

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4188294号  
(P4188294)

(45) 発行日 平成20年11月26日(2008.11.26)

(24) 登録日 平成20年9月19日(2008.9.19)

(51) Int.Cl. F I  
**G03F 7/16 (2006.01)** G O 3 F 7/16  
**H01L 21/027 (2006.01)** H O 1 L 21/30 5 7 7

請求項の数 12 外国語出願 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-257737 (P2004-257737)	(73) 特許権者	390023582
(22) 出願日	平成16年8月9日(2004.8.9)		財団法人工業技術研究院
(65) 公開番号	特開2005-316355 (P2005-316355A)		I N D U S T R I A L T E C H N O L O G Y R E S E A R C H I N S T I T U T E
(43) 公開日	平成17年11月10日(2005.11.10)		台湾新竹縣竹東鎮中興路四段195號
審査請求日	平成16年8月9日(2004.8.9)		195 Chung Hsing Rd.
(31) 優先権主張番号	93112001		, Sec. 4, Chutung, Hsin-Chu, Taiwan R. O. C
(32) 優先日	平成16年4月29日(2004.4.29)	(74) 代理人	100059959
(33) 優先権主張国	台湾(TW)		弁理士 中村 稔
前置審査		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100086771
			弁理士 西島 孝喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト再生のプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 固体容量( $g/mL$ )及び粘度を調整するために、低圧で濃縮することによりコーティングプロセスで放出される無駄なフォトレジスト溶液から過剰な溶液を抽出し、又は、フォトレジストシンナーによりコーティングプロセスで放出される無駄なフォトレジスト溶液を希釈し、

(b) 前記濃縮又はシンナーの追加の後、前記コーティングプロセスで放出される無駄なフォトレジストの固体容量( $g/mL$ )( $C_0$ )及び粘度( $\mu_0$ )を測定し、そして監視し、

(c) 濃縮された又は希釈された、前記コーティングプロセスで放出される無駄なフォトレジストの固体容量( $g/mL$ )及び粘度が、下記監視方法によって決定された、固定スピンの速度での目標厚( $H_f$ )を得るための所定の値に達したときは、濃縮又は希釈プロシーヤを中断し、

ここで当該監視方法は、

(i) フォトレジストシンナーで前記コーティングプロセスで放出される無駄なフォトレジストを異なる粘度( $\mu_0$ )に希釈し、

(ii) 固定スピン速度で、異なる粘度及びそれらのコーティングされた厚さ( $H_f$ )とを備えた前記フォトレジストの固体容量( $g/mL$ )( $C_0$ )を測定し、

(iii) ステップ(i)及び(ii)を使用して前記コーティングプロセスで放出される無駄なフォトレジストの粘度、固体容量( $g/mL$ )及び膜厚の関係を確立し、これにより、式(I)  
 $H_f = k_0 C_0 \mu_0$  の定数  $k_0$ 、及び の値を得、

10

20

(iv) ステップ(iii)で得られた既知の定数  $k_0$ 、及び を備えた式 (I)  $H_f = k_0 C_0 \mu_0$  に実際の作動で所望される目標厚を代入して、再生されたフォトレジストの目標固体容量 (g / mL) 及び粘度を計算し、

(v) 前記フォトレジストが再生されたフォトレジストとしてリサイクルできうるかどうか判断するために、ステップ(iv)で得られた目標値に近い値を観察するために、再生されうるフォトレジストの固体容量 (g / mL) 及び粘度のそれぞれを独立して測定して監視する、

ステップを有するものであり、

そして、

(d) 粒子を除去して再利用することができる再生されたフォトレジストを得るために、濃縮又は希釈された前記コーティングプロセスで放出される無駄なフォトレジストを濾過装置に通す、

という各ステップを有することを特徴とするフォトレジスト再生のプロセス。

【請求項 2】

前記コーティングプロセスで放出される無駄なフォトレジストの固体容量 (g / mL) が、新鮮なフォトレジストのものよりも低いときは、前記ステップ(a)における低圧での濃縮が実行されることを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記コーティングプロセスで放出される無駄なフォトレジストの固体容量 (g / mL) が、新鮮なフォトレジストのものよりも高いときは、前記ステップ(a)におけるフォトレジストシンナーでの希釈が実行されることを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

