



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월11일
(11) 등록번호 10-1568460
(24) 등록일자 2015년11월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7006391
- (22) 출원일자(국제) 2010년08월20일
심사청구일자 2015년01월30일
- (85) 번역문제출일자 2012년03월12일
- (65) 공개번호 10-2012-0080172
- (43) 공개일자 2012년07월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/064038
- (87) 국제공개번호 WO 2011/040140
국제공개일자 2011년04월07일
- (30) 우선권주장
JP-P-2009-230642 2009년10월02일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2000340491 A*
JP2003178944 A*
KR1020050120412 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 10 항

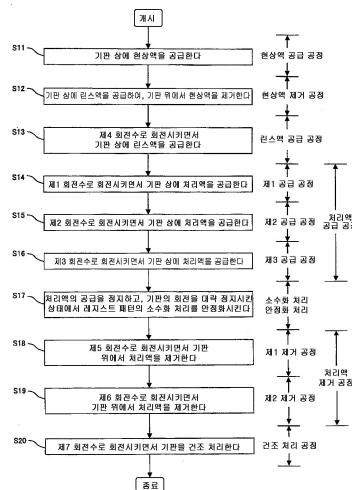
심사관 : 계원호

(54) 발명의 명칭 현상 처리 방법

(57) 요약

레지스트 패턴이 현상된 후, 린스액이 공급된 기판 상에, 레지스트 패턴을 소수화하는 소수화제가 하이드로플루오로에테르로 희석되어 이루어지는 처리액을 공급하는 처리액 공정과, 처리액의 공급을 정지하고, 기판의 회전을 대략 정지한 상태에서, 레지스트 패턴의 소수화 처리를 안정화시키는 소수화 처리 안정화 공정과, 처리액이 공급된 기판 위로부터 처리액을 제거하는 처리액 제거 공정을 포함한다. 소수화제는 트리메틸실릴디메틸아민이다.

대 표 도 - 도7



명세서

청구범위

청구항 1

레지스트 패턴이 현상된 후, 린스액이 공급된 기판 상에, 상기 레지스트 패턴을 소수화하는 소수화제가 하이드로플루오로에테르로 희석되어 이루어지는 처리액을 공급하는 처리액 공급 공정과,

상기 처리액이 공급된 상기 기판 위로부터 상기 처리액을 제거하는 처리액 제거 공정
을 포함하고,

상기 처리액 공급 공정은,

상기 기판을 제1 회전수로 회전시키면서, 상기 기판 상에 상기 처리액을 공급하는 제1 공급 공정과,

상기 제1 공급 공정 후에, 상기 기판을 상기 제1 회전수보다 높은 제2 회전수로 회전시키면서, 상기 기판 상에 상기 처리액을 공급하는 제2 공급 공정과,

상기 제2 공급 공정 후에, 상기 기판을 상기 제2 회전수보다 낮은 제3 회전수로 회전시키면서, 상기 기판 상에 상기 처리액을 공급하는 제3 공급 공정

을 포함하고,

상기 처리액 공급 공정 전에, 상기 기판을 상기 제1 회전수보다 낮은 제4 회전수로 회전시키면서, 상기 기판 상에 상기 린스액을 공급하는 린스액 공급 공정을 포함하는 현상 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 처리액 공급 공정 후, 상기 처리액 제거 공정 전에,

상기 처리액의 공급을 정지하고, 상기 기판의 회전을 정지한 상태에서, 상기 레지스트 패턴의 소수화 처리를 안정화시키는 소수화 처리 안정화 공정을 포함하는 현상 처리 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 소수화제는 트리메틸실릴디메틸아민인 것인 현상 처리 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 처리액 제거 공정은,

상기 기판을 제5 회전수로 회전시키면서, 상기 기판 위로부터 상기 처리액을 제거하는 제1 제거 공정과,

상기 제1 제거 공정 후에, 상기 기판을 상기 제5 회전수보다 높은 제6 회전수로 회전시키면서, 상기 기판 위로부터 상기 처리액을 제거하는 제2 제거 공정

을 포함하는 것인 현상 처리 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 처리액 제거 공정을, 상기 기판 상에 린스액을 공급하면서 행하는 현상 처리 방법.

