



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월18일  
(11) 등록번호 10-2422264  
(24) 등록일자 2022년07월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/42 (2006.01) C11D 1/66 (2006.01)  
G02F 1/13 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)  
H01L 21/311 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
G03F 7/42 (2013.01)  
C11D 1/66 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0029524
- (22) 출원일자 2016년03월11일  
심사청구일자 2021년01월19일
- (65) 공개번호 10-2017-0106000
- (43) 공개일자 2017년09월20일
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020110016418 A  
KR1020110053557 A  
KR1020150088350 A  
KR1020130130437 A

- (73) 특허권자  
주식회사 이엔에프테크놀로지  
경기도 용인시 기흥구 탑실로35번길 14 (공세동)
- (72) 발명자  
한두석  
충청남도 아산시 신창면 서부북로 933-22  
김광호  
서울특별시 노원구 동일로231길 86  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
김애라

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 신너 조성물

(57) 요약

본 발명은 신너 조성물에 관한 것으로서, 다양한 레지스트 종류 및 공정에 대하여, 균일하고 우수한 용해 성능을 유지시킴으로써, 반도체 EBR 공정, RRC 공정의 효율을 향상시킬 수 있고, 레지스트의 사용량을 절감시킬 수 있다.

대표도 - 도1

	RRC 사진	EBR 사진
실시예 2		
비교예 1		

(52) CPC특허분류

*G02F 1/1316* (2021.01)

*H01L 21/02052* (2013.01)

*H01L 21/31133* (2013.01)

(72) 발명자

**이두원**

경상북도 경주시 안강읍 구부랑2길 28-7

---

**이상대**

경기도 화성시 동반탄석로 96, 406동 1901호 (반송동, 솔빛마을경남아너스빌아파트)

**명세서**

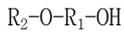
**청구범위**

**청구항 1**

프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트; 및

하기 화학식 1의 알콕시알콜;을 포함하는 신너 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서  $R_1$ 은 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 5의 알킬렌이고,

$R_2$ 는 수소원자 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬이며,

$R_1$ 의 탄소수  $p$  및  $R_2$ 의 탄소수  $q$ 가 하기 수학적 1과 같다;

[수학적 1]

$$5 \leq p+q \leq 10.$$

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 알콕시알콜이 메톡시부탄올, 에톡시부탄올 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 신너 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

조성물 100중량부에 대하여 상기 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 함량이 20 내지 80중량부인 것인 신너 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

조성물 100중량부에 대하여 상기 알콕시알콜의 함량이 20 내지 80중량부인 것인 신너 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

비이온성 계면활성제를 더 포함하는 것인 신너 조성물.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제의 함량이 상기 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 상기 알콕시알콜 중량의 합계 100중량부를 기준으로 0.001 내지 1중량부인 것인 신너 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 신너 조성물에 관한 것으로, 다양한 종류의 레지스트에 대한 용해력을 향상시킬 수 있는 신너 조성물

[0001]

