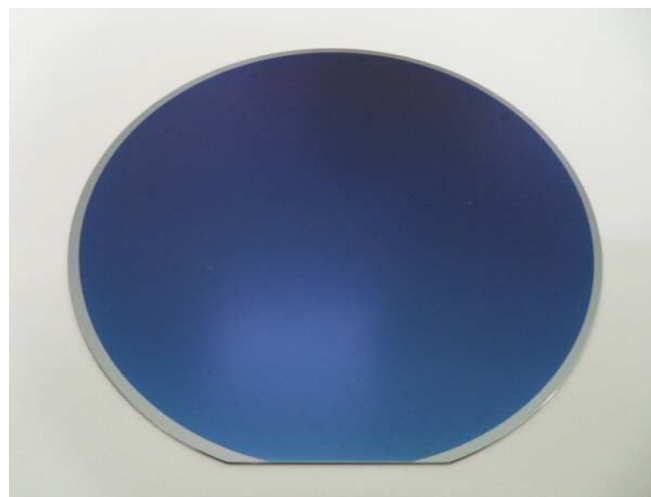
	(19) 대한민국특허청(KR)	(45) 공고일자	2015년09월17일
	(12) 등록특허공보(B1)	(11) 등록번호	10-1554103
		(24) 등록일자	2015년09월11일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.)			
	G03F 7/42 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01)		
(21) 출원번호	10-2014-0070219	(73) 특허권자	동우 화인켐 주식회사
(22) 출원일자	2014년06월10일		전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
심사청구일자	2014년06월25일	(72) 발명자	김정환
(56) 선행기술조사문헌	전라북도 익산시 서동로 494, 102호(동우화인켐 사원아파트)		
KR1020110021189 A*	이경호		
KR1020130130437 A*	경기도 오산시 여계산로 21, 605-602 (금암마을휴먼시아데시앙6단지아파트)		
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌	송인각		
	대전광역시 동구 성동로 74, 101동 1307호 (자양동, 동아아파트)		
	(74) 대리인		
	두호특허법인		
전체 청구항 수 : 총 7 항		심사관 : 조승현	

(54) 발명의 명칭 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물

(57) 요약

본 발명은 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물 및 이를 이용한 반도체 소자 또는 박막트랜지스터 액정표시소자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 알킬(탄소수 1 내지 5) 2-히드록시이소부틸레이트 10 내지 80중량%, 프로필렌글리콜 알킬(탄소수 1 내지 5)에테르아세테이트 20 내지 90중량% 및 상기 알킬 2-히드록시이소부틸레이트와 프로필렌글리콜 알킬에테르아세테이트의 총 중량에 대하여 화학식 1의 계면활성제 10 내지 1000ppm을 포함함으로써, 다양한 포토레지스트 및 하부반사방지막(BARC)에 대한 용해력이 우수하고, EBR 성능이 높으며 포토레지스트가 도포된 웨이퍼의 재생 공정에 적용 가능하고, RRC공정 및 포토레지스트의 도포성을 현저히 향상시키는 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물 및 이를 이용하여 포토레지스트를 제거하는 단계를 포함하는 반도체 소자 또는 박막트랜지스터 액정표시소자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

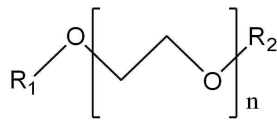
알킬(탄소수 1 내지 5) 2-히드록시이소부틸레이트 20 내지 60중량%;

프로필렌글리콜 알킬(탄소수 1 내지 5)에테르아세테이트 40 내지 80중량%;

및

상기 알킬 2-히드록시이소부틸레이트와 프로필렌글리콜 알킬에테르아세테이트의 총 중량에 대하여 하기 화학식 1의 계면활성제 10 내지 1000ppm으로 이루어진, 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물:

[화학식 1]



(R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10인 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14인 아릴기이고, n은 1 내지 5인 정수임).

