

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁷
G03F 7/42
H01L 21/02

(11) 공개번호 10-2005-0105089
(43) 공개일자 2005년11월03일

(21) 출원번호 10-2004-0061080
(22) 출원일자 2004년08월03일

(30) 우선권주장 93112001 2004년04월29일 대만(TW)

(71) 출원인 인더스트리얼 테크놀로지 리써치 인스티튜트
대만 신쥬 주통 청싱 로드 섹션 4. 195호

(72) 발명자 라이칭친
대만 신쥬시 노쓰 디스트릭트 둥다 로드 섹션 3 라인 439 넘버 9-3 5층
창팡-첸
대만 치아이시 이스트 디스트릭트 린셴 이 로드 엘리 842 라인 5 넘버 1
첸밍-엔
대만 타이난시 이스트 디스트릭트 동멘 로드 섹션 1 넘버 239
쥬중-시앙
대만 신쥬시 난다 로드 이스트 디스트릭트 엘리 473 라인 7 넘버 9
시아오쿠앙-링
대만 타이페이시 신린 디스트릭트 중기행 로드 엘리 212 라인 7 넘버 2 4
층
장운-린
대만 신쥬 카운티 쥬동 타운쉽 유안산 빌리지 넘버 180

(74) 대리인 서종완

심사청구 : 있음

(54) 포토레지스트 재생의 모니터 방법, 재생 방법 및 시스템

요약

포토레지스트 재생의 모니터 방법, 포토레지스트의 재생 방법 및 시스템을 제공한다. 본 발명의 포토레지스트 재생 방법에서, 최종 고체 함량 및 점도가 본 발명의 정량화 등식을 통해 얻은 소정의 값에 도달할 때까지 상기 포토레지스트의 고체 함량과 점도를 감압 하의 농축 또는 포토레지스트 희석제에 의한 희석에 의해 조절하고, 이어서 폐 포토레지스트를 상기 중에 함유된 오염 미립자들을 제거하기 위해 필터에 통과시켜 재생된 포토레지스트를 얻는다.

대표도

도 1

색인어

포토레지스트 재생, 포토레지스트 재생의 모니터 방법, 포토레지스트 재생 방법

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 포토레지스트 재생의 순서도를 나타낸다.

도 2는 본 발명에 따른 포토레지스트 재생 시스템의 개략도를 나타낸다.

도 3은 고체 함량 대 흡광도의 검정 곡선이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폐 포토레지스트의 회수 및 재 사용을 위한 모니터 방법, 상기 회수 및 재사용 방법 및 시스템을 제공한다.

포토레지스트는 반도체 공정에서 중요한 화학물질이다. 적합한 파장의 빛에 노출 후 상기 포토레지스트 물질의 노출된 부분은 화학 반응을 겪게 되어 가교결합에 의해 경화되거나 또는 현상제와 쉽게 반응하는 화합물로 생성될 것이다. 이어서 현상 공정을 통해 상기 노출된 패턴이 현상된다.

반도체 공정에서, 포토레지스트는 통상적으로 스핀 코팅에 의해 유리 기판에 침착된다. 균일한 도막(coat)을 얻기 위해서, 포토레지스트를 전형적으로는 과잉 양으로 분배시킨다. 일반적으로, 상기 분배된 포토레지스트의 약 1/10이 유리 기판 상에 침착되는 반면, 나머지는 수거 조(collection tank)의 내벽 상에서 회전하거나 또는 상기 조로 방출된다. 코팅 공정에서, 상기 기계는 상기 내벽을 용매로 주기적으로 세정시켜 상기 벽 상의 포토레지스트를 닦아낼 것이며, 상기 용매와 포토레지스트는 상기 수거 조 내로 흘러 들어갈 것이다. 상기 수거 조 중의 포토레지스트는 다량의 세척 용매에 의해 희석되거나 공기 흡입의 결과로서 농축되어, 다른 코팅 공정의 사용을 발생시켰다.

최근 수년간, 포지티브 및 네거티브 포토레지스트뿐만 아니라 포토레지스트 두께에 대한 개발 노력에 역점을 두어왔다. 새로 개발된 두꺼운 포토레지스트는 비용이 많이 들며, 따라서 생산비를 증가시킨다. 상기 공정에서 발생한 폐 포토레지스트의 폐기가 또한 문제를 발생시킨다. 상기 폐 포토레지스트를 재생시켜 재사용할 수 있다면, 비용을 보다 낮추고 가능한 오염을 줄일 수 있을 것이다.

