(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3721016号
(P3721016)
(45)発行日　平成17年11月30日(2005.11.30)　(24)登録日　平成17年9月16日(2005.9.16)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03F　7/16　G03F　7/16　501

請求項の数 8　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平11-278589
(22)出願日　平成11年9月30日(1999.9.30)
(65)公開番号　特開2001-100426(P2001-100426A)
(43)公開日　平成13年4月13日(2001.4.13)
審査請求日　平成14年10月15日(2002.10.15)

(73)特許権者　390008855
宮崎沖電気株式会社
宮崎県宮崎郡清武町大字木原７２７番地
(73)特許権者　000000295
沖電気工業株式会社
東京都港区虎ノ門１丁目７番１２号
(74)代理人　100089093
弁理士　大西　健治
(72)発明者　太田　泰晴
宮崎県宮崎郡清武町大字木原７２７番地
宮崎沖電気株式会社内
(72)発明者　伊東　艮純
宮崎県宮崎郡清武町大字木原７２７番地
宮崎沖電気株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】レジスト処理装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
レジストが塗布されるべき基板が配置された位置の側方に設けられ、レジストの廃液を回収する第１の回収路とリンス廃液を回収する第２の回収路とが上下方向に配置されてなるカップと、
前記第１の回収路を介して回収されたレジストの廃液が供給される粘度調整タンクと、
前記粘度調整タンクに対して溶剤を供給する溶剤タンクと、
前記粘度調整タンク内のレジスト液の粘度を測定する粘度計と、
前記粘度計の測定結果および前記粘度調整タンク内のレジスト液の温度に基づいて該レジスト液の樹脂濃度を算出し、算出した樹脂濃度と予め設定された樹脂濃度との差に基づいて該レジスト液に供給する溶剤量を決定する制御部と、
粘度調整されたレジストの異物を除去するフィルタとを有することを特徴とするレジスト処理装置。
【請求項２】
前記粘度計は超音波粘度計であることを特徴とする請求項１記載のレジスト処理装置。
【請求項３】
前記粘度調整タンク内のレジスト液の温度に基づく該レジスト液の樹脂濃度の算出は、前記超音波粘度計の出力する電流値を用いて行うことを特徴とする請求項２記載のレジスト処理装置。
【請求項４】

前記粘度調整タンク内のレジスト液の温度に基づく該レジスト液の樹脂濃度の算出は、レジスト液温度をＴとし、超音波粘度計の出力する電流値をＸとし、樹脂濃度をＹとして
Ｙ＝（ＣＴ＋Ｄ）ＬｎＸ＋ＥＴ＋Ｆ（Ｃ，Ｄ，Ｅ，Ｆは係数）
なる式を用いて行うことを特徴とする請求項３記載のレジスト処理装置。
【請求項５】
前記粘度調整タンクに対して溶剤を供給し、口径の異なる複数のノズルを有していることを特徴とする請求項１記載のレジスト処理装置。
【請求項６】
前記レジスト処理装置は、レジストの廃液を貯蔵する廃液タンクと、前記粘度調整タンクへレジストの廃液を供給する回収レジスト供給口とを有し、前記第１の回収路を介して回収されたレジストの廃液は、該廃液タンクあるいは該回収レジスト供給口へ供給されることを特徴とする請求項１～５のいずれか１つに記載のレジスト処理装置。
【請求項７】
前記粘度調整タンクには窒素ガスが供給されることを特徴とする請求項１～６のいずれか１つに記載のレジスト処理装置。
【請求項８】
前記溶剤タンクには窒素ガスが供給されることを特徴とする請求項１～７のいずれか１つに記載のレジスト処理装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、半導体装置の製造に用いられるレジストの処理装置および処理方法に関するものであり、特にレジストの再利用に関わるものである。
【０００２】
【従来技術の説明】
現在、半導体装置等の製造工程においてはホトリソグラフィ技術が一般的に用いられている。ホトリソグラフィ工程で用いられるレジストを半導体基板などに塗布する技術としては、基板を回転させて塗布する回転塗布方法が一般的である。
【０００３】
この技術は高速回転させた基板上から、ノズルなどによってレジスト液を滴下し、基板上にレジスト液を塗布させるものである。しかしながら従来の回転塗布方法では滴下したレジストのうち、95%以上が廃棄され生産効率や、廃液による環境問題への影響が懸念されていた。
【０００４】
そこで本件発明者らの特願平10-47487のように、回転塗布装置によって回収されたレジストを粘度調整し再利用する技術が提案されている。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら従来の技術では重量等を元にして粘度調整が行われていたが、実際に半導体装置の製造に利用するには極めてその粘度、樹脂濃度などを精密に制御しなければならず、再生したレジストによって実際に半導体装置を製造することはレジスト膜厚の均一性のばらつきや低下といったことを招いていた。
また、レジストが安定した品質を得るような再生の方法も詳細には確認されていなかった。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
上記の課題を解決するために、本発明のレジスト処理装置ではレジストの廃液が供給される粘度調整タンクと、粘度調整タンクに対して溶剤を供給する溶剤タンクと、粘度調整タンク内のレジスト液の粘度を測定する粘度計と、粘度計の測定結果および粘度調整タンク内のレジスト液の温度に基づいてレジスト液の樹脂濃度を算出し、算出した樹脂濃度と予