**청구항 2**

청구항 1에 있어서, 상기 알킬 2-히드록시이소부틸레이트는 메틸 2-히드록시이소부틸레이트, 에틸 2-히드록시이소부틸레이트, 프로필 2-히드록시이소부틸레이트, 이소프로필 2-히드록시이소부틸레이트, 부틸 2-히드록시이소부틸레이트 및 tert-부틸 2-히드록시이소부틸레이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인, 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서, 상기 프로필렌글리콜 알킬에테르아세테이트는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 이소프로필 에테르 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 부틸 에테르 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인, 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서, 상기 계면활성제는 에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 메틸 에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 프로필 에테르 및 디에틸렌 글리콜 디프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인, 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서, 상기 알킬 2-히드록시이소부틸레이트와 프로필렌글리콜 알킬에테르아세테이트의 총 중량에

대하여 상기 계면활성제 10 내지 500ppm으로 이루어진, 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물.

**청구항 6**

기관에 포토레지스트를 도포하기 전에 위 1 내지 5 중 어느 한 항의 신너 조성물로 상기 기관을 처리하는 기관 처리 방법.

**청구항 7**

기관에 포토레지스트 도포 후 노광 공정 전에 위 1 내지 5 중 어느 한 항의 신너 조성물로 상기 기관을 처리하는 기관 처리 방법.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물 및 이를 이용한 반도체 소자 또는 박막트랜지스터 액정표시소자의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 반도체 소자의 제조공정 중 웨이퍼 상에 감광성 수지 조성물을 도포하고, 설계된 패턴을 전사한 후 이에 따라 식각 공정을 통하여 반도체 집적 회로와 같이 미세한 회로 패턴을 만드는 작업을 포토리소그래피(photolithography) 공정이라 한다. 이는 도포, 노광, 현상, 식각 및 박리공정을 거쳐 얻고자 하는 미세회로 패턴을 구현하는 방법으로 이루어진다.

[0003] 이 때, 노광 공정은 단파장인 자외선영역의 빛을 이용하여 도포막에 원하는 패턴을 미세하게 노광 하는 방식으로 구현되므로 오염원에 민감하게 된다. 따라서, 도포 공정에서 기관에 도포된 포토레지스트 잔사나 오염물들은 노광 공정에서 오염원이 될 수 있으므로 사전에 제거될 필요가 있는데 이 때, 신너 조성물이 EBR(edge bead removing) 공정에 사용되어 왔다.

[0004] 한편, 최근에는 단파장인 KrF 및 ArF(ArF immersion 포함) 광원을 이용하는 포토레지스트가 적용됨에 따라 집적 회로 제조단계에 포토레지스트의 사용량이 미치는 영향이 커지고 있다. 따라서 비용 절감을 위하여 포토레지스트의 사용량을 줄이고자 하는 요구가 있어 왔고, 이를 위해 포토레지스트의 도포 전에 처리제 조성물을 기관 표면에 처리하여 소량의 포토레지스트만으로도 포토레지스트가 기관 전면에 고르게 도포 될 수 있도록 하는 RRR(reducing resist consumption) 공정이 적용되어 왔다.

[0005] 일본공개특허 제2001-188359호는 프로필렌글리콜 에테르 아세테이트와  $\alpha$ -하이드록시아이소낙산메틸을 포함하는 에지 비드 리무버에 대해 기재하고 있는데, 이는 EBR 공정에서 사용될 수 있고 rework 성능이 우수하나 RRC 공정에서 사용될 수 없는 문제가 있다.

[0006] 또한, 일본공개특허 제2005-2277770호는 프로필렌글리콜 에테르 아세테이트와 메틸 2-하이드록시-2-메틸 프로피오네이트에 에틸 락테이트 또는 에틸 3-에톡시 프로피오네이트를 필수적으로 포함하고, 이에 불소계, 비이온성 또는 이온성 계면활성제를 추가적으로 포함할 수 있는 신너 조성물에 대해 개시하고 있으나, 계면활성제를 포함하지 않은 경우에는 RRC 공정에 적용이 어렵고 상기와 같은 계면활성제를 포함할 경우에는 RRC 공정에 적용될 수 는 있으나 계면활성제가 웨이퍼 표면에 잔류하여 rework 성능이 낮다는 문제가 있다.