및 그 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 반도체 집적회로와 같이 미세한 회로 패턴은, 기판 상에 형성된 도전성 금속막 또는 산화막 등에 감광성 화합물 및 용매를 포함하는 포토레지스트를 회전도포법에 의해 균일하게 도포한 후 노광, 현상, 식각 및 박리공정을 거쳐 목적하는 미세회로 패턴을 구현하는 방법을 통해 제조된다. 이때, 후속공정인 노광공정은 자외선영역의 단파장의 빛을 이용하여 도포막에 원하는 패턴을 미세하게 노광하는 방식으로 구현되기 때문에 외부 및 내부의 오염에 굉장히 민감하다. 따라서, 도포공정에서 기판의 가장자리부 또는 후면부에 도포된 불필요한 포토레지스트 잔사 및 기타 오염물은 후속공정인 노광공정에서 치명적인 오염원이 될 수 있으므로 반드시 제거되어야 한다. 이러한 오염물을 제거하기 위하여 예전부터 신너가 EBR(엣지 비드 제거, edge bead removing) 공정에 사용되어 왔다.
- [0003] 한편, 최근 들어, 반도체의 집적도가 증가하면서 단파장인 KrF 및 ArF(ArF immersion 포함) 광원을 이용하는 포토레지스트가 적용되고 있어 집적회로 제조단계에 포토레지스트의 사용량이 미치는 영향이 상당히 커짐에 따라 원가절감을 위해 포토레지스트의 사용량을 줄이고자 하는 요구가 계속적으로 있어 왔다.
- [0004] 이러한 요구에 의해, 포토레지스트를 도포하기 전에 신너로 먼저 기판의 표면을 처리해 줌으로써 소량의 포토레지스트만 사용하여도 포토레지스트가 기판 전면에 고르게 도포될 수 있도록 하는 RRC(포토레지스트 절감, reducing resist consumption) 공정이 적용되어 왔다. 집적도의 증가와 함께 기판(웨이퍼)의 구경이 커지면서 RRC 공정의 중요성이 더욱 증대되고 있어, 기존의 EBR(Edge Bead Removing) 공정을 충분히 진행할 수 있으면서 RRC 효율이 높은 신너의 개발이 요구되고 있다.
- [0005] 종래에는, 포토레지스트 제거용 신너 조성물로서 에틸셀로솔브아세테이트(ECA: ethylcellosolve acetate), 메틸메톡시프로피오네이트(MMP: methylmethoxy propionate) 및 에틸락테이트(EL: ethyl lactate) 등의 단일 용제가 널리 사용되었으나, 에틸셀로솔브아세테이트는 인체에의 유해성으로 인해, 그리고 메틸메톡시프로피오네이트 및 에틸락테이트는 경제성 및 성능의 한계로 인해 그의 사용에 문제가 있었다.
- [0006] 이러한 문제점을 해결하기 위해, 종래의 신너 조성물로는 한국공개특허 제10-2015-0088350호의 프로필렌 글리콜 알킬, 에테르 아세테이트 및 알킬 알콕시 프로피오네이트 그리고 케톤을 포함하는 혼합물 및 한국공개특허 제10-2014-0101156호의 1-메톡시-2-프로판올 아세테이트 및 에틸렌 글리콜 프로필 에테르를 포함하는 혼합물을 등이 알려져 있다.
- [0007] 그러나, 상기한 기존의 혼합물 형태의 신너 조성물의 경우도 반도체 소자 제조업체에서 만족할 정도로 포토레지스트 사용량을 줄이는 데에는 한계가 있었다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 본 발명의 목적은 다양한 종류의 레지스트에 대한 용해력을 향상시킬 수 있는 신너 조성물을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은
- [0010] 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트; 및
- [0011] 하기 화학식 1의 알콕시알콜;을 포함하는 신너 조성물을 제공한다.
- [0012] [화학식 1]
- [0013]  $R_2-O-R_1-OH$
- [0014] 상기 화학식 1에서  $R_1$ 은 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 5의 알킬렌이고,
- [0015]  $R_2$ 는 수소원자 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬이며,
- [0016]  $R_1$ 의 탄소수 p 및  $R_2$ 의 탄소수 q가 하기 수학적 1과 같다;

- [0017] [수학식 1]
- [0018]  $5 \leq p+q \leq 10$ .
- [0019] 일구현예에 따르면, 상기 알콕시알콜은 메톡시부탄올, 에톡시부탄올 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0020] 일구현예에 따르면, 조성물 100중량부에 대하여 상기 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 함량은 20 내지 80중량부일 수 있다.
- [0021] 일구현예에 따르면, 조성물 100중량부에 대하여 상기 알콕시알콜의 함량은 20 내지 80중량부일 수 있다.
- [0022] 일구현예에 따르면, 상기 신너 조성물은 비이온성 계면활성제를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 비이온성 계면활성제의 함량은 상기 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 상기 알콕시알콜 중량의 합계 100중량부를 기준으로 0.001 내지 1중량부일 수 있다.
- [0024] 일구현예에 따르면, 상기 신너 조성물은 웨이퍼 EBR(Edge Bead Remove) 공정 또는 포토레지스트 RRC(reducing resist consumption) 공정에 사용될 수 있다.
- [0025] 일구현예에 따르면, 상기 신너 조성물은 G-Line, I-Line, KrF, ArF, F2 포토레지스트, 스핀 온 하드마스크 (spin-on hardmask, SOH) 레지스트 및 하부 반사 방지막(BARC, bottom antireflection coating)을 용해할 수 있다.
- [0026] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

