公告本

申請日期	88 年 11 月 11 日
案號	88119678
類別	H03F 3/30, H01L 21/27

（以上各欄由本局填註）

A4
C4

461989

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、~~發明~~ ~~新型~~ 名稱	中文	顯像裝置
	英文	
二、~~發明~~ ~~創作~~ 人	姓名	(1) 永澤耕一 (2) 釘澤伸一 (3) 小竹光一
	國籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國神奈川縣藤澤市湘南台四丁目二一－二摩那美湘南二〇二 (2) 日本國神奈川縣橫浜市南區中里三丁目二五－一〇 (3) 日本國神奈川縣橫浜市中區本牧三之谷五一－五
三、申請人	姓名（名稱）	(1) 東京應化工業股份有限公司 東京応化工業株式会社
	國籍	(1) 日本
	住、居所（事務所）	(1) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地
	代表人姓名	(1) 中根久

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

裝 訂 線

461989

申請日期	88 年 11 月 11 日
案號	88119678
類別	

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	
	英文	
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	⑷ 戶田昭三
	國籍	⑷ 日本
	住、居所	⑷ 日本國神奈川縣茅崎市茅崎二丁目四－九－二〇一
三、申請人	姓名（名稱）	
	國籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓名	

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
ＩＰＣ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　　1998 年 11 月 12 日　10-321870　　☑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】

本發明係於有關液晶基板製程，印刷電路板製程，半導體元件製程等，顯像處理結束選擇性曝光之光阻劑（感光性樹脂）之裝置，尤其有關顯像液可回復疲勞與可長期使用之顯像裝置。

【先行技術】

光阻劑之顯像係使用四甲基銨氫氧化物（tetrametyl ammonium hydrooxide TMAH）等有機鹼水溶液或氫氧化鈉等之無機鹼水溶液，正（positive）型光阻劑時係溶解曝光部分加以去除，負（negative）型光阻劑時則溶解未曝光部分加以去除。

進行顯像時，顯像液係與光阻劑中之酸或空氣中之二氧化碳及氧氣發生反應而鹼濃度降低，其顯像能力就會降低。

又，在顯像液中因光阻劑本身溶解，顯像液中之光阻劑濃度也會慢慢地增高。並且，當顯像液中之光阻劑濃度變高時光阻劑之溶解性變高不僅是必須去除之部分連需要留住之部分也增加溶解速度，而會發生殘膜率減低，圖案變細，發生浮渣（scum）等現象。

用來消除上述問題之先行技術，揭示於日本特許第2561578號公報之技術係爲人所知曉。

此先行技術係關於顯像液之鹼濃度爲使用導電率計加以檢出，關於顯像液中之光阻劑濃度就使用吸光光度計檢

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（2）

出，依據這些檢測值將顯像液之一部分排出或補給顯像液原液或純水，即時調整顯像液。

【發明所欲解決之問題】

於上述之先行技術，記載有因由於光阻劑之溶解致使顯像液會變成棕褐色，所以，作爲吸光光度計之測定波長，較佳爲使用波長４８０ｎｍ之光線。

然而，波長４８０ｎｍ附近之吸收，係被認爲是起因於光阻劑中之樹脂成分（例如配醛樹脂（novolac resine）與感光性成分（例如，醌二疊氮化物（quinondiazido）基含有化合物）之副反應（二疊氮化物基之疊氮化物偶合反應）之吸收。因此，附著時間之經過進行顯像液之變色或混濁，若長期間使用顯像液時，吸光度與光阻劑濃度之對應關係就發生偏差，而具有發生光阻劑圖案之尺寸變化之問題。

又，依光阻劑之種類其吸收波長域會有所不同，所以欲進行精度良好之測定時，每光光阻劑之種類不同時必須變更測定波長頗麻煩。

【解決問題之手段】

第１圖（ａ）係表示作爲光阻劑材料之酚醛樹脂之濃度與折射率關係之圖表，（ｂ）係表示作爲光阻劑之聚羥基苯乙烯（polyhydrostryrene）樹脂之濃度與折射率關係之圖表，如這些圖表所示，本發明人等發現了顯像液之折射

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（3）

率，在測定所用之光線波長，顯像液之溫度及壓力在一定條件下，只對於溶解在顯像液之光阻劑濃度定量地發生變化，得到了幾乎不會影響顯像液之經時性變色或混濁之見解。並且，根據此見解完成了本發明。