[0007] 따라서, 기존의 EBR 공정에 충분히 적용 가능하면서도 RRC 효율이 높은 처리제 조성물의 개발이 요구되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2001-188359호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 제2005-2277770호

**발명의 내용**

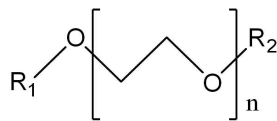
**해결하려는 과제**

- [0009] 본 발명은 EBR 공정뿐만 아니라 RRC 공정에 동시에 사용될 수 있는 신너 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기 신너 조성물을 사용하는 기관 처리 방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 1. 알킬(탄소수 1 내지 5) 2-히드록시이소부틸레이트 10 내지 80중량%; 프로필렌글리콜 알킬(탄소수 1 내지 5)에테르아세테이트 20 내지 90중량%; 및 상기 알킬 2-히드록시이소부틸레이트와 프로필렌글리콜 알킬에테르아세테이트의 총 중량에 대하여 하기 화학식 1의 계면활성제 10 내지 1000ppm을 포함하는, 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물:

[0012] [화학식 1]



- [0013]
- [0014] ( $\text{R}_1$  및  $\text{R}_2$ 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10인 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14인 아릴기이고,  $n$ 은 1 내지 5인 정수임).
- [0015] 2. 위 1에 있어서, 상기 알킬 2-히드록시이소부틸레이트는 메틸 2-히드록시이소부틸레이트, 에틸 2-히드록시이소부틸레이트, 프로필 2-히드록시이소부틸레이트, 이소프로필 2-히드록시이소부틸레이트, 부틸 2-히드록시이소부틸레이트 및 tert-부틸 2-히드록시이소부틸레이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인, 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물.
- [0016] 3. 위 1에 있어서, 상기 프로필렌글리콜 알킬에테르아세테이트는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 이소프로필 에테르 아세테이트 및 프로필렌 글리콜 부틸 에테르 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인, 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물.
- [0017] 4. 위 1에 있어서, 상기 계면활성제는 에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 메틸 에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 프로필 에테르 및 디에틸렌 글리콜 디프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인, 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물.
- [0018] 5. 위 1에 있어서, 상기 알킬 2-히드록시이소부틸레이트 20 내지 60중량%; 상기 프로필렌글리콜 알킬에테르아세테이트 40 내지 80중량%; 및 상기 알킬 2-히드록시이소부틸레이트와 프로필렌글리콜 알킬에테르아세테이트의 총 중량에 대하여 상기 계면활성제 10 내지 500ppm을 포함하는, 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물.
- [0019] 6. 기관에 포토레지스트를 도포하기 전에 위 1 내지 5 중 어느 한 항의 신너 조성물로 상기 기관을 처리하는 기

판 처리 방법.

[0020] 7. 기판에 포토레지스트 도포 후 노광 공정 전에 위 1 내지 5 중 어느 한 항의 신너 조성물로 상기 기판을 처리하는 기판 처리 방법.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명의 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물은 ArF용 포토레지스트를 비롯한 다양한 포토레지스트 및 하부반사방지막(BARC)에 대해 용해력이 우수하여 EBR 특성이 현저히 높아진다.

[0022] 본 발명의 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물은 포토레지스트가 도포된 웨이퍼의 재생 공정에도 사용될 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물은 소량의 포토레지스트만 사용하여도 포토레지스트가 기판 전면에 고르게 도포될 수 있도록 하여 도포성능을 향상시킬 수 있어 포토레지스트의 사용량을 최소화하기 위한 RRC 공정에서 우수한 효과를 나타낸다.

**도면의 간단한 설명**

[0024] 도 1은 8인치 웨이퍼 상에 실시예 1의 신너 조성물 0.5cc를 도포하고 포토레지스트를 도포하여, 포토레지스트가 웨이퍼 상에 98% 이상 도포된 경우를 나타낸 것이다.

도 2는 8인치 웨이퍼 상에 비교예 7의 신너 조성물 0.5cc를 도포하고 포토레지스트를 도포하여, 포토레지스트가 웨이퍼 상에 94% 미만으로 도포된 경우를 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0025] 본 발명은 알킬(탄소수 1 내지 5) 2-히드록시이소부틸레이트 10 내지 80중량%, 프로필렌글리콜 알킬(탄소수 1 내지 5) 에테르아세테이트 20 내지 90중량% 및 상기 알킬 2-히드록시이소부틸레이트와 프로필렌글리콜 알킬 에테르아세테이트의 총 중량에 대하여 화학식 1의 계면활성제 10 내지 1000ppm을 포함함으로써, 다양한 포토레지스트 및 하부반사방지막(BARC)에 대한 용해력이 우수하고, EBR(엣지 비드 제거, edge bead removing) 성능이 높으며 포토레지스트가 도포된 웨이퍼의 재생 공정에 적용 가능하고, RRC(reducing resist consumption)공정 및 포토레지스트의 도포성을 현저히 향상시키는 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물 및 이를 이용하여 포토레지스트를 제거하는 단계를 포함하는 반도체 소자 또는 박막트랜지스터 액정표시소자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0026] 이하 본 발명을 상세히 설명하기로 한다.

