



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110874025 B

(45) 授权公告日 2024.05.24

(21) 申请号 201910734591.8

(22) 申请日 2019.08.09

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110874025 A

(43) 申请公布日 2020.03.10

(30) 优先权数据  
10-2018-0103333 2018.08.31 KR

(73) 专利权人 易案爱富科技有限公司  
地址 韩国京畿道

(72) 发明人 李斗元 李相大 李明镐 宋明根

(74) 专利代理机构 成都超凡明远知识产权代理  
有限公司 51258  
专利代理师 魏彦 金相允

(51) Int.Cl.

G03F 7/42 (2006.01)

G03F 7/16 (2006.01)

(56) 对比文件

KR 20010057590 A, 2001.07.04

JP 2002173700 A, 2002.06.21

US 2018120708 A1, 2018.05.03

KR 20180047671 A, 2018.05.10

CN 101578556 A, 2009.11.11

CN 104272193 A, 2015.01.07

CN 106483769 A, 2017.03.08

KR 20110021189 A, 2011.03.04

US 2003157441 A1, 2003.08.21

US 2015355545 A1, 2015.12.10

审查员 黄文蕊

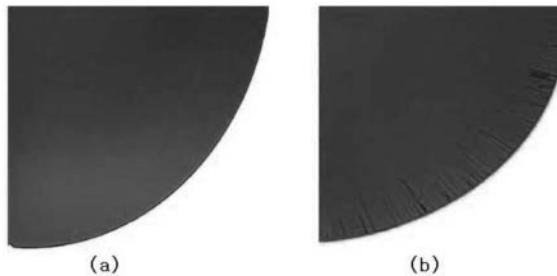
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

稀释剂组合物、基板处理方法及半导体元件  
制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种稀释剂组合物、利用该组合物的基板处理方法及利用该方法的半导体元件制造方法,更详细而言,涉及一种适用于光刻胶减量涂覆、边缘光刻胶去除工艺等,能够减少光刻胶使用量,且能够去除晶片边缘或背面的多余的光刻胶的稀释剂组合物、利用该组合物的基板的处理方法及利用该方法的半导体元件的制造方法。



1. 一种稀释剂组合物,其中,包含 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯及 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯,

其中,相对于所述 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯及 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯的总重量,包含25至40重量%的 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、15至45重量%的丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及30至50重量%的丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯,

其中,相对于所述 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯及 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯的总重量,还包含2至18重量%的 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯。

2. 根据权利要求1所述的稀释剂组合物,其中,

所述 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯是选自由甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯所组成的组中的任一种或两种以上的混合物。

3. 根据权利要求1所述的稀释剂组合物,其中,

所述丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚选自由丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丙醚及丙二醇丁醚所组成的组中的任一种以上。

4. 根据权利要求1所述的稀释剂组合物,其中,

所述丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯选自由丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、丙二醇异丙醚乙酸酯及丙二醇丁醚乙酸酯所组成的组中的任一种以上。

5. 根据权利要求1所述的稀释剂组合物,其中,

所述组合物还包含表面活性剂。

6. 根据权利要求5所述的稀释剂组合物,其中,

所述 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯选自由2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、2-羟基异丁酸丙酯、2-羟基异丁酸异丙酯、2-羟基异丁酸丁酯及2-羟基异丁酸叔丁酯所组成的组中的任一种以上。

7. 一种基板处理方法,其中,利用权利要求1至6中任一项所述的稀释剂组合物处理基板。

8. 根据权利要求7所述的基板处理方法,其中,

包括去除涂覆到基板的边缘部或背面部的多余的光刻胶的步骤。

9. 一种半导体元件的制造方法,其中,利用权利要求1至6中任一项所述的稀释剂组合物。

10. 根据权利要求9所述的半导体元件的制造方法,其中,

包括在涂覆有稀释剂组合物的基板上喷射并旋涂光刻胶的步骤。

## 稀释剂组合物、基板处理方法及半导体元件制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀释剂组合物、利用该组合物的基板处理方法及利用该方法的半导体元件制造方法。更详细而言,涉及一种稀释剂组合物,其适用于光刻胶减量涂覆(Reduce Resist Coating,RRC)、边缘光刻胶去除(Edge Bead Removed,EBR)工艺等,以能够减少光刻胶使用量,并且能够去除晶片边缘或背面的多余的光刻胶。

### 背景技术

[0002] 在半导体制造工艺中,通过旋涂法将包含光敏物质及溶剂的光刻胶均匀地涂覆到基板上形成的导电金属膜或氧化膜等后,经过曝光、显影、蚀刻及剥离工艺来制造微电路图案。

[0003] 此时,曝光工艺是通过利用紫外线区域的短波长光将所需图案精细地曝光到涂膜上的方式来实现的,其对外部或内部污染物质非常敏感。因此,在涂覆工艺中涂覆到基板的边缘或背面的多余的残留光刻胶等污染物在后续的曝光工艺中成为致命的污染源,因此必需去除。

[0004] 另外,在基板表面涂覆光刻胶之前,可以先涂覆稀释剂来增强光刻胶的表面粘附性,但将具有高极性的树脂作用于实现微图案的KrF、ArF的光刻胶组成物的情况下,通过现有的稀释剂无法均匀扩散地涂覆光刻胶,会导致在基板边缘发生不良显影等各种问题。

[0005] 因此,有必要研究能够解决这些问题的稀释剂组合物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献1:韩国公开专利第2007-0074901号

[0008] 专利文献2:韩国公开专利第2007-0069891号

### 发明内容

[0009] 本发明是为了解决上述问题而提出的,其目的在于,提供一种能够有效去除涂覆到基板的边缘或背面的多余的光刻胶的稀释剂组合物。

[0010] 另外,本发明的另一目的在于,提供一种即使使用少量的用于实现图案的光刻胶也能够均匀地涂覆到基板的整个面上且能够大量节约所述光刻胶使用量的稀释剂组合物。

