化合物(G)係可示例如下述。

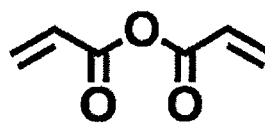
[化19]



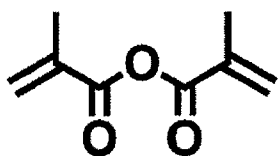
式(G-1)



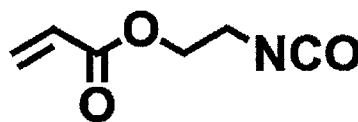
式(G-2)



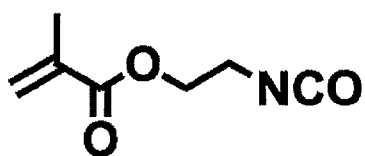
式(G-3)



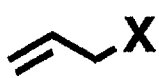
式(G-4)



式(G-5)



式(G-6)



式(G-7)

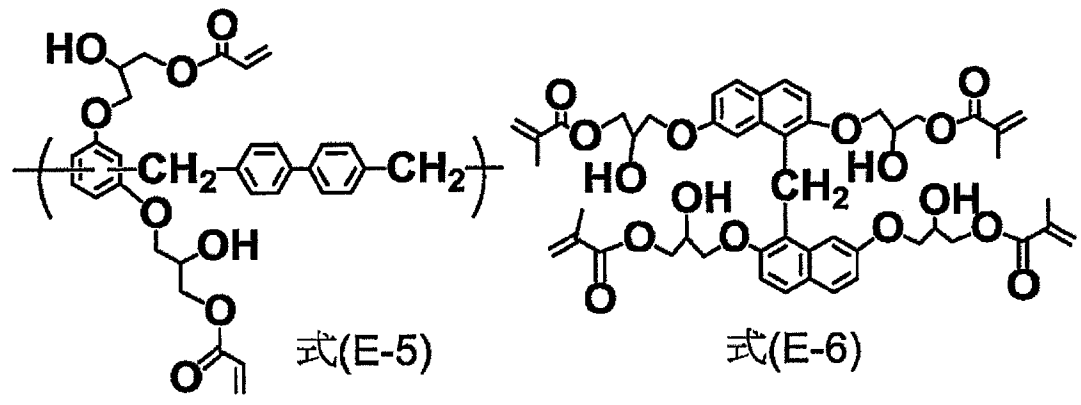
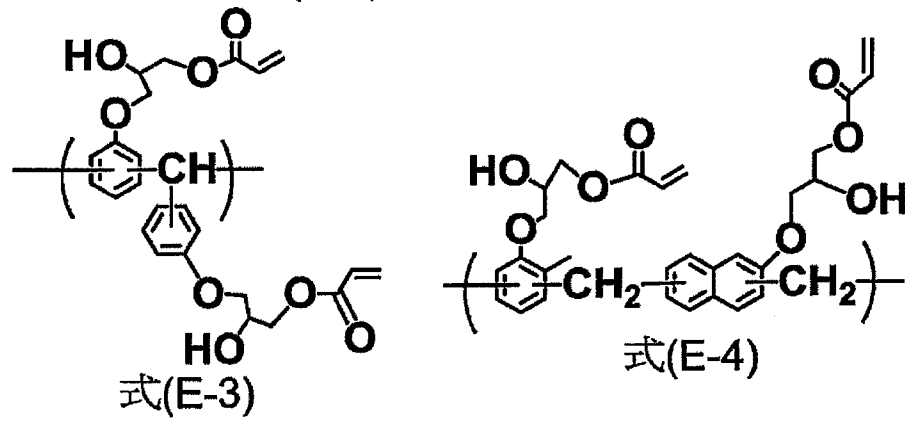
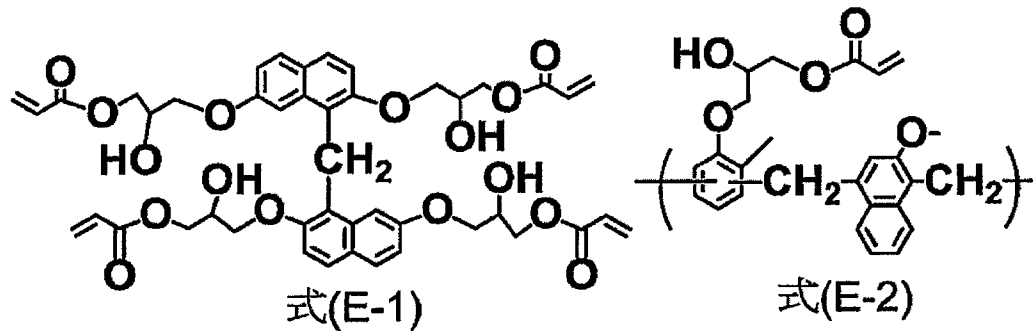


式(G-8)

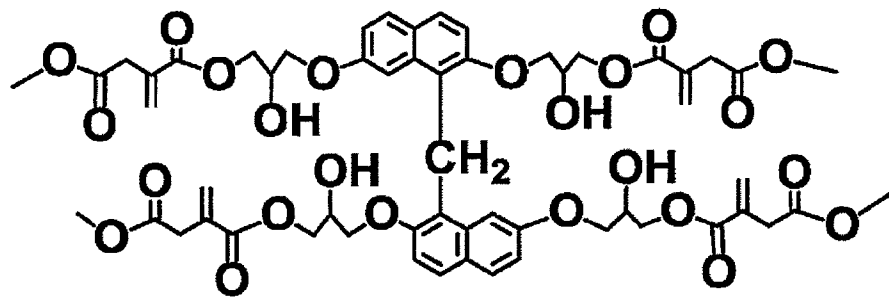
【0043】上述式中，X係表示氟、氯、溴、碘等的鹵素原子。例如，式(G-1)之X較佳可舉出氯原子，式(G-2)之X較佳可舉出氯原子，式(G-7)之X較佳可舉出溴原子，式(G-8)之X較佳可舉出氯原子。上述化合物係能以試劑來取得。

【0044】本發明中所使用的化合物(E)係可示例如下述。

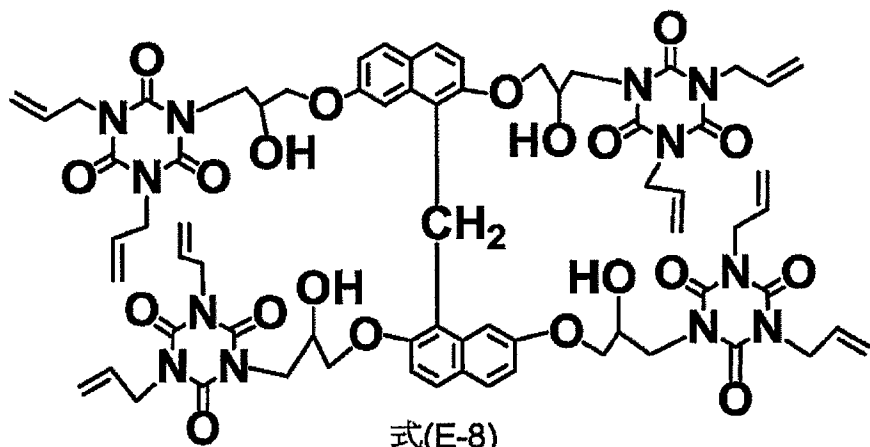
[化20]



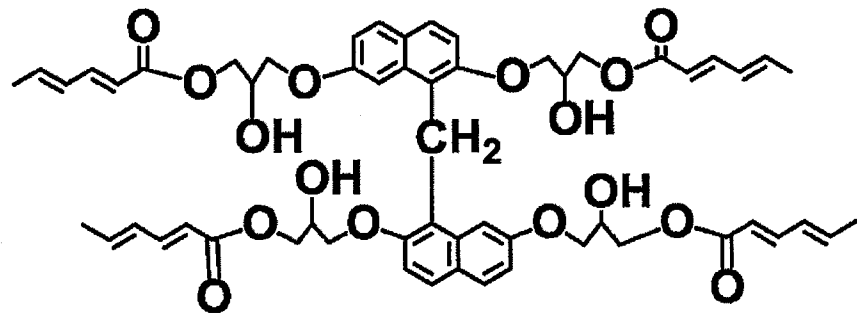
[化21]



