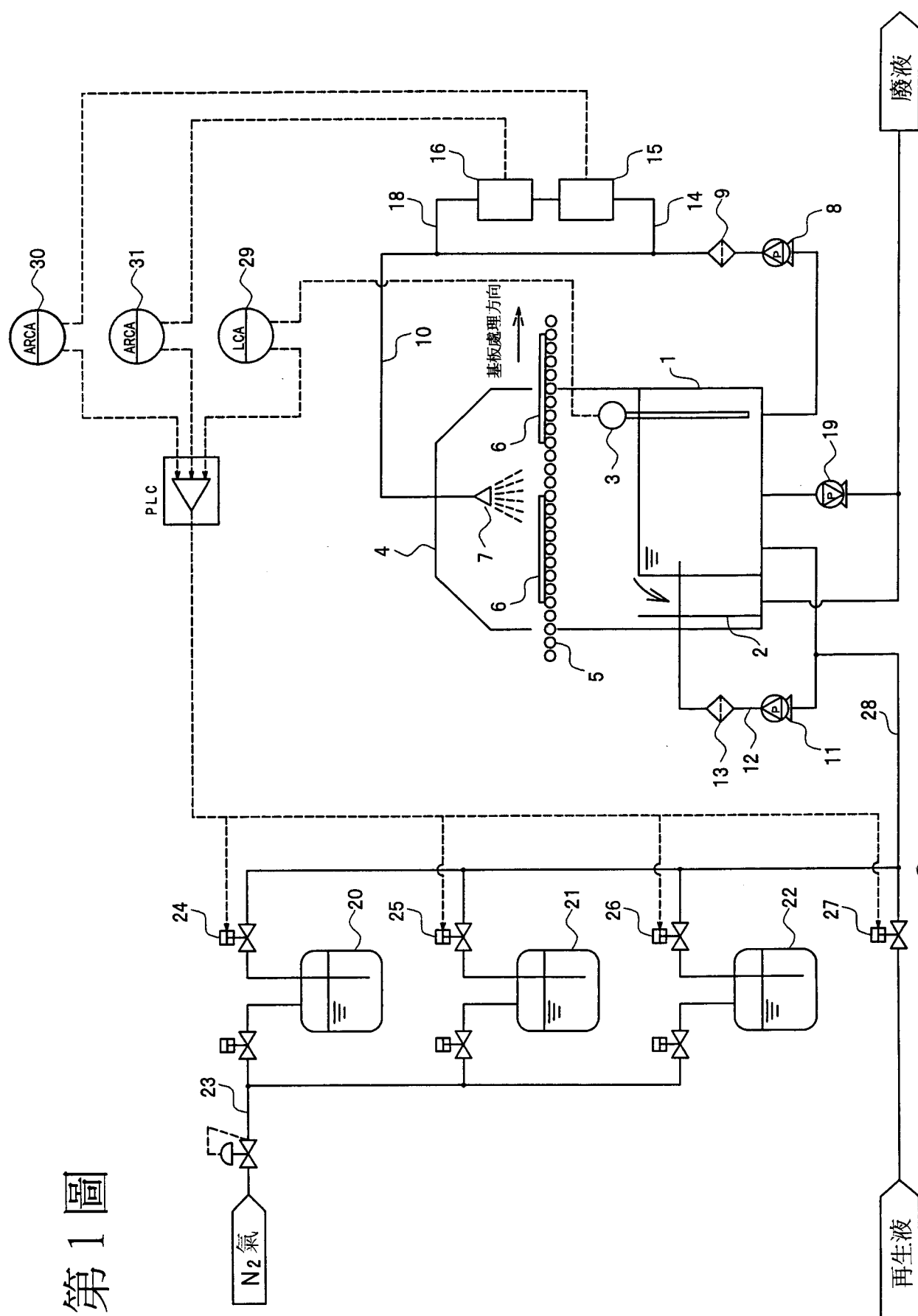
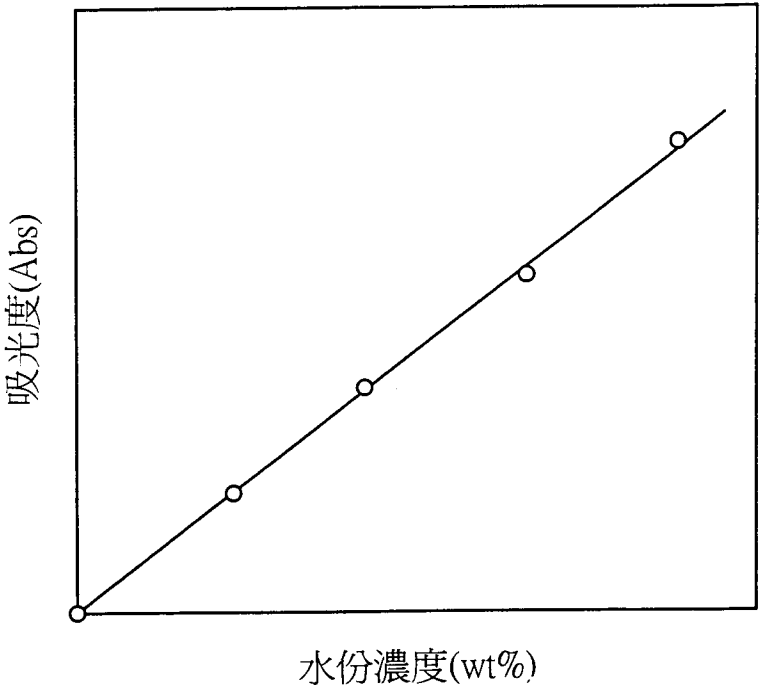