[0011] 另外,本发明的另一目的在于,提供一种对于多种光刻胶及下部反射防止膜(BARC)具有优秀的溶解性,能够显著提高光刻胶减量涂覆(Reduce Resist Coating,RRC)及边缘光刻胶去除(Edge Bead Removed,EBR)特性的稀释剂组合物。

[0012] 另外,本发明的另一目的在于,提供一种在基板涂覆光刻胶之前利用本发明的稀释剂组合物处理基板的方法。

[0013] 另外,本发明的另一目的在于,提供一种利用所述稀释剂组合物极大地提高半导体制造收率的半导体元件制造方法。

[0014] 另外,本发明的另一目的在于,提供一种利用本发明的稀释剂组合物去除基板的光刻胶的方法。

[0015] 为了实现如上所述的目的,本发明的一实施方式提供一种包含 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯的稀释剂组合物。

[0016] 本发明一实施例的稀释剂组合物相对于稀释剂组合物总重量,可包含20至45重量%的 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、5至55重量%的丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及20至60重量%的丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯。

[0017] 在本发明一实施例的稀释剂组合物中,所述 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯可以是选自由甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯所组成的组中的任一种或两种以上的混合物。

[0018] 在本发明一实施例的稀释剂组合物中,所述丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚可以选自由丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丙醚及丙二醇丁醚所组成的组中的任一种以上。

[0019] 在本发明一实施例的稀释剂组合物中,所述丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯可以选自由丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、丙二醇异丙醚乙酸酯及丙二醇丁醚乙酸酯所组成的组中的任一种以上。

[0020] 本发明一实施例的稀释剂组合物还可包含选自 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯及表面活性剂中的任一种以上。

[0021] 在本发明一实施例的稀释剂组合物中,所述 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯可以选自由2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、2-羟基异丁酸丙酯、2-羟基异丁酸异丙酯、2-羟基异丁酸丁酯及2-羟基异丁酸叔丁酯所组成的组中的任一种以上。

[0022] 另外,本发明的另一实施方式涉及一种利用所述稀释剂组合物处理基板的基板处理方法。

[0023] 本发明一实施例的基板处理方法可以是去除涂覆在基板的边缘部或背面的多余的光刻胶的方法。

[0024] 另外,本发明的另一实施方式涉及一种利用稀释剂组合物去除基板的光刻胶的方法,其中,所述稀释剂组合物包含 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯。

[0025] 优选地,本发明一实施例的组合物相对于稀释剂组合物总重量,可以包含20至45重量%的 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、5至55重量%的丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及20至60重量%的丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯。

[0026] 优选地,本发明一实施例的 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯可以是选自由甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯所组成的组中的任一种或两种以上的混合物,丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚可以选自由丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丙醚及丙二醇丁醚所组成的组中的任一种以上,丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯可以选自由丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、丙二醇异丙醚乙酸酯及丙二醇丁醚乙酸酯所组成的组中的任一种以上。

[0027] 本发明一实施例的组合物还可包含选自 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯和表面活性剂中的任一种以上。

[0028] 优选地,本发明一实施例的 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯可以选自由2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、2-羟基异丁酸丙酯、2-羟基异丁酸异丙酯、2-羟基异丁酸丁酯及2-羟基异丁酸叔丁酯所组成的组中。

[0029] 优选地,本发明一实施例的光刻胶可以为涂覆在基板的边缘部或背面部的多余的光刻胶。

[0030] 另外,本发明的另一实施方式涉及一种利用所述稀释剂组合物的半导体元件的制造方法。

[0031] 本发明一实施例的半导体元件的制造方法可以包括在基板上涂覆稀释剂组合物之后在其上喷射并旋涂光刻胶的步骤。

[0032] 具体而言,本发明一实施例的半导体元件的制造方法可以包括在涂覆有稀释剂组合物的基板上涂覆光刻胶的步骤,其中,所述稀释剂组合物包含 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯。

[0033] 优选地,本发明的半导体元件的制造方法的一实施例的组合物相对于稀释剂组合物总重量,可以包含20至45重量%的 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、5至55重量%的丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及20至60重量%的丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯。

[0034] 本发明一实施例的 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯可以是选自由甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯所组成的组中的任一种或两种以上的混合物,丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚可以选自由丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丙醚及丙二醇丁醚所组成的组中的任一种以上,丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯可以选自由丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、丙二醇异丙醚乙酸酯及丙二醇丁醚乙酸酯所组成的组中的任一种以上。

[0035] 本发明一实施例的组合物还可包含选自 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯和表面活性剂中的任一种以上。

[0036] 优选地,本发明一实施例的 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯可以选自由2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、2-羟基异丁酸丙酯、2-羟基异丁酸异丙酯、2-羟基异丁酸丁酯及2-羟基异丁酸叔丁酯构成的组中的任一种以上。

[0037] 本发明一实施例的光刻胶的涂覆可以是喷洒光刻胶并旋涂。

[0038] 本发明的稀释剂组合物具有能够迅速且完整地去除基板的边缘或背面的多余的光刻胶的效果。

[0039] 另外,将光刻胶涂覆到基板上之前,已利用稀释剂组合物对基板进行了表面处理,因此即使使用少量的光刻胶也能够基板的整个面上均匀涂覆光刻胶,进而大幅改善涂覆速度,具有减少光刻胶的使用量的同时提高工艺效率及生产率的效果。

[0040] 另外,本发明的稀释剂组合物对于多种光刻胶、下部反射防止膜、底层(underlayer)具有优异的溶解性,具有能够进一步提高光刻胶减量涂覆及边缘光刻胶去除工艺效率的效果。

