

申請日期	Po. P. 5
案 號	Po 121 PPF
類 別	G03F 7/00

公 告 本  
CP

(以上各欄由本局填註)

554241

## 發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 新型名稱	中 文	用於厚膜光阻劑之邊珠移除劑
	英 文	EDGE BEAD REMOVER FOR THICK FILM PHOTORESISTS
二、發明 人創作	姓 名	1. 喬瑟夫 E. 歐伯藍德 JOSEPH E. OBERLANDER 2. 克瑞格 特瑞諾 CRAIG TRAYNOR 3. 爾尼斯多 S. 西松 ERNESTO S. SISON 4. 傑夫 吉瑞芬 JEFF GRIFFIN
	國 籍	均美國
	住、居所	1. 美國紐澤西州菲里斯柏格市威克斯弗街31號 2. 美國紐澤西州北原野市傑尼斯巷121號 3. 美國佛羅里達州西掌海灘市普迪巷4384號 4. 美國亞歷桑那州米沙市北瑟倫斯路1810號
三、申請人	姓 名 (名稱)	瑞士商克來里恩國際公司 CLARIANT INTERNATIONAL LTD.
	國 籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士慕坦茲市路陶斯街61號
	代 表 人 姓 名	1. 詹 迪黑摩 JAN D'HAEMER 2. 多里 崔維森 DORLI TREVISAN

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權美國 2000年10月20日 09/693,215 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 1 )

發明之背景

本發明係一般性地關於輻射感光正向及負向光阻組合物的領域，如：包含酚醛清漆樹脂或乙烯系酚樹脂的組合物，做為膜形成黏合劑樹脂，和如：酸產生劑的感光劑一起，其可以是例如：萘醌二疊氮或鎘鹽感光劑。產生正向光阻調配物在此藝中為已熟知的，如：美國專利 3,666,473、4,115,128及4,173,470號敘述的那些。這些包括鹼金屬可溶的酚-甲醛酚醛清漆樹脂與感光物質一起，通常是經取代之萘醌二疊氮化合物。樹脂及感光劑被溶解於有機溶劑或溶劑混合物中，並且做為薄膜或塗層被塗覆到適於所要特定用途的基材上。

這些光阻調配物的成膜組份(及光阻形成)在塗覆到適當基材上，起初是不溶在鹼性水溶液中。然而，在曝露經塗覆基材之所選區域於光輻射的所選波長下，該感光組份進行輻射引發的結構性轉變，並且因此使得該光阻塗層的經曝露區域，比(正向光阻)未曝露的區域更溶於鹼性水溶液中。以此方法在基材上產生的光阻釋出型式是用於包括做為曝光光罩之使用或用於微小化積體電子組份製造之型態的用途。在許多工業用途上，特別是微小化電子組份的製造，光阻必須對線及間隔寬度提供高度的解析度到二分之一至四分之一微米或更小的級數。

光阻再產生這些非常小尺寸的能力是二分之一微米或更小的級數，在矽晶片及類似組份上之大規模積體電路生產上是極度重要的。假設使用照相平版法，在此晶片上的電

## 五、發明說明 ( 2 )

路密度只可以增加光阻的解析能力而增加，而提供越來越小的線及間隔。負向光阻，為其中光阻塗層的經曝露區域變成不溶的，並且未曝露的區域以顯影劑溶掉，已被廣泛地使用於半導體工業中的此項目的。然而，正向光阻通常天生地具有較高的解析度，並且已廣泛地在先進微電子裝置中用來取代許多負向光阻。

### 發明之摘要

本發明係關於一種組合物，用來從經此光阻組合物塗覆之基材表面的邊緣，清潔過量的光阻組合物，是使用邊珠移除劑 (EBR)，並且因此在基材的表面上提供大體上為均勻之光阻組合物膜。本發明也係關於一種清潔方法，使用此組合物從基材表面的邊緣來移除過量的光阻組合物膜，而同時提供平滑邊緣的光阻膜。需要溶劑或溶劑混合物，其會有效地並完全地從基材表面的邊緣移除過厚的薄膜光阻 (大於 20-30 微米厚)，因此提供平滑的邊緣並且需要其中無損壞或污染。

