



(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 I712640 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：105137370

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08K5/092 (2006.01)

C08L101/02 (2006.01)

H01L21/312 (2006.01)

(30)優先權：2015/11/16 日本

2015-224196

(71)申請人：日商三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：茅場靖剛 KAYABA, YASUHISA (JP) ; 田中博文 TANAKA, HIROFUMI (JP) ; 和知浩子 WACHI, HIROKO (JP) ; 小野昇子 ONO, SHOKO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

CN 104583333A

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 78 頁

(54)名稱

半導體用膜組成物、半導體用膜組成物的製造方法、半導體用構件的製造方法、半導體用工程材料的製造方法及半導體裝置

(57)摘要

一種半導體用膜組成物，其包括：化合物（A），具有包含一級氮原子及二級氮原子的至少一個的陽離子性官能基，且重量平均分子量為 1 萬以上、40 萬以下；交聯劑（B），於分子內具有三個以上的-C(=O)OX 基（X 為氫原子或碳數 1 以上、6 以下的烷基），三個以上的-C(=O)OX 基中，一個以上、六個以下為-C(=O)OH 基，且重量平均分子量為 200 以上、600 以下；以及水（D）；且所述化合物（A）為脂肪族胺。

A film composition for a semiconductor includes: a compound (A) that has a cationic functional group having at least one of a primary nitrogen atom or a secondary nitrogen atom, and that has a weight average molecular weight of from 10,000 to 400,000; a crosslinking agent (B) that has three or more -C(=O)OX groups in a molecule thereof (wherein X represents a hydrogen atom or an alkyl group having from 1 to 6 carbons), from one to six -C(=O)OX groups among the three or more -C(=O)OX groups being -C(=O)OH groups, and a weight average molecular weight of the crosslinking agent (B) being from 200 to 600; and water (D), and the compound (A) is an aliphatic amine.



【中文發明名稱】半導體用膜組成物、半導體用膜組成物的製造方法、半導體用構件的製造方法、半導體用工程材料的製造方法及半導體裝置

【英文發明名稱】FILM COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR, METHOD OF MANUFACTURING FILM COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR, METHOD OF MANUFACTURING MEMBER FOR SEMICONDUCTOR, METHOD OF MANUFACTURING PROCESS MEMBER FOR SEMICONDUCTOR AND SEMICONDUCTOR DEVICE

【中文】

一種半導體用膜組成物，其包括：化合物（A），具有包含一級氮原子及二級氮原子的至少一個的陽離子性官能基，且重量平均分子量為 1 萬以上、40 萬以下；交聯劑（B），於分子內具有三個以上的-C(=O)OX 基（X 為氫原子或碳數 1 以上、6 以下的烷基），三個以上的-C(=O)OX 基中，一個以上、六個以下為-C(=O)OH 基，且重量平均分子量為 200 以上、600 以下；以及水（D）；且所述化合物（A）為脂肪族胺。

【英文】

A film composition for a semiconductor includes: a compound (A) that has a cationic functional group having at least one of a primary nitrogen atom or a secondary nitrogen atom, and that has a weight average molecular weight of from 10,000 to 400,000; a crosslinking agent (B) that has three or more $-C(=O)OX$ groups in a molecule thereof (wherein X represents a hydrogen atom or an alkyl group having from 1 to 6 carbons), from one to six $-C(=O)OX$ groups among the three or more $-C(=O)OX$ groups being $-C(=O)OH$ groups, and a weight average molecular weight of the crosslinking agent (B) being from 200 to 600; and water (D), and the compound (A) is an aliphatic amine.

【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】半導體用膜組成物、半導體用膜組成物的製造方法、半導體用構件的製造方法、半導體用工程材料的製造方法及半導體裝置

【英文發明名稱】FILM COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR, METHOD OF MANUFACTURING FILM COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR, METHOD OF MANUFACTURING MEMBER FOR SEMICONDUCTOR, METHOD OF MANUFACTURING PROCESS MEMBER FOR SEMICONDUCTOR AND SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種半導體用膜組成物、半導體用膜組成物的製造方法、半導體用構件的製造方法、半導體用工程材料的製造方法及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】 先前以來，於電子器件領域等各種技術領域中，進行如下操作：將含有聚合物的組成物賦予至構件。

例如，已知有如下的複合體的製造方法：將 pH 值為 2.0～11.0 的組成物賦予至具有規定的條件的構件 A 及構件 B 的表面，所述組成物含有具有陽離子性官能基且重量平均分子量為 2000～1000000 的聚乙烯亞胺、聚乙烯亞胺衍生物等聚合物（例如參照專

利文獻 1)。另外，於專利文獻 1 中記載有利用包含多元羧酸的淋洗液對賦予有組成物的複合構件進行清洗的操作。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]國際公開第 2014/156616 號

【發明內容】

【0003】 [發明所欲解決的課題]

專利文獻 1 中，將聚乙烯亞胺等聚合物塗佈於構件，並於其上塗佈包含多元羧酸的淋洗液後，藉由加熱反應而使其交聯，步驟數多。但是，若欲將聚乙烯亞胺等聚合物及多元羧酸混合而製備塗佈於構件的組成物，則有如下問題：聚合物及多元羧酸凝聚而組成物會白濁化，於將該組成物塗佈於構件的情況下，因凝聚體、凹坑等的形成，而會成為凹凸大且平滑性不充分的膜。

【0004】 本發明的一態樣是鑒於所述問題而成者，其目的在於提供一種可獲得凝聚體及凹坑少且平滑性高的膜的半導體用膜組成物、該半導體用膜組成物的製造方法、使用該半導體用膜組成物的半導體用構件的製造方法及使用該半導體用膜組成物的半導體用工程材料的製造方法以及包括平滑性高的反應物的半導體裝置。

[解決課題的手段]

【0005】 用於解決所述課題的具體方法為以下所述。

< 1 > 一種半導體用膜組成物，其包括：化合物（A），具有

包含一級氮原子及二級氮原子的至少一個的陽離子性官能基，且重量平均分子量為 1 萬以上、40 萬以下；交聯劑（B），於分子內具有三個以上的-C(=O)OX 基（X 為氫原子或碳數 1 以上、6 以下的烷基），三個以上的-C(=O)OX 基中，一個以上、六個以下為-C(=O)OH 基，且重量平均分子量為 200 以上、600 以下；以及水（D）；且所述化合物（A）為脂肪族胺。

< 2 > 如 < 1 > 所述的半導體用膜組成物，其中所述交聯劑（B）更於分子內具有環結構。

< 3 > 如 < 2 > 所述的半導體用膜組成物，其中所述環結構為苯環及萘環的至少一者。

< 4 > 如 < 1 > 至 < 3 > 中任一項所述的半導體用膜組成物，其中所述交聯劑（B）更於所述三個以上的-C(=O)OX 基中，至少一個 X 為碳數 1 以上、6 以下的烷基。

< 5 > 如 < 1 > 至 < 4 > 中任一項所述的半導體用膜組成物，其更包括添加劑（C），所述添加劑（C）是選自由具有羧基的重量平均分子量 46 以上、195 以下的酸（C-1）及具有氮原子的重量平均分子量 17 以上、120 以下的鹼（C-2）所組成的群組中的至少一種。

< 6 > 如 < 1 > 至 < 5 > 中任一項所述的半導體用膜組成物，其中所述化合物（A）的重量平均分子量為 1 萬以上、20 萬以下。

< 7 > 如 < 1 > 至 < 6 > 中任一項所述的半導體用膜組成物，其中 25℃ 下的 pH 值為 7.0 以下。

< 8 > 如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述的半導體用膜組成物，其用於金屬與絕緣膜的密接層。

< 9 > 如 < 1 > 至 < 8 > 中任一項所述的半導體用膜組成物，其用於低介電常數材料的孔隙密封材料。

< 10 > 如 < 1 > 至 < 9 > 中任一項所述的半導體用膜組成物，其用於在基板所形成的凹部的填充材料。

【0006】 < 11 > 一種半導體用膜組成物的製造方法，其為製造如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的半導體用膜組成物的製造方法，且包括將所述化合物（A）與所述交聯劑（B）混合的混合步驟。

< 12 > 如 < 11 > 所述的半導體用膜組成物的製造方法，其中所述混合步驟為將具有羧基的重量平均分子量 46 以上、195 以下的酸（C-1）和所述化合物（A）的混合物與所述交聯劑（B）混合的步驟。

< 13 > 如 < 11 > 所述的半導體用膜組成物的製造方法，其中所述混合步驟為將具有氮原子的重量平均分子量 17 以上、120 以下的鹼（C-2）和所述交聯劑（B）的混合物與所述化合物（A）混合的步驟。

【0007】 < 14 > 一種半導體用構件的製造方法，其為使用如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的半導體用膜組成物來製造半導體用構件的製造方法，且包括：賦予步驟，將所述半導體用膜組成物賦予至基板；以及加熱步驟，對賦予有所述半導體用膜組成物的所

述基板於溫度 250℃ 以上、425℃ 以下的條件下進行加熱。

【0008】 < 15 > 一種半導體用工程材料的製造方法，其為使用如 < 1 > 至 < 7 > 中任一項所述的半導體用膜組成物來製造半導體用工程材料的製造方法，且包括：賦予步驟，將所述半導體用膜組成物賦予至基板；以及加熱步驟，對賦予有所述半導體用膜組成物的所述基板於溫度 250℃ 以上、425℃ 以下的條件下進行加熱。

【0009】 < 16 > 一種半導體裝置，其包括：基板；以及化合物（A）及交聯劑（B）的反應物，所述化合物（A）具有包含一級氮原子及二級氮原子的至少一個的陽離子性官能基，且重量平均分子量為 1 萬以上、40 萬以下，所述交聯劑（B）於分子內具有三個以上的-C(=O)OX 基（X 為氮原子或碳數 1 以上、6 以下的烷基），三個以上的-C(=O)OX 基中，一個以上、六個以下為-C(=O)OH 基，且重量平均分子量為 200 以上、600 以下。

< 17 > 如 < 16 > 所述的半導體裝置，其中所述反應物具有醯胺鍵及醯亞胺鍵的至少一者。

[發明的效果]

【0010】 本發明的一態樣可提供一種可獲得凝聚體及凹坑少且平滑性高的膜的半導體用膜組成物、該半導體用膜組成物的製造方法、使用該半導體用膜組成物的半導體用構件的製造方法及使用該半導體用膜組成物的半導體用工程材料的製造方法以及包括平滑性高的反應物的半導體裝置。

【圖式簡單說明】

【0011】

無

【實施方式】

【0012】 於本說明書中，使用「 $\sim$ 」或「-」所表示的數值範圍是指包含「 $\sim$ 」或「-」的前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

【0013】 [半導體用膜組成物]

以下，對本發明的半導體用膜組成物的一實施形態進行說明。本實施形態的半導體用膜組成物（以下亦有時稱為「組成物」）包括：化合物（A），具有包含一級氮原子及二級氮原子的至少一個的陽離子性官能基，且重量平均分子量為1萬以上、40萬以下；交聯劑（B），於分子內具有三個以上的 $-C(=O)OX$ 基（X為氫原子或碳數1以上、6以下的烷基），三個以上的 $-C(=O)OX$ 基中，一個以上、六個以下為 $-C(=O)OH$ 基，且重量平均分子量為200以上、600以下；以及水（D）。化合物（A）為脂肪族胺。

【0014】 藉由使用本實施形態的半導體用膜組成物，具體而言，將該半導體用膜組成物塗佈於構件來形成膜，可獲得凝聚體及凹坑少且平滑性高的膜。另外，藉由使用本實施形態的半導體用膜組成物，可較所述專利文獻1（國際公開第2014/156616號）的技術更容易地獲得平滑性高的膜。

【0015】 藉由使用本實施形態的半導體用膜組成物，可形成凹凸小且平滑性佳的膜，例如，於使用本實施形態的半導體用膜組成

物在矽基板等平滑的基板上成膜的情況下，可形成如下膜：於在掃描型電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM）的 20 萬倍率下的 500 nm 寬度視場內，膜厚的最大值與最小值的差為平均膜厚的 25%以下。

【0016】 進而，所述專利文獻 1 的技術中，將聚乙烯亞胺等聚合物塗佈於構件，並於其上塗佈包含多元羧酸的淋洗液後，藉由加熱反應而使其交聯，因此有所塗佈的聚合物會溶解於包含多元羧酸的淋洗液中之虞。因此，於在構件所形成的膜中，大口徑晶圓的面內的膜厚難以變得均勻，且膜厚的控制亦不容易。

【0017】 另外，所述專利文獻 1 的技術中，於形成數十奈米以上的厚的膜的情況下，多元羧酸難以浸透至構件與聚合物的界面，因此膜厚方向的組成難以變得均勻。

【0018】 另一方面，本實施形態中，藉由將包括化合物（A）及交聯劑（B）的半導體用膜組成物塗佈於構件來形成膜，可提高平滑性，且提高膜厚方向的組成的均勻性。

【0019】 藉由使用本實施形態的半導體用膜組成物，可形成平滑性及膜厚方向的組成的均勻性優異的、例如具有 0.5 nm 以上、5 μ m 以下的膜厚的膜。另外，可於大口徑矽基板的表面形成平滑性優異的膜，例如，在將膜厚設為 5 nm 以上、150 nm 以下時，可將 300 毫米 ϕ 矽基板的中心與端部的膜厚偏差設為 $\pm 5\%$ 以下。

【0020】 另外，本實施形態的半導體用膜組成物為用於生成半導體裝置用的膜的組成物，且用於如下材料的形成：例如，填充於

在基板所形成的凹部的間隙填充材料（嵌入平坦化膜）；填充於在基板所形成的凹部的絕緣材料（嵌入絕緣膜）；於多孔質材料等低介電常數材料與金屬之間所設置的、具有絕緣性、密接性、孔隙密封性等的孔隙密封材料（孔隙密封膜）；於矽通孔（through silicon via）基板的孔側壁中的金屬與矽基板之間或金屬與絕緣膜之間所設置的、具有密接性、絕緣性的絕緣材料（矽通孔用絕緣膜）；藉由滲入至多孔質材料的細孔，而保護多孔質材料不受蝕刻損傷等的孔隙填充材（孔隙填充膜）等。作為用途，尤其適合於低介電常數材料的孔隙密封材料、金屬與絕緣膜的密接層、在基板所形成的凹部的填充材料（嵌入平坦化膜）。

【0021】 （化合物（A））

本實施形態的半導體用膜組成物包括化合物（A），所述化合物（A）具有包含一級氮原子及二級氮原子的至少一個的陽離子性官能基，且重量平均分子量為 1 萬以上、40 萬以下，並且化合物（A）為脂肪族胺。另外，化合物（A）較佳為不具有矽氧烷鍵（Si-O 鍵）。

【0022】 化合物（A）為具有包含一級氮原子及二級氮原子的至少一個的陽離子性官能基的化合物。作為陽離子性官能基，只要是可帶有正電荷，且包含一級氮原子及二級氮原子的至少一個的官能基，則並無特別限定。

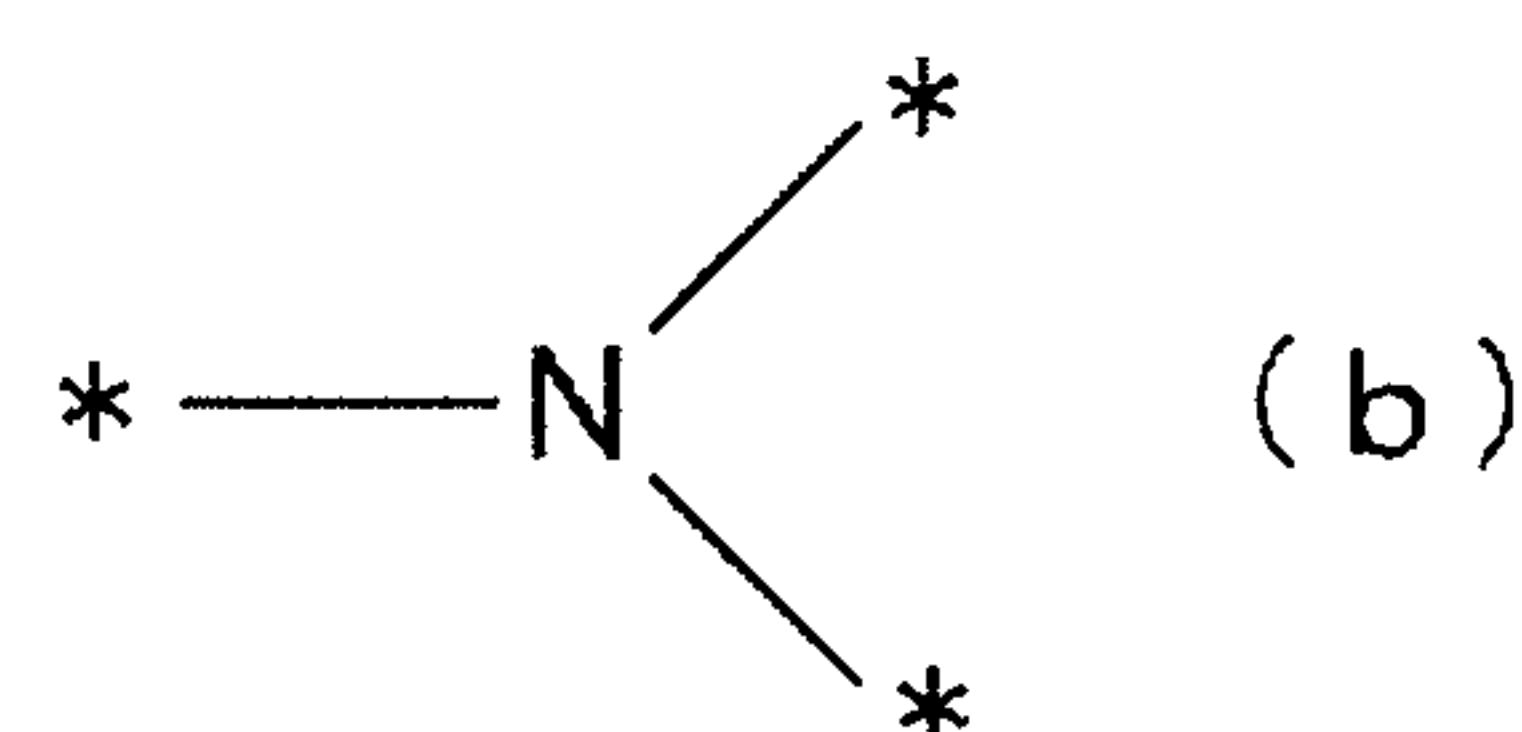
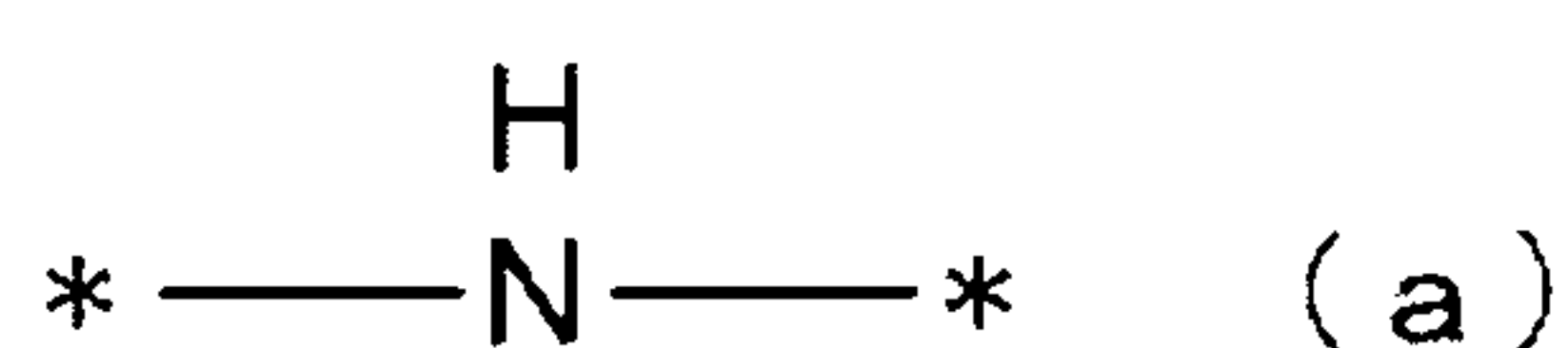
【0023】 進而，化合物（A）除一級氮原子及二級氮原子以外，亦可包含三級氮原子。