式(E-7)

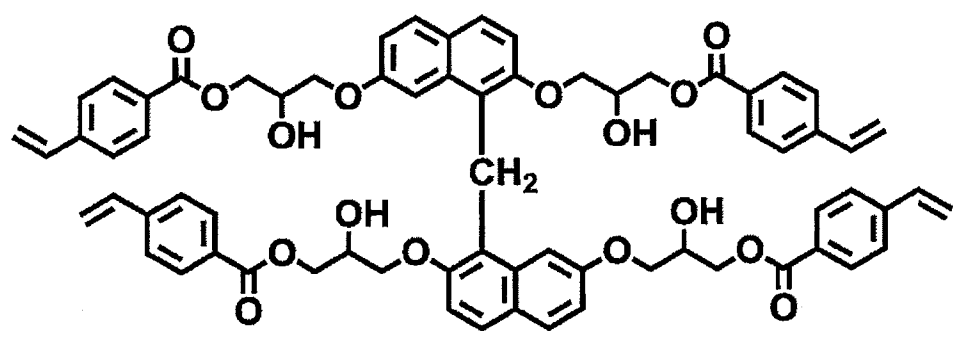


式(E-8)

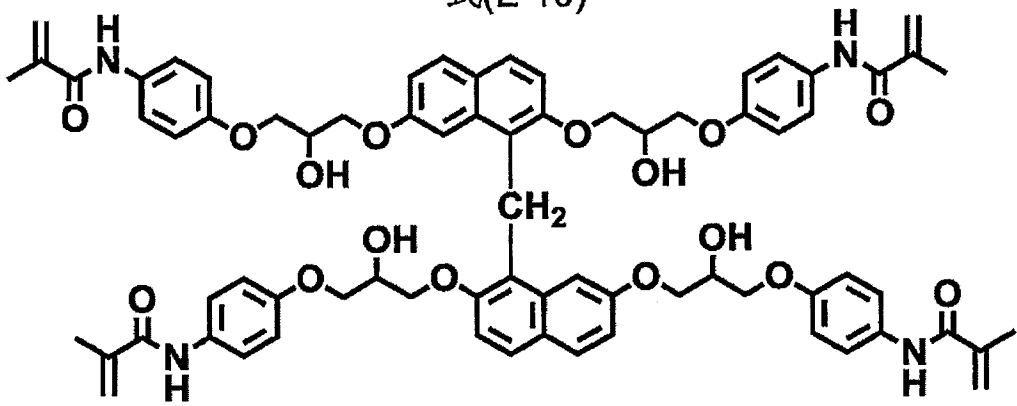


式(E-9)

[化22]

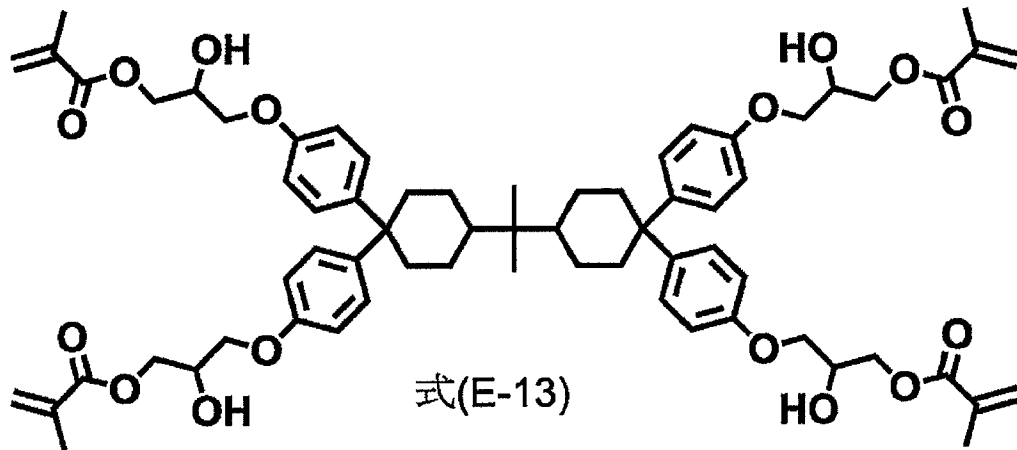
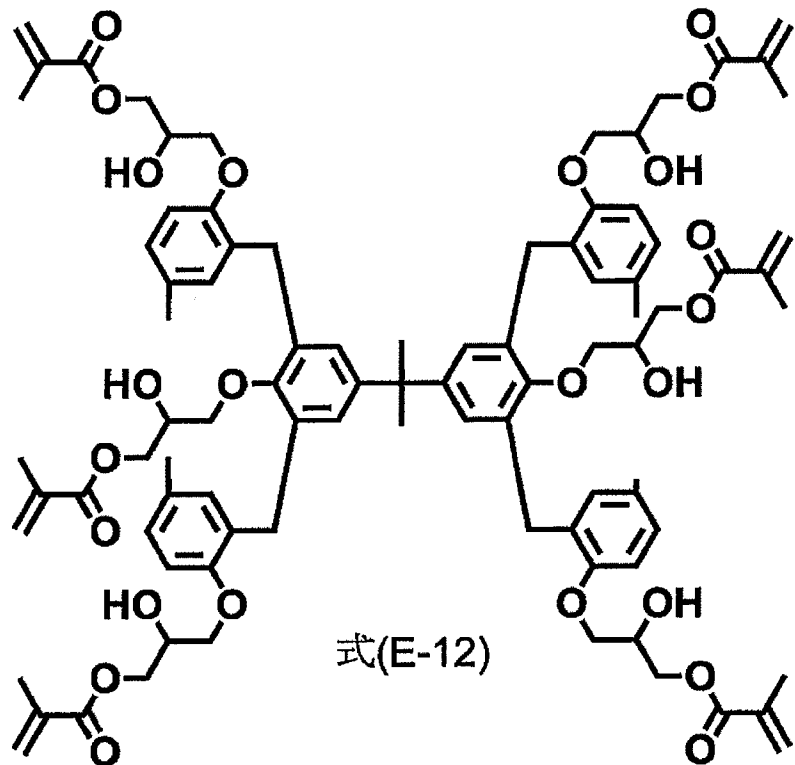


式(E-10)

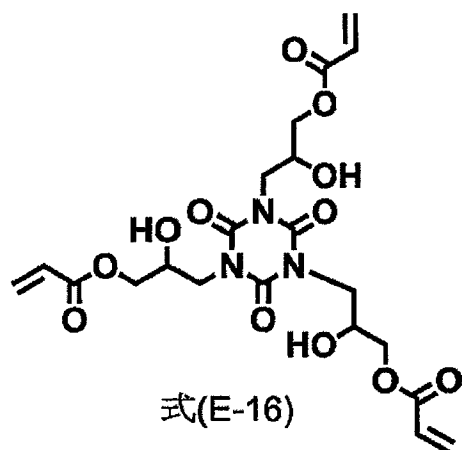
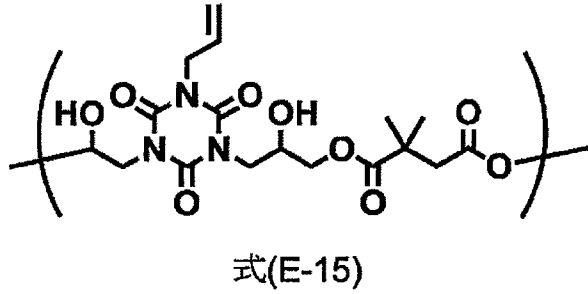
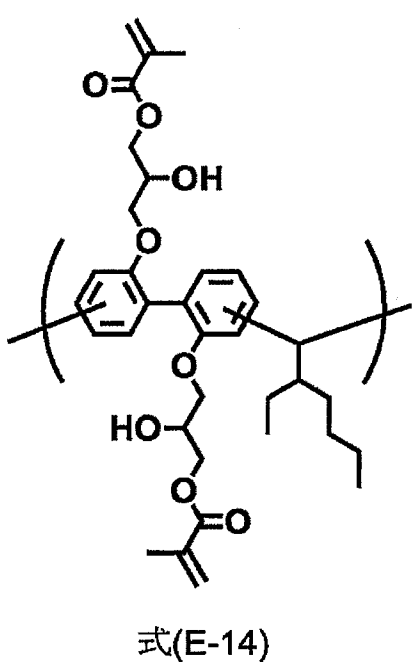