청구항 7

기판을 처리할 때에 린스액을 공급하는 공정을 포함하는 기판 처리 방법에 있어서,

상기 기판의 표면 위를 소수화하는 소수화제가 하이드로플루오로에테르로 희석되어 이루어지는 처리액을 공급하는 처리액 공급 공정과,

상기 처리액이 공급된 상기 기판 위로부터 상기 처리액을 제거하는 처리액 제거 공정
을 포함하고,

상기 처리액 공급 공정은,

상기 기판을 제1 회전수로 회전시키면서, 상기 기판 상에 상기 처리액을 공급하는 제1 공급 공정과,
상기 제1 공급 공정 후에, 상기 기판을 상기 제1 회전수보다 높은 제2 회전수로 회전시키면서, 상기 기판
상에 상기 처리액을 공급하는 제2 공급 공정과,

상기 제2 공급 공정 후에, 상기 기판을 상기 제2 회전수보다 낮은 제3 회전수로 회전시키면서, 상기 기판
상에 상기 처리액을 공급하는 제3 공급 공정
을 포함하고,

상기 처리액 공급 공정 전에, 상기 기판을 상기 제1 회전수보다 낮은 제4 회전수로 회전시키면서, 상기 기판
상에 상기 린스액을 공급하는 린스액 공급 공정을 포함하는 기판 처리 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 처리액 공급 공정 후, 상기 처리액 제거 공정 전에,

상기 처리액의 공급을 정지하고, 상기 기판의 회전을 정지한 상태에서, 레지스트 패턴의 소수화 처리를 안정화
시키는 소수화 처리 안정화 공정을 포함하는 기판 처리 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 소수화제는 트리메틸실릴디메틸아민인 것인 기판 처리 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 처리액 제거 공정은,

상기 기판을 제5 회전수로 회전시키면서, 상기 기판 위로부터 상기 처리액을 제거하는 제1 제거 공정과,
상기 제1 제거 공정 후에, 상기 기판을 상기 제5 회전수보다 높은 제6 회전수로 회전시키면서, 상기 기판 위로
부터 상기 처리액을 제거하는 제2 제거 공정
을 포함하는 것인 기판 처리 방법.

청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 처리액 제거 공정을, 상기 기판 상에 린스액을 공급하면서 행하는 기판 처리
방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 레지스트가 도포되어 노광 처리된 기판에 대하여 현상 처리를 행하는 현상 처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

반도체 디바이스 제조의 포토리소그래피 공정에서는, 반도체 기판(이하, 「기판」 또는 「웨이퍼」라고 함)의
표면에 포토레지스트를 도포하여, 레지스트 상에 마스크 패턴을 노광시키고, 이것을 현상하여 웨이퍼 표면에 레

지스트 패턴을 형성하고 있다.

[0003] 이러한 포토리소그래피 공정에 있어서, 현상 처리는, 예컨대 패들(paddle)식이나 디프(dip)식 등의 방법에 의해 이루어진다. 예컨대, 패들식은 웨이퍼에 현상액을 공급하고, 한편, 디프식은 현상액 속에 웨이퍼를 침지시켜 현상 처리를 진행시키고, 그 후에는 각각 순수 등을 이용한 세정액으로서의 린스액을 웨이퍼 상에 공급하여 현상액을 씻어 버린다. 그리고 마지막으로, 웨이퍼로부터 린스액을 제거하기 위해서, 에어 블로우나 웨이퍼의 회전 등을 행함으로써 건조 처리를 한다.

[0004] 한편, 최근 반도체 디바이스의 미세화는 더한층 진행되고 있어, 미세하고 또 종횡비가 좋은 레지스트 패턴이 출현하고 있다. 이러한 레지스트 패턴은 미세하고 또 종횡비가 높기 때문에, 예컨대 상기 건조 처리에서 린스액이 각 패턴 사이에서 빠져나올 때에, 린스액의 표면 장력에 의해 패턴 사이에 인력이 생김으로 인한, 소위 「패턴 붕괴」의 문제가 발생한다. 이러한 패턴 붕괴를 방지하기 위해서, 건조 처리를 하기 전에, 린스액보다 표면 장력이 작은 유기 용매를 기판 상에 공급하는 현상 처리 방법이 있다.