TW 특허 제 389850 호에는 교대 속도(alternating speed)로 세트된 스핀 코터에서 드라이버 모터를 사용하여 소정의 간격으로 과잉의 포토레지스트와 세척 용매의 혼합물을 수거하는, "스핀 코터로부터 방출된 포토레지스트의 회수 장치"가 개시되어 있다. 상기 특허된 기술은 단지 폐 포토레지스트 용액의 회수 방법을 제공할 뿐이며, 재생된 폐 포토레지스트의 재사용을 개시하고 있지는 않다. JP 특허 제 2002-23388 호에는 유기 용매 회수 장치 및 상기 장치를 사용하는 패턴 형성 방법이 개시되어 있으며, 이때 상기 방법은 감압 하에서 용매와 포토레지스트를 분리시키는 방법을 제공한다. 상기 방법은 포토레지스트와 용매를 모두 재생시킬 수 있지만, 분리 과정에 대한 모니터와 재생된 포토레지스트의 품질 제어는 상세히 제공하고 있지 않다. 또 다른 JP 특허 제 11-133619 호에는 폐 포토레지스트와 EBR을 함유하는 폐 용액을 수거하고 그의 고체 함량을 측정하는 포토레지스트의 재생 방법이 개시되어 있으며; 이때 상기 고체 함량이 너무 높은 경우, 용매를 가하여 농도를 조절하며; 역으로 과잉의 용매는 증발시킨다. 이어서 상기 포토레지스트를 여과하여 미립자 물질(particulate matters)과 오염물질을 제거한다. 상기 특허는 단지 포토레지스트의 회수 개념만을 제공할 뿐이며, 포토레지스트의 조절 및 회수를 위한 구체적인 제어 조건은 제시하고 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 재생된 포토레지스트의 품질을 모니터할 수 있고, 포토레지스트 재생 방법과 함께 폐 포토레지스트를 회수하여 이를 모든 종류의 공정에 재사용할 수 있는, 포토레지스트의 재생을 모니터하는 특별한 방법을 개시한다. 본 발명은 생산비의 절감뿐만 아니라 다량의 폐 유체의 폐기에 의해 나타나는 오염 문제를 최소화하는데 일조한다.

발명의 구성 및 작용

상이한 코팅 방법에 따라서, 폐 포토레지스트는 상기 방법에 사용되는 세척 용매에 의해 회석되거나 공기 흡입(suction)의 결과로서 농축될 수도 있다. 본 발명은 방금 개시한 어느 한 상태의 폐 포토레지스트를 재생시키는 방법 및 시스템을 제공한다. 본 발명은 또한 상기 재생된 포토레지스트가 상이한 공정들의 필름 두께 요건을 만족시킬 수 있도록 포토레지스트 재생을 모니터하는 방법을 제공한다.

하기의 단계들을 포함하는 포토레지스트 재생의 모니터 방법을 제공한다:

(a) 폐 포토레지스트를 포토레지스트 희석제(thinner)에 의해 상이한 점도(μ_o)로 희석하는 단계;

(b) 상기 상이한 점도(μ_o)를 갖는 포토레지스트들의 고체 함량(C_o)과 필름 두께(H_f)를 고정된 스핀 속도 하에서 측정하는 단계;

(c) 상기 단계 (a) 및 (b)를 사용하여 폐 포토레지스트의 점도, 고체 함량 및 필름 두께의 관계를 확립시킴으로써, 하기 등식 (1)에서 상수 k_o , α 및 β 의 값을 얻는 단계:

[등식 (1)]

$$H_f = k_o C_o^\alpha \mu_o^\beta;$$

(d) 실제 실행시 목적하는 표적 두께를 상기 단계 (c)에서 얻은 기지의 상수 k_o , α 및 β 와 함께 등식 (1) $H_f = k_o C_o^\alpha \mu_o^\beta$ 에 대입시켜 재생된 포토레지스트의 표적 고체 함량과 점도를 계산하는 단계; 및

(e) 재생시키려는 포토레지스트의 고체 함량과 점도를 모니터하여 상기 단계 (d)에서 얻은 표적 값에 대한 근사치를 관찰하여 상기 포토레지스트가 재생 포토레지스트로서 재생될 수 있는지의 여부를 결정하는 단계.

본 발명에서, "폐 포토레지스트"란 용어는, 사용되었지만 포토레지스트 재생 공정에서 처리되지 않은 폐기된 포토레지스트를 지칭한다. 폐 포토레지스트는 세척 용매의 혼합물에 의해 회석되었거나 또는 그의 고체 함량 및 점도를 변화시키는 공기 흡입의 결과로서 농축되었을 수도 있다. "재생된 포토레지스트"란 용어는 고체 함량 조절, 점도 조절 및 불순물 제거의 처리 단계들을 통과한 폐 포토레지스트를 지칭한다. 상기 처리 단계 후에, 재생된 포토레지스트는 고체 함량 및 점도에 대한 사용 사양(specifications)을 충족시키며, 공정에 재사용될 수 있다. "표적 두께"란 용어는 고정된 스핀 속도 하에서 생산된 재생된 포토레지스트의 예상 필름 두께를 지칭한다.