**발명의 효과**

- [0027] 본 발명에 따른 신너 조성물에 의하면, 다양한 레지스트에 대한 용해력을 향상시킬 수 있으므로, 반도체 공정 중 웨이퍼 EBR(Edge Bead Remove) 공정 또는 포토레지스트 RRC(reducing resist consumption) 공정용으로 사용함으로써, 레지스트의 사용량을 효과적으로 절감할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0028] 도 1은 RRC 및 EBR 공정 결과를 나타낸 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0029] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예를 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0030] 본 명세서에 사용되는 용어 "레지스트"는 일반적인 포토레지스트 외에 스핀 온 하드마스크(spin-on hardmask, SOH) 레지스트 및 하부 반사 방지막(BARC, bottom antireflection coating)을 포함하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0031] 이하, 본 발명의 구현예에 따른 신너 조성물에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [0032] 반도체의 구성으로서 포토레지스트의 기능 중 하나는 패터닝 후 실리콘 웨이퍼 기판의 식각 공정 시 상기 포토레지스트의 화상이 보호피막(etch barrier)으로 작용하는 것이다. 또한, 포토레지스트는 기판에 원하는 미세회로의 패터를 가공할 수 있도록 하는 역할을 한다. 그러므로, 포토레지스트를 구성하는 재료는 고집적 반도체의 초미세 회로 선 폭을 결정하는 제1차 기술재료로서 반도체 고집적도의 달성을 결정하는 핵심적 기술재료라 할 수 있다.
- [0033] 상기 포토레지스트는 용해도의 특성에 따라 포지티브 포토레지스트와 네가티브 포토레지스트로 구분된다. 포지티브 레지스트는 노광부의 용해도가 증가함에 따라 현상 후에 비노광부가 잔류하게 되며, 반면, 네가티브 레지스트는 현상 후에 노광부가 잔류하게 된다.
- [0034] 한편, 포토레지스트는 파장에 따라 G-line(436nm), I-line(365nm), KrF(248nm), ArF(193nm), F2(157nm) 등으로

구분될 수 있다. 또한, 광반응 메커니즘에 따라 노볼락(novolak), 화학증폭성 레지스트(Chemical amplification, CAR) 등으로 구분될 수 있다.

- [0035] 상기와 같이 구분되는 포토레지스트는 종류에 따라서 그 재료의 구성 성분 또는 함량이 다르다. 종래에는 이와 같이 다양한 재료로 구성되어 있는 각각의 포토레지스트에 대하여, 에틸락테이트 등을 포함하는 조성물을 사용하였으나, 이러한 조성물은 경제성 및 성능에 한계로 인한 문제점이 발생된다.
- [0036] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은,
- [0037] 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트; 및
- [0038] 하기 화학식 1의 알콕시알콜;을 포함하는 신너 조성물을 제공한다.
- [0039] [화학식 1]
- [0040]  $R_2-O-R_1-OH$
- [0041] 상기 화학식 1에서  $R_1$ 은 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 10의 알킬렌이고,
- [0042]  $R_2$ 는 수소원자 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬이다.
- [0043] 상기 '치환된'이란, 화합물에 포함된 적어도 하나의 수소가 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠화 알킬기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 히드록시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 카르복실산기, 알데히드기, 에폭시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 술폰산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 대체된 것을 의미하고, 예를 들어, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 예를 들어 탄소수 1 내지 5의 알콕시기로 치환된 것을 의미할 수 있다.
- [0044] 또한, 알킬렌기 또는 알킬기는, 특별히 언급이 없는 한, 직쇄형, 분지쇄형 및 고리형 탄화수소기를 포함하는 것으로 한다.
- [0045] 상기 탄소수 4 내지 10의 알킬렌기는, 예를 들어 부틸렌기, 이소부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기, 데실렌기 등일 수 있고, 상기 탄소수 1 내지 10의 알킬기는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기 등 일 수 있다. 탄소수가 많아지면 목적으로 하는 화합물의 점도 및 비점이 높아질 수 있고, 탄소수가 낮을수록 휘발성이 증가할 수 있으므로 상기 범위가 바람직하다.
- [0046] 일구현예에 따르면, 상기  $R_1$ 의 탄소수를 p라 하고, 상기  $R_2$ 의 탄소수를 q라 하였을 때, 하기 수학적 식 1과 같은 조건을 만족할 수 있다.
- [0047] [수학적 식 1]
- [0048]  $5 \leq p+q \leq 10$
- [0049] 일구현예에 따르면, 상기 화학식 1에서  $R_1$ 은 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 5의 알킬렌이고,
- [0050]  $R_2$ 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬일 수 있다.
- [0051] 구체적으로 예를 들면, 상기 알콕시알콜은 메톡시부탄올, 에톡시부탄올 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 알콕시알콜은 조성물 100중량부에 대하여 20 내지 80중량부의 함량으로 포함될 수 있으며, 예를 들어, 20 내지 60중량부 포함할 수 있다. 상기와 같은 알콕시알콜의 함량 범위 내에서 포토레지스트 또는 스핀 온 하드마스크(spin-on hardmask, SOH) 레지스트에 통상적으로 사용되는 방향족 고리 함유 화합물에 대한 용해력을 확보할 수 있다. 상기 알콕시알콜의 함량이 적을 경우, 용해력이 저하될 수 있으며, 그 함량이 과할 경우, 신너 조성물에 대한 점도가 지나치게 상승하여 세정력이 저하될 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따르면, 상기와 같은 알콕시알콜을 포함함으로써, 신너 조성물에 대하여 적절한 휘발도 및 점도를 제공할 수 있으므로, 레지스트가 기판에 퍼지는 현상을 극대화할 수 있으며, 다양한 종류의 레지스트에 대한 용해력을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 기판에 레지스트를 도포하기 전에 기판 상에 먼저 표면 처리되어 소량의 레지스트를 사용하여도 기판 전면에 고르게 도포될 수 있으므로, 사용되는 레지스트의 양을 절감할 수 있다.