[0005] 예컨대, 린스액을 제거할 때의 패턴 붕괴를 방지하기 위해서, 레지스트 패턴이 현상된 기판 상에 린스액을 공급하고, 린스액이 공급된 기판 상에, 불소를 포함하는 유기 용제를 포함하는 처리액을 공급하는 현상 처리 방법이 있다(예컨대, 특허문현 1 참조).

선행기술문현

특허문현

[0006] (특허문현 0001) 일본 특허 공개 2003-178943호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그런데, 린스액을 제거할 때의 패턴 붕괴를 방지하기 위해서, 린스액이 공급된 기판 상에, 불소를 포함하는 유기 용제를 포함하는 처리액을 공급할 때에, 다음과 같은 문제가 있다.

[0008] 차세대 노광 기술로서 EUV(Extreme Ultra-Violet: 극단 자외선) 노광이 개발되고 있어, 레지스트 패턴의 한층 더한 미세화가 진행되고 있다. 더욱이, 미세화된 레지스트 패턴을 마스크로 해서 에칭하여, 레지스트 패턴의 하층에 있는 피에칭막에 레지스트 패턴을 전사하기 위해서, 에칭 조건에 따라서 레지스트 패턴의 높이를 현재 상태보다 증대시키는 경우가 있다. 레지스트 패턴의 높이를 증대시키면, 현상, 린스를 한 후의 건조 처리 시에, 순수의 표면 장력과, 레지스트 패턴에 대한 순수의 접촉각과의 관계에 의해, 레지스트 패턴 사이에서 물이 빠질 때에 패턴 붕괴가 발생하는 경우가 있다.

[0009] 본 발명은 상기한 점에 감안하여 이루어진 것으로, 레지스트 패턴을 더욱 미세화하여, 그 높이를 증대시켰을 때라도, 기판 상의 린스액을 제거할 때에, 패턴 붕괴를 방지할 수 있는 현상 처리 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 과제를 해결하기 위해서 본 발명에서는 다음에 설명하는 각 수단을 강구한 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 레지스트 패턴이 현상된 후, 린스액이 공급된 기판 상에, 상기 레지스트 패턴을 소수화하는 소수화제가 하이드로플루오로에테르로 희석되어 이루어지는 처리액을 공급하는 처리액 공급 공정과, 상기 처리액이 공급된 상기 기판 위로부터 상기 처리액을 제거하는 처리액 제거 공정을 포함하는 현상 처리 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 레지스트 패턴을 더욱 미세화하여, 그 높이를 증대시켰을 때라도, 기판 상의 린스액을 제거할 때에, 패턴 붕괴를 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013]

도 1은 본 발명의 실시형태에 따른 도포 현상 처리 시스템의 평면도이다.

도 2는 도 1에 도시하는 도포 현상 처리 시스템의 정면도이다.

도 3은 도 1에 도시하는 도포 현상 처리 시스템의 배면도이다.

도 4는 본 발명의 실시형태에 따른 현상 처리 유닛을 도시하는 평면도이다.

도 5는 도 4에 도시하는 현상 처리 유닛을 도시하는 단면도이다.

도 6은 본 발명의 실시형태에 따른 처리액 공급 기구를 도시하는 도면이다.

도 7은 현상 처리 유닛을 이용한 현상 처리 방법의 각 공정의 순서를 설명하기 위한 흐름도이다.

도 8은 현상 처리 유닛을 이용한 현상 처리 방법의 각 공정을 행할 때의 측면도(1)이다.

도 9는 현상 처리 유닛을 이용한 현상 처리 방법의 각 공정을 행할 때의 측면도(2)이다.

도 10은 현상 처리 유닛을 이용한 현상 처리 방법의 각 공정을 행할 때의 측면도(3)이다.

도 11은 현상 처리할 때의 레지스트 패턴을 도시하는 확대 단면도이다.

도 12는 패턴 사이에 린스액이 존재할 때에, 린스액의 접촉각과 패턴을 쓰러뜨리려는 힘의 관계를 설명하기 위한 도면이다.

도 13은 TMSDMA를 TFE로 희석하여 이루어지는 처리액이 레지스트 패턴의 표면을 소수화하는 소수화 처리에서의 반응 메카니즘을 설명하는 도면이다.

도 14는 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2의 각각을 행한 후의 레지스트 패턴에 대해서 접촉각을 측정한 결과를 도시하는 그레프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014]

이하, 본 발명의 실시형태를 도면에 기초하여 설명한다.