[0027] <신너 조성물>

[0028] 본 발명의 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물은 알킬(탄소수 1 내지 5) 2-히드록시이소부틸레이트를 조성물 총 중량에 대하여 10 내지 80중량%, 바람직하게는 20 내지 60중량%로 포함함으로써 포토레지스트에 대한 우수한 용해성을 확보할 수 있다. 구체적으로, 함량이 10중량% 미만이면 포토레지스트에 대한 용해성이 저하되어 EBR 특성이 저하되고, 80중량%를 초과하면 포토레지스트에 대한 용해성 향상 효과가 미흡하고 조성물의 점도가 상승하여 RRC 공정에서 문제를 유발한다.

[0029] 본 발명에 따른 알킬 2-히드록시이소부틸레이트의 예를 들면, 당 분야에 공지된 것을 특별한 제한 없이 사용할 수 있고 바람직하게는, 메틸 2-히드록시이소부틸레이트, 에틸 2-히드록시이소부틸레이트, 프로필 2-히드록시이소부틸레이트, 이소프로필 2-히드록시이소부틸레이트, 부틸 2-히드록시이소부틸레이트, tert-부틸 2-히드록시이소부틸레이트를 들 수 있으며 이들은 각각 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

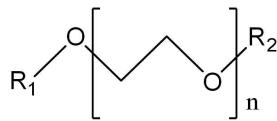
[0030] 또한, 본 발명의 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물은 프로필렌글리콜 알킬(탄소수 1 내지 5)에테르아세테이트를 조성물 총 중량에 대하여 20 내지 90중량% 바람직하게는 40 내지 80중량% 포함하여, 적절한 휘발속도를 구현하여 우수한 EBR 및 RRC 특성을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 함량이 20중량% 미만이면 조성물

의 휘발 속도가 느려져 EBR 프로파일이 불량하게 되고, 90중량%를 초과하면 조성물의 휘발 속도가 빨라져 RRC 특성이 저하된다.

[0031] 본 발명에 따른 프로필렌글리콜 알킬에테르아세테이트는 당 분야에 공지된 것을 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 바람직하게는, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 프로필에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 이소프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 부틸에테르아세테이트 등을 들 수 있으며 이들은 각각 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 레지스트 도포성 개선용 및 제거용 신너 조성물은 화학식 1의 계면활성제를 상기 알킬 2-히드록시이소부틸레이트와 프로필렌글리콜 알킬에테르아세테이트의 총 중량에 대하여 10 내지 1000ppm 바람직하게는 10 내지 500ppm 포함한다.

[0033] [화학식 1]



[0034]

[0035] ( $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10인 알킬기 또는 탄소수 6 내지 14인 아릴기이고,  $n$ 은 1 내지 5인 정수임)

[0036] 본 발명은 상기 계면활성제를 포함함으로써 표면장력을 낮춰 소량의 포토레지스트 만으로도 기판 전면에 포토레지스트가 고르게 도포 될 수 있어 RRC 공정에 적용될 수 있을 뿐만 아니라, 종래의 신너 조성물에 포함되었던 불소계, 비이온성 및 이온성 계면활성제를 사용할 경우에 비해 계면활성제가 기판 표면에 잔류하는 문제를 방지할 수 있고 rework 성능도 개선할 수 있으며, 기타 후 공정상 문제를 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0037] 상기 계면활성제의 함량이 10ppm 미만이면 신너 조성물의 표면장력 감소 효과가 미흡하여 포토레지스트 도포 시 포토레지스트가 균일하게 코팅되지 못하고, 웨이퍼 상의 미세관 패턴 단차를 극복하지 못하여 가장자리가 갈라지는 현상이 발생하고, 1000ppm을 초과하면 웨이퍼 상에 잔류하는 문제가 발생할 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 계면활성제는 당 분야에 공지된 것을 특별한 제한 없이 사용할 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌글리콜 메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 메틸 에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 디프로필 에테르 등을 들 수 있으며, 이들은 각각 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0039] 이와 같은 본 발명의 신너 조성물은 다양한 포토레지스트막 및 하부 반사방지판(BARC)에 대하여 우수한 용해도를 가지며 EBR 특성, rework 특성 및 포토레지스트의 도포성능을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 RRC 특성도 우수하다. 특히, i-라인, KrF, ArF 및 EUV용 포토레지스트의 경우, 구성하는 포토레지스트의 기본 구조가 다르기 때문에, 이들 모두의 용해성 및 도포성을 향상시키기 위한 유기용매의 조성 함량의 조절이 필요하지만, 본 발명의 신너 조성물은 이를 만족시킨다.