하기의 단계들을 포함하는 포토레지스트 재생 방법을 제공한다:

(a) 감압 하에서 농축에 의해 폐 포토레지스트 용액으로부터 과잉의 용매를 뽑아내거나 또는 상기 폐 포토레지스트 용액을 포토레지스트 희석제로 희석하여 그의 고체 함량(C_o) 및 점도(μ_o)를 조절하는 단계;

(b) 농축 또는 희석제 첨가 후에 상기 폐 포토레지스트의 고체 함량(C_o) 및 점도(μ_o)를 모니터하는 단계;

(c) 상기 농축되거나 희석된 폐 포토레지스트의 고체 함량 및 점도가, 고정된 스핀 속도 하의 표적 두께(H_f)를 얻기 위해 상기 언급한 모니터 방법에 의해 측정된 소정의 값에 도달하는 경우 상기 농축 또는 희석 과정을 중단하는 단계; 및

(d) 상기 농축되거나 희석된 폐 포토레지스트를 여과 장치에 통과시켜 상기 중의 미립자들을 제거하고 재사용될 수 있는 재생된 포토레지스트를 수득하는 단계.

하기를 포함하는 포토레지스트 재생 시스템을 제공한다:

회전 증발기(rotary evaporator), 용매 분배 장치(solvent dispensing device), 저온 수욕(low-temperature water bath), 및 수력 흡입 펌프(water-powered suction pump)를 포함하는, 폐 포토레지스트 조절 장치;

분광 광도계 및 점도계를 포함하는, 모니터 장치; 및

1.0 내지 0.1 μm 범위의 포어 사이즈(pore size)를 갖는 하나 이상의 필터를 포함하는, 여과 장치.

본 발명에 따른 포토레지스트 재생 방법으로부터 수득되고 반도체 공정에 사용될 수 있는 재생된 포토레지스트를 제공한다.

본 발명은 감압 하에서 농축에 의해 폐 포토레지스트 용액으로부터 세척 용매를 제거하거나 용매의 첨가에 의해 상기 중의 용매 비율을 조절하고, 점도, 고체 함량 및 필름 두께간의 관계에 의해 정량화 등식을 확립시켜 재생된 포토레지스트의 고체 함량과 점도를 측정하고 표적 두께를 성취한다. 코팅, 현상(development) 및 식각(etching) 시험 후에, 본 발명에 따라 수득된 재생된 포토레지스트의 성능은 새로운(fresh) 포토레지스트의 사양에 근접한 것으로 나타났으며, 이는 본 발명에 개시된 방법이 포토레지스트를 재생시킬 수 있으며 상기 재생된 포토레지스트의 특성을 효과적으로 모니터링하여 비용 절감 및 자원 회수의 목적을 성취할 수 있음을 가리킨다.

포토레지스트 코팅 방법에는 건식 필름과 습식 필름이 존재한다. 습식 필름의 두께는 포토레지스트의 동력학적 점도(μ/ρ ; μ 는 포토레지스트의 점도이고, ρ 는 포토레지스트의 밀도이다)에 따라 변한다. 용매의 비율이 또한 습식 필름의 두께에 영향을 미친다. 포토레지스트 코팅 후의 기판 소성(baking)에서, 상기 포토레지스트의 고체 함량은 또한 그의 필름 두께에 영향을 미치는데; 높은 고체 함량은 보다 두꺼운 필름을 생성시킬 것이고 보다 낮은 고체 함량은 보다 얇은 필름을 생성시킬 것이다. 상기 설명을 근거로 여러 가정 하에, 건식 필름 두께와 습식 필름 두께간의 관계를 하기와 같이 나타낼 수 있다 (Meyerhofer, D., "Characteristics of resist films produced by spinning", J. Appl. Phys., 49(7), p3993-3997, 1978):

[등식 (2)]

$$H_f = (3/2)^{1/3} k^{1/3} C_0 (1-C_0)^{-1/3} \rho^{-1/3} \mu_0^{1/3} \Omega^{-1/2}$$

상기 식에서,

H_f 는 건식 필름 두께(상수)이고,

k 는 관련 용매의 상수이고,

C_0 는 초기 고체 함량이고,

ρ 는 밀도이고,

μ_0 는 용액의 초기 점도이고,

Ω 는 스핀 속도이다.

실험 결과는 등식 (2)가 건식 필름 두께, 고체 함량 및 점도의 정확한 관계를 입증할 수 없음을 보인다. 또한, 포토레지스트 분배의 스핀 속도 및 포토레지스트 밀도는 통상적으로 고정된다. 포토레지스트 밀도와 스핀 속도가 고정된 값이라는 전제 하에, 등식 (2)에서 스핀 속도와 밀도 인자를 상수로 묶고, 필름 두께, 고체 함량 및 점도의 관계를 나타내는 간략화된 등식 (1)을 재생된 포토레지스트의 품질 제어를 위한 정량화 등식으로서 제안한다.

등식 (1)

$$H_f = k_0 C_0^a \mu_0^\beta$$

상기 식에서,

k_0 , a , β 는 상수이고,

C_0 는 용액의 고체 함량이고,

μ_0 는 용액의 점도이다.

상기에서 k_0 , a 및 β 의 값을 하기 실시예에 예시되는 실험들로부터 얻을 수 있다. 고체 함량을 흡광도(absorbance)에 의해 표현할 수 있으므로, 본 발명은 재생된 포토레지스트의 품질을 그의 흡광도와 점도를 모니터하여 제어한다.