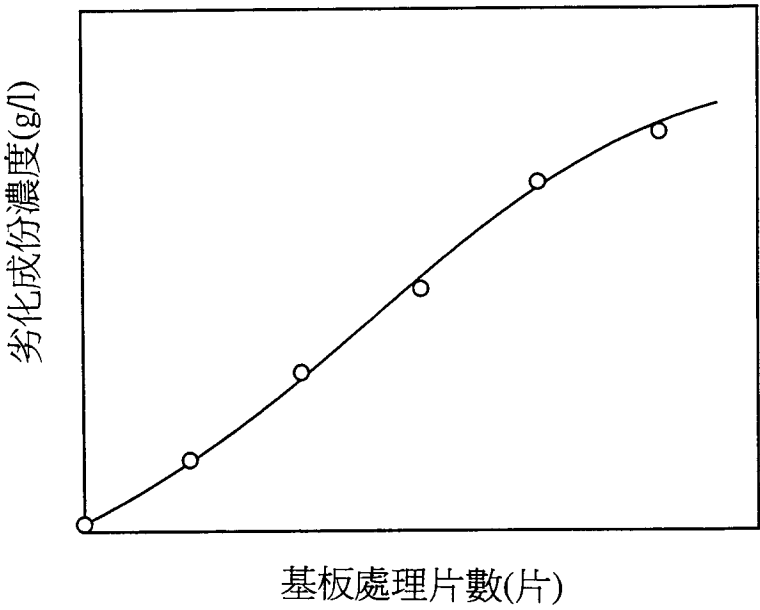
第1圖



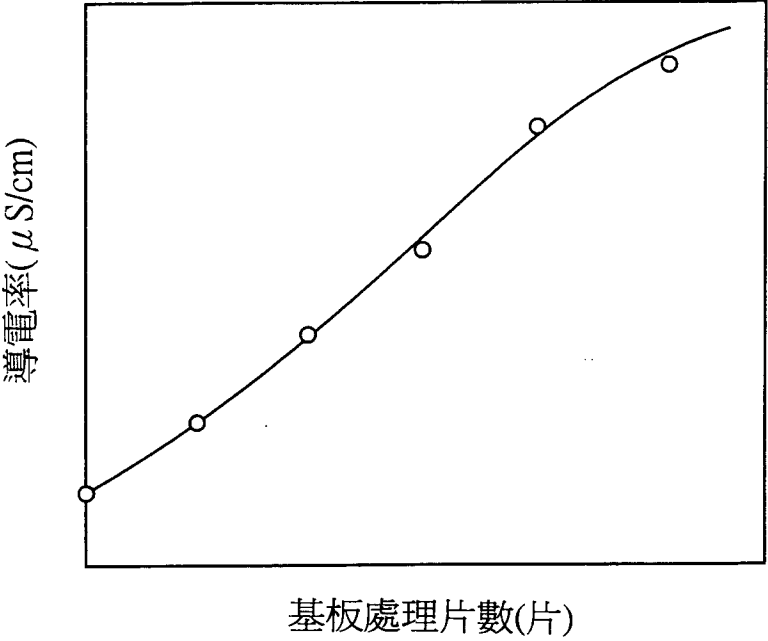
第 2 圖



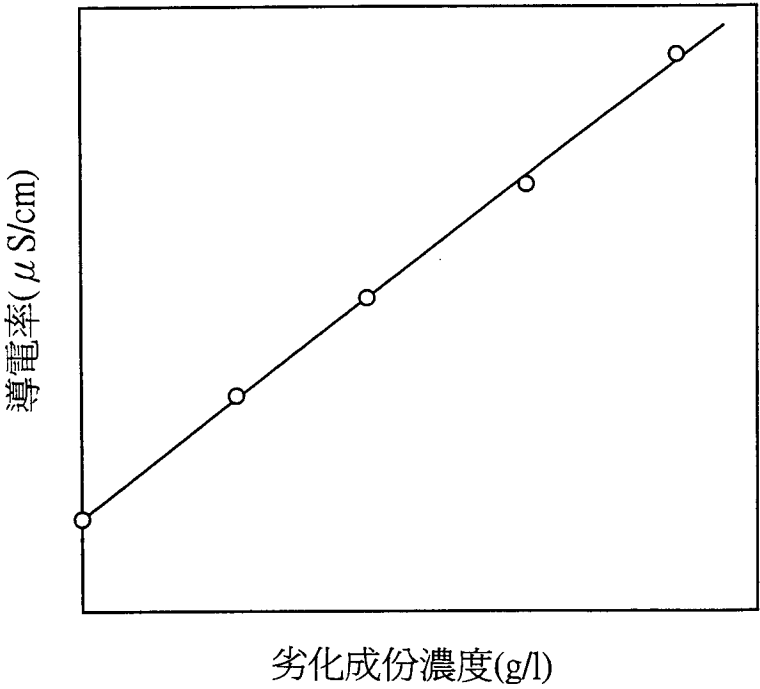
第 3 圖



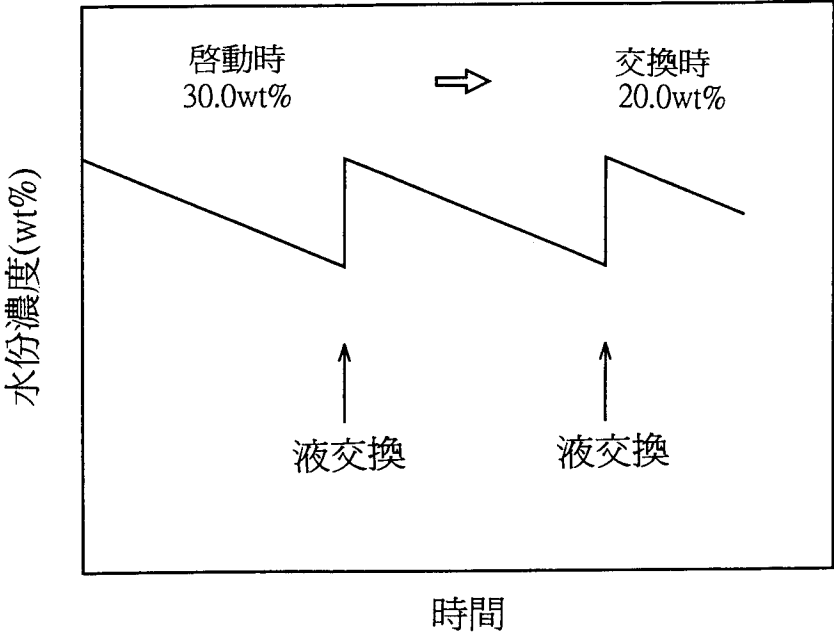
第 4 圖



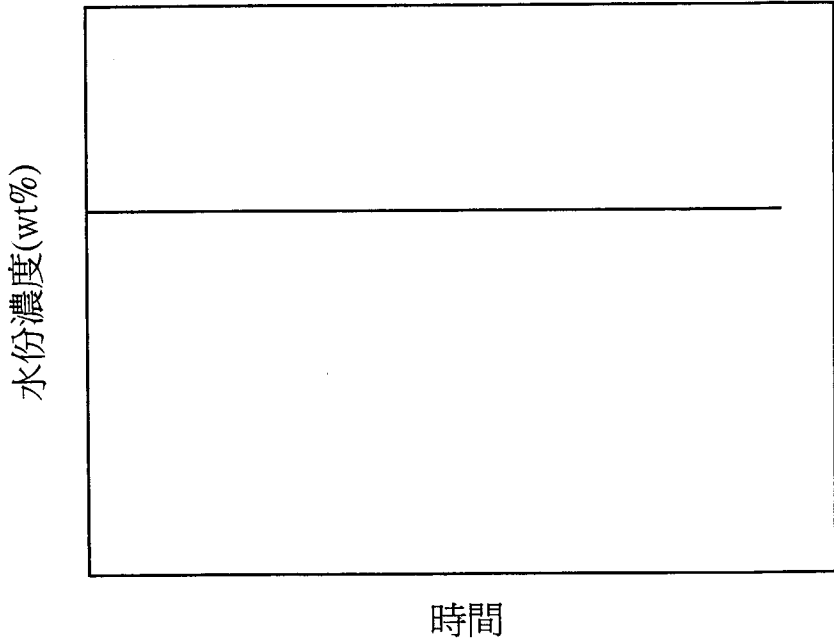
第 5 圖



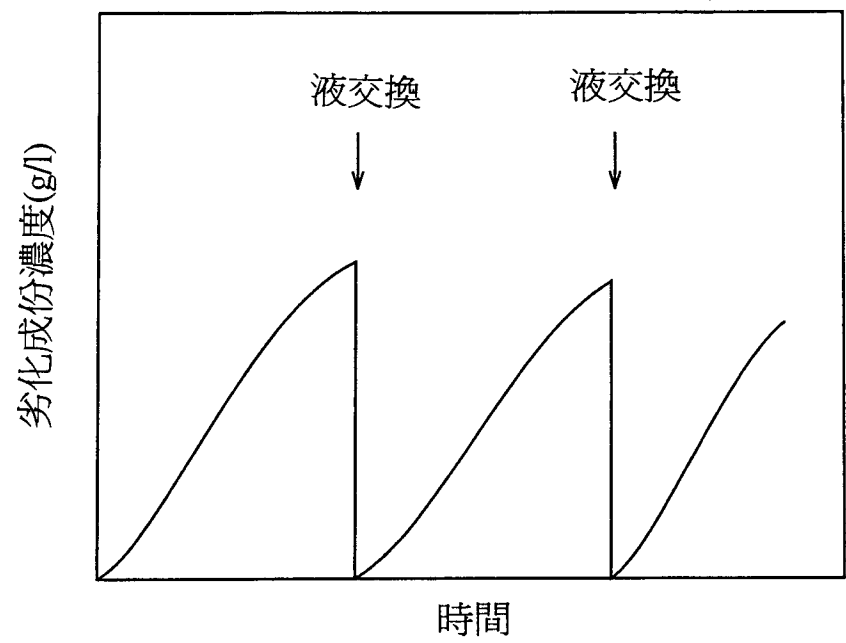
第 6 圖



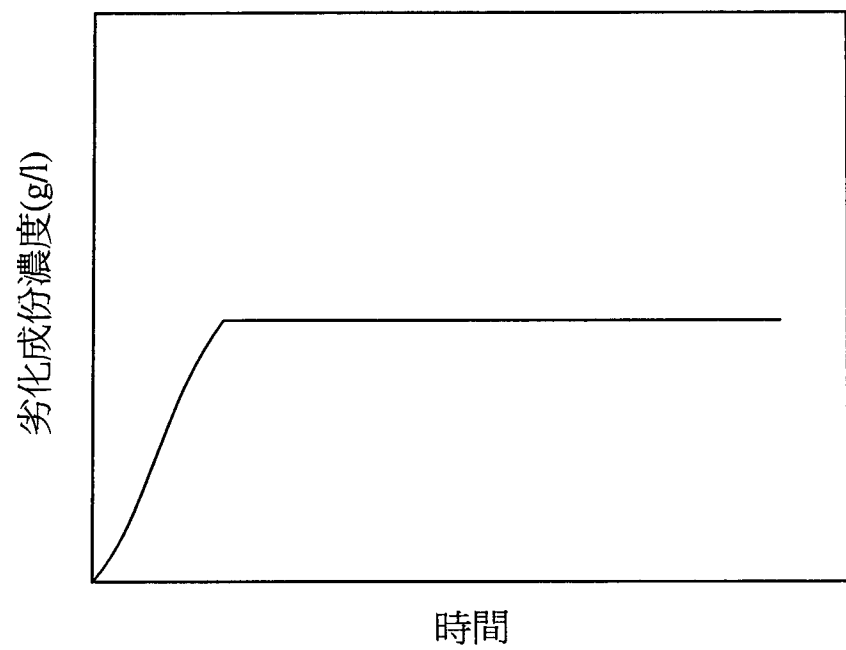
第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖



第 10A 圖

40°C

處理時間 (日)	活性的 MEA 濃度 wt%	失活的 MEA 濃度 wt%	氨基甲酸濃度(計算值) wt%
0	18.83	0.00	0.00
1	18.90	0.00	0.00
7	18.89	0.64	1.10
11	18.60	0.90	1.55
19	18.63	1.32	2.27
23	18.15	1.59	2.74

第 10B 圖

60°C

處理時間 (日)	活性的 MEA 濃度 wt%	失活的 MEA 濃度 wt%	氨基甲酸濃度(計算值) wt%
0	18.83	0.00	0.00
1	18.93	0.00	0.00
7	19.04	0.38	0.65
11	18.23	0.84	1.45
19	18.01	1.04	1.79
23	17.54	1.20	2.07

第 10C 圖

70°C

處理時間 (日)	活性的 MEA 濃度 wt%	失活的 MEA 濃度 wt%	氨基甲酸濃度(計算值) wt%
0	18.49	0.00	0.00
4	19.08	0.00	0.00
8	19.22	0.00	0.00
11	18.25	0.63	1.08

第 10D 圖

80°C

處理時間 (日)	活性的 MEA 濃度 wt%	失活的 MEA 濃度 wt%	氨基甲酸濃度(計算值) wt%
0	18.83	0.00	0.00
1	18.93	0.00	0.00
7	16.45	0.00	0.00

申請日期	91 年 6 月 13 日	A4 C4
案 號	91112934	
類 別	G03F 7/42, H01L 21/302	

(以上各欄由本局填註)

公告本		發明專利說明書	
一、發明 名稱	中 文	水系光阻剝離液管理裝置及水系光阻剝離液管理方法	
	英 文		