亦即，有關本發明之顯像裝置，係具備；測定在顯像液中所溶解之光阻劑濃度之光阻劑濃度測定手段，與將顯像液中之光阻劑濃度位於所設定範圍內之光阻劑濃度調整手段，與測定顯像液之鹼濃度之鹼濃度測定手段，與將顯像液之鹼濃度位於所設定範圍內之鹼濃度調整手段，上述光阻劑濃度測定手段係依據顯像液之折射率來算出光阻劑濃度者。

作爲測定折射率之機器，則使用阿匹折射率，布爾法比折射率，探針（probe）型折射率，流動晶胞（flow cell）型折射率等，其中尤其可連續地測定液體折射率之探針型折射率，流動晶胞型折射率較佳。又，關於測定波長並沒有特別加以限制，但是，例如２１０～１２６０ｎｍ，尤其以４３０～６６０ｎｍ測定。

又，作爲依據折射率之光阻劑濃度之計算法，例如預先測定濃度已知之基準顯像液之折射率，由此折射率與測定折射率之差值來算出光阻劑濃度。

並且，依據上述所算出之光阻劑濃度來調整顯像液之光阻劑濃度，但是作爲其手段，則顯像液之補給，部分顯像液之廢棄或組合這些者爲適當。

又，作爲上述鹼濃度測定手段，係例如依據顯像液之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

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（4）

導電率來算出鹼濃度者，並且，作爲上述鹼濃度調整手段，係純水之補給，部分顯像液之廢棄，高濃度顯像液之補給或這些之組合者爲適當。

【發明之實施形態】

茲依據附圖說明本發明之實施形態如下。在此，第2圖係有關本發明之顯像裝置之全體圖，圖中1係將濃度調整爲2．38重量%之顯像新液槽，2係將濃度調整爲20重量%之高濃度顯像液槽，3係超純水供給源，這些槽1，2及供給源3係分別經由閥1a，2a，3a連接於配管4，在此配管4之途中不僅設有泵浦P1（由氮等惰氣加壓送液時就不必要）及過濾器，並且，連結於顯像液貯留槽5。

顯像液貯留槽5係由負載傳感器6（load cell）所支持，由負載傳感器6所檢出之顯像液貯留槽5之總重量爲傳輸至重量控制裝置7。從這重量控制裝置7之訊號來開閉排洩用配管8，顯像新液槽1之閥1a，高濃度顯像液槽2之閥2a，超純水之供給源3之閥3a。

又，在顯像液貯留槽5連接有計測用配管10，在這計測用配管10設有泵浦p2，折射率計11及導電率計12，由折射率計11所檢測之顯像液之折射率爲傳輸至折射率控制裝置13，由導電率計12所檢測之導電率爲傳輸至導電率控制裝置14。

並且，從折射率控制裝置13之訊號來開閉排洩用配

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（5）

管8之閥9及顯像新液槽1之閥1a，由導電率控制裝置14之訊號來開閉排洩用配管8之閥9，高濃度顯像液槽2之閥2a，超純水供給源3之閥3a。

又，顯像液貯留槽5內之顯像液係經由配管15取出。亦即，在配管15設有泵浦P3，藉此泵浦P3之驅動所取出之顯像液爲經由溫度調整機16送至噴嘴17。

在上述配管15之途中設有切換閥18，藉操作此切換閥18，將供給於噴嘴17之顯像液經由配管4流回至顯像液貯留槽5。

另一方面，在噴嘴17之下方配置有顯像機組20。此顯像機組20係由馬達所迴轉之夾具21吸附玻璃基板或半導體晶圓等之基板W，倘噴嘴17爲開縫狀時，將此對於基板W使其平行移動而將顯像液塗敷於基板W表面。又若噴嘴17爲管狀時就從噴嘴17塗敷於基板W表面。並且藉迴轉基板將顯像液均勻地沾到基板W表面。

又，在夾具21外側形成有回收從基板W飛濺之顯像液之環狀回收溝22，並且，在其外側形成有回收沖洗液之環狀回收溝23，回收於環狀回收溝22之顯像液係由備有泵浦P4之配管24暫且貯留於槽25，接著由備有泵浦P5之配管26流回顯像液貯留槽5。

按，槽5，槽25之上部空間，爲了顯像液不會由空氣中之二氧化碳而劣化，成爲惰氣雰圍較佳，爲了抑制濃度變化成爲高濕度且惰氣雰圍尤其更佳。

茲將使用上述構成之顯像裝置之顯像方法說明如下。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（6）

首先，打開閥1a將槽1內之濃度調整爲2.38重量%之顯像新液供給於顯像液貯留槽5，若負載傳感器6檢測出顯像液貯留槽5之重量已變成既定值時，由來自重量控制裝置7之訊號關閉閥1a。