본 발명은 필름 두께, 고체 함량 및 점도의 관계를 나타내는 등식 (1)을 사용하여 포토레지스트의 재생을 모니터하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 일정한 스핀 속도 하의 페 포토레지스트의 필름 두께와 상이한 점도와 고체 함량간의 관계를 입증하며, 이로부터 등식 (1)의 상수 k_0 , a 및 β 값을 얻고, 이에 의해 상기 등식으로부터 재생된 포토레지스트의 목적하는 점도와 고체 함량을 결정한다.

상기 모니터 방법은 먼저 페 포토레지스트를 포토레지스트 희석제를 사용하여 상이한 점도(μ_0)로 희석하는 단계; 이어 상이한 점도(μ_0) 하의 페 포토레지스트 용액의 고체 함량(C_0)과 필름 두께(H_f)를 고정된 스핀 속도 하에서 측정하는 단계; 상기 측정된 페 포토레지스트의 점도, 고체 함량 및 필름 두께의 관계를 사용하여 등식 (1) $H_f = k_0 C_0^a \mu_0^\beta$ 에서 상수 k_0 , a 및 β 값을 찾는 단계; 후속으로, 실제 실행에서 목적하는 표적 두께를 등식 (1)에 대입시켜 목적하는 고체 함량과 점도(이들은 재생된 포토레지스트에 대한 제어 기준이다)를 계산하는 단계를 포함하며; 상기 농축되거나 희석된 페 포토레지스트의 고체 함량 및 점도가 컴퓨터로 계산된 값에 근접하는 경우, 상기 페 포토레지스트를 재생시킬 수 있다.

도 1 및 도 2에, 포토레지스트 재생 방법 및 포토레지스트 재생 시스템에 대한 상기 모니터 방법의 적용이 상세히 예시되어 있다. 도 1은 본 발명에 따른 포토레지스트 재생 방법에 대한 순서도이다. 도 2는 포토레지스트 재생 시스템 10의 개략도이다. 포토레지스트 재생 방법을 페 포토레지스트 조절 장치 1, 모니터 장치 2 및 여과 장치 3을 포함하는 포토레지스트 재생 시스템 10에서 수행하며, 이때 상기 페 포토레지스트 조절 장치 1은 회전 증발기, 용매 분배 장치, 저온 수욕 및 수력 흡입 펌프를 포함하고; 상기 모니터 장치 2는 분광 광도계 및 점도계를 포함하며; 상기 여과 장치 3은 1.0 내지 0.1 μm 범위의 포어 사이즈를 갖는 하나 이상의 필터를 포함한다.

본 발명의 포토레지스트 재생 방법에서, 반도체 공정으로부터의 페 포토레지스트를 페 포토레지스트 조절 장치 1에 놓고(이때 시스템 온도는 0 내지 40 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 30 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절한다), 재생된 포토레지스트 용액의 고체 함량과 점도를 모니터 장치 2에서 분광 광도계 21 및 점도계 22를 사용하여 모니터하며; 상기 페 포토레지스트가 상기 방법에 사용된 세척 용매에 의해 그의 고체 함량이 너무 낮은 포인트까지 희석되는 경우, 3 cm Hg 이하의 절대 압력 하에서 페 포토레지스트 조절 장치 1 중의 회전 증발기를 사용하여 과잉의 용매를 제거하고; 상기 페 포토레지스트가 상기 방법에서 공기 흡입으로 인해 그의 고체 함량이 너무 높은 포인트까지 농축되는 경우, 페 포토레지스트 조절 장치 1 중의 용매 분배 장치를 통해 포토레지스트 희석제를 가하여 상기 페 포토레지스트의 고체 함량을 낮춘다. 본 발명에 사용된 포토레지스트 희석제는 바람직하게는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PM)와 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 프로피오네이트(PMP)의 혼합 용매이다. 감압 하에서의 농축 또는 포토레지스트 희석제에 의한 희석 공정에서, 페 포토레지스트 용액의 흡광도 및 점도를, 최종 흡광도와 점도가 등식 (1)을 통해 얻어진 값에 도달할 때까지 모니터 장치 2에서 분광 광도계 21 및 점도계 22로 모니터하고; 상기 흡광도를 400 내지 700 nm 범위, 바람직하게는 590 nm에서 측정하며; 최종적으로 고체 함량이 조절된 페 포토레지스트를 여과 장치 3에 통과시켜 미립자 물질이 제거된 용액 중에 있도록 하며; 상기 여과 장치 3은 바람직하게는 일련로 배열된 1.0 μm , 0.2 μm 및 0.1 μm 필터 멤브레인을 포함하며; 고체 함량이 조절되고 상기 여과 장치 3을 통과한 페 포토레지스트는 재사용될 수 있는 재생된 포토레지스트이다.

