

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4097973号
(P4097973)

(45) 発行日 平成20年6月11日(2008.6.11)

(24) 登録日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int.Cl.	F 1
G03F 7/32 (2006.01)	G03F 7/32
G03F 7/26 (2006.01)	G03F 7/26 501
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 569E

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-97479 (P2002-97479)	(73) 特許権者	591261336
(22) 出願日	平成14年3月29日(2002.3.29)		松下環境空調エンジニアリング株式会社
(65) 公開番号	特開2003-295470 (P2003-295470A)		大阪府吹田市垂水町3丁目28番33号
(43) 公開日	平成15年10月15日(2003.10.15)	(74) 代理人	100064344
審査請求日	平成17年2月4日(2005.2.4)		弁理士 岡田 英彦
		(74) 代理人	100087907
			弁理士 福田 鉄男
		(74) 代理人	100105728
			弁理士 中村 敦子
		(72) 発明者	山口 典生
			石川県能美郡川北町字山田先出25 松下
			環境空調エンジニアリング株式会社 石川
			セクション内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ現像液の濃度測定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体デバイス、液晶ディスプレイ、プリント基板等の電子部品の製造工程に使用するアルカリ現像成分を含有する現像液の濃度測定方法であって、

現像液中の全アルカリ現像成分の濃度を測定する工程と、現像液中の炭酸系塩類の濃度を測定する工程とを備え、この全アルカリ現像成分の濃度から炭酸系塩類の濃度を差し引いて遊離アルカリ現像成分濃度を求める、アルカリ現像液の濃度測定方法。

【請求項 2】

前記全アルカリ現像成分濃度を、中和滴定、電位差滴定のいずれかを用いて測定する、請求項 1 に記載のアルカリ現像液の濃度測定方法。

【請求項 3】

前記炭酸系塩類濃度を、赤外線炭酸ガス検出手段を用いて測定する、請求項 1 または 2 に記載のアルカリ現像液の濃度測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体デバイス、液晶ディスプレイ、プリント基板等の電子部品の製造工程に使用するフォトリソスト用アルカリ現像液の濃度測定方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイス、液晶ディスプレイ、プリント基板等の電子部品の製造工程においては、フォトリソグラフィ工程が実施されるのが一般的である。フォトリソグラフィ工程は、ウェハやガラス基板等の基板上にフォトレジストの皮膜を形成し、マスクパターンなどを用いてその所定部分に光等を照射し、現像液で現像することによって微細なパターンを形成する工程である。ここで、フォトレジスト類は、露光部分が現像液に対して可溶化するポジ形フォトレジストと、逆に露光部分が現像液に対して不溶化するネガ形フォトレジストに大別される。半導体デバイスや液晶ディスプレイ等の電子部品の製造分野では主にポジ形フォトレジストが使用され、該ポジ形フォトレジスト用の現像液としてはアルカリ現像液が用いられている。また、ネガ形フォトレジストであっても、アルカリ現像液が用いられている場合もある。

10

【0003】

アルカリ現像液のアルカリ現像成分としては、無機アルカリ、有機アルカリのいずれも使用されるが、上記半導体、液晶、プリント基板等の電子部品の製造工程等では、水酸化テトラアルキルアンモニウム（テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド）等の有機アルカリを用いたアルカリ現像液が通常使用されている。

【0004】

また、アルカリ現像液は、空気と接触することによって炭酸ガスが溶け込むと、上記アルカリ現像成分を構成する水酸化物イオン（ヒドロキシドイオン）が消耗され、例えば、その対イオンであるアルカリ陽イオンは炭酸水素塩や炭酸塩（以下、炭酸系塩類ともいう。）を形成する。アルカリ現像成分は、水酸化物イオンとアルカリ陽イオンとが対イオンを形成して現像液中で遊離している状態（ヒドロキシドの状態）で現像活性を有している。このため、炭酸ガスの溶け込みによる炭酸系塩類の生成により、現像活性は減少することになる。アルカリ現像液は、半導体製造工程に供給された時点において既に若干量の炭酸系塩類を含有していることが多い。また、アルカリ現像液は、繰り返し使用を経るにつれ、徐々に炭酸ガスが溶解していくため、炭酸系塩類の濃度が増加する傾向にある。