[0015]

도 1 내지 도 3은 본 발명에 따른 도포 현상 처리 시스템의 전체 구성을 도면으로, 도 1은 그 평면도, 도 2는 정면도 및 도 3은 배면도이다.

[0016]

도포 현상 처리 시스템(1)은 카세트 스테이션(10), 처리 스테이션(11) 및 인터페이스부(12)를 일체로 접속한 구성을 갖는다. 카세트 스테이션(10)은 페처리 기판으로서 반도체 웨이퍼(W)를 웨이퍼 카세트(CR)에 의해 복수장, 예컨대 25장 단위로, 시스템에 대하여 외부로부터 반입하거나 또는 외부로 반출한다. 또한, 카세트 스테이션(10)은 웨이퍼 카세트(CR)에 대하여 웨이퍼(W)를 반입·반출한다. 처리 스테이션(11)은 도포 현상 공정 시에 1장씩 웨이퍼(W)에 정해진 처리를 실시하는 매엽식의 각종 처리 유닛을 정해진 위치에 다단 배치하여 이루어진다. 인터페이스부(12)는 처리 스테이션(11)과, 이 처리 스테이션(11)에 인접하여 설치되는 노광 장치(도시하지 않음) 사이에서 웨이퍼(W)를 전달한다.

[0017]

카세트 스테이션(10)은 도 1에 도시하는 바와 같이, 카세트 배치대(20), 웨이퍼 반송체(21)를 갖는다. 카세트 배치대(20)에서는, 카세트 배치대(20) 상의 돌기(20a)의 위치에, 복수 개, 예컨대 4개까지의 웨이퍼 카세트(CR)가 각각의 웨이퍼 출입구를 처리 스테이션(11) 측으로 향하게 하여 X 방향으로 일렬로 배치되어 있다. 웨이퍼 반송체(21)는 카세트 배열 방향(X 방향) 및 웨이퍼 카세트(CR) 내에 수납된 웨이퍼의 웨이퍼 배열 방향(Z 방향)으로 이동 가능하게 설치되어 있다. 또한, 웨이퍼 반송체(21)는 각 웨이퍼 카세트(CR)에 선택적으로 액세스하도록 되어 있다. 또한, 웨이퍼 반송체(21)는 θ 방향으로 회전 가능하게 구성되며, 후술하는 바와 같이 처리 스테이션(11) 측의 제3조(G3)의 다단 유닛부에 속하는 열라인먼트 유닛(ALIM) 및 익스텐션 유닛(EXT)에도 액세스할 수 있도록 되어 있다.

[0018]

처리 스테이션(11)에서는, 도 1에 도시하는 바와 같이, 중심부에 수직 반송형의 메인 웨이퍼 반송 기구(22)가 설치되고, 그 둘레에 모든 처리 유닛이 1조 또는 복수의 조에 걸쳐 다단으로 배치되어 있다. 이 예에서는, 5조 (G1, G2, G3, G4, G5)의 다단 배치 구조로 되어 있다. 제1 및 제2조(G1, G2)의 다단 유닛은 시스템 정면(도 1에 있어서 앞쪽) 측에 병렬 배치되어 있다. 제3조(G3)의 다단 유닛은 카세트 스테이션(10)에 인접하여 배치되어 있다. 제4조(G4)의 다단 유닛은 인터페이스부(12)에 인접하여 배치되어 있다. 제5조(G5)의 다단 유닛은 배후 측에 배치되어 있다. 한편, 제5조(G5)는 메인 웨이퍼 반송 기구(22)의 메인 터너스를 위해 레일(25)을 따라서 이

동할 수 있게 구성되어 있다.

[0019] 도 3에 도시하는 바와 같이, 메인 웨이퍼 반송 기구(22)는 웨이퍼 반송 장치(46)를 상하 방향(Z 방향)으로 승강 가능하도록 장비하고 있다. 통형 지지체(49)는 모터(도시하지 않음)의 회전축에 접속되어 있고, 이 모터의 회전 구동력에 의해서, 상기 회전축을 중심으로 하여 웨이퍼 반송 장치(46)와 일체로 회전한다. 따라서, 이 웨이퍼 반송 장치(46)는 θ 방향으로 회전 가능하게 되어 있다. 웨이퍼 반송 장치(46)는 반송 아암(48)을 갖고 있다.

