



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I676086 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：104143286

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 23 日

(51)Int. Cl. : G03F7/30 (2006.01)

G03F7/32 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

G01N27/00 (2006.01)

(30)優先權：2015/07/22 日本

2015-144971

(71)申請人：日商平間理化研究所股份有限公司 (日本) HIRAMA LABORATORIES CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：中川俊元 NAKAGAWA, TOSHIMOTO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

JP 5-40345A

JP 2003-131398A

JP 2005-70351A

JP 2008-283162A

JP 2011-128455A

WO 2008/088076A1

審查人員：李科

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：6 共 53 頁

(54)名稱

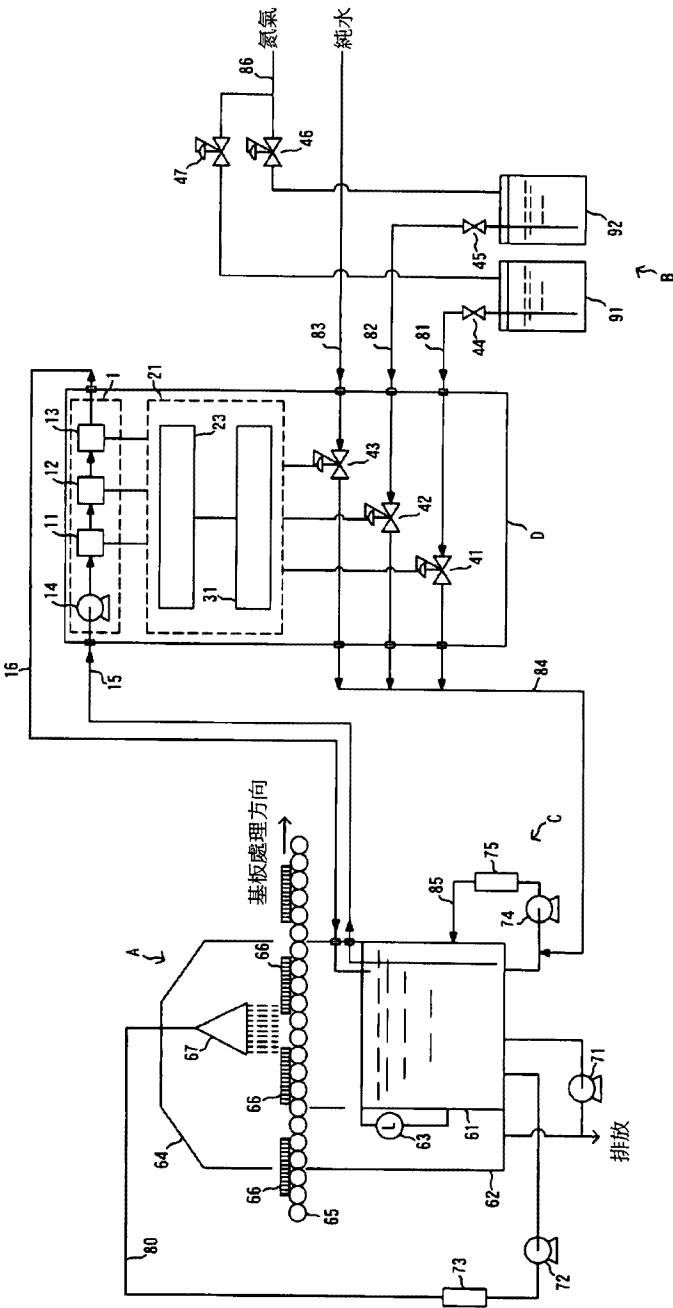
顯影液之管理方法及裝置

(57)摘要

本發明提供一種能實現可維持所期望之顯影性能，可維持所期望之線寬及殘膜厚的顯影處理之顯影液之管理方法及裝置。

本發明的顯影液管理裝置 D 係具備控制手段 21，該控制手段 21 係具備：資料記憶部 23，係儲存有導電率資料，該導電率資料係為就以重複使用的呈鹼性的顯影液的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯影性能的顯影液的導電率值；及控制部 31，係以藉由顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值而特定的濃度區域的儲存在資料記憶部 23 的導電率值為控制目標值，以使顯影液的導電率成為控制目標值之方式對設置在輸送補給至前述顯影液的補充液之流路的控制閥 41 至 43 發出控制信號。

指定代表圖：



第1圖

符號簡單說明：

- 1 . . . 測定部
- 11 . . . 導電率計
- 12 . . . 第 1 濃度測定手段
- 13 . . . 第 2 濃度測定手段
- 14 . . . 取樣泵
- 15 . . . 取樣配管
- 16 . . . 出口側配管
- 21 . . . 控制手段(例如電腦)
- 23 . . . 資料記憶部
- 31 . . . 控制部
- 41 至 43 . . . 控制閥
- 44、45、46、47 . . . 閥
- 61 . . . 顯影液貯留槽
- 62 . . . 溢流槽
- 63 . . . 液面計
- 64 . . . 顯影室罩蓋
- 65 . . . 輥式輸送機
- 66 . . . 基板
- 67 . . . 顯影液澆淋頭
- 71 . . . 廢液泵
- 72、74 . . . 循環泵
- 73、75 . . . 過濾器
- 80 . . . 顯影液管路
- 81、82 . . . 補充液(顯影原液及/或新液)用管路
- 83 . . . 純水用管路
- 84 . . . 合流管路
- 85 . . . 循環管路
- 86 . . . 氮氣用管路

91、92 . . . 補充液
(顯影原液及/或新液)
貯留槽
A . . . 顯影製程設
備
B . . . 補充液貯留部
C . . . 循環攪拌機構
D . . . 顯影液管理
裝置

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

顯影液之管理方法及裝置

MANAGING METHOD AND APPARATUS FOR DEVELOPING
SOLUTION

【技術領域】

【0001】本發明係有關顯影液之管理方法及裝置，具體而言，係有關在半導體和液晶面板(panel)的電路基板的顯影製程等中用以顯影光阻(photoresist)膜而被重複使用的呈鹼性的顯影液之管理方法及裝置。

【先前技術】

【0002】在實現半導體和液晶面板等中的微細配線加工之微影(photolithography)的顯影製程中，在溶解成膜在基板上的光阻之藥液方面，使用呈鹼性的顯影液(以下，稱為「鹼性顯影液」)作為。

【0003】近年來，在半導體和液晶面板基板的製程中，晶圓和玻璃基板的大型化與配線加工的微細化以及高密度積體化已有長足進展。在這樣的狀況下，為了實現大型基板的配線加工的微細化及高密度積體化，便需要更加高精度地測定鹼性顯影液的主要成分的濃度來維持管理顯影液。

【0004】關於習知的鹼性顯影液的成分濃度的測定，係利用鹼性顯影液的鹼性成分的濃度(以下，稱為「鹼性

成分濃度」)與導電率之間可獲得良好的線性關係這點(例如下述之專利文獻1)。

【0005】然而，近年來，鹼性顯影液接觸空氣的機會因顯影處理而增加，而因為鹼性顯影液會吸收空氣中的二氧化碳，使得鹼性顯影液的二氧化碳的吸收量增加。當吸收的二氧化碳濃度變高，習知的顯影液管理方法便發生無法維持預定之線寬加工等的問題。

【0006】造成上述問題的原因，係鹼性顯影液中具顯影活性的鹼性成分因二氧化碳的吸收而被生成碳酸鹽的反應消耗所引起。且，鹼性顯影液中具顯影活性的鹼性成分因光阻的溶解而亦被生成光阻鹽的反應消耗所引起。

【0007】針對上述問題點，已有嘗試各種補充因消耗而減少的鹼性成分的顯影液管理。關於該些嘗試的做法，係藉由測定碳酸鹽濃度，以補充液補充被生成碳酸鹽的反應所消耗掉的鹼性成分使具顯影活性的鹼性成分的濃度維持一定。針對因光阻的溶解而消耗掉的鹼性成分也是相同的作法。該些嘗試係從形成碳酸鹽和光阻鹽的鹼性成分係失去顯影活性而處於失活的觀點出發(例如下述之專利文獻2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本特許第2561578號公報

[專利文獻2]日本特開2008-283162號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】然而，上述各種的顯影液管理的嘗試依然難以實現令人滿意的顯影液管理。

【0010】本案的發明人在針對顯影液管理致力研究後，獲得了以下發現。亦即，藉由管理顯影液的導電率值，能夠實現一併考慮到碳酸鹽和阻劑鹽亦有一部分在顯影液中游離而幫助顯影作用、及該些原本被認為是失活的成分對顯影作用之幫助的顯影液管理，還有，此方式的導電率的管理值係依吸收二氧化碳濃度及溶解光阻濃度而有各種不同的值。

【0011】這是基於形成碳酸鹽和光阻鹽的鹼性成分並非失活，有一部分游離而幫助顯影作用這點、以及從具顯影活性的鹼性成分和碳酸鹽及阻劑鹽游離出而幫助顯影作用的成分皆對導電率有作用這點。亦即，本案的發明人發現將具有顯影作用的成分總體藉由管理顯影液的導電率值以進行最佳化管理，而發想出本發明。

【0012】本發明係為了解決上述課題而研創，目的在於提供一種能夠對光阻達成預定之顯影性能的顯影液之管理方法及裝置。

[解決課題之手段]

【0013】為了達成前述目的，本發明的顯影液之管理方法係測定重複使用的呈鹼性的顯影液的導電率、溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度；導電率資料係為就以前述顯影液的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯

影性能的前述顯影液的導電率值，將前述導電率資料中的藉由所測定得的溶解光阻濃度及所測定得的吸收二氧化碳濃度而特定的濃度區域的前述導電率值設定為前述顯影液的導電率的控制目標值；以使前述顯影液的導電率成為前述控制目標值之方式補給補充液至前述顯影液。

【0014】依據本發明的顯影液之管理方法，不論顯影液成了怎樣的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度，顯影液中對顯影作用具活性的成分仍維持一定，因此可實現能維持所期望之顯影性能，能維持所期望之線寬及殘膜厚的顯影處理。

【0015】為了達成前述目的，本發明的顯影液管理裝置係具備控制手段，該控制手段係具備：資料記憶部，係儲存有導電率資料，前述導電率資料係為就以重複使用的呈鹼性的顯影液的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯影性能的前述顯影液的導電率值；及控制部，係以藉由前述顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值而特定的濃度區域的儲存在前述資料記憶部的前述導電率值為控制目標值，以使前述顯影液的導電率成為前述控制目標值之方式對設置在輸送補給至前述顯影液的補充液之流路的控制閥發出控制信號。

【0016】依據本發明的顯影液管理裝置，不論顯影液成了怎樣的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度，顯影液中對顯影作用具活性的成分仍維持一定，因此可實現能

維持所期望之顯影性能，能實現能夠維持所期望之線寬及殘膜厚的顯影處理。

【0017】依據本發明的顯影液管理裝置的較佳態樣，顯影液管理裝置係復具備複數個測定裝置，係測定包括與前述顯影液的溶解光阻濃度有相關的前述顯影液的特性值、及與前述顯影液的吸收二氧化碳濃度有相關的前述顯影液的特性值在內的前述顯影液的複數個特性值；前述控制手段復具備演算部，係從藉由前述複數個測定裝置測定得的前述顯影液的複數個特性值，使用多變量分析法，算出前述顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值。

【0018】依據本發明的顯影液管理裝置的較佳態樣，顯影液管理裝置係復具備：複數個測定裝置，係測定包含與前述顯影液的溶解光阻濃度有相關的前述顯影液的特性值、及與前述顯影液的吸收二氧化碳濃度有相關的前述顯影液的特性值在內的前述顯影液的複數個特性值；及演算手段，係從藉由前述複數個測定裝置測定得的前述顯影液的複數個特性值，使用多變量分析法，算出前述顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值。

【0019】依據本發明的顯影液管理裝置的較佳態樣，顯影液管理裝置係復具備密度計；前述控制手段復具備演算部，係根據前述顯影液的吸收二氧化碳濃度與密度之間的對應關係，從藉由前述密度計測定得的前述顯影液的密度，算出前述顯影液的吸收二氧化碳濃度。