式(E-11)

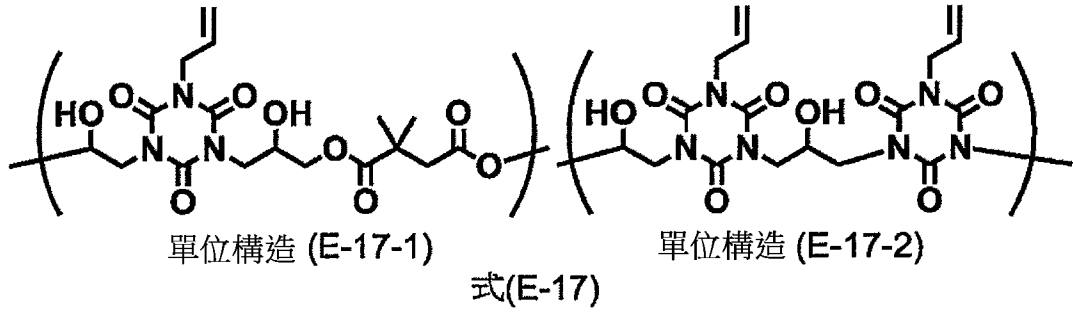
[化23]



[化24]

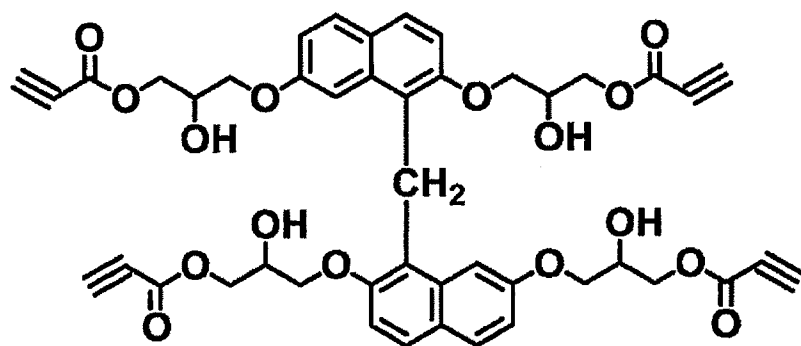


[化25]

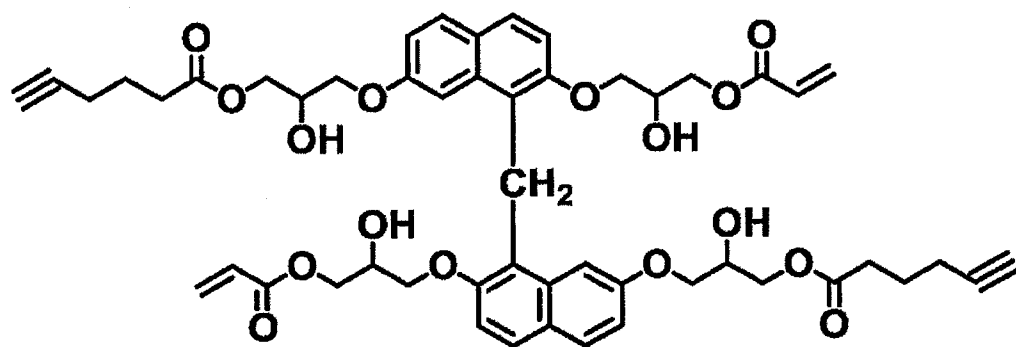


式 (E-17) 中的單位構造 (E-17-1) 與單位構造 (E-17-2) 之比例，以莫耳比計算為 60：40。

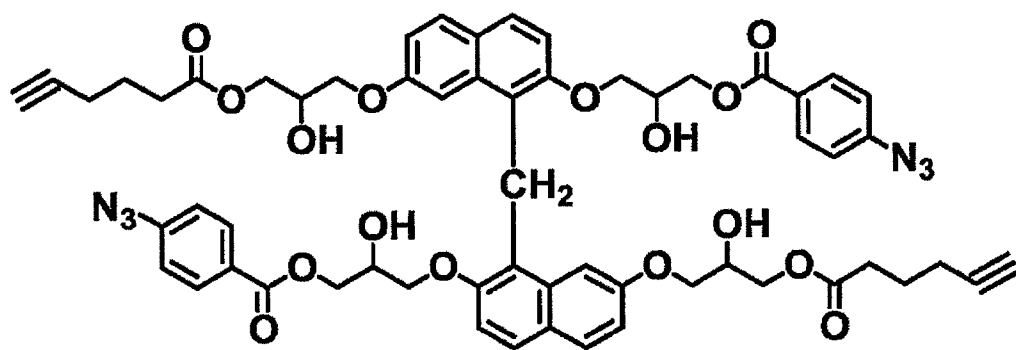
[化26]



式(E-18)

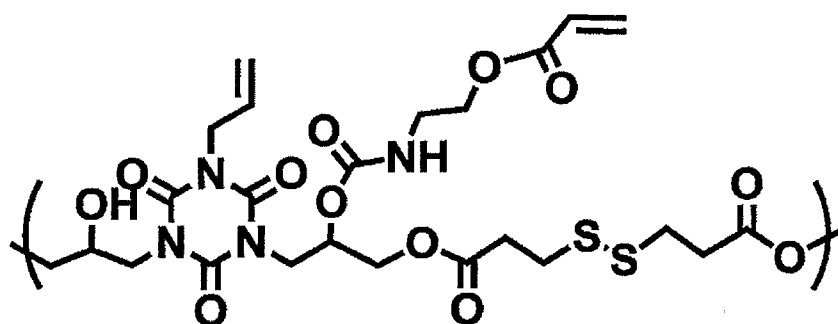


式(E-19)

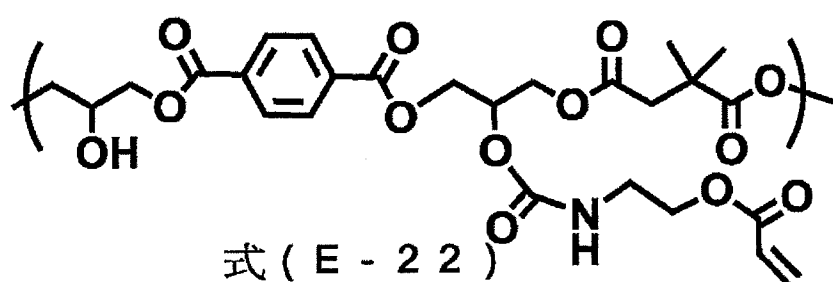


式(E-20)

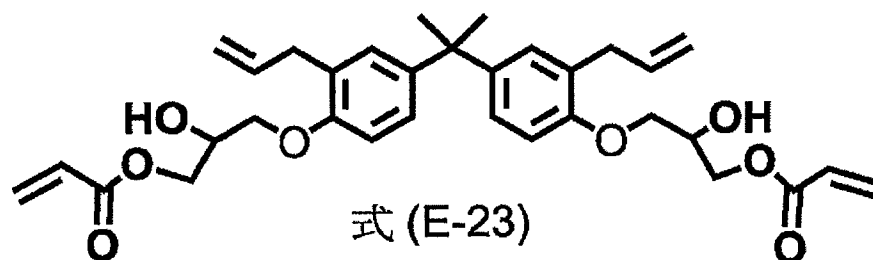
[化27]



式 (E - 2 1)



式 (E - 2 2)



式 (E-23)