ステップ(a)の濃縮プロセスにおいて、絶対圧力が3cm Hgよりも小さく、動作温度が 0 乃至 40 度であることを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

ステップ(a)の濃縮プロセスにおいて、絶対圧力が3cm Hgよりも小さく、動作温度が 30 度であることを特徴とする、請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 6】

ステップ(a)のフォトレジストシンナーが、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PM) とプロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオナート (PMP) の混合であることを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

ステップ(b)のフォトレジストの固体容量 (g / mL) が、吸光度の測定から得られた、ことを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

ステップ(b)の吸光度が、400乃至700nmの波長範囲において測定される、ことを特徴とする請求項 7 に記載のプロセス。

【請求項 9】

吸光度が、590nmで測定される、ことを特徴とする請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

ステップ(d)の濾過装置が、0.1乃至1.0  $\mu\text{m}$  の孔サイズを備えた少なくとも1つのフィルタ部材を有する、ことを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 11】

ステップ(d)の濾過装置が、1.0  $\mu\text{m}$ 、0.2  $\mu\text{m}$ 、及び0.1  $\mu\text{m}$  のフィルタ部材をかかるとの順番で並んで配置して有することを特徴とする請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記コーティングプロセスで放出される無駄なフォトレジスト溶液が、光電子工学又は半導体プロセスからの無駄なフォトレジスト溶液からなることを特徴とする請求項 11 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、無駄なフォトレジストを回復及び再利用するための監視方法、プロセス及びシステムを提供する。

## 【背景技術】

## 【0002】

フォトレジストは、半導体プロセスにおいて重要なケミカルである。適当な波長の光を露光した後、フォトレジスト材料の露光された部分は、架橋によって硬化するように化学反応し、その結果、現像剤と素早く反応して化合物となる。連続した現像プロセスを通して、露光されたパターンは現像される。

10

## 【0003】

半導体プロセスでは、フォトレジストは一般的には、スピンコーティングによってガラス基板上に堆積される。均一なコートを得るために、典型的にはフォトレジストは過剰な量で供給される。一般的には、供給されたフォトレジストの約1/10が、ガラス基板に堆積され、残りは内壁にスピンされ、又は、収集タンク内に放出される。コーティングプロセス中、機械は、内壁のフォトレジストを洗い落とすために溶液で周期的に内壁を濯ぎ、溶液及びフォトレジストは収集タンク内に流される。収集タンクのフォトレジストは、大量のクリーニング溶液によって希釈され、又は、異なるコーティングプロセスでは、吸気の結果として濃縮される。

## 【0004】

20

近年、開発努力がポジ及びネガフォトレジスト並びにフォトレジスト厚に注がれている。新たに開発された厚いフォトレジストは高価であり、従って、製造コストが増加する。プロセスにおいて生成された無駄なフォトレジストの処理はまた問題となる。無駄なフォトレジストがリサイクル及び再利用でき得るならば、低コストを助け、汚染の可能性を低減させうる。

## 【0005】

台湾特許第389850号は、過剰なフォトレジストとクリーニング溶液との混合物を所定のインターバルで収集するために、スピンコータセット内の駆動モータを変動する速度で使用する「スピンコータから放出されたフォトレジストを再生するための装置」を開示する。この特許された技術は、無駄なフォトレジスト溶液を再生するための方法だけが提供されており、リサイクルされた無駄なフォトレジストの再利用は開示されていない。日本国特許2002-23388は、有機溶液回復装置とこの装置を使用したパターン形成方法が開示されており、減圧下で溶液とフォトレジストとを分離する方法が提供されている。この方法は、フォトレジストと溶液との両方をリサイクルするが、リサイクルされたフォトレジストの品質管理と、分離プロシージャの監視の詳細は提供されていない。別の日本国特許11-133619号は、フォトレジストをリサイクルするための方法を開示し、無駄なフォトレジストとEBRを包含する無駄な溶液を収集し、その固体容量を測定し、固体容量が高すぎるならば、濃度を調整するように溶液が加えられ、逆の場合は、過剰な溶液を蒸発させる。続いてフォトレジストは粒子及び汚染物を除去するために濾過される。この特許は、フォトレジストの再生の概念だけを提供するが、フォトレジストを調整し回復させるための特定の制御条件は提供しない。

