



(21)申請案號：112124672 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 03 日

(51)Int. Cl. : C09D7/20 (2018.01) C11D7/26 (2006.01)
C11D7/50 (2006.01) C11D11/00 (2006.01)
G03F7/16 (2006.01) G03F7/42 (2006.01)
H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2022/07/14 日本 2022-113284

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)
日本

(72)發明人：岡田拓巳 OKADA, TAKUMI (JP)；星野良輔 HOSHINO, RYOSUKE (JP)；佐藤英之 SATO, HIDEYUKI (JP)；片桐誠之 KATAGIRI, MASAYUKI (JP)；鈴木周 SUZUKI, SHU (JP)；越後雅敏 ECHIGO, MASATOSHI (JP)

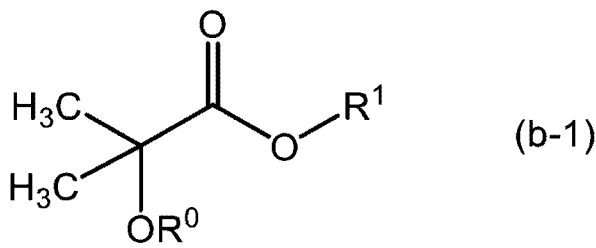
(74)代理人：周良吉；林郁君；周宜新

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱
稀釋劑組成物、及使用該稀釋劑組成物之半導體器件的製造方法

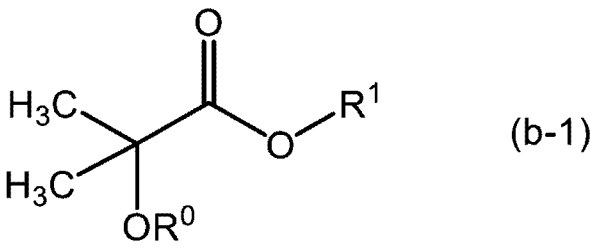
(57)摘要
依照本發明，可提供含有含下列通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)的稀釋劑組成物。

[化1]



上式(b-1)中，R⁰ 為碳數 1~10 之烷基、碳數 6~10 之芳基、或碳數 1~10 之醯基，R¹ 為氫原子、或碳數 1~10 之烷基。

特徵化學式：





【發明摘要】

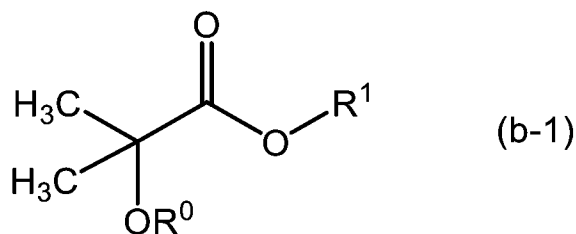
【中文發明名稱】

稀釋劑組成物、及使用該稀釋劑組成物之半導體器件的製造方法

【中文】

依照本發明，可提供含有含下列通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)的稀釋劑組成物。

[化1]

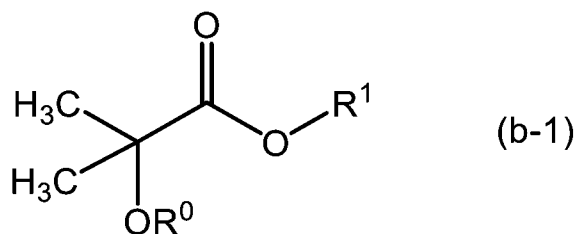


上式(b-1)中，R⁰為碳數1~10之烷基、碳數6~10之芳基、或碳數1~10之醯基，R¹為氫原子、或碳數1~10之烷基。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

稀釋劑組成物、及使用該稀釋劑組成物之半導體器件的製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於稀釋劑組成物、及使用該稀釋劑組成物之半導體器件之製造方法，尤其係關於光阻劑膜或光阻劑下層膜除去用稀釋劑組成物。

【先前技術】

【0002】

製造半導體元件、液晶元件時，會進行利用使用光阻材料之微影進行之微細加工。微影步驟，係在晶圓上塗佈感光性樹脂組成物，轉印設計的圖案後，藉此，經由蝕刻步驟製作如半導體積體電路之微細的電路圖案。其係由經過塗佈、曝光、顯影、蝕刻及剝離步驟來製作欲獲得之微細電路圖案之方法構成。尤其製造半導體元件時，近年來伴隨LSI之高整合化及高速化，要求圖案尺寸之更微細化。為了因應如此的圖案尺寸之微細化，阻劑圖案形成時使用之微影用之光源從KrF準分子雷射(248nm)短波長化為ArF準分子雷射(193nm)、EUV(極紫外線)光源(13.5nm)，所以對於污染源敏感。因此於塗佈步驟塗佈於基板之光阻劑、BARC、SOC、SOG之殘渣及污染物，於曝光步驟可能成為污染源，需要預先除去，此時，稀釋劑組成物使用在EBR(邊緣珠粒移除，edge bead removing)步驟。

【0003】

又，最近由於採用利用係短波長之光源之光阻劑、其下層膜，造成光阻劑、其下層膜之使用量對於積體電路之製造成本造成重大影響。因此為了節省成本，尋求減少光阻劑、其下層膜之使用量。所以，開始採用在光阻劑、其下層膜塗佈前在基板表面塗佈稀釋劑組成物而實施的預濕處理，而即使是僅有少量光阻劑、其下層膜仍可在基板全面均勻地塗佈光阻劑的RRC(阻劑消耗減少，reducing resist consumption)步驟。

【0004】

以往，已開發了各種EBR步驟、RRC步驟中使用的稀釋劑組成物，但並未開發出能夠理想地達成此等步驟的稀釋劑組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2001-188359號公報

[專利文獻2]日本特開2005-227770號公報

[專利文獻3]日本特開2015-232708號公報

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

【0006】

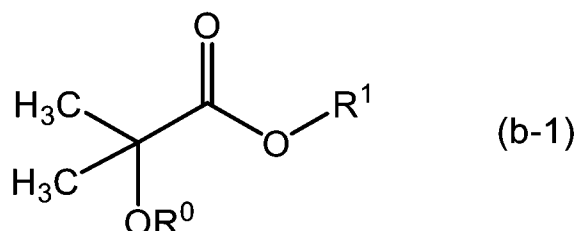
如此，就EBR步驟、RRC步驟等製造各種器件時使用的稀釋劑組成物，尋求開發出能夠充分應用對應多種多樣的光阻劑、其下層膜之EBR步驟而且為了減省製造成本之RRC效率高之稀釋劑組成物。