【0024】 於本說明書中，所謂「一級氮原子」是指僅與兩個氫原子及氮原子以外的一個原子鍵結的氮原子（例如一級胺基（ $-\text{NH}_2$ 基）中所含的氮原子）或僅與三個氫原子及氮原子以外的一個原子鍵結的氮原子（陽離子）。

另外，所謂「二級氮原子」是指僅與一個氫原子及氮原子以外的兩個原子鍵結的氮原子（即，下述式（a）所表示的官能基中所含的氮原子）或僅與兩個氫原子及氮原子以外的兩個原子鍵結的氮原子（陽離子）。

另外，所謂「三級氮原子」是指僅與氮原子以外的三個原子鍵結的氮原子（即，作為下述式（b）所表示的官能基的氮原子）或僅與一個氫原子及氮原子以外的三個原子鍵結的氮原子（陽離子）。

【0025】 [化 1]



【0026】 於式（a）及式（b）中，*表示與氮原子以外的原子的鍵結位置。

此處，所述式（a）所表示的官能基可為構成二級胺基（ $-\text{NHR}^a$ 基；此處， R^a 表示烷基）的一部分的官能基，亦可為聚合物的骨架中所含的二價連結基。

另外，所述式 (b) 所表示的官能基 (即，三級氮原子) 可為構成三級胺基 ($-\text{NR}^b\text{R}^c$ 基；此處， R^b 及 R^c 分別獨立地表示烷基) 的一部分的官能基，亦可為聚合物的骨架中所含的三價連結基。

【0027】 化合物 (A) 的重量平均分子量為 1 萬以上、40 萬以下，較佳為 1 萬以上、20 萬以下。若重量平均分子量為 1 萬以上，則有可形成成品率良好且平滑的膜的傾向。

【0028】 再者，於本說明書中，重量平均分子量是指藉由凝膠滲透層析 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 法來測定的聚乙二醇換算的重量平均分子量。

具體而言，重量平均分子量是作為展開溶媒而使用硝酸鈉濃度 0.1 mol/L 的水溶液，且使用分析裝置 Shodex GPC-101 及兩種分析管柱 (東曹 (Tosoh) 製造的 TSKgel G6000PWXL-CP 及 TSKgel G3000PWXL-CP) 與參考 (reference) 管柱 (東曹 (Tosoh) 製造的 TSKgel SCX)，以流速 1.0 mL/min 來檢測折射率，並將聚乙二醇作為標準品，利用解析軟體 (SIC 製造的 480II 資料站 (data station)) 來計算。

【0029】 另外，化合物 (A) 視需要亦可進而具有陰離子性官能基、非離子性官能基等。

所述非離子性官能基可為氫鍵接受基，亦可為氫鍵供予基。作為所述非離子性官能基，例如可列舉：羥基、羰基、醚基 ($-\text{O}-$) 等。

所述陰離子性官能基只要是可帶有負電荷的官能基，則並無

特別限制。作為所述陰離子性官能基，例如可列舉：羧酸基、磺酸基、硫酸基等。

【0030】 關於作為脂肪族胺的化合物(A)，更具體而言，可列舉：作為伸乙基亞胺、伸丙基亞胺、伸丁基亞胺、伸戊基亞胺、伸己基亞胺、伸庚基亞胺、伸辛基亞胺、三亞甲基亞胺、四亞甲基亞胺、五亞甲基亞胺、六亞甲基亞胺、八亞甲基亞胺等伸烷基亞胺的聚合體的聚伸烷基亞胺 (Polyalkyleneimine)；聚烯丙胺；聚丙烯醯胺。

【0031】 聚乙烯亞胺 (Polyethyleneimine, PEI) 可藉由日本專利特公昭 43-8828 號公報、日本專利特公昭 49-33120 號公報、日本專利特開 2001-2123958 號公報、國際公開第 2010/137711 號小冊子等中記載的公知的方法來製造。聚乙烯亞胺以外的聚伸烷基亞胺亦可藉由與聚乙烯亞胺相同的方法來製造。

【0032】 另外，化合物(A)亦較佳為所述聚伸烷基亞胺的衍生物(聚伸烷基亞胺衍生物；特佳為聚乙烯亞胺衍生物)。作為聚伸烷基亞胺衍生物，只要是可使用所述聚伸烷基亞胺來製造的化合物，則並無特別限制。具體而言，可列舉：於聚伸烷基亞胺中導入有烷基(較佳為碳數 1~10 的烷基)、芳基等的聚伸烷基亞胺衍生物、於聚伸烷基亞胺中導入羥基等交聯性基而獲得的聚伸烷基亞胺衍生物等。

該些聚伸烷基亞胺衍生物可使用所述聚伸烷基亞胺，且藉由通常進行的方法來製造。具體而言，例如可依據日本專利特開平

6-016809 號公報等中記載的方法來製造。

【0033】 另外，作為聚伸烷基亞胺衍生物，亦較佳為藉由使聚伸烷基亞胺與含陽離子性官能基的單體進行反應，來提高聚伸烷基亞胺的分支度而獲得的高分支型聚伸烷基亞胺。

作為獲得高分支型聚伸烷基亞胺的方法，例如可列舉：使骨架中具有多個二級氮原子的聚伸烷基亞胺與含陽離子性官能基的單體進行反應，將所述多個二級氮原子中的至少一部分由含陽離子性官能基的單體來取代的方法；使末端具有多個一級氮原子的聚伸烷基亞胺與含陽離子性官能基的單體進行反應，將所述多個一級氮原子中的至少一部分由含陽離子性官能基的單體來取代的方法等。

作為為了提高分支度而導入的陽離子性官能基，可列舉胺基乙基、胺基丙基、二胺基丙基、胺基丁基、二胺基丁基、三胺基丁基等，就減小陽離子性官能基當量，增大陽離子性官能基密度的觀點而言，較佳為胺基乙基。

【0034】 另外，所述聚乙烯亞胺及其衍生物可為市售者。例如亦可自由日本觸媒（股）、巴斯夫（BASF）公司、MP 生物醫學（MP-Biomedicals）公司等市售的聚乙烯亞胺及其衍生物中適當選擇來使用。

【0035】 如上所述，化合物（A）具有包含一級氮原子及二級氮原子的至少一個的陽離子性官能基。此處，於化合物（A）包含一級氮原子的情況下，一級氮原子於化合物（A）中的所有氮原子中

所佔的比例較佳為 20 莫耳%以上，更佳為 25 莫耳%以上，進而更佳為 30 莫耳%以上。另外，化合物（A）亦可具有包含一級氮原子且不包含一級氮原子以外的氮原子（例如二級氮原子、三級氮原子）的陽離子性官能基。

【0036】 另外，於化合物（A）包含二級氮原子的情況下，二級氮原子於化合物（A）中的所有氮原子中所佔的比例較佳為 5 莫耳%以上、50 莫耳%以下，更佳為 10 莫耳%以上、45 莫耳%以下。

【0037】 另外，化合物（A）除一級氮原子及二級氮原子以外，亦可包含三級氮原子，於化合物（A）包含三級氮原子的情況下，三級氮原子於化合物（A）中的所有氮原子中所佔的比例較佳為 20 莫耳%以上、50 莫耳%以下，更佳為 25 莫耳%以上、45 莫耳%以下。

【0038】 於本實施形態中，半導體用膜組成物中的化合物（A）的含量並無特別限制，例如，相對於組成物整體，可設為 0.001 質量%以上、20 質量%以下，較佳為 0.01 質量%以上、10 質量%以下，更佳為 0.04 質量%以上、5 質量%以下。

【0039】 （交聯劑（B））

本實施形態的半導體用膜組成物包括交聯劑（B），所述交聯劑（B）於分子內具有三個以上的-C(=O)OX 基（X 為氫原子或碳數 1 以上、6 以下的烷基），三個以上的-C(=O)OX 基（以下亦稱為「COOX」）中，一個以上、六個以下為-C(=O)OH 基（以下亦稱為「COOH」），且重量平均分子量為 200 以上、600 以下。

【0040】 交聯劑(B)為於分子內具有三個以上的 $-C(=O)OX$ 基(X為氫原子或碳數1以上、6以下的烷基)的化合物，較佳為於分子內具有三個以上、六個以下的 $-C(=O)OX$ 基的化合物，更佳為於分子內具有三個或四個 $-C(=O)OX$ 基的化合物。

【0041】 於交聯劑(B)中，作為 $-C(=O)OX$ 基中的X，可列舉氫原子或碳數1以上、6以下的烷基，其中，較佳為氫原子、甲基、乙基、丙基。再者， $-C(=O)OX$ 基中的X可彼此相同，亦可不同。

【0042】 交聯劑(B)為於分子內具有一個以上、六個以下的X為氫原子的 $-C(=O)OH$ 基的化合物，較佳為於分子內具有一個以上、四個以下的 $-C(=O)OH$ 基的化合物，更佳為於分子內具有兩個以上、四個以下的 $-C(=O)OH$ 基的化合物，進而更佳為於分子內具有兩個或三個 $-C(=O)OH$ 基的化合物。

【0043】 交聯劑(B)為重量平均分子量為200以上、600以下的化合物。較佳為200以上、400以下的化合物。

【0044】 交聯劑(B)較佳為於分子內具有環結構。作為環結構，可列舉脂環結構、芳香環結構等。另外，交聯劑(B)於分子內亦可具有多個環結構，多個環結構可相同，亦可不同。

【0045】 作為脂環結構，例如可列舉碳數3以上、8以下的脂環結構，較佳為碳數4以上、6以下的脂環結構，環結構內可為飽和，亦可為不飽和。更具體而言，作為脂環結構，可列舉：環丙烷環、環丁烷環、環戊烷環、環己烷環、環庚烷環、環辛烷環等飽和脂環結構；環丙烯環、環丁烯環、環戊烯環、環己烯環、環庚烯環、

環辛烯環等不飽和脂環結構。

【0046】 作為芳香環結構，只要是顯示芳香族性的環結構，則並無特別限定，例如可列舉：苯環、萘環、蒽環、茈環等苯系芳香環，吡啶環、噻吩環等芳香族雜環，茚環、萵環等非苯系芳香環等。

【0047】 作為交聯劑（B）於分子內所具有的環結構，例如較佳為選自由環丁烷環、環戊烷環、環己烷環、苯環及萘環所組成的群組中的至少一者，就進一步提高由半導體用膜組成物所獲得的膜的耐熱性的方面而言，更佳為苯環及萘環的至少一者。

【0048】 如上所述，交聯劑（B）於分子內亦可具有多個環結構，於環結構為苯環的情況下，亦可具有聯苯結構、二苯甲酮結構、二苯醚結構等。

【0049】 交聯劑（B）較佳為於分子內具有氟原子，更佳為於分子內具有一個以上、六個以下的氟原子，進而更佳為於分子內具有三個以上、六個以下的氟原子。例如，交聯劑（B）於分子內亦可具有氟烷基，具體而言，亦可具有三氟烷基或六氟異丙基。

【0050】 進而，作為交聯劑（B），可列舉：脂環羧酸、苯羧酸、萘羧酸、二鄰苯二甲酸、氟化芳香環羧酸等羧酸化合物；脂環羧酸酯、苯羧酸酯、萘羧酸酯、二鄰苯二甲酸酯、氟化芳香環羧酸酯等羧酸酯化合物。再者，羧酸酯化合物為如下化合物：於分子內具有羧基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 基），且於三個以上的 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 基中，至少一個 X 為碳數 1 以上、6 以下的烷基（即，具有酯鍵）。本實施

形態的半導體用膜組成物中，藉由交聯劑（B）為羧酸酯化合物，而因組成物中的化合物（A）與交聯劑（B）的締合所引起的凝聚得到抑制，從而容易獲得凝聚體及凹坑變少且平滑性更高的膜或膜厚大的膜及容易調整膜厚。

【0051】 作為所述羧酸化合物，較佳為包含四個以下的 $-C(=O)OH$ 基的四價以下的羧酸化合物，更佳為包含三個或四個 $-C(=O)OH$ 基的三價或四價的羧酸化合物。

【0052】 作為所述羧酸酯化合物，較佳為於分子內包含三個以下的羧基（ $-C(=O)OH$ 基）且包含三個以下的酯鍵的化合物，更佳為於分子內包含兩個以下的羧基且包含兩個以下的酯鍵的化合物。