[0040] <기판 처리 방법>

[0041] 본 발명은 본 발명에 따른 신너 조성물을 사용하는 기판 처리 방법을 제공한다.

[0042] 본 발명의 기판 처리 방법은 상기 신너 조성물로 상기 기판을 처리하는 단계 및 상기 기판에 포토레지스트를 도포하는 단계를 포함한다.

[0043] 상기 신너 조성물로 기판을 처리한 후 포토레지스트를 도포함으로써, 적은 양의 포토레지스트로 기판을 도포할 수 있게 하여 공정 비용 및 생산성을 향상시킨다.

[0044] 본 발명의 기판 처리 단계는 상기 신너 조성물 처리 후 포토레지스트를 도포하고, 노광 공정 전에 다시 상기 신너 조성물로 상기 기판을 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0045] 상기 단계에서 다시 신너 조성물로 기판을 처리함으로써, 노광 공정 전에 기판의 가장자리부 또는 후면부에 도

포된 불필요한 포토레지스트를 신속하고 효과적으로 제거할 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 기관 처리 방법은 포토레지스트가 사용되는 제품, 예를 들면 전자 소자의 제조방법이라면 특별한 제한 없이 적용될 수 있다. 구체적인 예를 들면, 반도체 소자 또는 박막트랜지스터 액정표시소자의 제조방법에 적용될 수 있다.

[0047] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0048] **실시예 및 비교예**

[0049] 교반기가 설치되어 있는 혼합조에 표 1에 기재된 성분 및 조성비로 첨가한 후, 상온에서 1시간 동안 500rpm의 속도로 교반하여 신너 조성물을 제조하였다.

**표 1**

[0050]

구분	알킬 2-히드록시 이소부틸레이트 (A)		프로필렌글리콜 알킬에테르아세테이트 (B)		에틸 락테 이트	에틸 3-에 톡시 프로 피오네이 트	화학식 1의 계면활성제 (C)		플로린계 또는 실리콘계 계면활 성제 (D)	
	종류	중량부	종류	중량부			중량부	중량부	종류	ppm
실시예1	A-1	20	B-1	80	-	-	C-1	10	-	-
실시예2	A-1	40	B-1	60	-	-	C-1	100	-	-
실시예3	A-1	60	B-1	40	-	-	C-1	500	-	-
실시예4	A-1	15	B-1	85	-	-	C-1	550	-	-
실시예5	A-2	20	B-2	80	-	-	C-2	10	-	-
실시예6	A-3	20	B-1	80	-	-	C-3	10	-	-
실시예7	A-2	20	B-3	80	-	-	C-1	10	-	-
비교예1	A-1	100	-	-	-	-	C-1	100	-	-
비교예2	-	-	B-1	100	-	-	C-1	100	-	-
비교예3	A-1	50	B-1	50	-	-	-	-	-	-
비교예4	A-1	40	B-1	60	-	-	-	-	D-1	100
비교예5	A-1	40	B-1	60	-	-	-	-	D-2	100
비교예6	A-1	50	-	-	50	-	-	-	-	-
비교예7	A-1	50	-	-	-	50	-	-	-	-
비교예8	-	-	B-1	50	50	-	-	-	-	-
비교예9	-	-	B-1	50	-	50	-	-	-	-
비교예10	A-1	40	B-1	50	10	-	-	-	-	-
비교예11	A-1	40	B-1	45	-	15	-	-	-	-
비교예12	A-1	40	B-1	50	10	-	-	-	D-1	100
비교예13	A-1	40	B-1	45	-	15	-	-	D-2	100
비교예14	A-1	5	B-1	95	-	-	C-1	5	-	-
비교예15	A-1	85	B-1	15	-	-	C-1	5	-	-
비교예16	A-4	20	B-1	80	-	-	C-1	10	-	-