二、發明 創作人	姓 名	(1) 中川俊元 (2) 片桐優子 (3) 小川修	
	國 籍	(1) 日本國神奈川縣川崎市中原區田尻町三一番地株式会社平間理化研究所	
	住、居所	(2) 日本國神奈川縣川崎市中原區田尻町三一番地株式会社平間理化研究所 (3) 日本國東京都中央區日本橋小舟町五一一 長瀬産業株式全社內	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 平間理化研究所股份有限公司 株式会社平間理化研究所 (2) 長瀬産業股份有限公司 長瀬産業株式会社	
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本	
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國神奈川縣川崎市中原區田尻町三一番地 (2) 日本國大阪市西區新町一丁目一番一七號	
	代 表 人 姓 名	(1) 中川俊元 (2) 長瀬洋	

裝

訂

線

申請日期	91 年 6 月 13 日
案 號	91112934
類 別	

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 森田 悟 (5) 菊川 誠
	國 籍	(4) 日本國東京都中央區日本橋小舟町五—一 長瀬産業株式會社內
	住、居所	(5) 日本國神奈川縣横浜市港北區新横浜—一九—二〇 一樓長瀬CMS科學技術(股)內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(3) 長瀬CMS科學技術股份有限公司 ナガセシイエムエステクノロジー株式会社
	國 籍	(3) 日本
	住、居所 (事務所)	(3) 日本國東京都中央區日本橋小舟町五番一號
	代 表 人 姓 名	(3) 圖子恭一

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

日本

2001 年 6 月 25 日 2001-191703

☒有主張優先權

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)

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關一種在半導體製造工程等方面，應用於剝離光阻劑的水系光阻剝離液的管理裝置及管理方法。

【先前技術】

被使用在半導體製造工程或平板型顯示基板的製造工程方面的光刻工程的光阻材料，是屬於可經由曝光而溶化的正型、和不可經由曝光而溶化的負型，主要多半是用正型的。正型光阻劑的代表例，有以萘醌二迭氮基感光劑和鹼性可溶性樹脂(漆用酚醛樹脂)為主成份的。