用於薄光阻膜的 EBR (少於約 20-30 微米厚) 幾乎總是用來鑄成此薄膜的良好溶劑。然而，用於厚膜光阻的 EBR 需要比用做光阻組合物的良好溶劑多更多。用於光阻之已熟知溶劑，如：環戊酮、丙二醇甲醚 (PGME)、丙二醇甲醚醋酸酯 (PGMEA) 及 PGME 與 PGMEA 的混合物，為用於光阻之良好溶劑。然而，當被用做厚膜光阻的 EBR 時，其皆具有嚴重的缺陷。塗覆厚膜光阻的晶圓表面在使用這些 EBR 之後，通常具有脈狀物並且造成不良的塗層殘留清潔。另外，使

## 五、發明說明 ( 3 )

用EBR於微電子裝置-如:電腦晶片-的生產時,非常優越的是:此厚膜光阻EBR具有極良好的揮發性並且其必須不被用做厚膜光阻的鑄成溶劑。

已經發現包含如:碳酸二甲酯及碳酸二乙酯之碳酸二(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基酯、與如:環戊酮之相容溶劑混合的溶劑混合物,提供非常良好之用於厚膜光阻的EBR。雖然此碳酸二烷基酯溶劑混合物也可用做薄膜光阻及中厚膜光阻的EBR,其發現:用於具有膜厚度大於約20-30微米之厚膜的特別可用性。

本發明提供一種處理置於表面上之光阻組合物膜的方法,該方法包含將該光阻組合物與溶劑混合物接觸,份量是足以在該表面上產生大體上為均勻的光阻組合物膜厚度,其中該溶劑混合物包含以溶劑混合物重量為基礎之從約50至約80重量份數的至少一個碳酸二(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基(二甲基、二乙基、二丙基)酯、及以溶劑混合物重量為基礎之從約20至約50重量份數的環戊酮。該碳酸二烷基酯較佳為碳酸二甲酯,並且碳酸二烷基酯對環戊酮的比率較佳是在從約80:20至50:50的範圍,更佳是從約65:35至80:20,甚至更佳是從約70:30至80:20,並且最佳是約75:25。本發明特佳的方法是進一步包含:以足以因此分散光阻組合物膜到旋轉表面邊緣的速度,旋轉有光阻組合物膜置於其上的表面;將溶劑混合物與光阻組合物膜溶劑混合物的表面接觸,同時繼續旋轉該表面,並且因此提供有光阻組合物置於具有大體上均勻厚度膜的表面。

## 五、發明說明 ( 4 )

本發明進一步提供一種用於光阻組合物之邊珠移除劑 (EBR)，該組合物被置於表面上為膜，該EBR基本上是由溶劑混合物所組成，包含以溶劑混合物重量為基礎之從約50至約80重量份數的至少一個碳酸二(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基酯、及以溶劑混合物重量為基礎之從約20至約50重量份數的環戊酮。該碳酸二烷基酯較佳為碳酸二甲酯，並且碳酸二烷基酯對環戊酮的比率較佳是在從約65:35至50:50的範圍，更佳是從約65:25至80:20，並且最佳是約75:25。

下列特定實例會提供本發明的詳細敘述。然而，這些實例不意欲以任何方式限制本發明之範疇，並且必須不被解釋為限制條件、參數或數值，其必須用來實施本發明。

實例比較例1

一個4吋經六甲基二矽氮烷(HMDS)預處理的晶圓以氮氣吹3秒，同時該晶圓以每分鐘500轉被旋轉。使用Flexi晶圓塗層軌將10毫升的AZ® PLP™ 100 XT光阻劑(可得自AZ Electronic Materials, Clariant Corp. Somerville, N.J.)在15秒的期間內分散到靜態晶圓的表面。然後該晶圓以每分鐘400轉被旋轉5秒鐘，來分散光阻膜到晶圓的頂部外緣。然後該晶圓以每分鐘700轉被旋轉40秒鐘，且然後以每分鐘1200轉被旋轉1秒鐘，以提供約50微米的光阻膜厚度。約35毫升的AZ® 70/30 EBR(邊珠移除劑)，由70重量百分比之丙二醇甲醚(PGME)及30重量百分比之丙二醇甲醚醋酸酯(PGMEA)所組成，然後在140秒的期間內被分散到晶圓的邊緣及底