【0020】依據本發明的顯影液管理裝置的較佳態樣，顯影液管理裝置係復具備：密度計；及演算手段，係根據前述顯影液的吸收二氧化碳濃度與密度之間的對應關係，從藉由前述密度計測定得的前述顯影液的密度，算出前述顯影液的吸收二氧化碳濃度。

依據本發明的顯影液管理方法，係根據重複使用的呈鹼性的顯影液的導電率測定鹼性濃度，測定與前述顯影液的溶解光阻濃度有相關關係的吸光度，測定前述顯影液的吸收二氧化碳濃度；鹼性濃度資料，係為就以前述顯影液的吸光度及吸收二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯影性能的前述顯影液的鹼性濃度值，將前述鹼性濃度資料中的藉由所測定得的吸光度及所測定得的吸收二氧化碳濃度而特定的濃度區域的前述鹼性濃度值設定為前述顯影液的鹼性濃度的控制目標值；以使前述顯影液的鹼性濃度成為前述控制目標值之方式補給補充液至前述顯影液。

【0021】依據本發明的顯影液管理裝置，係具備控制手段，該控制手段係具備：資料記憶部，係儲存有鹼性濃度資料，前述鹼性濃度資料，係為就以與重複使用的呈鹼性的顯影液的溶解光阻濃度有相關關係的吸光度及吸收二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯影性能的前述顯影液的鹼性濃度值；及控制部，係以藉由前述顯影液的吸光度及吸收二氧化碳濃度的測定值而特定的濃度區域的儲存在前述資料記憶部的前述鹼性濃度值為控制目標值，以使前

述顯影液的鹼性濃度成為前述控制目標值之方式對設置在輸送補給至前述顯影液的補充液之流路的控制閥發出控制信號。

[發明之效果]

【0022】依據本發明，不論顯影液成了怎樣的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度，顯影液中對顯影作用具活性的成分仍維持一定，因此可實現能維持所期望之顯影性能，能維持所期望之線寬及殘膜厚的顯影處理。

【圖式簡單說明】

【0023】

第1圖係用以說明第一實施形態的顯影液管理裝置之顯影製程的示意圖。

第2圖係用以說明第二實施形態的顯影液管理裝置之顯影製程的示意圖。

第3圖係用以說明第三實施形態的顯影液管理裝置之顯影製程的示意圖。

第4圖係用以說明第四實施形態的顯影液管理裝置之顯影製程的示意圖。

第5圖係顯示顯影液的二氧化碳濃度與密度的關係之圖表。

第6圖係用以說明第五實施形態的顯影液管理裝置之顯影製程的示意圖。

【實施方式】

【0024】以下，適當參照圖式，針對本發明的較佳實施形態詳細進行說明。其中，關於下述各實施形態所記

載的裝置等之形狀、大小、尺寸比、相對配置等，只要無特別說明，則本發明之範圍便不受圖示內容之限。僅單純作為說明例而示意性圖示而已。

【0025】此外，在以下的說明中，就顯影液的具體例而言，選用在半導體和液晶面板基板的製程中主要使用的 2.38% 四甲基氫氧化銨 (tetramethyl ammonium hydroxide) 水溶液 (以下，將四甲基氫氧化銨稱為 TMAH) 進行說明。但本發明所適用的顯影液並不以此為限。就本發明的顯影液之管理方法和裝置所能夠適用的其他顯影液的例子而言，能夠舉出氫氧化鉀、氫氧化鈉、磷酸鈉、矽酸鈉等無機化合物的水溶液和三甲基單乙醇氫氧化銨 (trimethyl monoethanol ammonium hydroxide) (膽鹼 (choline)) 等有機化合物的水溶液。

【0026】在以下的說明中，鹼性成分濃度、溶解光阻濃度、吸收二氧化碳濃度等成分濃度乃係採重量百分比濃度 (wt%) 計算的濃度。所謂的「溶解光阻濃度」，係指將溶解的光阻換算成光阻的量時的濃度；所謂的「吸收二氧化碳濃度」，係指將所吸收的二氧化碳換算成二氧化碳的量時的濃度。

【0027】在顯影處理製程 (process) 中，係藉由以顯影液溶解光阻膜於曝光處理後的不要部分來進行顯影。溶解於顯影液的光阻會與顯影液的鹼性成分之間生成光阻鹽。因此，若沒有適當地管理顯影液管理，則隨著顯影處理的進行，顯影液便會因具顯影活性的鹼性成分被消耗而劣化，使得顯影性能愈益惡化。與此同時，在顯影

液中，溶解的光阻係以與鹼性成分生成的光阻鹽之形式不斷地累積。

【0028】溶解於顯影液的光阻係在顯影液中顯現界面活性作用。因此，溶解於顯影液的光阻係使顯影液對供顯影處理之用的光阻膜的浸潤性(wettability)獲得提升，改善顯影液與光阻膜的親和度。因此，藉適度含有光阻的顯影液，顯影液亦進入到光阻膜的微細凹部內，而能夠對具有微細凹凸的光阻膜良好地實施顯影處理。

【0029】此外，在近年的顯影處理中，伴隨著基板大型化，開始重複使用大量顯影液，使得顯影液曝露於空氣的機會增加。然而，鹼性顯影液一旦曝露於空氣中就會吸收空氣中的二氧化碳。所吸收的二氧化碳會與顯影液的鹼性成分之間生成碳酸鹽。因此，若沒有適當地管理顯影液管理，顯影液中具顯影活性的鹼性成分便會被所吸收的二氧化碳消耗掉而減少。與此同時，在顯影液中，所吸收的二氧化碳係以與鹼性成分生成的碳酸鹽之形式不斷地累積。

【0030】不過，顯影液中的碳酸鹽在顯影液中呈鹼性，故具有顯影作用。

【0031】如上述，不同於會使顯影處理的顯影活性失活的過往認知，顯影液中所溶解的光阻和所吸收的二氧化碳實際上是有助於顯影液的顯影性能的。因此，所必須進行的乃係在容許顯影液中溶存有溶解光阻和吸收二氧化碳下，將溶解光阻和吸收二氧化碳維持管理在最佳濃度的顯影液管理，而非將溶解光阻和吸收二氧化碳完

全移除的顯影液管理。

【0032】此外，關於生成在顯影液中的光阻鹽和碳酸鹽，其有一部分解離生成光阻離子(ion)、碳酸離子、碳酸氫離子等多種自由離子。此外，該些自由離子係以多種貢獻率影響著顯影液的導電率。

【0033】關於上述各點，本案的發明人在針對顯影液管理致力研究後，獲得了以下發現。亦即，藉由管理顯影液的導電率值，能夠實現一併考慮到碳酸鹽和阻劑鹽亦有一部分在顯影液中游離而幫助顯影作用、及該些原本被認為是失活的成分對顯影作用之幫助的顯影液管理，還有，此方式的導電率的管理值係依吸收二氧化碳濃度及溶解光阻濃度而有各種不同的值。

【0034】因此，本案的發明人係設想一進行顯影液為TMAH水溶液的管理情境，令溶解光阻濃度、吸收二氧化碳濃度有多種變化，求取了對光阻的所期望顯影性能與顯影液的導電率值之關係。

【0035】係調製了令吸收二氧化碳濃度在0.0(wt%)至1.3(wt%)之間變化、令溶解光阻濃度在0.0(wt%)至0.40(wt%)(相當於0.0(abs)至1.3(abs))之間變化的TMAH水溶液的顯影液的樣品(sample)。本案的發明人係進行了如下的實驗：針對該些樣品，測定顯影液的導電率、吸收二氧化碳濃度、及溶解光阻濃度，確認顯影性能、導電率、吸收二氧化碳濃度、及與溶解光阻濃度成分之關係。建立了以吸收二氧化碳濃度為一項目加以縱向或橫向排列、以溶解光阻濃度為另一項目加以橫向或縱向排

列而成的矩陣表(matrix)(組合表)。就吸收二氧化碳濃度與溶解光阻濃度的每一組合，求取滿足對光阻的所期望顯影性能的顯影液的導電率，填入各欄而完成矩陣表。

【0036】此處，所謂的預定之顯影性能，係指實現欲以顯影製程實現的線寬和殘膜厚時的顯影液的顯影性能。

【0037】例舉具代表性的各樣品的吸收二氧化碳濃度、溶解光阻濃度、及導電率的測定結果。在吸收二氧化碳濃度為0.0(wt%)、溶解光阻濃度為0.0(wt%)(相當於0.0(abs))時(所謂的新液)，能夠發揮預定之顯影性能的顯影液的導電率為54.58(mS/cm)。

【0038】在吸收二氧化碳濃度為0.0(wt%)、溶解光阻濃度為0.25(wt%)(相當於0.8abs)時，能夠發揮預定之顯影性能的顯影液的導電率為54.55(mS/cm)，在溶解光阻濃度為0.40(wt%)(相當於1.3abs)時，顯影液的導電率為54.53(mS/cm)。

【0039】此外，在溶解光阻濃度為0.0(wt%)(相當於0.0(abs))、吸收二氧化碳濃度為0.6(wt%)時，顯影液的導電率為54.60(mS/cm)，在吸收二氧化碳濃度為1.3(wt%)時，顯影液的導電率為54.75(mS/cm)。

【0040】此外，在吸收二氧化碳濃度為0.6(wt%)、溶解光阻濃度為0.22(wt%)(相當於0.7abs)時，顯影液的導電率為54.60(mS/cm)，在溶解光阻濃度為0.40(wt%)(相當於1.3abs)時，顯影液的導電率為54.58(mS/cm)。

【0041】此外，在吸收二氧化碳濃度為1.3(wt%)、溶解光阻濃度為0.22(wt%)(相當於0.7abs)時，顯影液的導

電率為 $54.75(\text{mS/cm})$ ，在溶解光阻濃度為 $0.40(\text{wt}\%)$ (相當於 1.3abs)時，顯影液的導電率為 $54.75(\text{mS/cm})$ 。

【0042】另外，在上述實驗中，在某些濃度區域有觀察到當吸收二氧化碳濃度變高，導電率的管理值便變大的傾向；當溶解光阻濃度變高，導電率的管理值便變小的傾向。

【0043】在上述實驗中，各樣品的顯影液的導電率的值係以導電率計測定而得。吸收二氧化碳濃度的值係以滴定分析法測定而得。溶解光阻濃度係採用重量調製值。滴定方式乃係以鹽酸為滴定試藥之中和滴定。滴定裝置使用三菱化學 Analytech 公司製的自動滴定裝置 GT-200。

【0044】另外，上述的導電率、吸收二氧化碳濃度、及溶解光阻濃度乃係供找出導電率、吸收二氧化碳濃度、及溶解光阻濃度與顯影性能間的關係性之用，並不以前述各數值為限。

【0045】如上述，能夠理解到，能夠發揮顯影性能的導電率係依吸收二氧化碳濃度及溶解光阻濃度而有各種不同的值。如此，在顯影液的管理中，對於含有吸收二氧化碳及溶解光阻的顯影液，便以導電率為管理值，再測定吸收二氧化碳濃度及溶解光阻濃度，根據各測定結果來變化導電率的管理值，藉此便能夠令預定之顯影性能發揮出來。

【0046】亦即，記憶有導電率資料(矩陣表)，該導電率資料(矩陣表)係為就以顯影液的溶解光阻濃度及吸收

二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯影性能的顯影液的導電率值；藉由利用導電率資料(矩陣表)，便能夠進行能夠令預定之顯影性能發揮出來的顯影液管理。

【0047】此外，本案的發明人在針對顯影液管理致力研究後，獲得了以下發現。亦即，藉由管理顯影液的鹼性濃度值，能夠實現一併考慮到碳酸鹽和阻劑鹽亦有一部分在顯影液中游離而幫助顯影作用、及該些原本被認為是失活的成分對顯影作用之幫助的顯影液管理，還有，此方式的鹼性濃度的管理值係依吸收二氧化碳濃度及與溶解光阻濃度有相關關係的吸光度而有各種不同的值。