め設定された樹脂濃度との差に基づいてレジスト液に供給する溶剤量を決定する制御部と、粘度調整されたレジストの異物を除去するフィルタとを有することを特徴する。

【０００７】

また本発明のレジスト処理方法では、粘度調整タンクにレジストの廃液を供給する工程と、粘度調整タンク内のレジスト液の粘度を測定する工程と、粘度の測定結果および粘度調整タンク内のレジスト液の温度に基づいてレジスト液の樹脂濃度を算出する工程と、算出した樹脂濃度と予め設定された樹脂濃度との差に基づいてレジスト液に供給する溶剤量を決定する工程と、粘度調整タンクに対して溶剤を供給する工程と、粘度調整されたレジストの異物を除去する工程とを有することを特徴とする。

【０００８】

【発明の実施の形態】

図１は本発明の第1の実施の形態におけるレジストの再生装置の概要を示すブロック図であり、以下図１を用いて本発明におけるレジストの再生装置を詳細に説明する。

【０００９】

レジスト再生装置は、粘度調整タンク101、溶剤タンク102、廃液タンク103、回収されたレジストを供給する回収レジスト供給口104、窒素ガスを供給するガス供給口105、溶剤タンク102から粘度調整タンク101への溶剤の流量を調整する制御バルブ106、粘度調整タンク101の攪拌機107、窒素ガス供給管108、ガス排気管109、ポンプ110、およびレジスト溶剤等における各経路に備えられたバルブ111～115、レジスト液に対してのフィルタ116、窒素ガスに対してのフィルタ117、粘度調整タンク101の重量を測定するはかり118、粘度調整タンク101内のレジストの粘度および温度を測定する超音波粘度計119（ソフレーザ社製MIVI6000シリーズ）、および制御バルブ106などを制御する制御部120を有している。

【００１０】

粘度調整タンク101はレジストの粘度を調整するためのタンクである。粘度調整タンク101には回収レジスト供給口104からバルブ111を介して回収されたレジスト廃液が供給され、溶剤タンク102から制御バルブ106を介して溶剤（シンナ）が供給されている。なお回収されたレジスト廃液が空気等に触れるのは好ましくないので、窒素ガス供給口105から異物を取り除くフィルタ117およびバルブ112を介して窒素ガスが供給されている。なお、この窒素ガスは粘度調整されたレジストを圧送するためにも利用可能である。タンク101内のレジスト液の温度および粘度を均一化させるために、粘度調整タンク101内のレジスト液は攪拌機107によって攪拌される。レジスト液の温度および粘度は粘度計119によって測定され、測定データは制御部120へと送られる。