## 五、發明說明 (5)

部，同時該晶圓以每分鐘700轉被旋轉。然後靜態晶圓被乾燥40秒，並且然後在125°C下軟式烘烤60秒。此EBR失敗是因為被溶解的光阻薄膜被分散到在環上的清潔軌。

### 比較例2

一個8吋經HMDS預處理的矽晶圓在每分鐘500轉下以氮氣吹4秒。Flexi晶圓塗層軌將10毫升的AZ® PLP™ 100 XT光阻劑在10秒的期間內分散到靜態晶圓的表面。然後該經塗覆之晶圓以每分鐘300轉被旋轉10秒鐘，來分散光阻膜到晶圓的邊緣。然後該晶圓以每分鐘2000轉被旋轉1秒鐘，以提供約50微米的光阻膜厚度。然後約12毫升的100%環戊酮EBR在50秒的期間內被分散，同時該晶圓以每分鐘500轉被旋轉到晶圓的頂部外緣。然後約12毫升的100%環戊酮EBR在50秒的期間內被分散到晶圓的頂部外緣及底部，同時該晶圓以每分鐘500轉被旋轉。然後該晶圓在每分鐘300轉下被乾燥40秒。此EBR失敗是因為塗層軌不清潔。

### 比較例3

一個8吋經HMDS預處理的矽晶圓以氮氣吹4秒，同時在每分鐘500轉下旋轉。Flexi晶圓塗層軌將10毫升的AZ® PLP™ 100 XT光阻劑在10秒的期間內分散到靜態晶圓的表面。然後該晶圓以每分鐘300轉被旋轉10秒鐘，來分散光阻膜到晶圓的邊緣。然後該晶圓以每分鐘2000轉被旋轉1秒鐘，以提供約50微米的光阻膜厚度。然後約12毫升的EBR，由75重量百分比之碳酸二甲酯醚(DMC)及25重量百分比之環戊酮(CP)所組成，然後在50秒的期間內被分散

## 五、發明說明(6)

到晶圓的頂部外緣及底部，同時該晶圓以每分鐘500轉被旋轉。然後約12毫升的EBR，由75重量百分比之碳酸二甲酯(DMC)及25重量百分比之環戊酮(CP)所組成，然後在50秒的期間內被分散到晶圓的底部及頂部外緣，同時該晶圓以每分鐘500轉被旋轉。然後該晶圓在每分鐘500轉下乾燥50秒及每分鐘300轉下乾燥40秒。此DMC/CP混合物非常良好地作用為EBR。該塗層軌是清潔的並且光阻邊緣是平滑的。

## 實例4

在十一個靜態4吋經HMDS預處理的矽晶圓之每一個的表面上，將10毫升的AZ® PLP™ 100 XT光阻劑分散到每一個晶圓的中心。然後每一個晶圓以每分鐘700轉被旋轉40秒鐘，來分散光阻膜到晶圓的邊緣，以提供約50微米的光阻膜厚度。如下表I所顯示的，然後EBR被分散到每一個晶圓的頂部外緣，同時以EBR噴霧速率約0.5毫升/秒的針筒將該晶圓以每分鐘700轉旋轉，直到每一個晶圓的邊緣被清潔。然而每一個晶圓被無旋轉地在室溫下乾燥120分鐘。在十一個不同晶圓上的不同EBR結果被顯示於下表I中。

表I

溶劑I	重量百分比I	溶劑II	重量百分比II	經清潔之邊緣	光阻邊緣	評等
DEC	100	---	0	骯髒	鋸齒狀	減分
DEC	70	PGMEA	30	脈狀物	鋸齒狀	減分
DMC	80	醋酸丁酯	20	骯髒	粗糙	減分
DMC	100	---	0	骯髒	平滑	減分

## 五、發明說明(7)

DMC 95	環戊酮	05	骯髒	平滑	減分
DMC 90	環戊酮	10	骯髒	平滑	減分
DMC 85	環戊酮	15	微量/更多	平滑	減分
DMC 80	環戊酮	20	微量	平滑	零
DMC 75	環戊酮	25	清潔	平滑	加分
DMC 60	環戊酮	40	微量	平滑	零
DMC 50	環戊酮	50	微量	平滑	零

## 評等系統

<u>光阻邊緣</u>	<u>經清潔之邊緣</u>	<u>評等</u>
平滑/幾乎平滑	清潔	加分
平滑/幾乎平滑	微量骯髒	零
鋸齒狀/粗糙	骯髒	減分
鋸齒狀/粗糙	脈狀物	減分
平滑	骯髒	減分