(解決課題之方式)

【0007】

本案發明人等為了解決上述課題，努力研究，結果發現藉由含有含具有特定結構之化合物之溶劑的稀釋劑組成物，能夠解決上述課題。亦即本發明如下。

<1>一種稀釋劑組成物，含有含下列通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)，
[化1]



上式(b-1)中，R⁰為碳數1~10之烷基、碳數6~10之芳基、或碳數1~10之醯基，R¹為氫原子、或碳數1~10之烷基。

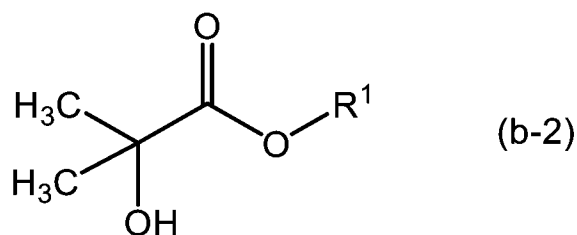
<2>如<1>之稀釋劑組成物，其中，該溶劑(B)不含2-甲氧基異丁酸甲酯(MBM)、2-甲醯氧基異丁酸甲酯(FBM)、及2-乙醯氧基異丁酸甲酯(ABM)。

<3>如<1>或<2>之稀釋劑組成物，其中，該通式(b-1)中之R⁰為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環戊基、環己基、苯基、萘基、甲醯基、乙醯基、丙醯基、或苯甲醯基。

<4>如<1>~<3>中任一項之稀釋劑組成物，其中，該通式(b-1)中之R¹為氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基。

<5>如<1>~<4>中任一項之稀釋劑組成物，其中，該溶劑(B)含有下列通式(b-2)表示之化合物作為該化合物(B1)以外之溶劑(B2)，

[化2]



上式(b-2)中，R¹為氫原子、或碳數1~10之烷基。

<6>如<5>之稀釋劑組成物，其中，該溶劑(B)含有選自由 α -羥基異丁酸甲酯、及 α -羥基異丁酸構成之群組中之1種以上作為該溶劑(B2)。

<7>如<5>或<6>之稀釋劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量以稀釋劑組成物之總量(100質量%)為基準計未達100質量%。

<8>如<5>或<6>之稀釋劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量以該化合物(B1)之總量(100質量%)為基準計為100質量%以下。

<9>一種半導體器件之製造方法，包含下列步驟：

於基板塗佈光阻劑膜材料或光阻劑下層膜材料前，將如<1>~<8>中任一項之稀釋劑組成物塗佈在該基板上。

<10>一種半導體器件之製造方法，包含下列步驟：

於基板塗佈光阻劑膜材料或光阻劑下層膜材料後，於曝光步驟之前將如<1>~<8>任一項之稀釋劑組成物塗佈在該基板上。

<11>一種半導體器件之製造方法，包含下列步驟：

於基板上形成光阻劑膜或光阻劑下層膜，

將該光阻劑膜或光阻劑下層膜使用如<1>~<8>中任一項之稀釋劑組成物予以除去。

<12>如<11>之半導體器件之製造方法，

係使該稀釋劑組成物接觸已形成該光阻劑膜或光阻劑下層膜之該基板之邊緣及/或背面而將該光阻劑膜或光阻劑下層膜予以除去。

<13>如<12>之半導體器件之製造方法，

係邊使已形成該光阻劑膜或光阻劑下層膜之該基板旋轉，邊對於該基板之邊緣及/或背面噴射該稀釋劑組成物而將該光阻劑膜或光阻劑下層膜予以除去。

<14>如<11>~<13>中任一項之半導體器件之製造方法，在將該光阻劑膜或光阻劑下層膜除去之步驟後，更包含使殘留於該基板之該稀釋劑組成物乾燥之步驟。

<15>如<11>~<14>中任一項之半導體器件之製造方法，更包含下列步驟：

將該光阻劑膜進行軟烘，

將該經軟烘之光阻劑膜使用遮罩進行部分曝光，及

將該經曝光之光阻劑膜以顯影液顯影而形成光阻劑圖案。

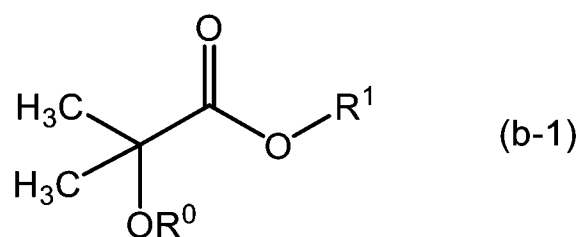
<16>如<11>~<15>中任一項之半導體器件之製造方法，

當在該基板之邊緣及/或背面已形成光阻劑膜或光阻劑下層膜時，更包含下列步驟：

在該基板上形成該光阻劑膜或光阻劑下層膜後，將該基板之邊緣及/或背面之光阻劑膜或光阻劑下層膜予以除去。

<17>一種溶劑組成物，含有溶劑(B)，該溶劑(B)含有下列通式(b-1)表示之化合物(B1)，

[化3]

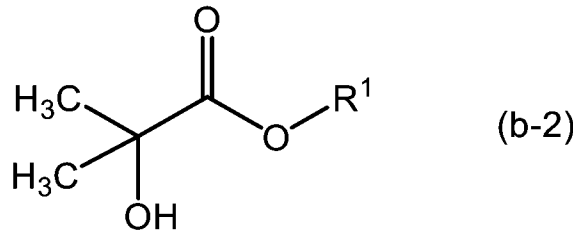


上式(b-1)中， R^0 為碳數1~10之烷基、碳數6~10之芳基、或碳數1~10之醯基， R^1 為氫原子、或碳數1~10之烷基。

<18>如<17>之溶劑組成物，其中，該溶劑(B)不含2-甲氧基異丁酸甲酯(MBM)、2-甲醯氧基異丁酸甲酯(FBM)、及2-乙醯氧基異丁酸甲酯(ABM)。

<19>如<17>或<18>之溶劑組成物，其中，該溶劑(B)含有下列通式(b-2)表示之化合物作為該化合物(B1)以外之溶劑(B2)，

[化4]