【００１１】

本実施の形態で用いた超音波粘度計119は振動棒を一定の周期、振幅で振動させるものであり、振動のために必要な電流値からその粘度を算出するものである。測定データとしてはこの電流値が制御部へと送られる。

【００１２】

溶剤タンク102には本発明におけるレジストの溶剤であるシンナが保持されている。この溶剤タンク102には窒素ガス供給口105からフィルタ117およびバルブ113を介して窒素ガスが供給されている。この窒素はシンナと空気が触れにくくするとともにシンナを粘度調整タンク101へ圧送するガスでもある。

【００１３】

廃液タンク103はレジスト廃液を貯蔵するタンクである。このタンクに貯蔵されたレジスト廃液はポンプなどで粘度調整タンク101へと送られる。つまり粘度調整タンク101に供給されるレジスト廃液は回収レジスト供給口から送られる場合と、このタンクに貯蔵されたレジスト廃液が送られる場合とがある。

【００１４】

粘度が調整されたレジストはフィルタ116を介して再生レジストとして供給される。

【００１５】

本実施の形態においてレジスト廃液は図2に示すようなレジスト塗布装置のカップ構造に

よりレジスト廃液とエッジリンス・バックリンス廃液は分別して回収されたレジストのみの廃液である。

【００１６】

図2を用いてレジストを分別回収するためのカップ構造について説明する。半導体ウェハ201はスピンチャック202に吸着されている。カップ203は内部が２層構造になっており上下動が可能なように形成されている。

【００１７】

図2-Aに示すようにレジストを塗布している時はカップ203が下がった状態となっている。この状態でレジストを塗布するとレジスト液は半導体ウェハ201とほぼ同一平面で外側に飛散され、2層構造のカップの上層側へと侵入する。飛散されたレジストはこの上層側を伝って回収され、回収レジストの保存タンクである廃液タンク103に保存されるか、あるいは上述の回収レジスト供給口に直接供給される。

【００１８】

ウェハ201のバックリンス時、エッジリンス時は図2-Bに示すようにカップ203は上がった状態で保持されている。この状態でバックリンス、エッジリンスを行うとリンス液は外側に飛散され、2層構造のカップの下層側へと侵入する。リンス液はこの下層側を伝って回収され、フィルタリング等の処理を行ってリンス液として再利用される。

【００１９】

以下に本発明のレジストの再生方法について詳細に説明する。レジストを塗布する際に最も重要となるのが、その膜厚の均一性である。膜厚はレジスト液の粘度によってほぼ決定され、粘度自体はレジスト液に対する樹脂濃度（レジスト液に含まれる樹脂の割合）で決定される。

【００２０】

そこで、以下にレジストの粘度、樹脂濃度を詳細に測定する方法について説明する。

【００２１】

図3は粘度（実際には粘度を示すための電流値を利用）に対しての樹脂濃度を示す図である。本件発明者らの詳細な実験によれば樹脂濃度Ｙと粘度（を示す電流値）Ｘとの間には対数関数(Ln)を用いた以下のような関係が確認された。

Ｙ＝ＡLnＸ＋Ｂ　（Ａ、Ｂは係数）　(1)

つまりあるレジスト液の粘度を測定し、式(1)にあてはめることによって、レジスト液に含まれる樹脂の割合を計算することが可能となった。

【００２２】

本実施の形態では超音波粘度計119が指し示す粘度を計算式に用いずに粘度を示すための元になる電流値を用いて樹脂濃度を計算している。図4は粘度を示す電流値に対しての粘度を示した図である。粘度と粘度を示す電流値は3次関数の関係式を用いて表すことができる。粘度を用いて上述の樹脂濃度を求める式(1)を表現すると、この3次関数も含まなければならなくなり、極めて複雑な計算式となってしまう。しかし粘度を示す電流値を用いることにより、より簡単に、また正確な計算が可能となる。