相關的光刻工程的最終段階方面，需要將光阻劑完全從基板剝離。半導體或平板型顯示基板的光阻剝離工程方面，則併用利用氧電漿的乾式蝕刻工程和利用光阻剝離液的濕式剝離工程。經過利用氧電漿的乾式蝕刻工程的基板方面，由於會生成矽氧化物或鋁氧化物，在下次的濕式剝離工程中，不但要剝離光阻劑，還需要完全除去金屬氧化物。

在此，於日本特開平 7-235487 號公報中則記載著具備有：利用吸光光度計檢測光阻剝離液的溶解光阻濃度，並排出光阻剝離液的光阻剝離液排出手段、和利用液面水平計檢測光阻剝離液的液面水平，並補給有機溶媒和烷醇胺，或者補給事先調合有機溶媒和烷醇胺的光阻剝離新液的第一補給手段、和利用吸光光度計檢測光阻剝離液的烷醇胺濃度，並補給有機溶媒及烷醇胺中的至少任一種的第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(2)

二補給手段的光阻剝離液管理裝置。

而於日本特開平 10-22261 號公報中則記載著具備有：利用吸光光度計檢測光阻剝離液的溶解光阻濃度，並排出光阻剝離液的光阻剝離液排出手段、和利用液面水平計檢測光阻剝離液的液面水平，並補給光阻剝離原液和純水，或者補給事先調合光阻剝離原液和純水的光阻剝離新液的第一補給手段、和利用吸光光度計檢測光阻剝離液的水份濃度，並補給光阻剝離原液及純水中的至少任一種的第二補給手段的光阻剝離液管理裝置。

半導體或平板型顯示基板的光阻剝離工程方面，光阻剝離液多半是應用組合有機鹼性或有機溶劑的溶液，但在相關的溶液中，添加適量的水的溶液，能很清楚的達到優良的效果。亦即，含有適量水份的光阻剝離液(水系光阻剝離液)，能令基板的處理溫度從約 80℃ 降低到約 40℃，可減輕不希望對構成基板或半導體電路的基礎金屬的影響。而水系光阻剝離液能處理不可燃物，安全性高，因發引起的損失，主要是很便直的水，具有光阻劑剝離速度大等等的優點。

此種水系光阻剝離液舉例有：例如二甲亞系與純水的混合溶液、N-甲基吡咯烷酮系與純水的混合溶液、烷醇胺與乙二醇醚與純水的混合溶液等。該些可用噴霧器方式或浸漬方式等使用。

【發明內容】

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

但是上述習知技術中，對光阻剝離處理槽填充所定濃度的一定量的光阻剝離新液，並開始運轉，是採用基於經驗等，以基板處理片數等為指標，一邊對光阻剝離液減量一邊於達到所定劣化濃度範圍時，一舉與事先準備的新液全量交換的分量運轉的形態。

該液交換時期會因槽容量或基板種類、處理片數等而變得不一定，但大約以四天左右換一次的頻度實施。光阻剝離液劣化的話，得不到一定的剝離速度，會產生剝離殘渣及金屬氧化物殘渣，藉此會引起良品率下降。在光刻工程的最後階段方面的光阻剝離工程中，發生不良品的話，損害額度很大。

而光阻剝離液所用的水系溶液，通常是使用 30~65℃。使用於光阻剝離液的成份的沸點，就有機鹼性或有機溶劑方面是為 160~250℃ 左右，水為 100℃。因而，在液使用中，對於從光阻剝離處理槽被排出的大量排氣氣體中，低沸點的水份會優先蒸發，光阻剝離溶液中的水份濃度降低，且其濃度會發生變動。因此，光阻剝離性能會逐漸下降，但習知並沒有利用實時計時器來施行測定水份的濃度，而且也沒有施行水份濃度為一定的控制。

而鹼性方面的一乙醇胺(以下稱「MEA」)是因與溶解光阻劑的酸一起反應、吸收空氣中的碳酸氣體而生成劣化生成物(氨基甲酸及其衍生物)的反應、分解反應等而產生劣化。

而更經由光阻剝離處理所溶解於光阻剝離液中的光阻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

劑會逐漸濃縮，造成令光阻剝離性能劣化的原因之。就是，溶解光阻濃度增大的話，光阻剝離速度降低，同時產生剝離殘渣，且令光阻剝離性能降低。加上從光阻剝離處理裝置內進行大量排氣的緣故，配合其排氣量而吸引大量的空氣，如上所述的劣化更行助長。

像這樣光阻剝離液的劣化成份舉例有：溶解光阻劑、鹼性方面的 MEA 吸收空氣中的碳酸氣體所生成的劣化生成物、其他副生成物等。但習知並沒有利用實時計時器來施行測定的該些劣化成份的濃度，而且也沒有施行劣化成份濃度為一定的控制。

因而水份濃度、MEA 濃度及劣化成份濃度歷經時間上的變化，濃度變得不一定的緣故，會產生光阻劑的剝離殘渣或金屬氧化物殘渣，或者會產生劣化成份的薄膜殘渣，有難以控制製造平板型顯示基板等所需要的高精細尺寸精度的傾向。像這樣的話，製品品質變得很不穩定，且會發生良品率降低的問題。而且也會有因液交換時停止操作(停機時間)令工作率下降，且隨著光阻剝離液的交換作業的勞動成本增大的不當現象。

於是，本發明是有鑑此種事情的發明，其目的在於提供一種針對水系光阻剝離液而水份濃度和劣化成份濃度為所定濃度地加以控制，且對光阻剝離處理槽施行補給液的適當管理，即能令光阻剝離性能一定化，削減水系光阻剝離液的使用液量，同時縮短停止操作時間，能達到減低總合成本的水系光阻剝離液管理裝置及方法。

五、發明說明(5)

為解決上述課題，本發明人等重新專心一意的研究，發現水系光阻剝離液會因例如與空氣中的氧或碳酸氣體等一起反應，生成多種酸、其鹽、氧化物等而劣化，直至完成本發明。亦即，利用本發明的水系光阻剝離液管理裝置乃為一種在調整槽內管理光阻剝離設備所使用的水系光阻剝離液，具備有：用來測定調整槽內的水系光阻剝離液中的劣化成份的濃度的劣化成份濃度測定手段、和將水系光阻剝離原液、水系光阻剝離再生液、純水以及事先調合水系光阻剝離新液中的至少任一種，供給到調整槽的液供給手段、和根據所測定的劣化成份的濃度，來控制供給到調整槽的液量的液供給量控制手段；劣化成份是採用含有：溶解光阻，及水系光阻剝離液的構成成份及／或該構成成份的分解生成物、和經由與含有氧或二氧化碳所生成的氣體中的該氧及／或該二氧化碳一起反應所生成的化學種或化學成份的構成。

具有此種構成的水系光阻剝離液管理裝置方面，是用來測定調整槽內的水系光阻剝離液中的劣化成份的濃度，根據該劣化成份的濃度，來控制供給到調整槽的液量。藉此即能令水系光阻剝離液中的水份濃度及劣化成份濃度維持在所希望的目標值，同時能於穩定的液面水平方面，連續長時間的操作。