【0048】因此，本案的發明人係設想一進行顯影液為TMAH水溶液的管理情境，令根據呈鹼性的顯影液的導電率而測定的鹼性濃度、與顯影液的溶解光阻濃度有相關關係的吸光度、及顯影液的吸收二氧化碳濃度有多種變，求取了對光阻的所期望顯影性能與顯影液的鹼性濃度之關係。

【0049】係調製了令吸收二氧化碳濃度在0.0(wt%)至1.3(wt%)之間變化、令與溶解光阻濃度有相關關係的吸光度在0.0(abs)至1.3(abs)之間變化的TMAH水溶液的顯影液的樣品。本案的發明人係進行了如下的實驗：針對該些樣品，測定顯影液的鹼性濃度、吸收二氧化碳濃度、及吸光度，確認顯影性能、鹼性濃度、吸收二氧化碳濃度、及與吸光度之關係。建立以吸收二氧化碳濃度為一項目加以縱向或橫向排列、以吸光度為另一項目加以

橫向或縱向排列而成的矩陣表(組合表)。就吸收二氧化碳濃度與吸光度的每一組合，求取滿足對光阻的所期望顯影性能的顯影液的鹼性濃度，填入各欄而完成矩陣表。

【0050】此處，所謂的預定之顯影性能，係指實現欲以顯影製程實現的線寬和殘膜厚時的顯影液的顯影性能。

【0051】例舉具代表性的各樣品的吸收二氧化碳濃度、吸光度、及鹼性濃度的測定結果。在吸收二氧化碳濃度為0.0(wt%)、吸光度為0.0(abs)時(所謂的新液)，能夠發揮預定之顯影性能的顯影液的鹼性濃度為2.380(wt%)。

【0052】在吸收二氧化碳濃度為0.0(wt%)、吸光度為0.8abs時，能夠發揮預定之顯影性能的顯影液的鹼性濃度為2.379(wt%)，在吸光度為1.3abs時，顯影液的鹼性濃度為2.378(wt%)。

【0053】此外，在吸光度為0.0(abs)、吸收二氧化碳濃度為0.6(wt%)時，顯影液的鹼性濃度為2.381(wt%)，在吸收二氧化碳濃度為1.3(wt%)時，顯影液的鹼性濃度為2.388(wt%)。

【0054】此外，在吸收二氧化碳濃度為0.6(wt%)、吸光度為0.7abs時，顯影液的鹼性濃度為2.381(wt%)，在吸光度為1.3abs時，顯影液的鹼性濃度為2.380(wt%)。

【0055】此外，在吸收二氧化碳濃度為1.3(wt%)、吸光度為0.7abs時，顯影液的鹼性濃度為2.388(wt%)，在吸光度為1.3abs時，顯影液的鹼性濃度為2.388(wt%)。

【0056】另外，在上述實驗中，在某些濃度區域有觀察到當吸收二氧化碳濃度變高，鹼性濃度的管理值便變

大的傾向；當吸光度變高，鹼性濃度的管理值便變小的傾向。

【0057】在上述實驗中，各樣品的顯影液的鹼性濃度係能夠藉由以導電率計測定導電率來求取。具體而言，係將TMAH水溶液的新液(進行顯影前的TMAH水溶液)的鹼性濃度與導電率值間的相關關係(例如線性關係)預先以檢量曲線建立出來。根據該檢量曲線，便能夠從導電率值求取鹼性濃度。

【0058】吸收二氧化碳濃度的值係以滴定分析法測定而得。滴定方式乃係以鹽酸為滴定試藥之中和滴定。滴定裝置使用三菱化學Analytech公司製的自動滴定裝置GT-200。吸光度之測定使用吸光光度計。

【0059】另外，上述的鹼性濃度、吸收二氧化碳濃度、及吸光度乃係供找出鹼性濃度、吸收二氧化碳濃度、及吸光度與顯影性能間的關係性之用，並不以前述各數值為限。

【0060】如上述，能夠理解到，能夠發揮顯影性能的鹼性濃度係依吸收二氧化碳濃度及吸光度而有各種不同的值。如此，在顯影液的管理中，對於含有吸收二氧化碳及溶解光阻的顯影液，便以鹼性濃度為顯影液的管理值，再測定吸收二氧化碳濃度及吸光度，根據各測定結果來變化鹼性濃度的管理值，藉此便能夠令預定之顯影性能發揮出來。

【0061】亦即，記憶有鹼性濃度資料(矩陣表)，該鹼性濃度資料(矩陣表)係就以顯影液的吸光度及吸收二氧

化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯影性能的顯影液的鹼性濃度值；藉由利用鹼性濃度資料(矩陣表)，便能夠令預定之顯影性能發揮出來。

【0062】接著，針對具體的實施例，參照圖式進行說明。

【0063】〔第一實施形態〕

第1圖係供說明本實施形態的顯影液管理裝置D之用的顯影製程的示意圖。將本發明的顯影液管理裝置D與顯影製程設備A、補充液貯留部B、循環攪拌機構C等一同圖示。

【0064】首先，針對顯影製程設備A簡單進行說明。

【0065】顯影製程設備A主要由顯影液貯留槽61、溢流(over flow)槽62、顯影室罩蓋(hood)64、輥式輸送機(roller conveyor)65、顯影液澆淋頭(shower nozzle)67等構成。於顯影液貯留槽61係有顯影液貯留。顯影液係接受補充液補充而管理組成成分。顯影液貯留槽61係具備液面計63與溢流槽62，管理因補給補充液造成的液量之增加。顯影液貯留槽61與顯影液澆淋頭67係透過顯影液管路80連接。貯留在顯影液貯留槽61內的顯影液藉由設置在顯影液管路80的循環泵(pump)72，通過過濾器(filter)73而輸送至顯影液澆淋頭67。輥式輸送機65係配置在顯影液貯留槽61上方，搬送成膜有光阻膜的基板66。顯影液係從顯影液澆淋頭67滴下。由輥式輸送機65搬送的基板66係藉由從滴下的顯影液之中通過而浸於顯影

液。然後，顯影液係回收至顯影液貯留槽61再次貯留。如上述，顯影液係在顯影製程中循環重複使用。另外，小型的玻璃基板的顯影室內係亦有施行藉由令氮氣充滿等來避免吸收空氣中的二氧化碳之類的處理。另外，劣化的顯影液係藉由令廢液泵71作動而以廢液處理(排放(drain))。

【0066】針對循環攪拌機構C進行說明。循環攪拌機構C主要係用於循環攪拌貯留在顯影液貯留槽61內的顯影液。

【0067】顯影液貯留槽61的底部與顯影液貯留槽61的側部係透過途中設有循環泵74與過濾器75的循環管路85而連接。當令循環泵74作動，貯留在顯影液貯留槽61的蝕刻液便經由循環管路85而循環。顯影液係經由循環管路85而從顯影液貯留槽61的側部返回顯影液貯留槽61。藉此，攪拌所貯留的顯影液。

【0068】此外，在有補充液經合流管路84流入循環管路85的情形中，該流入的補充液係一邊與在循環管路85內循環的顯影液混合，一邊供給至顯影液貯留槽61內。

【0069】接著，針對本實施形態的顯影液管理裝置D進行說明。本實施形態的顯影液管理裝置D乃係如下方式的顯影液管理裝置：導電率資料係為就以呈鹼性的顯影液的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯影性能的顯影液的導電率值；利用該導電率資料，以藉由顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定

值而特定的濃度區域的導電率為控制目標值，以使顯影液的導電率成為控制目標值之方式補給補充液至顯影液。

【0070】顯影液管理裝置D係具備測定部1、及控制手段21。顯影液管理裝置D係透過取樣配管15及出口側配管16而與顯影液貯留槽61連接。

【0071】測定部1係具備取樣泵14、導電率計11、測定溶解光阻濃度的第1濃度測定手段12、及測定吸收二氧化碳濃度之用的第2濃度測定手段13。導電率計11、第1濃度測定手段12、及第2濃度測定手段13係以串列方式連接在取樣泵14的後段。測定部1係較佳為復具備為了提升測定精度而令所取樣的顯影液穩定在預定之溫度的溫度調節手段(未圖示)。此時，溫度調節手段係較佳為設置在測定手段前。取樣配管15係連接至顯影液管理裝置D的測定部1的取樣泵14，出口側配管16係與測定手段末端的配管連接。

【0072】此外，在第1圖中雖係圖示導電率計11、第1濃度測定手段12、及第2濃度測定手段13以串列方式連接的態樣，但導電率計11、第1濃度測定手段12、及第2濃度測定手段13的連接方式並不此為限。亦可以並列方式連接，亦可各自獨立具備藥液輸送路徑來進行測定。關於導電率計11、第1濃度測定手段12、及第2濃度測定手段13的測定順序，亦不特別問其先後。只要配合各測定手段的特徵適當以最佳順序進行測定即可。

【0073】控制手段21係具備資料記憶部23與控制部31。在資料記憶部23係儲存有導電率資料，該導電率資料

係就以呈鹼性的顯影液的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯影性能的所使用顯影液的導電率值。

【0074】控制手段21係與測定部1的導電率計11、第1濃度測定手段12、及第2濃度測定手段13經由信號線連接。測定部1所測定得的導電率值、溶解光阻濃度值、及吸收二氧化碳濃度值係傳送至控制手段21。

【0075】控制手段21的控制部31係與設置在輸送補充液至顯影液之流路的控制閥41至43經由信號線連接。在第1圖中，控制閥41至43雖圖示為顯影液管理裝置D的內部構件，但控制閥41至43未必要是本實施形態的顯影液管理裝置D的必要構件。控制部31係控制控制閥41至43的動作，以能夠使補充液補給至顯影液之方式與控制閥41至43聯絡即可。控制閥41至43係亦可存在於顯影液管理裝置D外。

【0076】接著，針對本實施形態的顯影液管理裝置D的動作進行說明。

【0077】從顯影液貯留槽61取樣出的顯影液係輸送至測定部1內，進行溫度調節。顯影液係在溫度調節後輸送至導電率計11、第1濃度測定手段12、及第2濃度測定手段13，測定導電率、溶解光阻濃度、及吸收二氧化碳濃度。各測定資料係傳送至控制手段21。

【0078】在控制部31係設定有導電率的管理值，該導電率的管理值係與就以顯影液的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域具有已預先確

認會達到預定之顯影性能的顯影液的導電率值之導電率資料中的導電率值相對應。控制部31係藉由從測定部1接收到的測定資料，如下述進行控制。

【0079】控制部31係根據從測定部1接收到的溶解光阻濃度與吸收二氧化碳濃度，求取記憶在資料記憶部23的導電率資料中的藉由所測定得的溶解光阻濃度及所測定得的吸收二氧化碳濃度而特定的濃度區域的導電率值。將所求得的導電率值設定為顯影液的導電率的控制目標值。

【0080】控制部31係將從測定部1接收到的所測定得的導電率與設定為控制目標值的導電率進行比較，依據比較結果進行如下的管理。亦即，當設定為控制目標值的導電率與所測定得的導電率相同時，基本上不添加補充液至顯影液。此外，當設定為控制目標值的導電率比所測定得的導電率大時，只要補給產生使導電率提高之作用的補充液至顯影液即可。此外，當設定為控制目標值的導電率比所測定得的導電率小時，只要補給產生使導電率下降之作用的補充液至顯影液即可。

【0081】此處，就補給至顯影液的補充液而言，係例如有顯影液的原液和新液、純水等。

【0082】補充液係貯留在補充液貯留部C的補充液貯留槽91、92。補充液貯留槽91、92係與具備閥46、47的氮氣用管路86連接，受到經由該管路供給的氮氣加壓。此外，在補充液貯留槽91、92係分別有補充液用管路81、82連接，經由常開狀態的閥44、45獲得補充液的輸送