[0041] 另外,本发明使半导体制造工艺中有可能发生的颗粒生成最少,显著减少不良率,提高工艺效率,从而具有能够进一步提高半导体制造收率的效果。

## 附图说明

[0042] 图1是示出基于本发明的实施例1(a部分)和比较例1(b部分)的光刻胶减量涂覆工艺的涂覆的均匀性的图。

[0043] 图2是示出基板的初始状态(a部分)、进行光刻胶减量涂覆工艺时通过比较例1的

颗粒去除不良的状态 (b部分) 以及通过实施例1的颗粒去除良好的状态 (c部分) 的图。

[0044] 图3是示出基于本发明的实施例1 (a部分) 和比较例1 (b部分) 的边缘光刻胶去除工艺的边缘光刻胶去除剖视图的图。

[0045] 图4是示出基于本发明的实施例1 (a部分) 和比较例1 (b部分) 的边缘光刻胶去除工艺的边缘光刻胶去除剖面的膨胀程度的图。

[0046] 图5是示出为了测定基板的均匀度而进行厚度测定的点的图。

### 具体实施方式

[0047] 以下,通过包括附图的具体实施方式或实施例对本发明的稀释剂组合物进行详细说明。可以通过以下的实施例更好地理解本发明。以下的实施例是用于示例本发明,而非限制由权利要求书限定的保护范围。

[0048] 另外,除非另有不同的定义,所有技术术语及科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常所理解的含义相同的含义。

[0049] 在本发明的说明中所使用的术语仅用于有效地叙述特定具体例。另外,除非上下文另有特别指示,说明书及权利要求书中使用的单数形式也旨在包括复数形式。

[0050] 本发明中的术语“基板”可以使用多种物质。作为一例,可以使用硅、石英、玻璃、硅晶片、高分子、金属及金属氧化物等,但不限于此。在本发明中,除非特别提及,是指硅晶片,但不限于此。

[0051] 本发明中的术语“烷基”及“烷氧基”包括直链或支链形式。

[0052] 另外,本发明中的术语“烷基”可以是被取代的或未被取代的,除非另有记载,可以是未被取代的。

[0053] 在半导体制造工艺中,光刻技术 (photolithography) 工艺将光刻胶涂覆到晶片上,转印图案后,通过基于转印图案的蚀刻工艺,构成具有微图案的电子电路。在这种工艺中,重要的是在晶片表面均匀地涂覆光刻胶和去除涂覆后多余涂覆到晶片的边缘 (edge) 或背面的光刻胶。尤其,多余地涂覆到晶片的边缘或背面的光刻胶在蚀刻、离子注入等后续工艺中引起各种不良,可能导致半导体制造收率降低的问题。

[0054] 对此,利用通过喷嘴在晶片边缘部分上下喷射稀释剂的方法。此时,作为稀释剂使用多种混合溶剂,但具有无法充分去除i-Line、KrF、ArF等多种光刻胶,工艺中产生颗粒等问题。

[0055] 因此,本发明的发明人认识到现有稀释剂在光刻胶去除性能方面的局限性,为了提高工艺效率需要进行改善,并为了解决这些问题,对稀释剂组合物深入研究,通过包含C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基丙酸酯、丙二醇C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基醚及丙二醇C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基醚乙酸酯的成分组合,从而实现了提高对于多种光刻胶的溶解力性能,尤其,能够迅速且完整地去除多余地涂覆到晶片边缘或背面的光刻胶。另外,发现在将光刻胶涂覆到晶片表面的工艺中,在预先将稀释剂涂覆到晶片表面以增强稀释剂和光刻胶的粘合力的光刻胶减量涂覆 (Reduce Resist Coating) 工艺中强化性能,从而即使使用少量用于实现图案的光刻胶,也可迅速且均匀地涂覆在基板的整个面上,进而能够极大地节约光刻胶的使用量,由此完成了本发明。

[0056] 以下,将具体说明本发明的稀释剂组合物。

[0057] 本发明一实施方式的稀释剂组合物包含C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基丙酸酯、丙二醇

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基醚及丙二醇C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基醚乙酸酯。所述组合物中的这些成分的组合对于含有高极性的树脂的多种光刻胶具有进一步增强的溶解性能。尤其,与现有稀释剂相比,极大地提高晶片边缘或背面的光刻胶的去除效率,来显著降低不良率,从而具有使半导体制造收率最高的效果。另外,能够进一步增强光刻胶减量涂覆工艺中抑制基板上产生颗粒的抑制力。与此同时,增强了与光刻胶的粘合力,通过少量的光刻胶也能够实现均匀的涂覆,因此具有显著减少光刻胶使用量的效果。

[0058] 根据本发明的一实施方式,所述C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基丙酸酯对于光刻胶的溶解力优异。另外,通过包含表现出分子内极性的烷氧基、酯基的结构能够易于捕获极性物质,因此更能够易于诱导与具有相反极性的颗粒物质的结合。其具有如下效果:在涂覆光刻胶的光刻胶减量涂覆工艺中提高去除基板上的颗粒的性能,从而能够提高工艺效率。

[0059] 尤其,所述C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基丙酸酯与组合物内的丙二醇C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基醚及丙二醇C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基醚乙酸酯一同使用,从而对于i-Line、KrF、ArF等多种光刻胶实现进一步增强的溶解性能,具有优异的光刻胶去除效果。另外,提高光刻胶减量涂覆工艺效率。其增加基板的表面能,在光刻胶涂覆工艺中能够迅速且均匀地涂覆光刻胶,从而能够进一步提高涂覆性能。

[0060] 只要是具有碳原子数1至10的烷基及碳原子数1至10的烷氧基,则所述C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基丙酸酯的种类不受限制。具体而言,所述C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基丙酸酯中,烷基的碳原子数可以是1至6,烷氧基的碳原子数可以是1至6,但不限于此。作为更具体的一例,可以是选自由甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯所组成的组中的任一种或两种以上的混合物,但并不一定限于此。