接著，將切換閥18位於循環側之狀態下驅動泵浦P3，將顯像液透過溫度調整機16加以循環，當顯像液之溫度變成一定時，將切換閥18切換至噴嘴17側，從噴嘴17供給顯像液於曝光後之基板W。

在此，作爲噴嘴17使用開縫噴嘴（slit nozzle），由於將此開縫噴嘴平行移動於基板W，將顯像液塗敷於基板W全面。

當既定量之顯像液供給於基板W時，切換閥18再次切換爲循環側。此後，靜置既定時間進行顯像處理。結束顯像後，將基板W以低速迴轉，甩掉基板W上之顯像液，將顯像液回收於環狀回收溝220

接著，將基板W以高速迴轉，從沒有圖示之沖洗液供給手段對於基板W供給沖洗液（純水）。由於這沖洗液係將基板W以高速迴轉，所以由離心力較上述顯像液飛測至更外側。於是，由設於環狀回收溝22外側之環狀回收溝23回收，廢棄沖洗液。

另一方面，由環狀回收溝22回收之顯像液係如上述暫且貯留於槽25，由備有過濾器之配管26流回至顯像液貯留槽5。

顯像液貯留槽5內之顯像液，係由折射率計11及導

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（7）

電率計12測定折射率與導電率，所測定之折射率將被傳輸至折射率控制裝置13，導電率將被傳輸至導電率控制裝置14。

並且，在折射率控制裝置13，係依據所測定之折射率自動地計算從預先所製作之檢量線所換算之光阻劑濃度，又導電率控制裝置14，係從所測定之導電率算出顯像液之鹼濃度。

並且，倘所計算之光阻劑濃度較規定值爲高時，就從折射率控制裝置13對於排洩用配管8之閥9傳輸打開訊號，而從顯像液貯留槽5內廢棄顯像液。

欲廢棄之量將在重量控制裝置7設定。例如，將由重量控制裝置7所管理之顯像液貯留槽5之總重量之範圍，設定成8～10kg時，廢棄到顯像液貯留槽5之總重量直到變成8kg爲止，接著，就打開閥1a供給顯像新液直到顯像液貯留槽5之總重量變成10kg爲止。

反復進行以上之操作直到光阻劑濃度變成爲規定範圍爲止。按，若顯像液貯留槽5內之顯像液量少時，就不進行顯像液之廢棄，只進行顯像新液之供給。

另一方面，由導電率控制裝置14所計算之鹼濃度變成較設定值爲低時，由來自導電率控制裝置14之訊號打開高濃度顯像液槽2之閥2a，在顯像液貯留槽5供給高濃度顯像液，相反地，若鹼濃度變成較設定值爲高時，由來自導電率控制裝置14之訊號打開超純水供給源3之閥3a，對於顯像液貯留槽5供給純水。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（8）

並且，由重量控制裝置7所計算之顯像液貯留槽5之重量變成較規定值爲低時，由重量控制裝置7之訊號打開閥1a，顯像新液將供給於顯像液貯留槽5。

第3圖及第4圖係有關另實施例之顯像裝置之全體圖，第3圖所示之顯像裝置，係在顯像液貯留槽5側方配置第2顯像液貯留槽51，從這第2顯像液貯留槽51對於噴嘴17供給顯像液。

藉構成爲如此，顯像液之品質上，量上就可做到安定供給，例如，如圖示，可同時管理從複數顯像機組所回收之顯像液。

又，第4圖所示之顯像裝置，將顯像機組20之構造由運送輥輪52可連續地處理基板W。

茲就具體性之實施例與比較例說明如下。

（實施例1）

使用第2圖所示之裝置，由以下之條件顯像處理了5000片之感光性基板。

- 感光性基板之尺寸：550mm×650mm
- 感光性層：塗敷，乾燥含有鹼可溶性酚醛樹脂與有苯醌二疊氮化物基化合物所成之i線正型光阻劑組成物選擇性地進行曝光。
- 顯像液貯留槽之容量：100公升
- 一次（基板1片）之顯像處理所使用之顯像液量：0.6公升

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（9）

- 一次顯像處理所溶解之光阻劑量（曝光部之光阻劑量）：0.27g
- 回收顯像液中之溶解光阻劑濃度之設定範圍（上限）：0.15重量%
- 回收顯像液中之鹼（TMAH）濃度之設定範圍：2.38重量%℃10%
- 一次之顯像時間：30秒
- 折射率計：（探針型折射率計：製品名「PRO-75」（株）Atago製）
- 折射率之測定波長：Na-D線（λ=589.3nm）
- 測定顯示：23℃