。在補充液用管路81、82及純水用管路83係具備控制閥41至43，控制閥41至43係由控制部31控制開閉。藉由控制閥動作，壓送貯留在補充液貯留槽91、92的補充液及輸送純水。然後，補充液係經合流管路84而與循環攪拌機構D合流，補給至顯影液貯留槽61進行攪拌。

【0083】當因補給而使得貯留在補充液貯留槽91、92內的補充液減少，其內壓便會下降，導致供給量變得不穩定，因此，相應於補充液的減少將閥46、47適度打開供給氮氣，以使補充液貯留槽91、92的內壓得以保持的方式維持供給。當補充液貯留槽91、92空了的時候，係將閥44、45關閉，更換成注滿補充液的新的補充液貯留槽、或是對空掉的補充液貯留槽重新填充另備的補充液。

【0084】控制閥41至43的控制係例如如下述進行。只要控制閥打開時流通的流量有受到調整，則藉由管理打開控制閥的時間，便能夠補給所應補給之液量的補充液。控制部31係根據從測定部1接收到的所測定得的導電率與設定為控制目標值的導電率，以使所應補給之液量的補充液流通之方式對控制閥發出使控制閥打開預定時間的控制信號。

【0085】關於控制的方式，係能夠採用令控制量一致於目標值之控制所使用的各種控制方法。具體而言，較佳為比例控制(P控制)(P：proportional)、積分控制(I控制)(I：integral)、微分控制(D控制)(D：derivative)、及將該些控制方式進行組合而成的控制(PI控制等)。更佳為PID控制。

【0086】藉由上述，依據本實施形態的顯影液管理裝置D，不論顯影液成了怎樣的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度，因藉由以顯影液中的導電率管理顯影液來維持對顯影作用具活性的成分，故能夠維持所期望之顯影性能，而能夠實現能夠維持所期望之線寬及殘膜厚的顯影處理。

【0087】此外，依據本實施形態的顯影液管理裝置D，係使用已預先確認過顯影性能的顯影液的導電率值之導電率資料來設定控制目標管理值，藉此，即使顯影液的溶解光阻濃度為0.0(wt%)至0.40(wt%)(相當於0.0(abs)至1.3(abs))且吸收二氧化碳濃度為0.0(wt%)至1.3(wt%)，仍能夠作為具所期望之顯影活性的顯影液來使用。亦即，依據本實施形態的顯影液管理裝置D，即使顯影液的溶解光阻濃度為0.25(wt%)以上(相當於0.8(abs))且吸收二氧化碳濃度為0.6(wt%)以上，顯影液仍能夠繼續使用而不需以廢液處理，從而能夠減少顯影液的廢液量。

【0088】以上述說明了使用顯影液的導電率、吸收二氧化碳濃度、及溶解光阻濃度搭配導電率資料的例子。但並不以此為限，亦能夠使用顯影液的鹼性濃度、吸收二氧化碳濃度、及吸光度搭配鹼性濃度資料來管理顯影液。

【0089】〔第二實施形態〕

第2圖係供說明本實施形態的顯影液管理裝置D之用的顯影製程的示意圖。將本發明的顯影液管理裝置D與顯影製程設備A、補充液貯留部B、循環攪拌機構C等一同

圖示。另外，與第一實施形態的構成相同的構成係標註相同的元件符號並或省略其說明。

【0090】顯影液管理裝置D的測定部1係具備導電率計11、及複數個測定裝置，該些複數個測定裝置係測定與顯影液的溶解光阻濃度有相關的顯影液的特性值、及與顯影液的吸收二氧化碳濃度有相關的顯影液的特性值。例如，作為測定與溶解光阻濃度有相關的顯影液的特性值之第1特性值測定手段12A，例如具備有測定 $\lambda=560\text{nm}$ 之吸光度的吸光光度計。作為測定與吸收二氧化碳濃度有相關的顯影液的特性值之第2特性值測定手段13A，具備有測定顯影液之密度的密度計。

【0091】此處，所謂的「有相關」的顯影液的特性值，係指該特性值與該成分濃度有關，存在特性值相應於該成分濃度的變化而改變的關係。例如，與顯影液的成分濃度之中的至少成分濃度A有相關的顯影液的某特性值a，指的是當藉由以成分濃度為變數的函數來求取特性值a時，其中一變數至少含有成分濃度A。雖然特性值a可為僅成分濃度A的函數，但通常是在除了成分濃度A外還形成以成分濃度B和C等為變數的多變數函數時使用多變量分析法(例如，複迴歸分析法)的意義較大。

【0092】控制手段21係具備資料記憶部23、控制部31、及演算部32。演算部32係從以測定部1測定得的顯影液的複數個特性值，藉由多變量分析，算出顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值。

【0093】在本實施形態中，從顯影液貯留槽61取樣出

的顯影液係輸送至測定部1內，進行溫度調節。顯影液係在溫度調節後輸送至導電率計11、第1特性值測定手段12A吸、及第2特性值測定手段13A，測定導電率、吸光度、及密度。各測定資料係傳送至控制手段21。

【0094】演算部32係從以測定部1測定得的吸光度、及密度，藉由多變量分析，算出顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值。此時，亦能夠從導電率、吸光度、及密度，藉由多變量分析，算出溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值。

【0095】控制部31係根據以演算部32算出的溶解光阻濃度與吸收二氧化碳濃度，求取記憶在資料記憶部23的導電率資料中的藉由所測定得的溶解光阻濃度及所測定得的吸收二氧化碳濃度而特定的濃度區域的導電率值。將所求得的導電率值設定為顯影液的導電率的控制目標值。

【0096】其餘的構成、動作等係與第一實施形態相同，故予以省略。

【0097】接著，針對從顯影液的複數個特性值，藉由多變量分析算出溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的手法進行說明。

【0098】本案的發明人係發現只要演算手法使用多變量分析法(例如，複迴歸分析法)，便能夠比使用習知手法更高精度地算出顯影液的各成分的濃度、以及能夠測定過往難以測定的吸收二氧化碳濃度。只要使用藉由多變量分析法(例如，複迴歸分析法)算出的顯影液的成分

濃度(溶解光阻、及濃度吸收二氧化碳濃度)，便能夠從具有預先確認過顯影性的溶解光阻濃度、及吸收二氧化碳濃度與導電率值之導電率資料，容易地獲得目標的導電率值。

【0099】本案的發明人係設想一進行2.38% TMAH水溶液的管理情境，調製了鹼性成分濃度、溶解光阻濃度、吸收二氧化碳濃度有多種變化的TMAH水溶液作為模擬顯影液樣品。本案的發明人係進行了如下的實驗：從針對該些模擬顯影液樣品測定得的各種特性值，藉由複迴歸分析法求取其成分濃度。以下，先說明一般的藉由複迴歸分析法進行的演算手法，然後再說明根據本案的發明人進行的實驗使用複迴歸分析法的顯影液的成分濃度的演算手法。

【0100】複迴歸分析係由校正階段與預測階段兩個階段組成。在n成分系統的複迴歸分析中，準備m個校正標準溶液。將存在於第i個溶液中的第j個成分的濃度表示為 C_{ij} 。此處， $i=1$ 至 m 、 $j=1$ 至 n 。針對m個標準溶液，分別測定p個特性值(例如，某個波長的吸光度、導電率等物性值) $A_{ik}(k=1$ 至 $p)$ 。濃度資料與特性資料係分別能夠匯整表示成矩陣的形式(C,A)。

【0101】

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ C_{m1} & C_{m2} & \cdots & C_{mn} \end{bmatrix}, \quad A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1p} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2p} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A_{m1} & A_{m2} & \cdots & A_{mp} \end{bmatrix}$$

【0102】將賦予該兩矩陣關聯的矩陣稱為校正矩陣，此處係以代號 $S(S_{kj}; k=1 \text{ 至 } p, j=1 \text{ 至 } n)$ 代表。

【0103】

$$C = A \cdot S$$

【0104】藉由矩陣演算從既知的 C 與 A (A 的內容係即使非純為同質的測定值而混有異質的測定值亦無妨。例如，導電率與吸光度與密度) 算出 S ，此為校正階段。此時，必須為 $p \geq n$ 且 $m \geq np$ 。由於 S 的各要素均為未知數，因此較佳為 $m > np$ ，此時係如下述進行最小平方演算。

【0105】

$$S = \left(A^T A \right)^{-1} (A^T C)$$

【0106】其中，上方標記的 T 表示轉置矩陣，上方標記的 -1 表示反矩陣。

【0107】只要針對濃度未知的試樣液測定 p 個特性值，令該些特定值為 $Au(Au_k; k=1 \text{ 至 } p)$ ，乘上 S ，便能夠獲得所要求取的濃度 $Cu(Cu_j; j=1 \text{ 至 } n)$ 。

【0108】

$$Cu = Au \cdot S$$

【0109】以上為預測階段。

【0110】本案的發明人係進行了如下的實驗：將使用過的鹼性顯影液 (2.38% TMAH 水溶液) 視為由鹼性成分、溶解光阻、吸收二氧化碳三種成分組成的多成分系統 ($n=3$)，以三個特性值 ($p=3$)、亦即顯影液的導電率值、特定波長之吸光度值、及密度值作為該顯影液的特性值，

從該些特性值，藉由上述複迴歸分析法算出各成分濃度。本案的發明人係以 2.38% TMAH 水溶液為顯影液的基本組成，調製了鹼性成分濃度 (TMAH 濃度)、溶解光阻濃度、吸收二氧化碳濃度有多種變化的 11 個校正標準溶液 ($m=11$ ，滿足 $p \geq n$ 且 $m > np$)。

【0111】關於實驗，係針對 11 個校正標準溶液，測定導電率值、波長 $\lambda=560\text{nm}$ 之吸光度值、及密度值作為顯影液的特性值，藉由複線性迴歸分析 (Multiple Linear Regression - Inverse Least Squares; MLR-ILS) 演算各成分濃度。

【0112】關於測定的進行方式，係將校正標準溶液的溫度調整至 25.0°C 再進行。溫度調整方式如下：將內有校正標準溶液的瓶子長時間浸於溫度管理在 25°C 附近的恆溫水槽，在該狀態下取樣 (sampling)，在即將進行測定之前以溫度控制器 (controller) 再次調整至 25.0°C 。導電率計係採用本公司製的導電率計。使用施行過鉑黑處理的本公司製的導電率流通槽 (flow cell) 進行測定。在導電率計係輸入有另外藉由校正作業而確認的導電率流通槽的槽常數。吸光光度計亦使用本公司製的吸光光度計。乃係具備波長 $\lambda=560\text{nm}$ 的光源部、測光部、及玻璃流通槽的吸光光度計。密度測定係使用採用固有振動法的密度計，亦即從對 U 形管流通槽施加振動而測定得的固有振動頻率來求取密度。所測定得的導電率值、吸光度值、密度值的單位分別為 mS/cm 、 Abs. (Absorbance) 、 g/cm^3 。

【0113】關於演算所採用的手法 (留一交叉驗證法；

Leave-One-Out法)，係選擇11個校正標準溶液當中的一個作為未知試樣，以其餘10個標準求取校正矩陣，算出所假定的未知試樣的濃度，再與既知的值(藉由其他的正確的分析手法測定得的濃度值和重量調製值)進行比較。

【0114】下表1顯示MLR-ILS計算的結果。

【0115】[表1]

樣品 No.	MLR-ILS計算值(wt%)			重量調製值(wt%)		
	TMAH	Resist	CO ₂	TMAH	Resist	CO ₂
1	2.4290	-0.0037	0.0187	2.3800	0.0000	0.0000
2	2.5757	0.0201	0.0501	2.6000	0.0210	0.0500
3	2.6656	0.0623	0.1068	2.7001	0.0605	0.1000
4	2.8570	0.0438	0.1511	2.9000	0.0410	0.1500
5	3.0835	0.0826	0.2192	3.1000	0.0805	0.2000
6	2.8626	-0.0010	0.1978	2.9002	0.0000	0.2000
7	3.1249	0.1190	0.2557	3.2001	0.1210	0.2500
8	3.2667	0.1610	0.3088	3.3501	0.1610	0.3000
9	3.3509	0.1030	0.3483	3.4501	0.1015	0.3500
10	3.5694	0.1419	0.3943	3.7000	0.1405	0.4000
11	3.8728	0.1661	0.4851	4.0500	0.1710	0.5000