20

【0005】

近年、LSIやLCDは、微細化、高集積化が進んでいるとともに、加工精度と生産効率の観点から、現像工程で用いるフォトレジストの現像液の濃度を正確に制御して、微細パターンを安定してかつ効率よく現像することに対する要求が高まってきている。

30

半導体デバイスや液晶デバイスなどの製造工程で用いられる現像液はアルカリ現像成分が2.38wt%の濃度で使用すると最も効率よく現像されることがわかっている。このため、この濃度の ± 0.002 wt%程度の範囲で高精度に希釈調整されて使用することが試みられている。

【0006】

通常、現像工程に供給するアルカリ現像液、アルカリ現像廃液および再生アルカリ現像液中の現像成分、例えば、TAAHなどのアルカリ成分は、その濃度調製工程において、pH滴定装置、電位差滴定装置、導電率計、超音波濃度計などの測定手段によって測定される。なかでも、導電率計や超音波濃度計は、連続計測に好適であることから広く用いられている。

40

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、高性能な濃度測定手段を用いたとしても、アルカリ現像液の濃度制御は現実には困難であった。

すなわち、炭酸系塩類を含んだアルカリ現像液について、滴定などにより全現像成分濃度を測定し、当該濃度に基づいて、濃度管理に用いる導電率計や超音波濃度計を校正すると、現像工程には目的とする濃度よりも低い濃度のヒドロキシド濃度のアルカリ現像液が供給される傾向にあった。

また、煩雑な滴定手法により遊離の現像成分（ヒドロキシド）濃度を測定して、この濃度に基づいて導電率計を校正しても、結果として、この導電率で工程をコントロールす

50

る結果、高いヒドロキシド濃度で現像される傾向にあった。

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明では、アルカリ現像成分を含むアルカリ現像液の濃度を正確にコントロールし、正確でかつ効率的な現像工程を達成するためのアルカリ現像液の濃度測定方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、アルカリ現像液の濃度制御の困難性について検討してみた。

その結果、アルカリ現像液の濃度測定においては、従来、炭酸系塩類の存在については許容範囲内であって計測上問題ないものとされていたが、今回の技術の採用により初めて、これらの炭酸系塩類が現像活性を有する遊離のアルカリ現像成分の正確な濃度測定を意外にも大きく妨げていた点を見出した。

10

すなわち、アルカリ現像液の濃度制御の困難性の原因が、アルカリ現像液が入手の時点で既にアルカリ現像成分の一部が炭酸系塩類に変化してしまっている点、および使用の経過により炭酸系塩類が増加する点、さらに、これらの炭酸系塩類を含む全アルカリ現像成分濃度を有効な現像成分濃度として測定していた点にあることがわかった。

そして、現像工程への供給に至るまでのアルカリ現像液の濃度調整工程、回収工程（濃縮工程を含む）、再生工程（希釈工程）などの各工程において、アルカリ現像液中の、ヒドロキシドなどの遊離アルカリ現像成分濃度を測定するために、その手法について検討した結果、各種被験液中の全アルカリ現像成分濃度を測定するとともに、炭酸系塩類濃度を測定することにより、炭酸系塩類の影響を排除して、正確に遊離アルカリ現像成分濃度を測定できることを見出し、これにより、上記した課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

20

すなわち、本発明によれば、以下の手段が提供される。

【 0 0 1 0 】

（１）半導体デバイス、液晶ディスプレイ、プリント基板等の電子部品の製造工程に使用するアルカリ現像成分を含有する現像液の濃度測定方法であって、

現像液中の全アルカリ現像成分の濃度を測定する工程と、現像液中の炭酸系塩類の濃度を測定する工程とを備え、この全アルカリ現像成分の濃度から炭酸系塩類の濃度を差し引いて遊離アルカリ現像成分濃度を求める、アルカリ現像液の濃度測定方法。

30

（２）前記全アルカリ現像成分濃度を、中和滴定、電位差滴定のいずれかを用いて測定する、請求項１に記載のアルカリ現像液の濃度測定方法。

（３）前記炭酸系塩類濃度を、赤外線炭酸ガス検出手段を用いて測定する、請求項１または２に記載のアルカリ現像液の濃度測定方法。

【 0 0 1 1 】

これらの発明によれば、全アルカリ現像成分濃度と炭酸系塩類濃度とを測定して遊離アルカリ現像成分濃度を求めることにより、現像活性を発揮できる現像成分を所望の濃度にした現像液を調製することができる。このため、現像工程に正確に濃度コントロールされたアルカリ現像液を供給することができるようになる。この結果、正確でかつ効率のよい現像工程を実施することができる。