實例 5

在六個4吋經HMDS預處理的矽晶圓的表面上，將10毫升的AZ® PLP™ 100 XT光阻劑分散到中心。然後每一個晶圓以每分鐘700轉被旋轉40秒鐘，來分散光阻膜到晶圓的邊緣，以提供約50微米的光阻膜厚度。如下表II所顯示的，EBR被分散到每一個晶圓的頂部外緣，同時使用以EBR噴霧速率約0.5毫升/秒的針筒，將該晶圓以每分鐘700轉旋轉10秒的時間。然後每一個晶圓在室溫下乾燥120分鐘。在六個

## 五、發明說明(8)

不同晶圓上的六種不同EBR結果被顯示於下表II中。

表II

溶劑I	重量百分比I	溶劑II	重量百分比II	經清潔之邊緣	光阻邊緣	評等
DEC	100	---	0	不清潔	漲出	減分
DEC	70	PGMEA	30	不清潔	漲出	減分
DMC	80	醋酸丁酯	20	漲出	粗糙	減分
DMC	100	---	0	不清潔	漲出	減分
DMC	75	環戊酮	25	清潔	平滑	加分
DMC	50	環戊酮	50	微量	平滑	減分

實例6

在四個靜態4吋經HMDS預處理矽晶圓每一個的表面上，將10毫升的AZ® PLP™ 100 XT光阻劑分散到每一個晶圓的中心。然後每一個晶圓以每分鐘1400轉被旋轉20秒鐘，來分散光阻膜到晶圓的邊緣。此高旋轉速度模擬離心力，影響在直徑大許多之晶圓上的EBR。如下表III所顯示的，然後使用以EBR噴霧速率約0.5毫升/秒的針筒在20秒的期間內，將約10毫升的EBR分散到每一個晶圓的頂部外緣，同時該晶圓以每分鐘1400轉被旋轉。然後每一個靜態晶圓在室溫下乾燥120分鐘。在四個不同晶圓上的四種不同EBR結果被顯示於下表III中。

表III

溶劑I	重量百分比I	溶劑II	重量百分比II	經清潔之邊緣	光阻邊緣	評等
環戊酮	90	二氧戊環	10	漲出	粗糙	減分
環戊酮	25	DMC	75	清潔	平滑	加分

## 五、發明說明(9)

環戊酮 100	---	0	脈狀物	粗糙	減分
環戊酮 28	DMC	72	不清潔	平滑	減分

實例 7

在三個4吋經HMDS預處理矽晶圓每一個以氮氣吹3秒，同時該晶圓以每分鐘500轉被旋轉。使用Flexi晶圓軌道塗覆器將AZ® PLP™ 100 XT光阻劑(10毫升)在15秒的期間內分散到每一個靜態晶圓上。然後每一個晶圓以每分鐘1100轉被旋轉20秒鐘，來分散光阻膜到晶圓的邊緣，以提供約60微米的光阻膜厚度。如下表IV所顯示的，然後以EBR噴霧速率約0.25毫升/秒在81秒的期間內，EBR被分散到每一個晶圓的頂部外緣，同時該晶圓以每分鐘300轉旋轉。然後相同的EBR以相同的方式在15秒的期間內被分散到底部晶圓，同時該晶圓以每分鐘300轉被旋轉。然後每一個晶圓在每分鐘300轉下乾燥30秒，並且然後在120°C下軟式烘烤380秒。在三個不同晶圓上的三種不同EBR結果被顯示於下表IV中。

表 IV

<u>溶劑I</u>	<u>重量百分比I</u>	<u>溶劑II</u>	<u>重量百分比II</u>	<u>經清潔之邊緣</u>	<u>光阻邊緣</u>	<u>評等</u>
環戊酮 50		DMC	50	漲出	粗糙	減分
環戊酮 25		DMC	75	清潔	平滑	加分
環戊酮 75		DMC	25	清潔	平滑	加分

除非另述之，所有的份數及百分比以重量計，並且所有的溫度以攝氏度計。靜態晶圓是不被旋轉或轉動的。

實例 8

## 五、發明說明(10)

在兩個靜態4吋經HMDS預處理矽晶圓上，將10毫升的AZ® PLP™ 100 XT光阻劑分散到每一個晶圓表面的中心。然後每一個晶圓以每分鐘700轉被旋轉40秒鐘，來分散光阻膜到晶圓的邊緣，以提供約50微米的光阻膜厚度。如下表V所顯示的，使用以EBR噴霧速率約0.5毫升/秒的針筒在約15秒的期間內，將EBR分散到每一個靜態晶圓的頂部，同時該晶圓以每分鐘700轉旋轉。然後每一個晶圓在室溫下乾燥120分鐘。在三個不同晶圓上的三種不同EBR結果被顯示於下表V中。