본 발명의 재생된 포토레지스트를 반도체 공정에서 패턴 형성에 사용할 수 있으며, 상기 재생된 포토레지스트를 기판 상에 코팅시키는 단계; 상기 기판을 소성시키는 단계; 상기 기판을 고 에너지 광선 또는 전자 광선에 포토마스크를 사용하여 노출시키는 단계; 및 특정 용매를 사용하여 패턴을 현상시키는 단계를 포함한다.

본 발명을 실시예에서 추가로 예시하나, 이들 실시예에 나타난 설명들을 본 발명의 실제 적용에 대한 제한으로서 해석해서는 안 된다.

실시예

실험 장치

도 2에 나타난 바와 같이, 본 실시예의 실험 장치는 회전 증발기, 용매 분배 장치, 저온 수욕 및 수력 흡입 펌프를 포함하는 폐 포토레지스트 조절 장치; 분광 광도계 및 점도계를 포함하는 모니터 장치; 및 일렬로 정렬된 1.0 μm , 0.2 μm 및 0.1 μm 필터 멤브레인으로 이루어진 여과 장치를 포함한다.

흡광도-고체 함량 검정 곡선

각각 4, 8, 12 및 16 ml의 포토레지스트를 비이커에 피펫팅하고, 이어서 포토레지스트 희석제(프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PM)와 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 프로피오네이트(PMP)의 혼합물)를 20 ml까지 가하였다. 상기 4 개의 희석된 포토레지스트 및 희석되지 않은 포토레지스트의 흡광도를 590 nm에서 1 mm 광 경로 큐벳에서 측정하였다. 고체 함량의 측정을 위해, 5 ml의 포토레지스트를 중량을 알고 있는 유리 용기에 피펫팅하고; 상기 유리 용기를 상기 포토레지스트가 건조될 때까지 80 °C 오븐에서 소성시키고; 상기 유리 용기를 온도가 실온에 도달한 후에 중량 측정하였다. 흡광도와 고체 함량간의 관계는 도 3에 나타난 바와 같으며, 이로부터 하기의 등식이 유도되었다:

[등식 (3)]

$$\text{흡광도} = 1.0105 \times \text{고체 함량} + 0.0344$$

$$R^2 = 0.9671$$

상기 결과는 고체 함량과 흡광도가 서로 직접 비례함을 나타낸다. 수득된 흡광도-고체 함량 검정 곡선을 사용하여 흡광도를 모니터함으로써 목적하는 고체 함량을 측정하였다.

폐 포토레지스트의 물성 측정

상이한 코팅 공정을 사용하여 제공되는 폐 포토레지스트는 사용된 다량의 용매에 의해 희석되거나 공기 흡입의 결과로서 농축될 수도 있다. 본 실시예에서, 새로운 포토레지스트의 물성, 및 반도체 공정으로부터의 희석 및 농축된 폐 포토레지스트의 물성을 포토레지스트 재생 공정에 대한 기준으로서 비교하였다.

본 실시예에서, 새로운 포토레지스트뿐만 아니라 상기 공정으로부터의 희석된 폐 포토레지스트 및 농축된 폐 포토레지스트의 점도, 흡광도 및 밀도를 당해분야의 당업자들에게 알려진 방법을 사용하여 측정하였으며, 이들의 고체 함량이 본 발명의 등식 (3)으로부터 유도되었다. 결과는 표 1에 나타난 바와 같다. 흡광도를 590 nm의 파장에서 측정하였다.

표 1.

	점도(cps)	고체 함량(g/ml)	흡광도(Abs)	밀도(g/ml)
새로운 포토레지스트	15.03	0.31	0.34	1.00
희석된 폐 포토레지스트	6.30	0.15	0.17	0.82
농축된 폐 포토레지스트	18.53	0.43	0.59	1.01

나타낸 바와 같이, 희석된 폐 포토레지스트의 밀도, 고체 함량 및 점도는 새로운 포토레지스트의 값들보다 작은 반면, 농축된 폐 포토레지스트의 값들은 새로운 포토레지스트의 값들보다 크다.

정량화 등식

폐 포토레지스트를 포토레지스트 회석제(PM과 PMP의 혼합물)를 사용하여 상이한 점도를 갖는 재생된 포토레지스트로 회석한다. 그의 흡광도를 590 nm에서 측정하고 상기 등식 (3)으로부터 고체 함량을 컴퓨터로 계산한다. 이어서 상이한 점도를 갖는 재생된 포토레지스트를 1500 rpm의 일정한 스핀 속도 하에서 기판 상에 코팅하고 나노스팩(Nanospac)에 의해 포토레지스트의 스핀 코팅된 필름 두께를 측정한다. 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.

표 2.