30

40

## 【0006】

本発明は、無駄なフォトレジストを回復させ、全ての種類のプロセスにおいて再利用する、フォトレジスト再生プロセスの組み合わせにおいて、リサイクルされたフォトレジストの量を監視することができるフォトレジストの再生を監視するための特定の方法を提供する。本発明は、低製造コストを助けるだけでなく、大量の無駄な流体の排出によって生ずる汚染問題を最小にする。

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

50

異なるコーティングプロセスに関し、無駄なフォトレジストは、プロセスで使用されたクリーニング溶液により希釈され、又は、空気吸引の結果として濃縮される。本発明は、まさに記載したいいずれかの状態で、無駄なフォトレジストを再生する方法及びシステムを提供する。本発明はまた、再生されたフォトレジストが異なるプロセスの膜厚要求を満たすことを保証するように、フォトレジスト再生を監視する方法を提供する。

#### 【 0 0 0 8 】

フォトレジスト生成の監視方法は以下のステップを有する：

- (a) フォトレジストシンナーで無駄なフォトレジストを異なる粘度 ( $\mu_0$ ) に希釈し、
- (b) 固定されたスピンの速度で、異なる粘度 ( $\mu_0$ ) とそれらの膜厚 ( $H_f$ ) を備えた前記フォトレジストの固体容量 ( $C_0$ ) を測定し、
- (c) 無駄なフォトレジストの粘度、固体容量、及び膜厚の関係を確立するためステップ(a)と(b)を使用し、それにより式 (I)  $H_f = k_0 C_0 \mu_0$  の定数  $k_0$ 、及び の値を得、
- (d) 再生されたフォトレジストの目標固体容量と粘度を計算するために、ステップ(c)で得られた定数  $k_0$ 、及び を備えた式 (I)  $H_f = k_0 C_0 \mu_0$  に実際の作動で所望される目標厚さを代入し、
- (e) 前記フォトレジストが再生されたフォトレジストとしてリサイクルできうるかどうか判断するように、ステップ(d)で得られた目標値に対するそれらの近接を観察するために、再生されうるフォトレジストの固体容量と粘度を監視する。

#### 【 0 0 0 9 】

本発明では、用語「無駄なフォトレジスト」は、フォトレジスト再生プロセスで処理されていないが、使用されていて廃棄されるフォトレジストを意味する。無駄なフォトレジストは、クリーニング溶液の混合液で希釈され、空気吸引の結果として濃縮され、その固体容量及び粘度が変化する。用語「再生されたフォトレジスト」は、固体容量調整、粘度調整、及び、不純物の除去の処理ステップを介された無駄なフォトレジストを意味する。上述の処理ステップの後、再生されたフォトレジストは、固体容量及び粘度に関して利用仕様を満たし、プロセスで再利用され得る。用語「目標厚」は、固定スピン速度で作られた再生されたフォトレジストの期待される膜厚を意味する。

#### 【 0 0 1 0 】

フォトレジスト再生のプロセスは、以下のステップを有する：

- (a) 低圧で濃縮することにより無駄なフォトレジスト溶液から過剰な溶液を抽出し、又は、その固体容量 ( $C_0$ ) 及び粘度 ( $\mu_0$ ) を調整するためにフォトレジストシンナーで無駄なフォトレジスト溶液を希釈し、
- (b) 濃縮又は、シンナーの追加の後、無駄なフォトレジストの固体容量 ( $C_0$ ) 及び粘度 ( $\mu_0$ ) を監視し、
- (c) 濃縮され又は希釈された無駄なフォトレジストの固体容量及び粘度が、固定スピン速度で目標厚 ( $H_f$ ) を得るために上述の監視方法によって求められた所定の値に達したとき、濃縮又は希釈プロシーダを中断し、
- (d) 無駄なフォトレジスト内の粒子を除去し、再利用することができる再生されたフォトレジストを得るために、濃縮又は希釈された無駄なフォトレジストを濾過装置に通す。