按照這樣的話，藉由測定劣化成份的濃度，就能測定水系光阻剝離液的劣化程度。按照本發明人等的認知的話，作為前述劣化成份的水系光阻剝離液的構成成份及／或

五、發明說明 (6)

該構成成份的分解生成物，和經由與含有氧或二氧化碳所生成的氣體中的該氧及／或該二氧化碳一起反應所生成的化學種或化學成份：例如由水系光阻剝離液的構成成份等所生成的有機酸、含有其氧化物的時候，該些酸、其鹽及氧化物的反應生成物等。

或者，劣化成份濃度測定手段亦最好具備有用來測定調整槽內的水系光阻剝離液的導電率的導電率計。

按照本發明人等的研究，即能確認溶解於光阻剝離處理槽的水系光阻剝離液中的劣化成份濃度與水系光阻剝離液的導電率的相關關係(高度的直線關係)。因而，藉由測定調整槽內的水系光阻剝離液的導電率，即能掌握劣化成份濃度。因而，藉此即能測定水系光阻剝離液的劣化程度。

而根據本發明的水系光阻剝離液管理方法，只要使用本發明的水系光阻剝離液管理裝置就能有效地實施，對於在調整槽內用來管理光阻剝離設備所使用的水系光阻剝離液之方法，則具備有：用來測定調整槽內的水系光阻剝離液中的劣化成份的濃度的劣化成份濃度測定步驟、和將水系光阻剝離原液、水系光阻剝離再生液、純水以及事先調合的水系光阻剝離新液中的至少任一種，供給到調整槽的液供給步驟、和根據所測定的劣化成份的濃度，來控制供給到調整槽的液量的液供給量控制步驟；劣化成份是採用含有：溶解光阻，及水系光阻剝離液的構成成份及／或該構成成份的分解生成物、和經由與含有氧或二氧化碳所生成的氣體中的該氧及／或該二氧化碳一起反應所生成化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

種或化學成份的構成。

利用此種水系光阻剝離液管理方法，來測定調整槽內的水系光阻剝離液中的劣化成份的濃度，且根據所測定的劣化成份的濃度，來控制供給到調整槽的液量。藉此就能令水系光阻剝離液的水份濃度及劣化成份濃度維持在所希望的目標值，同時能於穩定的液面水平方面，連續長時間的操作。

在劣化成份濃度測定步驟中，採用包含測定調整槽內的水系光阻剝離液的導電率的步驟的構成。

【實施方式】

在說本發明的實施形態之前，先針對有關於水系光阻剝離液的劣化成份及其濃度管理的項目，做一概要說明。

如上所述，本發明人等發現水系光阻剝離液例如與空氣中的氧或碳酸氣體等一起反應，會因生成多種酸、其鹽、氧化物等而劣化。本發明中，水系光阻剝離液的劣化成份是除了溶解光阻之外，還含有：調整槽內的水系光阻剝離液的構成成份及／或該構成成份的分解生成物、和經由與含有氧或二氧化碳所生成的氣體中的該氧及／或該二氧化碳一起反應所生成的化學種或化學成份。

作為此種劣化成份的水系光阻剝離液的構成成份及／或該構成成份的分解生成物，和經由與含有氧或二氧化碳所生成的氣體中的該氧及／或該二氧化碳一起反應所生成的化學種或化學成份例如舉例有：由水系光阻剝離液的構成成份等所生成的有機酸、在含有其氧化物的時候該些酸或氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

化物的反應生成物。

更具體能舉例表示反應的最終生成物的 2-羥乙基氨基甲酸。本發明人等認知到該 2-羥乙基氨基甲酸約有 5% 不會溶解於水系光阻剝離液 (MEA / BDG (丁基二甘醇) / 水系溶液)，所以剝離液引起二液的二相分離，以及經由 MEA 與 CO_2 的反應所生成的。

而如上所述，第 10A 圖 ~ 第 10D 圖是分別表示 40°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 的水系光阻剝離液方面所經過的處理時間、活性的 MEA 濃度、失活的 MEA 濃度以及 2-羥乙基氨基甲酸濃度的關係的之一例子的圖表。根據該些，以 40°C 、 60°C 及 70°C ，經過處理時間的話，失活的 MEA 濃度會上昇，與此同時，2-羥乙基氨基甲酸濃度會有上昇的傾向。對此，使用 80°C 以上的高溫處理，釋放出 CO_2 的緣故，即能理解有不會產生 2-羥乙基氨基甲酸的傾向。

再者，圖表中的 2-羥乙基氨基甲酸濃度是根據 (失活的 MEA 濃度) $\times 10^5 / 61$ 所計算出的值。在此，各分子量為 $\text{MEA} = 61$ 、 $\text{CO}_2 = 44$ 、 $(\text{MEA} + \text{CO}_2) = 105$ 。更按照本發明人等的研究，也認知到藉由 MEA 與 CO_2 一起反應會被消耗、減少。

在此，針對 2-羥乙基氨基甲酸的反應機械裝置，於以下做說明。

首先下述式 (1)；

會與以 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdots (1)$

所示的 MEA 與碳酸氣體 (CO_2) 一起反應，且下述式 (2)；

五、發明說明（9）

會生成以 $(\text{HOOC})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}\cdots(2)$

所示的 2-羥乙基氨基甲酸。

而本發明人等於實驗中確認如後所述地，溶解於光阻剝離處理槽的水系光阻剝離液中的劣化成份濃度，與其導電率有相關關係（高度的直線關係）（參照第 5 圖）。藉此於本發明中，藉此測定水系光阻剝離液的導電率，就能取得劣化成份濃度，有效進行調整、控制。

甚至本發明人等，也於實驗中確認在水系光阻剝離液中的水份濃度及其吸光度之間有相關關係（高度的直線關係）。藉此於本發明中，藉由測定水系光阻剝離液的吸光度，取得水份濃度，就能有效進行調整、控制。再者，水份濃度的測定，除了吸光度測定外，也可藉由利用卡爾費歇法的自動滴定等施行。

在此，本發明方面的光阻剝離原液，例如使用二甲亞系原液、N-甲基吡咯烷酮系原液、二甘醇系原液、與烷醇胺和乙二醇醚系溶劑的混合原液，或於該些中添加純水或各種添加劑的原液等。

烷醇胺試列舉有：一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N，N-二甲基乙醇胺、N，N-二乙基乙醇胺、氨基乙醇胺、N-甲基 N，N-二乙醇胺、N，N-二丁基乙醇胺、N-甲基乙醇胺、3-氨基-1-丙醇等。

進而乙二醇醚系溶劑試列舉有：丁基二甘醇、二甘醇甲醚、卡必醇、甘油一丙酸酯醚等。

而甚至各種添加劑還能列舉兒茶酚、還原劑、金屬防

五、發明說明 (10)

蝕劑、螯合劑等。

以下針對本發明的實施形態做詳細說明。再者，於同一要素中，附上同一的符號，茲以省略重複的說明。而上下左右等的位置關係，並未特別斷定，是根據圖面所示的位置關係。甚至圖面的尺寸比率，並不限於圖示的比率。