【００２３】

図5はレジストの温度を変化させたときの粘度（を示す電流値）に対する樹脂濃度を示す図である。図に示す通り、式(1)の係数Ａ、Ｂはレジストの温度によって変化する。

【００２４】

図6は温度を変化させたときの係数の変化を示す図である。図6に示すように本件発明者らの詳細な実験によれば係数A、Bは温度に対して１次関数で表される関係で変化する事が確認された。つまり係数A,Bは温度をTとした場合に次式で表す事が可能である。

A=CT+D　（C,Dは係数）　(2)

B=ET+F　（E,Fは係数）　(3)

これらの式を式(1)にあてはめることにより、ある温度Tで粘度(電流値)Xを測定した場合の樹脂濃度Yは次式で表すことができるようになった。

Y=(CT+D)LnX+ET+F　(4)

なお、本実施の形態ではレジストに住友化学工業社製PF１３４Aを用いており、このレジストの場合は上述の式(4)は以下の通りとなる。

Y=(0.0164・T+0.5764)LnＸ+(-0.0987・T-3.3168)　(5)

なお上述の式(4)は係数C,D,E,Fを変更することにより種々のレジストに応用することが可能である。

【００２５】

図7は上述の式を用いてのレジストの再生のフローを示す図である。以下に図1および図7を用いて本発明のレジスト再生のフローについて説明する。

【００２６】

ステップ１

制御部120に予め所望の樹脂濃度Y1（粘度を示す電流値）を入力する。回収レジスト供給口104から粘度調整タンク101へと回収されたレジストの廃液が供給される。（予めレジスト廃液が保存されていた廃液タンク103からポンプ等によって粘度調整タンク101へとレジスト廃液を供給してもよい。）

ステップ2

回収されたレジスト廃液を攪拌機107によって攪拌し、レジスト廃液の温度および粘度が十分に均一化された段階で温度および粘度を超音波粘度計119によって測定する。

【００２７】

ステップ3

測定値は制御部120に送られ、制御部120では上述の式(5)よりレジスト廃液に含まれている樹脂濃度Y2を算出する。

【００２８】

ステップ4

制御部120では算出した樹脂濃度Y2から所望の樹脂濃度Y1にするために添加する溶剤（シンナ）量を算出する。

【００２９】

例えば所望の樹脂濃度が25%であったとする。１kgのレジスト廃液の樹脂濃度を測定して30%とでた場合、200gのシンナを加えれば樹脂濃度は25%とすることができる。

【００３０】

これを一般的な式として表せば、所望の樹脂濃度をY1、レジスト廃液量をＬ(g)、レジスト廃液の樹脂濃度をY2添加するべき溶剤の量をl(g)として、

l=L(Y1/Y2-1)　(6)

で表すことができる。

【００３１】

ステップ5

制御部120は制御バルブ106を動作させる信号をだし、計算された溶剤添加量lの9割を粘度調整タンク101へと注入し、攪拌機107によって十分に攪拌する。

【００３２】

ステップ6

再び温度および粘度を超音波粘度計119によって測定し、制御部120において所望の樹脂濃度にするための添加する溶剤（シンナ）量を算出する。

【００３３】

ステップ7

ステップ5および6の動作を繰り返して実行し、測定した樹脂濃度の値が規格の範囲内に納まった時点で粘度調整動作は完了とする。

【００３４】

ステップ8

粘度調整終了の信号を受けてレジスト液はフィルタ116を介して異物除去され、再生レジストとして再生レジスト供給口から供給される。

【００３５】

なお図示されてはいないが、本発明において粘度調整タンクへと溶剤を添加するノズルは多量吐出用と微量吐出用の2種類のノズルが設けられており、ステップ5、6を繰り返し溶剤を添加する量が減少してきた場合は微量吐出用のノズルを用いて溶剤添加を行う。