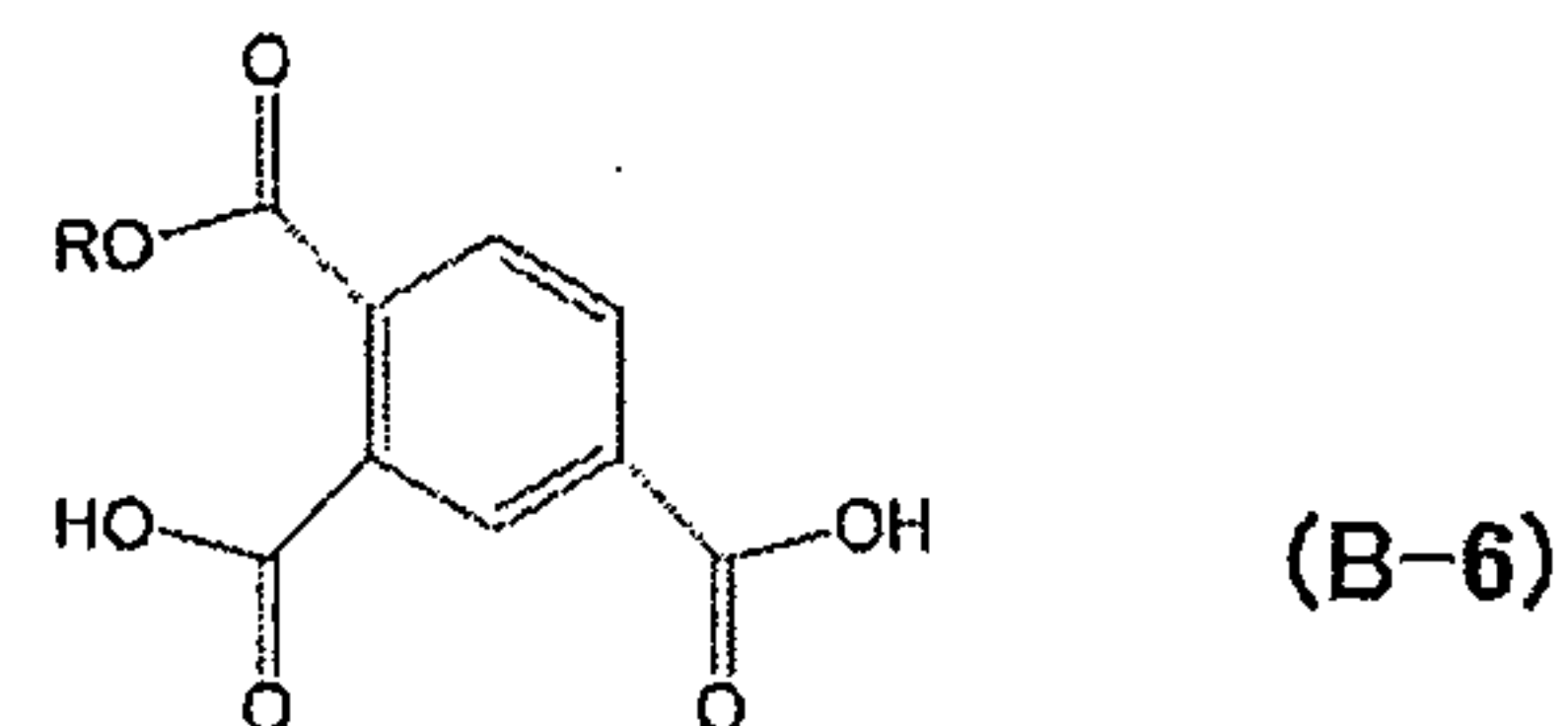
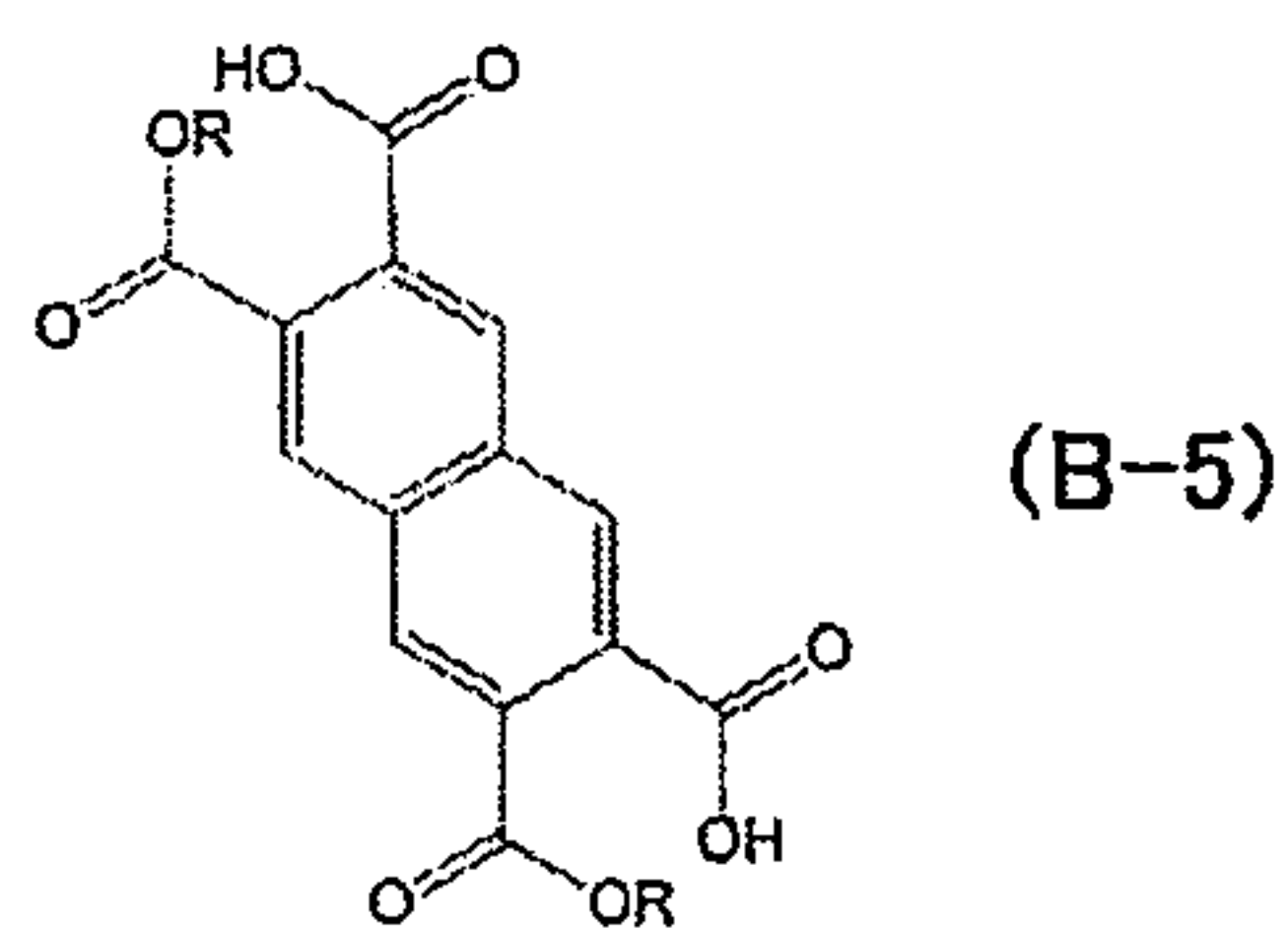
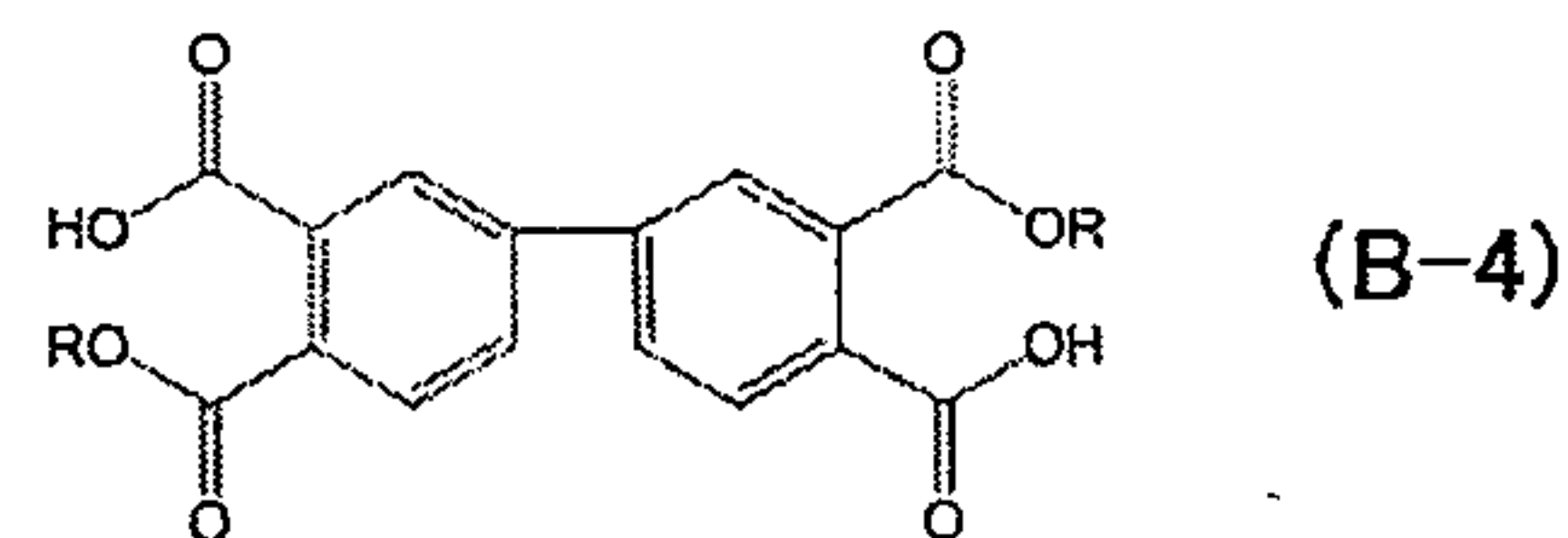
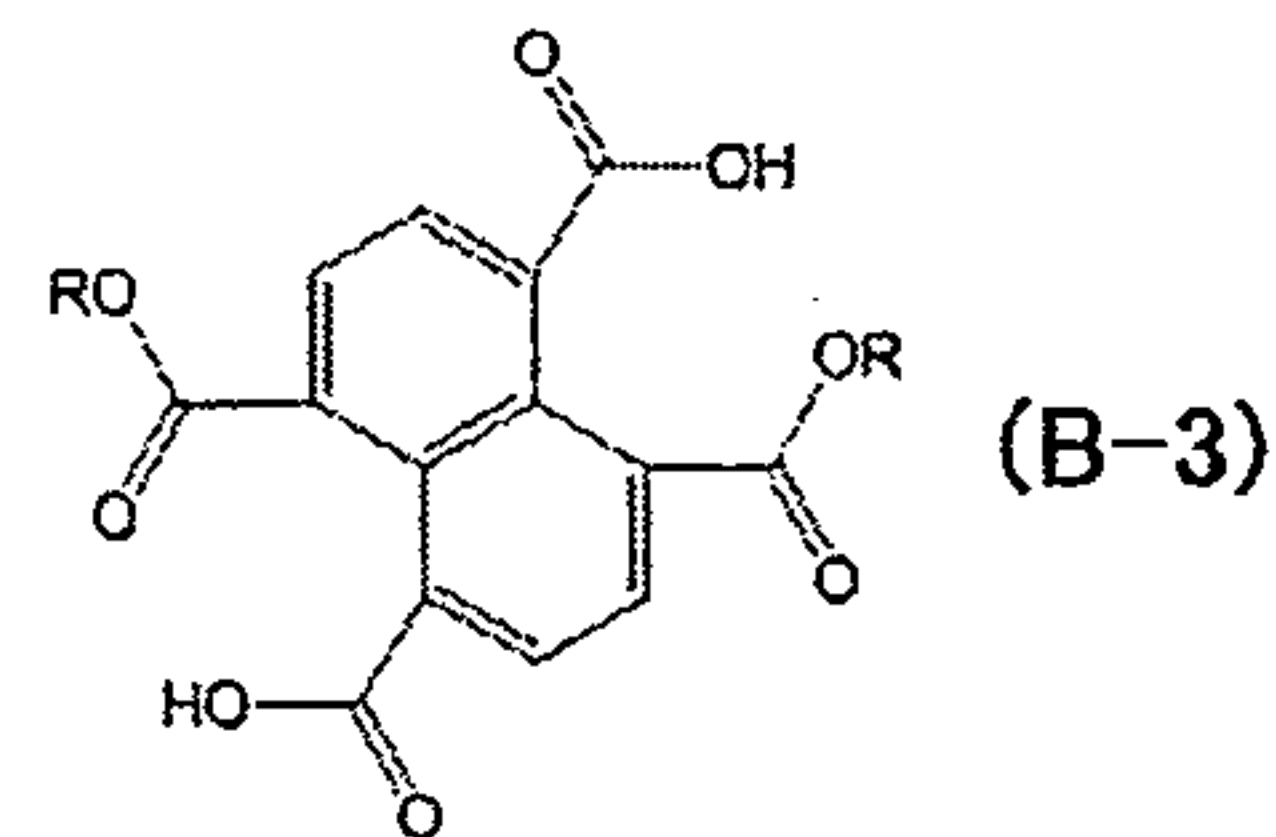
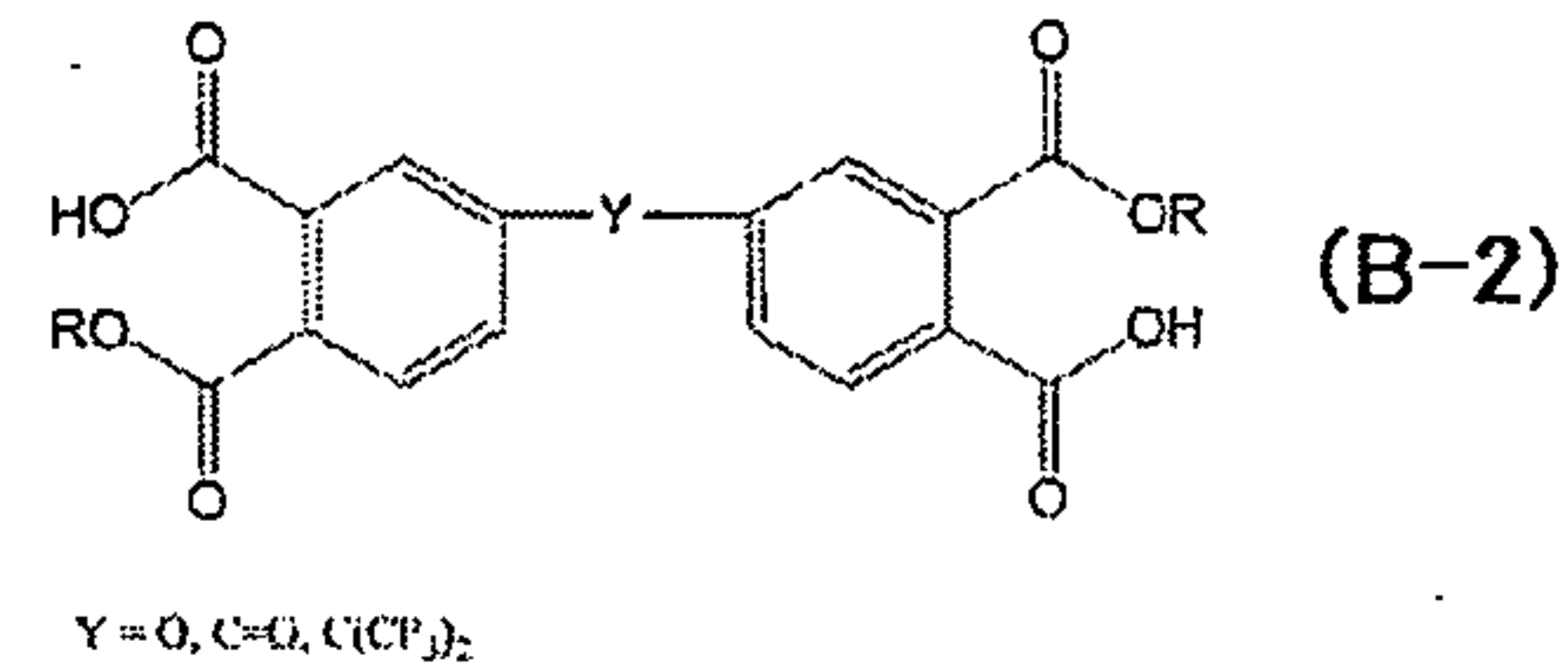
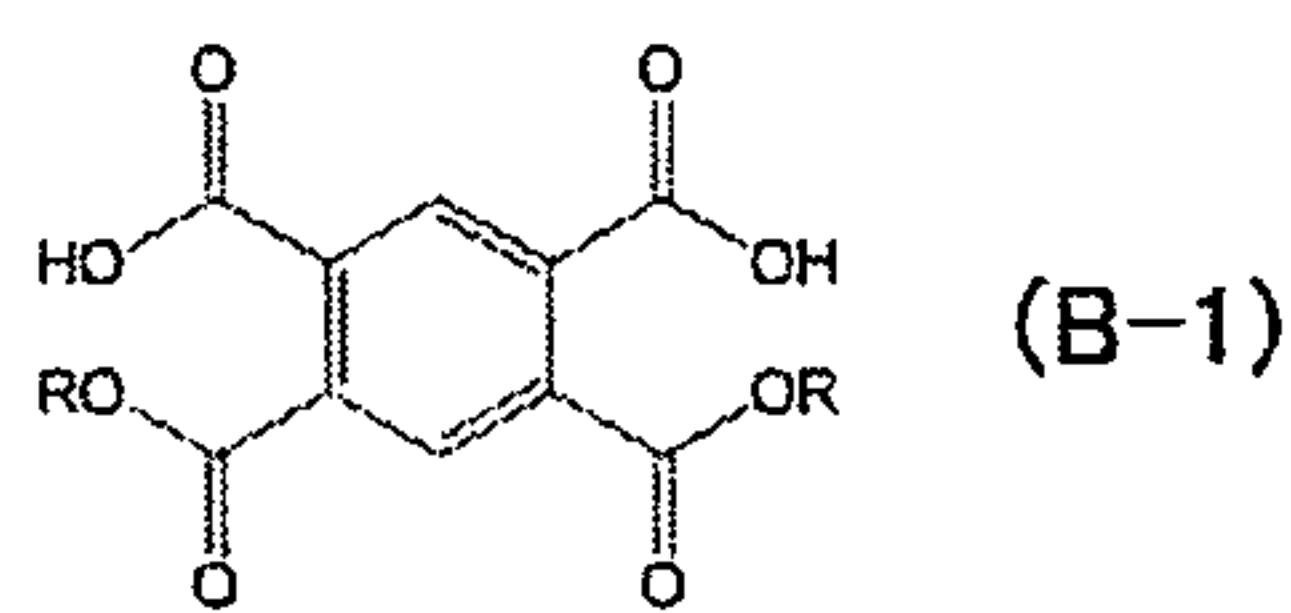
【0053】 另外，所述羧酸酯化合物中，於三個以上的 $-C(=O)OX$ 基中，於X為碳數1以上、6以下的烷基的情況下，X較佳為甲基、乙基、丙基、丁基等，就進一步抑制因組成物中的化合物（A）與交聯劑（B）的締合所引起的凝聚的方面而言，較佳為乙基或丙基。

【0054】 作為所述羧酸化合物的具體例，並不限定於該些，可列舉：1,2,3,4-環丁烷四羧酸、1,2,3,4-環戊烷四羧酸、1,3,5-環己烷三羧酸、1,2,4-環己烷三羧酸、1,2,4,5-環己烷四羧酸、1,2,3,4,5,6-環己烷六羧酸等脂環羧酸；1,2,4-苯三羧酸、1,3,5-苯三羧酸、均苯四甲酸、苯五羧酸、苯六甲酸（mellitic acid）等苯羧酸；1,4,5,8-萘四羧酸、2,3,6,7-萘四羧酸等萘羧酸；3,3',5,5'-四羧基二苯基甲烷、聯苯-3,3',5,5'-四羧酸、聯苯-3,4',5-三羧酸、聯苯-3,3',4,4'-四羧酸、

二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸、3,4'-氧基二鄰苯二甲酸、1,3-雙(鄰苯二甲酸)四甲基二矽氧烷、4,4'-(乙炔-1,2-二基)二鄰苯二甲酸(4,4'-(Ethyne-1,2-diyl)diphthalic acid)、4,4'-(1,4-伸苯基雙(氧基))二鄰苯二甲酸(4,4'-(1,4-phenylenebis(oxy))diphthalic acid)、4,4'-([1,1'-聯苯]-4,4'-二基雙(氧基))二鄰苯二甲酸(4,4'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(oxy))diphthalic acid)、4,4'-((氧基雙(4,1-伸苯基))雙(氧基))二鄰苯二甲酸(4,4'-((oxybis(4,1-phenylene))bis(oxy))diphthalic acid)等二鄰苯二甲酸；芘-3,4,9,10-四羧酸等芘羧酸；蒽-2,3,6,7-四羧酸等蒽羧酸；4,4'-(六氟伸異丙基)二鄰苯二甲酸、9,9-雙(三氟甲基)-9H-咕啞-2,3,6,7-四羧酸、1,4-二-三氟甲基均苯四甲酸等氟化芳香環羧酸。

【0055】 作為所述羧酸酯化合物的具體例，可列舉所述羧酸化合物的具體例中的至少一個羧基被取代為酯基的化合物。作為羧酸酯化合物，例如可列舉下述通式(B-1)～通式(B-6)所表示的經半酯化的化合物。

【0056】 [化 2]



【0057】 通式 (B-1) ~ 通式 (B-6) 中的 R 為碳數 1 以上、6 以下的烷基，其中，較佳為甲基、乙基、丙基、丁基，更佳為乙基、丙基。

【0058】 例如，可將作為所述羧酸化合物的酐的羧酸酐混合於醇溶媒中，並使羧酸酐開環來生成經半酯化的化合物。

【0059】 於本實施形態中，半導體用膜組成物中的交聯劑 (B) 的含量並無特別限制，例如，交聯劑 (B) 中的羧基的數量相對於化合物 (A) 中的所有氮原子的數量的比率 (COOH/N) 較佳為 0.1 以上、3.0 以下，更佳為 0.3 以上、2.5 以下，進而更佳為 0.4 以上、2.2 以下。藉由 COOH/N 為 0.1 以上、3.0 以下，使用半導體用膜

組成物，藉此可製造如下膜：在加熱處理後，於化合物（A）與交聯劑（B）之間具有醯胺、醯亞胺等交聯結構且耐熱性及絕緣性更優異。

【0060】 （水（D））

本實施形態的半導體用膜組成物包括水（D）（較佳為超純水）。水（D）可為重水，亦可包含重水。

半導體用膜組成物中的水（D）的含量並無特別限定，例如，相對於組成物整體而為 1.0 質量%以上、99.9985 質量%以下，較佳為 40 質量%以上、99.9985 質量%以下。

【0061】 （添加劑（C））

本實施形態的半導體用膜組成物除所述化合物（A）、交聯劑（B）及水（D）以外，亦可包括添加劑（C）。作為添加劑（C），可列舉具有羧基的重量平均分子量 46 以上、195 以下的酸（C-1）、具有氮原子的重量平均分子量 17 以上、120 以下的鹼（C-2）。

【0062】 酸（C-1）為具有羧基的重量平均分子量 46 以上、195 以下的酸。本實施形態的半導體用膜組成物藉由作為添加劑（C）而包含酸（C-1），而化合物（A）中的胺基與酸（C-1）中的羧基形成離子鍵，因此推測因化合物（A）與交聯劑（B）的締合所引起的凝聚得到抑制。更詳細而言，由於源自化合物（A）中的胺基的銨離子與源自酸（C-1）中的羧基的羧酸鹽離子的相互作用（例如靜電相互作用）強於源自化合物（A）中的胺基的銨離子與源自交聯劑（B）中的羧基的羧酸鹽離子的相互作用，因此推測凝聚得

到抑制。再者，本發明不受所述推測任何限定。

【0063】 作為酸（C-1），只要是具有羧基且重量平均分子量 46 以上、195 以下的化合物，則並無特別限定，可列舉：單羧酸化合物、二羧酸化合物、氧基二羧酸（oxy dicarboxylic acid）化合物等。更具體而言，作為酸（C-1），可列舉：甲酸、乙酸、丙二酸、草酸、檸檬酸、苯甲酸、乳酸、甘醇酸、甘油酸、丁酸、甲氧基乙酸、乙氧基乙酸、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、吡啶甲酸、水楊酸、3,4,5-三羥基苯甲酸等。