在顯像液貯留槽經常可填充100公升之顯像液，由來自重量控制裝置之訊號來補充顯像新液，又當光阻劑濃度達到0.15重量%時，補充顯像新液直到光阻劑濃度下降到0.1重量%爲止。

（結果）

處理5000片之感光性基板花了42小時。又，在顯像處理中所補充之顯像新液之總量爲約590公升。

又完成顯像處理之5000片之感光性基板上，都得到了形狀良好之光阻劑圖案。

（比較例1）

於實施例1，替代折射率計使用吸光光度計，將溶解

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（10）

光阻劑濃度測定，由測定波長（４８０ｎｍ）之吸光光度測定進行之外，則與實施例１相同條件，顯像處理了５０００片之感光性基板。

（結果）

顯像處理所花之時間，及關於光阻劑圖案形成，雖然與實施例１之間沒有甚麼差別，但是顯像處理中所補充之顯像新液之總量爲約６２０公升。所以，在比較例與實施例１相較將多使用了顯像新液約３０公升之結果。

（實施例２）

除了將感光性層之鹼可溶性酚醛樹脂由聚羥苯乙烯（hydroxy styrene）替代之外，其他則與實施例１同樣處理了感光性基板。

（結果）

處理５０００片感光性基板花了４２小時。又，在顯像處理中所補充之顯像新液之總量爲約５９０公升。

又，結束顯像處理之５０００片之感光性基板上，確認了都形成有良好之光阻劑圖案。

（比較例２）

於實施例２，替代折射率計使用吸光光度計，將溶解光阻劑濃度測定，由測定波長（４８０ｎｍ）之吸光光度測定進行之外，則與實施例１相同條件，顯像處理了５０００片之感光性基板。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
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（11）

（結果）

不能進行光阻劑濃度之定量性測定，超過處理片數4000片時起光阻劑圖案之殘膜率就降低，發現了發生浮渣等之現象。

【發明效果】

如以上所說明，若依據本發明，作爲測定溶解於顯像液中之光阻劑濃度之手段，因依據顯像液之折射率算出光阻劑濃度，所以，不必變更測定波長，即使顯像液發生變色或混濁時也可正確地測定顯像液中之光阻劑濃度。

【圖式之簡單說明】

第1圖（a）係表示作爲光阻劑材料之酚醛樹脂濃度與折射率關係之圖表，（b）係表示作爲光阻劑材料之聚羥苯乙烯樹脂濃度與折射率關係之圖表。

第2圖係有關本發明之顯像裝置之全體圖。

第3圖係有關另實施例之顯像裝置之全體圖。

第4圖係有關另實施例之顯像裝置之全體圖。

【符號之說明】

1…顯像新液槽，2…高濃度顯像液槽，3…超純水供給源，4、8、10、15、26…配管，1a、2a、3a、9…閥，5…顯像液貯留槽，6…負載傳感器，7…重量控制裝置，11…折射率計，12…導電率計，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

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（12）

１３…折射率控制裝置，１４…導電率控制裝置，１６…溫度調整機，１７…噴嘴，１８…切換閥，２０…顯像機組，２１…夾具，２２…顯像液環狀回收溝，２３…沖洗液環狀回收溝，２５…槽，５１…第２顯像液貯留槽，５２…運送輥輪，Ｐ１、Ｐ２、Ｐ３…泵浦，Ｗ…基板。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：顯像裝置）

本發明之課題係不必變更測定波長，即使顯像液發生變色或混濁時也可正確地測定顯像液中之光阻劑（photoresist）濃度。

本發明之解決手段，係顯像液貯留槽５內之顯像液，爲由折射率計１１及導電率計１２測定折射率與導電率，所測定之折射率係傳送至折射率控制裝置１３，導電率係傳送至導電率控制裝置１４，在折射率控制裝置１３係依據所測定之折射率，從預先製作之檢量線所換算之光阻劑濃度自動地被計算，又在導電率控制裝置１４，則從所測定之導電率算出顯像液之鹼濃度。並且，所計算之光阻劑濃度較規定值爲高時，就從折射率控制裝置１３向排洩用配管８之閥７傳輸打開訊號，而從顯像激貯留槽５內廢棄顯像液。

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1．一種顯像裝置，其係將施加選擇性曝光處理之光阻劑（感光性樹脂）迟顯像處理之裝置，其特徵爲：