40

また、これらの発明によれば、全アルカリ現像成分濃度と炭酸系塩類濃度とを測定して遊離アルカリ現像成分濃度を求めることにより、アルカリ現像成分を含有するアルカリ現像液の有する現像活性を検出することができるようになる。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明に係るアルカリ現像成分を含有するアルカリ現像液濃度測定技術は、アルカリ現像液中の遊離アルカリ現像成分濃度を測定するために、アルカリ現像液中の全アルカリ現像成分の濃度および現像液中の炭酸系塩類の濃度を測定することにある。

そして、この濃度測定技術、すなわち、濃度測定方法および濃度測定装置を用いること

50

により、現像液の濃度調整（希釈）もしくは調製、現像廃液の回収もしくは再生技術達成することができる。

【 0 0 1 3 】

（アルカリ現像成分）

アルカリ現像成分は、各種電子部品の製造の際に使用される有機アルカリであれば特に限定しないが、好ましくは、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキシド（TAAH）である。TAAHとしては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化メチルトリエチルアンモニウム、水酸化トリメチルエチルアンモニウム、水酸化ジメチルジエチルアンモニウム、水酸化トリメチル（2 - ヒドロキシエチル）アンモニウム（即ち、コリン）、水酸化トリエチル（2 - ヒドロキシエチル）アンモニウム、水酸化ジメチルジ（2 - ヒドロキシエチル）アンモニウム、水酸化ジエチルジ（2 - ヒドロキシエチル）アンモニウム、水酸化メチルトリ（2 - ヒドロキシエチル）アンモニウム、水酸化エチルトリ（2 - ヒドロキシエチル）アンモニウム、水酸化テトラ（2 - ヒドロキシエチル）アンモニウム等を挙げることができる。特に、水酸化テトラメチルアルキルアンモニウムや水酸化テトラエチルアルキルアンモニウムである。

10

【 0 0 1 4 】

これらのアルカリ現像成分は、ハイドロオキシド、すなわち、水酸化物イオンと対イオンをなし、現像液中においてほとんどが遊離した状態で含まれている。このようなハイドロオキシドあるいは遊離状態が、アルカリ現像成分が現像活性を有する状態である。一方、炭酸イオンあるいは炭酸水素イオンのような弱酸と塩をつくっている状態では、同時に水酸化物イオンが消費されており、本来の現像活性を発揮できない。しかしながら、かかる塩であっても、中和滴定において反応し、導電率を有し、また、超音波伝播速度などにも寄与している。

20

本明細書においては、遊離のアルカリ現像成分とは、現像液中で遊離した状態で含まれるアルカリ現像成分もしくはハイドロオキシドとして含まれるアルカリ現像成分をいう。全アルカリ現像成分とは、現像液中でハイドロオキシドイオンや他の陰イオンと対をなし得て、遊離の状態においては現像活性を有する成分をいうものとする。具体的には、全アルカリ現像成分は、遊離アルカリ現像成分とハイドロオキシドイオン以外の陰イオンと対をなすアルカリ現像成分（典型的には炭酸系塩類の形である）とから構成される。全アルカリ現像成分の量は、これらのアルカリ現像成分の総和である。

30

特に、現像原液を希釈して所定濃度の現像液を調製する工程、現像廃液を再生使用する前の希釈などの濃度調整工程においては、ハイドロオキシドイオン以外に存在しうる主要マイナスイオンは炭酸イオンや炭酸水素イオンなどの炭酸系イオンである。したがって、全アルカリ現像成分量は、遊離アルカリ現像成分と炭酸系塩類を構成するアルカリ現像成分との総和として求めることができる。

【 0 0 1 5 】

（遊離のアルカリ現像成分）

遊離のアルカリ現像成分の濃度は直接的に測定することは困難である。

遊離のアルカリ現像成分は、全アルカリ現像成分と炭酸系塩類との濃度をそれぞれ測定することによって得ることが可能となる。この場合、全アルカリ現像成分の濃度は、例えば、pH（中和）滴定装置、電位差滴定装置、導電率計、位相差濃度計、超音波濃度計の各種濃度測定手段により測定することができる。絶対的定量法であり、一般的に試験方法として確立している点、及び精度の点から、pH（中和）滴定、電位差滴定などの滴定手段を用いることが好ましい。