上式(b-2)中，R¹為氫原子、或碳數1~10之烷基。

<20>如<19>之溶劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量以溶劑組成物之總量(100質量%)為基準計未達100質量%且0.0001質量%以上。

(發明之效果)

【0008】

依本發明之理想的一態樣之稀釋劑組成物，能夠實施適合各種器件(尤其半導體器件)之製造之基板處理、光阻劑、其下層膜之除去。

【實施方式】

【0009】

〔稀釋劑組成物〕

本發明之稀釋劑組成物，含有含通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)(以下也稱為「成分(B)」)。

【0010】

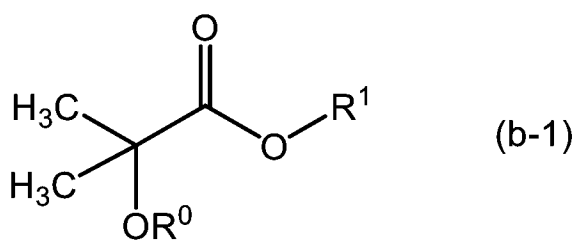
<成分(B)：溶劑>

本發明之一態樣之稀釋劑組成物，含有含下列通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)。

又，化合物(B1)可單獨使用也可將2種以上併用。

【0011】

[化5]



上式(b-1)中， R^0 為碳數1~10之烷基、碳數6~10之芳基、或碳數1~10之醯基， R^1 為氫原子、或碳數1~10之烷基。

【0012】

本發明之一態樣中，前述通式(b-1)中之 R^0 為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環戊基、環己基、苯基、萘基、甲醯基、乙醯基、丙醯基、或苯甲醯基較佳，甲基、乙醯基、或甲醯基更佳。

【0013】

又，本發明之一態樣中，前述通式(b-1)中之 R^1 為氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基較佳，甲基、異丙基、正丁基、或異丁基更佳。

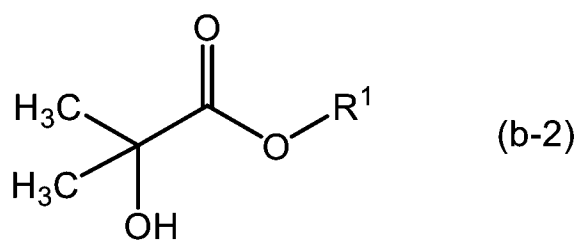
【0014】

惟本發明之一態樣中，考量EBR性能、重工性能之觀點、及考量使用作為預濕液獲得之塗佈膜之面內均勻性之觀點，前述溶劑(B)宜不含2-甲氧基異丁酸甲酯(MBM)、2-甲醯氧基異丁酸甲酯(FBM)、及2-乙醯氧基異丁酸甲酯(ABM)較佳。

【0015】

本發明之一態樣之稀釋劑組成物中，前述溶劑(B)宜含有下列通式(b-2)表示之化合物作為前述化合物(B1)以外之溶劑(B2)較佳。

[化6]



上式(b-2)中， R^1 為氫原子、或碳數1~10之烷基。又，該烷基可為直鏈烷基也可為分支鏈烷基。

就 R^1 而言可選擇之該烷基，例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基等。

【0016】

該等之中，本發明之一態樣中，前述通式(b-2)中之 R^1 為氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基為較佳。

尤其前述溶劑(B)，宜含有選自由2-羥基異丁酸甲酯(HBM)、及2-羥基異丁酸構成之群組中之一者以上作為前述溶劑(B2)較佳。

【0017】

又，本發明之一態樣之稀釋劑組成物中，就溶劑(B2)而言，例如： γ -丁內酯等內酯類；丙酮、甲乙酮、環己酮、甲基-正戊基酮、甲基異戊基酮、2-庚酮等酮類；乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等多元醇類；乙二醇單乙酸酯、二乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、二丙二醇單乙酸酯等具有酯鍵之化合物；前述多元醇類或具有前述酯鍵之化合物之單甲醚、單乙醚、單丙醚、單丁醚等單烷醚或單苯醚等具有醚鍵之化合物；如二噁烷之環族醚類、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、 β -甲氧基異丁酸甲酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、 β -甲醯氧基異丁酸甲酯等化合物(B1)以外之酯類；苯甲醚、乙基苄醚、甲苯酚基甲醚、二苯醚、二苄醚、苯乙醚、

丁基苯醚、乙基苯、二乙基苯、戊基苯、異丙基苯、甲苯、二甲苯、異丙基甲苯、均三甲苯等芳香族系有機溶劑；二甲基亞砜(DMSO)等。

該等溶劑(B2)可單獨使用也可將2種以上併用。

【0018】

惟考量不僅EBR步驟，在RRC步驟亦同時達成之觀點，本發明之稀釋劑組成物中，成分(B)中之化合物(B1)之含有比例，相對於該稀釋劑組成物中含有的成分(B)之總量(100質量%)，較佳為20~100質量%，更佳為30~100質量%，又更佳為50~100質量%，較佳為60~100質量%，尤佳為70~100質量%。

【0019】

又，本發明之一態樣之稀釋劑組成物，就化合物(B1)之含量而言，以溶劑(B)之總量(100質量%)為基準計，考量RRC性能之觀點，為66.67質量%以上較理想，考量EBR性能之觀點，80質量%以上更佳，考量重工性能之觀點，為90質量%以上更理想，考量使用作為預濕液而獲得之塗佈膜之面內均勻性之觀點，99質量%以上更理想，考量抑制使用作為預濕液而獲得之塗佈膜之缺陷之觀點，99.9質量%以上尤佳。

【0020】

又，本發明之一態樣使用之成分(B)，若含有3-羥基異丁酸甲酯作為溶劑(B2)的話，則酸產生劑之溶解性優異，考量EBR性能、重工性能之觀點、及使用作為預濕液而獲得之塗佈膜之面內均勻性優異，考量半導體器件之生產良率提升之觀點，為較理想。若含有3-羥基異丁酸甲酯的話，則接觸角小，考量RRC性能之觀點，為較理想。又，3-羥基異丁酸甲酯之混合方法不特別限定，可利用在化合物(B1)添加3-羥基異丁酸甲酯之方法、於化合物(B1)之製造步驟使其副生或混入而混合之方法中任一者而含有。