[0061] 在不阻碍实现本发明的目的的范围,所述C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基丙酸酯的含量不受限制,但相对于稀释剂组合物总重量,可以为20至45重量%,优选为25至40重量%,更优选为30至35重量%。在上述范围内,能够进一步增强对于多种光刻胶的溶解性能,能够迅速且完整地去除基板的边缘或背面的光刻胶。另外,即便使用少量的光刻胶,也可在基板上迅速且均匀地扩散光刻胶,在能够进一步提高光刻胶减量涂覆工艺效率的方面非常有效。

[0062] 根据本发明的一实施方式,所述丙二醇C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基醚对于光刻胶的溶解力优异,尤其,通过与组合物内其他成分的组合,能够有效率地去除边缘光刻胶去除工艺中产生的边珠。同时,在不产生额外的颗粒方面是有效的。另外,由于具有高挥发度,易于控制组合物的挥发特性。因此,对防止基板污染、提高工艺的速度及工艺效率更有效。

[0063] 只要是具有碳原子数1至10的烷基,则所述丙二醇C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基醚的种类可以不受限制。此时,用于实现本发明的目的的烷基更优选单烷基,但不限于此。

[0064] 具体而言,所述烷基的碳原子数可以是1至6,作为更具体的一例,可以是选择由丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丙醚及丙二醇丁醚所组成的组中的任一种或两种以上的混合物,但并不一定限于此。

[0065] 在不阻碍实现本发明的目的的范围,所述丙二醇C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基醚的含量不受限制,相对于稀释剂组合物总重量,可以为5至55重量%,优选为10至50重量%,更优选为15至45重量%。在所述范围中,具有以下效果:提高挥发特性,光刻胶在基板上的涂覆性优异,且光刻胶减量涂覆工艺及边缘光刻胶去除工艺中的性能显著提高。

[0066] 根据本发明的一实施方式,所述丙二醇C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基醚乙酸酯在控制组合物的挥发

特性或光刻胶溶解性能方面良好,尤其,通过一同使用所述 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯及丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚,能够进一步提高控制挥发特性及光刻胶溶解性能。另外,去除晶片表面的颗粒的性能优异,并且更有效抑制在光刻胶减量涂覆工艺中可能发生的颗粒或边缘光刻胶去除工艺中的膨胀现象。不仅如此,通过降低组合物的粘度,使得在基板表面迅速扩散,从而能够进一步提高工艺速度。

[0067] 只要是具有碳原子数1至10的烷基,则所述丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯的种类不受限制。此时,用于实现本发明的目的的所述烷基更优选是单烷基,但不限于此。

[0068] 具体而言,所述烷基的碳原子数可以是1至6,作为更具体的一例,可以是选自由丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、丙二醇异丙醚乙酸酯及丙二醇丁醚乙酸酯所组成的组中的任一种或两种以上的混合物,但并不一定限于此。

[0069] 在不阻碍实现本发明的目的的范围内,所述丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯的含量不受限制,相对于稀释剂组合物总重量,可以为20至60重量%,优选为25至55重量%,更优选为30至50重量%,由此通过与组合物中的其他成分组合更有效地提高性能,本发明不受所述数值范围的限制。

[0070] 根据本发明的一实施方式,当所述组合物与所述特定成分组合同时满足成分组成比时,更有利于实现本发明的目的,进而可实现更显著的效果。

[0071] 即,本发明一实施方式的稀释剂组合物根据成分组合以及特定含量范围,在性能方面特别表现出显著差异。在所述组合的组成成分的基础上所增加的添加成分也是如此。这是因为,该技术领域中,根据组合物内成分组合及其成分组成比,特性表现非常多样,故只能表现出显著差异。

[0072] 脱离所述成分组成比时,一部分效果可能难以提高。例如,由于不容易脱去稀释剂组合物,无法期待提高颗粒去除或颗粒生成抑制效率。另外,由于挥发度减少而产生稀释剂残留物,或者无法提高涂覆速度。在脱离本发明提出的范围的情况下可能发生这些情况,但本发明不受所述限定数值范围的限制。

[0073] 根据本发明的一实施方式,所述组合物还可包含 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯。

[0074] 所述 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯通过与组合物内其他成分的组合,提高物性的基础上,还能够改善挥发特性。具体而言,通过高挥发特性增加光刻胶的溶解性及涂覆性,同时避免在基板上不残留物质,从而显著降低不良率,在使半导体制造收率最高的方面更有效。

[0075] 所述 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯的种类不受限制,优选为选自由2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、2-羟基异丁酸丙酯、2-羟基异丁酸异丙酯、2-羟基异丁酸丁酯及2-羟基异丁酸叔丁酯所组成的组中的任一种或两种以上的混合物,但不限于此。

[0076] 在不阻碍实现本发明的目的的范围内,所述 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯的含量不受限制,基于100重量份的 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯的总重量,可以为1至20重量份,优选为2至18重量份,更优选为5至15重量份。

[0077] 另外,本发明一实施方式的稀释剂组合物还可包含表面活性剂。

[0078] 所述表面活性剂能够降低表面张力,即使使用少量的光刻胶,也更加有效地提高在基板的整个面上均匀涂覆光刻胶的速度。这能够进一步提高光刻胶减量涂覆工艺效率。进而,通过与组合物内其他成分的组合进一步改善边缘光刻胶去除特性等更加有利于物性提高效果。

[0079] 在不阻碍实现本发明的目的的范围內,所述表面活性剂的种类不受限制,可以使用选自氟基化合物、离子性表面活性剂及非离子型表面活性剂中的任一种以上。具体而言,可以使用选自阴离子型氟基表面活性剂及非离子型表面活性剂中的任一种以上的氟基表面活性剂。所述阴离子型氟基表面活性剂不仅具有氟,可以在表面活性剂分子内具有阴离子型官能团。作为这些表面活性剂的商业化产品,所述阴离子型氟基表面活性剂可以例举出DIC(DaiNippon Ink&Chemicals)公司的Megaface F-114、F-410、F-510、F511、AGC清美化学公司的Surflon S-111、S-113、S-211等,所述非离子型氟基表面活性剂可以例举出DIC公司的Megaface F-251、F-281、F-430、F-444、F-477、F-552、F-555、F-560、F-561、F-562、F-563、F-565、F-568、F-570、F-571、R-40、R-41、R-43、R-94、RS-55、Rs-56、RS-72-K、RS-75、RS-90、AGC清美化学公司的Surflon S-141、S-145、S-241、S-242、S-243、S-420、S-611、S-651、S-385等,但不限于此。