【００３６】

塗布されたレジストのみを廃液として回収した場合、一般的には時間の経過とともに溶剤が揮発した状態となっている。例えば当初は樹脂濃度が25%の状態で使用されたレジストを回収した場合、その樹脂濃度は25%よりも大きな値となってしまっている。本発明は所望の樹脂濃度となるように溶剤を添加していくものである。

【００３７】

本発明では回収されたレジストに対しての溶剤の添加において、一回の添加量を徐々に減らしながら複数回に分けて行い、一度の添加毎に樹脂濃度の測定を行うので極めて正確な樹脂濃度の制御を行う事が可能となる。

【００３８】

本発明のレジストの再生方法を用いればレジストの樹脂濃度（粘度）の調整が極めて正確に行うことが可能となり、レジスト廃液をレジストとして良好な状態に再生することが可能となる。

【００３９】

なお、実施の形態中では百分率のパーセント(%)を用いて説明したが、図面および式の係数ではパーセントの1/100、つまり割合を示す数値を用いている。両者の意味は同一であり、例えば図中で樹脂濃度が0.24ならば24%を示す。図面および式においてもパーセントで計算したければ適宜100倍すれば直接パーセントとして示すことが当然可能である。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の第1の実施の形態のレジスト処理装置の概要図。

【図２】本発明におけるスピンコータのカップ構造を示す図。

【図３】粘度を示すための電流値に対しての樹脂濃度を示す図。