【0021】

溶劑(B2)之含量不特別限定，以稀釋劑組成物之總量(100質量%)為基準計，考量利用稀釋劑組成物之乾燥時間縮短獲致生產性提升之觀點，為未達100質量%較理想，50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、1質量%以下更佳，0.1質量%以下更理想，0.01質量%以下尤佳。考量使用作為預濕液而獲得之塗佈膜之面內均勻性優異、半導體器件之生產良率提升之觀點，為0.0001質量%以上較理想，0.001質量%以上更佳，0.01質量%以上又更佳。

【0022】

就溶劑(B2)之含量而言，以化合物(B1)之總量(100質量%)為基準計，考量利用稀釋劑組成物之乾燥時間縮短獲致生產性提升之觀點，為100質量%以下較理想，50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、1質量%以下更佳，0.1質量%以下更理想，0.01質量%以下尤佳。考量使用作為預濕液而獲得之塗佈膜之面內均勻性優異、半導體器件之生產良率提升之觀點，為0.0001質量%以上較理想，0.001質量%以上更佳，0.01質量%以上又更佳。

【0023】

本發明之稀釋劑組成物中，成分(B)之含量可因應用途而適當設定，以該稀釋劑組成物之總量(100質量%)為基準計，可為50質量%以上、54質量%以上、58質量%以上、60質量%以上、65質量%以上、69質量%以上、74質量%以上、77質量%以上、80質量%以上、82質量%以上、84質量%以上、88質量%以上、90質量%以上、94質量%以上、或97質量%以上。又，針對成分(B)之含量，上限值可適當設定，以該稀釋劑組成物之總量(100質量%)為基準計，可為99質量%以下、98質量%以下、96質量%以下、93質量%以下、91質量%以下、86質量%以

下、81質量%以下、76質量%以下、71質量%以下、66質量%以下、或61質量%以下。

又，成分(B)之含量，可從上述上限值及下限值各自之選項之中適當選擇並以任意之組合規定。

【0024】

又，本發明之稀釋劑組成物，也可因應用途，除了上述成分(B)以外更含有其他成分。其他成分，例如：選自界面活性劑、抗氧化劑中之1種以上。又，該等其他成分各自之含量可依成分種類適當選擇，相對於稀釋劑組成物中含有的成分(B)1質量份，為0.000000001~1質量份較理想，更佳為0.000001~0.1質量份，更佳為0.00001~0.001質量份。

【0025】

本發明之一態樣使用之界面活性劑，可無特殊限制地使用該領域中之公知之界面活性劑。較佳為例如乙二醇甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇乙醚、乙二醇甲基乙醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇丙醚、二乙二醇甲基丙醚、二乙二醇乙基丙醚、二乙二醇二丙醚等。它們可各自單獨使用或將2種以上混合使用。

【0026】

本發明之一態樣使用之抗氧化劑，可無特殊限制地使用該領域中之公知之抗氧化劑，例如生育酚系抗氧化劑、苯酚系抗氧化劑、受阻胺系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、苯并三唑系抗氧化劑、二苯基酮系抗氧化劑、羥胺系抗氧化劑、水楊酸酯系抗氧化劑、三吡系抗氧化劑等。

【0027】

・生育酚系抗氧化劑

生育酚系化合物，一般係維生素E，也是天然來源的化學物質。所以，安全性高、環境負荷也小。又，為油溶性，常溫為液體，所以和稀釋劑組成物等之相容性、及耐析出性也優良。

【0028】

生育酚系化合物，例如：生育酚及其衍生物、生育三烯酚及其衍生物。生育酚、生育三烯酚，已知有天然型之化合物(d-體)、非天然型之化合物(l-體)、係該等之等量混合物之外消旋體(dl-體)等區別。天然型之化合物(d-體)、外消旋體(dl-體)也有作為食品添加物等使用者，故為理想。

【0029】

生育酚，具體而言，例如d- α -生育酚、dl- α -生育酚、d- β -生育酚、dl- β -生育酚、d- γ -生育酚、dl- γ -生育酚、d- δ -生育酚、dl- δ -生育酚。

生育三烯酚，具體而言，例如d- α -生育三烯酚、dl- α -生育三烯酚、d- β -生育三烯酚、dl- β -生育三烯酚、d- γ -生育三烯酚、dl- γ -生育三烯酚、d- δ -生育三烯酚、dl- δ -生育三烯酚。

【0030】

生育酚衍生物，具體而言，例如上述生育酚之乙酸酯、菸鹼酸酯、亞麻油酸酯、琥珀酸酯等。生育三烯酚衍生物具體而言，例如上述生育三烯酚之乙酸酯等。

【0031】

・苯酚系抗氧化劑

苯酚系抗氧化劑，例如：受阻酚系抗氧化劑。受阻酚系抗氧化劑，例如：2,4-雙〔(月桂基硫)甲基〕鄰甲酚、1,3,5-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)、1,3,5-參(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)、2,4-雙-(正辛基硫)-6-(4-羥基-3,5-二第三丁基苯胺基)-1,3,5-三吡啶、新戊四醇肆[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、

2,6-二第三丁基-4-壬基苯酚、2,2'-異亞丁基-雙-(4,6-二甲基-苯酚)、4,4'-亞丁基-雙-(2-第三丁基-5-甲基苯酚)、2,2'-硫-雙-(6-第三丁基-4-甲基苯酚)、2,5-二第三戊基-氫醌、2,2'-硫二乙基雙-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯、1,1,3-參(2'-甲基-4'-羥基-5'-第三丁基苯基)-丁烷、2,2'-亞甲基-雙-(6-(1-甲基-環己基)對甲酚)、2,4-二甲基-6-(1-甲基-環己基)-苯酚、N,N'-六亞甲基雙(3,5-二第三丁基-4-羥基-氫桂皮醯胺)、4,4'-亞丁基雙-(6-第三丁基-3-甲基苯酚)、2,2'-亞甲基雙-(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、及丁基羥基苯甲醚等。此外，也能使用具有受阻酚結構之寡聚物型及聚合物型之化合物等。