[0080] 在不阻碍实现本发明的目的的范围內,所述表面活性剂的含量不受限制,基于100重量份的 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯的总重量,可以为0.001至2重量份,优选为0.01至1重量份。

[0081] 另外,当所述表面活性剂与 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯的组合与 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯一同使用时,能够进一步提高工艺速度,具有提高工艺效率的改善效果。

[0082] 包含上述成分的本发明的稀释剂组合物在半导体元件制造工艺中,用于光刻胶减量涂覆工艺的情况下,在涂覆光刻胶之前,可以预先以通常的方法涂覆到基板上。作为一实施方式,在固定的基板中央喷射稀释剂组合物后,旋转基板,使被喷射的稀释剂组合物在基板的整个面上扩散。此时,喷射量可以为1至10cc,具体可以为2至8cc,但不限于此。

[0083] 对于多种光刻胶膜、下部反射防止膜(BARC)、底层(underlayer)而言,本发明一实施方式的稀释剂组合物在晶片上更有效地实现均匀的涂覆性能,与此同时,通过优异的溶解性能,使得光刻胶减量涂覆、边缘光刻胶去除特性优异。尤其,就i-Line、ArF、KrF光刻胶而言,由于光敏树脂组合物的组成物多样,要求控制各种溶剂混合物的组成成分及成分含量,以提高所有组合物的涂覆性、溶解性,本发明的稀释剂组合物对上述所有组合物实现优异的光刻胶减量涂覆及边缘光刻胶去除性能。

[0084] 本发明的另一实施方式,提供一种利用上述的本发明的稀释剂组合物来处理基板的基板处理方法。

[0085] 本发明一实施方式的基板处理方法可以包括:利用所述稀释剂组合物处理基板的步骤;以及在经处理的所述基板上涂覆光刻胶的步骤。

[0086] 利用本发明的稀释剂组合物处理基板后涂覆光刻胶的情况下,使用少量的光刻胶也能够执行均匀且迅速的涂覆工艺,具有降低工艺费用并进一步提高工艺效率,从而使生产率最大的效果。

[0087] 另外,在所述基板处理方法中,利用所述稀释剂组合物处理后,涂覆光刻胶之后,在曝光工艺前可以再次利用所述稀释剂组合物处理基板。这对于曝光工艺前迅速且完整地去除多余地涂覆到基板的边缘部或背面部的光刻胶更有效。

[0088] 只要是使用光刻胶的产品,例如电子元件的制造方法,则没有特别的限制,可适用本发明一实施方式的基板处理方法。作为一具体例,可以为半导体元件或薄膜晶体管液晶

显示元件的制造工艺,但不限于此。

[0089] 另外,本发明提供一种利用本发明的稀释剂组合物去除基板的光刻胶的方法,具体而言,稀释剂组合物包含 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯。

[0090] 优选地,本发明一实施例的组合物相对于稀释剂组合物总重量可以包含20至45重量%的 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、5至55重量%的丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及20至60重量%的丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯。

[0091] 优选地,本发明一实施例的 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯可以是选自由甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯所组成的组中的任一种或两种以上的混合物,丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚可以选自由丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丙醚及丙二醇丁醚所组成的组中的任一种以上,丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯可以选自由丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、丙二醇异丙醚乙酸酯及丙二醇丁醚乙酸酯所组成的组中的任一种以上。

[0092] 本发明一实施例的组合物还可包含选自 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯和表面活性剂中的任一种以上。

[0093] 优选地,本发明一实施例的 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯可以选自由2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、2-羟基异丁酸丙酯、2-羟基异丁酸异丙酯、2-羟基异丁酸丁酯及2-羟基异丁酸叔丁酯所组成的组中。

[0094] 优选地,本发明一实施例的光刻胶可以是涂覆到基板的边缘部或背面的多余的光刻胶。

[0095] 另外,本发明的另一实施方式提供一种半导体元件的制造方法。

[0096] 本发明一实施方式的半导体元件的制造方法可以以本领域公知的方法实施。作为一具体例,可以包括在基板上涂覆稀释剂组合物后在其上喷射并旋涂光刻胶的步骤。此时,通过使用本发明的稀释剂组合物,具有能够在基板上迅速涂覆、提高光刻胶涂覆速度和均匀的涂覆特性的效果。这对提高半导体元件制造收率更有效。

[0097] 另外,本发明提供一种半导体元件的制造方法,其包括在涂覆有稀释剂组合物的基板上涂覆光刻胶的步骤,所述稀释剂组合物包含 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯。

[0098] 优选地,本发明的半导体元件的制造方法的一实施例的组合物相对于稀释剂总重量,可以包含20至45重量%的 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯、5至55重量%的丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚及20至60重量%的丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯。

[0099] 本发明一实施例的 $C_1-C_{10}$ 烷基 $C_1-C_{10}$ 烷氧基丙酸酯可以是选自由甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯及乙氧基丙酸乙酯所组成的组中的任一种或两种以上的混合物,丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚可以选自由丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丙醚及丙二醇丁醚所组成的组中的任一种以上,丙二醇 $C_1-C_{10}$ 烷基醚乙酸酯可以选自由丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、丙二醇异丙醚乙酸酯及丙二醇丁醚乙酸酯所组成的组中的任一种以上。