#### 【 0 0 1 1 】

フォトレジスト再生システムは、

ロータリー蒸発器、溶液分配装置、低温ウォーターバス、及びウォーターパワー吸引ポンプを備えた無駄なフォトレジスト調整装置と、

分光光度計と粘度計を備えた監視装置と、

1.0 ~ 0.1  $\mu\text{m}$  の範囲の孔サイズを備えた少なくともフィルタを含む濾過(フィルタリング)装置と、を有する。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明に関するフォトレジスト再生プロセスから得られ、半導体プロセスに使用できる再生されたフォトレジストが提供される。

## 【 0 0 1 3 】

本発明は、低圧化で濃縮により無駄なフォトレジスト溶液からクリーニング溶液を除去し、溶液の追加によりその溶液比を調節し、再生されたフォトレジストの固体容量及び粘度を求め、目標膜厚に達するように、粘度、固体容量及び膜厚の間の関係による数量化式を確立する。コーティングのテスト、露光、及びエッチングの後、本発明によって得られた再生されたフォトレジストの性能は、新鮮なフォトレジストの仕様に近いものを示し、本発明で開示された方法がフォトレジストを再生することができ、コスト低減の目的及びリソースリカバリーを達成するために、再生されたフォトレジストの品質を有効に監視することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

10

## 【 0 0 1 4 】

フォトレジストコーティングプロセスにはドライフィルムとウェットフィルムとがある。ウェットフィルムの厚さは、フォトレジストの運動粘性に依存する ( $\mu / \rho$  ;  $\mu$  はフォトレジストの粘度、 $\rho$  はフォトレジストの密度である)。溶液の比率はまた、ウェットフィルムの厚さに影響する。フォトレジストコーティング後に基板を焼く際に、フォトレジストの固体容量はまた、そのフィルム厚に影響し、高い固体容量がより厚いフィルムを作り、低い固体容量が薄いフィルムを作る。上記記述及び多数の過程に基づき、ドライフィルム厚とウェットフィルム厚の間の関係は、以下のように式で表される (Meyerhofer, D, 「スピンによって生成されたレジストフィルムの特徴」、J. Appl. Phys., 49(7), pp.3993-3997, 1978) :

20

$$H_f = (3/2)^{1/3} \cdot 1/3 \cdot C_0 (1 - C_0)^{-1/3} \cdot \mu_0^{-1/3} \cdot \omega^{-1/2} \cdot \dots \cdot (II)$$

$H_f$  : ドライフィルム厚 (定数)

: 定数、溶液関連

$C_0$  : 初期固体容量

: 密度

$\mu_0$  : 初期溶液粘度

: スピン速度

## 【 0 0 1 5 】

実験結果は、式 (II) は、ドライフィルム厚、固体容量及び粘度の正確な関係を識別することができないことを示している。また、フォトレジストを分配するスピン速度とフォトレジスト密度は一般に固定される。フォトレジスト密度とスピン速度が固定された値であるという前提下で、式 (II) におけるスピン速度及び密度因子は、定数に組み入れられ、フィルム厚の関係を表す簡略化された式 (I) として、固体容量及び粘度が、再生されたフォトレジストの品質管理に関する数量化式として提案される。

30

## 【 0 0 1 6 】

$$H_f = k_0 \cdot C_0 \cdot \mu_0 \cdot \dots \cdot (I)$$

$k_0$ 、 $C_0$ 、 $\mu_0$  : 定数

$C_0$  : 溶液の固体容量

$\mu_0$  : 溶液の粘度

ここで、 $k_0$ 、 $C_0$ 、及び  $\mu_0$  の値は、以下の例で例示されるような実験から得られうる。固体容量が吸光度によって表されるのであれば、本発明はその吸光度及び粘度を監視することにより、再生されたフォトレジストの品質を管理する。

40

## 【 0 0 1 7 】

本発明は、フィルム厚、固体容量及び粘度の関係を表す式 (I) を使用してフォトレジストの再生に関する監視方法を提供する。前記方法は、一定のスピン速度下での無駄なフォトレジストのフィルム厚と、異なる粘度及び固体容量との間の関係を識別し、そこから式 (I) の定数  $k_0$ 、 $C_0$ 、及び  $\mu_0$  が得られ、それにより、その式から、再生されたフォトレジストの固体容量と所望の粘度を決定する。

## 【 0 0 1 8 】

上述の監視方法は、以下のステップを有する :