【0064】 於本實施形態中，半導體用膜組成物中的酸（C-1）的含量並無特別限制，例如，酸（C-1）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率（COOH/N）較佳為 0.01 以上、10 以下，更佳為 0.02 以上、6 以下，進而更佳為 0.02 以上、1.5 以下，特佳為 0.02 以上、1.2 以下。

【0065】 鹼（C-2）為具有氮原子的重量平均分子量 17 以上、120 以下的鹼。本實施形態的半導體用膜組成物藉由作為添加劑（C）而包含鹼（C-2），而交聯劑（B）中的羧基與鹼（C-2）中的胺基形成離子鍵，因此推測因化合物（A）與交聯劑（B）的締合所引起的凝聚得到抑制。更詳細而言，由於源自交聯劑（B）中的羧基的羧酸鹽離子與源自鹼（C-2）中的胺基的銨離子的相互作用強於源自化合物（A）中的胺基的銨離子與源自交聯劑（B）中的羧基的羧酸鹽離子的相互作用，因此推測凝聚得到抑制。再者，本發明不受所述推測任何限定。

【0066】 作為鹼（C-2），只要是具有氮原子且重量平均分子量 17 以上、120 以下的化合物，則並無特別限定，可列舉單胺化合物、二胺化合物等。更具體而言，作為鹼（C-2），可列舉：氨、乙胺、乙醇胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、N-乙醯基乙二胺、N-(2-胺基乙基)乙醇胺、N-(2-胺基乙基)甘胺酸等。

【0067】 於本實施形態中，半導體用膜組成物中的鹼（C-2）的含量並無特別限制，例如，鹼（C-2）中的氮原子的數量相對於交聯劑（B）中的羧基的數量的比率（N/COOH）較佳為 0.5 以上、5 以下，更佳為 0.9 以上、3 以下。

【0068】 （其他成分）

本實施形態的半導體用膜組成物較佳為鈉及鉀的含量分別以元素基準計而為 10 質量 ppb 以下。若鈉或鉀的含量分別以元素基準計而為 10 質量 ppb 以下，則可抑制電晶體的運作不良等半導體裝置的電特性產生異常。

【0069】 本實施形態的半導體用膜組成物可進而包括重量平均分子量 90 以上、600 以下的於分子內具有環結構的胺化合物。作為重量平均分子量 90 以上、600 以下的於分子內具有環結構的胺化合物，可列舉：脂環式胺、芳香環胺、雜環（hetero ring）胺等。於分子內亦可具有多個環結構，多個環結構可相同，亦可不同。作為具有環結構的胺化合物，由於容易獲得對熱而言更穩定的化合物，因此更佳為具有芳香環的胺化合物。

另外，作為重量平均分子量 90 以上、600 以下的於分子內具

有環結構的胺化合物，就可與交聯劑（B）容易形成醯亞胺、醯亞胺醯胺、醯胺等交聯結構且提高耐熱性的方面而言，較佳為具有一級胺的化合物。進而，作為所述胺化合物，就可容易增多與交聯劑（B）的醯亞胺、醯亞胺醯胺、醯胺等交聯結構的數量且進一步提高耐熱性的方面而言，更佳為具有兩個一級胺的二胺化合物、具有三個一級胺的三胺化合物等。

作為脂環式胺，可列舉環己基胺、二甲基胺基環己烷等。

作為芳香環胺，例如可列舉：二胺基二苯醚、二甲苯二胺、二胺基苯、二胺基甲苯、亞甲基二苯胺、二甲基二胺基聯苯、雙(三氟甲基)二胺基聯苯、二胺基二苯甲酮、二胺基苯甲醯苯胺、雙(胺基苯基)萸、雙(胺基苯氧基)苯、雙(胺基苯氧基)聯苯、二羧基二胺基二苯基甲烷、二胺基間苯二酚、二羥基聯苯胺、二胺基聯苯胺、1,3,5-三胺基苯氧基苯、2,2'-二甲基聯苯胺、三(4-胺基苯基)胺等。

作為雜環胺的雜環，可列舉作為雜原子而包含硫原子的雜環（例如噻吩環）或作為雜原子而包含氮原子的雜環（例如吡咯環、吡咯啉環、吡唑環、咪唑環、三唑環等 5 員環；異氰脲酸環、吡啶環、噻嗪環、嘧啶環、吡嗪環、哌啶環、哌嗪環、三嗪環等 6 員環；吡啶環、吡啶啉環、喹啉環、吡啶環、萘啶環、喹啉啉環、嘌呤環、喹啉啉環等縮合環等）等。

作為具有含有氮原子的雜環的雜環胺，可列舉：三聚氰胺、三聚氰酸二醯胺（ammeline）、蜜白胺、蜜勒胺、三(4-胺基苯基)胺等。

進而，作為具有雜環與芳香環這兩者的胺化合物，可列舉 N2,N4,N6-三(4-胺基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺等。

【0070】 本實施形態的半導體用膜組成物亦可包括水（D）以外的溶媒（水溶性溶媒）。作為水（D）以外的溶媒，例如可列舉：質子性無機化合物；甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、異戊醇、環己醇、乙二醇、丙二醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、苜醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油等醇類；四氫呋喃、二甲氧基乙烷等醚類；糠醛（furfural）、丙酮、乙基甲基酮、環己烷等醛·酮類；乙酸酐、乙酸乙酯、乙酸丁酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、甲醛、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、六甲基磷酸醯胺等酸衍生物；乙腈、丙腈等腈類；硝基甲烷、硝基苯等硝基化合物；二甲基亞砷等硫化合物等的極性溶媒。

【0071】 另外，例如，為了改善電特性，本實施形態的半導體用膜組成物亦可含有鄰苯二甲酸、苯甲酸等或該些的衍生物。

另外，例如，為了抑制銅的腐蝕，本實施形態的半導體用膜組成物亦可含有苯并三唑或其衍生物。

【0072】 作為本實施形態的半導體用膜組成物的 pH 值，並無特別限定，較佳為 2.0 以上、12.0 以下，更佳為 7.0 以下。若 pH 值為 7.0 以下，則在用作低介電常數材料的孔隙密封材料時，於低介電常數材料的表面形成膜，而於金屬等導電部的表面難以形成膜，從而使其具有根據膜的被形成面的材質的選擇性。

【0073】 [半導體用膜組成物的製造方法]

以下，對本發明的一實施形態的半導體用膜組成物的製造方法進行說明。本實施形態的半導體用膜組成物的製造方法包括將化合物（A）與交聯劑（B）混合的混合步驟。再者，如上所述，半導體用膜組成物包括水（D），但於製造半導體用膜組成物的任意的時序中，亦可將水（D）添加於化合物（A）、交聯劑（B）及化合物（A）與交聯劑（B）的混合物中。另外，添加其他成分的時序亦無特別限定。

【0074】 本實施形態的半導體用膜組成物的製造方法中，進而亦可於混合步驟中將添加劑（C）添加於化合物（A）或交聯劑（B）中，所述添加劑（C）是選自由具有羧基的重量平均分子量 46 以上、195 以下的酸（C-1）及具有氮原子的重量平均分子量 17 以上、120 以下的鹼（C-2）所組成的群組中的至少一種。再者，添加添加劑（C）的時序並無特別限定。

【0075】 另外，於作為添加劑（C）而添加酸（C-1）的情況下，混合步驟較佳為將酸（C-1）和化合物（A）的混合物與交聯劑（B）混合的步驟。即，較佳為於混合化合物（A）與交聯劑（B）前，預先將化合物（A）與酸（C-1）混合。藉此，在混合化合物（A）與交聯劑（B）時，可較佳地抑制組成物的白濁及凝膠化（若凝膠化，則有時組成物的透明化花費時間，而欠佳）。

【0076】 另外，於作為添加劑（C）而添加鹼（C-2）的情況下，混合步驟較佳為將鹼（C-2）和交聯劑（B）的混合物與化合物（A）

混合的步驟。即，較佳為於混合化合物（A）與交聯劑（B）前，預先將交聯劑（B）與鹼（C-2）混合。藉此，在混合化合物（A）與交聯劑（B）時，可較佳地抑制組成物的白濁及凝膠化（若凝膠化，則有時組成物的透明化花費時間，而欠佳）。

【0077】 [半導體用構件的製造方法]

以下，對本實施形態的半導體用構件的製造方法進行說明。
本實施形態的半導體用構件的製造方法包括：賦予步驟，將半導體用膜組成物賦予至基板；以及加熱步驟，對賦予有半導體用膜組成物的基板於溫度 250℃ 以上、425℃ 以下的條件下進行加熱。

【0078】 < 賦予步驟 >

本實施形態的賦予步驟為將半導體用膜組成物賦予至基板的步驟。

作為基板，可列舉：矽基板等半導體基板、玻璃基板、石英基板、不鏽鋼基板、塑膠基板等。基板的形狀亦無特別限制，可為板狀、皿狀等的任一種。例如，作為矽基板，可為形成有層間絕緣層（低（Low）-k 膜）的矽基板，另外，亦可於矽基板形成有微細的槽（凹部）、微細的貫通孔等。

【0079】 於本實施形態的賦予步驟中，作為賦予半導體用膜組成物的方法，並無特別限制，可使用通常使用的方法。

作為通常使用的方法，例如可列舉：浸漬法、噴霧法、旋塗法、棒塗法等。例如，於形成具有微米尺寸的膜厚的膜的情況下，較佳為使用棒塗法，於形成具有奈米尺寸（數 nm～數百 nm）的

膜厚的膜的情況下，較佳為使用旋塗法。

【0080】 例如，作為利用旋塗法的半導體用膜組成物的賦予方法，並無特別限定，例如可使用如下方法：一邊利用旋塗機使基板旋轉，一邊於基板的表面滴加半導體用膜組成物，繼而提高基板的轉速而使其乾燥。

於利用旋塗法的半導體用膜組成物的賦予方法中，關於基板的轉速、半導體用膜組成物的滴加量及滴加時間、乾燥時的基板的轉速等諸條件，並無特別限制，可考慮所形成的膜的厚度等來適當調整。

【0081】 < 乾燥步驟 >

本實施形態的製造方法亦可於後述加熱步驟前包括乾燥步驟，所述乾燥步驟是對賦予有半導體用膜組成物的基板於溫度 80℃ 以上、250℃ 以下的條件下進行乾燥。再者，所述溫度是指基板的賦予有半導體用膜組成物的面的溫度。

所述溫度更佳為 90℃ 以上、200℃ 以下，進而更佳為 100℃ 以上、150℃ 以下。

【0082】 本步驟中的乾燥可藉由通常的方法來進行，例如可使用加熱板來進行。

本步驟中的進行乾燥的環境並無特別限制，例如可於大氣環境下進行，亦可於惰性氣體（氮氣、氬氣、氦氣等）環境下進行。

【0083】 關於乾燥時間，並無特別限制，較佳為 300 秒以下，更佳為 200 秒以下，進而更佳為 120 秒以下，特佳為 80 秒以下。

乾燥時間的下限並無特別限制，下限例如可設為 10 秒（較佳為 20 秒、更佳為 30 秒）。

【0084】 <清洗步驟>

為了去除賦予至基板的多餘的半導體用膜組成物，本實施形態的製造方法亦可於後述加熱步驟前包括清洗步驟，所述清洗步驟是利用水等對賦予有半導體用膜組成物的基板進行清洗。另外，本實施形態的製造方法於包括所述乾燥步驟的情況下，較佳為於乾燥步驟後進行清洗步驟。

【0085】 <加熱步驟>

本實施形態的製造方法進而包括加熱步驟，所述加熱步驟是對賦予有半導體用膜組成物的基板於溫度 200℃ 以上、425℃ 以下的條件下進行加熱。

再者，所述溫度是指基板的賦予有半導體用膜組成物的面的溫度。

藉由包括該加熱步驟，化合物（A）與交聯劑（B）藉由加熱來進行反應，而獲得反應物，從而形成包含該反應物的膜。

所述溫度較佳為 250℃ 以上、400℃ 以下，更佳為 300℃ 以上、400℃ 以下。

【0086】 另外，加熱步驟中的進行加熱的壓力並無特別限制，較佳為絕對壓力超過 17 Pa、大氣壓以下。

所述絕對壓力更佳為 1000 Pa 以上、大氣壓以下，進而更佳為 5000 Pa 以上、大氣壓以下，特佳為 10000 Pa 以上、大氣壓以

下。

【0087】 加熱步驟中的加熱可藉由使用爐或加熱板的通常的方法來進行。作為爐，例如可使用阿佩克斯（APEX）公司製造的SPX-1120、光洋熱系統（Koyo Thermo Systems）（股）製造的VF-1000LP等。

另外，本步驟中的加熱可於大氣環境下進行，亦可於惰性氣體（氮氣、氬氣、氦氣等）環境下進行。

【0088】 關於加熱步驟中的加熱時間，並無特別限制，例如為 1 小時以下，較佳為 30 分鐘以下，更佳為 10 分鐘以下，特佳為 5 分鐘以下。加熱時間的下限並無特別限制，例如可設為 0.1 分鐘。

【0089】 出於縮短加熱步驟時間的目的，亦可對基板的賦予有半導體用膜組成物的面進行紫外線照射。作為紫外線，較佳為波長 170 nm～230 nm 的紫外光、波長 222 nm 準分子光、波長 172 nm 準分子光等。另外，較佳為於惰性氣體環境下進行紫外線照射。

【0090】 < 半導體用構件的例子 >

作為半導體用構件的例子，可列舉：於在基板所形成的凹部填充有間隙填充材料（嵌入平坦化膜）的半導體用構件；於在基板所形成的凹部填充有絕緣材料（嵌入絕緣膜）的半導體用構件；於包含多孔質材料等低介電常數材料的基板與金屬之間設置有具有絕緣性、密接性、孔隙密封性等的孔隙密封材料（孔隙密封膜）的半導體用構件；於矽通孔基板的孔側壁中的金屬與矽基板之間或金屬與絕緣膜之間設置有具有密接性、絕緣性的絕緣膜（矽通

孔用絕緣膜)的半導體用構件；具有藉由滲入至包含多孔質材料的基板的細孔而保護多孔質材料不受蝕刻損傷等的孔隙填充材(孔隙填充膜)的半導體用構件等。

【0091】 於在基板所形成的凹部填充有嵌入平坦化膜的半導體用構件中，嵌入平坦化膜的厚度例如為 30 nm 以上、200 nm 以下，較佳為 50 nm 以上、150 nm 以下。

再者，該半導體用構件可用作如下構件：在利用雙鑲嵌(Dual Damascene)製程來形成銅多層配線時，例如在先鑽孔(via first)製程中，於孔中設置有嵌入平坦化膜。

另外，於在凹部的寬度窄且縱橫比(深度/寬度)大的槽中形成嵌入平坦化膜的情況下，就提高對槽的填充性的方面而言，較佳為將本實施形態的半導體用膜組成物賦予(較佳為藉由旋塗法來賦予)至凹部而形成嵌入平坦化膜。

【0092】 於在基板所形成的凹部填充有嵌入絕緣膜的半導體用構件中，嵌入絕緣膜的厚度例如為 30 nm 以上、200 nm 以下，較佳為 50 nm 以上、150 nm 以下。

再者，作為該半導體用構件，例如可列舉：使用將具有絕緣性的嵌入絕緣膜設置於矽基板的槽中而形成元件分離區域的方法(淺溝槽隔離(Shallow Trench Isolation, STI))的構件；將具有絕緣性的嵌入絕緣膜設置於預先形成的金屬氧化物半導體場效應電晶體(metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET)等開關元件間的構件；將具有絕緣性的嵌入絕緣膜設置

於 MOSFET 上來作為金屬前絕緣膜（Pre-Metal Dielectric，PMD）的構件；將具有絕緣性的嵌入絕緣膜設置於預先形成的最下層配線（W、Ti/TiN/AlCu/TiN 等）之間的構件；將具有絕緣性的嵌入絕緣膜設置於最下層配線上來作為金屬間絕緣膜（Inter-Metal Dielectric，IMD）的構件；將具有絕緣性的嵌入絕緣膜設置於預先形成的銅配線間的槽中來作為配線層間絕緣膜（Inter Layer Dielectric，ILD）的構件等。

另外，於在凹部的寬度窄且縱橫比（深度/寬度）大的槽中形成嵌入絕緣膜的情況下，就提高對槽的填充性的方面而言，較佳為將本實施形態的半導體用膜組成物賦予（較佳為藉由旋塗法來賦予）至凹部而形成嵌入絕緣膜。

【0093】 於包含多孔質材料等低介電常數材料的基板與金屬之間設置有具有絕緣性、密接性、孔隙密封性等的孔隙密封膜的半導體用構件中，孔隙密封膜的厚度例如為 0.5 nm 以上、15 nm 以下，較佳為 1.5 nm 以上、12 nm 以下。該半導體用構件例如可為於在基板所形成的貫通孔的壁面與在貫通孔所配置的金屬之間設置有成為密接層的孔隙密封膜的構件。

【0094】 於矽通孔基板的孔側壁中的金屬與矽基板之間設置有矽通孔用絕緣膜的半導體用構件中，矽通孔用絕緣膜的厚度例如為 100 nm 以上、5 μm 以下，較佳為 500 nm 以上、2 μm 以下。

【0095】 於矽通孔基板的孔側壁中的金屬與絕緣膜之間設置有矽通孔用絕緣膜的半導體用構件中，矽通孔用絕緣膜的厚度例如

為 0.5 nm～100 nm，較佳為 1 nm～30 nm。

【0096】 具有滲入至包含多孔質材料的基板的細孔的孔隙填充膜的半導體用構件中，孔隙填充膜的厚度例如為 30 nm 以上、200 nm 以下，較佳為 50 nm 以上、150 nm 以下。

【0097】 [半導體用工程材料的製造方法]

以下，對本實施形態的半導體用工程材料的製造方法進行說明。本實施形態的半導體用工程材料的製造方法包括：賦予步驟，將半導體用膜組成物賦予至基板；以及加熱步驟，對賦予有半導體用膜組成物的基板於溫度 250℃ 以上、425℃ 以下的條件下進行加熱。

再者，半導體用工程材料的製造方法的各步驟與所述半導體用構件的製造方法的各步驟相同，因此省略其說明。

【0098】 作為半導體用工程材料，可列舉於半導體裝置的製造步驟中暫時形成的、於後步驟中被去除的犧牲膜等。

【0099】 [半導體裝置]

以下，對本實施形態的半導體裝置進行說明。

本實施形態的半導體裝置包括：基板；以及化合物（A）及交聯劑（B）的反應物，所述化合物（A）具有包含一級氮原子及二級氮原子的至少一個的陽離子性官能基，且重量平均分子量為 1 萬以上、40 萬以下，所述交聯劑（B）於分子內具有三個以上的 -C(=O)OX 基（X 為氫原子或碳數 1 以上、6 以下的烷基），三個以上的 -C(=O)OX 基中，一個以上、六個以下為 -C(=O)OH 基，且

重量平均分子量為 200 以上、600 以下。化合物 (A) 與交聯劑 (B) 的反應物的平滑性高且膜厚方向的組成的均勻性優異。

化合物 (A) 與交聯劑 (B) 的反應物較佳為具有醯胺鍵及醯亞胺鍵的至少一者。

[實施例]

【0100】 以下，藉由實施例來對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。

以下，作為「水」，使用超純水（密理博（Millipore）公司製造的 Milli-Q 水，電阻 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ （ 25°C ）以下）。