【0045】本發明的高低差基板被覆膜形成組成物可含有界面活性劑。作為前述界面活性劑，可舉例如聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯鯨蠟醚、聚氧乙烯油基醚等的聚氧乙烷基醚類、聚氧乙烷辛基苯基醚、聚氧乙烷壬基苯基醚等的聚氧乙烷基芳基醚類、聚氧乙烷·聚氧丙烷嵌段共聚物類、去水山梨醇單月桂酸酯、去水山梨醇單棕櫚酸酯、去水山梨醇單硬脂酸酯、去水山梨醇單油酸酯、去水山梨醇三油酸酯、去水山梨醇三硬脂酸酯等的去水山梨醇脂肪酸酯類、聚氧乙烷去水山梨醇單月桂酸

酯、聚氧乙烯去水山梨醇單棕櫚酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇單硬脂酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇三油酸酯、聚氧乙烯去水山梨醇三硬脂酸酯等的聚氧乙烯去水山梨醇脂肪酸酯類等的非離子系界面活性劑、F-Top[註冊商標]EF301、同EF303、同EF352(三菱material電子化成(股)製)、MegaFace[註冊商標]F171、同F173、同R30、同R-30N、同R-40LM(DIC(股)製)、Fluorad FC430、同FC431(住友3M(股)製)、AashiGuard[註冊商標]AG710、Surflon[註冊商標]S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106(旭硝子(股)製)等的氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物KP341(信越化學工業(股)製)。可添加選自該等的界面活性劑中的1種類，亦可組合2種以上來進行添加。前述界面活性劑的含有比例，相對於將後述的溶劑從本發明的高低差基板被覆膜形成組成物中除去後的固形分而言，例如為0.01質量%至5質量%。

【0046】本發明中作為使化合物(E)溶解的溶劑，可使用乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、乙二醇單異丙基醚、乙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇乙基醚乙酸酯、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇

單乙基醚、三乙二醇二甲基醚、甲苯、二甲苯、苯乙烯、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、1-辛醇、乙二醇、己二醇、三亞甲基二醇、1-甲氧基-2-丁醇、環己醇、二丙酮醇、糠醇、四氫糠醇、丙二醇、苜醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、 γ -丁內酯、丙酮、甲基異丙基酮、二乙基酮、甲基異丁基酮、甲基正丁基酮、乙酸異丙基酮、乙酸正丙酯、乙酸異丁酯、甲醇、乙醇、異丙醇、*tert*-丁醇、烯丙醇、正丙醇、2-甲基-2-丁醇、異丁醇、正丁醇、2-甲基-1-丁醇、1-戊醇、2-甲基-1-戊醇、2-乙基己醇、1-辛醇、乙二醇、己二醇、三亞甲基二醇、1-甲氧基-2-丁醇、二丙酮醇、糠醇、四氫糠醇、丙二醇、苜醇、異丙基醚、1,4-二噁烷、*N,N*-二甲基甲醯胺、*N,N*-二甲基乙醯胺、*N*-甲基吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亞砷、*N*-環己基-2-吡咯酮等。該等的有機溶劑可單獨使用、或組合2種以上來使用。

【0047】接下來對於使用本發明的高低差基板被覆膜形成組成物的高低差基板被覆膜(平坦化膜)形成法進行說明。在精密積體電路元件之製造中所使用的基板(例如，矽/二氧化矽被覆、玻璃基板、ITO基板等的透明基板)上藉由旋轉器、塗佈機等的適當的塗佈方法來塗佈高低差基

板被覆膜形成組成物，之後進行烘烤(加熱)、等離子體照射而製成被膜。即，以包含：在具有高低差之基板上塗佈高低差基板被覆膜形成組成物之步驟(i)、及照射等離子體之步驟(ii)來製造被覆基板。

【0048】使用旋轉器進行塗佈時，例如可以旋轉數100~5000、10~180秒鐘來進行塗佈。

【0049】上述基板可以使用具有開放區域(非圖型區域)、與DENCE(密集)及ISO(稀疏)的圖型區域，圖型的縱橫比為0.1至10。

所謂的非圖型區域係表示在基板上沒有圖型(例如孔或溝槽構造)之部分，DENCE(密集)係表示在基板上圖型為密集之部分，ISO(稀疏)係表示在基板上圖型與圖型的間隔為寬且圖型分散之部分。圖型的縱橫比係圖型深度對圖型的寬度之比率。圖型深度通常為數百nm(例如100~300nm左右)，DENCE(密集)之圖型係數十nm(例如30~80nm)左右的圖型以100nm左右的間隔密集存在之部位。ISO(稀疏)之圖型係數百nm(例如200~1000nm左右)的圖型分散存在之部位。

【0050】於此，作為高低差基板被覆膜(平坦化膜)的膜厚，較佳為0.01~3.0 μm 。又，作為步驟(ia)，可在塗佈後進行加熱，作為該條件為以70~400 $^{\circ}\text{C}$ 、或100~250 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱10秒~5分鐘、或30秒~2分鐘。藉由該加熱，高低差基板被覆膜形成組成物會回流而形成平坦的高低差基板被覆膜(平坦化膜)。

【0051】於步驟(ii)，等離子體之照射係可使用以含氟氣體、或氧與惰性氣體之混合氣體所構成的等離子體照射。

步驟(ii)的等離子體之照射係可利用下述之方法：以阻劑圖型的乾式蝕刻步驟中所使用的裝置並以蝕刻氣體所構成之方法。

藉由該等離子體照射來產生等離子體反應，而形成交聯，使得高低差基板被覆膜產生溶劑耐性。

【0052】如此般所形成的高低差基板被覆膜(平坦化膜)，開放區域與圖型區域的Bias(塗佈高低差)係以0為所希望，但可平坦化到1~50nm、或1~25nm之範圍。開放區域與DENCE區域的Bias為15~20nm左右，開放區域與ISO區域的Bias為1~10nm左右。

【0053】藉由本發明所得的高低差基板被覆膜(平坦化膜)，可以在其上被覆阻劑膜，藉由微影將阻劑膜予以曝光與顯影後來形成阻劑圖型，按照該阻劑圖型來進行基板加工。該情形時，高低差基板被覆膜(平坦化膜)為阻劑下層膜，高低差基板被覆膜形成組成物亦為阻劑下層膜形成組成物。

【0054】在本發明的高低差基板被覆膜上塗佈阻劑，通過指定的遮罩來進行光或電子線的照射，藉由顯影、淋洗、乾燥而可得到良好的阻劑圖型。因應所需，在光或電子線的照射後，亦可進行加熱(PEB：Post Exposure Bake)。然後，以前述步驟而阻劑被顯影除去之部分之高

低差基板被覆膜，藉由乾式蝕刻來除去該高低差基板被覆膜，而可將所期望的圖型形成在基板上。

【0055】上述光阻劑的曝光光線為近紫外線、遠紫外線、或極紫外線(例如EUV、波長13.5nm)等的化學射線，可使用例如248nm(KrF雷射光)、193nm(ArF雷射光)、157nm(F₂雷射光)等的波長的光線。光照射，只要是能夠使阻劑中的光酸產生劑產生酸之方法即可，無特別限制而可使用，曝光量可為1~3000mJ/cm²、或10~3000mJ/cm²、或10~1000mJ/cm²。

又，上述電子線阻劑的電子線照射可使用例如電子線照射裝置來進行照射。

【0056】在本發明中作為具有高低差基板被覆膜(其係使用高低差基板被覆膜形成組成物而形成者)的阻劑的顯影液，可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等的無機鹼類、乙基胺、*n*-丙基胺等的第一胺類、二乙基胺、二-*n*-丁基胺等的第二胺類、三乙基胺、甲基二乙基胺等的第三胺類、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等的醇胺類、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼等的第4級銨鹽、吡咯、哌啶等的環狀胺類等的鹼類的水溶液。進而，亦可在上述鹼類的水溶液中添加適量的異丙醇等的醇類、非離子系等的界面活性劑來使用。該等之中較佳的顯影液為第四級銨鹽，更佳為氫氧化四甲銨及膽鹼。

【0057】此外，作為顯影液可使用有機溶劑。可舉例如乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊

酯、乙酸異戊酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單丙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯、乙二醇單苯基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單丙基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單苯基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、2-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、4-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-乙基-3-甲氧基丁基乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯、2-乙氧基丁基乙酸酯、4-乙氧基丁基乙酸酯、4-丙氧基丁基乙酸酯、2-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲氧基戊基乙酸酯、2-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基戊基乙酸酯、3-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、4-甲基-4-甲氧基戊基乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸異丙酯、2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯等來作為例子。進而，該等的顯影液中亦可添加界面活性劑等。作為顯影之條件，可從溫度5~50℃、時間10~600秒中適當選擇。

【0058】本發明中，可經由下述步驟來製造半導體裝置，所述的步驟包含：在半導體基板上由高低差基板被覆膜形成組成物來形成高低差基板被覆膜之步驟、在該高低差基板被覆膜上形成阻劑膜之步驟、藉由光或電子線的照射與顯影來形成阻劑圖型之步驟、藉由阻劑圖型來蝕刻該高低差基板被覆膜之步驟、及藉由經圖型化的高低差基板被覆膜來加工半導體基板之步驟。

【0059】今後，當阻劑圖型的微細化進行時，會產生解析度的問題或阻劑圖型在顯影後倒塌般之問題，因而期望著阻劑的薄膜化。因此，獲得對基板加工為充分的阻劑圖型膜厚將變得困難，需要不僅使阻劑圖型，而且使阻劑與加工的半導體基板之間製成的高低差基板被覆膜也具有作為基板加工時的遮罩的作用的製程。作為如此般的製程用高低差基板被覆膜，與以往的高蝕刻性阻劑下層膜不同，要求著具有與阻劑相近的乾式蝕刻速度的選擇比的高低差基板被覆膜、具有比阻劑小的乾式蝕刻速度的選擇比的高低差基板被覆膜、或具有比半導體基板小的乾式蝕刻速度的選擇比的高低差基板被覆膜。此外，也能夠對於如此般的高低差基板被覆膜賦予抗反射能，使其能兼具以往的抗反射膜的作用。

【0060】另一方面，為了得到微細的阻劑圖型，也開始使用在高低差基板被覆膜的乾式蝕刻時使阻劑圖型與高低差基板被覆膜比阻劑顯影時的圖型寬度更窄的製程。作為如此般的製程用高低差基板被覆膜，與以往的高蝕刻性

抗反射膜不同，要求著具有與阻劑相近的乾式蝕刻速度的選擇比的高低差基板被覆膜。此外，也能夠對於如此般的高低差基板被覆膜賦予抗反射能，使其能兼具以往的抗反射膜的作用。

【0061】在本發明中，在基板上成膜本發明的高低差基板被覆膜後，可以在高低差基板被覆膜上直接塗佈阻劑、或因應所需的將1層至數層的塗膜材料在高低差基板被覆膜上成膜之後再塗佈阻劑。由此阻劑的圖型寬度變窄，即使是為了防止圖型倒塌而薄薄地被覆阻劑之情況下，也可以藉由選擇適當的蝕刻氣體來進行基板的加工。

【0062】即，可經由下述步驟來製造半導體裝置，所述的步驟包含：在半導體基板上由高低差基板被覆膜形成組成物來形成高低差基板被覆膜之步驟、在該高低差基板被覆膜上藉由含有矽成分等的塗膜材料來形成硬遮罩或藉由蒸鍍來形成硬遮罩(例如氮化氧化矽)之步驟、進一步在該硬遮罩上形成阻劑膜之步驟、藉由光或電子線的照射與顯影來形成阻劑圖型之步驟、藉由阻劑圖型並以鹵素系氣體來蝕刻硬遮罩之步驟、藉由經圖型化的硬遮罩並以氧系氣體或氫系氣體來蝕刻該高低差基板被覆膜之步驟、及藉由經圖型化的高低差基板被覆膜並以鹵素系氣體來加工半導體基板之步驟。

【0063】作為鹵素，可舉出氟、氯。例如作為含鹵氣體，可舉例四氟甲烷(CF_4)、全氟環丁烷(C_4F_8)、全氟丙烷(C_3F_8)、三氟甲烷(CHF_3)、二氟甲烷(CH_2F_2)、三氟化氮、

六氟化硫、三氟化氯、氯、三氯硼烷及二氯硼烷等。

作為其他的氣體，可混合惰性氣體、一氧化碳等。作為惰性氣體，可舉例如氮氣、氬氣、氦氣。

【0064】此外，化合物(E)係可於其骨架具有光吸收部位。作為光吸收部位未特別限定，例如有苺基、苯基、萘基、蒽基、三嗪基、三聚氰基、噻二唑基或噻唑基。

本發明的高低差基板被覆膜形成組成物，若考慮在作為抗反射膜時之效果的話，由於光吸收部位被包圍到骨架中，因此在加熱乾燥時沒有向光阻劑中的擴散物，此外，由於光吸收部位具有充分大的吸光性能，因此抗反射光的效果為高。

【0065】本發明中高低差基板被覆膜形成組成物的熱穩定性為高，能防止燒成時的因分解物所導致的對上層膜的污染，此外，能夠使燒成步驟具有充分的溫度裕量。

【0066】進而，本發明中，通過製程條件變化，高低差基板被覆可以作為具有防止光的反射的作用、進而具有防止基板與光阻劑的相互作用或者防止光阻劑中使用的材料或在對光阻劑曝光時生成的物質對基板的不良影響的作用的膜來使用。

[實施例]

【0067】

<合成例1>

對於含環氧基的苯縮合環式化合物(製品名：

EPICLON HP-4700、環氧價：165g/eq.、DIC(股)製、式(B-12))10.00g、丙烯酸4.37g、乙基三苯基溴化磷0.56g、氫醌0.03g添加丙二醇單甲基醚34.91g，在氮環境下以100℃加熱攪拌21小時。對於所得的溶液添加陽離子交換樹脂(製品名：Dowex[註冊商標]550A、Muromachi Technos(股))15g、陰離子交換樹脂(製品名：Amberlite[註冊商標]15JWET、Organo(股))15g，在室溫下進行離子交換處理4小時。將離子交換樹脂分離後，得到化合物(E)溶液。所得的化合物(E)相當於式(E-1)，藉由GPC並以聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 M_w 為1400。

【0068】

<合成例2>

對於含環氧基的苯縮合環式化合物(製品名：EPICLON HP-4700、環氧價：162g/eq.、DIC(股)製、式(B-12))9.00g、N-(4-羥基苯基)甲基丙烯醯胺9.84g、乙基三苯基溴化磷1.04g、氫醌0.02g添加丙二醇單甲基醚45.22g，在氮環境下以100℃加熱攪拌25小時。對於所得的溶液添加陽離子交換樹脂(製品名：Dowex[註冊商標]550A、Muromachi Technos(股))20g、陰離子交換樹脂(製品名：Amberlite[註冊商標]15JWET、Organo(股))20g，在室溫下進行離子交換處理4小時。將離子交換樹脂分離後，得到化合物(E)溶液。所得的化合物(E)相當於式(E-11)，藉由GPC並以聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 M_w 為1900。

【 0069】

< 合成例 3 >

對於含環氧基的苯縮合環式化合物(製品名：EPICLON HP-6000、環氧價：239g/eq.、DIC(股)製)14.00g、丙烯酸4.24g、乙基三苯基溴化鎂0.54g、氫醌0.03g添加丙二醇單甲基醚43.89g，在氮環境下以100℃加熱攪拌22小時。對於所得的溶液添加陽離子交換樹脂(製品名：Dowex[註冊商標]550A、Muromachi Technos(股))19g、陰離子交換樹脂(製品名：Amberlite[註冊商標]15JWET、Organo(股))19g，在室溫下進行離子交換處理4小時。將離子交換樹脂分離後，得到化合物(E)溶液。所得的化合物係藉由GPC並以聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 M_w 為800。

【 0070】

< 合成例 4 >

對於含環氧基的苯縮合環式化合物(製品名：RE-810NM、環氧價：221g/eq.、日本化藥(股)製、式(B-24))14.00g、丙烯酸4.56g、乙基三苯基溴化鎂0.59g、氫醌0.03g添加丙二醇單甲基醚44.77g，在氮環境下以100℃加熱攪拌22小時。對於所得的溶液添加陽離子交換樹脂(製品名：Dowex[註冊商標]550A、Muromachi Technos(股))19g、陰離子交換樹脂(製品名：Amberlite[註冊商標]15JWET、Organo(股))19g，在室溫下進行離子交換處理4小時。將離子交換樹脂分離後，得到化合物(E-23)溶