又，苯酚系抗氧化劑除了上述受阻酚系抗氧化劑以外，也可列舉二丁基羥基甲苯(BHT)、及氫醌。

【0032】

・受阻胺系抗氧化劑

受阻胺系抗氧化劑，例如雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(N-甲基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、N,N'-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亞甲基二胺、2-甲基-2-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)胺基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丙醯胺、肆(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)(1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、聚〔 { 6-(1,1,3,3-四甲基丁基)亞胺基-1,3,5-三吡啶-2,4-二基 } { (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基 } 六甲基 { (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基 } 〕、聚〔 (6-咪啉代-1,3,5-三吡啶-2,4-二基) { (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基 } 六次甲基 { (2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基 } 〕、琥珀酸二甲酯與1-(2-羥基乙基)-4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶之縮聚物、及N,N'-4,7-肆〔 4,6-雙 { 正丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)胺基 } -1,3,5-三吡啶-2-基 〕-4,7-二氮雜癸烷-1,10-二胺等。此外，也可使用具有受阻胺結構之寡聚物型及聚合物型之化合物等。

【0033】

・磷系抗氧化劑

磷系抗氧化劑，例如亞磷酸參(異癸基)酯、亞磷酸參(十三基)酯、亞磷酸苯基異辛基酯、亞磷酸苯基異癸基酯、亞磷酸苯基二(十三基)酯、亞磷酸二苯基異辛基酯、亞磷酸二苯基異癸基酯、亞磷酸二苯基十三基酯、亞磷酸三苯基酯、亞磷酸參(壬基苯基)酯、亞磷酸4,4'-異亞丙基二苯酚烷基酯、亞磷酸參壬基苯基酯、亞磷酸參(二壬基)苯基酯、亞磷酸參(2,4-二第三丁基苯基)酯、亞磷酸參(聯苯)酯、二硬脂基新戊四醇二亞磷酸酯、二(2,4-二第三丁基苯基)新戊四醇二亞磷酸酯、二(壬基苯基)新戊四醇二亞磷酸酯、苯基雙酚A 新戊四醇二亞磷酸酯、四(十三基)4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)二亞磷酸酯、六(十三基)1,1,3-參(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷三亞磷酸酯、3,5-二第三丁基-4-羥基苄基亞磷酸二乙酯、雙(4-第三丁基苯基)亞磷酸鈉、2,2-亞甲基-雙(4,6-二第三丁基苯基)-亞磷酸鈉、1,3-雙(二苯氧基膦醯氧)苯、亞磷酸參(2-乙基己基)酯、亞磷酸三異癸酯、及亞磷酸乙基雙(2,4-二第三丁基-6-甲基苯基)酯等。此外，也可使用具有亞磷酸酯結構之寡聚物型及聚合物型之化合物等。

【0034】

・硫系抗氧化劑

硫系抗氧化劑，例如2,2-硫-二仲乙基雙〔3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯〕、2,4-雙〔(辛基硫)甲基〕鄰甲酚、2,4-雙〔(月桂基硫)甲基〕鄰甲酚、3,3'-硫二丙酸二(十二基)酯、3,3'-硫二丙酸二(十八基)酯、及3,3'-硫二丙酸二(十四基)酯等。此外，也可使用具有硫醚結構之寡聚物型及聚合物型之化合物等。

【0035】

・苯并三唑系抗氧化劑

苯并三唑系抗氧化劑，可使用具有苯并三唑結構之寡聚物型及聚合物型之化合物等。

【0036】

• 二苯基酮系抗氧化劑

二苯基酮系抗氧化劑，例如2-羥基-4-甲氧基二苯基酮、2,4-二羥基二苯基酮、2-羥基-4-正辛氧基二苯基酮、4-十二烷氧基-2-羥基二苯基酮、2-羥基-4-十八烷氧基二苯基酮、2,2'-二羥基-4-甲氧基二苯基酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基二苯基酮、2,2', 4,4'-四羥基二苯基酮、2-羥基-4-甲氧基-5-硫酸基二苯基酮、2-羥基-4-甲氧基-2'-羧基二苯基酮、及2-羥基-4-氯二苯基酮等。此外，也可使用具有二苯基酮結構之寡聚物型及聚合物型之化合物等。

【0037】

• 羥胺系抗氧化劑

羥胺系抗氧化劑，例如羥胺、羥胺硝酸鹽、羥胺硫酸鹽、羥胺磷酸鹽、羥胺鹽酸鹽、羥胺檸檬酸鹽、羥胺草酸鹽等。

【0038】

• 水楊酸酯系抗氧化劑

水楊酸酯系抗氧化劑，例如水楊酸苯酯、水楊酸對辛基苯酯、及水楊酸對第三丁基苯酯等。此外，也可使用具有水楊酸酯結構之寡聚物型及聚合物型之化合物等。

【0039】

• 三吡系抗氧化劑

三吡系抗氧化劑，例如2,4-雙(烯丙基)-6-(2-羥基苯基)1,3,5-三吡等。此外，也可使用具有三吡結構之寡聚物型及聚合物型之化合物等。

【0040】

如此的本發明之稀釋劑組成物，對於多樣的光阻劑膜、光阻劑下層膜(下部抗反射板(BARC)、旋塗式碳膜等塗佈於光阻劑之下層的膜)、光阻劑上層膜(上

部抗反射膜(TARC))，具有優良的溶解度，能夠提升EBR特性、重工特性、及光阻劑膜、光阻劑下層膜、光阻劑上層膜之塗佈性能，不僅如此，RRC特性亦優良。尤其是g射線、i射線、KrF、ArF、EUV或EB用的光阻劑時，構成之光阻劑之基本結構不同，所以為了使它們全部的溶解性及塗佈性提升，需調整有機溶劑之組成含量，但本發明之稀釋劑組成物符合。

【0041】

<半導體器件之製造方法>

本發明之一實施形態，係使用依本發明之稀釋劑組成物之半導體器件之製造方法。

更詳言之，本發明之一實施形態係一種半導體器件之製造方法，包含下列步驟：於基板塗佈光阻劑膜材料、光阻劑上層膜材料或光阻劑下層膜材料前，將上述本發明之稀釋劑組成物塗佈在前述基板上。