[0020] 도 2에 도시하는 바와 같이, 제1조(G1)에서는, 컵(CP) 안에서 웨이퍼(W)를 스펀 척에 얹어 정해진 처리를 행하는 2대의 스피너형 처리 유닛, 예컨대 레지스트 도포 처리 유닛(COT) 및 본 발명에 따른 현상 처리 유닛(DEV)이 아래에서부터 순서대로 2단으로 쌓여 올려진다. 제2조(G2)에서도, 2대의 스피너형 처리 유닛, 예컨대 레지스트 도포 처리 유닛(COT) 및 현상 처리 유닛(DEV)이 아래에서부터 순서대로 2단으로 쌓여 올려진다. 레지스트 도포 처리 유닛(COT)에서는 레지스트액의 배액(排液)이 기구적으로나 메인더너스면에서나 번거로우므로, 이와 같이 하단에 배치하는 것이 바람직하다. 그러나, 필요에 따라서 상단에 배치하는 것도 가능하다.

[0021] 한편, 제1조(G1), 제2조(G2)에는, Z 방향의 하측 등의 빈 스페이스에, 레지스트 도포 처리 유닛(COT) 및 현상 처리 유닛(DEV)에 각종 처리액을 공급하기 위한 케미컬실(13)이 형성되더라도 좋다.

[0022] 도 3에 도시하는 바와 같이, 제3조(G3)에서는, 웨이퍼(W)를 배치대에 얹어 정해진 처리를 행하는 오븐형의 처리 유닛, 예컨대 아래에서부터 순서대로 쿨링 유닛(COL), 어드하전(adhesion) 유닛(AD), 열라인먼트 유닛(ALT), 익스텐션 유닛(EXT), 프리베이킹 유닛(PAB), 및 포스트 익스포져 베이킹 유닛(PEB)이 쌓여 올려진다. 제4조(G4)에서도, 오븐형의 처리 유닛, 예컨대 아래에서부터 순차 쿨링 유닛(COL), 익스텐션 쿨링 유닛(EXTCOL), 익스텐션 유닛(EXT), 프리베이킹 유닛(PAB), 및 포스트 익스포져 베이킹 유닛(PEB)이 쌓여 올려진다. 한편, 현상 후에 가열 처리를 하기 위한 포스트 베이킹 유닛이 배치되더라도 좋다.

[0023] 이와 같이 처리 온도가 낮은 쿨링 유닛(COL), 익스텐션 쿨링 유닛(EXTCOL)을 하단에 배치하고, 처리 온도가 높은 베이킹 유닛(PAB)이나 포스트 익스포져 베이킹 유닛(PEB)을 상단에 배치한다. 이 상하 배치에 의해, 유닛 사이의 열적인 상호 간섭을 적게 할 수 있다. 그러나, 랜덤한 다단 배치로 하는 것도 가능하다.

[0024] 인터페이스부(12)는 깊이 방향에서는 처리 스테이션(11)과 동일한 치수를 갖지만, 폭 방향에서는 작은 사이즈로 만들어져 있다. 인터페이스부(12)의 정면부에는 가반성(可搬性)의 픽업 카세트(CR)와 정치형(定置型)의 베퍼 카세트(BR)가 2단으로 배치되고, 배면부에는 주변 노광 장치(23)가 배치되며, 중앙부에는 웨이퍼 반송체(24)가 설치되어 있다. 이 웨이퍼 반송체(24)는 X, Z 방향으로 이동하여 양카세트(CR, BR) 및 주변 노광 장치(23)에 액세스하도록 되어 있다. 또한, 웨이퍼 반송체(24)는 θ 방향으로 회전 가능하게 구성되어, 처리 스테이션(11) 측의 제4조(G4)의 다단 유닛에 속하는 익스텐션 유닛(EXT)에도, 또 인접하는 노광 장치 측의 웨이퍼 전달대(도시하지 않음)에도 액세스할 수 있도록 되어 있다.