또한, 기판 가장자리 또는 후면에 도포된 불필요한 포토레지스트를 신속하게 제거할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 신너 조성물은 포토레지스트, 스핀 온 하드마스크 레지스트 및 하부 반사방지막(BARC, bottom antireflection coating) 등을 용해할 수 있으며, 구체적으로는, 특히 스핀 온 하드마스크(spin-on hardmask, SOH) 레지스트에 대한 용해력에 대하여 유효한 효과를 가질 수 있다.

[0054] 일구현예에 따르면, 상기 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 함량은 조성물 100중량부에 대하여 20 내지 80중량부 포함할 수 있으며, 예를 들어, 40 내지 80중량부의 함량으로 포함할 수 있다. 상기와 같은 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트의 함량 범위 내에서 다양한 종류의 레지스트에 대한 용해력을 향상시킬 수 있다. 상기 함량이 적을 경우, 용해력이 저하될 수 있고, 그 함량이 과할 경우, 신너 조성물에 대한 휘발도가 지나치게 상승하여 레지스트의 코팅 균일도에 영향을 줄 수 있으며, 방사형의 얼룩 무늬를 발생시킬 수 있다.

[0055] 일구현예에 따르면, 상기 신너 조성물은 계면활성제를 더 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제일 수 있다. 상기 비이온성 계면활성제는 수용액 상태에서 이온을 생성하지 않는 특성을 가지므로, 다른 유형의 계면 활성제와 혼합 첨가하여 사용할 수 있다. 비이온성 계면활성제의 종류는 이 분야에서 통상적으로 사용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다.

[0056] 상기 비이온성 계면활성제의 함량은 상기 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 상기 알콕시알콜 중량의 합계 100중량부를 기준으로 0.001 내지 1중량부일 수 있으며, 예를 들어 0.001 내지 0.1, 예를 들어 0.005 내지 0.05중량부로 포함될 수 있다. 상기 비이온성 계면활성제의 함량 범위 내에서 레지스트에 대한 처리를 용이하게 할 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 EBR(Edge Bead Removal) 공정 단계에서 처리 면의 확보를 우수하게 확보할 수 있도록 하는 역할을 할 수 있다. 상기 비이온성 계면 활성제의 함량이 적을 경우, 그 효과가 미비할 수 있고, 그 함량이 과할 경우, 상기 신너 조성물에 거품이 발생할 수 있으며, 공정에 사용되는 용해액의 정량 사용에 문제를 일으킨다. 본 발명에 따른 신너 조성물은 상기와 같은 계면활성제를 추가함으로써, 레지스트 처리 시 프로파일을 개선할 수 있는 효과가 있다.

[0057] 일구현예에 따르면, 상기 신너 조성물은 일반적으로 첨가할 수 있는 첨가제라면 제한 없이 더 포함할 수 있다. 이와 같은 첨가제를 첨가하는 경우, 그 함량은 각 첨가제의 사용 목적 등에 따라 적절하게 선택할 수 있지만, 본 발명의 효과를 손상시키지 않도록 하는 관점에서, 본 발명의 신너 조성물 100 중량부를 기준으로 전체 첨가제는 합계 10 중량부 이하의 범위로 하는 것이 바람직하다.