【0101】 < 分支聚乙烯亞胺 1～分支聚乙烯亞胺 3 的準備 >

準備以下實施例及比較例中所使用的分支聚乙烯亞胺 1～分支聚乙烯亞胺 3（經分支化的聚乙烯亞胺）。作為分支聚乙烯亞胺 1、分支聚乙烯亞胺 2，使用市售者，作為分支聚乙烯亞胺 3，以後述順序來合成。

【0102】 < 分支聚乙烯亞胺 1、分支聚乙烯亞胺 2 >

作為分支聚乙烯亞胺 1，使用 MP 生物醫學（MP-Biomedicals）公司製造的聚乙烯亞胺（ $M_w=16,000\sim 145,000$ ，一級氮原子/二級氮原子/三級氮原子=32/38/30）。

作為分支聚乙烯亞胺 2，使用巴斯夫（BASF）公司製造的聚乙烯亞胺（ $M_w=70,000$ ，一級氮原子/二級氮原子/三級氮原子=31/40/29）。

【0103】 < 分支聚乙烯亞胺 3 的合成 >

氧基羰基（於本實施例中，將第三丁氧基羰基亦稱為「Boc」）氮丙啶 102 g (710 mmol)，進行 3 小時加熱回流，獲得於聚乙烯亞胺中導入有 Boc 化胺基乙基的結構的改質聚乙烯亞胺 3。利用薄層層析法 (Thin Layer Chromatography, TLC) 來確認原料的 N-Boc 氮丙啶消失，進行少量採樣，利用 ^1H -核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 來確認結構。藉由 ^1H -NMR，計算 Boc 化胺基乙基相對於聚乙烯亞胺的導入率為 95%。

～改質聚乙烯亞胺 3 的 NMR 測定結果～

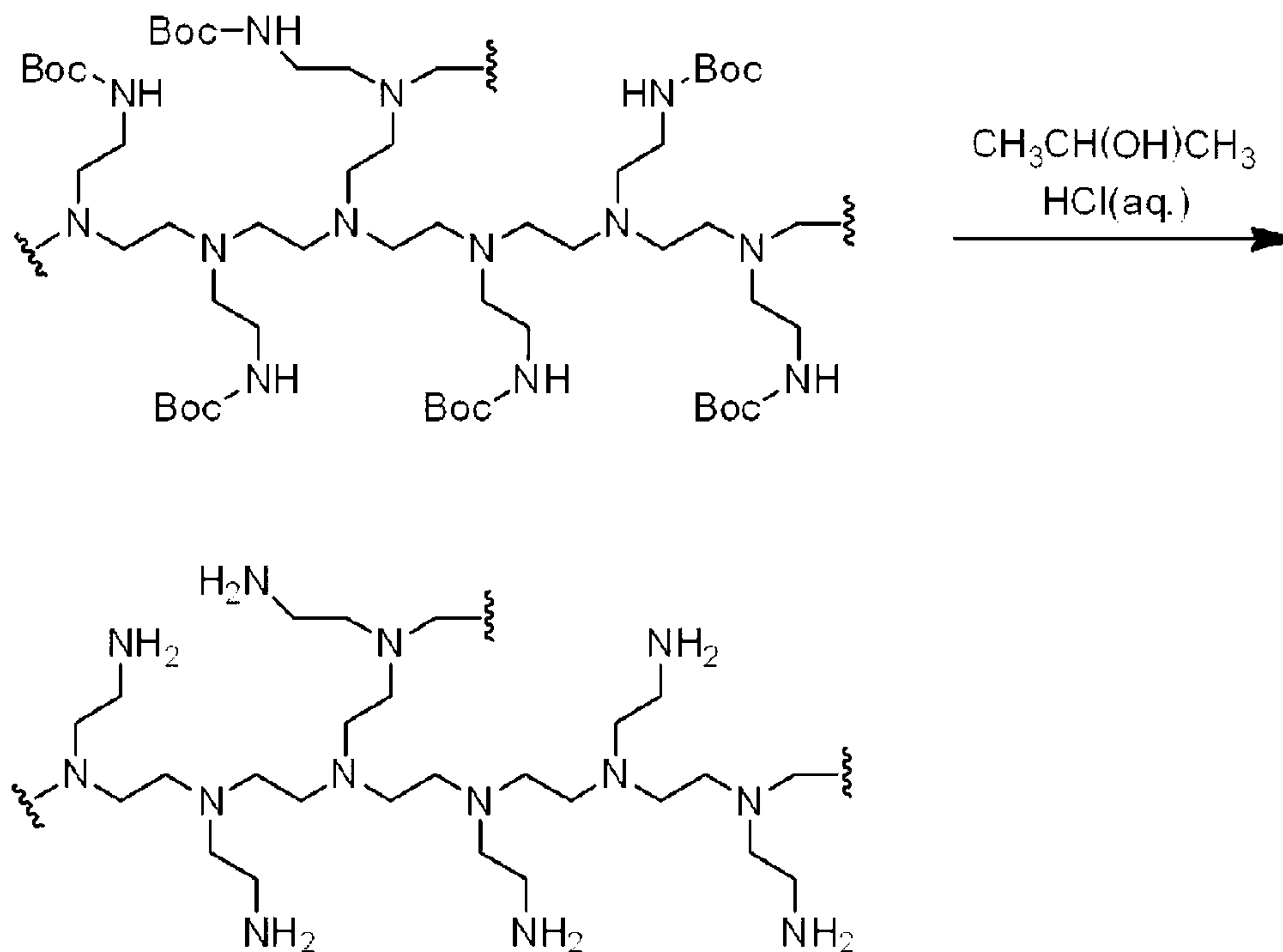
^1H -NMR (CD_3OD); δ 3.3-3.0 (br.s, 2), 2.8-2.5 (br.s, 6.2), 1.45 (s, 9)

【0106】（分支聚乙烯亞胺 3 的合成）

將所述改質聚乙烯亞胺 3 作為起始物質，依照下述反應流程 2 來合成分支聚乙烯亞胺 3。再者，分支聚乙烯亞胺 3 是三級氮原子的比例多於分支聚乙烯亞胺 1、分支聚乙烯亞胺 2 的高分支聚乙烯亞胺 (hyper branched polyethyleneimine)。

【0107】 [化 4]

～反應流程 2～



【0108】 所述反應流程 2 的詳細操作如下所述。

於所述改質聚乙烯亞胺 3 的異丙醇溶液中緩慢添加 12 N 鹽酸 124 mL。一邊注意氣體的產生，一邊將所獲得的溶液於 50℃ 下加熱攪拌 4 小時。與氣體產生的同時，於反應系統內生成膠（gum）狀的反應物。氣體的產生結束後加以冷卻，冷卻後，將自該膠狀的反應物中分離的溶媒去除，利用甲醇 184 mL 清洗三次。將清洗後的反應物溶解於水中，利用陰離子交換高分子來去除氯離子，獲得含有 58 g 的分支聚乙烯亞胺 3 的水溶液。

～分支聚乙烯亞胺 3 的 NMR 測定結果～

^1H -NMR (D_2O); δ 2.8-2.4 (br.m)

^{13}C -NMR (D_2O); δ (積分比)57.2 (1.0), 54.1 (0.38), 52.2 (2.26),

51.6 (0.27), 48.5 (0.07), 46.7 (0.37), 40.8 (0.19), 38.8 (1.06).

【0109】 針對所述分支聚乙烯亞胺 3，分別測定重量平均分子量、一級氮原子的量（mol%）、二級氮原子的量（mol%）、三級氮原子的量（mol%）。

其結果，重量平均分子量為 75,000，一級氮原子的量為 45 mol%，二級氮原子的量為 11 mol%，三級氮原子的量為 44 mol%。

【0110】 另外，一級氮原子的量（mol%）、二級氮原子的量（mol%）及三級氮原子的量（mol%）是以如下方式進行計算：將聚合物樣品（分支聚乙烯亞胺 3）溶解於重水中，針對所獲得的溶液，利用布魯克（Bruker）製造的 AVANCE500 型核磁共振裝置，藉由帶有單脈衝反向閘極（single pulse reverse gate）的解耦（decoupling）法，於 80℃ 下進行 ^{13}C -NMR 測定，根據測定的結果來解析各個碳原子是與哪一級的胺（氮原子）鍵結，基於其積分值來計算。關於歸屬，於「歐洲聚合物雜誌（European Polymer Journal）」，1973 年，第 9 卷，第 559 頁等中有記載。

【0111】 重量平均分子量是使用分析裝置 Shodex GPC-101，且使用管柱 Asahipak GF-7M HQ 來測定，將聚乙二醇作為標準品來計算。另外，展開溶媒是使用乙酸濃度 0.5 mol/L、硝酸鈉濃度 0.1 mol/L 的水溶液。

【0112】 此處，一級氮原子的量（mol%）、二級氮原子的量（mol%）及三級氮原子的量（mol%）分別為下述式 A～式 C 所表示的量。

$$\text{一級氮原子的量 (mol\%)} = (\text{一級氮原子的 mol 數} / (\text{一級氮}$$

原子的 mol 數+二級氮原子的 mol 數+三級氮原子的 mol 數))×100

... 式 A

二級氮原子的量 (mol%) = (二級氮原子的 mol 數 / (一級氮原子的 mol 數+二級氮原子的 mol 數+三級氮原子的 mol 數))×100

... 式 B

三級氮原子的量 (mol%) = (三級氮原子的 mol 數 / (一級氮原子的 mol 數+二級氮原子的 mol 數+三級氮原子的 mol 數))×100

... 式 C

【0113】 分別使用如上所述般準備的分支聚乙烯亞胺 1～分支聚
乙烯亞胺 3，來製備實施例 A1～實施例 C11 的半導體用膜組成物。
詳細情況如以下所示。

再者，在將化合物 (A) 的溶液、交聯劑 (B) 的溶液、於化
合物 (A) 中添加酸 (C-1) 而成的溶液、於交聯劑 (B) 中添加鹼
(C-2) 而成的溶液分別混合時，確認所混合的各溶液中無沈澱物
後進行混合。

【0114】 [實施例 A1]

準備以所述方式獲得的分支聚乙烯亞胺 1 (BPEI_1 ; branched
polyethyleneimine，與化合物 (A) 相對應) 的水溶液 (濃度 2 質
量%) 及羧基的數量為三個的 1,3,5-苯三羧酸 (135BTC，與交聯
劑 (B) 相對應) 乙醇溶液 (濃度 2 質量%)。然後，於 BPEI_1 水
溶液中逐次少量地滴加 135BTC 乙醇溶液。此時，將 135BTC 乙醇

溶液滴加於 BPEI_1 水溶液中，直至交聯劑（B）（本實施例中為 135BTC）中的羧基的數量相對於化合物（A）（本實施例中為 BPEI_1）中的所有氮原子的數量的比率（COOH/N）成為 0.7 為止，從而製備半導體用膜組成物。所述 COOH/N 於 135BTC 乙醇溶液的滴加開始前為 0，伴隨著滴加 135BTC 乙醇溶液而數值上升，於 135BTC 乙醇溶液的滴加結束後成為 0.7。

【0115】 [實施例 A2]

於分支聚乙烯亞胺 1（BPEI_1）水溶液（乙酸添加後的濃度 2 質量%）中添加乙酸（acetic acid；AA）。此時，將乙酸添加於 BPEI_1 水溶液中，直至酸（C-1）（本實施例中為乙酸）中的羧基的數量相對於化合物（A）（本實施例中為 BPEI_1）中的所有氮原子的數量的比率（COOH/N）成為 0.5 為止。其後，將 135BTC 乙醇溶液（濃度 2 質量%）滴加於 BPEI_1 水溶液中。繼而，與實施例 A1 同樣地將 135BTC 乙醇溶液滴加於 BPEI_1 水溶液中，直至交聯劑（B）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率（COOH/N）成為 0.7 為止，從而製備半導體用膜組成物。

【0116】 於實施例 A1 及實施例 A2 中，在於 BPEI_1 水溶液中滴加 135BTC 乙醇溶液時，藉由求出所述的交聯劑（B）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率（COOH/N）來評價滴加有 135BTC 的溶液發生白濁（凝聚）時的 135BTC 的滴加量。將結果示於表 1 中。

再者，溶液是否發生白濁是藉由目視來確認。

【0117】 [實施例 B1、實施例 B2]

準備以所述方式獲得的分支聚乙烯亞胺 2 (BPEI_2; branched polyethyleneimine, 與化合物 (A) 相對應) 的水溶液 (2 質量%) 及 135BTC 乙醇溶液 (實施例 B1 中為 2 質量%, 實施例 B2 中為 9.5 質量%)。然後, 於 BPEI_2 水溶液中逐次少量地滴加 135BTC 乙醇溶液。此時, 將 135BTC 乙醇溶液滴加於 BPEI_2 水溶液中, 直至交聯劑 (B) 中的羧基的數量相對於化合物 (A) 中的所有氮原子的數量的比率 (COOH/N) 成為 0.71 為止, 從而製備半導體用膜組成物。

【0118】 [實施例 B3]

於分支聚乙烯亞胺 2 (BPEI_2) 水溶液 (乙酸添加後的濃度 2 質量%) 中添加乙酸 (AA), 直至乙酸中的羧基的數量相對於 BPEI_2 中的所有氮原子的數量的比率 (COOH/N) 成為 0.29 為止, 其後, 滴加 135BTC 乙醇溶液 (2 質量%)。與實施例 B1 同樣地將 135BTC 乙醇溶液滴加於 BPEI_2 水溶液中, 直至交聯劑 (B) 中的羧基的數量相對於化合物 (A) 中的所有氮原子的數量的比率 (COOH/N) 成為 0.71 為止, 從而製備半導體用膜組成物。

【0119】 [實施例 B4~實施例 B7、實施例 B9、實施例 B11、實施例 B12]

作為交聯劑 (B) 而分別準備 135BTC、氧基二鄰苯二甲酸 (4,4'-Oxydiphthalic Acid; ODPA)、苯六甲酸 (Mellitic acid;

MeA)、1,2,4-苯三羧酸(124BTC)及均苯四甲酸(PMA)，作為鹼(C-2)而分別準備氨(ammonia; NH_3)、乙胺(ethylamine; EA)。

首先，於交聯劑(B)中添加鹼(C-2)，繼而使交聯劑(B)溶解於水或混合溶媒(乙醇/水=0.24，質量基準)中。包含交聯劑(B)及鹼(C-2)的溶液的濃度如表1所示。另外，關於鹼(C-2)，將鹼(C-2)添加於交聯劑(B)中，直至鹼(C-2)中的氮原子的數量相對於交聯劑(B)中的羧基的數量的比率(N/COOH)成為表1所示的值為止。

其後，將交聯劑(B)的溶液滴加於BPEI_2水溶液(化合物(A)的溶液)中。此時，實施例B4~實施例B7、實施例B9中，與實施例B1同樣地將交聯劑(B)的溶液滴加於BPEI_2水溶液中，直至交聯劑(B)中的羧基的數量相對於化合物(A)中的所有氮原子的數量的比率(COOH/N)成為0.71為止，實施例B11中，直至 COOH/N 成為1.07為止，實施例B12中，直至 COOH/N 成為1.42為止，從而製備半導體用膜組成物。

【0120】 [實施例 B8]

準備分支聚乙烯亞胺2(BPEI_2)的水溶液(2質量%)及乙基半酯均苯四甲酸(ehePMA; ethyl half ester PMA，與交聯劑(B)相對應)的乙醇溶液(6.4質量%)。ehePMA是藉由如下方式來製造：於乙醇中加入均苯四甲酸二酐，於加熱為 50°C 的水浴中加熱3小時30分鐘，使均苯四甲酸二酐粉末完全溶解。藉由質子NMR，

來確認所製造的 chePMA 中形成有酯基。然後，於 BPEI_2 水溶液中逐次少量地滴加 chePMA 乙醇溶液。此時，與實施例 B1 同樣地將 chePMA 乙醇溶液滴加於 BPEI_2 水溶液中，直至交聯劑（B）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率（COOH/N）成為 0.71 為止，從而製備半導體用膜組成物。

【0121】 [實施例 B10]

準備分支聚乙烯亞胺 2（BPEI_2；branched polyethyleneimine，與化合物（A）相對應）的水溶液（2 質量%）及 124BTC 乙醇溶液（9.5 質量%）。然後，於 BPEI_2 水溶液中逐次少量地滴加 124BTC 乙醇溶液。此時，將 124BTC 乙醇溶液滴加於 BPEI_2 水溶液中，直至交聯劑（B）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率（COOH/N）成為 1.07 為止，從而製備半導體用膜組成物。

【0122】 [實施例 C3]

於作為高分支聚乙烯亞胺的分支聚乙烯亞胺 3（BPEI_3；hyper branched polyethyleneimine，與化合物（A）相對應）的水溶液（2 質量%）中逐次少量地滴加 135BTC 的水溶液（2 質量%）。此時，將 135BTC 水溶液滴加於 BPEI_3 水溶液中，直至交聯劑（B）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率（COOH/N）成為 0.56 為止，從而製備半導體用膜組成物。

【0123】 [實施例 C4～實施例 C11]

作為交聯劑（B）而分別準備 124BTC、135BTC、甲基半酯

均苯四甲酸（methyl half ester PMA；mhePMA）、乙基半酯 1,2,4-苯三羧酸（ethyl half ester 124BTC；ehe124BTC）及 1-丙基半酯 1,2,4-苯三羧酸（1-propyl half ester 124BTC；1Prhe124BTC），作為酸（C-1）而準備乙酸（AA）。

mhePMA 是藉由如下方式來製造：於甲醇中加入均苯四甲酸二酐，於加熱為 80℃ 的油浴中回流 120 分鐘，使均苯四甲酸二酐粉末完全溶解。藉由質子 NMR，來確認所製造的 mhePMA 中形成有酯基。

ehe124BTC 是藉由如下方式來製造：於乙醇中加入 124BTC 酐，於室溫下攪拌，使 124BTC 酐粉末完全溶解。藉由質子 NMR，來確認所製造的 ehe124BTC 中形成有酯基。

1Prhe124BTC 是藉由如下方式來製造：於 1-丙醇中加入 124BTC 酐，於室溫下攪拌，使 124BTC 酐粉末完全溶解。藉由質子 NMR，來確認所製造的 1Prhe124BTC 中形成有酯基。

繼而，實施例 C4、實施例 C5、實施例 C10、實施例 C11 中，於分支聚乙烯亞胺 3（BPEI_3）水溶液中添加乙酸（AA），直至乙酸中的羧基的數量相對於 BPEI_3 中的所有氮原子的數量的比率（COOH/N）成為表 1 所示的值為止，其後，滴加溶解於表 1 所示的溶媒中的交聯劑（B），直至交聯劑（B）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率（COOH/N）成為 0.56 為止。

另外，實施例 C6～實施例 C9 中，於分支聚乙烯亞胺 3

(BPEI_3) 水溶液中，不加入酸 (C-1) 而滴加溶解於表 1 所示的溶媒中的交聯劑 (B)，直至交聯劑 (B) 中的羧基的數量相對於化合物 (A) 中的所有氮原子的數量的比率 (COOH/N) 成為 0.56 為止。再者，表 1 中的 1PrOH 表示 1-丙醇 (1-propanol)。