第 1 圖表示利用本發明的水系光阻剝離液管理裝置的最佳之一實施形態的構成圖。本實施形態的水系光阻剝離液管理裝置乃具備有：被設置在載置、搬送半導體晶圓等的基板 6 的滾輪輸送帶 5 的下方，且貯留水系光阻剝離液的光阻剝離處理槽 1(調整槽)、和在此介著管路 10 而連接，且在滾輪輸送帶 5 的上方，被配置在光阻剝離室罩 4 內的光阻剝離液噴霧器 7。

光阻剝離處理槽 1 是被連接於設有循環幫浦 11 及除去微細粒子用的過濾器 13 的管路 12 上，藉此循環水系光阻剝離液。而在該管路 12 連接一光阻剝離原液供給罐 20、光阻剝離再生液供給罐 21、光阻剝離新液供給罐 22 及純水供給系分別被連接在具有流量調節閥 24~27 的管路的管路 28。像這樣地由光阻剝離原液供給罐 20、光阻剝離再生液供給罐 21、光阻剝離新液供給罐 22、純水供給系統、流量調節閥 24~27 及管路 28 構成液供給手段。再者，光阻剝離再生液是藉由使用過的水系光阻剝離液例如利用蒸留再生法、NF 膜等的膜分離再生法等進行再生。

在該些光阻剝離原液供給罐 20、光阻剝離再生液供給罐 21、及光阻剝離新液供給罐 22 上，介著配管 23 連接 N₂

五、發明說明 (11)

氣供給系統。藉此例如光阻剝離原液供給罐 20、光阻剝離再生液供給罐 21 及光阻剝離新液供給罐 22，則分別利用來自配管 23 的 N_2 氣，加壓到 $1 \sim 2 \text{ kg f/cm}^2$ 的程度，光阻剝離原液用的流量調節閥 24、光阻剝離再生液用的流量調節閥 25、光阻剝離新液用的流量調節閥 26，是以所定的開度被打開，藉此對光阻剝離處理槽 1 各別壓送光阻剝離原液（例如 MEA 和 BDG 的所定濃度混合液）、光阻剝離再生液及光阻剝離新液。甚至純水會藉由純水用的流量調節閥 27 以所定開度被打開，通過管路 28 進行送液。

該些各補給液是藉由各個流量調節閥 24～27 的調節，來調整送液量，合流在管路 28 而流入管路 12，一邊與水系光阻剝離液的循環流一同混合一邊向光阻剝離處理槽 1 供給。再者，該些各補給液也可以不合流，直接向管路 12 或光阻剝離處理槽 1 流入。

而流向光阻剝離處理槽 1 的補給液，不一定完全是光阻剝離原液、光阻剝離再生液、光阻剝離新液及純水，可根據水系光阻剝離液的組成、濃度變化的程度、設備條件、運轉條件、補給液的取得條件等，選擇該些當中至少任一種作為最適合的補給液。甚至被儲存在光阻剝離處理槽 1 的液量，雖然只供給光阻剝離液噴霧器 7 的所要量就夠了，但希望由穩定實施工程的觀點來控制供給液量。

並在光阻剝離液處理槽 1 設置被連接在液面水平控制器 29 的液面水平計 3。基板 6 的光阻剝離處理方面，是藉由水系光阻剝離液附著在基板 6 上，向系統外帶出，液量會

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (12)

有自然減量的傾向。於是，藉由液面水平計 3，檢測光阻剝離液處理槽 1 內的液面水平的下降，或檢測光阻剝離性能劣化的水系光阻剝離液強制排出槽外時的液面水平的下降，根據該檢測值，使光阻剝離處理槽 1 內的液量被管理在一定範圍。

而更在光阻剝離液處理槽 1 連接一與溢流槽 2 鄰近設置的同時，在該些光阻剝離液處理槽 1 及溢流槽 2 被連接在廢液系統且具有液排出幫浦 19 的排液用配管。藉由令排出幫浦 19 動作，使光阻剝離性能劣化的水系光阻剝離液(就是劣化液)流下到排液用配管。再者，也可以不經由排液用配管，令劣化液直接抽出系統外。

並在管路 10 由光阻剝離處理槽 1 側依序設有朝向光阻剝離液噴霧器的送液幫浦 8，以及欲除去光阻剝離液中的微細粒子等的過濾器 9。更從管路 10 方面的過濾器 9 的後段部位，令設有各別連接在吸光度控制器 30 及導電率控制器 31 的吸光光度計 15 及導電率計 16(劣化成份濃度測定手段)的管路 14 分岐，連接在與此連通的管路 18 管路 10。甚至先前描述的液面水平控制器 29、吸光度控制器 30 及導電率控制器 31，是介著輸出入裝置被連接在流量調節閥 24~27。

像這樣以聯機式所設置的吸光光度計 15 及導電率計 16，是分別用來測定光阻剝離處理槽 1 中的水系光阻剝離液的吸光度及導電率。對於吸光光度計 15 及導電率計 16 則是從管路 14 導入水系光阻剝離液的試料液(取樣液)，連

五、發明說明 (13)

續測定吸光度和導電率，測定過的液，會通過管路 18 流回到管路 10。再者，吸光光度計 15 及導電率計 16，乃如圖所示，分離設置在管路 14，18 間，或者也可以構成一體。

而且可以沒有形成在管路 14，18 的循環路，也可以另體設置，或者也可以使用測定用的循環幫浦，將試料液導入吸光光度計 15 及導電率計 16。甚至 MEA 濃度和吸光度是處於高度直線關係的緣故，藉由吸光光度計 15 來測定水系光阻剝離液的吸光度，檢測出水系光阻剝離液中的 MEA 濃度也很適合。而甚至也可以將探測型的吸光光度計 15 或探測型的導電率計 16，直附設在光阻剝離處理槽 1。

像這樣由從吸光光度計 15、導電率計 16、及液面水平計 3 等構成本實施形態的控制系統。而利用液面水平計 3 的光阻剝離處理槽 1 的液面水平的測定、控制、利用吸光光度計 15 的水系光阻剝離液的水份濃度的測定、控制以及利用導電率計 16 的水系光阻剝離液的劣化成份濃度的測定、控制，本質上是各別獨立進行的機能，但本發明中，是以令該些具有互補關係的功能為特徵。甚至製品基板的品質管理上所需要的光阻剝離液的水份濃度的目標值(管理值)、劣化成份濃度的劣化臨界值(管理值)等，是根據操作實績或計算(例如操作模擬等)結果，事先設定在各控制機器中。

針對使用像這樣所構成的水系光阻剝離液管理裝置的本發明的水系光阻剝離液管理方法，於以下說明使用 MEA 與 BDG 的混合溶液作為水系光阻剝離液情形之一例。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

通常水系光阻剝離液是採用保持在約 40℃ 的一定液溫。此時，利用習知方法，主要是藉由隨著大量的排氣氣體而相對的低沸點水份，優先從水系光阻剝離液蒸發掉，水系光阻剝離液中的水份濃度，會與基板處理片數增加而一同減少，故光阻剝離性能會慢慢地劣化。因此，水份濃度必需管理在所定目標值例如 $29.0 \pm 1.0\%$ ，習知是根據從經驗中所獲得的基板處理片數的相關關係，或者經由液取樣的化學分析等結果，來判定水系光阻剝離液的劣化程度，但這樣很難迅速且正確的判斷。