具備；此顯像裝置係測定溶解於顯像液中之光阻劑之濃度之光阻劑濃度測定手段，與使顯像液中之光阻劑濃度位於設定範圍內之光阻劑濃度調整手段，與測定顯像液之鹼濃度之鹼濃度測定手段，與使顯像液之鹼濃度位於所設定範圍內之鹼濃度調整手段，上述光阻劑濃度測定手段係依據顯像液之折射率來算出光阻劑濃度。

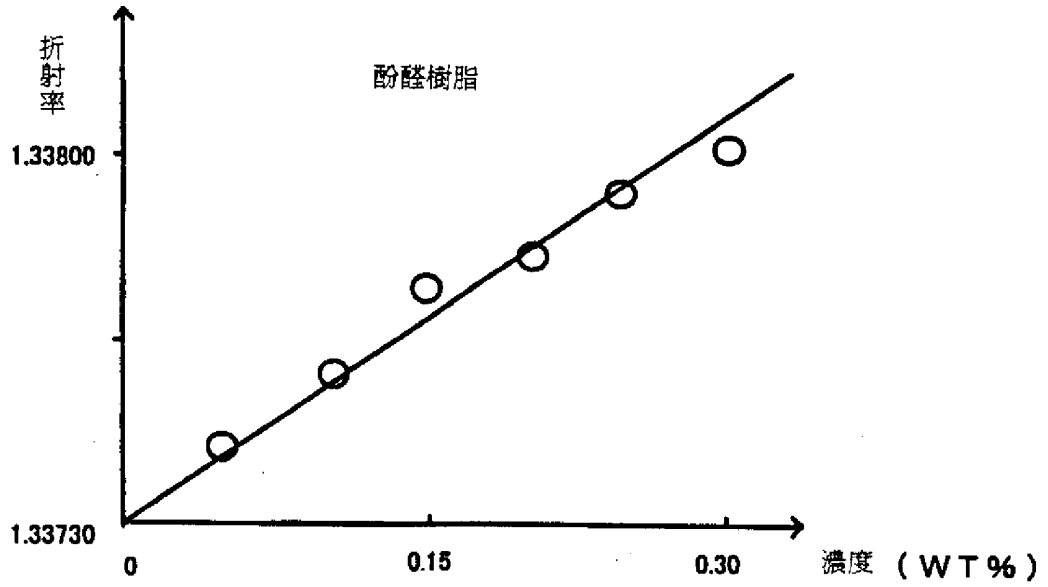
2．如申請專利範圍第1項之顯像裝置，其中上述光阻劑濃度調整手段，係顯像液之補給，廢棄部分顯像液或將這些組合者。

3．如申請專利範圍第1項之顯像裝置，其中上述鹼濃度調整手段，係純水之補給，廢棄部分顯像液，高濃度顯像液之補給或這些之組合者。

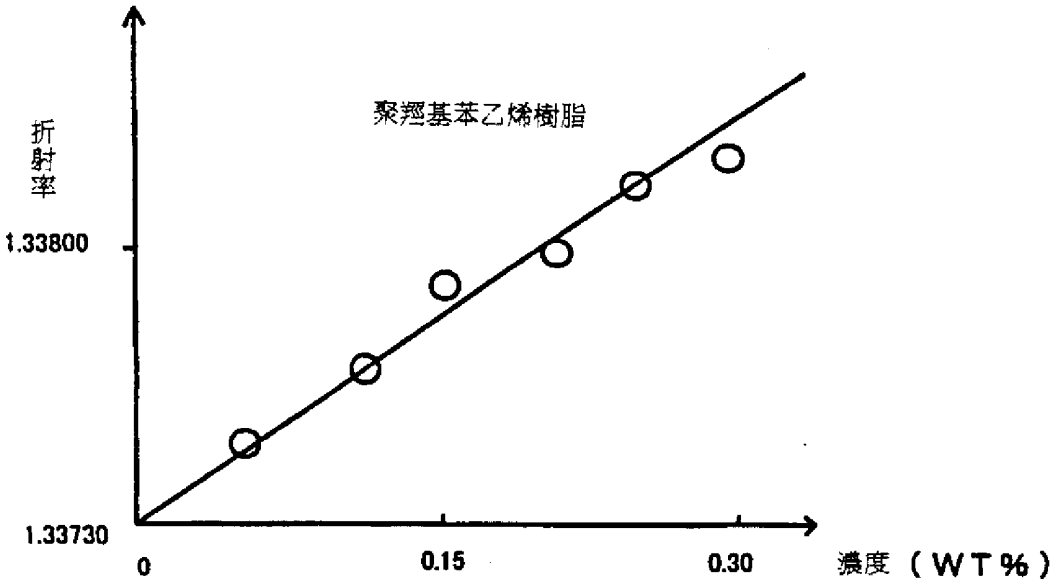
4．如申請專利範圍第1項，第2項，第3項任一項之顯像裝置，其中上述鹼濃度測定手段，係依據顯像液之導電率來算出鹼濃度。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