- A-1: 메틸 2-히드록시이소부틸레이트
- A-2: 에틸 2-히드록시이소부틸레이트
- A-3: 프로필 2-히드록시이소부틸레이트
- A-4: 메틸 2-히드록시프로필레이트
- B-1: 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트
- B-2: 프로필렌글리콜 프로필에테르아세테이트
- B-3: 프로필렌글리콜 에틸에테르아세테이트
- C-1: 디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르
- C-2: 디에틸렌글리콜 디메틸에테르
- C-3: 디에틸렌글리콜 디에틸에테르
- D-1: 플루오리네이트드 아크릴릭 공중합체
- D-2: 폴리디메틸 실록산

**실험예 1: 신너 조성물에 의한 EBR (edge bid removing) 성능 평가**

8인치(inch) 산화 실리콘 기판에 표 2에 기재되어 있는 포토레지스트를 도포한 후, 실시예 및 비교예의 신너 조성물에 대하여, 표 3에 기재되어 있는 조건으로 edge부위의 불필요한 감광막을 제거하는 EBR 실험을 진행하였다. 각 실시예 및 비교예의 신너 조성물들은 압력계가 장치된 가압통에서 공급되며, 이때의 압력은 압력은 1kgf이었고, EBR 노즐에서 나오는 신너 조성물의 유량은 10 내지 30cc/min으로 하였다. 그리고 광학현미경을 이용하여 불필요한 감광막의 제거성능을 평가하여, 그 결과를 하기의 표 4에 나타내었다.

<평가 기준>

◎: EBR 후 감광막에 대한 EBR 라인 균일성(line uniformity)이 일정

○: EBR 후 감광막에 대한 EBR 라인 균일성이 75% 이상으로 양호한 직선 상태

△: EBR 후 에지 부분의 모양이 신너의 용해작용을 받아서 일그러진 상태

X: EBR 후 에지부위의 막에 테일링(tailing) 현상이 발생한 것

**표 2**

구분	조성물 종류	레진 계열	막두께 (μm)
PR 1	i-라인용 PR	Novolac	1.10
PR 2	KrF용 PR	Acetal(PhS)	1.00
PR 3	ArF용 PR	Acrylate	0.18
BARC-1	KrF용 BARC	-	0.06
BARC-2	ArF용 BARC	-	0.04

**표 3**

구분	회전속도 (rpm)	시간 (sec)
분배(disperse) 조건	300-2000	7
스핀코팅	감광막 두께에 따라 조절	-
EBR 조건 1	2000	20
EBR 조건 2	2000	25
EBR 조건 3	1300	6

**표 4**

구분	PR1	PR2	PR3	BARC-1	BARC-2
실시예1	◎	◎	◎	◎	◎
실시예2	◎	◎	◎	◎	◎



실시예3	◎	◎	◎	◎	◎
실시예4	○	○	◎	◎	◎
실시예5	◎	◎	◎	◎	◎
실시예6	◎	◎	◎	◎	◎
실시예7	◎	◎	◎	◎	◎
비교예1	△	△	△	△	△
비교예2	△	△	X	X	X
비교예3	◎	◎	◎	◎	◎
비교예4	◎	◎	◎	◎	◎
비교예5	◎	◎	◎	◎	◎
비교예6	△	△	△	△	△
비교예7	△	△	△	△	△
비교예8	○	○	○	○	○
비교예9	○	○	○	○	○
비교예10	○	○	○	○	○
비교예11	○	○	○	○	○
비교예12	○	○	○	○	○
비교예13	○	○	○	○	○
비교예14	△	△	△	△	△
비교예15	△	△	△	△	△
비교예16	△	△	△	△	△

[0062] 표 4에서 알 수 있듯이, 본 발명의 신너 조성물의 경우 우수한 EBR 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0063] 한편, 본 발명에 따른 계면활성제를 포함하지 않는 경우(비교예 3 내지 5)에는 EBR 특성이 실시예들과 유사하지만, 후술하는 RRC 성능, 코팅 균일성 및/또는 rework 성능에서는 본 발명에 비해 현저하게 저하된다.