表V

溶劑I	重量百分比I	溶劑II	重量百分比II	經清潔之邊緣	光阻邊緣	評等
DEC	100	---	0	骯髒	鋸齒狀	減分
DEC	50	環戊酮	50	清潔	粗糙	減分
DEC	70	環戊酮	30	微量	平滑	加分

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：用於厚膜光阻劑之邊珠移除劑)

一種用於在一表面上呈膜狀之光阻組合物之邊珠移除劑，其基本上是由溶劑混合物所組成，包含以溶劑混合物重量為基礎之從約50至約80重量份數的至少一個碳酸二(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基酯、及以溶劑混合物重量為基礎之從約20至約50重量份數的環戊酮。本發明亦提供一種用來處理置於表面上的光阻組合物膜之方法，該方法包含將光阻組合物與溶劑混合物接觸，溶劑混合物之用量係足以在整個表面上產生大體上為均勻的光阻組合物膜厚度，其中溶劑混合物包含以溶劑混合物重量為基礎之從約50至約80重量份數的至少一個碳酸二(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基酯、及以溶劑混合物重量為基礎之從約20至約50重量份數的環戊酮。

## 英文發明摘要(發明之名稱：EDGE BEAD REMOVER FOR THICK FILM PHOTORESISTS)

An edge bead remover for a photoresist composition disposed as a film on a surface, consisting essentially of a solvent mixture comprising from about 50 to about 80 parts by weight, based on the weight of the solvent mixture, of at least one di(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl carbonate and from about 20 to about 50 parts by weight, based on the weight of the solvent mixture, of cyclopentanone. A method is also provided for treating a photoresist composition film disposed on a surface which method comprises contacting the photoresist composition with a solvent mixture, in an amount sufficient to produce a substantially uniform film thickness of the photoresist composition across the surface, wherein the solvent mixture comprises from about 50 to about 80 parts by weight, based on the weight of the solvent mixture, of at least one di(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl carbonate and from about 20 to about 50 parts by weight, based on the weight of the solvent mixture, of cyclopentanone.

## 六、申請專利範圍

## 公 告 本

1. 一種用來處理置於表面上的光阻組合物膜之方法，該方法包含將該光阻組合物與溶劑混合物接觸，溶劑混合物之用量係足以在整個表面上產生大體上為均勻之該光阻組合物的膜厚度，其中該溶劑混合物包含以溶劑混合物重量為基礎之從50至80重量份數的至少一個碳酸二(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基酯、及以溶劑混合物重量為基礎之從20至50重量份數的環戊酮。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該碳酸二烷基酯為碳酸二甲酯。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該碳酸二烷基酯對環戊酮的比率是從65:35至80:20。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該碳酸二烷基酯對環戊酮的比率是從70:30至80:20。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該碳酸二烷基酯對環戊酮的比率是75:25。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，進一步包含於以足以將光阻組合物膜分散到旋轉表面邊緣的速度下，旋轉有光阻組合物膜置於其上的表面；將溶劑混合物與光阻組合物膜溶劑混合物的表面接觸，同時繼續旋轉該表面，並且藉此提供具有實質上均勻厚度之光阻組合物膜的表面。
7. 一種用於在一表面上呈膜狀之光阻組合物之邊珠移除劑，其基本上是由溶劑混合物所組成，包含以溶劑混合物重量為基礎之從50至80重量份數的至少一個碳酸二

## 六、申請專利範圍

- (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)烷基酯、及以溶劑混合物重量為基礎之從20至50重量份數的環戊酮。
8. 如申請專利範圍第7項之溶劑混合物，其中該碳酸二烷基酯為碳酸二甲酯。
  9. 如申請專利範圍第7項之溶劑混合物，其中該碳酸二烷基酯對環戊酮的比率是從65:35至80:20。
  10. 如申請專利範圍第7項之溶劑混合物，其中該碳酸二烷基酯對環戊酮的比率是從70:30至80:20。
  11. 如申請專利範圍第7項之溶劑混合物，其中該碳酸二烷基酯對環戊酮的比率是75:25。