【0124】 [實施例 D1～實施例 D8]

準備聚烯丙胺 (PAA; polyallylamine, Mw=88,000, 西格瑪-奧德里奇 (Sigma-Aldrich) 公司製造，與化合物 (A) 相對應) 的水溶液 (2 質量%)，作為交聯劑 (B) 而準備 124BTC、135BTC、均苯四甲酸 (Pyromellitic acid; PMA)、mhePMA、ehePMA、ehe124BTC，以成為表 1 中記載的濃度的方式使交聯劑 (B) 溶解於乙醇中。

繼而，實施例 D1～實施例 D6 中，於 PAA 水溶液中，不加入酸 (C-1) 而滴加表 1 所示的交聯劑 (B) 的水溶液，直至交聯劑 (B) 中的羧基的數量相對於化合物 (A) 中的所有氮原子的數量的比率 (COOH/N) 成為 1 為止。

另外，實施例 D7、實施例 D8 中，分別於 PAA 水溶液中添加乙酸 (AA)，直至乙酸中的羧基的數量相對於 PAA 水溶液中的所有氮原子的數量的比率 (COOH/N) 成為表 1 所示的值為止，其後，滴加表 1 所示的交聯劑 (B) 的水溶液，直至 COOH/N (交聯劑 (B) 中的羧基的數量相對於化合物 (A) 中的所有氮原子的數量的比率) 成為 1 為止。

【0125】 各實施例及各比較例中所獲得的半導體用膜組成物的

組成等如以下表 1 所示。

再者，「化合物（A）的種類」項目中，括號內容表示化合物（A）溶液中的化合物（A）的濃度，於在化合物（A）中滴加酸（C-1）的情況下，表示酸（C-1）滴加後的化合物（A）溶液中的化合物（A）的濃度。

另外，化合物（A）的「組成物中濃度」是表示在以交聯劑（B）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率「COOH/N」成為最大值的方式滴加交聯劑（B）的情況下，化合物（A）相對於半導體用膜組成物整體的濃度。

另外，「交聯劑（B）的種類」項目中，括號內容表示交聯劑（B）溶液中的交聯劑（B）的濃度，於在交聯劑（B）中滴加鹼（C-2）的情況下，表示鹼（C-2）滴加後的交聯劑（B）溶液中的交聯劑（B）的濃度。

【0126】 [表 1]

106-1-24

	化合物（A）			酸（C-1）	交聯劑（B）		鹼（C-2）	COOH/N 的範圍	組成份為透明的COOH/N 的範圍
	種類	組成物中濃度（質量％）	一級氮原子/二級氮原子/三級氮原子的莫耳比率		種類	COOH 的數量			
實施例 A1	BPEI_1 水溶液（2 質量％）	0.93	0.32/0.38/0.30		135BTC EtOH 溶液（2 質量％）	3		0-0.7	0-0.15
實施例 A2	BPEI_1 水溶液（2 質量％）	0.93	0.32/0.38/0.30	AA[0.5]	135BTC EtOH 溶液（2 質量％）	3		0-0.7	0-0.7
實施例 B1	BPEI_2 水溶液（2 質量％）	0.93	0.31/0.40/0.29		135BTC EtOH 溶液（2 質量％）	3		0-0.71	0-0.23
實施例 B2	BPEI_2 水溶液（2 質量％）	1.61	0.31/0.40/0.29		135BTC EtOH 溶液（9.5 質量％）	3		0-0.71	0-0.39
實施例 B3	BPEI_2 水溶液（2 質量％）	0.93	0.31/0.40/0.29	AA[0.29]	135BTC EtOH 溶液（2 質量％）	3		0-0.71	0-0.71
實施例 B4	BPEI_2 水溶液（2 質量％）	0.93	0.31/0.40/0.29		135BTC 水溶液（2 質量％）	3	NH ₃ [1.5]	0-0.71	0-0.71
實施例 B5	BPEI_2 水溶液（2 質量％）	0.93	0.31/0.40/0.29		135BTC 溶液 （EtOH/H ₂ O=0.24 混合溶媒，2 質量％）	3	EA[1]	0-0.71	0-0.71
實施例 B6	BPEI_2 水溶液（2 質量％）	1.57	0.31/0.40/0.29		ODPA 水溶液（9.6 質量％）	4	NH ₃ [1.95]	0-0.71	0-0.71
實施例 B7	BPEI_2 水溶液（2 質量％）	1.04	0.31/0.40/0.29		MeA 水溶液（2 質量％）	6	EA[1.3]	0-0.71	0-0.71
實施例 B8	BPEI_2 水溶液（2 質量％）	1.11	0.31/0.40/0.29		ehePMA EtOH 溶液（6.4 質量％）	2		0-0.71	0-0.71
實施例 B9	BPEI_2 水溶液（2 質量％）	1.61	0.31/0.40/0.29		135BTC 水溶液（9.5 質量％）	3	NH ₃ [1.5]	0-0.71	0-0.71
實施例 B10	BPEI_2 水溶液（2 質量％）	0.74	0.31/0.40/0.29		124BTC EtOH 溶液（9.5 質量％）	3		0-1.07	0-0.48
實施例 B11	BPEI_2 水溶液（2 質量％）	0.74	0.31/0.40/0.29		124BTC 水溶液（9.5 質量％）	3	NH ₃ [1.5]	0-1.07	0-1.07
實施例 B12	BPEI_2 水溶液（2 質量％）	0.71	0.31/0.40/0.29		PMA 水溶液（9.5 質量％）	4	NH ₃ [1.5]	0-1.42	0-1.42
實施例 C3	BPEI_3 水溶液（2 質量％）	1.05	0.45/0.11/0.44		135BTC EtOH 溶液（2 質量％）	3		0-0.56	0-0.20
實施例 C4	BPEI_3 水溶液（2 質量％）	1.05	0.45/0.11/0.44	AA[0.34]	124BTC EtOH 溶液（2 質量％）	3		0-0.56	0-0.56
實施例 C5	BPEI_3 水溶液（2 質量％）	1.05	0.45/0.11/0.44	AA[0.28]	135BTC EtOH 溶液（2 質量％）	3		0-0.56	0-0.56
實施例 C6	BPEI_3 水溶液（2 質量％）	0.7	0.45/0.11/0.44		mhePMA EtOH 溶液（2 質量％）	2		0-0.56	0-0.30
實施例 C7	BPEI_3 水溶液（2 質量％）	1.23	0.45/0.11/0.44		ehePMA EtOH 溶液（6.4 質量％）	2		0-0.56	0-0.56
實施例 C8	BPEI_3 水溶液（2 質量％）	1.29	0.45/0.11/0.44		ehe124BTC EtOH 溶液（5.58 質量％）	2		0-0.56	0-0.55
實施例 C9	BPEI_3 水溶液（2 質量％）	1.29	0.45/0.11/0.44		1Pphe124BTC 1PrOH 溶液（5.91 質量％）	2		0-0.56	0-0.56
實施例 C10	BPEI_3 水溶液（2 質量％）	1.29	0.45/0.11/0.44	AA[0.02 2]	ehe124BTC EtOH 溶液（5.58 質量％）	2		0-0.56	0-0.56
實施例 C11	BPEI_3 水溶液（2 質量％）	0.7	0.45/0.11/0.44	AA[0.29]	mhePMA EtOH 溶液（2 質量％）	2		0-0.56	0-0.56
實施例 D1	PAA 水溶液（2 質量％）	0.9	1/0/0		124BTC EtOH 溶液（2 質量％）	3		0-1	0-0.12
實施例 D2	PAA 水溶液（2 質量％）	0.9	1/0/0		135BTC EtOH 溶液（2 質量％）	3		0-1	0-0.16
實施例 D3	PAA 水溶液（2 質量％）	0.95	1/0/0		PMA EtOH 溶液（2 質量％）	4		0-1	0-0.19
實施例 D4	PAA 水溶液（2 質量％）	0.58	1/0/0		mhePMA EtOH 溶液（2 質量％）	2		0-1	0-0.3
實施例 D5	PAA 水溶液（2 質量％）	1.08	1/0/0		chePMA EtOH 溶液（6.4 質量％）	2		0-1	0-0.43，0.71-1
實施例 D6	PAA 水溶液（2 質量％）	1.14	1/0/0		che124BTC EtOH 溶液（5.58 質量％）	2		0-1	0-0.37
實施例 D7	PAA 水溶液（2 質量％）	0.58	1/0/0	AA[5.5]	mhePMA EtOH 溶液（2 質量％）	2		0-1	0-1
實施例 D8	PAA 水溶液（2 質量％）	1.14	1/0/0	AA[0.5]	ehe124BTC EtOH 溶液（5.58 質量％）	2		0-1	0-1

【0127】 實施例 A1 中，於交聯劑（B）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率（ COOH/N ）為 0~0.15 時，滴加有 135BTC 的溶液不發生白濁而透明，於 COOH/N 超過 0.15 時，滴加有 135BTC 的溶液發生白濁。即，於 COOH/N 為 0.15 以下的條件下，可製備不發生白濁且凝聚得到抑制的半導體用膜組成物。另外，推測為：藉由使用不發生白濁且凝聚得到抑制的半導體用膜組成物來形成膜，可形成凹凸少的平滑的膜。

【0128】 於化合物（A）中添加有酸（C-1）的實施例 A2 中，於交聯劑（B）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率（ COOH/N ）為 0~0.7 時，滴加有 135BTC 的溶液不發生白濁而透明，即便滴加較實施例 A1 更多的 135BTC，亦可維持半導體用膜組成物的透明性。

【0129】 於化合物（A）中添加有酸（C-1）的實施例 B3 中，於交聯劑（B）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率（ COOH/N ）為 0~0.71 時，滴加有 135BTC 的溶液不發生白濁而透明，即便滴加較實施例 B1、實施例 B2 更多的 135BTC，亦可維持半導體用膜組成物的透明性。因此，可在組成物不發生白濁的狀態下將更多的交聯劑（B）與化合物（A）混合，因此可製造如下膜：於加熱處理後，在化合物（A）與交聯劑（B）之間具有更多的醯胺、醯亞胺等交聯結構且耐熱性或絕緣性更優異的膜。

【0130】 另外，於交聯劑（B）中添加有鹼（C-2）的實施例 B4

～實施例 B7、實施例 B9 及交聯劑 (B) 具有酯鍵的實施例 B8 中，於交聯劑 (B) 中的羧基的數量相對於化合物 (A) 中的所有氮原子的數量的比率 (COOH/N) 為 0～0.71 時，各滴加有交聯劑 (B) 的溶液不發生白濁而透明，即便與實施例 B3 同樣地滴加較實施例 B1、實施例 B2 更多的交聯劑 (B)，亦可維持半導體用膜組成物的透明性。

【0131】 於交聯劑 (B) 中添加有鹼 (C-2) 的實施例 B11、實施例 B12 中，於交聯劑 (B) 中的羧基的數量相對於化合物 (A) 中的所有氮原子的數量的比率 (COOH/N) 分別為 0～1.07、0～1.42 時，各滴加有交聯劑 (B) 的溶液不發生白濁而透明，即便滴加較實施例 B10 更多的交聯劑 (B)，亦可維持半導體用膜組成物的透明性。

【0132】 另外，實施例 D1、實施例 D6 中，亦表示出：交聯劑 (B) 具有酯鍵的實施例 D6 這一者即便滴加更多的交聯劑 (B)，亦可維持半導體用膜組成物的透明性。

【0133】 於化合物 (A) 中添加有酸 (C-1) 的實施例 C4、實施例 C5 中，於交聯劑 (B) 中的羧基的數量相對於化合物 (A) 中的所有氮原子的數量的比率 (COOH/N) 為 0～0.56 時，滴加有交聯劑 (B) 的溶液不發生白濁而透明，即便滴加較實施例 C3 更多的交聯劑 (B)，亦可維持半導體用膜組成物的透明性。

【0134】 對交聯劑 (B) 具有酯鍵的實施例 C6、實施例 C7 進行比較後，實施例 C7 中，即便滴加較實施例 C6 更多的交聯劑 (B)，

亦可維持半導體用膜組成物的透明性。另外，對交聯劑（B）具有酯鍵的實施例 C8、實施例 C9 進行比較後，實施例 C9 中，即便滴加較實施例 C8 更多的交聯劑（B），亦可維持半導體用膜組成物的透明性。因此推測為：就進一步較佳地維持半導體用膜組成物的透明性的方面而言，酯鍵中的碳數多者較佳。

另外，於實施例 D4、實施例 D5 中，亦發現相同的傾向。

【0135】 交聯劑（B）具有酯鍵，且於化合物（A）中添加有酸（C-1）的實施例 C10、實施例 C11 中，即便分別滴加較實施例 C8、實施例 C6 更多的交聯劑（B），亦可維持半導體用膜組成物的透明性。因此推測為：就進一步較佳地維持半導體用膜組成物的透明性的方面而言，較佳為交聯劑（B）具有酯鍵，且於化合物（A）中添加酸（C-1）。

另外，於實施例 D7、實施例 D8 中，亦發現相同的傾向。

【0136】 < 半導體用膜組成物的製備 >

[實施例 1～實施例 19、比較例 1～比較例 6]

製備具有以下表 2 所示的組成及 pH 值的半導體用膜組成物。再者，與所述各實施例同樣，於作為添加劑（C）而使用酸（C-1）的情況下，將酸（C-1）添加於化合物（A）溶液中後混合交聯劑（B），於作為添加劑（C）而使用鹼（C-2）的情況下，將鹼（C-2）添加於交聯劑（B）中，其後，將使交聯劑（B）溶解於溶媒而成的溶液混合於化合物（A）溶液中。

另外，於表 2 中，化合物（A）的濃度為半導體用膜組成物

中的化合物 (A) 的濃度，水以外的溶媒中的括號內的濃度為半導體用膜組成物中的水以外的溶媒的濃度。

另外，於表 2 中，交聯劑 (B) 或交聯劑 (B) 以外的含 COOX 的化合物中的括號內的數值表示交聯劑 (B) 中的羧基的數量相對於化合物 (A) 中的所有氮原子的數量的比率 (COOH/N)、或交聯劑 (B) 以外的含 COOX 的化合物中的 COOX 基的數量相對於化合物 (A) 中的所有氮原子的數量的比率 (COOX/N)。

另外，於表 2 中，酸 (C-1) 中的括號內的數值表示酸 (C-1) 中的羧基的數量相對於化合物 (A) 中的所有氮原子的數量的比率 (COOH/N)，鹼 (C-2) 中的括號內的數值表示鹼 (C-2) 中的氮原子的數量相對於交聯劑 (B) 中的羧基的數量的比率 (N/COOH)。

另外，於表 2 中，實施例 3 中，作為酸 (C-1) 而使用苯甲酸 (benzoic acid; BA)。比較例 2、比較例 4 中，作為交聯劑 (B) 以外的含 COOX 的化合物而使用丙二酸 (malonic acid; MA)。比較例 5、比較例 6 中，作為交聯劑 (B) 以外的含 COOX 的化合物而使用三丙基-1,2,4-苯三羧酸 (tripropyl-124BTC; TrPr124BTC)。

【0137】 [表 2]

106-1-24

	化合物（A）		交聯劑（B）或交聯劑（B）以外的含 COOX 的化合物	酸（C-1）或鹼（C-2）	水以外的溶媒	pH 值
	種類	組成物中濃度（質量％）				
比較例 1	BPEI_3 水溶液	1				9.94
比較例 2	BPEI_3 水溶液	1	MA[0.45]			7.86
實施例 1	BPEI_3 水溶液	1	ehePMA[0.64]		EtOH（34 質量％）	4.68
實施例 2	BPEI_3 水溶液	1	ehePMA[0.96]		EtOH（52 質量％）	3.22
實施例 3	BPEI_3 水溶液	1	ehePMA[0.64]	BA[0.11]	EtOH（37 質量％）	4.06
比較例 3	BPEI_2 水溶液	1				10.3
比較例 4	BPEI_2 水溶液	1	MA[0.71]			4.97
比較例 5	BPEI_2 水溶液	1	TrPr124BTC[1.07]		EtOH（97 質量％）	
實施例 4	BPEI_2 水溶液	1	135BTC[0.67]	AA[0.04]	EtOH（18 質量％）	5.27
實施例 5	BPEI_2 水溶液	1.5	135BTC[0.71]	NH ₃ <1.5>		9.84
實施例 6	BPEI_2 水溶液	1.5	124BTC[1.07]	NH ₃ <1.5>		9.82
實施例 7	BPEI_2 水溶液	1.5	124BTC[1.35]	NH ₃ <1.5>		
實施例 8	BPEI_2 水溶液	1.5	PMA[1.42]	NH ₃ <1.5>		9.94
實施例 9	BPEI_2 水溶液	1.5	PMA[1.80]	NH ₃ <1.5>		
實施例 10	BPEI_2 水溶液	0.15	PMA[1.80]	NH ₃ <1.5>		
實施例 11	BPEI_2 水溶液	0.05	PMA[1.80]	NH ₃ <1.5>		
實施例 12	BPEI_2 水溶液	2	PMA[1.80]	NH ₃ <1.5>		
實施例 13	BPEI_2 水溶液	1	ehePMA[1.01]		EtOH（53 質量％）	3.48
實施例 14	BPEI_2 水溶液	1	IPrhe124BTC[0.93]		1PrOH（44 質量％）	3.88
實施例 15	BPEI_2 水溶液	0.1	ehePMA[1.01]		EtOH（56 質量％）	3.8
實施例 16	BPEI_2 水溶液	0.05	ehePMA[1.01]		EtOH（57 質量％）	3.85
實施例 17	BPEI_2 水溶液	1.5	135BTC[0.9]	NH ₃ <1.5>		
實施例 18	BPEI_2 水溶液	0.1	135BTC[0.9]	NH ₃ <1.5>		
比較例 6	BPEI_1 水溶液	1	TrPr124BTC[0.32]		EtOH（96 質量％）	10.2
實施例 19	PAA 水溶液	1	ehePMA[0.99]		EtOH（40 質量％）	2.93

【0138】 <膜的形成>

作為塗佈半導體用膜組成物（以下亦稱為「組成物」）的基板而準備了矽基板。將利用紫外線（ultraviolet，UV）臭氧進行了 5 分鐘清潔的矽基板載置於旋塗機上，以 10 秒以一定速度滴加各實施例及各比較例中所製備的組成物 1.0 mL，保持 13 秒後，以 2000 rpm（rpm 為轉速）旋轉 1 秒，以 600 rpm 旋轉 30 秒後，以 2000 rpm 旋轉 10 秒而使其乾燥。藉此，於矽基板上形成膜。

繼而，於 125℃ 下乾燥 1 分鐘後，於氮氣環境（30 kPa）、300℃ 下對膜加熱 10 分鐘。為了進行耐熱性的評價，進而於 350℃、380℃、400℃ 下分別對膜加熱 10 分鐘（對相同的樣品進行連續處理）。

【0139】 <折射率的測定>

於 400℃ 加熱後，對在矽基板上所形成的膜的折射率進行測定。折射率是使用橢圓偏振計（ellipsometer）來測定。膜厚是根據所測定的光學資料來計算。在膜厚為 10 nm 以上時，以空氣/(柯西（Cauchy）+洛倫茲振子模型（Lorentz oscillator model）)/自然氧化膜/矽基板的光學模型進行擬合。在膜厚未滿 10 nm 時，以空氣/SiO₂/自然氧化膜/矽基板的光學模型進行擬合。膜厚是利用計算來求出，因此結果也可為負。