第1圖

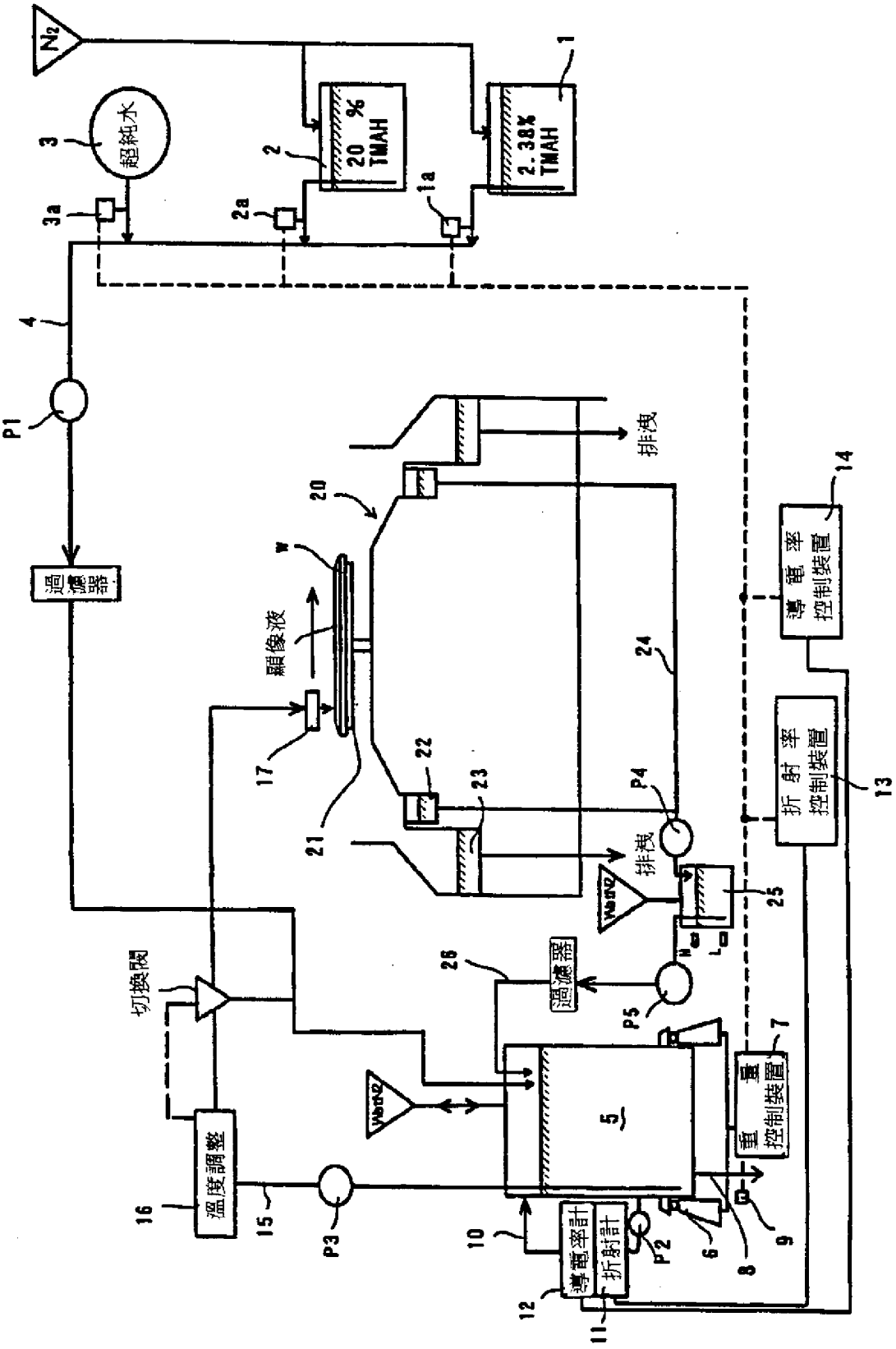

折射率
1.33800
1.33730
酚醛樹脂
0
0.15
0.30
濃度（WT%）

（ a ）

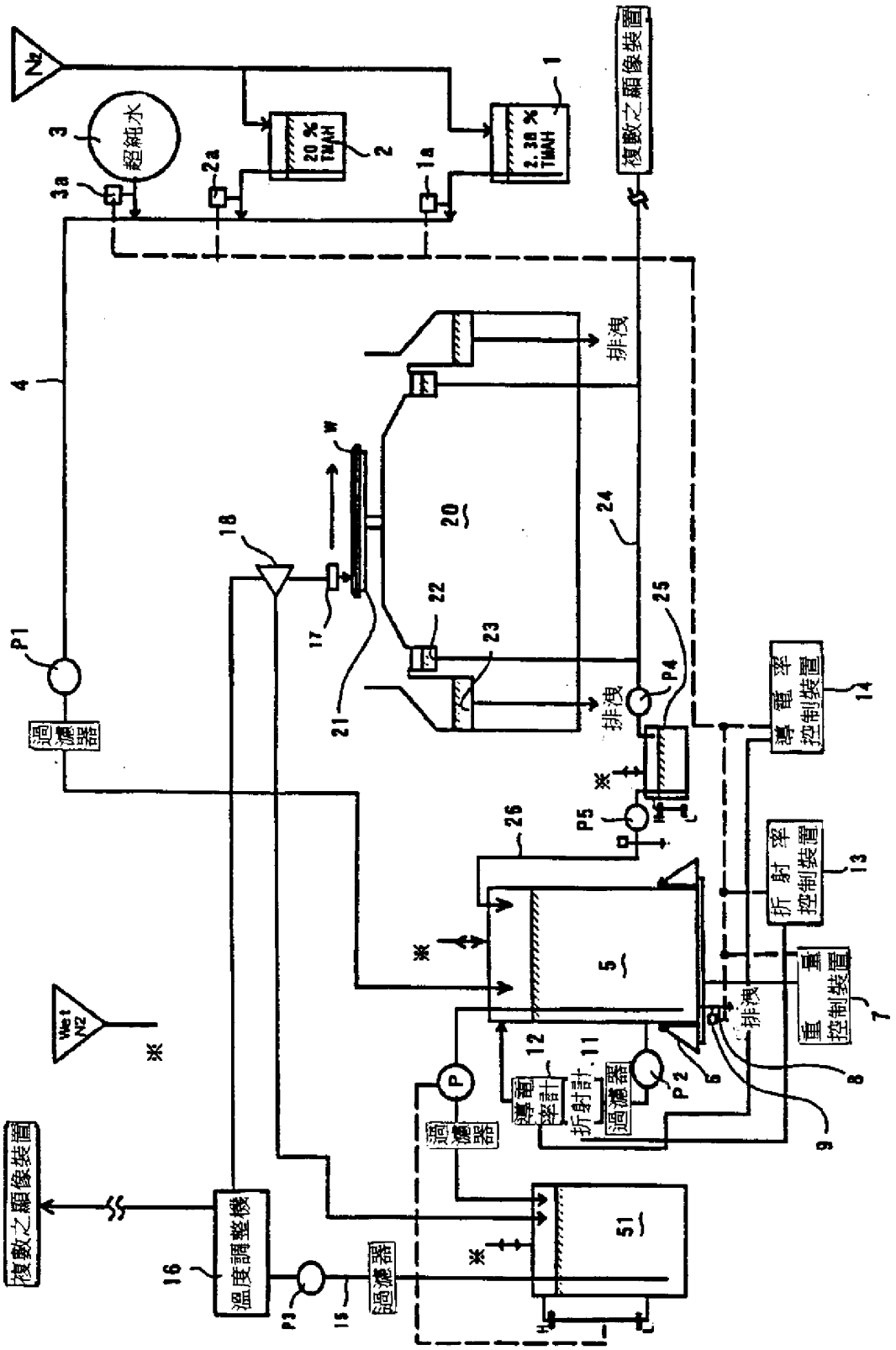

折射率
1.33800
1.33730
聚羥基苯乙烯樹脂
0
0.15
0.30
濃度（WT%）

（ b ）