[0058] 일구현예에 따르면, 상기 신너 조성물은 적절한 점도, 예를 들어, 1 내지 2.4 cP, 예를 들어 1 내지 2 cP, 바람직하게는 1.1 내지 1.7 cP의 점도를 가질 수 있고, 또한, 적절한 휘발도, 예를 들어, 20 내지 60초, 예를 들어, 25초 내지 55초의 휘발 시간 특성을 가질 수 있다. 상기와 같은 적절한 점도 및 휘발 특성을 가짐으로써, 얼룩의 발생을 최소화 하고, 퍼짐성을 극대화할 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 신너 조성물은 반도체 제조 공정용으로 사용될 수 있으며, 구체적으로 웨이퍼 EBR(Edge Bead Remove) 공정 또는 포토레지스트 RRC(reducing resist consumption) 공정에 사용될 수 있으나, 반도체 제조 공정용으로 사용되는 것이라면 그 용도가 제한되지는 않으며, 그 적용 순서 또한 제한되지는 않는다.

[0060] 또한, 일구현예에 따르면, 본 발명의 신너 조성물은 G-Line, I-Line, KrF, ArF, F2 포토레지스트 및 스핀 온 하드마스크(spin-on hardmask, SOH) 레지스트를 용해할 수 있다.

[0061] 상기 스핀 온 하드마스크(spin-on hardmask, SOH) 레지스트는 반도체 미세 공정에서 패턴이 붕괴되는 현상을 방지하는 역할을 할 수 있다. 미세 공정에서 포토레지스트의 두께가 두꺼우면 패턴이 붕괴될 수 있고, 반대로 얇으면 기판을 보호할 수 없기 때문에 포토마스크의 패턴을 전사하기 위하여 이와 같은 하드마스크가 사용된다. 상기 스핀 온 하드마스크(spin-on hardmask, SOH)는 일반 코팅 장비를 사용하여, 용액의 형태로서 코팅 공정을 진행할 수 있고, 소재의 특성 변화가 상대적으로 자유로우며 공정의 변화에 대한 대응이 용이하다는 장점이 있다. 상기와 같은 이유로 종래에 사용되고 있는 스핀 온 하드마스크(spin-on hardmask, SOH) 레지스트는 통상적으로 방향족 고리 함유 화합물을 포함하고 있는데, 본원 발명은 상기 방향족 고리 함유 화합물에 대한 용해력을 향상시킬 수 있다.

[0062] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0063] 실시예 및 비교예: 신너 조성물 제조

[0064] 하기 표 1에 따른 각각의 조성을 해당량 혼합하여, 신너 조성물을 제조하였으며, 함량의 단위는 중량부이다. 필요에 따라 상기 용해액의 성능을 더욱 향상시키기 위하여 실시예 조성물에 비이온성 계면활성제를 추가로 포함시킬 수 있으며, 각 구성의 혼합 순서는 제한되지 않는다.

표 1

구분	PMA	MB	EB	MEK	EGPE	PM	EEP	GBL	첨가제
실시예 1	80	20	-	-	-	-	-	-	-
실시예 2	70	30	-	-	-	-	-	-	-
실시예 3	60	40	-	-	-	-	-	-	-
실시예 4	50	50	-	-	-	-	-	-	-
실시예 5	40	60	-	-	-	-	-	-	-
실시예 6	70	30	-	-	-	-	-	-	0.01
실시예 7	50	50	-	-	-	-	-	-	0.01
실시예 8	80	-	20	-	-	-	-	-	-
실시예 9	70	-	30	-	-	-	-	-	-
실시예 10	60	-	40	-	-	-	-	-	-
실시예 11	50	-	50	-	-	-	-	-	-
실시예 12	40	-	60	-	-	-	-	-	-
실시예 13	70	-	30	-	-	-	-	-	0.01
실시예 14	50	-	50	-	-	-	-	-	0.01
비교예 1	30	-	-	-	-	70	-	-	-
비교예 2	70	-	-	-	-	30	-	-	-
비교예 3	35	-	-	85	-	-	-	-	-
비교예 4	45	-	-	65	-	-	-	-	-
비교예 5	30	-	-	-	70	-	-	-	-
비교예 6	70	-	-	-	30	-	-	-	-
비교예 7	-	-	-	50	-	-	50	-	-
비교예 8	40	-	-	20	-	-	40	-	-
비교예 9	30	-	-	-	-	-	60	10	-