【0116】有鑒於TMAH水溶液為強鹼性、容易吸收二氧化碳而劣化，在進行MLR-ILS計算時，演算所使用的濃度矩陣表的值係另以能夠正確分析鹼性成分濃度和吸收二氧化碳濃度的滴定分析法測定校正標準溶液而得。其中，關於溶解光阻濃度係採用重量調製值。

【0117】關於滴定方式，乃係以鹽酸為滴定試藥之中和滴定。滴定裝置使用三菱化學Analytech公司製的自動滴定裝置GT-200。

【0118】下表2顯示濃度矩陣表。

【0119】[表 2]

樣品 No.	濃度測定值(wt%)		
	TMAH	Resist	CO ₂
1	2.4026	0.0000	0.0114
2	2.6063	0.0210	0.0601
3	2.6804	0.0605	0.1121
4	2.8719	0.0410	0.1562
5	3.0466	0.0805	0.2045
6	2.8654	0.0000	0.1969
7	3.1264	0.1210	0.2571
8	3.2605	0.1610	0.3049
9	3.3471	0.1015	0.3466
10	3.5741	0.1405	0.3973
11	3.8834	0.1710	0.4901

【0120】下表 3 顯示此時的校正標準溶液的特性值的測定結果。吸光度之欄為波長 $\lambda=560\text{nm}$ 之吸光度值(光路長 $d=10\text{mm}$)。

【0121】[表 3]

樣品 No.	導電率 (mS/cm)	吸光度 (Abs.)	密度 (g/cm ³)
1	54.766	0.0000	0.99849
2	55.801	0.0738	0.99880
3	54.005	0.2097	0.99920
4	55.290	0.1452	0.99950
5	55.655	0.2712	1.00000
6	52.782	0.0006	0.99970
7	54.083	0.3943	1.00030
8	53.656	0.5302	1.00070
9	53.121	0.3345	1.00089
10	54.610	0.4609	1.00130
11	55.125	0.5466	1.00199

【0122】下表 4 顯示校正矩陣。

【0123】 [表 4]

0.040187	-0.002869	0.000171
-0.130547	-0.061441	0.300422
432.787314	144.654531	2.02483

【0124】 下表 5 顯示上表 2 的濃度測定值與上表 1 的 MLR-ILS 計算值之比較。

【0125】 [表 5]

樣品 No.	濃度測定值(wt%)			MLR-ILS計算值(wt%)			差分(wt%)		
	TMAH	Resist	CO ₂	TMAH	Resist	CO ₂	TMAH	Resist	CO ₂
1	2.4026	0.0000	0.0114	2.4290	-0.0037	0.0187	0.0264	0.0037	0.0073
2	2.6063	0.0210	0.0601	2.5757	0.0201	0.0501	0.0306	0.0009	0.0100
3	2.6804	0.0605	0.1121	2.6656	0.0623	0.1068	0.0148	0.0018	0.0053
4	2.8719	0.0410	0.1562	2.8570	0.0438	0.1511	0.0149	0.0028	0.0051
5	3.0466	0.0805	0.2045	3.0835	0.0826	0.2192	0.0369	0.0021	0.0147
6	2.8654	0.0000	0.1969	2.8626	-0.0010	0.1978	0.0028	0.0010	0.0009
7	3.1264	0.1210	0.2571	3.1249	0.1190	0.2557	0.0015	0.0020	0.0014
8	3.2605	0.1610	0.3049	3.2667	0.1610	0.3088	0.0062	0.0000	0.0039
9	3.3471	0.1015	0.3466	3.3509	0.1030	0.3483	0.0038	0.0015	0.0017
10	3.5741	0.1405	0.3973	3.5694	0.1419	0.3943	0.0047	0.0014	0.0030
11	3.8834	0.1710	0.4901	3.8728	0.1661	0.4851	0.0106	0.0049	0.0050
平均值：							0.0139	0.0020	0.0053
標準偏差：							0.0122	0.0014	0.0041

【0126】 如上表 5 所示，藉由複迴歸分析法求得的 TMAH 濃度、溶解光阻濃度、吸收二氧化碳濃度係皆成為與藉由滴定分測定得的 TMAH 濃度和吸收二氧化碳濃度及從調整重量求得的溶解光阻濃度皆非常近似之值。

【0127】 如上述，理解到藉由測定鹼性顯影液的導電率、特定波長之吸光度、及密度，利用多變量分析法(例如，複迴歸分析法)，便能夠測定顯影液的鹼性成分濃度、溶解光阻濃度、及吸收二氧化碳濃度。

【0128】 多變量分析法(例如，複迴歸分析法)係在演算求取複數個成分的濃度有很好的效果。測定顯影液的複數個特性值 a、b、c、… …，便能夠藉由多變量分析法

(例如，複迴歸分析法)從該些測定值求取成分濃度 A、B、C、……。此時，針對所要求取的成分濃度，至少與該成分濃度有關的特性值係必須有至少一個經測定得而使用在演算。

【0129】此外，成分濃度係乃係表示該成分相對於全體的相對量之尺度。關於重複使用的顯影液此種成分會隨時間而增減的混合液的成分濃度，通常係成為其他成分的濃度的函數，無法由其成分單獨決定。因此，顯影液的特性值與成分濃度的關係常常難以以平面性的圖表表示。此時，以使用檢量曲線的演算法等，並無法從顯影液的特性值算出成分濃度。

【0130】而若利用多變量分析法(例如，複迴歸分析法)，則只要收集到一組與欲算出的成分濃度有相關的複數個特性值的測定值，將該些測定值使用於演算，便算出一組成分濃度。以多變量分析法(例如，複迴歸分析法)進行的成分濃度測定，係能夠獲得即使是習知知見中乍見難以測定的成分濃度亦能夠藉由測定特性值來測定成分濃度之顯著效果。

【0131】如上所述，依據本發明的演算手法，能夠根據顯影液的特性值(例如，導電率、特定波長之吸光度、及密度)的測定值算出顯影液的鹼性成分濃度、溶解光阻濃度、及吸收二氧化碳濃度。依據本發明的演算手法，相較於習知手法，能夠更高精度地算出各成分濃度。

【0132】此外，在本發明中係使用多變量分析法(例如，複迴歸分析法)，因此亦能夠在算出顯影液的成分濃度

的演算中採用與顯影液的特定的成分濃度無線性關係的顯影液的特性值。

【0133】此外，依據本發明，不需前述專利文獻2的發明中屬於必要的用以實現高精度測定的極為眾多的樣品的準備與前期測定。(如同前述的實驗例，若為成分數 $n=3$ 的顯影液，則令進行測定的特性值的個數 $p=3$ ，準備滿足 $m \geq np$ 的樣品數 p (例如 $p=11$ 個樣品)進行測定即足夠。若成分數 $n=2$ ，樣品數可更少。)

此外，本發明係使用多變量分析法(例如，複迴歸分析法)，因此能夠高精度地算出習知難以測定的顯影液的吸收二氧化碳濃度。

【0134】在本實施形態中，就與顯影液的溶解光阻濃度有相關的顯影液的特性值而言，雖係例示 $\lambda=560\text{nm}$ 之吸光度，但並不以此為限。就特性值而言，亦能夠利用其他特定波長之吸光度，亦即，可見光波長範圍的特定波長之吸光度，更佳為 360nm 至 600nm 波長範圍的特定波長之吸光度，更佳為波長 $\lambda=480\text{nm}$ 之吸光度。此乃因該些波長範圍裡的特定波長之吸光度係與溶解阻劑濃度存在比較良好的對應關係之故。

【0135】此外，就與顯影液的吸收二氧化碳濃度有相關的顯影液的特性值而言，雖係例示密度，但並不以此為限。就與顯影液的溶解光阻濃度和吸收二氧化碳濃度有相關的顯影液的特性值而言，配合顯影液的導電率而進行測定的特性值所能夠採用的特性值係例如除了前述特定波長之吸光度和密度之外，還能夠舉出超音波傳

播速度、折射率、滴定終點、pH等。

【0136】〔第三實施形態〕

第3圖係供說明本實施形態的顯影液管理裝置D之用的顯影製程的示意圖。將本發明的顯影液管理裝置D與顯影製程設備A、補充液貯留部B、循環攪拌機構C等一同圖示。另外，與第一實施形態及第二實施形態的構成相同的構成係標註相同的元件符號並或省略其說明。

【0137】本實施形態的顯影液管理裝置D係具備測定部1、控制手段21、及演算手段36。不同於第二實施形態，在本實施形態係中，控制手段21與進行演算的演算手段36以獨立的裝置構成。

【0138】測定部1係具備導電率計11、第1特性值測定手段12A、及第2特性值測定手段13A。演算手段36係從藉由第1特性值測定手段12A、及第2特性值測定手段13A測定得的吸光度及密度，藉由多變量分析，算出顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值。此時，能夠從導電率、吸光度、及密度，藉由多變量分析算出溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度。

【0139】控制部31係根據以演算手段算出的溶解光阻濃度與吸收二氧化碳濃度，求取記憶在資料記憶部23的導電率資料中的藉由所測定得的溶解光阻濃度及所測定得的吸收二氧化碳濃度而特定的濃度區域的導電率值。將所求得的導電率值設定為顯影液的導電率的控制目標值。

【0140】其餘的構成、動作等係與第二實施形態相同

，故予以省略。

【0141】〔第四實施形態〕

第4圖係供說明本實施形態的顯影液管理裝置D之用的顯影製程的示意圖。將本發明的顯影液管理裝置D與顯影製程設備A、補充液貯留部B、循環攪拌機構C等一同圖示。另外，與第一實施形態、第二實施形態、及第三實施形態的構成相同的構成係標註相同的元件符號並或省略其說明。

【0142】本實施形態的測定部1係具備導電率計11、第1濃度測定手段12、及密度計13B。控制手段21係具備控制部31、資料記憶部23、及演算部33。演算部33係根據顯影液的吸收二氧化碳濃度與密度之間的對應關係，從藉由密度計13B測定得的顯影液的密度，算出顯影液的吸收二氧化碳濃度。

【0143】控制部31係根據以測定部1測定得的溶解光阻濃度與以演算部33算出的吸收二氧化碳濃度，求取記憶在資料記憶部23的導電率資料中的藉由所測定得的溶解光阻濃度及所測定得的吸收二氧化碳濃度而特定的濃度區域的導電率值。將所求得的導電率值設定為顯影液的導電率的控制目標值。

【0144】其餘的構成、動作等係與第一實施形態相同，故予以省略。

【0145】針對顯影液的密度值與吸收二氧化碳濃度值的關係進行說明。本案的發明人在持續致力研究後，獲得了以下發現。亦即，非關於顯影液的鹼性成分濃度和

溶解光阻濃度，顯影液的密度值與吸收二氧化碳濃度值之間可獲得比較良好的對應關係(線性關係)。此外，只要利用該對應關係(線性關係)，便能夠藉由以密度計測定顯影液的密度而測定過往難以測定的吸收二氧化碳濃度。

【0146】本案的發明人係進行了如下的實驗：以使用多變量分析法進行的顯影液的成分濃度之演算所使用的11個校正標準溶液為模擬顯影液樣品，針對該些樣品測定鹼性成分濃度(TMAH濃度)、溶解光阻濃度、吸收二氧化碳濃度、及密度，確認成分濃度與密度之關係。

【0147】下表6顯示各樣品的成分濃度與密度的測定結果。下表6乃係前述表5的濃度測定值(wt%)與前述表3的密度(g/cm³)的比對表。

【0148】[表6]