50

最初に、フォトレジストシンナーで無駄なフォトレジストを異なる粘度に希釈し、  
次いで、異なる粘度 ( $\mu_0$ ) 下での無駄なフォトレジスト溶液 ( $C_0$ ) の固体容量と、固  
定されたスピンドル速度下でのフィルム厚 ( $H_f$ ) を決定し、

式 (I)  $H_f = k_0 C_0 \mu_0$  の定数  $k_0$ 、 $\mu_0$  の値を見つけるために上で測定された無  
駄なフォトレジストの粘度、固体容量、及びフィルム厚の関係を使用し、

続いて、再生されたフォトレジストの管理標準である所望の固体容量及び粘度を計算す  
るために、実際の作動で望まれる目標厚さを式 (I) に代入し、

濃縮され又は希釈された無駄なフォトレジストの固体容量及び粘度が計算値に近づく  
とき、前記無駄なフォトレジストはリサイクルされる。

【0019】

10

図1及び図2を参照すると、フォトレジスト再生プロセスとフォトレジスト再生シス  
テムにおける前述の監視方法の用途を詳細に例示する。図1は、本発明によるフォトレジ  
スト再生プロセスに関するフローチャートである。図2は、フォトレジスト再生システム1  
0の概略図である。フォトレジスト再生プロセスは、フォトレジスト再生システム10で  
実行され、それは、無駄なフォトレジスト調整装置1、監視装置2、及び、フィルタリ  
ング装置2を有し、前記無駄なフォトレジスト調整装置1は、ロータリー蒸発器、溶液分配  
装置、低温ウォーターバス、及びウォーターパワー吸引ポンプを有し、前記監視装置2は  
、分光光度計と粘度計を有し、前記フィルタリング装置3は、少なくとも、1.0乃至0.1  $\mu$   
mからの孔サイズ範囲を備えたフィルタを有する。

【0020】

20

本発明のフォトレジスト再生プロセスでは、半導体プロセスでの無駄なフォトレジスト  
は、無駄なフォトレジスト調整装置1に位置し、システム温度は0乃至40度の間で管理  
され、好ましくは30度であり、リサイクルされたフォトレジスト溶液の固体容量及び粘  
度は、監視装置2の分光光度計21及び粘度計22を使用して監視され、無駄なフォトレ  
ジストが、そのプロセスで使用されるクリーニング溶液によってその固体容量が低すぎる  
ポイントまで希釈された場合には、無駄なフォトレジスト調整装置1のロータリー蒸発器を  
3 cm Hgより低い絶対圧力で使用して過剰な溶液が除去され、無駄なフォトレジストが  
、そのプロセスの空気吸引によって、その固体容量が高すぎるポイントまで凝縮された場  
合には、無駄なフォトレジストの固体容量を低下させるために、無駄なフォトレジスト調整  
装置1の溶液分配装置を介してフォトレジストシンナーが加えられる。本発明で使用され  
るフォトレジストシンナーは、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PM) とプロ  
ピレングリコールモノメチルエーテルプロピオナート (PMP) の混合溶液であるのが好  
ましい。フォトレジストシンナーで希釈され又は低下下の状況の処理では、無駄なフォ  
トレジスト溶液の吸光度及び粘度は、最後の吸光度及び粘度が、式 (I) を介して得られた  
値に届くまで、監視装置2の分光光度計21及び粘度計22によって監視され、吸光度は  
、400乃至700 nmの範囲、好ましくは590 nmで測定され、最後に、調節された固体容  
量の無駄なフォトレジストは、溶液から粒子を除去するために濾過 (フィルタリング) 装  
置3を介して通され、前記濾過装置3は、一列に並んで配置された1.0  $\mu$  m、0.2  $\mu$  m  
、及び0.1  $\mu$  mのフィルタ部材を有するのが好ましく、調整された固体容量を備え、濾  
過装置3を介して通された無駄なフォトレジストは、再利用可能な再生されたフォトレジ  
ストである。