필름 두께 H_f (Å)	고체 함량 C_0 (g/ml)	점도 μ_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

회귀 분석을 표 2의 실험 데이터에 적용시킴으로써, 하기의 등식이 유도된다:

[등식 (4)]

$$\ln(H_f) = \alpha \times \ln(C_0) + \beta \times \ln(\mu_0) + 7.926$$

상기 식에서,

$$\alpha = 0.520$$

$$\beta = 0.737$$

$$r^2 = 0.948$$

일정한 스핀 속도(본 실시예에서 1,500 rpm) 하에서, 표적 두께에 상응하는 포토레지스트의 고체 함량 및 점도를 상기 등식으로부터 얻을 수 있다. 예를 들어, 포토레지스트의 표적 두께가 10750 Å인 경우, 그의 고체 함량 및 점도는 하기 등식 (5)에 일치해야 한다:

[등식 (5)]

$$K = \alpha \times \ln(C_0) + \beta \times \ln(\mu_0) = 1.36$$

포토레지스트 재생 공정

본 실시예에서, 폐 포토레지스트를 하기 2 가지 방식 중 하나로 처리한다, 즉 폐 포토레지스트가 회석된 상태인 경우, 폐 용액을 회전 증발기에 놓아 감압 하에서 농축시켜 과잉의 세척 용매를 제거하고; 작동 압력을 3 cm Hg 하에서 유지시키며, 온도는 30 °C 하에서 조절하고; 상기 폐 포토레지스트가 농축된 상태인 경우, 폐 포토레지스트를 PM과 PMP의 혼합물로 회석하여 그의 점도 및 고체 함량을 조절한다. 농축 또는 회석 공정에서, 폐 포토레지스트를 590 nm의 파장에서 분광 광도계에 의해 모니터하고 그의 점도를 측정한다. 첨가된 회석 용매의 농축 시간 또는 양을 등식 (5)를 사용하여 측정한다. 폐 포토레지스트의 흡광도 및 점도가 등식 (5)에 일치하는 경우, 상기 농축 또는 회석 공정을 멈춘다. 이어서 조절된 폐 포토레지스트를 1.0 μm, 0.2 μm 및 0.1 μm 필터 멤브레인에 차례로 통과시켜 상기 중의 미립자 물질을 제거하여 반도체 공정의 요건을 충족시킨다. 상기와 같이 조절되고 여과된 폐 포토레지스트는 재생된 포토레지스트로서 재사용될 수 있으며, 상기 는 고정된 스핀 속도 하에서 10750 Å의 필름 두께를 생성시킬 수 있다.

재생된 포토레지스트의 품질 측정

본 실시예에서, 재생된 포토레지스트를 하기의 방식으로 시험한다: 재생된 포토레지스트를 5 초의 가속화 시간 및 17 초간 1500 rpm의 스핀 속도 하에서 카이조(Kaijo) 스핀 코터를 사용하여 크롬-도금된 유리 기판 상에 분배시킨다. 그 후에, 상기 유리 기판을 100 °C 하에서 18 초간 가볍게 소성시킨다. 나노스팩을 사용하여 필름 두께 및 균일성을 측정한다. 결과는 표 3에 나타낸 바와 같다.

이어서 하기의 단계들에 의해 노출시키고 현상시켜 반도체 공정에 대한 재생된 포토레지스트의 적부를 시험한다: 상기 가볍게 소성시킨 포토레지스트-코팅된 기판을 90 초간 스텝퍼 니콘(stepper Nikon) FX602K를 사용하여 노출시키고, 이어서 2.38% 테트라메틸 암모늄 하이드록사이드(TMAH)로 현상시키고, 표 3에 나타낸 바와 같이 결과를 검사한다.

표 3.

번호	실시 조건	필름 두께 허용 기준: 10000 ± 1400 Å	균일성 허용 기준: 2%	노출 및 현상
1	감압 하에 30 °C의 수온에서 농축시킴	11301 Å	1.27 %	통과
2	감압 하에 30 °C의 수온에서 농축시킴(재현성 시험)	9659 Å	1.55 %	통과
3	PM과 PMP의 혼합물을 농축된 페 포토레지스트에 가함	10887 Å	0.94 %	통과
4	PM과 PMP의 혼합물을 농축된 페 포토레지스트에 가함(재현성 시험)	11243 Å	0.76 %	통과

발명의 효과

상기 결과는 본 발명에 따른 포토레지스트 재생 방법을 사용하여 재생시킨 재생된 포토레지스트의 필름 두께 및 균일성이 반도체 공정의 요건에 부합하며, 그의 추가적인 노출 및 현상도 또한 상기 공정 요건을 만족시킴을 보인다.