【図４】粘度を示す電流値に対しての粘度を示した図。

【図５】レジストの温度を変化させたときの粘度示す電流値に対する樹脂濃度を示す図。

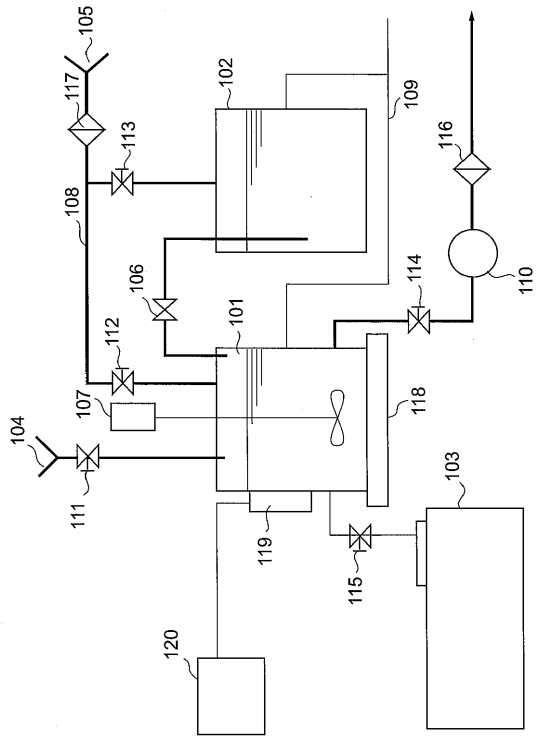
【図６】温度を変化させたときの係数の変化を示す図。

【図７】レジストの再生のフローを示す図。

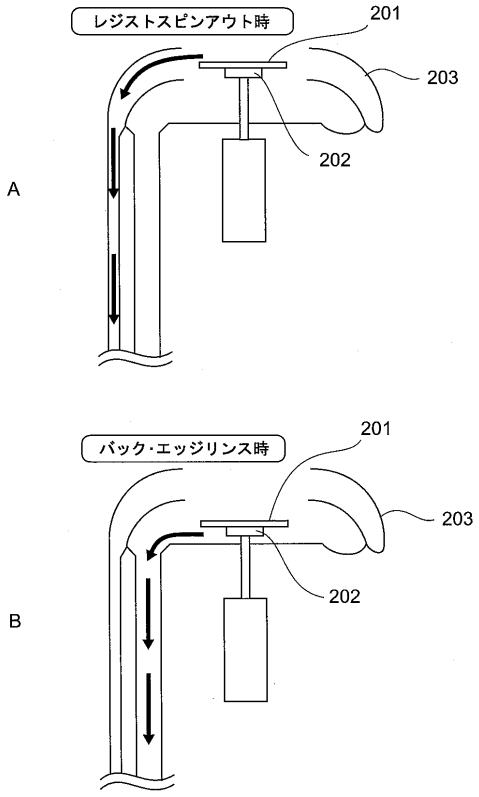
【符号の説明】

100・・・レジスト再生処理部
101・・・粘度調整タンク
102・・・溶剤タンク
103・・・廃液タンク
104・・・回収レジスト供給口
106・・・制御バルブ
118・・・フィルタ
200・・・レジスト再生制御部
201・・・超音波粘度計
202・・・制御部202

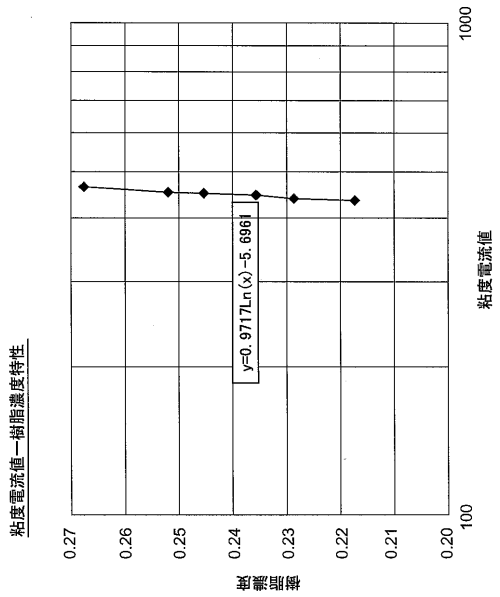
【図１】


101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120

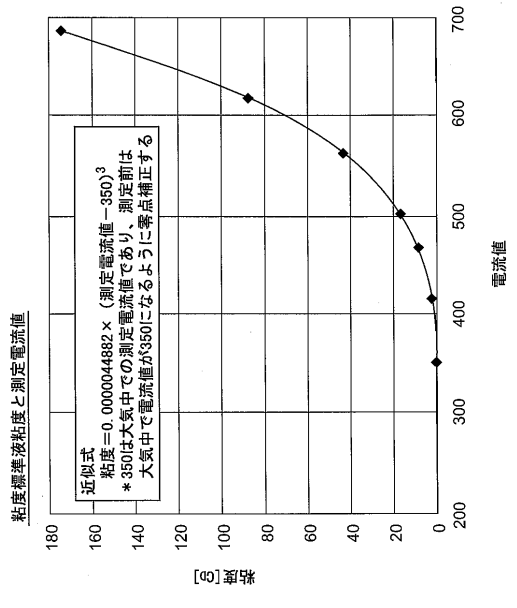
【図２】


A
レジストスピンアウト時
201
202
203
B
バック・エッジリンス時
201
202
203

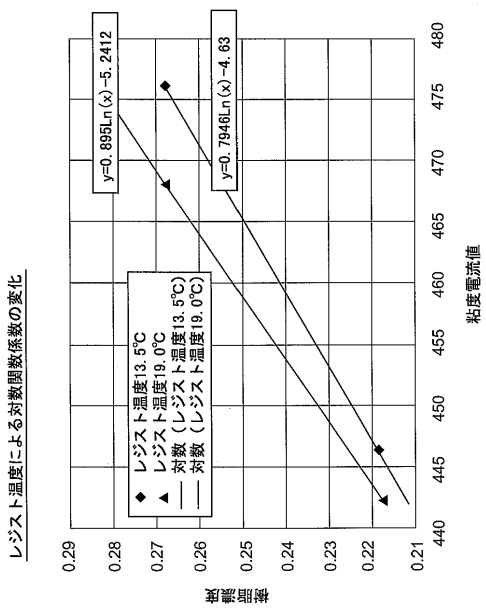
【図３】


粘度電流値ー樹脂濃度特性
y=0.9717Ln(x)-5.696
樹脂濃度
粘度電流値
0.27
0.26
0.25
0.24
0.23
0.22
0.21
0.20
1000
100