又，本發明之另一實施形態係一種半導體器件之製造方法，包含下列步驟：於基板塗佈光阻劑膜材料或光阻劑下層膜材料後，於曝光步驟之前將上述本發明之稀釋劑組成物塗佈在前述基板上。

【0042】

又，本發明之另一實施形態，係一種半導體器件之製造方法，包含下列步驟：於基板上形成光阻劑膜或光阻劑下層膜，及

使用上述本發明之稀釋劑組成物將前述光阻劑膜或光阻劑下層膜予以除去。

該實施形態中，宜為使前述稀釋劑組成物接觸已形成前述光阻劑膜或光阻劑下層膜之前述基板之邊緣及/或背面，而去除前述光阻劑膜或光阻劑下層膜之態樣較佳。

又，此實施形態中，邊使已形成前述光阻劑膜或光阻劑下層膜之前述基板旋轉，邊對於前述基板之邊緣及/或背面噴射前述稀釋劑組成物而將前述光阻劑膜或光阻劑下層膜予以除去之態樣亦為理想。

【0043】

又，在將前述光阻劑膜或光阻劑下層膜除去之步驟後，更包含使殘留於前述基板之該稀釋劑組成物乾燥之步驟之態樣亦為理想。

又，更包含將前述光阻劑膜進行軟烘、將前述經軟烘之光阻劑膜使用遮罩進行部分曝光，及將前述經曝光之光阻劑膜以顯影液顯影而形成光阻劑圖案之步驟之態樣亦為理想。

當在前述基板之邊緣及/或背面已形成光阻劑膜或光阻劑下層膜時，更包含在前述基板上形成前述光阻劑膜或光阻劑下層膜後，將前述基板之邊緣及/或背面之光阻劑膜或光阻劑下層膜予以除去之步驟之態樣亦為理想。

【0044】

以前述稀釋劑組成物處理基板後，塗佈光阻劑、光阻劑下層膜，藉此，能夠以少量的光阻劑、光阻劑下層膜塗佈基板，步驟成本及生產性可提升。

【0045】

本發明之半導體器件之製造方法，也可在以前述稀釋劑組成物處理前述基板後，塗佈光阻劑、光阻劑下層膜，於曝光步驟前更具備以前述稀釋劑組成物處理前述基板之步驟。

【0046】

前述步驟中，藉由更以稀釋劑組成物處理基板，能夠在曝光步驟前，將塗佈在基板之周緣部或後面部之不要的光阻劑、光阻劑下層膜予以迅速且有效地除去。

[實施例]

【0047】

以下利用實施例說明本發明，但是本發明不受該等實施例而有任何限制。
又，實施例中之測定值係使用以下之方法或裝置測定。

【0048】**(1)樹脂之構成單元之含有比例**

樹脂之構成單元之含有比例，係使用 ^{13}C -NMR(型式「JNM-ECA500」、日本電子(股)公司製，125MHz)，將重氯仿作為溶劑使用，以 ^{13}C 之定量模式進行1024次累積測定。

【0049】**(2)樹脂之重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)**

樹脂之Mw及Mn，係以凝膠滲透層析(GPC)，按下列條件，以聚苯乙烯作為標準物質測定。

- 裝置名：日立製LaChrom系列
- 檢測器：RI檢測器L-2490
- 管柱：東曹製TSKgelGMHHR-M 2根+保護管柱HHR-H
- 溶劑：THF(含安定劑)
- 流速1mL/min
- 管柱溫度：40°C

並且，計算算出之樹脂之Mw與Mn之比〔Mw/Mn〕，作為該樹脂之分子量分布之值。

【0050】

以下之實施例及比較例使用之溶劑如下。

<成分(B1)>

• ABM：2-乙醯氧基異丁酸甲酯、前述通式(b-1)中， R^0 為乙醯基， R^1 為甲基之化合物。

• iPAIB：2-乙醯氧基異丁酸異丙酯、前述通式(b-1)中， R^0 為乙醯基， R^1 為異丙基之化合物。

<成分(B2)>

• PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

• HBM：2-羥基異丁酸甲酯

【0051】

以下之實施例及比較例使用之樹脂如下。

(i)甲酚酚醛清漆樹脂EP4080G(旭有機材(股)公司製)

(ii)具有羥基苯乙烯/丙烯酸第三丁酯/苯乙烯=3/1/1(莫耳比)之構成單元之共聚物(丸善石油化學(股)公司製， $M_w=12,000$)

(iii)具有MADM(甲基丙烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯)/GBLM(α -甲基丙烯酸乙氧基- γ -丁內酯)=25/75(莫耳比)之構成單元之共聚物($M_n=3770$)

(iv)XBisN-1：13-(聯苯-4-基)-13H-二苯并吡啶-3,10-二醇(參考「WO2013/024778號」合成。)

【0052】

以下之實施例及比較例使用之酸產生劑如下。

• 酸產生劑(i)：WPAG336(富士軟片和光純藥公司製)

• 酸產生劑(ii)：WPAG145(富士軟片和光純藥公司製)

• 酸產生劑(iii)：九氟丁烷磺酸三苯基鎢(Sigma-Aldrich公司製)

• 酸產生劑(iv)：TPS-C1(Heraeus公司製)

• 酸產生劑(v)：TPS-N3(Heraeus公司製)

• 酸產生劑(vi)：DTBPIO-C1(Heraeus公司製)

• 酸產生劑(vii)：MDT(Heraeus公司製)

【0053】

[溶解性評價]

實施例1a~4a、1b~7b、比較例1a~4a、1b~7b

於實施例使用2-乙醯氧基異丁酸甲酯(ABM)為溶劑、於比較例使用丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)為溶劑，實施對於表1~表2所示之樹脂(i)~(iv)及酸產生劑(i)~(vii)之溶解性評價。

於溶劑中投入樹脂，使樹脂濃度成為(i)30wt%、(ii)35wt%、(iii)15wt%、(iv)25wt%，以目視按以下之基準評價於室溫攪拌24小時後之狀態。

評價A：溶解(以目視確認是澄清的溶液)

評價C：不溶(以目視確認是混濁的溶液)