對此，本發明人等著眼於水系光阻剝離液的水份濃度和吸光度的關係進行檢討時，判明吸光度的測定波長為近紅外線區域的波長 950nm~2000nm 的範圍很適切，特別是在 1940nm 附近，感度很大且良好。而最適合的波長是從近紅外線區域中被選擇，明白能配合水系光阻剝離液及光阻劑的種類或濃度做適當選擇。於第 2 圖表示使用測定波長 $\lambda=1940\text{nm}$ 的探測光時的吸光度和水份濃度的關係之一例。藉此水份濃度和吸光度不受劣化成份等的影響地高度的相關，藉此確認水份濃度能正確的測定。

甚至本發明人等認知在水系光阻剝離液的 MEA 濃度與吸光度之間，也有高度的相關。此時，MEA 濃度的妥當測定波長為 $\lambda=1048\text{nm}$ 。再者，測定波長並不限於此，可由近紅外線區域的波長 1000nm~1600nm 的範圍適當選擇，能配合水系光阻剝離液的種類或濃度等所使用的量。

於是，在管路 10 以聯機式所設置的吸光光度計 15，具

五、發明說明（15）

備有以測定誤差為最小限的諸補償機能，從管路 10 被導入的試料液的吸光度測定值會被輸入到吸光度控制器 30。吸光度控制器 30 是根據其實測值與事先設定的目標值的差異，而對流量調節閥 24～27 輸出控制信號。藉此各流量調節閥 24～27 就可各別自動控制，光阻剝離處理槽 1 中的水系光阻剝離液的吸光度為其目標值地，就是水份濃度及／或 MEA 濃度為目標值地，對光阻剝離處理槽 1 適當供給補給液。

而光阻剝離性能的劣化除了因上述的水份濃度外，也與劣化成份的濃度有關。水系光阻剝離液是經由送液幫浦 8 從光阻剝離處理槽 1 被取出，經由光阻剝離液噴霧器 7 被循環使用的緣故，溶解物質會在水系光阻剝離液中逐漸濃縮。其主要的溶解物質有光阻劑及 2- 羥乙基氨基甲酸，於第 3 圖如操作例所示，隨著基板 6 的處理片數的增加，劣化成份會被濃縮。像這樣的話，結果會令光阻剝離性能顯著的降低。

對此，習知不施行以實時計時器隨時測定此種劣化成份的濃度變化，且不施行光阻剝離性能為一定的管理。亦即習知是以基板 6 的處理片數作為劣化指標，但基板的形狀、光阻膜厚、光阻剝離圖案等是不一定的，因基板 6 的種類而溶解的光阻量也不同，將處理片數用於光阻剝離性能劣化的判定是很不適當的。

對此，本發明人等從經由水系光阻剝離液中的光阻濃縮的污染狀態的研究，著眼於劣化成份濃度和水系光阻剝

五、發明說明 (16)

離液的導電率的關係，實施進一步的研究結果，令之成為一例，取得第 4 圖及第 5 圖所示的結果。

如第 5 圖所示，水系光阻剝離液中的劣化成份濃度和導電率，是顯示高度的相關，藉此不根據基板處理片數，介著導電率的測定、控制，就能經由劣化成份濃度本身的光阻剝離性能的臨界值判定。

於是，藉由在管路 10 利用與吸光光度計 15 一體或另體所設置的導電率計 16 的導電率的連續測定，取得水系光阻剝離液的劣化成份濃度，檢測出超過劣化臨界值的時候，根據來自導電率控制器 31 的輸出信號，令新鮮的光阻剝離液補給到光阻剝離處理槽 1。藉此水系光阻剝離液中的劣化成份濃度會被稀釋到劣化臨界值以下或未滿，回復光阻剝離性能。再者，劣化成份濃度的測定，是希望施行將水系光阻剝離液的溫度保持一定的狀態。

在此，本裝置的控制系統的機能性關係方面，做更具體的說明。首先，光阻剝離處理槽 1 為空還原槽時，液面水平計 3 檢測為空的，藉由來自液面水平控制器 29 的輸出信號，來調節流量調節閥 24~27 的閥開度，而各補給液則以適當的流量比被送液。其次，吸光光度計 15 連續測定還原槽時的水系光阻剝離液的吸光度，且根據來自吸光度控制器 30 的輸出信號，來調節流量調節閥 24~27 中的至少任一個閥開度，而各補給液是以適當的微少流量被送液。如此一來，光阻剝離處理槽 1 中的水系光阻剝離液就會成為目標值的水份濃度地被自動控制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

開始基板 6 的光阻剝離處理的話，水系光阻剝離液的水份濃度會下降，因附著在基板 6 而被帶出的液會減量、MEA 濃度下降以及包含溶解光阻劑的劣化成份濃度會上昇。

水份濃度下降的時候，吸光光度計 15 是連續測定水系光阻剝離液的吸光度，且根據來自吸光度控制器 30 的輸出信號，來調節流量調節閥 27 的閥開度，而純水則以適當的微少流量被送液，以成為目標值的水份濃度被自動控制。

一方面，因附著在基板 6 而被帶出的液減量的時候，液面水平計 3 檢出下的液面水平，根據來自液面水平控制器 29 的輸出信號，來調節流量調節閥 24~27 中至少任一個的閥開度，而各補給液即以適當的流量比被送液。

另一方面，MEA 濃度下降的時候，圖未示的吸光光度計或吸光光度計 15 則連續測定水系光阻剝離液的吸光度，且根據圖未示的吸光度控制器或來自吸光度控制器 30 的輸出信號，來調節流量調節閥 24~27 中至少任一個的閥開度，而各補給液即以適當的微少流量被送液，以成為目標值的 MEA 濃度被自動控制。

而劣化成份濃度被濃縮，達到劣化臨界值的時候，導電率計 16 即連續測定水系光阻剝離液的劣化成份濃度，檢測出超過劣化臨界值，即根據來自導電率控制器 31 的輸出信號，來調節流量調節閥 24~27 中至少任一個的閥開度，而各補給液即以適當的流量比被送液。按此對光阻剝離處理槽 1 補給新鮮的光阻剝離液，而劣化成份被稀釋到劣化

五、發明說明 (18)

臨界值，以回復水系光阻剝離液的光阻剝離性能。

再者，在比光阻剝離處理槽 1 方面的液面水平計 3 更上部，在以普通運轉操作而不會溢流的位置，設有溢流用的堰板，超過這裡而有若干溢流也沒關係。

本發明人等是根據如以上般的運轉控制，確認能總合性地實現回復水系光阻剝離液的光阻剝離性能，穩定的連續操作業，以及削減水系光阻剝離液的使用量。

更爲了有助於概念性的理解，有關操作圖案及當時達到的效果，參照第 6 圖～第 9 圖，針對利用本發明的裝置及方法和習知的方法之比較做說明。

首先，如第 6 圖所示，習知法方面，水系光阻剝離液的水份濃度，於運轉開始時，例如爲 30.0wt%，連帶經過時間而下降，例如達到 20.0wt%(化學分析值)之際，即進行液交換。此時，表示水份濃度經過時間變化的座標圖(參照第 6 圖)爲鋸齒狀。因而，水份濃度產生大幅的變化，而光阻剝離性能即變得很不一定。