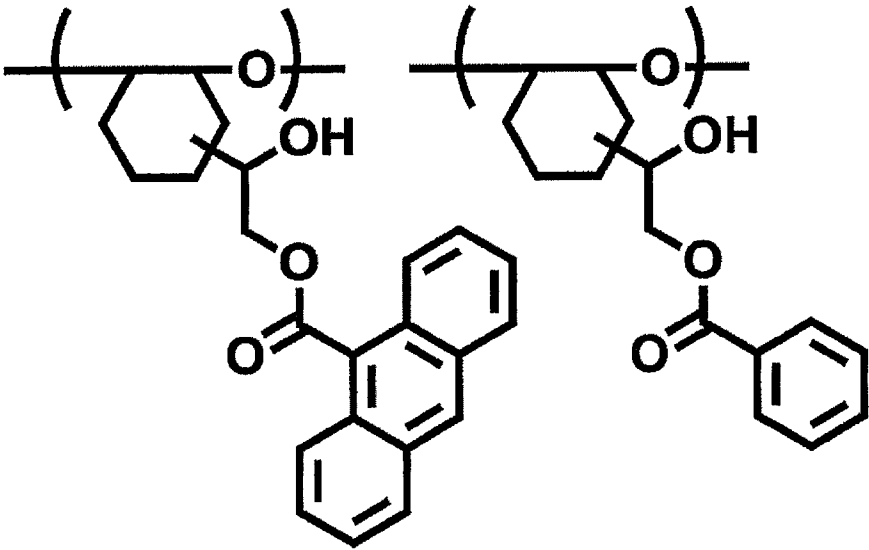
液。所得的化合物(E)相當於式(E-23)，藉由GPC並以聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 M_w 為900。

【0071】

<比較合成例1>

對於含環氧基的脂肪族聚醚(商品名：EHPE-3150、環氧價：179g/eq.、(股)Daicel製、式(B-11))5.00g、9-蒎羧酸3.11g、苯甲酸2.09g、乙基三苯基溴化磷0.62g添加丙二醇單甲基醚7.57g、丙二醇單甲基醚乙酸酯17.67g，在氮環境下加熱迴流13小時。對於所得的溶液添加陽離子交換樹脂(製品名：Dowex[註冊商標]550A、Muromachi Technos(股))16g、陰離子交換樹脂(製品名：Amberlite[註冊商標]15JWET、Organo(股))16g，在室溫下進行離子交換處理4小時。將離子交換樹脂分離後，得到化合物(F)溶液。所得的化合物(F)相當於式(F-1)，藉由GPC並以聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 M_w 為4700。

[化28]



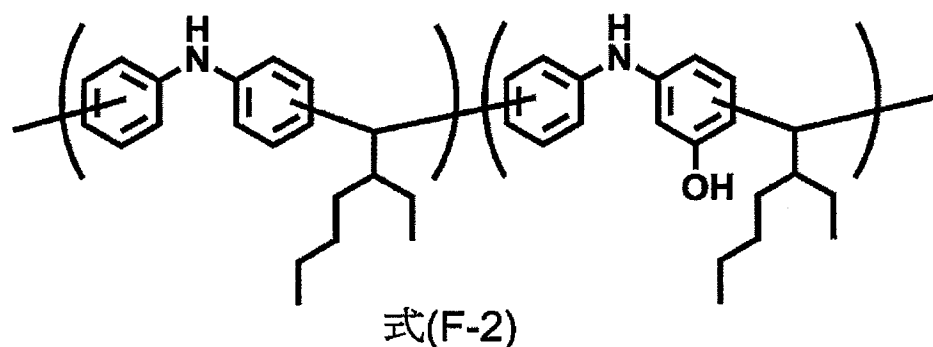
式(F-1)

【 0072】

< 比較合成例 2 >

對於二苯基胺 10.00g、3-羥基二苯基胺 3.11g、苯甲酸 17.52g、2-乙基己基醛 24.63g、甲烷磺酸 0.45g 添加丙二醇單甲基醚乙酸酯 47.40g，在氮環境下加熱迴流 2 小時。將所得的溶液滴下至濃氨水 / 甲醇 / 水 = 3/10/10 的混合溶液中，將所得的析出物以 60℃ 進行減壓乾燥。對此添加丙二醇單甲基醚乙酸酯 63.12g 並使其溶解後，添加陽離子交換樹脂（製品名：Dowex[註冊商標]550A、Muromachi Technos(股))42g、陰離子交換樹脂(製品名：Amberlite[註冊商標]15JWET、Organo(股))42g，在室溫下進行離子交換處理 4 小時。將離子交換樹脂分離後，得到化合物(F)溶液。所得的化合物(F)相當於式(F-2)，藉由 GPC 並以聚苯乙烯換算所測定的重量平均分子量 M_w 為 10700。

[化29]



【 0073 】

< 製造例 1 >

對於以合成例 1 所得到的樹脂溶液(固形分為 25.02 質量%)4.19g 添加界面活性劑(DIC(股)製、品名：MegaFace[商品名]R-40、氟系界面活性劑)0.001g、丙二醇單甲基醚 6.62g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 4.19g，來調製高低差基板被覆膜形成組成物之溶液。

【 0074 】

< 製造例 2 >

對於以合成例 2 所得到的樹脂溶液(固形分為 25.71 質量%)6.80g 添加界面活性劑(DIC(股)製、品名：MegaFace[商品名]R-40、氟系界面活性劑)0.002g、丙二醇單甲基醚 11.20g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 6.98g，來調製高低差基板被覆膜形成組成物之溶液。

【 0075 】

< 製造例 3 >

對於以合成例 3 所得到的樹脂溶液(固形分為 25.80 質量%)8.13g 添加界面活性劑(DIC(股)製、品名：MegaFace [商

品名]R-40、氟系界面活性劑)0.002g、丙二醇單甲基醚13.50g、丙二醇單甲基醚乙酸酯8.37g，來調製高低差基板被覆膜形成組成物之溶液。

【0076】

<製造例4>

對於以合成例2所得到的樹脂溶液(固形分為25.71質量%)2.72g、以合成例4所得到的樹脂溶液(固形分為22.76質量%)3.07g添加界面活性劑(DIC(股)製、品名：MegaFace[商品名]R-40、氟系界面活性劑)0.001g、丙二醇單甲基醚8.62g、丙二醇單甲基醚乙酸酯5.58g，來調製高低差基板被覆膜形成組成物之溶液。

【0077】

<比較製造例1>

對於以比較合成例1所得到的樹脂溶液(固形分為23.17質量%)6.04g添加界面活性劑(DIC(股)製、品名：MegaFace[商品名]R-40、氟系界面活性劑)0.001g、丙二醇單甲基醚11.63g、丙二醇單甲基醚乙酸酯2.33g，來調製高低差基板被覆膜形成組成物之溶液。

【0078】

<比較製造例2>

對於以比較合成例2所得到的樹脂溶液(固形分為30.20質量%)4.63g添加界面活性劑(DIC(股)製、品名：MegaFace[商品名]R-40、氟系界面活性劑)0.001g、丙二醇單甲基醚2.35g、丙二醇單甲基醚乙酸酯13.02g，來調製高

低差基板被覆膜形成組成物之溶液。

【0079】

< 比較製造例 3 >

對於以比較合成例 1 所得到的樹脂溶液(固形分為 23.17 質量%)5.15g 添加作為熱交聯劑的四甲氧基甲基乙炔脲(製品名：POWDERLINK[註冊商標]1174、日本 Cytec Industries(股)製)0.30g、作為熱交聯反應觸媒的對甲苯磺酸吡啶鹽 0.01g、界面活性劑(DIC(股)製、品名：MegaFace[商品名]R-40、氟系界面活性劑)0.001g、丙二醇單甲基醚 11.76g、丙二醇單甲基醚乙酸酯 2.78g，來調製高低差基板被覆膜形成組成物之溶液。