樣品 No.	濃度測定值(wt%)			密度 (g/cm ³)
	TMAH	Resist	CO ₂	
1	2.4026	0.0000	0.0114	0.99849
2	2.6063	0.0210	0.0601	0.99880
3	2.6804	0.0605	0.1121	0.99920
4	2.8719	0.0410	0.1562	0.99950
5	3.0466	0.0805	0.2045	1.00000
6	2.8654	0.0000	0.1969	0.99970
7	3.1264	0.1210	0.2571	1.00030
8	3.2605	0.1610	0.3049	1.00070
9	3.3471	0.1015	0.3466	1.00089
10	3.5741	0.1405	0.3973	1.00130
11	3.8834	0.1710	0.4901	1.00199

【0149】第5圖顯示表6所示各樣品的吸收二氧化碳濃度與密度的圖表。該圖表乃係以二氧化碳濃度(wt%)為橫軸、以密度(g/cm³)為縱軸來描繪(plot)各樣品的值而成之

圖表。從所描繪的各點，以最小平方法求出迴歸直線。

【0150】從第5圖能理解到儘管顯影液的鹼性成分濃度和溶解光阻濃度有多種變化，吸收二氧化碳濃度與顯影液的密度之間仍有良好的線性關係。本案的發明人即是依據此實驗結果而發現到只要使用該顯影液的二氧化碳濃度與密度之間的對應關係(線性關係)，便能夠藉由測定顯影液的密度來算出顯影液的吸收二氧化碳濃度。

【0151】因此，能夠無關於鹼性成分濃度(TMAH濃度)和溶解阻劑濃度，利用該對應關係(線性關係)，使用密度計而測定顯影液的吸收二氧化碳濃度。

【0152】以演算部33，利用顯影液的密度與吸收二氧化碳濃度的關係，便容易測定顯影液的吸收二氧化碳濃度。

【0153】〔第五實施形態〕

第6圖係供說明本實施形態的顯影液管理裝置D之用的顯影製程的示意圖。將本發明的顯影液管理裝置D與顯影製程設備A、補充液貯留部B、循環攪拌機構C等一同圖示。另外，與第一實施形態、及第二實施形態的構成相同的構成係標註相同的元件符號並或省略其說明。

【0154】本實施形態的顯影液管理裝置D係具備測定部1、控制手段21、及演算手段37。不同於第四實施形態，在本實施形態中，控制手段21與進行演算的演算手段37以獨立的裝置構成。本實施形態的測定部1係具備導電率計11、第1濃度測定手段12、及密度計13B。演算手段37係根據顯影液的吸收二氧化碳濃度與密度之間的對應

關係，從藉由密度計13B測定得的顯影液的密度，算出顯影液的吸收二氧化碳濃度。

【0155】控制部31係根據以測定部1測定得的溶解光阻濃度與以演算手段37算出的吸收二氧化碳濃度，求取記憶在資料記憶部23的導電率資料中的藉由所測定得的溶解光阻濃度及所測定得的吸收二氧化碳濃度而特定的濃度區域的導電率值。將所求得的導電率值設定為顯影液的導電率的控制目標值。

【0156】其餘的構成、動作等係與第四實施形態相同，故予以省略。

【0157】如上所述，依據本實施形態的顯影液管理裝置D，不論顯影液成了怎樣的溶解光阻濃度及二氧化碳濃度，顯影液中對顯影作用具活性的成分仍維持一定，因此能夠維持所期望之顯影性能，而能夠實現能夠維持所期望之線寬及殘膜厚的顯影處理。

【0158】接著，針對本實施形態的顯影液管理裝置D的變形例進行說明。

【0159】雖然在第1圖至第4圖及第6圖中繪製的是顯影液管理裝置D的測定部1係與控制手段21和演算手段36、37一體構成的顯影液管理裝置D，但本實施形態的顯影液管理裝置D並不以此為限。亦能夠將測定部1獨立構成。

【0160】在測定部1，具有相應於各測定手段所採用的測定原理之最佳設置方法，因此，例如可將測定部1以線內(inline)方式連接至顯影液管路80、或可設置成使測定探針浸漬於顯影液貯留槽61。導電率計11、第1濃度測定

手段 12、第 1 特性值測定手段 12A、第 2 濃度測定手段 13、第 2 特性值測定手段 13A、及密度計 13B 各測定手段亦可個別設置。本實施形態的顯影液管理裝置 D 係只要構成爲以使各測定手段能夠與控制手段 21 和演算手段 36、37 進行測定資料的收送之方式互相聯絡之態樣便能夠實現。

【0161】配合各測定手段所採用的測定原理，若需要進行試藥的添加，則各測定手段亦可具備供添加試藥之用的配管；若一定會有廢液，則各測定手段亦可具備供廢液之用的管路。即使各測定手段並非以串列方式連接，本實施形態的顯影液管理裝置 D 仍能夠實現。

【0162】雖然在第 1 圖至第 4 圖及第 6 圖中繪製的是顯影液管理裝置 D 以使設置在輸送補給至顯影液的補充液之流路的控制閥 41 至 43 成爲顯影液管理裝置 D 的內部構件之方式來與補充液用管路 81、82 及純水用管路 83 連接之態樣，但本實施形態的顯影液管理裝置 D 並不以此爲限。顯影液管理裝置係亦可不採內部構件的形式具備控制閥 41 至 43，亦可不與補給補充液至顯影液之用的管路 81 至 83 連接。

【0163】本實施形態的顯影液管理裝置 D 中的控制手段 21 與在供補給補充液之用的管路設置的控制閥 41 至 43 係只要構成爲以使控制閥 41 至 43 接收到由顯影液管理裝置 D 的控制手段 21 發出的控制信號而獲得控制之方式互相聯絡之態樣即可。即使控制閥不構成爲顯影液管理裝置 D 的內部構件，本實施形態的顯影液管理裝置 D 仍能夠實現。

【0164】本發明的顯影液管理裝置係在如上述的各種的任一變形例中同樣是：具備導電率資料，該導電率資料係為就以顯影液的溶解光阻濃度及二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯影性能的顯影液的導電率值之導電率資料；以藉由顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值而特定的濃度區域在導電率資料中的導電率值為控制目標值，以使顯影液的導電率成為控制目標值之方式輸送補給至顯影液的補充液。

【0165】如上所述，依據本發明的顯影液之管理方法及顯影液管理裝置，不論顯影液成了怎樣的溶解光阻濃度及二氧化碳濃度，顯影液中對顯影作用具活性的成分仍維持一定，因此能夠維持所期望之顯影性能，而能夠實現能夠維持所期望之線寬及殘膜厚的顯影處理。

【0166】顯影液管理裝置的一較佳態樣，係藉由多變量分析法算出溶解光阻濃度、吸收二氧化碳濃度，故能夠高精度地求取溶解光阻濃度、吸收二氧化碳濃度。能夠根據該些溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度，從導電率資料求取作為目標的導電率值。

【0167】此外，顯影液管理裝置的一較佳態樣，係根據顯影液的吸收二氧化碳濃度與密度之間的對應關係，從藉由密度計測定得的顯影液的密度算出顯影液的吸收二氧化碳濃度。藉此，能夠更簡便地求取顯影液的吸收二氧化碳濃度。能夠根據該吸收二氧化碳濃度及另行求得的溶解光阻濃度，從導電率資料求取作為目標的導電

率 值 。

【符號說明】

【0168】

1	測 定 部
11	導 電 率 計
12	第 1 濃 度 測 定 手 段
12 A	第 1 特 性 值 測 定 手 段
13	第 2 濃 度 測 定 手 段
13 A	第 2 特 性 值 測 定 手 段
13 B	密 度 計
14	取 樣 泵
15	取 樣 配 管
16	出 口 側 配 管
21	控 制 手 段 (例 如 電 腦)
23	資 料 記 憶 部
31	控 制 部
32 、 33	演 算 部
36 、 37	演 算 手 段
41 至 43	控 制 閥
44 、 45 、 46 、 47	閥
61	顯 影 液 貯 留 槽
62	溢 流 槽
63	液 面 計
64	顯 影 室 罩 蓋
65	輥 式 輸 送 機

66	基板
67	顯影液澆淋頭
71	廢液泵
72、74	循環泵
73、75	過濾器
80	顯影液管路
81、82	補充液(顯影原液及/或新液) 用管路
83	純水用管路
84	合流管路
85	循環管路
86	氮氣用管路
91、92	補充液(顯影原液及/或新液) 貯留槽
A	顯影製程設備
B	補充液貯留部
C	循環攪拌機構
D	顯影液管理裝置

發明摘要

※ 申請案號：104143286

※ 申請日：104年12月23日

※IPC 分類： **G03F 7/30** (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
G01N 27/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

顯影液之管理方法及裝置

MANAGING METHOD AND APPARATUS FOR DEVELOPING
SOLUTION

【中文】

本發明提供一種能實現可維持所期望之顯影性能，可維持所期望之線寬及殘膜厚的顯影處理之顯影液之管理方法及裝置。

本發明的顯影液管理裝置D係具備控制手段21，該控制手段21係具備：資料記憶部23，係儲存有導電率資料，該導電率資料係為就以重複使用的呈鹼性的顯影液的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯影性能的顯影液的導電率值；及控制部31，係以藉由顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值而特定的濃度區域的儲存在資料記憶部23的導電率值為控制目標值，以使顯影液的導電率成為控制目標值之方式對設置在輸送補給至前述顯影液的補充液之流路的控制閥41至43發出控制信號。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 1 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

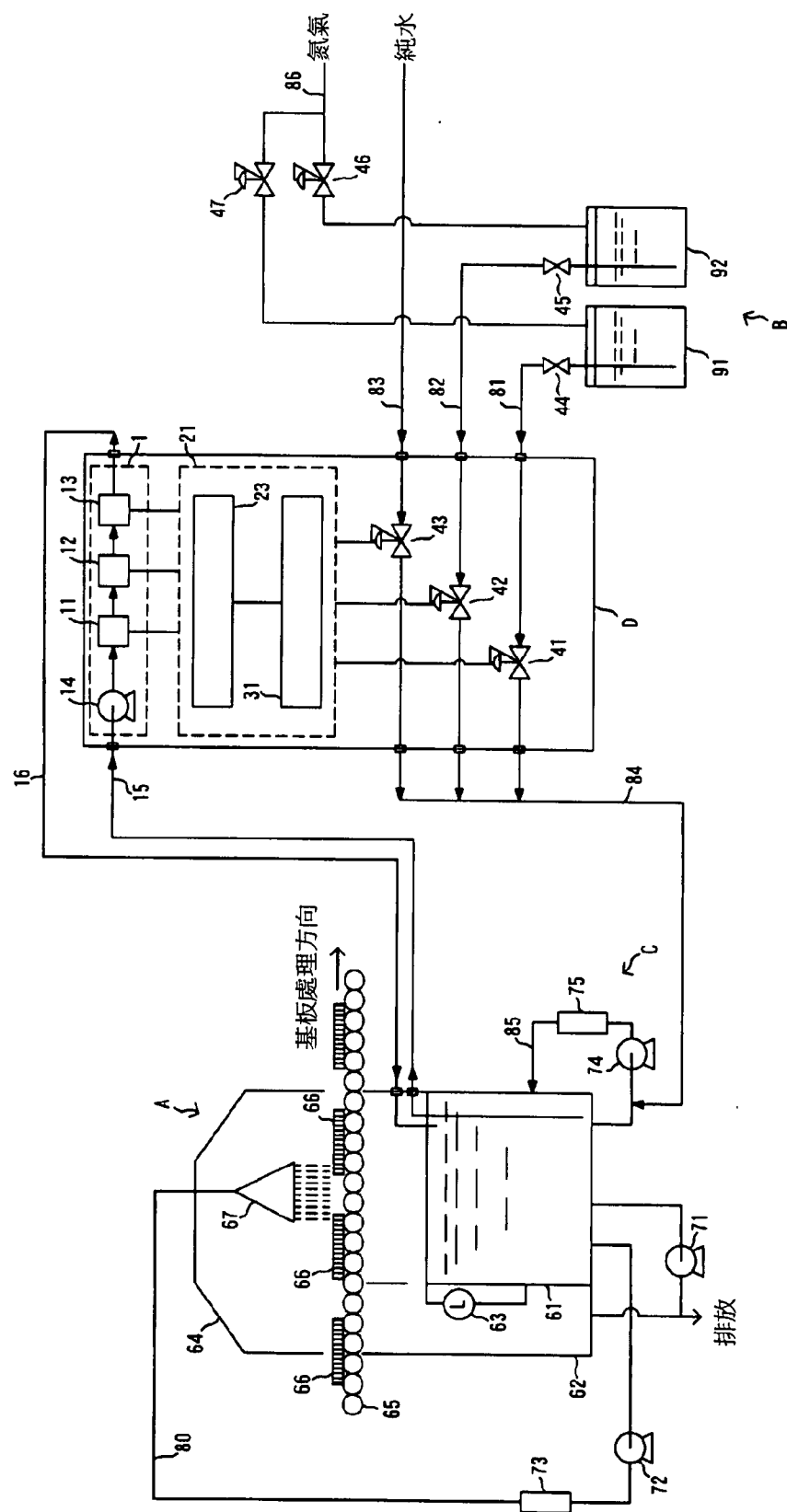
1	測 定 部
11	導 電 率 計
12	第 1 濃 度 測 定 手 段
13	第 2 濃 度 測 定 手 段
14	取 樣 泵
15	取 樣 配 管
16	出 口 側 配 管
21	控 制 手 段 (例 如 電 腦)
23	資 料 記 憶 部
31	控 制 部
41 至 43	控 制 閥
44 、 45 、 46 、 47	閥
61	顯 影 液 貯 留 槽
62	溢 流 槽
63	液 面 計
64	顯 影 室 罩 蓋
65	輥 式 輸 送 機
66	基 板
67	顯 影 液 澆 淋 頭
71	廢 液 泵
72 、 74	循 環 泵