30

40

【0021】

本発明の再生されたフォトレジストは、

再生されたフォトレジストを基板にコーティングし、

基板をベーキングし、

フォトマスクの使用を伴い電子ビーム又は高エネルギービームに基板を晒し、

パターンを現像するために特別な溶液を使用する、

ステップを有する、半導体プロセスのパターン形成に使用されうる。

【0022】

本発明は更に、実施例の例示で表されるが、実施例でなされる記述は、本発明の実際の

50

用途に限定するように解釈されるべきではない。

#### 【実施例】

#### 【0023】

##### 実験装置

図2に示したように、この実施例の実験装置は、ロータリー蒸発器と、溶液分配装置と、低温ウォーターバスと、ウォーターパワー吸引ポンプとを含む無駄フォトレジスト調整装置と；分光光度計と粘度計を含む監視装置と；一列に並んで配置された1.0 $\mu$ m、0.2 $\mu$ m、及び0.1 $\mu$ mのフィルタ部材を備えた濾過（フィルタリング）装置と、を有する。

#### 【0024】

##### 吸光度 - 固体容量 校正曲線

ビーカー内に4, 8, 12, 及び16mLのフォトレジストをそれぞれピペットでとり、次いで、フォトレジストシンナー（プロピレングリコールモノメチルエーテル（PM）とプロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオナート（PMP）の混合溶液）を20mLまで加える。4つの希釈されたフォトレジスト及び希釈されないフォトレジストの吸光度を590nmで1mmの光パスセルで測定する。固体容量を求めるために、既知の重さのガラス容器に5mLのフォトレジストをピペットでとり、フォトレジストが乾燥するまで80度のオープンでガラス容器をベーキングし、それが室温に達した後にガラス容器の重さを量る。吸光度と固体容量との間の関係を図3に示し、そこから数式を導き出す；

$$\text{吸光度} = 1.0105 \times \text{固体容量} + 0.0344 \quad \dots (III)$$

$$R^2 = 0.9671$$

この結果は、固体容量と吸光度が互いに正比例することを示す。得られた吸光度 - 固体容量校正曲線は、吸光度を監視することにより所望の固体容量を求めるのに使用される。

#### 【0025】

##### 無駄なフォトレジストの物理特性の測定

異なるコーティングプロセスが使用されるならば、無駄なフォトレジストは、大量の使用される溶液によって希釈され、又は、空気吸引の結果として濃縮される。この例では、新鮮なフォトレジストの物理特性と、半導体プロセスで希釈及び濃縮された無駄なフォトレジストの物理特性とが、フォトレジスト再生プロセスに関するリファレンスとして比較される。

#### 【0026】

この例では、新鮮なフォトレジストの粘度、吸光度、及び密度、並びに、プロセスからの希釈された無駄なフォトレジスト及び濃縮されたフォトレジストは、技術分野で知られた方法を使用して測定され、それらの固体容量は、ここで式（III）から導出される。結果を表1に示す。吸光度は、590nmの波長で測定される。

#### 【0027】

表 1

	粘度 (cps)	固体容量 (g/mL)	吸光度 (Abs)	密度 (g/mL)
新鮮なフォトレジスト	15.03	0.31	0.34	1.00
希釈された無駄なフォトレジスト	6.30	0.15	0.17	0.82
濃縮されたフォトレジスト	18.53	0.43	0.59	1.01

#### 【0028】

示したように、希釈された無駄なフォトレジストの密度、固体容量、及び粘度は、新鮮なフォトレジストのそれらの値よりも小さく、濃縮された無駄なフォトレジストのそれらの値は新鮮なフォトレジストよりも大きくなる。

#### 【0029】

##### 数量化式

異なる粘度の再生されたフォトレジストに、フォトレジストシンナー（PMとPMPの混合）で無駄なフォトレジストを希釈する。590nmでそれらの吸光度を測定し、上記式（III）から固体容量を計算する。次いで、1500rpmの一定のスピンの速度下で、異なる粘度を有する再生されたフォトレジストを基板にコーティングし、Nanospacでフォトレジストのスピンのコーティングされた膜厚を測定する。結果を表2に示す。

【0030】

表 2

膜厚 $H_f$ (Å)	固体容量 $C_0$ (g/mL)	粘度 $\mu_0$ (cps)
9307.60	0.31	11.97
10306.00	0.34	13.02
11229.44	0.35	13.99
12418.12	0.36	15.02
12839.36	0.37	16.08
13468.56	0.38	17.06
14062.00	0.39	18.09

10

【0031】

表2の実験データに回帰解析を適用することにより、以下の式が導出される；

$$\begin{aligned} \ln(H_f) &= x \ln(C_0) + x \ln(\mu_0) + 7.926 \quad \dots (IV) \\ &= 0.520 \\ &= 0.737 \\ r^2 &= 0.948 \end{aligned}$$