본 발명의 바람직한 실시태양들을 실시예에 개시하였다. 그러나, 이들 실시예를 본 발명의 실제적으로 적용 가능한 범위에 대한 제한으로서 해석해서는 안 되며, 그 자체, 모든 변경 및 변형들은 다른 실시태양들을 포함하여 본 발명의 사상 및 첨부된 청구의 범위로부터 이탈됨 없이 본 발명의 보호된 범위 및 청구의 범위 내에 있을 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기의 단계들을 포함하는, 포토레지스트 재생의 모니터 방법:

(a) 페 포토레지스트를 포토레지스트 희석제에 의해 상이한 점도(μ_o)로 희석하는 단계;

(b) 상기 상이한 점도(μ_o)를 갖는 포토레지스트들의 고체 함량(C_o)과 코팅된 그의 두께(H_f)를 고정된 스핀 속도 하에서 측정하는 단계;

(c) 상기 단계 (a) 및 (b)를 사용하여 페 포토레지스트의 점도, 고체 함량 및 필름 두께의 관계를 확립시킴으로써, 하기 등식 (1)에서 상수 k_o , α 및 β 의 값을 얻는 단계:

등식 (1)

$$H_f = k_o C_o^{\alpha} \mu_o^{\beta};$$

(d) 실제 실행시 목적하는 표적 두께를 상기 단계 (c)에서 얻은 기지의 상수 k_o , α 및 β 와 함께 등식 (1) $H_f = k_o C_o^{\alpha} \mu_o^{\beta}$ 에 대입시켜 재생된 포토레지스트의 표적 고체 함량과 점도를 계산하는 단계; 및

(e) 재생시키려는 포토레지스트의 고체 함량과 점도를 모니터하여 상기 단계 (d)에서 얻은 표적 값에 대한 근사치를 관찰하여 상기 포토레지스트가 재생 포토레지스트로서 재생될 수 있는지의 여부를 결정하는 단계.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 단계 (a)에서 포토레지스트 희석제가 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PM)와 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 프로피오네이트(PMP)의 혼합물인 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 단계 (b)에서 포토레지스트의 고체 함량을 흡광도의 측정으로부터 얻는 방법.

청구항 4.

하기의 단계들을 포함하는 포토레지스트의 재생 방법:

(a) 감압 하에서 농축에 의해 폐 포토레지스트 용액으로부터 과잉의 용매를 뽑아내거나 또는 상기 폐 포토레지스트 용액을 포토레지스트 희석제로 희석하여 그의 고체 함량 및 점도를 조절하는 단계;

(b) 농축 또는 희석제 첨가 후에 상기 폐 포토레지스트의 고체 함량(C_0) 및 점도(μ_0)를 모니터하는 단계;

(c) 상기 농축되거나 희석된 폐 포토레지스트의 고체 함량 및 점도가, 고정된 스핀 속도 하의 표적 두께(H_f)를 얻기 위해 제 1 항의 모니터 방법에 의해 측정된 소정의 값에 도달하는 경우 상기 농축 또는 희석 과정을 중단하는 단계; 및

(d) 상기 농축되거나 희석된 폐 포토레지스트를 여과 장치에 통과시켜 상기 중의 미립자들을 제거하고 재사용될 수 있는 재생된 포토레지스트를 수득하는 단계.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 폐 포토레지스트의 고체 함량이 새로운 포토레지스트의 고체 함량보다 낮은 경우, 단계 (a)에서 감압 하의 농축을 수행하는 방법.

청구항 6.

제 4 항에 있어서, 폐 포토레지스트의 고체 함량이 새로운 포토레지스트의 고체 함량보다 높은 경우, 단계 (a)에서 포토레지스트 희석제에 의한 희석을 수행하는 방법.

청구항 7.

제 4 항에 있어서, 단계(a)의 농축 공정에서 절대 압력이 3 cm Hg 미만이고 작동 온도가 0 내지 40 °C인 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 단계 (a)의 농축 공정에서 절대 압력이 3 cm Hg 미만이고 작동 온도가 30 °C인 방법.

청구항 9.

제 4 항에 있어서, 단계 (a)에서 포토레지스트 희석제가 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PM)와 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 프로피오네이트(PMP)의 혼합물인 방법.

청구항 10.

제 4 항에 있어서, 단계 (b)에서 포토레지스트의 고체 함량을 흡광도의 측정으로부터 얻는 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, 단계 (b)에서 흡광도를 400 내지 700 nm의 파장 범위에 걸쳐 측정하는 방법.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 흡광도를 590 nm에서 측정하는 방법.

청구항 13.

제 4 항에 있어서, 단계 (d)에서 여과 장치가 0.1 내지 1.0 μm 범위의 포어 사이즈를 갖는 하나 이상의 필터 멤브레인을 포함하는 방법.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 단계 (d)에서 여과 장치가 일렬로 배열된 1.0 μm , 0.2 μm 및 0.1 μm 필터 멤브레인을 상기 순서로 포함하는 방법.

청구항 15.

제 4 항에 있어서, 상기 폐 포토레지스트 용액이 광전자(optoelectric) 또는 반도체 공정으로부터의 폐 포토레지스트 용액을 포함하는 방법.

청구항 16.

회전 증발기, 용매 분배 장치, 저온 수욕, 및 수력 흡입 펌프를 포함하는, 폐 포토레지스트 조절 장치;

분광 광도계 및 점도계를 포함하는, 모니터 장치; 및

1.0 내지 0.1 μm 범위의 포어 사이즈를 갖는 하나 이상의 필터를 포함하는, 여과 장치

를 포함하는 포토레지스트 재생 시스템.

청구항 17.