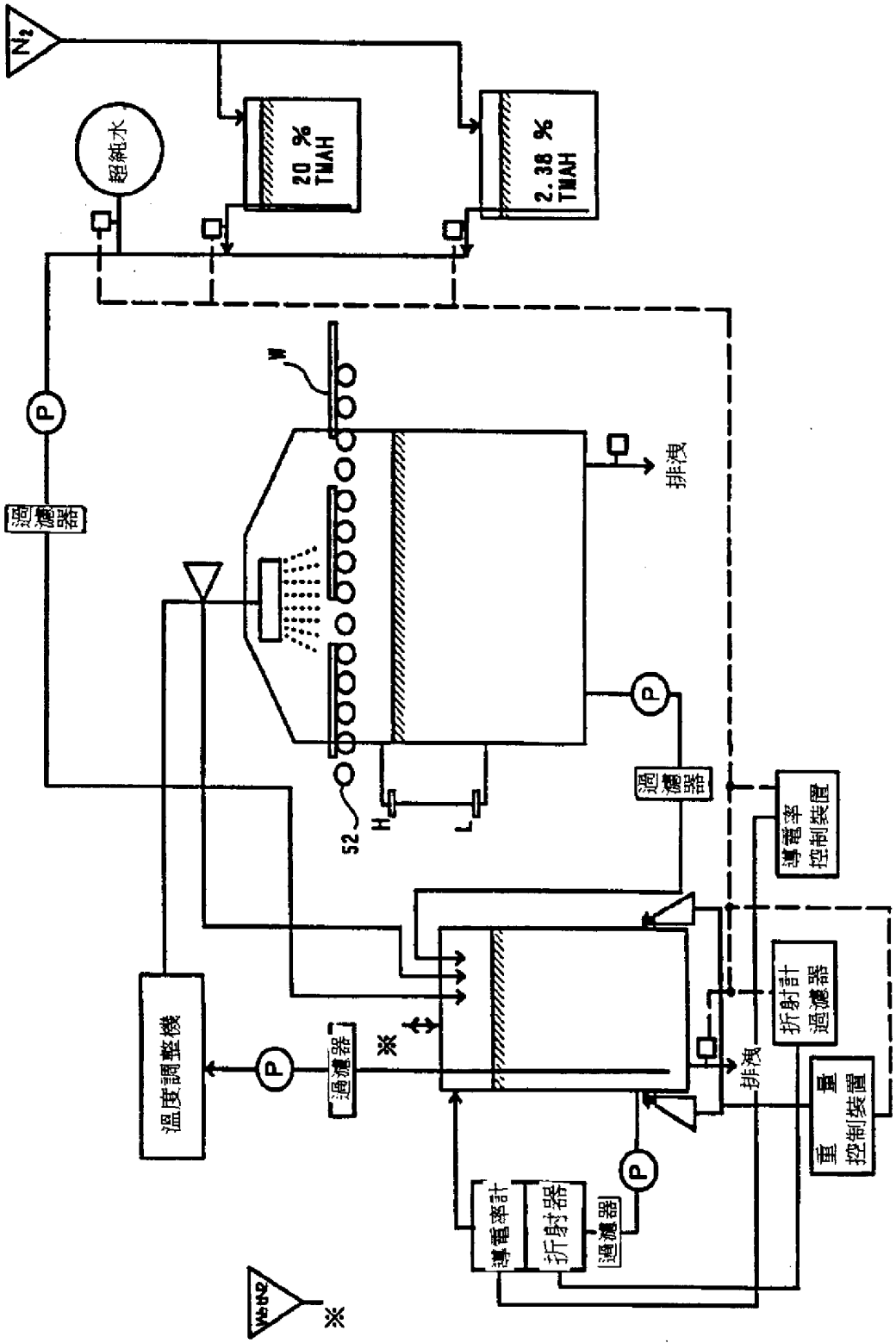
第2圖


N2
超純水
20 % TMAH
2.38% TMAH
過濾器
顯像液
排洩
導電率控制裝置
折射率控制裝置
切換閥
溫度調整
重量控制裝置
導電率計
折射計
P1
P2
P3
P4
P5
1
1a
2
2a
3
3a
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
20
21
22
23
24
25
26

第3圖


N2
超純水
20 % TMAH
2.38 % TMAH
複數之顯像裝置
排洩
過濾器
導電率控制裝置
折射率控制裝置
重量控制裝置
導電率計
折射計
過濾器
Wet N2
溫度調整機
複數之顯像裝置
過濾器

第4圖


N2
超純水
20 % TMAH
2.38 % TMAH
W
排液
過濾器
52
H
L
過濾器
導電率控制裝置
折射計過濾器
排液
重量控制裝置
溫度調整機
過濾器
※
導電率計
折射器
過濾器
※