針對酸產生劑(i)~(vii)，於溶劑中投入酸產生劑，使酸產生劑濃度成為10wt%，以目視按以下之基準評價於室溫攪拌1小時後之狀態。

評價A：溶解(以目視確認是澄清的溶液)

評價C：不溶(以目視確認是混濁的溶液)

結果示於表1~表2。

【0054】

[表1]

	樹脂	樹脂	樹脂	樹脂
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
實施例	1a	2a	3a	4a
ABM	A	A	A	A
比較例	1a	2a	3a	4a
PGMEA	A	A	A	C

【0055】

[表2]

	酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)
實施例	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b
ABM	A	A	A	A	A	A	A
比較例	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b
PGMEA	C	C	A	A	A	A	A

【0056】

若使用本發明之稀釋劑組成物，則對於樹脂(i)~(iv)及酸產生劑(i)~(vii)之溶解性皆為優良，尤其能確認作為EBR用途、重工用途向之稀釋劑組成物係有用。另一方面，若使用比較例之稀釋劑組成物，發現對於樹脂(i)~(iv)及酸產生劑(i)~(vii)之溶解性方面，有部分不溶，能確認稀釋劑組成物作為並非有用。

【0057】

如上，使用符合本實施形態之要件之稀釋劑組成物時，相較於不符合該要件之比較例之稀釋劑組成物，能夠賦予良好的溶解性。只要符合前述本實施形態之要件，則針對實施例記載之稀釋劑組成物以外也能顯示同樣的效果。

【0058】

[溶解性評價]

使用表3及表4所示之溶劑，分別製備實施例A1-1~2-3及比較例A1-1~2-1之稀釋劑組成物。使用該等稀釋劑組成物，實施對於表3及表4所示之樹脂(i)~(iv)及酸產生劑(i)~(ii)之溶解性評價。

<溶劑>

ABM：2-乙醯氧基異丁酸甲酯(參考「WO2020/004466號」合成)

iPAIB：2-乙醯氧基異丁酸異丙酯(參考「WO2020/004466號」合成)

HBM：2-羥基異丁酸甲酯(三菱瓦斯化學公司製)

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯(東京化成工業(股)公司製)

<樹脂>

(i)甲酚酚醛清漆樹脂EP4080G(旭有機材(股)公司製)

(ii)具有羥基苯乙烯/丙烯酸第三丁酯/苯乙烯=3/1/1(莫耳比)之構成單元之共聚物(丸善石油化學(股)公司製， $M_w=12,000$)

(iii)具有MADM(甲基丙烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯)/GBLM(α -甲基丙烯酸鹽氧- γ -丁內酯)=25/75(莫耳比)之構成單元之共聚物($M_n=3770$)

(iv)XBisN-1：13-(聯苯-4-基)-13H-二苯并吡啶-3,10-二醇(參考「WO2013/024778號」合成。)

<酸產生劑>

(i)：WPAG336(富士軟片和光純藥公司製)

(ii)：WPAG145(富士軟片和光純藥公司製)

【0059】

在表3、4所示之稀釋劑組成物中投入樹脂，使樹脂濃度成為(i)30wt%、(ii)35wt%、(iii)15wt%、(iv)25wt%，並投入酸產生劑，使表3、4所示之酸產生劑濃度成為1wt%。以目視按以下之基準評價於室溫攪拌24小時後之狀態。

評價S：溶解(以目視確認是澄清的溶液)

評價A：大致溶解(以目視確認是大致澄清的溶液)

評價C：不溶(以目視確認是混濁的溶液)

結果示於表3及表4。

【0060】

[表3]

	溶劑	樹脂	樹脂	樹脂	樹脂
		(i)	(ii)	(iii)	(iv)
		酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑
		(i)	(i)	(i)	(i)
實施例 A1-1	ABM	S	S	A	S
實施例 A1-2	iPAIB/HBM (9：1 重量比)	S	S	S	S
實施例 A1-3	iPAIB/HBM (5：5 重量比)	S	S	S	S
比較例 A1-1	PGMEA	C	C	C	C

【0061】

[表4]

	溶劑	樹脂	樹脂	樹脂	樹脂
		(i)	(ii)	(iii)	(iv)
		酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑	酸產生劑
		(ii)	(ii)	(ii)	(ii)
實施例 A2-1	ABM	S	S	A	S
實施例 A2-2	iPAIB/HBM (9：1 重量比)	S	S	S	S
實施例 A2-3	iPAIB/HBM (5：5 重量比)	S	S	S	S
比較例 A2-1	PGMEA	C	C	C	C

【0062】

由表3可知，實施例A1-1~A1-3製備之稀釋劑組成物相較於比較例A1-1之稀釋劑組成物，對於樹脂及酸產生劑之溶解性優良。

由表4可知，實施例A2-1~A2-3製備之稀釋劑組成物相較於比較例A2-1之稀釋劑組成物，對於樹脂及酸產生劑之溶解性優良。

【0063】

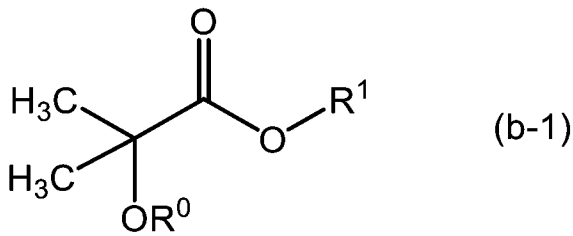
本發明之稀釋劑組成物，對於多樣的光阻劑膜、光阻劑下層膜(下部抗反射板(BARC)、旋塗式碳膜等塗佈在光阻劑之下層之膜)、光阻劑上層膜(上部抗反

射膜(TARC))，有優良的溶解度，不僅能提升EBR特性、重工特性、及光阻劑膜、光阻劑下層膜、光阻劑上層膜之塗佈性能，RRC特性也優良。尤其g射線、i射線、KrF、ArF、EUV或EB用之光阻劑時，構成之光阻劑之基本結構不同，故為了使它們全部之溶解性及塗佈性提升，需調節有機溶劑之組成含量，但是本發明之稀釋劑組成物符合。只要是符合前述本實施形態之要件，則針對實施例記載之稀釋劑組成物以外也顯示同樣的效果。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種稀釋劑組成物，含有含下列通式(b-1)表示之化合物(B1)之溶劑(B)，