73、75	過濾器
80	顯影液管路
81、82	補充液(顯影原液及/或新液) 用管路
83	純水用管路
84	合流管路
85	循環管路
86	氮氣用管路
91、92	補充液(顯影原液及/或新液) 貯留槽
A	顯影製程設備
B	補充液貯留部
C	循環攪拌機構
D	顯影液管理裝置

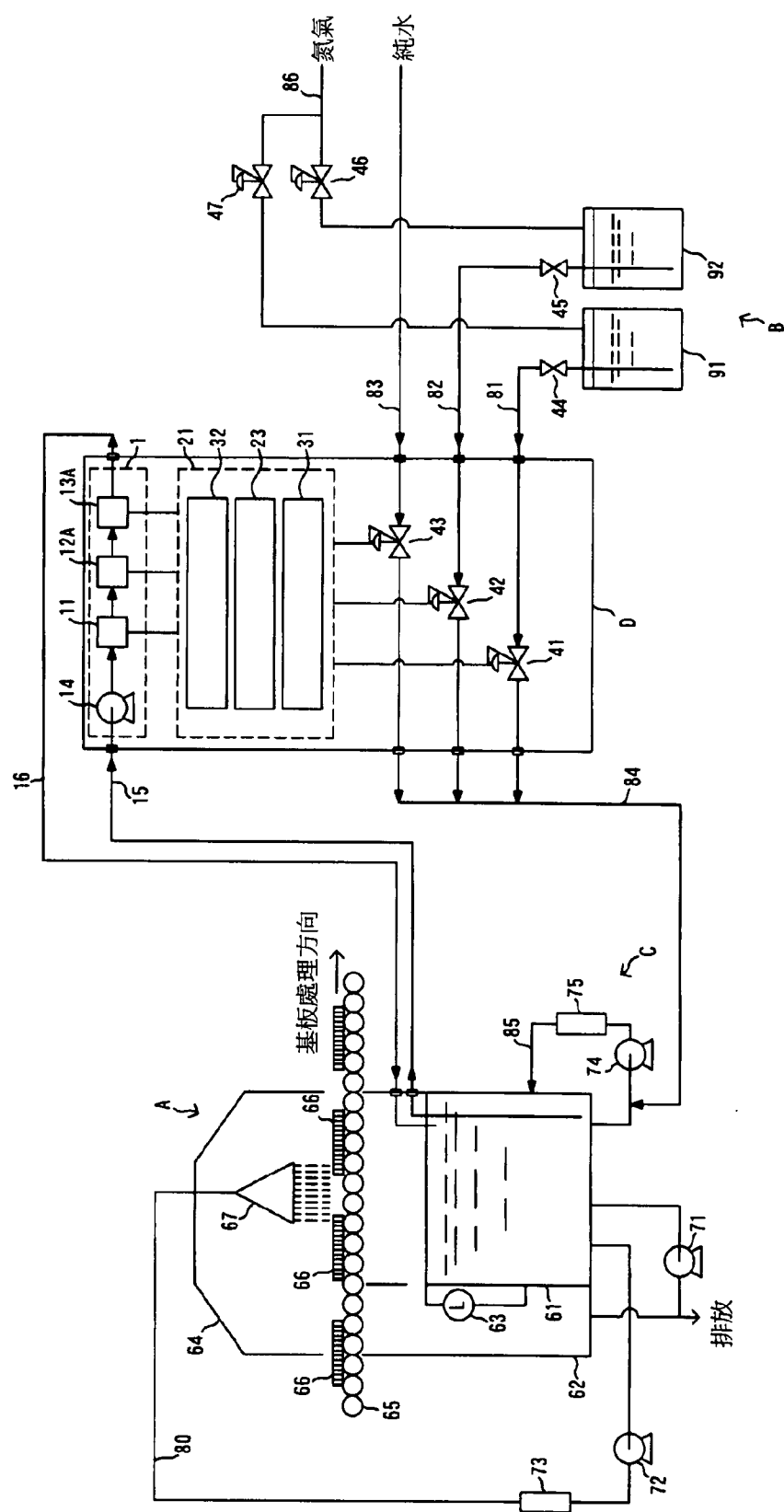
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