[0064] **실험예 2: 포토레지스트 종류에 따른 RRC (reducing resist consumption) 성능 평가**

[0065] 실시예 및 비교예의 신너 조성물을 사용하여 표 2의 5가지의 포토레지스트 및 BARC에 대한 RRC 성능을 시험하였다. 표 5와 같은 레시피에 따라 8인치 산화실리콘 기판에 신너 0.5cc를 도포한 후 PR1 : 1.2cc, PR2 : 1.0 cc, PR3 : 0.8cc, BARC-1 : 0.5cc, BARC-2 : 0.4cc를 각각 도포한 후 웨이퍼상의 포토레지스트 도포 상태를 평가하여 표 6에 그 결과를 나타내었다.

[0066] <평가 기준>

[0067] ◎: 포토레지스트가 웨이퍼 상에 98% 이상 도포된 경우

[0068] ○: 포토레지스트가 웨이퍼 상에 96% 이상 도포된 경우

[0069] △: 포토레지스트가 웨이퍼 상에 94% 이상 도포된 경우

[0070] X: 포토레지스트가 웨이퍼 상에 94% 미만 도포된 경우

**표 5**

[0071]

스텝	시간(sec)	스피드(rpm)	액셀(rpm/sec)	디스펜스(cc)
1	2.5	0	10000	0.5(thinner)
2	1.5	900	10000	0
3	9.5	2000	10000	0
4	3.0	600	10000	0.4-1.2(PR)
5	5.0	1500	10000	0
6	10.0	1000	10000	0

표 6

[0072]

구분	PR1	PR2	PR3	BARC-1	BARC-2
실시예1	◎	◎	◎	◎	◎
실시예2	◎	◎	◎	◎	◎
실시예3	◎	◎	◎	◎	◎
실시예4	○	◎	◎	◎	◎
실시예5	◎	◎	◎	◎	◎
실시예6	◎	◎	◎	◎	◎
실시예7	◎	◎	◎	◎	◎
비교예1	△	△	△	△	△
비교예2	X	X	X	X	X
비교예3	△	△	△	△	△
비교예4	△	△	△	△	△
비교예5	△	△	△	△	△
비교예6	X	X	X	X	X
비교예7	X	X	X	X	X
비교예8	△	△	△	△	△
비교예9	△	△	△	△	△
비교예10	△	△	△	△	△
비교예11	△	△	△	△	△
비교예12	△	△	△	△	△
비교예13	△	△	△	△	△
비교예14	△	△	△	△	△
비교예15	△	△	△	△	△
비교예16	△	△	△	△	△

[0073]

표 6에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 신너 조성물은 비교예들에 비해 우수한 RRC 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0074]

참고로, 실시예 1 및 비교예 7의 신너 조성물을 사용하여 RRC 성능 평가 결과를 나타낸 사진을 도 1(실시예 1) 및 도 2(비교예 7)에 도시하였다.

[0075]

**실험예 3: 포토레지스트 종류에 따른 코팅 균일성 평가**

[0076]

실시예 및 비교예의 신너 조성물을 사용하여 표 2의 5가지의 포토레지스트 및 BARC에 대한 코팅 균일성을 시험하였다. 표 7과 같은 레시피에 따라 8인치 산화실리콘 기판 위에 포토레지스트를 도포 한 후 웨이퍼의 중앙과 웨이퍼의 중앙에서 상, 하, 좌, 우로 각각 3포인트씩 총 13포인트에 대한 포토레지스트의 막두께를 측정하여 표준편차를 산출하였다. 산출된 표준편차로 포토레지스트의 코팅 균일성을 평가하여 그 결과를 표 8에 나타내었다.

[0077]

<평가 기준>

[0078]

◎: 도포 막두께의 표준편차가 평균 막두께의 1% 이하인 경우

[0079]

○: 도포 막두께의 표준편차가 평균 막두께의 2% 이하인 경우

[0080]

△: 도포 막두께의 표준편차가 평균 막두께의 3% 이하인 경우

[0081]

X: 도포 막두께의 표준편차가 평균 막두께의 3% 초과인 경우

표 7

[0082]

스텝	시간(sec)	스피드(rpm)	액셀(rpm/sec)	디스펜스(cc)
1	2.5	0	10000	0.5(thinner)
2	1.5	900	10000	0
3	9.5	2000	10000	0