[0066] PMA: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (propylene glycol monomethyl ether acetate)

[0067] MB: 메톡시부탄올(3-methoxy-1-butanol)

[0068] EB: 에톡시부탄올(1-ethoxy-2-butanol)

[0069] MEK: 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone)

[0070] EGPE: 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르(ethylene glycol monopropyl ether)

[0071] PM: 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(propylene glycol monomethyl ether)

[0072] EEP: 에틸-3-에톡시프로피온산(ethyl-3-ethoxypropionate)

[0073] GBL: 감마부티로락톤(Gamma-butyrolactone)

[0074] 첨가제: 비이온성 계면활성제(Megaface series, DIC사)

[0075] 실험예 1: 신너 조성물 특성 평가

[0076] 각 신너 조성물의 휘발도를 측정하기 위하여, 스핀코터(spin coater)에 웨이퍼(wafer)를 고정하고, 상기 웨이퍼 상에 각 신너 조성물을 동일한 양으로 분산시킨 후, 1000rpm으로 회전시켜 육안으로 휘발되는 시간을 확인하였다.

[0077] 또한, 점도를 측정하기 위하여, 케논 점도계를 사용하여, 25℃ 항온 배스에서 각 신너 조성물 20mL에 대하여 KS A 0531에 따른 방법으로 점도를 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0078]

	회발 완료 시간 (sec)	nBA=1 (25℃)기준으로 환산 값	점도 (cP)
실시예 1	26.1	0.45	1.19
실시예 2	29.5	0.40	1.31
실시예 3	36.0	0.32	1.43
실시예 4	45.8	0.23	1.55
실시예 5	53.4	0.18	1.67
실시예 6	29.1	0.40	1.30
실시예 7	45.2	0.23	1.54
실시예 8	25.2	0.46	1.15
실시예 9	28.2	0.41	1.29
실시예 10	36.3	0.25	1.41
실시예 11	43.9	0.25	1.52
실시예 12	52.9	0.19	1.64
실시예 13	27.8	0.42	1.27
실시예 14	44.0	0.25	1.50
비교예 1	16.3	0.62	1.52
비교예 2	16.6	0.61	1.28
비교예 3	12.4	0.70	0.75
비교예 4	13.8	0.67	0.77
비교예 5	24.5	0.47	1.67
비교예 6	23.2	0.49	1.32
비교예 7	17.5	0.60	0.81
비교예 8	17.2	0.60	1.01
비교예 9	25.4	0.46	1.22

[0079]

nBA = n-부틸아세테이트(n-butyl acetate)

[0080]

또한, 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예의 신너 조성물은 1 내지 2.4 cP 의 범위에 속하는 점도를 가지며, 20 내지 60초의 범위에 속하는 회발 시간을 갖는 것을 알 수 있다. 비교예의 신너 조성물은 비교예 5, 6, 9를 제외한 대부분이 바람직한 점도와 회발 시간 범위를 동시에 만족하지 못하였다.

[0081]

실험예 2: 신너 조성물의 성능 평가

[0082]

상기 실시예 및 비교예에 따른 신너 조성물 각각의 성능을 평가하기 위하여, 하기 표 3과 같은 각각의 레지스트를 사용하였다.

표 3

[0083]

구분	레지스트 종류	사용 두께
PR1	I-line 용 PR	25000Å
PR2	KrF용 PR	13000Å
PR3	ArF 용 PR	5000Å
PR4	BARC 용 PR	500Å
PR5	SOH 용 PR	2000Å

[0084]

BARC: 하부 반사 방지막(BARC, bottom antireflection coating)

[0085]

SOH: 스핀 온 하드마스크(spin-on hardmask)

[0086]

또한, 하기 표 4와 같은 단계 및 조건으로 웨이퍼 EBR(Edge Bead Remove) 공정과 포토레지스트 RRC(reducing resist consumption) 공정을 진행하였다.

표 4

구분	시간 (sec)	기관 회전속도 (rpm)	분사물질
1단계	5	0	
2단계	1	0	RRC용 신너 조성물
3단계	0.1	1000	
4단계	1	1800	포토레지스트
5단계	1	100	
6단계	20	1500~2000	
7단계	5	1000~2000	EBR용 신너 조성물
8단계	1	0	

[0087]

[0088]

[0089]

각각의 조성물에 대한 RRC 성능 평가 결과는 3등급으로 구분하여 하기 표 5에 나타내었다.