[0100] 本发明一实施例的组合物还可包含选自 $C_1-C_{10}$ 烷基羟基异丁酸酯和表面活性剂中的任一种以上。

[0101] 优选地,本发明一实施例的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基羟基异丁酸酯可以选自由2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、2-羟基异丁酸丙酯、2-羟基异丁酸异丙酯、2-羟基异丁酸丁酯及2-羟基异丁酸叔丁酯所组成的组中的任一种以上。

[0102] 本发明一实施例的光刻胶的涂覆可以是喷射并旋涂光刻胶。

[0103] 以下,将通过实施例更详细说明本发明的稀释剂组合物、利用该组合物的基板的处理方法、利用该方法的光刻胶的去除方法及半导体元件的制造方法。然而,以下实施例是仅用于详细说明本发明的一个参照,本发明不限于此,可以由各种方式实现。

[0104] (实施例1至8及比较例1至5)

[0105] 按下述表1记载的成分及组成混合,制备了稀释剂组合物。此时,在常温下搅拌实施混合,混合1小时,使其充分溶解。在下述表1中,各成分的含量以MMP、PMA及PM的总重量为100重量%,当MMP、PMA及PM的总重量为100重量份时,基于此以重量份表示剩余部分的含量。

[0106] 【表1】

	MMP (重量%)	PMA (重量%)	PM (重量%)	HBM (重量份)	表面活性剂 (重量份)
实施例 1	20	30	50	-	-
实施例 2	30	30	40	-	-
实施例 3	40	30	30	-	-
实施例 4	20	50	30	-	-
实施例 5	30	30	40	-	0.01
实施例 6	25	30	45	5	-
实施例 7	30	30	40	18	-
实施例 8	30	30	40	18	0.01
比较例 1	-	30	70	-	-
比较例 2	70	30	-	-	-
比较例 3	70	-	30	-	-
比较例 4	30	70	-	-	-
比较例 5	30	-	70	-	-
MMP: 甲氧基丙酸甲酯 PMA: 丙二醇单甲醚乙酸酯 PM: 丙二醇单甲醚 HBM: 甲基羟基异丁酸酯 表面活性剂: DIC 公司的 F-444					

[0107] [0108] (实验例1) 光刻胶减量涂覆性能评价

[0109] 评价了基于稀释剂组合物的光刻胶减量涂覆工艺中对于光刻胶的涂覆均匀性。

[0110] 在常温下,利用喷嘴将所述实施例1至8及比较例1至5中制备的各稀释剂组合物以2cc喷射到12英寸氧化硅基板。之后,将基板以1000rpm旋转5秒,使得稀释剂组合物在晶片上扩散。接着,边将下述表2中记载的光刻胶喷射到基板上并边将基板旋转1秒以涂覆到基板的整个面上。此时,光刻胶的涂覆量为1cc。之后,边降低基板的旋转速度边稳定光刻胶厚度后,以2000rpm旋转基板25秒,使被涂覆的膜干燥。

[0111] 测定所形成的光刻胶膜的均匀度,其结果示于下述表3中。此时,如图5所示,测定12英寸晶片的中央和距离中央30、60、90mm位置的10个点的厚度,并由厚度的偏差计算出均匀度。

[0112] <均匀度评价基准>

[0113] ○:涂覆厚度偏差为1%以下

[0114] △:涂覆厚度偏差超过1%且3%以下

[0115] ×:涂覆厚度偏差超过3%或出现光刻胶撕裂的现象,而呈现出涂覆不良状态

[0116] 【表2】

区分	光刻胶种类	使用厚度 (Å)	粘度 (cSt)
PR A	i-line 用光刻胶	12000	11.5
PR B	KrF 用 光刻胶	3000	7.5
PR C	ArF 用 光刻胶	2000	1.5
BARC	反射防止膜	600	2.5
SOH	硬掩模	1500	1.7

[0118] 【表3】

	PR A	PR B	PR C	BARC	SOH
实施例 1	○	○	○	○	○
实施例 2	○	○	○	○	○
实施例 3	○	○	○	○	○
实施例 4	○	○	○	○	○

	实施例 5	○	○	○	○	○
	实施例 6	○	○	○	○	○
	实施例 7	○	○	○	○	○
	实施例 8	○	○	○	○	○
[0120]	比较例 1	×	×	×	×	×
	比较例 2	△	△	×	×	×
	比较例 3	△	△	×	×	×
	比较例 4	×	×	×	×	×
	比较例 5	×	×	×	×	×

[0121] 如上述表3所示,在本发明的实施例中,即使将光刻胶的使用量设为最少,光刻胶的涂覆均匀性仍优秀,相反,比较例呈现出涂覆均匀性的劣势。这也可从示出基于光刻胶减量涂覆工艺的涂覆的均匀程度的图1中确认到,实施例1(图1的a部分)的涂覆非常优异,相反,比较例1(图1的b部分)呈现出不良的特性。另外,如图2所示,与基板的初始状态(图2的a部分)相比,通过光刻胶减量涂覆工艺,比较例1(图2的b部分)中颗粒去除性能不良,相反,实施例1(图2的c部分)的颗粒去除性能非常优异,效果具有显著的差异。

[0122] (实验例2) 基板上的颗粒去除性能评价

[0123] 用包含颗粒的挥发性液体污染8英寸氧化硅基板后,将在所述实施例1至8及比较例1至5中制备的各稀释剂组合物,在常温下利用喷嘴以2cc喷射到12英寸氧化硅基板。之后,将基板以1000rpm旋转1秒,使得稀释剂组合物在晶片上扩散。接着,将基板以2000rpm旋转20秒,使其干燥。待稀释剂组合物完全挥发后,分析基板表面的颗粒数,将其结果示于下述表4中。

[0124] <评价基准>

[0125] ◎:基板表面的1 $\mu\text{m}$ 颗粒数为500个以下(在括号内记载颗粒数)