4	3.0	600	10000	0.4-1.2(PR)
5	5.0	1500	10000	0
6	10.0	1000	10000	0

표 8

[0083]

구분	PR1	PR2	PR3	BARC-1	BARC-2
실시예1	◎	◎	◎	◎	◎
실시예2	◎	◎	◎	◎	◎
실시예3	◎	◎	◎	◎	◎
실시예4	○	◎	◎	◎	◎
실시예5	◎	◎	◎	◎	◎
실시예6	◎	◎	◎	◎	◎
실시예7	◎	◎	◎	◎	◎
비교예1	X	X	△	X	△
비교예2	△	△	X	X	X
비교예3	△	△	△	△	△
비교예4	○	○	○	△	△
비교예5	○	○	○	△	△
비교예6	X	X	△	X	△
비교예7	X	X	△	X	△
비교예8	X	△	△	△	△
비교예9	X	△	△	△	△
비교예10	△	△	△	△	△
비교예11	△	△	△	△	△
비교예12	○	○	○	○	○
비교예13	○	○	○	○	○
비교예14	△	△	△	△	△
비교예15	△	△	△	△	△
비교예16	○	○	○	○	○

[0084]

표 8에서 알 수 있듯이, 본 발명의 신너 조성물은 포토레지스트와 BARC의 종류에 관계없이 코팅이 균일하게 되어 포토레지스트의 도포성능이 향상됨을 알 수 있었다.

[0085]

**실험예 4: 포토레지스트 종류에 따른 rework 성능 평가**

[0086]

실시예 및 비교예의 신너 조성물을 사용하여 표 2의 5가지의 포토레지스트 및 BARC에 대한 rework 성능을 시험하였다. 표 9과 같은 레시피에 따라 8인치 산화실리콘 기판에 5가지 포토레지스트를 도포한 이후 소프트베이킹 공정이 끝난 웨이퍼를 각각의 신너 조성물을 사용하여 rework 공정을 실시하였다. BARC의 경우에는 도포 이후 열처리를 하지 않은 상태에서 각각의 신너 조성물을 사용하여 rework 공정을 실시하였다.

[0087]

Rework 된 산화실리콘 기판을 TOPCON사의 surface scan 장비(Model명: WM-1500)를 사용하여 표면 상태를 평가하였다. 그 결과를 하기의 표 10에 나타내었다.

[0088]

<평가 기준>

[0089]

◎: Surface scan 결과 Rework된 산화실리콘 표면 파티클의 개수가 1000개 미만인 경우

[0090]

○: Surface scan 결과 Rework된 산화실리콘 표면 파티클의 개수가 1000개 이상 2000개 미만인 경우

[0091]

△: Surface scan 결과 Rework된 산화실리콘 표면 파티클의 개수가 2000개 이상 3000개 미만인 경우

[0092]

X: Surface scan 결과 Rework된 산화실리콘 표면 파티클의 개수가 3000개 이상인 경우

표 9

[0093]

스텝	시간(sec)	스피드(rpm)	액셀(rpm/sec)	디스펜스(cc)
1	2	0	10000	0

2	2	1000	10000	0
3	4	1000	10000	2.0 (Thinner)
4	9.5	4000	10000	0
5	0	0	10000	0

표 10

[0094]

구분	PR1	PR2	PR3	BARC-1	BARC-2
실시예1	○	○	○	○	○
실시예2	○	○	○	○	○
실시예3	○	○	○	○	○
실시예4	○	○	○	○	○
실시예5	○	○	○	○	○
실시예6	○	○	○	○	○
실시예7	○	○	○	○	○
비교예1	○	○	○	○	○
비교예2	○	○	△	△	X
비교예3	○	○	○	○	○
비교예4	X	X	X	X	X
비교예5	X	X	X	X	X
비교예6	○	○	○	○	○
비교예7	○	○	○	○	○
비교예8	○	○	△	△	△
비교예9	○	○	△	△	△
비교예10	○	○	○	○	○
비교예11	○	○	○	○	○
비교예12	X	X	X	X	X
비교예13	X	X	X	X	X
비교예14	X	X	X	X	X
비교예15	○	○	○	○	○
비교예16	○	○	△	△	△

[0095]

표 10에서 알 수 있듯이, 본 발명의 신너 조성물은 rework 성능이 우수함을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2