또한, 실시예 2 및 비교예 1에 따른 조성물을 사용하여 상기 표 3의 PR 5에 대한 RRC 성능 평가를 진행하였으며, 그 결과에 대한 광학현미경 사진을 도 1에 나타내었다. 이 때, 레지스트 사용량은 0.7cc이다.

표 5

[0090]

구분	PR 1	PR 2	PR 3	PR 4	PR 5
실시예 1	○	○	○	○	○
실시예 2	○	○	○	○	○
실시예 3	○	○	○	○	○
실시예 4	○	○	○	○	○
실시예 5	○	○	○	○	○
실시예 6	○	○	○	○	○
실시예 7	○	○	○	○	○
실시예 8	○	○	○	○	○
실시예 9	○	○	○	○	○
실시예 10	○	○	○	○	○
실시예 11	○	○	○	○	○
실시예 12	○	○	○	○	○
실시예 13	○	○	○	○	○
실시예 14	○	○	○	○	○
비교예 1	X	X	△	△	△
비교예 2	X	X	△	△	△
비교예 3	X	X	X	△	△
비교예 4	X	X	○	○	○
비교예 5	△	△	○	○	○
비교예 6	△	△	○	○	○
비교예 7	X	○	○	△	△
비교예 8	△	○	○	△	△
비교예 9	△	△	○	○	○

[0091]

[0092]

[0093]

[0094]

[0095]

○ : 포토레지스트 코팅 균일도가 균일하고 일정한 상태

△ : 포토레지스트의 코팅 균일도가 90% 이상 양호한 상태

X : 포토레지스트의 코팅 상태가 기관 가장자리가 불량한 상태

각각의 조성물에 대한 EBR 성능 평가 결과는 4등급으로 구분하여 하기 표 6에 나타내었다.

또한, 실시예 2 및 비교예 1에 따른 조성물을 사용하여 상기 표 3의 PR 5에 대한 EBR 성능 평가를 진행하였으며, 그 결과에 대한 광학현미경 사진을 도 1에 나타내었다.

표 6

[0096]

	PR 1	PR 2	PR 3	PR 4	PR 5
실시예 1	○	○	○	○	○
실시예 2	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 3	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 4	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 5	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 6	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 7	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 8	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 9	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 10	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 11	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 12	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 13	◎	◎	◎	◎	◎
실시예 14	◎	◎	◎	◎	◎
비교예 1	△	△	X	X	X
비교예 2	△	△	X	X	X
비교예 3	△	△	○	○	○
비교예 4	△	△	○	○	○
비교예 5	△	△	○	○	○
비교예 6	△	△	X	X	X
비교예 7	△	△	○	○	○
비교예 8	○	○	○	△	△
비교예 9	◎	◎	○	△	△

[0097]

◎: EBR 후 EBR 면이 직진도가 균일하고 일정한 상태

[0098]

○: EBR 후 EBR 면이 직진도가 80% 이상 양호한 상태

[0099]

△: EBR 후 EBR 면의 직진도가 50~80% 인 상태

[0100]

X : EBR 후 EBR 면의 직진도가 50% 미만인 상태

[0101]

상기 표 5 및 6에 나타난 바와 같이, 실시예에 따른 신너 조성물을 사용하면 RRC 및 EBR 공정의 결과가 모두 우수한 반면, 비교예에 따른 신너 조성물은 각각의 레지스트 종류 또는 공정에 따라 성능에 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 특히, 비교예 5, 6 및 9의 경우에는 점도와 휘발 시간은 적절한 범위를 만족하지만, 성능 평가에서 실시예의 신너 조성물에 비해 만족스럽지 못한 결과를 얻었다.

[0102]

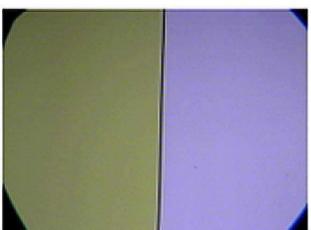
이상과 같은 결과를 볼 때, 본 발명에 따른 신너 조성물은 화학식 1의 알콕시알콜을 함유함으로써, 레지스트의 종류 및 공정에 대한 다양한 조건에 있어서 균일하고 우수한 성능을 유지할 수 있음을 알 수 있다.

[0103]

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

	RRC 사진	EBR 사진
실시예 2		
비교예 1		