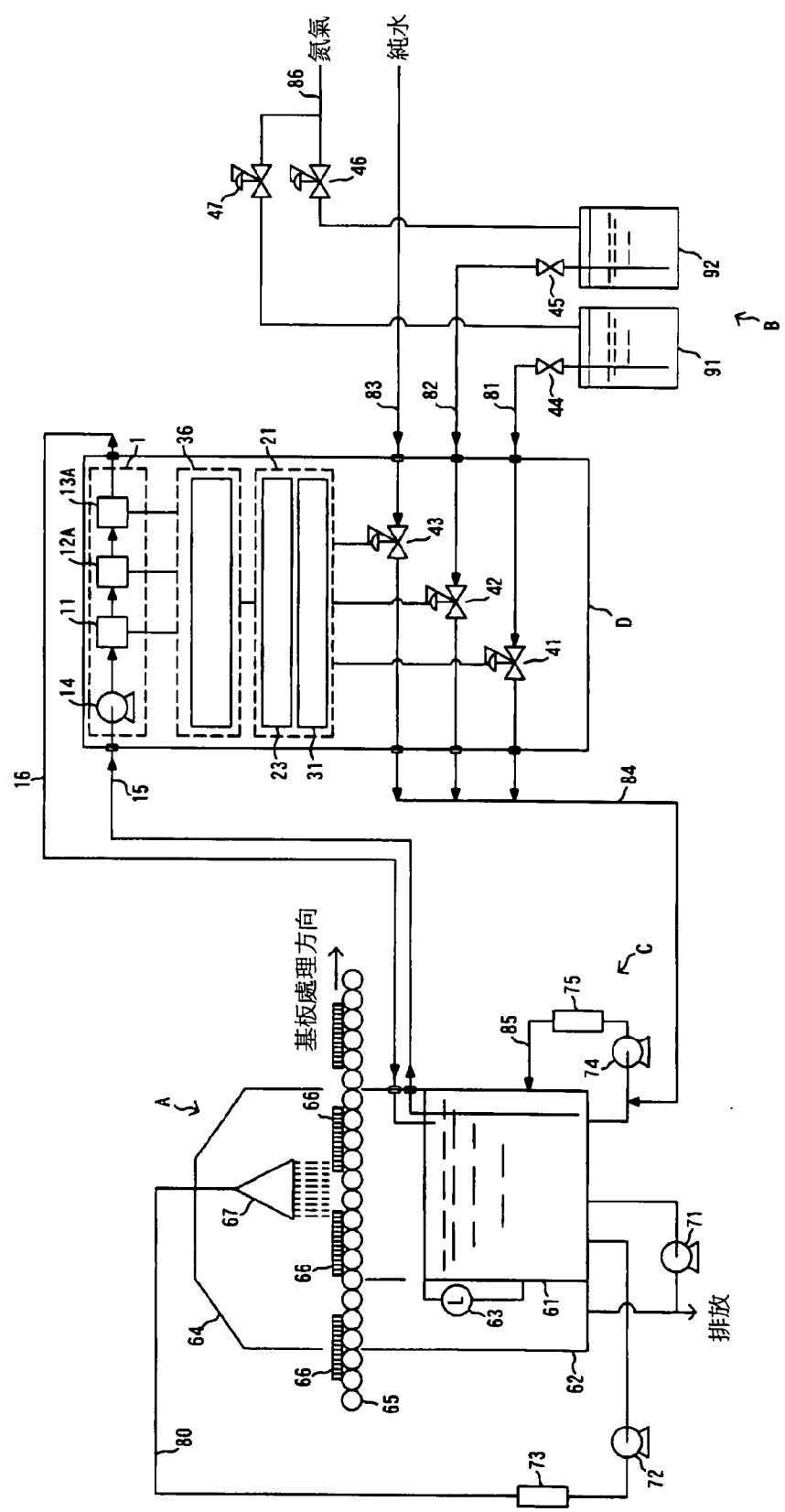
第1圖



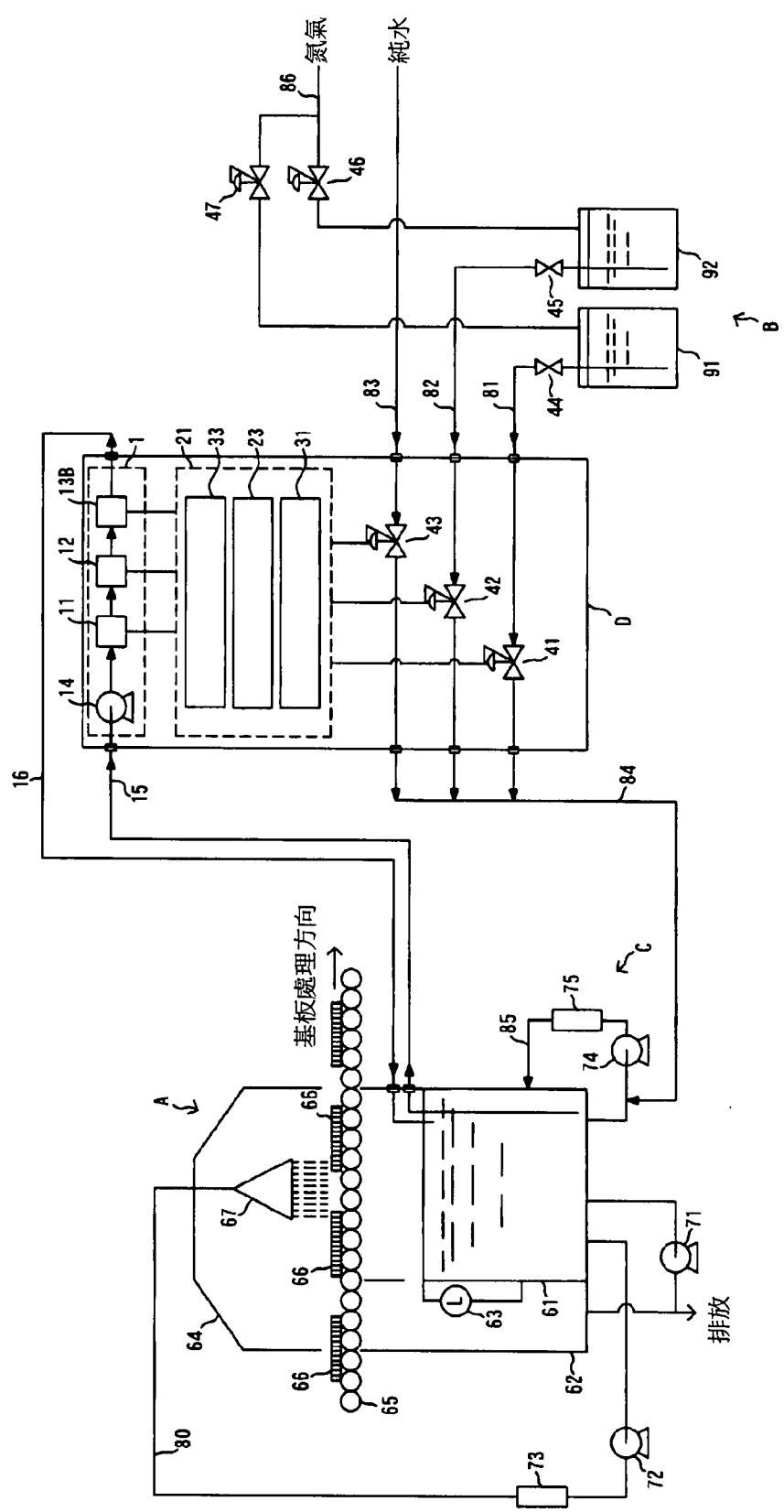
第1圖



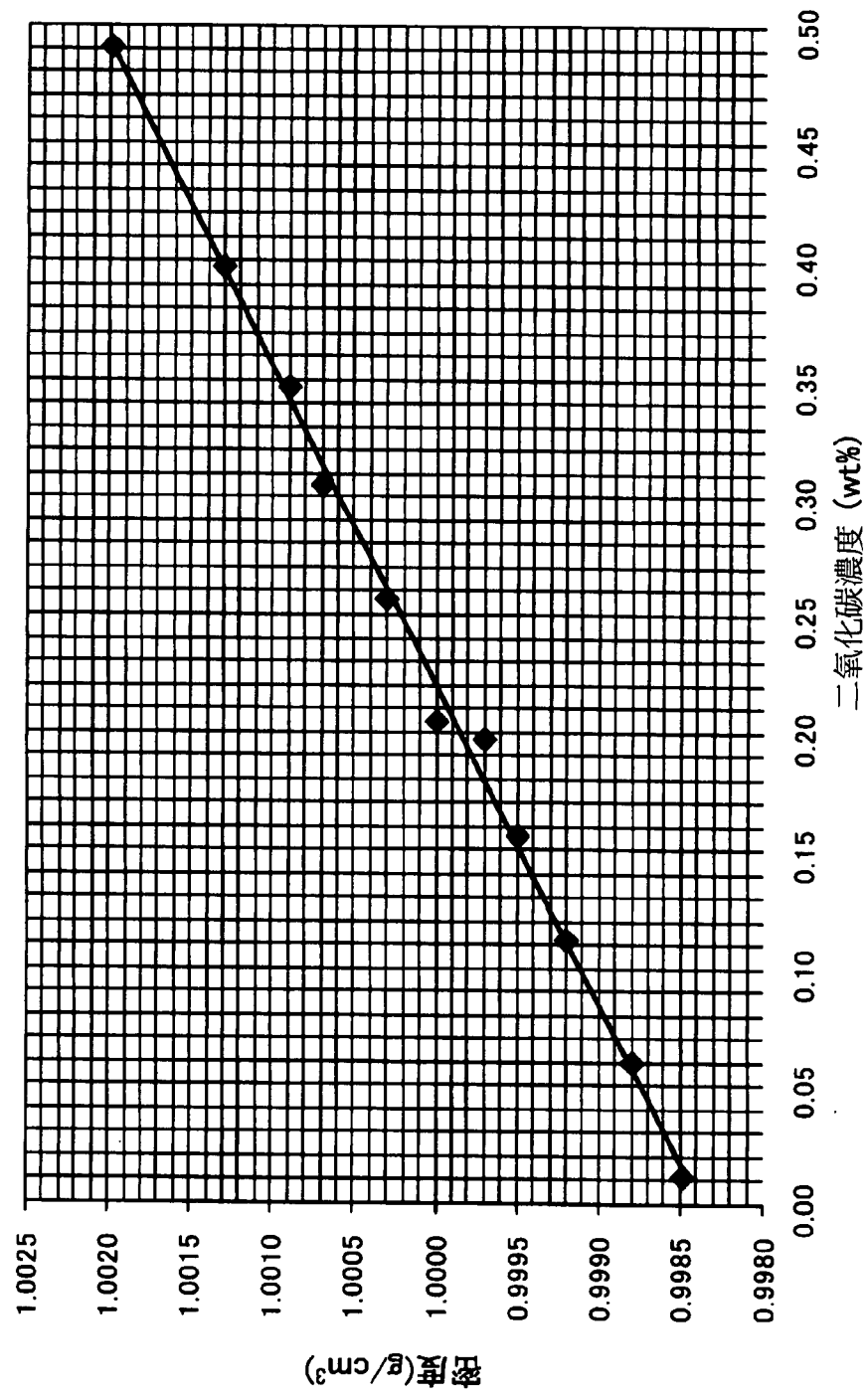
第2圖



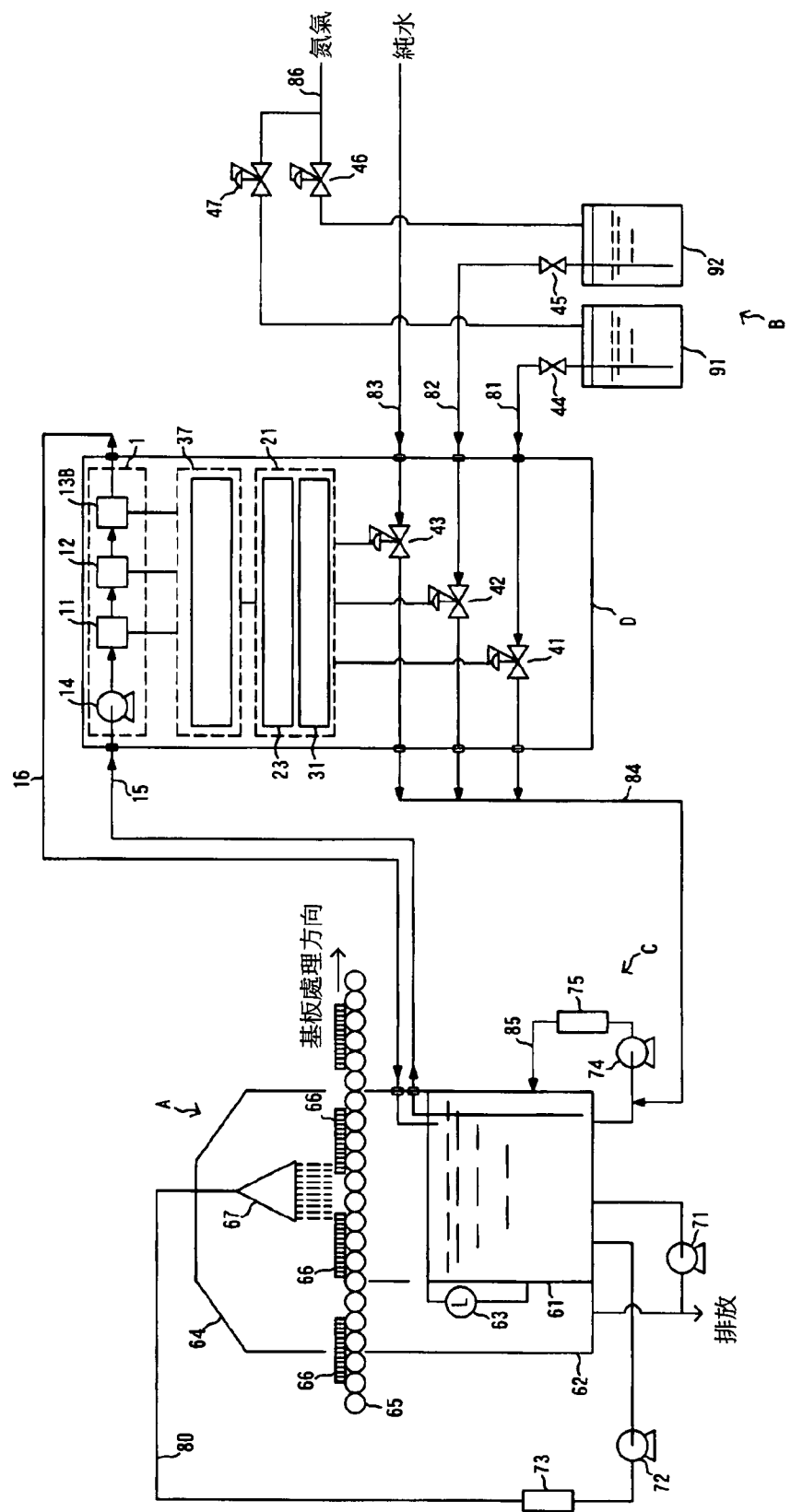
第3圖



第4圖



第5圖



第6圖

申請專利範圍

1. 一種顯影液之管理方法，係測定重複使用的呈鹼性的顯影液的導電率、溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度；

導電率資料，係為就以前述顯影液的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯影性能的前述顯影液的導電率值，將前述導電率資料中的藉由所測定得的溶解光阻濃度及所測定得的吸收二氧化碳濃度而特定的濃度區域的前述導電率值設定為前述顯影液的導電率的控制目標值；

以使前述顯影液的導電率成為前述控制目標值之方式補給補充液至前述顯影液。

2. 一種顯影液管理裝置，係具備控制手段，該控制手段係具備：

資料記憶部，係儲存有導電率資料，前述導電率資料係就以重複使用的呈鹼性的顯影液的溶解光阻濃度及吸收二氧化碳濃度為指標而特定的每一濃度區域，具有已預先確認會達到預定之顯影性能的前述顯影液的導電率值；及

控制部，係以藉由前述顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值而特定的濃度區域的儲存在前述資料記憶部的前述導電率值為控制目標值，以使前述顯影液的導電率成為前述控制目標值之方式對設置在輸送補給至前述顯影液的補充液之流路的控制閥發出控制信號。

- 3.如請求項2之顯影液管理裝置，其中復具備複數個測定裝置，係測定包括與前述顯影液的溶解光阻濃度有相關的前述顯影液的特性值、及與前述顯影液的吸收二氧化碳濃度有相關的前述顯影液的特性值在內的前述顯影液的複數個特性值；

前述控制手段復具備演算部，係從藉由前述複數個測定裝置測定得的前述顯影液的複數個特性值，藉由多變量分析，算出前述顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值。

- 4.如請求項2之顯影液管理裝置，其中復具備：

複數個測定裝置，係測定包含與前述顯影液的溶解光阻濃度有相關的前述顯影液的特性值、及與前述顯影液的吸收二氧化碳濃度有相關的前述顯影液的特性值在內的前述顯影液的複數個特性值；及

演算手段，係從藉由前述複數個測定裝置測定得的前述顯影液的複數個特性值，使用多變量分析法，算出前述顯影液的溶解光阻濃度的測定值及吸收二氧化碳濃度的測定值。

- 5.如請求項2之顯影液管理裝置，其中復具備密度計；

前述控制手段復具備演算部，係根據前述顯影液的吸收二氧化碳濃度與密度之間的對應關係，從藉由前述密度計測定得的前述顯影液的密度，算出前述顯影液的吸收二氧化碳濃度。

- 6.如請求項2之顯影液管理裝置，其中復具備：

密度計；及

演算手段，係根據前述顯影液的吸收二氧化碳濃度與密度之間的對應關係，從藉由前述密度計測定得的前述顯影液的密度，算出前述顯影液的吸收二氧化碳濃度。