【0080】

[硬化性試驗]

將作為實施例 1 至實施例 4 的以製造例 1 至製造例 4 所調製而成的高低差基板被覆膜形成組成物分別使用旋轉器塗佈(旋塗)至矽晶圓上。在加熱板上以 170℃ 加熱 1 分鐘，形成膜厚 200nm 的被膜(高低差基板被覆膜)。將該高低差基板被覆膜使用 Samco(股)製的等離子體乾式蝕刻裝置 RIE-10NR，並以氟系氣體(成分為 CF₄)、或氧系氣體(成分為 O₂/N₂)來分別進行乾式蝕刻(蝕刻氣體之照射)，使成為膜厚 100nm 之方式進行回蝕(etchback)。為了確認乾式蝕刻後的高低差基板被覆膜的溶劑剝離，將高低差基板被覆膜浸漬於丙二醇單甲基醚與丙二醇單甲基醚乙酸酯為 7：3 的混合溶劑中 1 分鐘，在旋轉乾燥後以 100℃ 下烘烤 1 分鐘。使

用光干涉膜厚計來測定在浸漬混合溶劑前後的高低差基板被覆膜之膜厚。

【0081】將作為比較例1至比較例2的以比較製造例1至比較製造例2所得到的高低差基板被覆膜形成組成物，與上述為相同地分別旋塗至矽晶圓上並加熱，使用等離子體乾式蝕刻裝置進行乾式回蝕後，來進行上述的溶劑剝離性試驗。

【0082】此外，將作為比較例3的以比較製造例3所得到的高低差基板被覆膜形成組成物旋塗至矽晶圓上，以215℃加熱1分鐘，形成膜厚200nm的被膜，以未使用等離子體乾式蝕刻裝置進行乾式回蝕，來進行上述的溶劑剝離性試驗。將溶劑耐性試驗之結果表示於表1。尚，表1中的初期膜厚，係表示溶劑剝離試驗前的膜厚。

【0083】

表1

實施例	蝕刻氣體	初期膜厚 (nm)	溶劑剝離後的膜厚 (nm)
實施例1-A	C F ₄	89.6	89.5
實施例1-B	O ₂ /N ₂	91.0	90.5
實施例2-A	C F ₄	97.6	97.7
實施例2-B	O ₂ /N ₂	101.2	100.8
實施例3-A	C F ₄	100.8	100.8
實施例3-B	O ₂ /N ₂	105.1	104.9
實施例4-A	C F ₄	101.4	101.4
實施例4-B	O ₂ /N ₂	101.4	100.7
比較例1-A	C F ₄	104.6	99.6
比較例1-B	O ₂ /N ₂	104.1	9.7
比較例2-A	C F ₄	115.3	37.8
比較例2-B	O ₂ /N ₂	109.5	25.4
比較例3	—	204.4	204.2

【0084】從上述結果可得知，實施例1至實施例4係藉由氟系氣體、氧系氣體來進行乾式蝕刻(蝕刻氣體之照射)，而高低差基板被覆膜並未顯示出溶劑剝離性(即，展現出耐溶劑性)。另一方面，比較例1至比較例2係藉由氟系氣體、氧系氣體來進行乾式蝕刻(蝕刻氣體之照射)，但高低差基板被覆膜並未展現出耐溶劑性。即，實施例1至實施例4的高低差基板被覆膜可藉由乾式蝕刻(蝕刻氣體之照射)來形成硬化膜。此係認為是，乾式蝕刻裝置為伴隨著蝕刻氣體之照射而藉由蝕刻氣體成分的等離子體成分使得高低差基板被覆膜產生了硬化。

尚，比較例3為藉由添加熱交聯劑，並以未進行乾式蝕刻來形成具有耐溶劑性的硬化膜。

【0085】

(在高低差基板上之平坦化性試驗)

作為高低差被覆性之評估，以在200nm膜厚的Si基板上具有溝槽寬度50nm、間距100nm的密集圖型區域(D-1)、未形成圖型的開放區域、溝槽寬度230nm(T-1)、800nm(T-2)的溝槽區域的高低差基板之方式來蒸鍍膜厚5nm的SiN，在該高低差基板上進行被覆膜厚之比較。將作為實施例1至實施例4的製造例1至製造例4所調製的高低差基板被覆膜形成組成物，以400nm膜厚塗佈至上述基板上，並以170℃烘烤60秒，使用等離子體乾式蝕刻裝置並以氟系氣體(成分為CF₄)、或氧系氣體(成分為O₂/N₂)來分別進行乾式蝕刻，使成為膜厚200nm之方式進行回蝕。將

相對於所得的高低差基板的高低差被覆性以使用 Hitachi High Technologies(股)製掃描式電子顯微鏡(S-4800)來觀察斷面形狀，藉由測定 D-1、T-1、T-2與開放區域之膜厚差，以評估平坦化性。

【0086】將作為比較例3的以比較製造例3所得的高低差基板被覆膜形成組成物，與上述為相同地分別在上述高低差基板以高低差基板上的膜厚為 200nm 之方式進行塗佈，並將以 215℃ 烘烤 60 秒之情形時的膜厚差表示於表 2。

【0087】

表 2

樣品	蝕刻氣體	膜厚差(nm)		
		D-1/OPEN	T-1/OPEN	T-2/OPEN
實施例 1-A	C F ₄	6	8	6
實施例 1-B	O ₂ /N ₂	2	0	6
實施例 2-A	C F ₄	2	0	2
實施例 2-B	O ₂ /N ₂	4	6	0
實施例 3-A	C F ₄	4	4	2
實施例 3-B	O ₂ /N ₂	4	4	2
實施例 4-A	C F ₄	0	2	12
實施例 4-B	O ₂ /N ₂	0	0	6
比較例 3		77	62	81

【0088】從上述結果可得知，相較於未以等離子體蝕刻進行回蝕而是藉由烘烤來形成硬化膜的比較例 3，以使用等離子體蝕刻來進行回蝕而形成硬化膜的實施例 1 至實施例 4 的 D-1、T-1、T-2與開放區域之膜厚差為較小。即，相較於以烘烤來形成硬化膜的比較例 3，以等離子體蝕刻(蝕刻氣體之照射)來形成硬化膜的實施例 1 至實施例 4 可展

現出較良好的平坦化性。

[產業利用性]

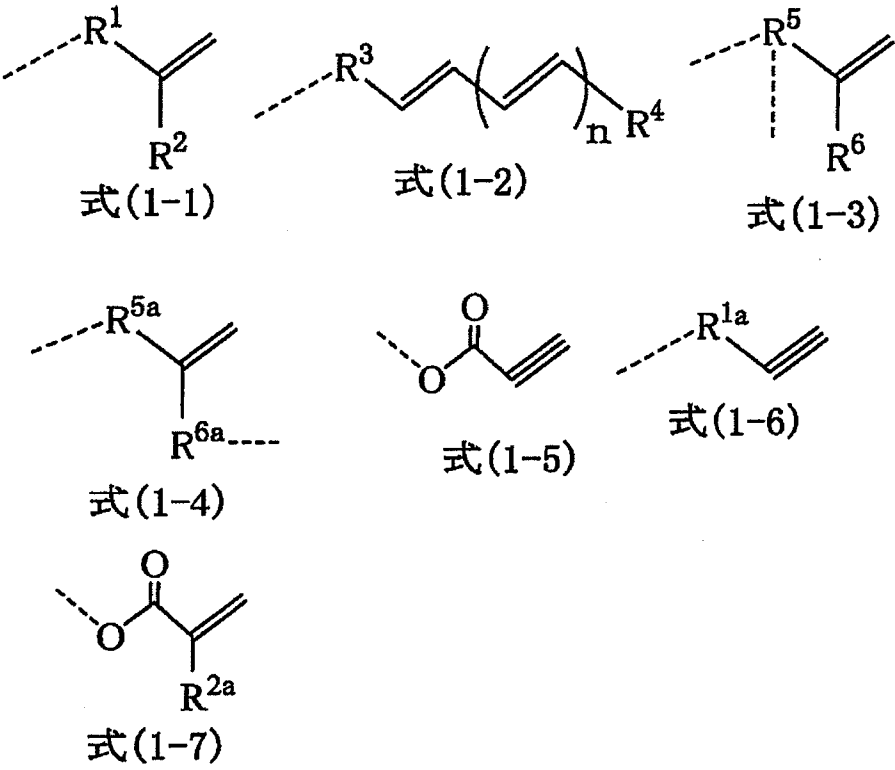
【0089】可作為一種用來在基板上形成如下述般之被膜的等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物使用，所述的被膜係對於圖型的填充性為高、不會產生脫氣或熱收縮且可形成塗膜的具有平坦化性之被膜。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其含有化合物(E)與溶劑(F)，該化合物(E)包含選自下述式(1-1)至式(1-7)所表示之部分構造(I)之至少 1 種的部分構造，