[0126] ○:基板表面的1 $\mu\text{m}$ 颗粒数为500个~1000个

[0127] △:基板表面的1 $\mu\text{m}$ 颗粒数为1001个~5000个

[0128] ×:基板表面的1 $\mu\text{m}$ 颗粒数超过5000个

[0129] -:基板表面的1 $\mu\text{m}$ 颗粒数超过5000个

[0130] (在◎的情况下在括号内记载颗粒数,其余情况不记载)

[0131] 【表4】

	基板表面清洁状态	颗粒数
实施例1	◎	226
实施例2	◎	184
实施例3	◎	195
实施例4	◎	212

实施例5	◎	91
实施例6	◎	62
实施例7	◎	43
实施例8	◎	24
比较例1	×	-
比较例2	×	-
比较例3	×	-
比较例4	△	1001 ~ 5000
比较例5	×	-

[0133] 如上述表4所示,可以确认本发明的实施例的稀释剂组合物能够有效减少基板表面的颗粒。这具有能够防止因残留颗粒导致的后续工艺中可能发生的桥接缺陷(bridge defect)或划痕等引起的收率降低的效果。相反,与实施例相比,比较例的颗粒去除性能显著下降。

[0134] (实验例3) 边缘光刻胶去除 (Edge bead removing) 性能评价

[0135] 在所述实验例中形成的光刻胶膜中分别使用所述实施例1至8及比较例1至5的稀释剂组合物以实施边缘光刻胶去除工艺。

[0136] 边缘光刻胶去除工艺利用喷嘴对涂覆到基板的边缘或背面部多余的的光刻胶喷射稀释剂组合物,将基板以1500rpm旋转5秒,以去除边缘光刻胶去除区间的光刻胶后,将基板以2000rpm旋转5秒,使其干燥。

[0137] 对各稀释剂组合物的边缘光刻胶去除性能评价利用Alpha-step (KLA-Tencor Alpha-step IQ) 测定膨胀部分的高度,并将其结果示于下述表5中。

[0138] <评价基准>

[0139] ◎:边缘光刻胶去除剖面的膨胀部分的高度为1000Å以下的状态

[0140] ○:边缘光刻胶去除剖面的膨胀部分的高度超过1000Å且2000Å以下的状态

[0141] △:边缘光刻胶去除剖面的膨胀部分的高度超过2000Å的状态

[0142] ×:边缘光刻胶去除区间有光刻胶的残留异物的状态

[0143] **【表5】**

[0144]

	PR A	PR B	PR C	BARC	SOH
实施例1	◎	◎	◎	◎	◎
实施例2	◎	◎	◎	◎	◎
实施例3	◎	◎	◎	◎	◎
实施例4	◎	◎	◎	◎	◎
实施例5	◎	◎	◎	◎	◎
实施例6	◎	◎	◎	◎	◎
实施例7	◎	◎	◎	◎	◎
实施例8	◎	◎	◎	◎	◎
比较例1	△	△	×	×	×
比较例2	×	△	×	×	×

比较例3	△	×	×	×	×
比较例4	×	×	×	×	×
比较例5	△	×	×	×	×

[0145] 如上述表5所示,可以确认到本发明的实施例的稀释剂组合物的边缘光刻胶去除性能优秀。从图3和图4所确认到,实施例1(图3的a部分)中,边缘光刻胶去除工艺时的剖面非常均匀,比较例1(图3的b部分)中,剖面非常不良(图3)。另外,测定边缘光刻胶去除剖面的膨胀的高度的结果,实施例1(图4的a部分)的膨胀高度的平均仅为**210Å**,比较例1(图4的b部分)的膨胀高度为**1830Å**,可以确认存在明显的差异(图4)。此时,利用Alpha-step测定从被涂覆的部分至进行边缘光刻胶去除的面的高度轮廓(profile)后,通过下述公式1计算膨胀高度。

[0146] <公式1>膨胀高度=界面高度-涂覆厚度

[0147] 如上所述,可以确认到本发明的实施例的稀释剂组合物实现了显著优秀的光刻胶减量涂覆性能及边缘光刻胶去除性能,还能够大大节省光刻胶的使用量,因此通过提高工艺效率的同时节约费用,能够使生产率最高。

[0148] 以上,对本发明的优选实施例进行了说明,然而应明确,本发明可以使用多种变化和等同物,还可对上述实施例适当地变形并以相同的方式应用。因此,所述记载的内容不限制由权利要求书的范围所确定的本发明的范围。