於表 3 中，N633 表示波長 633 nm 下的折射率。折射率的變化越少越佳，但並非必須變化少。

將結果示於表 3 中。

【0140】 <耐熱性評價>

以如下膜厚殘存率為基準，對膜的耐熱性進行評價，所述膜厚殘存率是根據於 300℃ 下加熱 10 分鐘後的膜厚及於 380℃ 下加熱 10 分鐘後的膜厚來計算。膜厚殘存率的式如以下所示，將膜厚殘存率為 20%以上者判斷為「有耐熱性」。

膜厚殘存率（%）=（380℃ 加熱後的膜厚/300℃ 加熱後的膜厚）×100

將結果示於表 3 中。

【0141】 <交聯結構>

利用傅立葉轉換紅外光譜法（Fourier Transform Infrared Spectrometry，FT-IR）來測定膜的交聯結構。所使用的分析裝置如以下所述。

～FT-IR 分析裝置～

紅外吸收分析裝置（DIGILAB Excalibur（迪吉萊伯（DIGILAB）公司製造））

～測定條件～

紅外線（Infrared Ray，IR）光源：空氣冷卻陶瓷，分光鏡（beam splitter）：寬頻 KBr，檢測器：帕爾帖（Peltier）冷卻氘化三甘胺酸硫酸酯（Deuterated Triglycine Sulfate，DTGS），測定波數範圍：7500 cm⁻¹～400 cm⁻¹，解析度：4 cm⁻¹，累計次數：256，背景：使

用 Si 裸晶圓，測定環境： N_2 (10 L/min)，紅外線 (IR) 的入射角： 72° (=Si 的布魯斯特角 (Brewster angle))

～判斷條件～

醯亞胺鍵是以存在 1770 cm^{-1} 、 1720 cm^{-1} 的振動峰值來判斷。

醯胺鍵是以存在 1650 cm^{-1} 、 1520 cm^{-1} 的振動峰值來判斷。

【0142】 <SEM 形態觀察>

針對膜厚為 20 nm 以上、300 nm 以下的膜，以利用 SEM 的形態觀察來評價膜的平滑性。使用作為掃描型電子顯微鏡 (SEM) 的 S-5000 (日立製作所製造)，以加速電壓 3 kV、200,000 倍、500 nm 寬度視場來測定。於相對於平均膜厚，最大膜厚與最小膜厚的差為 25%以下的情況下，判斷為「有平滑性」。

將結果示於表 3 中。再者，將於 400°C 下加熱 10 分鐘後的膜設為 SEM 形態觀察的對象。

【0143】 <掃描型探針顯微鏡(Scanning Probe Microscope, SPM) 形態觀察>

針對膜厚未滿 20 nm 的膜，以利用 SPM 的形態觀察來評價膜的凹凸。使用作為掃描型探針顯微鏡 (SPM) 的 SPA400 (日立高新技術 (Hitachi High-technologies) 製造)，以動態力顯微術 (dynamic force microscopy) 模式，於 3 微米×3 微米見方區域內進行測定。於相對於利用橢圓偏振計所測定的膜厚，以 SPM 所測定的均方根 (Root Mean Square, RMS) 表面粗糙度為 25%以下的情況下，判斷為「有平滑性」。

將結果示於表 3 中。再者，將於 300℃ 或 400℃ 下加熱 10 分鐘後的膜設為 SPM 形態觀察的對象。

【0144】 將使用各實施例及各比較例中的半導體用膜組成物而形成的膜中的各物性的測定結果及評價結果示於表 3 中。再者，表 3 中的空白欄表示未確認（交聯結構）或未實施（SEM 形態觀察及 SPM 形態觀察）。

【0145】 [表 3]

106-1-24

	125℃乾燥後膜 厚（nm）	300℃加熱後膜 厚（nm）	350℃加熱後膜 厚（nm）	380℃加熱後膜 厚（nm）	400℃加熱後膜 厚（nm）	400℃加熱後 /N633	膜厚殘存率（%）	交聯結構	SEM 形態觀察	SPM 形態觀察
比較例 1	41.2	29.6	17.9	0.5	-0.1		1.69	無		
比較例 2	50.6	30	16	0.6	-0.1		2.00	醯胺		
實施例 1	170.4	99.8	75.9	59.7	52.6	1.84	59.82	醯亞胺	400℃加熱膜有平滑性	
實施例 2	164.1	84.4	64.5	53.5	47.9	1.86	63.39	醯亞胺	400℃加熱膜有平滑性	
實施例 3					51.6	1.8		醯亞胺		
比較例 3	38.3	33.1	15.8	1.4	0.9		4.23	無		
比較例 4	57	42	28.5	1	0		2.38			
比較例 5	未成為鏡面									
實施例 4	74.0	42.0	27.2	25.4	22.5	1.47	60.48	醯胺		
實施例 5	107.8	74.4	50.7	38.9	35.6	1.63	52.28			
實施例 6	107.0	48.9	38.7	31.6	28.4	1.74	64.62			
實施例 7	121.7	58.6	46.2	41.1	36.1	1.74	70.14	醯胺醯亞胺	400℃加熱膜有平滑性	
實施例 8	122.7	89.1	64.4	63.0	49.5	1.78	70.71			
實施例 9	142.6	102.3	85.0	74.0	65.7	1.68	72.34	醯亞胺	400℃加熱膜有平滑性	
實施例 10	16.1	11.1	7.5	6.2	5.4	1.68	55.86			400℃加熱膜有平滑性
實施例 11	6.3	4.5	2.7	2.4	2.1	1.68	53.33			300℃加熱膜有平滑性
實施例 12	208.7	153.5	123.8	106.7	98.8	1.78	69.51			
實施例 13	221.5	130.0	107.9	98.5	92.5	1.78	75.77	醯亞胺	400℃加熱膜有平滑性	
實施例 14	158.1	60.7	48.7	40.9	38.4	1.78	67.38	醯胺醯亞胺		
實施例 15	22.2	14.3	11.3	9.5	8.5		66.43	醯亞胺		
實施例 16					2.7					
實施例 17	103.6	72.3	48.2	36.7	32.1	1.80	50.76	醯胺	400℃加熱膜有平滑性	
實施例 18					3.0					400℃加熱膜有平滑性
比較例 6	未成為鏡面									
實施例 19	114.9	50.7	49.4	48.1	46.3	1.71	94.87			

【0146】 如表 3 中所示，實施例 1、實施例 2、實施例 4～實施例 15、實施例 17、實施例 19 中的膜厚殘存率均為 20%以上，比較例 1～比較例 4 中的膜厚殘存率均未滿 5%。因此推測為：由各實施例中的半導體用膜組成物所形成的膜的耐熱性優異。

另外，實施例 1、實施例 2、實施例 7、實施例 9、實施例 13、實施例 17 中，SEM 形態觀察的結果為膜平滑。

另一方面，比較例 5、比較例 6 中，膜表面未成為鏡面，並不平滑。根據比較例 5、比較例 6 可知：若使用不具有 COOH 基的交聯劑而並非交聯劑（B），則膜表面的凹凸變大，而無法成為鏡面。

進而，實施例 10、實施例 11、實施例 18 中，SPM 形態觀察的結果為膜平滑。可知：若使用鹼（C-2），則即便為 2 nm 左右的極薄膜，亦可形成平滑的膜。

【0147】 <矽基板面內膜厚分佈>

[實施例 20]

將 BPEI_2 水溶液與在 135BTC 中作為鹼（C-2）而加入 NH₃（N/COOH=1.1）而成的溶液混合，以使 BPEI_2 中的羧基的數量相對於 135BTC 中的氮原子的數量的比率（COOH/N）成為 0.9，從而獲得半導體用膜組成物（塗佈液）。

繼而，於 300 毫米φ矽基板上滴加塗佈液 6 mL 後，將矽基板以 1000 rpm 旋轉 1 秒、以 600 rpm 旋轉 60 秒、以 1000 rpm 旋轉 5 秒後，於 100℃ 下乾燥 2 分鐘，於 250℃ 下加熱 1 分鐘，進而於

大氣壓氮氣中、400℃下進行 10 分鐘加熱處理。藉此，於矽基板上形成膜。

【0148】 [比較例 7]

於 300 毫米φ矽基板上滴加 BPEI_2 水溶液 6 mL 後，將矽基板以 1000 rpm 旋轉 1 秒、以 600 rpm 旋轉 60 秒、以 1000 rpm 旋轉 5 秒後，於 100℃下乾燥 2 分鐘。繼而，一邊使矽基板以 3000 rpm 旋轉，一邊將 135BTC 異丙醇（Isopropyl Alcohol，IPA）溶液（1.4 質量%）10 mL 滴加於經乾燥的 BPEI_2 上。滴加後，於 250℃下加熱 1 分鐘，進而於 400℃下進行 10 分鐘加熱處理。藉此，於矽基板上形成膜。

【0149】 求出距 300 毫米φ矽基板的中心 1 cm 處的膜厚、5 cm 處的膜厚、9 cm 處的膜厚、13 cm 處的膜厚及距中心 1 cm 處與 13 cm 處的膜厚差（%），評價矽基板面內膜厚分佈。

將結果示於表 4 中。

再者，表 4 中，BPEI_2 水溶液（2.0 質量%）、BPEI_2 水溶液（1.7 質量%）中的括號內的濃度表示組成物中的 BPEI_2 的濃度，135BTC（1.4 質量%，溶媒：IPA）中的括號內的濃度表示組成物中的 135BTC 的濃度。

【0150】 [表 4]

	溶液		距中心 1 cm 處的膜厚 (nm)	距中心 5 cm 處的膜厚 (nm)	距中心 9 cm 處的膜厚 (nm)	距中心 13 cm 處的膜厚 (nm)	距中心 1 cm 處 與 13 cm 處的 膜厚差 (%)
比較例 7	BPEI_2 水溶液 (2.0 質量%)	進而，塗佈 135BTC (1.4 質量%，溶媒：IPA)	80.4	77.4	72.4	66.8	18.3
實施例 20	BPEI_2 水溶液 (1.7 質量%) +135BTC[0.9]+NH ₃ <1.1>	---	59.7	58.9	58.5	57	4.6

【0151】 如表 4 所示，關於距中心 1 cm 處與 13 cm 處的膜厚差 (%)，示出實施例 (5%以下) 的值小於比較例 (超過 5%)。因此示出：藉由使用實施例 20 的半導體用膜組成物，於 300 毫米φ矽基板中可以更簡單的步驟獲得面內均勻性優異且平滑的膜。

【0152】 <溝槽的填充性>

[實施例 21]

於 BPEI_2 水溶液中作為酸 (C-1) 而添加乙酸 (AA) 以使 COOH/N (乙酸中的羧基的數量相對於 BPEI_2 中的氮原子的數量的比率) 成為 1.0。繼而，將 124BTC 混合於 BPEI_2 水溶液中以使 COOH/N (124BTC 中的羧基的數量相對於 BPEI_2 中的氮原子的數量的比率) 成為 0.81，並混合乙醇以使乙醇 (EtOH) 相對於組成物整體的濃度成為 27 質量%，從而製備半導體用膜組成物(溶液 1)。

【0153】 繼而，於設置有 100 nm 寬度、200 nm 深度的溝槽圖案的氧化矽基板滴加組成物 0.5 mL 後，使氧化矽基板以 1000 rpm 旋

轉 5 秒、以 500 rpm 旋轉 30 秒。繼而，將所滴加的組成物於 100℃ 下乾燥 1 分鐘後，於 250℃ 下加熱 1 分鐘，進而於 400℃ 下進行 10 分鐘加熱處理。

然後，利用剖面 SEM 觀察於溝槽中是否填充有組成物。將所填充的面積為溝槽內面積的 90%以上的情況設為 A(填充性良好)。

將結果示於表 5 中。

再者，表 5 中，BPEI_2 水溶液（3.1 質量%）中的括號內的濃度表示組成物中的 BPEI_2 的濃度。

【0154】 [表 5]

	樣品	填充性
實施例 21	溶液 1：BPEI_2 水溶液（3.1 質量%）+124BTC[0.81]+AA[1.0]+EtOH（27 質量%）（pH 值為 7）	A

【0155】 <相對介電常數及漏電流密度>

[實施例 22]

於 BPEI_2 水溶液中作為酸（C-1）而添加乙酸（AA）以使 COOH/N（乙酸中的羧基的數量相對於 BPEI_2 中的氮原子的數量的比率）成為 0.14。繼而，將 135BTC 混合於 BPEI_2 水溶液中以使 COOH/N（135BTC 中的羧基的數量相對於 BPEI_2 中的氮原子的數量的比率）成為 0.67，並混合乙醇以使乙醇（EtOH）相對於組成物整體的濃度成為 33 質量%，從而製備半導體用膜組成物(溶液 2)。

【0156】 [實施例 23]

將 BPEI_2 水溶液與在 135BTC 中作為鹼（C-2）而加入 NH_3 （ $\text{N}/\text{COOH}=1.5$ ）而成的溶液混合，以使 BPEI_2 中的羧基的數量相對於 135BTC 中的氮原子的數量的比率（ COOH/N ）成為 0.9，並混合乙醇以使乙醇（EtOH）相對於組成物整體的濃度成為 33 質量%，從而獲得半導體用膜組成物（溶液 3）。

【0157】 於低電阻矽基板滴加組成物 5 mL 後，使低電阻矽基板以 1000 rpm 旋轉 5 秒、以 500 rpm 旋轉 30 秒。繼而，將所滴加的組成物於 100°C 下乾燥 1 分鐘後，於 250°C 下加熱 1 分鐘，進而於 400°C 下進行 10 分鐘加熱處理。藉此，獲得包含低電阻矽基板/膜的積層體。

【0158】 （相對介電常數的測定）

對所獲得的積層體中的膜的相對介電常數進行測定。

相對介電常數是使用水銀探針裝置（SSM5130），於 25°C 、相對濕度 30% 的環境下，以頻率 100 kHz 藉由常規方法來測定。

將結果示於表 6 中。

【0159】 （漏電流密度的測定）

繼而，為了進行電特性評價，如以下般測定漏電流密度。具體而言，將水銀探針抵接於所獲得的積層體的膜表面，而將所測定的電場強度 $1 \text{ MV}/\text{cm}$ 的值設為漏電流密度。

將結果示於表 6。

【0160】 以表 6 表示實施例 22、實施例 23 中的樣品的組成、相

對介電常數及漏電流密度。

再者，表 6 中，BPEI_2 水溶液（1.8 質量％）、BPEI_2 水溶液（1.7 質量％）中的括號內的濃度表示組成物中的 BPEI_2 的濃度。

【0161】 [表 6]

	樣品	相對介電常數	漏電流密度（A/cm ² ） *電場強度 1 MV/cm	膜厚（nm）
實施例 22	溶液 2：BPEI_2 水溶液（1.8 質量％） +135BTC[0.67]+AA[0.14]+EtOH（33 質量％）	4.7	1.00E-07	43.5
實施例 23	溶液 3：BPEI_2 水溶液（1.7 質量％） +135BTC[0.9]+NH ₃ <1.5>+EtOH（33 質量％）	5.0	8.80E-08	59

【0162】 [實施例 24]

將 ehePMA 混合於 BPEI_2 水溶液（相對於組成物整體而為 0.05 質量％）中以使 COOH/N（ehePMA 中的羧基的數量相對於 BPEI_2 中的氮原子的數量的比率）成為 1.01，並混合乙醇以使乙醇（EtOH）相對於組成物整體的濃度成為 56 質量％，從而製備半導體用膜組成物（溶液 4）。

【0163】 <帶有層間絕緣層（Low-k 膜）的矽基板的製作>
（前驅物溶液的製備）

將雙三乙氧基矽烷基乙烷 77.4 g 與乙醇 70.9 g 於室溫下混合攪拌後，添加 1 mol/L 的硝酸 80 mL，於 50℃ 下攪拌 1 小時。繼而，混合利用乙醇 280 g 將聚氧乙烯（20）硬脂醚 20.9 g 溶解而成的溶液。混合後，於 30℃ 下攪拌 4 小時。於 25℃、30 hPa 的減壓下，將所獲得的溶液濃縮至 105 g 為止。濃縮後，添加將 1-丙醇

與 2-丁醇以體積計為 2：1 進行混合而成的溶液，從而獲得前驅物溶液 1800 g。

【0164】（多孔質二氧化矽形成用組成物的製備）

於前驅物溶液 472 g 中添加二甲基二乙氧基矽烷 3.4 g 及六甲基二矽氧烷 1.8 g，於 25℃ 下攪拌 1 小時，從而獲得多孔質二氧化矽形成用組成物。此時的二甲基二乙氧基矽烷、六甲基二矽氧烷的添加量相對於雙三乙氧基矽烷基乙烷而分別為 10 莫耳%、5 莫耳%。

【0165】（層間絕緣層的形成）

將所述多孔質二氧化矽形成用組成物 1.0 mL 滴加於矽基板表面上，使矽基板以 2000 rpm 旋轉 60 秒，在塗佈於矽基板表面後，於氮氣環境下，於 150℃ 下加熱處理 1 分鐘，繼而，於 350℃ 下加熱處理 10 分鐘。其後，於裝備有波長 172 nm 準分子燈的腔室（chamber）內熱處理至 350℃ 為止，於壓力 1 Pa 下，藉由輸出 14 mW/cm² 來照射紫外線 10 分鐘，藉此獲得層間絕緣層（多孔質二氧化矽膜）。

藉由以上所述，獲得所述帶有層間絕緣層（以下亦稱為「Low-k 膜」）的矽基板。

【0166】 對以所述方式獲得的帶有 Low-k 膜（接觸角 30°以下）的矽基板於氮氣下（30 kPa）、380℃ 下預烘烤 10 分鐘。預烘烤後，將帶有 Low-k 膜的矽基板載置於旋塗機上，以 10 秒以一定速度滴加所述組成物 1.0 mL，保持 13 秒後，以 2000 rpm 旋轉 1 秒，以

600 rpm 旋轉 30 秒後，以 2000 rpm 旋轉 10 秒而使其乾燥。其後，將所述組成物於 125℃ 下乾燥 1 分鐘後，於氮氣環境（30 kPa）、400℃ 下進行 10 分鐘加熱處理。藉此，獲得包含矽基板/層間絕緣層（Low-k 膜）/膜的積層體。

【0167】 於帶有 Low-k 膜的矽基板及以所述方式獲得的積層體中，使用瑟米萊伯（SEMILAB）公司製造的光學式孔隙計（porosimeter）（PS-1200）的橢圓偏振計裝置來求出 Low-k 膜的膜厚、Low-k 膜的空孔被密封的厚度、Low-k 膜的折射率、表面的開口率、表面的空孔半徑。再者，於積層體中，利用光學二層模型對 Low-k 膜/膜（孔隙密封層）進行解析。

將結果示於表 7 中。

【0168】 密封性評價是藉由試樣（Si/Low-k 膜/孔隙密封層）的孔隙密封層表面的甲苯吸附測定來進行。該甲苯吸附測定中，甲苯吸附量越少，則表示防止配線材料（銅等）侵入至 Low-k 膜中的密封性越高。

甲苯吸附測定是使用瑟米萊伯（SEMILAB）公司製造的光學式孔隙計（PS-1200）來進行。

測定方法是依據 M. R.巴柯拉諾夫、K. P.莫吉利尼科夫、V. G.波洛溫金及 F. N.杜特斯（M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsey），「真空科學與技術雜誌 B（Journal of Vacuum Science and Technology B）」（2000）18, 1385-1391 中記載的方法來進行。

具體而言，於溫度範圍 $23^{\circ}\text{C} \sim 26^{\circ}\text{C}$ 中，將加入了試樣（Si/Low-k 膜/孔隙密封層）的樣品室排氣至 5 mTorr 為止後，將甲苯氣體充分地緩慢導入至樣品室。於各壓力下，藉由橢圓偏振計裝置當場測定 Low-k 膜的折射率。重覆該操作直至樣品室內壓力達到甲苯的飽和蒸汽壓為止。同樣地對樣品室內環境進行緩慢地排氣，且於各壓力下進行折射率的測定。藉由以上的操作，來求出甲苯對 Low-k 膜的吸附及脫附所引起的折射率變化。進而，使用洛倫茲·洛倫茨（Lorentz·lorenz）式，根據折射率的相對壓力特性，來求出甲苯氣體吸附脫附等溫線。

所述甲苯氣體吸附脫附等溫線是表示甲苯相對壓（ P/P_0 ；此處， P 表示甲苯於室溫下的分壓， P_0 表示甲苯於室溫下的飽和蒸氣壓）與甲苯吸附量的體積分率（甲苯於室溫下的吸附體積相對於 Low-k 膜整體的體積的比率；單位為「%」）的關係的等溫線。甲苯吸附量的體積分率是使用洛倫茲·洛倫茨（Lorentz·lorenz）式且基於 Low-k 膜的折射率來求出。

【0169】 基於所述甲苯氣體吸附脫附等溫線，來求出甲苯相對壓（ P/P_0 ）為 1.0 時的甲苯吸附量的體積分率（%），並基於所獲得的值來評價密封性。該評價中，甲苯吸附量的體積分率（%）越小，則表示密封性越高。

空孔半徑是根據所述甲苯的脫附等溫線藉由計算來求出。空孔半徑的計算是依照 M. R.巴柯拉諾夫、K. P.莫吉利尼科夫、V. G.波洛溫金及 F. N.杜特斯（M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G.