對此，如第 7 圖所示，按照本發明的裝置及方法，水份濃度經過一段時間，例如以 $29.0 \pm 1.0\text{wt}\%$ 而維持在一定，光阻剝離性能穩定化，同時也不需要液交換作業。

而如第 8 圖所示，習知法方面，水系光阻剝離液中的劣化成份濃度會從運轉開始經過一段時間而同時地增加，該濃度於達到光阻剝離性能降低的臨界值(範圍值)之際，即進行液交換。此時，表示劣化成份濃度經過時間變化的座標圖(參照第 8 圖)即成爲鋸齒狀。因而劣化成份濃度會產生

五、發明說明 (19)

大幅的變化，而光阻剝離性能即變得很不一定。

對此，如第 9 圖所示，根據本發明的裝置及方法，劣化成份濃度，經過某一時間後變為一定的緣故，光阻剝離性能即穩定化，同時也不需要液交換作業。

再者，本發明並不限於上述的實施形態，於不脫離其主旨的範圍即能做各種變形。例如水系光阻剝離液可使用 BDG 和 MEA 的混合溶液做取代，也可使用其他有機溶媒和 MEA 的混合溶液。而不僅針對適用單一光阻剝離設備，也能採用將複數的光阻剝離設備所使用的水系光阻剝離液，收容至作為光阻剝離處理槽 1 機能的共通調整槽並加以管理的形態。甚至也可以設置複數個光阻剝離處理槽 1 等的調整槽，於各槽內進行液管理。

而甚至取代用於測定劣化成份濃度的導電率計 16，最好採用粘度計、pH 計、超音波濃度計、液體密度計、折射率計以及自動滴定裝置等中的至少任一種。加上也可以利用液體的容積測定或重量測定來施行光阻剝離處理槽 1 內的液量測定。

如以上說明，按照本發明的水系光阻剝離液管理裝置及方法，經常監視水系光阻剝離液的水份濃度及劣化成份濃度，而控制在所希望的目標值，且能於穩定的液面水平進行長時間的連續操作。而且能將光阻剝離液的品質控制在一定程度，即能令光阻剝離性能穩定化。藉此即能達到大幅的削減液使用量，提昇良品率，減少操作停止時間以及減低勞務成本。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (20)

[圖面的簡單說明]

第 1 圖是表示利用本發明的水系光阻剝離液管理裝置的最佳之一實施形態的構成圖。

第 2 圖是表示水系光阻剝離液的水份濃度和吸光度的關係的座標圖。

第 3 圖是表示光阻剝離處理片數和水系光阻剝離液的劣化成份濃度的關係的座標圖。

第 4 圖是表示光阻剝離處理片數和水系光阻剝離液的導電率的關係的座標圖。

第 5 圖是表示水系光阻剝離液的導電率和粘度的關係的座標圖。

第 6 圖是表示習知法方面的水系光阻剝離液的水份濃度和操作時間的關係的座標圖。

第 7 圖是表示利用按照本發明的水系光阻剝離液管理裝置及方法的時候的水系光阻剝離液的水份濃度和操作時間的關係的座標圖。

第 8 圖是表示習知法方面的水系光阻剝離液的劣化成份濃度和操作時間的關係的座標圖。

第 9 圖是表示利用按照本發明的水系光阻剝離液管理裝置及方法的時候的水系光阻剝離液的劣化成份濃度和操作時間的關係的座標圖。

第 10A 圖是表示經過 40℃ 的水系光阻剝離液方面的處理時間、活性的 MEA 濃度、失活的 MEA 濃度以及 2- 羥乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (21)

基氨基甲酸濃度的關係之一例的圖表。

第 10B 圖是表示經過 60℃ 的水系光阻剝離液方面的處理時間、活性的 MEA 濃度、失活的 MEA 濃度以及 2- 羥乙基氨基甲酸的濃度的關係之一例的圖表。

第 10C 圖是表示經過 70℃ 的水系光阻剝離液方面的處理時間、活性的 MEA 濃度、失活的 MEA 濃度以及 2- 羥乙基氨基甲酸的濃度的關係之一例的圖表。

第 10D 圖是表示經過 80℃ 的水系光阻剝離液方面的處理時間、活性的 MEA 濃度、失活的 MEA 濃度以及 2- 羥乙基氨基甲酸的濃度的關係之一例的圖表。

〔符號之說明〕

- 1: 光阻剝離處理槽
- 2: 溢流槽
- 3: 液面水平儀
- 4: 光阻剝離室罩
- 5: 滾輪輸送機
- 6: 基板
- 7: 光阻剝離液噴霧器
- 8: 送液幫浦
- 9: 過濾器
- 10: 管路
- 11: 循環幫浦
- 12: 管路

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

- 13: 過濾器
- 14: 管路
- 15: 吸光光度計
- 16: 導電率計
- 18: 管路
- 19: 液排送幫浦
- 20: 光阻剝離原液供給罐
- 21: 光阻剝離再生液供給罐
- 22: 光阻剝離新液供給罐
- 23: 配管
- 24~27: 流量調節閥
- 28: 管路
- 29: 液面水平控制器
- 30: 吸光度控制器
- 31: 導電率控制器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 水系光阻剝離液管理裝置及水系光阻剝離液管理方法)

藉由本發明的水系光阻剝離液管理裝置是種在調整槽內用來管理使用在光阻剝離設備中的水系光阻剝離液的裝置。本裝置方面，是在光阻剝離處理槽(調整槽)，介著管路來連接測定水系光阻剝離液中的水份濃度的吸光光度計以及測定劣化成份濃度的導電率計，根據該些測定值將光阻剝離原液、光阻剝離再生液、純水以及事先調合的光阻剝離新液中的至少一種供應到光阻剝離處理槽內。藉此就能穩定地維持水系光阻剝離液的光阻剝離性能，同時達到削減使用液量及縮短停止運轉時間。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 91112934 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 98 年 3 月 25 日修正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

1. 一種水系光阻剝離液管理方法，乃屬於在調整槽內用來管理在光阻剝離設備所使用的水系光阻剝離液的水系光阻剝離液管理方法，其特徵為具備有：

用來測定前述調整槽內的水系光阻剝離液中的劣化成份的濃度的劣化成份濃度測定步驟、和

將水系光阻剝離原液、水系光阻剝離再生液、純水以及事先調合的水系光阻剝離新液中的至少一種，供給到前述調整槽的液供給步驟、和

根據前述測定的劣化成份的濃度，來控制供給到前述調整槽的液量的液供給量控制步驟；

前述劣化成份是含有溶解光阻，及氨基甲酸。

2. 如申請專利範圍第1項所記載的水系光阻剝離液管理方法，其中，在前述劣化成份濃度測定步驟，包含用來測定前述調整槽內的導電率的步驟。