上式(b-1)中，R⁰為碳數1~10之烷基、碳數6~10之芳基、或碳數1~10之醯基，R¹為氫原子、或碳數1~10之烷基。

【請求項2】

如請求項1之稀釋劑組成物，其中，該溶劑(B)不含2-甲氧基異丁酸甲酯(MBM)、2-甲醯氧基異丁酸甲酯(FBM)、及2-乙醯氧基異丁酸甲酯(ABM)。

【請求項3】

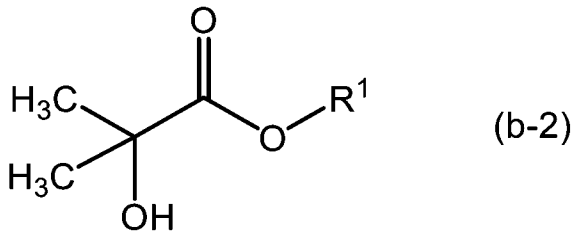
如請求項1或2之稀釋劑組成物，其中，該通式(b-1)中之R⁰為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丙基、環戊基、環己基、苯基、萘基、甲醯基、乙醯基、丙醯基、或苯甲醯基。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之稀釋劑組成物，其中，該通式(b-1)中之R¹為氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、或第三丁基。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之稀釋劑組成物，其中，該溶劑(B)含有下列通式(b-2)表示之化合物作為該化合物(B1)以外之溶劑(B2)，



上式(b-2)中， R^1 為氫原子、或碳數1~10之烷基。

【請求項6】

如請求項5之稀釋劑組成物，其中，該溶劑(B)含有選自由 α -羥基異丁酸甲酯、及 α -羥基異丁酸構成之群組中之1種以上作為該溶劑(B2)。

【請求項7】

如請求項5或6之稀釋劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量以稀釋劑組成物之總量(100質量%)為基準計未達100質量%。

【請求項8】

如請求項5或6之稀釋劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量以該化合物(B1)之總量(100質量%)為基準計為100質量%以下。

【請求項9】

一種半導體器件之製造方法，包含下列步驟：

於基板塗佈光阻劑膜材料或光阻劑下層膜材料前，將如請求項1至8中任一項之稀釋劑組成物塗佈在該基板上。

【請求項10】

一種半導體器件之製造方法，包含下列步驟：

於基板塗佈光阻劑膜材料或光阻劑下層膜材料後，於曝光步驟之前將如請求項1至8中任一項之稀釋劑組成物塗佈在該基板上。

【請求項11】

一種半導體器件之製造方法，包含下列步驟：

於基板上形成光阻劑膜或光阻劑下層膜，

使用如請求項1至8中任一項之稀釋劑組成物將該光阻劑膜或光阻劑下層膜予以除去。

【請求項12】

如請求項11之半導體器件之製造方法，

係使該稀釋劑組成物接觸已形成該光阻劑膜或光阻劑下層膜之該基板之邊緣及/或背面而將該光阻劑膜或光阻劑下層膜予以除去。

【請求項13】

如請求項12之半導體器件之製造方法，

係邊使已形成該光阻劑膜或光阻劑下層膜之該基板旋轉，邊對於該基板之邊緣及/或背面噴射該稀釋劑組成物而將該光阻劑膜或光阻劑下層膜予以除去。

【請求項14】

如請求項11至13中任一項之半導體器件之製造方法，在將該光阻劑膜或光阻劑下層膜除去之步驟後，更包含使殘留於該基板之該稀釋劑組成物乾燥之步驟。

【請求項15】

如請求項11至14中任一項之半導體器件之製造方法，更包含下列步驟：

將該光阻劑膜進行軟烘，

將該經軟烘之光阻劑膜使用遮罩進行部分曝光，及

將該經曝光之光阻劑膜以顯影液顯影而形成光阻劑圖案。

【請求項16】

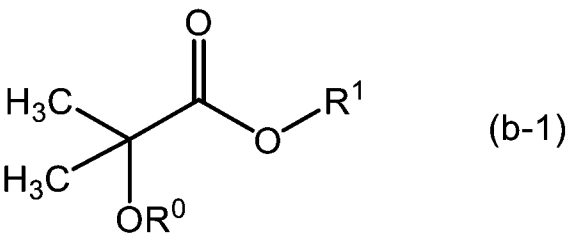
如請求項11至15中任一項之半導體器件之製造方法，

當在該基板之邊緣及/或背面已形成光阻劑膜或光阻劑下層膜時，更包含下列步驟：

在該基板上形成該光阻劑膜或光阻劑下層膜後，將該基板之邊緣及/或背面之光阻劑膜或光阻劑下層膜予以除去。

【請求項17】

一種溶劑組成物，含有溶劑(B)，該溶劑(B)含有下列通式(b-1)表示之化合物(B1)，



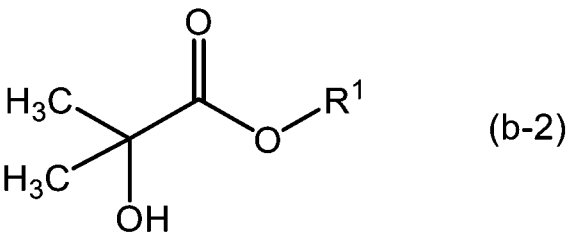
上式(b-1)中，R⁰為碳數1~10之烷基、碳數6~10之芳基、或碳數1~10之醯基，R¹為氫原子、或碳數1~10之烷基。

【請求項18】

如請求項17之溶劑組成物，其中，該溶劑(B)不含2-甲氧基異丁酸甲酯(MBM)、2-甲醯氧基異丁酸甲酯(FBM)、及2-乙醯氧基異丁酸甲酯(ABM)。

【請求項19】

如請求項17或18之溶劑組成物，其中，該溶劑(B)含有下列通式(b-2)表示之化合物作為該化合物(B1)以外之溶劑(B2)，



上式(b-2)中，R¹為氫原子、或碳數1~10之烷基。

【請求項20】

如請求項19之溶劑組成物，其中，該溶劑(B2)之含量以溶劑組成物之總量(100質量%)為基準計未達100質量%且0.0001質量%以上。