20

一定スピンの速度（この例では、1500rpm）下で、目標厚さに対応するフォトレジストの固体容量及び粘度は、上記式から得られる。例えば、フォトレジストの目標厚さが10750のとき、その固体容量及び粘度は、以下の式（V）を満たす必要がある：

$$K = x \ln(C_0) + x \ln(\mu_0) = 1.36 \quad \dots (V)$$

【0032】

#### フォトレジスト再生プロセス

この例では、無駄なフォトレジストは、2つの方法のうちのひとつで処理され、無駄なフォトレジストが希釈された状態であるとき、無駄な溶液は、過剰なクリーニング溶液を除去するために低圧下で、凝縮させるためにロータリー蒸発器に配置され；作動圧力が3cm-Hg下に保持され、温度が30度下に管理され；無駄なフォトレジストが濃縮された状態であるとき、無駄なフォトレジストが、その粘度及び固体容量に調節するためにPMとPMPの混合物で希釈される。濃縮又は希釈のプロセスにおいて、無駄なフォトレジストは590nmの波長で分光光度計によって監視され、その粘度が測定される。濃縮時間又は加えられた希釈溶液の量が、式Vを使用して求められる。無駄なフォトレジストの吸光度及び粘度が式Vを満たすとき、濃縮又は希釈プロセスはストップされる。次いで、調節された無駄なフォトレジストが、半導体プロセスの要求を満たすように、その中の粒子を除去するために連続して、1.0μm、0.2μm、及び0.1μmのフィルタを通過する。かかる調節され、濾過された無駄なフォトレジストは、再生されたフォトレジストとして再利用され、固体されたスピンの速度下で10750の膜厚を作り出す。

30

40

【0033】

#### 再生されたフォトレジストの品質の決定

この例では、再生されたフォトレジストは以下の仕方でテストされる：5秒加速時間、17秒間で1500rpmのスピンの速度下でKaijoスピンのコータを使用して、クロムめっきガラス基板に再生されたフォトレジストを分配する。その後、100度で18秒間、ガラス基板をソフトベーキングする。膜厚と均一性を測定するためにNanospacを使用する。結果を表3に示す。

【0034】

次いで、以下のステップにより、半導体プロセスで適用可能な再生されたフォトレジス

50



トをテストするために露光及び現像される：ステップNikon FX602Kを使用して90秒間ソフトベークイングされフォトレジストコーティングされた基板を露光し、次いで、2.38%の水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)で現像され、表3に示したような結果を試す。

【0035】

表3

No.	動作状態	膜厚受け入れ可能基準：10000±1400Å	均一性受け入れ可能基準：2%	露光及び現像
1	低圧及び30℃の水温での濃縮	11301Å	1.27%	パス
2	低圧及び30℃の水温での濃縮(再生テスト)	9659Å	1.55%	パス
3	濃縮された無駄なフォトレジストにPM及びPM Pの混合を加える	10887Å	0.94%	パス
4	濃縮された無駄なフォトレジストにPM及びPM Pの混合を加える(再生テスト)	11243Å	0.76%	パス

10

【0036】

本発明によるフォトレジスト再生プロセスを使用してリサイクルされ再生されたフォトレジストの膜厚及び均一性は、半導体プロセスの要求を満たし、更に、露光及び現像プロセスの要求を満たすことを結果は示している。

【0037】

本発明の好ましい実施形態を例示として開示した。しかしながら、例示は発明の範囲の実際の適用を限定して解釈するべきではなく、他の実施形態を含む添付の請求の範囲、及び本発明の精神から逸脱することなく全ての修正及び変更は、本発明の請求の範囲及び保護された範囲内のものである。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明によるフォトレジスト再生に関するフローチャートを示す。