제 16 항에 있어서, 상기 회전 증발기의 작동 압력이 3 cm Hg 미만인 포토레지스트 재생 시스템.

청구항 18.

제 16 항에 있어서, 상기 여과 장치가 일렬로 배열된 1.0 μm , 0.2 μm 및 0.1 μm 필터 멤브레인을 상기 순서로 포함하는 포토레지스트 재생 시스템.

청구항 19.

제 16 항에 있어서, 상기 모니터 장치에서 분광 광도계가 400 내지 700 nm의 파장 범위에 걸쳐 흡광도를 측정하는 포토레지스트 재생 시스템.

청구항 20.

제 4 항의 방법으로부터 수득된, 재생된 포토레지스트.

도면

도면1

감압 하의 농축에 의해 폐 포토레지스트 용액으로부터 과잉의 용매를 뽑아내거나 포토레지스트 회석제(PM 과 PMP의 혼합물)로 폐 포토레지스트 용액을 회석한다.



농축 또는 회석 후에 폐 포토레지스트의 고체 함량과 점도를 모니터한다.



농축되거나 회석된 폐 포토레지스트의 흡광도 및 점도가 컴퓨터로 계산된 값에 근접할 때 농축 또는 용매의 첨가를 중단한다.

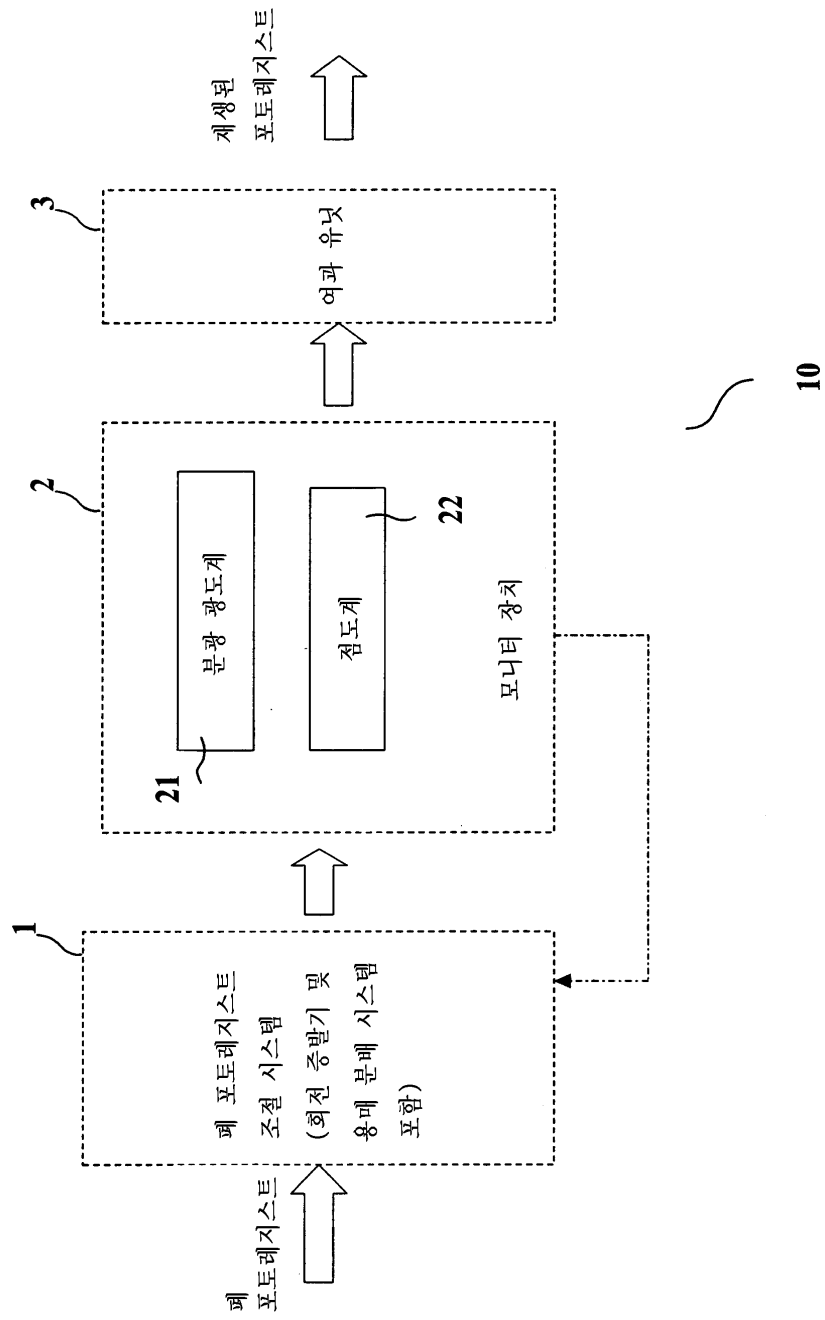


농축되거나 회석된 폐 포토레지스트를 여과 장치를 통해 여과시켜 상기 중의 미립자를 제거한다.



재생된 포토레지스트

도면2



도면3