Polovinkin, and F. N. Dultsey), 「真空科學與技術雜誌 B (Journal of Vacuum Science and Technology B)」(2000) 18, 1385-1391 中所記載的方法, 使用克耳文 (Kelvin) 式來進行。

將結果示於表 7 中。

【0170】 [表 7]

		Low-k 膜的膜厚 (nm)	Low-k 膜的空孔被密封的厚度 (nm)	Low-k 膜於波長 633 nm 下的折射率	空孔被密封的部分於波長 633 nm 下的折射率	甲苯吸附量的體積分率 (%)	表面的空孔半徑 (nm)
基底	帶有 Low-k 膜的矽基板	105.9	0	1.3131	---	32.1	1.37
實施例 24	溶液 4 : BPEI_2 水溶液 (0.05 質量%) +ehePMA[1.01]+EtOH (56 質量%) (pH 值為 3.85)	91.5	9.6	1.3038	1.7071	3.8	0.6

【0171】 如表 7 所示, 藉由使用實施例 24 的半導體用膜組成物於 Low-k 膜表面形成孔隙密封層, 而可將 Low-k 膜的折射率維持得低, 且於 Low-k 膜表面形成高密度 (高折射率) 的孔隙密封層, 並且獲得良好的密封性。

【0172】 [實施例 25]

將 ehePMA 混合於 PAA 水溶液 (相對於組成物整體而為 1 質量%) 中以使 COOH/N (ehePMA 中的羧基的數量相對於 PAA 中的氮原子的數量的比率) 成為 0.99, 並混合乙醇以使乙醇 (EtOH) 相對於組成物整體的濃度成為 40 質量%, 從而製備半導體用膜組成物 (溶液 5)。

【0173】 除將聚氧乙烯(20)硬脂醚的使用量自 20.9 g 變更為 41.8 g 以外，藉由與所述相同的方法來製作帶有層間絕緣層(Low-k 膜) 的矽基板。將所製作的帶有 Low-k 膜（接觸角 30°以下）的矽基板於氮氣下（30 kPa）、380℃下預烘烤 10 分鐘。預烘烤後，將帶有 Low-k 膜的矽基板載置於旋塗機上，以 10 秒以一定速度滴加所述組成物 1.0 mL，保持 13 秒後，以 2000 rpm 旋轉 1 秒，以 600 rpm 旋轉 30 秒後，以 2000 rpm 旋轉 10 秒而使其乾燥。其後，將所述組成物於 125℃下乾燥 1 分鐘後，於 400℃下加熱處理 10 分鐘，進而進行 20 分鐘加熱處理（於 400℃下的加熱時間 30 分鐘）。藉此，獲得包含矽基板/層間絕緣層（Low-k 膜）/膜的積層體。

【0174】 所述於 400℃下加熱處理 10 分鐘後的積層體、及於 400℃下加熱處理 10 分鐘並進而進行 20 分鐘加熱處理（即，於 400℃下加熱處理 30 分鐘）後的積層體中，使用橢圓偏振計裝置來求出 Low-k 膜/膜（孔隙填充材）的整體的膜厚與折射率。再者，空隙體積是對於空隙、聚合物、二氧化矽骨架使用洛倫茲·洛倫茨式，根據波長 633 nm 下的折射率藉由計算來求出。

將結果示於表 8 中。

【0175】 [表 8]

		400℃加熱處理 時間（min）	Low-k 膜的膜 厚（nm）	波長 633 nm 下 的折射率	空隙體積（%）	空孔半徑 （nm）
基底	帶有 Low-k 膜的矽基板		101.4	1.2431	47.1	2.41
實施例 25	溶液 5：PAA 水溶液（1 質量%） +ehePMA[0.99]+EtOH(40	10	151.2	1.4782	14	
		30	151	1.4674	16	

	質量%)(pH 值為 2.93)					
--	------------------	--	--	--	--	--

【0176】 若使用實施例 25 的半導體用膜組成物將成為孔隙填充材的膜成膜於 Low-k 膜上，則孔隙填充材於 Low-k 膜中均勻地滲入，且空隙體積減少至良好。另外，即便於 400℃ 下加熱 30 分鐘後，空隙體積的變化亦極其小。

【0177】 [實施例 26]

將 chePMA 混合於 BPEI_2 水溶液（相對於組成物整體而為 1 質量%）中以使 COOH/N（chePMA 中的羧基的數量相對於 BPEI_2 中的氮原子的數量的比率）成為 0.71，並混合乙醇以使乙醇（EtOH）相對於組成物整體的濃度成為 37 質量%，從而製備半導體用膜組成物（溶液 6）。

【0178】 [實施例 27]

將 1Prhe124BTC 混合於 BPEI_2 水溶液（相對於組成物整體而為 1 質量%）中以使 COOH/N（1Prhe124BTC 中的羧基的數量相對於 BPEI_2 中的氮原子的數量的比率）成為 0.71，並混合 1-丙醇以使 1-丙醇（1PrOH）相對於組成物整體的濃度成為 33 質量%，從而製備半導體用膜組成物（溶液 7）。

【0179】 [實施例 28]

將 BPEI_2 水溶液（相對於組成物整體而為 1.5 質量%）與在 135BTC 中作為鹼（C-2）而加入 NH₃（N/COOH=1.5）而成的溶液混合，以使 BPEI_2 中的羧基的數量相對於 135BTC 中的氮原子的

數量的比率(COOH/N)成為 0.71，從而製備半導體用膜組成物(溶液 8)。

【0180】 繼而，將矽基板載置於旋塗機上，以 10 秒以一定速度滴加實施例 26～實施例 28 中製備的組成物 1.0 mL，保持 13 秒後，以 2000 rpm（rpm 為轉速）旋轉 1 秒，以 600 rpm 旋轉 30 秒後，以 2000 rpm 旋轉 10 秒而使其乾燥。藉此，於矽基板上形成膜。

繼而，於 125℃ 下乾燥 1 分鐘後，於氮氣環境(30 kPa)、400℃ 下對膜加熱 10 分鐘。

【0181】 <密接性評價>

為了進行膜的密接性評價，藉由濺鍍來將銅膜(厚度 100 nm)成膜於膜上而形成電極，從而獲得依序積層有矽基板/膜/電極（銅膜）的積層體。

以如下方式評價形成有電極的積層體中的密接性。具體而言，於積層體的銅膜側表面，利用切割器形成 5×5 個 0.2 cm 見方的正方形格子後，貼附思高膠帶（scotch tape）（3M 公司製造的 No.56）後，一下子撕下，並計量剝落格子的數量。

將結果示於表 9 中。

【0182】 [表 9]

		密接性：Cu/聚合物/Si 網格法試驗
	矽基板	19 格子剝落
實施例 26	溶液 6：BPEI_2 水溶液（1 質量%）+ehePMA[0.71]+EtOH（37 質量%）（pH 值為 4.07）	無剝落
實施例 27	溶液 7：BPEI_2 水溶液（1 質量%）+1Prhe124BTC[0.71]+1PrOH（33 質量	無剝落

106-1-24

	%) (pH 值為 9.74)	
實施例 28	溶液 8：BPEI_2 水溶液 (1.5 質量%) +135BTC[0.71]+NH ₃ <1.5>	無剝落

【0183】 針對未形成膜的矽基板進行密接性評價，結果產生 19 格子剝落（剝落面；矽基板/銅膜）。另一方面，於使用實施例 26～實施例 28 的半導體用膜組成物來形成膜的情況下，於矽基板與銅膜之間無剝落，密接性良好。

【0184】 [實施例 29]

＜矽（Si）上的聚合物層的厚度評價＞
（半導體用膜組成物的製備）

將 ehePMA 混合於 BPEI_2 水溶液（相對於組成物整體而為 0.25 質量%）中以使 COOH/N（ehePMA 中的羧基的數量相對於 BPEI_2 中的氮原子的數量的比率）成為 0.71，並混合乙醇以使乙醇（EtOH）相對於組成物整體的濃度成為 9 質量%，從而製備半導體用膜組成物（溶液 9）。

【0185】 （厚度測定用試樣的製作）

準備於表面存在二氧化矽的矽晶圓，將該矽晶圓載置於旋塗機上，以 10 秒以一定速度滴加溶液 9 1.0 mL，保持 13 秒後，使該矽晶圓以 2000 rpm 旋轉 1 秒，進而以 600 rpm 旋轉 30 秒後，以 2000 rpm 旋轉 10 秒而使其乾燥。

藉由以上所述，於矽晶圓上形成聚合物層，從而獲得積層有矽晶圓與聚合物層的結構的積層體（以下亦稱為「試樣（Si/聚合物）」）。

【0186】 以矽晶圓面與加熱板接觸的方式將所述試樣（Si/聚合物）設置於加熱板上，於大氣環境下、於 120℃ 的軟烘烤溫度下軟烘烤（加熱處理）60 秒。

此處所述的軟烘烤溫度是矽晶圓表面的溫度（成膜前矽晶圓的被成膜面的溫度）。

【0187】 （清洗處理）

一邊使用旋塗機，使所述試樣（Si/聚合物）以 600 rpm 旋轉，一邊於聚合物層上，作為淋洗液而以 0.1 mL/sec 的滴加速度滴加超純水（液溫 22℃）30 秒，對聚合物層進行清洗，繼而，使試樣以 2000 rpm 旋轉 60 秒而使其乾燥。

【0188】 （清洗處理後的聚合物層的厚度評價）

繼而，對以所述方式獲得的清洗處理後試樣的聚合物層的厚度進行測定。聚合物層的厚度（nm）是使用瑟米萊伯（SEMILAB）公司製造的光學式孔隙計（PS-1200）的橢圓偏振計，藉由常規方法來測定。

將結果示於表 10 中。

【0189】 <銅（Cu）上的聚合物層的厚度評價>

（厚度測定用試樣的製作）

使用於矽基板上藉由鍍敷而製成 100 nm 銅膜，並利用氬電漿處理對該銅膜面進行清潔而成的基板，為了於電漿處理後的銅膜面上形成密封層（聚合物層），而進行與<矽（Si）上的聚合物層的厚度評價>相同的處理。

藉由以上所述，於銅上形成聚合物層，從而獲得積層有銅與聚合物層的結構的積層體（以下亦稱為「試樣（Cu/聚合物）」）。

【0190】（清洗處理）

一邊使用旋塗機，使所述試樣（Cu/聚合物）以 600 rpm 旋轉，一邊於聚合物層上，作為淋洗液而以 0.1 mL/sec 的滴加速度滴加超純水（液溫 22℃）30 秒，對聚合物層進行清洗，繼而，使試樣以 2000 rpm 旋轉 60 秒而使其乾燥。

【0191】（清洗處理後的聚合物層的厚度評價）

繼而，對以所述方式獲得的清洗處理後試樣的聚合物層的厚度進行測定。銅（Cu）上的聚合物層的厚度（nm）是使用瑟米萊伯（SEMILAB）公司製造的光學式孔隙計（PS-1200）的橢圓偏振計，藉由以下方法來測定。

即，光學性平坦的銅基板上的聚合物層的厚度是藉由如下方式來計算：使用 WinElli II，以多層光學模型（空氣）/（聚合物層）/（銅基板），將藉由橢圓偏振法（ellipsometry）所測定的偏振參數回歸。所使用的光能量的範圍為 2.2 eV～5.0 eV。此處，聚合物層的折射率一直使用與二氧化矽（SiO₂）相同的值。另外，銅基板的折射率及消光係數是使用測定不具有聚合物層的銅基板的偏光參數後，利用解析軟體 WinElli II 來求出的值。

將結果示於表 10 中。

【0192】 [表 10]

106-1-24

	軟烘烤溫度（℃）	Si 上膜厚（nm）	Cu 上膜厚（nm）
實施例 29	120	2.3	-0.1
實施例 30	130	11.1	0.4
實施例 31	140	29.2	-0.3
實施例 32	150	26	6.2

【0193】 [實施例 30～實施例 32]

如表 10 所示，除將軟烘烤溫度變更為 130℃～150℃ 以外，利用與實施例 29 相同的方法，分別測定 Si 上聚合物及 Cu 上聚合物的膜厚。

將結果示於表 10 中。

【0194】 如表 10 所示，各實施例中，Cu 上的聚合物層的厚度（Cu 上膜厚）為 Si 上聚合物層的厚度（Si 上膜厚）的 1/4 以下，且 Cu 上的聚合物層的厚度充分被減少。

【0195】 於 2015 年 11 月 16 日申請的日本專利申請 2015-224196 的揭示的全部內容藉由參照而併入本說明書中。

本說明書中所記載的所有文獻、專利申請案及技術規格是與具體且分別記載各文獻、專利申請案及技術規格藉由參照而併入的情況相同程度地，藉由參照而併入本說明書中。

【符號說明】

【0196】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種半導體用膜組成物，其包括：

化合物（A），具有包含一級氮原子及二級氮原子的至少一個的陽離子性官能基，且重量平均分子量為 1 萬以上、40 萬以下；

交聯劑（B），於分子內具有三個以上的-C(=O)OX 基（X 為氫原子或碳數 1 以上、6 以下的烷基），三個以上的-C(=O)OX 基中，一個以上、六個以下為-C(=O)OH 基，且重量平均分子量為 200 以上、600 以下，所述交聯劑（B）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率（COOH/N）為 0.1 以上、3.0 以下；以及

水（D）；且

所述化合物（A）為脂肪族胺。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的半導體用膜組成物，其中所述交聯劑（B）更於分子內具有環結構。

【第 3 項】如申請專利範圍第 2 項所述的半導體用膜組成物，其中所述環結構為苯環及萘環的至少一者。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的半導體用膜組成物，其中所述交聯劑（B）更於所述三個以上的-C(=O)OX 基中，至少一個 X 為碳數 1 以上、6 以下的烷基。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的半導體用膜組成物，其更包括添加劑（C），所述添加劑（C）是選自由

具有羧基的重量平均分子量 46 以上、195 以下的酸 (C-1) 及具有氮原子的重量平均分子量 17 以上、120 以下的鹼 (C-2) 所組成的群組中的至少一種。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的半導體用膜組成物，其中所述化合物 (A) 的重量平均分子量為 1 萬以上、20 萬以下。

【第 7 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的半導體用膜組成物，其中 25℃ 下的 pH 值為 7.0 以下。

【第 8 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的半導體用膜組成物，其用於金屬與絕緣膜的密接層。

【第 9 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的半導體用膜組成物，其用於低介電常數材料的孔隙密封材料。

【第 10 項】如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的半導體用膜組成物，其用於在基板所形成的凹部的填充材料。

【第 11 項】一種半導體用膜組成物的製造方法，其為製造如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的半導體用膜組成物的製造方法，且包括將所述化合物 (A) 與所述交聯劑 (B) 混合的混合步驟。

【第 12 項】如申請專利範圍第 11 項所述的半導體用膜組成物的製造方法，其中所述混合步驟為將具有羧基的重量平均分子量 46 以上、195 以下的酸 (C-1) 和所述化合物 (A) 的混合物與所述交聯劑 (B) 混合的步驟。

【第 13 項】如申請專利範圍第 11 項所述的半導體用膜組成物的製造方法，其中所述混合步驟為將具有氮原子的重量平均分子量 17 以上、120 以下的鹼（C-2）和所述交聯劑（B）的混合物與所述化合物（A）混合的步驟。

【第 14 項】一種半導體用構件的製造方法，其為使用如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述的半導體用膜組成物來製造半導體用構件的製造方法，且包括：

賦予步驟，將所述半導體用膜組成物賦予至基板；以及

加熱步驟，對賦予有所述半導體用膜組成物的所述基板於溫度 250℃ 以上、425℃ 以下的條件下進行加熱。

【第 15 項】一種半導體用工程材料的製造方法，其為使用如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的半導體用膜組成物來製造半導體用工程材料的製造方法，且包括：

賦予步驟，將所述半導體用膜組成物賦予至基板；以及

加熱步驟，對賦予有所述半導體用膜組成物的所述基板於溫度 250℃ 以上、425℃ 以下的條件下進行加熱。

【第 16 項】一種半導體裝置，其包括：

基板；以及

化合物（A）及交聯劑（B）的反應物，所述化合物（A）具有包含一級氮原子及二級氮原子的至少一個的陽離子性官能基，且重量平均分子量為 1 萬以上、40 萬以下，所述交聯劑（B）於分子內具有三個以上的-C(=O)OX 基（X 為氮原子或碳數 1 以上、

109-07-01

6 以下的烷基)，三個以上的-C(=O)OX 基中，一個以上、六個以下為-C(=O)OH 基，且重量平均分子量為 200 以上、600 以下，所述交聯劑（B）中的羧基的數量相對於化合物（A）中的所有氮原子的數量的比率（COOH/N）為 0.1 以上、3.0 以下。

【第 17 項】如申請專利範圍第 16 項所述的半導體裝置，其中所述反應物具有醯胺鍵及醯亞胺鍵的至少一者。