該化合物(E)係含碳原子間之不飽和鍵的質子產生化合物(A)與環氧化合物(B)之反應物，且該質子產生化合物(A)之質子與該環氧化合物(B)之環氧基的莫耳比為 1：1~1：1.5，

上述環氧化合物(B)係含縮水甘油基的醚、含酚性羥基的化合物與環氧氯丙烷之反應物、含酚性羥基的樹脂與環氧氯丙烷之反應物、含縮水甘油基的異氰脲酸酯、含環氧環己基的化合物、環氧基取代環己基化合物、或縮水甘油酯化合物，



(式中， R^1 、 R^{1a} 、及 R^3 係分別獨立表示由碳原子數 1~10 的伸烷基、碳原子數 6~40 的伸芳基(該伸烷基及伸芳基可被 1 個或 2 個以上的醯胺基或胺基所任意取代)、氧原子、羰基、硫原子、 $-C(O)-NR^a-$ 、 $-NR^b-$ 或該等之組合所成之 2 價基；

R^5 係分別獨立表示由與下述之基之組合所成之 3 價基，所述之基係選自由氮原子、或氮原子與碳原子數 1~10 的伸烷基、碳原子數 6~40 的伸芳基(該伸烷基及伸芳基可被 1 個或 2 個以上的醯胺基或胺基所任意取代)、氧原子、羰基、硫原子、 $-C(O)-NR^a-$ 及 $-NR^b-$ 所成之群之至少 1 種以上之基；

R^2 、 R^{2a} 、 R^4 、及 R^6 係分別獨立表示由與下述之基之組合所成之 1 價基，所述之基係選自由氮原子、碳原子數

1~10的烷基、或氫原子與碳原子數1~10的伸烷基、氧原子、羰基、-C(O)-NR^a-及-NR^b-所成之群之至少1種以上之基；

R^{5a}、及R^{6a}係分別表示由碳原子數1~10的伸烷基、碳原子數6~40的伸芳基(該伸烷基及伸芳基可被1個或2個以上的醯胺基或胺基所任意取代)、氧原子、羰基、硫原子、或該等之組合所成之2價基；

R^a係表示氫原子或碳原子數1~10的烷基；

R^b係表示氫原子、碳原子數1~10的烷基或碳原子數1~10的烷基羰基；

n係表示1~10的重複單位數；以及

虛線係表示與相鄰原子之化學鍵)。

【請求項2】如請求項1之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，上述含碳原子間之不飽和鍵的質子產生化合物(A)係含碳原子間之不飽和鍵的羧酸、含碳原子間之不飽和鍵的酸酐、含碳原子間之不飽和鍵的胺、含碳原子間之不飽和鍵的醯胺、含碳原子間之不飽和鍵的異氰脲酸酯、含碳原子間之不飽和鍵的酚、或含碳原子間之不飽和鍵的硫醇。

【請求項3】如請求項1之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，等離子體係以使用蝕刻氣體之等離子體氣體照射所構成者。

【請求項4】如請求項1之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，等離子體係含鹵氣體等離子

體、氧氣等離子體、或氫氣等離子體。

【請求項 5】如請求項 1 之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物，其中，上述高低差基板被覆組成物係半導體裝置製造的微影步驟中所使用的阻劑下層膜形成組成物。

【請求項 6】一種被覆基板之製造方法，其係包含下述步驟：

在具有高低差之基板上塗佈請求項 1 至請求項 5 中任一項之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物之步驟 (i)、及

對於該具有高低差之基板照射等離子體之步驟 (ii)。

【請求項 7】如請求項 6 之被覆基板之製造方法，其中，在依循步驟 (i) 的塗佈等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物之後，進一步包含對於該組成物以 70 至 400℃ 的溫度下進行 10 秒~5 分鐘的加熱之步驟 (ia)。

【請求項 8】如請求項 6 或請求項 7 之被覆基板之製造方法，其中，依循步驟 (ii) 的等離子體照射係以含氟氣體、或氧與惰性氣體之混合氣體所構成的等離子體照射。

【請求項 9】如請求項 6 或請求項 7 之被覆基板之製造方法，其中，依循步驟 (ii) 的等離子體照射係使用乾式蝕刻步驟中用的裝置並以蝕刻氣體所構成者。

【請求項 10】如請求項 6 或請求項 7 之被覆基板之製造方法，其中，基板係具有開放區域 (非圖型區域) 與 DENCE (密集) 及 ISO (稀疏) 的圖型區域，且圖型的縱橫比

為 0.1~10 者。

【請求項 11】如請求項 10 之被覆基板之製造方法，其中，開放區域與圖型區域的 Bias(塗佈高低差)為 1~50nm。

【請求項 12】一種半導體裝置之製造方法，其係包含下述步驟：

在具有高低差之基板上由請求項 1 至請求項 5 中任一項之高低差基板被覆膜形成組成物來形成下層膜之步驟、

在該下層膜上形成阻劑膜之步驟、

對於該阻劑膜藉由光或電子線的照射與顯影來形成阻劑圖型之步驟、

藉由該阻劑圖型來蝕刻該下層膜之步驟、及

藉由該經圖型化的下層膜來加工半導體基板之步驟。

【請求項 13】如請求項 12 之半導體裝置之製造方法，其中，上述具有高低差之基板係具有開放區域(非圖型區域)與 DENCE(密集)及 ISO(稀疏)的圖型區域，且圖型的縱橫比為 0.1~10 者。

【請求項 14】如請求項 12 之半導體裝置之製造方法，其中，上述由高低差基板被覆膜形成組成物來形成下層膜之步驟，係藉由請求項 6 至請求項 11 中任一項之被覆基板之製造方法所形成者。

【請求項 15】如請求項 12 之半導體裝置之製造方法，其中，由高低差基板被覆膜形成組成物所得的下層膜具有開放區域與圖型區域的 Bias(塗佈高低差)。

【請求項 16】一種半導體裝置之製造方法，其係包含

下述步驟：

在具有高低差之基板上由請求項 1 至請求項 5 中任一項之等離子體硬化性高低差基板被覆膜形成組成物來形成下層膜之步驟、

在該下層膜上形成硬遮罩之步驟、

進一步在該硬遮罩上形成阻劑膜之步驟、

對於該阻劑膜藉由光或電子線的照射與顯影來形成阻劑圖型之步驟、

藉由該阻劑圖型來蝕刻硬遮罩之步驟、

藉由該經圖型化的硬遮罩來蝕刻該下層膜之步驟、及

藉由該經圖型化的下層膜來加工半導體基板之步驟。

【請求項 17】如請求項 16 之半導體裝置之製造方法，其中，上述具有高低差之基板係具有開放區域(非圖型區域)與 DENCE(密集)及 ISO(稀疏)的圖型區域，且圖型的縱橫比為 0.1~10 者。

【請求項 18】如請求項 16 之半導體裝置之製造方法，其中，上述由高低差基板被覆膜形成組成物來形成下層膜之步驟，係藉由請求項 6 至請求項 11 中任一項之被覆基板之製造方法所形成者。

【請求項 19】如請求項 16 之半導體裝置之製造方法，其中，上述由高低差基板被覆膜形成組成物所得的下層膜具有開放區域與圖型區域的 Bias(塗佈高低差)。