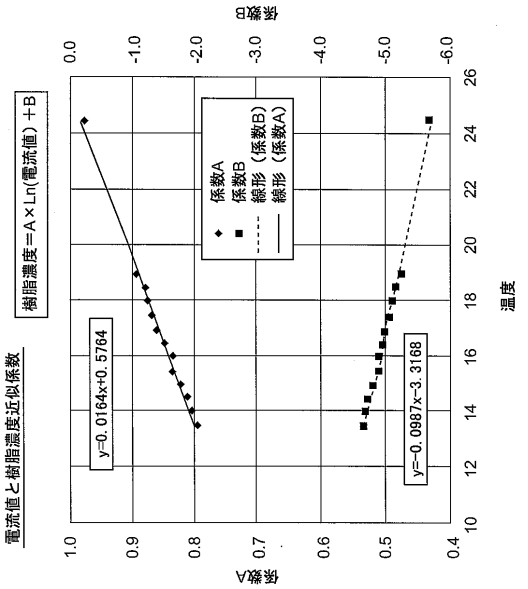
【図４】


粘度標準液粘度と測定電流値
近似式
粘度＝0.000004482×（測定電流値－350）3
＊350は大気中での測定電流値であり、測定前は
大気中で電流値が350になるように零点補正する
粘度[cp]
電流値
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
200
300
400
500
600
700

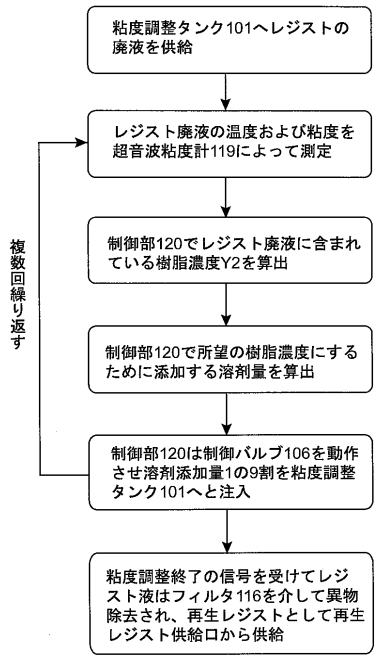
【図５】


レジスト温度による対数関数係数の変化
y=0.895Ln(x)-5.2412
y=0.7946Ln(x)-4.63
レジスト温度13.5℃
レジスト温度19.0℃
対数（レジスト温度13.5℃）
対数（レジスト温度19.0℃）
樹脂濃度
粘度電流値

【図６】


電流値と樹脂濃度近似係数
樹脂濃度＝A×Ln(電流値)＋B
y=0.0164x+0.5764
y=-0.0987x-3.3168
係数A
係数B
線形（係数B）
線形（係数A）
温度

【図７】


粘度調整タンク101へレジストの廃液を供給
レジスト廃液の温度および粘度を超音波粘度計119Iによって測定
制御部120でレジスト廃液に含まれている樹脂濃度Y2を算出
制御部120で所望の樹脂濃度にするために添加する溶剤量を算出
制御部120は制御バルブ106を動作させ溶剤添加量1の9割を粘度調整タンク101へと注入
粘度調整終了の信号を受けてレジスト液はフィルタ116を介して異物除去され、再生レジストとして再生レジスト供給口から供給
n回繰り返し

フロントページの続き

審査官　中澤　俊彦

(56)参考文献　特開平０８－２０３８０４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１４６３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03F 7/16 ～ G03F 7/16 502