40

【 0 0 1 6 】

従来、全アルカリ現像成分及び遊離のアルカリ現像成分は、中和滴定により同時に求めていた。すなわち、通常の中和滴定により全アルカリ現像成分を、また、塩化バリウムを加えて炭酸バリウムとして炭酸系イオンを除去することで、遊離のアルカリ現像成分のみをそれぞれ塩酸で滴定することで定量できる。

50

この全アルカリ現像成分と遊離アルカリ現像成分の滴定は同一溶液で連続してでも別個の溶液で分けてでもいずれでもできる。

ところが、この方法では、空気中の炭酸ガスが滴定操作中にアルカリ現像成分と結合し、遊離アルカリ成分濃度が実際より低くなる傾向があり、厳密な測定では無視できなくなる。

そこで、本発明では、より精度の高い定量をするために、全アルカリ現像成分は滴定法等で求める一方、空気中の二酸化炭素の影響を受けない（若しくは受けにくい）手段あるいは空気中の二酸化炭素の影響を受けない（若しくは受けにくい）状態での測定により炭酸成分の濃度を求め、全アルカリ現像成分から別に求めた炭酸塩成分の濃度を差し引いて遊離アルカリ成分を求めることとして、従来の問題を解決している。なお、滴定の終点決定には、pH、電位差、指示薬などがあるが、本発明においては、炭酸塩の当量点にあたる終点を電位差滴定で決定する方法を用いることが好ましい。

【0017】

また、ライン上での連続計測が容易であるという観点からは、導電率計、超音波濃度計及び位相差濃度計を使用することもできる。導電率計、位相差濃度計、超音波濃度計などの測定手段を用いる場合には、他の中和滴定、電位差滴定などの濃度測定手段により測定された遊離アルカリ現像成分の標準液による校正と炭酸系塩類としてのアルカリ現像成分の標準液による校正とを行っておく必要がある。このような校正により、少なくとも制御しようとする全アルカリ現像成分の濃度領域内において、導電率計や超音波濃度計によって計測されるデータと、それぞれの濃度との関係とを定め、計測データを全アルカリ現像成分（遊離アルカリ現像成分と炭酸系塩類のアルカリ現像成分の和）の濃度に対応させることができる。

本発明者らによれば、たとえば、全アルカリ現像成分あるいは遊離アルカリ現像成分濃度が2.38wt%の近傍の導電率に関しては、炭酸系塩類は、遊離アルカリ現像成分が有する導電率感度のおおよそ半分の感度を有していることがわかっている。すなわち、濃度Aの遊離アルカリ現像成分と濃度Bの炭酸系塩類アルカリ現像成分とを含有している場合、導電率は、濃度Aと濃度0.5Bとの和に比例することがわかっている。

【0018】

一方、炭酸系塩類の濃度は、上述したように、空気中の二酸化炭素の影響を受けない（受けにくい）手段、あるいは空気中の二酸化炭素の影響を受けない（受けにくい）状態で測定することが好ましい。空気中の二酸化炭素の影響を受けない（受けにくい）手段としては、現像液中の無機炭素量あるいは二酸化炭素量を直接測定する方法を挙げることができる。これらの手段は、一般に、測定時間が短いか、あるいは測定雰囲気が制限されているため、測定時点での現像液中の二酸化炭素量を正確に測定することができる。無機炭素あるいは二酸化炭素の測定手段としては、各種公知の手段を採用することができるが、なかでも、一般に市販されている炭酸ガスセンサー（非分散赤外炭酸ガス濃度計）などを用いることが好ましい。当該センサーは、被験液に対して酸を添加したCO₂を発生させる手段と、発生したCO₂を赤外線で検出する手段、とを備えている。

CO₂発生手段は、リン酸などの無機強酸溶液が収容されたガス発生セルと、被験液をセルに供給する手段と、セル内の無機強酸にアルゴンなどの不活性ガスや空気などのキャリアガスを導入する手段と、セルのヘッドスペースガスを赤外線検出手段へ移送する手段、とを備えている。