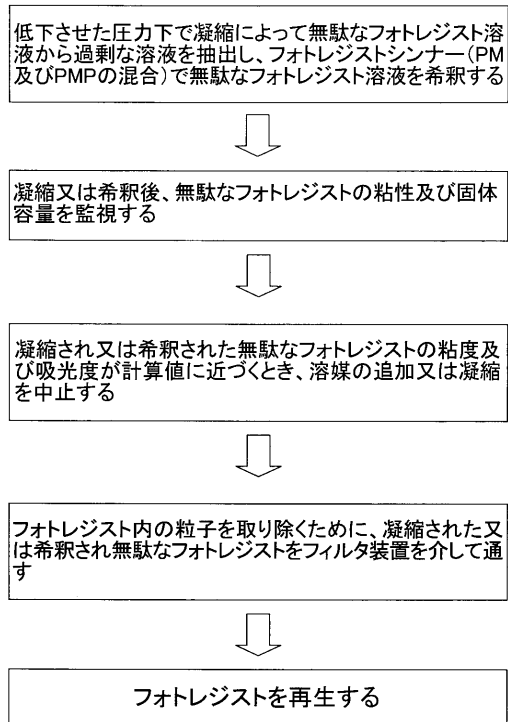
【図2】本発明によるフォトレジスト再生システムの概略図を示す。

【図3】固体容量対吸光度の較正曲線である。

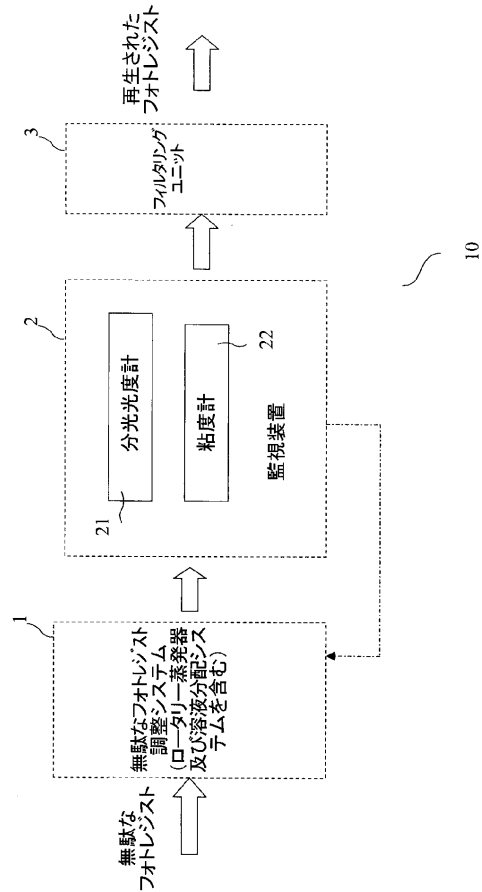
20

30

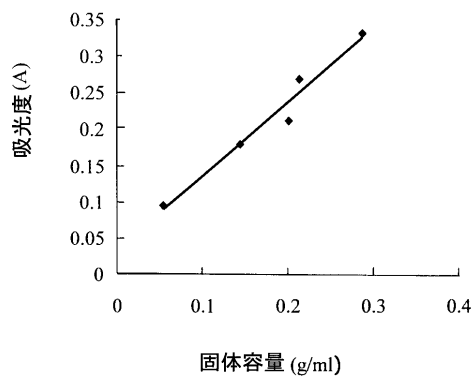
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 頼慶智  
台湾新竹市北區東大路3段439巷9-3號5樓
- (72)発明者 張芳誠  
台湾嘉義市東區林森東路842巷5弄1號
- (72)発明者 陳銘恩  
台湾台南市東區東門路1段239號
- (72)発明者 朱榮祥  
台湾新竹市東區南大路473巷7弄9號
- (72)発明者 蕭光玲  
台湾台北市士林區中正路212巷7弄2號4樓
- (72)発明者 姜玉玲  
台湾新竹縣竹東鎮員山里180號

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開2001-100426(JP,A)  
特開平09-034121(JP,A)  
特開2001-332474(JP,A)  
特開2003-151901(JP,A)  
特開2002-023388(JP,A)  
特開平11-162817(JP,A)  
特開平09-082602(JP,A)  
特開平08-203804(JP,A)  
特開平11-245226(JP,A)  
特開平11-262724(JP,A)  
特開平11-133619(JP,A)  
Dietrich Meyerhofer, Characteristics of resist films produced by spinning, Journal of Applied Physics, 米国, American Institute of Physics, 1978年 7月, Vol.49, No.7, p.3993-3997

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/26-7/42,  
H01L 21/027