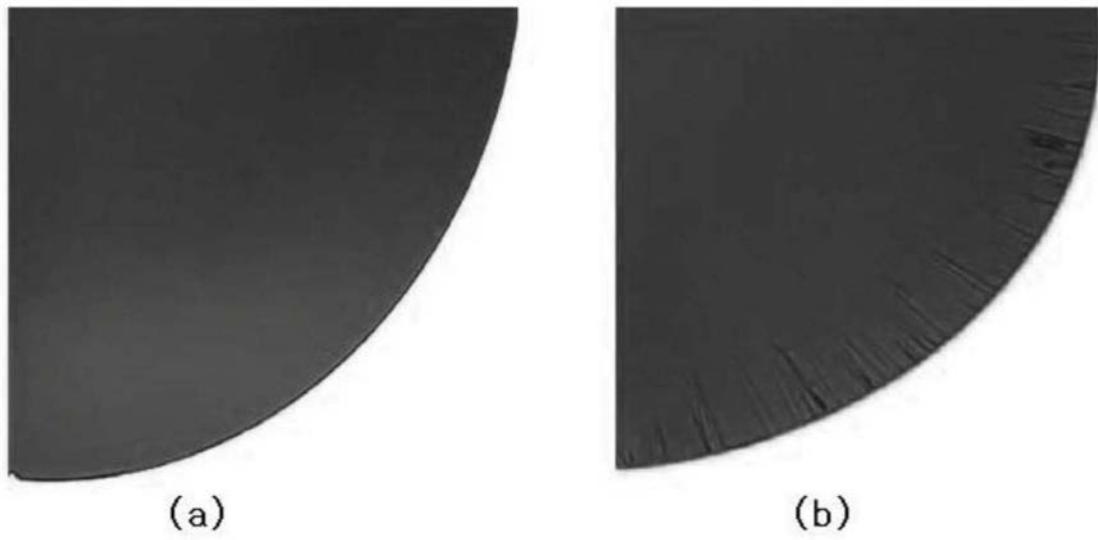


图1

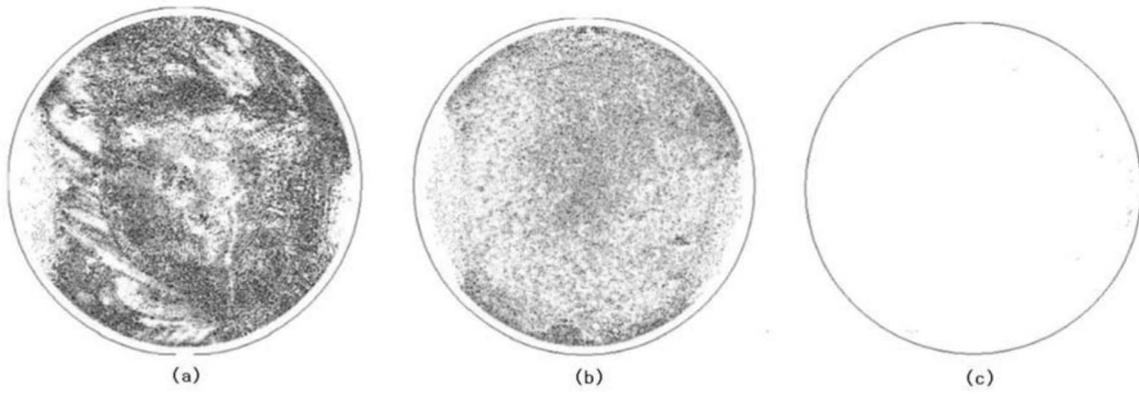


图2

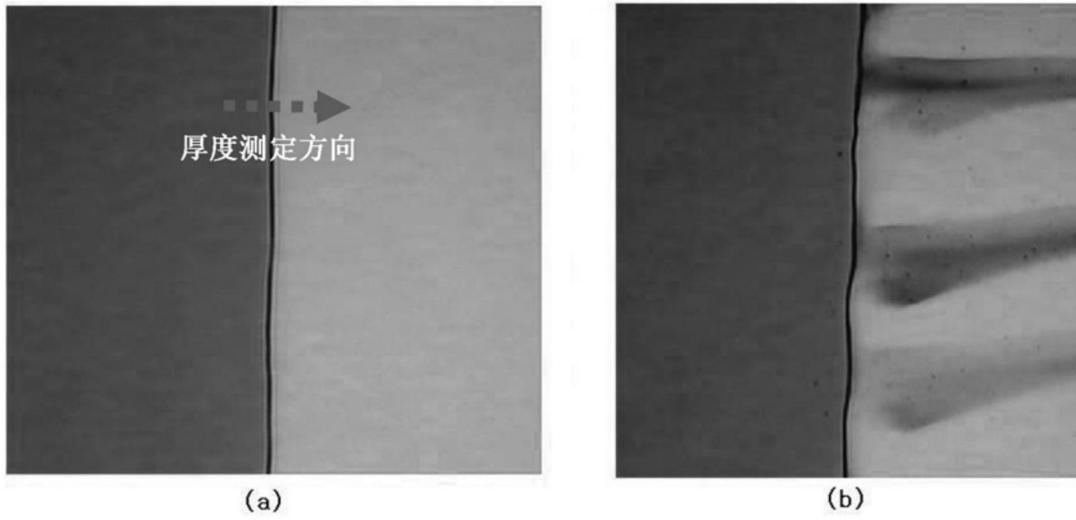


图3

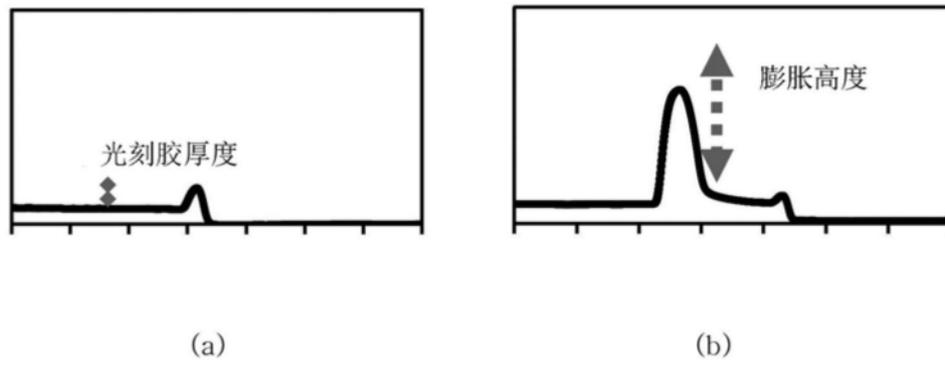


图4

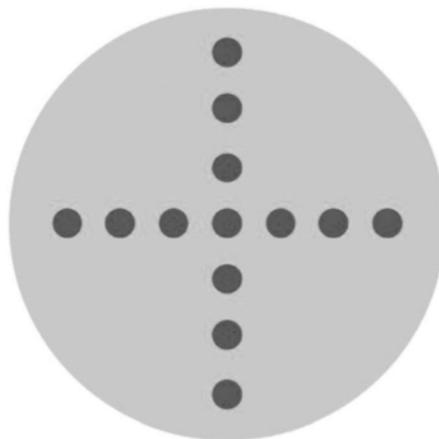


图5