【0019】

このCO₂発生手段において、被験液がセル内に導入されると、無機強酸溶液中において炭酸系塩類はイオンから分子状のCO₂となってセルのヘッドスペースに移動する。さらに、キャリアガスとともに、移送手段を介して赤外線検手段へと移送される。赤外線検出手段には、CO₂の特性吸収波数領域に応じた赤外線が照射されて、吸収強度からCO₂濃度が測定される。

現像液中の無機炭酸あるいはCO₂の濃度が、無機炭酸塩類に由来するものと考えることができるため、これらの濃度からアルカリ現像成分の炭酸系塩類の濃度を測定すること

ができる。

【 0 0 2 0 】

全アルカリ現像成分の濃度と炭酸系塩類の濃度が求まると、遊離のアルカリ現像成分の濃度を求めることができる。上述のように、全アルカリ現像成分の濃度から炭酸系塩類の濃度を差し引くことにより、遊離アルカリ現像成分の濃度を求めることができる。また、導電率計、位相差濃度計、超音波濃度計などによる場合には、予め求めておいた、遊離アルカリ現像成分濃度と炭酸系塩類の濃度と全アルカリ現像成分に相当する計測データとの関係式に、炭酸系塩類の濃度とこれらの計測値を導入することにより、遊離アルカリ現像成分濃度を得ることができる。

【 0 0 2 1 】

このような濃度測定工程あるいは濃度測定手段を備えることにより、第一に、現像液の供給ラインに、正確な現像活性を有するアルカリ現像液を提供することができるようになる。このため、精度の高い現像工程を容易に実現できるようになる。

さらに、かかる濃度測定工程あるいは濃度測定手段により、現像工程、現像廃液の搬送ライン、回収工程、濃縮工程、再生工程、及び最終希釈工程において、現像活性を有するアルカリ現像成分（遊離アルカリ現像成分）の濃度を正確に測定することができるようになる。この濃度に基づいて、これらの各種工程における濃度管理を実施することで、所望の現像活性を有する現像液を現像工程に供給することができる他、現像廃液の回収工程、濃縮工程、再生工程などの各工程の濃度管理を的確に行うことができ、効率的に回収・再生を実施することができる。また、液晶や半導体基板のフォトリソ工程での不良要因を削減で

【 0 0 2 2 】

表 1 に、アルカリ現像液（TMAH）が空気中に放置された経過時間に応じた中和滴定法による全アルカリ現像液成分と炭酸塩の濃度測定結果と、二酸化炭素測定手段（赤外線炭酸ガス検出手段、以下、本法という。）による炭酸塩濃度測定結果とを対比した結果を示す。

【表 1】

放置時間	中和滴定法		本法
	TMAHwt%	炭酸塩wt%	炭酸塩wt%
0	2.379	0.013	0.003
30分	2.379	0.019	0.014

表 1 に示すように、放置時間が経過しても、全アルカリ現像成分は一定であった。また、本法による炭酸塩濃度が大きく変化するのに対し、中和滴定法による炭酸塩濃度は、それほど大きく変化せず、また、当初（放置時間 0）の時点において本法の結果に比較して大きな値（差 0.10wt%）を示す一方、30分経過したときにも、本法よりもやや高い結果（差 0.005wt%）を示していた。これによれば、中和滴定時の計測時間中に CO_2 が試料液中に溶け込んだことが考えられる。したがって、この結果によって、測定操作中に二酸化炭素を吸収することによって生成した炭酸塩を滴定しているという現象が裏付けられる。

【 0 0 2 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、アルカリ現像成分を含む現像液の濃度を正確にコントロールし、正確でかつ効率的な現像工程を達成するための現像液の濃度測定技術を提供することができる。また、この濃度測定技術に基づいて、効率的なアルカリ現像液の濃度管理、アルカリ現像廃液の回収もしくは再生技術を提供することができる。また、この管理方法を用いることにより、液晶、半導体製造におけるフォトリソ工程での歩留まり向上、品質向上を図ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 五十嵐 軌雄

石川県能美郡川北町字山田先出 2 5 松下環境空調エンジニアリング株式会社 石川セクション内

(72)発明者 井上 恭

石川県能美郡川北町字山田先出 2 5 松下環境空調エンジニアリング株式会社 石川セクション内

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平 0 5 - 1 4 2 7 8 1 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 1 5 4 3 7 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/32

G03F 7/26

H01L 21/027