[0025] 도 4 및 도 5는 본 발명의 실시형태에 따른 현상 처리 유닛(DEV)을 도시하는 평면도 및 단면도이다. 이 현상 처리 유닛(DEV)의 중앙부에는, 웨이퍼 반송 장치(46)의 반송 아암(48)이 진퇴 가능하게 설치된 환형의 컵(CP)이 배치되어 있다. 컵(CP)의 내측에는, 웨이퍼(W)를 수평으로 유지하는 스펀 척(52)이 배치되어 있다. 스펀 척(52)은 진공 흡착에 의해서 웨이퍼(W)를 고정 유지한 상태에서 구동 모터(54)에 의해서 회전 구동된다. 구동 모터(54)는 유닛 바닥판(50)에 형성된 개구(50a)에 승강 이동 가능하게 배치되며, 알루미늄으로 이루어지는 캡형의 플랜지 부재(58)를 통해, 에어 실린더를 포함하는 승강 구동 수단(60) 및 승강 가이드 수단(62)과 결합되어 있다. 이러한 승강 기구에 의해, 메인 웨이퍼 반송 기구(22)와의 사이에서 웨이퍼(W)를 전달할 수 있게 된다.

[0026] 도 5에 도시하는 바와 같이, 컵(CP) 안에 수용된 웨이퍼(W) 상에 있어서, 이 웨이퍼(W)의 표면에 현상액을 공급하기 위한 현상액 노즐(36)이 노즐 스캔 아암(37)의 선단부에 부착되어 있다. 이 현상액 노즐(36)에는 공급관(31a)이 접속되어 있고, 이 공급관(31a)를 통해 현상액 공급 기구(31)로부터 현상액이 공급되도록 되어 있다. 이 현상액 노즐(36)은 긴 형상을 가지며, 예컨대 도시하지 않는 복수의 구멍 또는 슬릿형으로 형성된 공급구로부터 현상액이 공급되도록 되어 있다. 노즐 스캔 아암(37)은 유닛 바닥판(50) 위에 한 방향(Y 방향)으로 부설된 가이드 레일(39) 상에서 수평 이동 가능한 수직 지지 부재(40)의 상단부에 부착되어 있고, 도시하지 않는 Y 방향 구동 기구에 의해서 수직 지지 부재(40)와 일체로 Y 방향으로 이동하도록 되어 있다. 또한, 노즐 스캔 아암(37)은 수직 지지 부재(40)를 따라서 Z 방향으로도 이동할 수 있게 구성되어 있으며, 현상액 노즐(36)과, 스펀 척(52)에 의해 유지된 웨이퍼(W) 사이의 거리를 조절할 수 있게 되어 있다.

[0027] 또한, 노즐 유지체(27)에 유지되어 웨이퍼(W) 표면에 린스액을 공급하기 위한 린스 노즐(15)이 상기 현상액 노즐(36)과 마찬가지로, 노즐 스캔 아암(17) 및 수직 지지 부재(26)에 의해, 가이드 레일(39)을 따라서 Y 방향으

로 이동 가능하게 설치되어 있다. 린스 노즐(15)에는 공급관(32a)이 접속되어 있고, 이 공급관(32a)을 통해 린스액 공급 기구(32)로부터 린스액이 공급되도록 되어 있다. 여기서 린스액으로서는, 예컨대 순수를 사용한다. 이 노즐 스캔 아암(17)도 수직 지지 부재(26)를 따라서 이동 가능하게 구성되어 있으며, 린스 노즐(15)과, 스픈척(52)에 의해 유지된 웨이퍼(W) 사이의 거리를 조절할 수 있게 되어 있다.

[0028] 컵(CP)의 주변에는, 노즐 유지체(28)에 유지되며, 웨이퍼(W) 상의 레지스트 패턴의 표면을 소수화하는 소수화제를, 불소를 포함하는 유기 용제로 회석하여 이루어지는 처리액을 공급하기 위한 처리액 노즐(16)이 노즐 스캔 아암(18)의 선단에 부착되어 있다. 이 노즐 스캔 아암(18)은 모터(19)에 의해, 이 모터(19)를 중심으로 하여 Θ 방향으로 회동 가능하게 설치되어 있다. 처리액 노즐(16)에는 공급관(33a)이 접속되어 있고, 이 공급관(33a)을 통해 처리액 공급 기구(33)로부터 처리액이 공급되도록 되어 있다. 여기서, 레지스트 패턴을 소수화하는 소수화제로서는, 특별히 한정되지 않고, 예컨대 분자 중에 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 로 표기되는 실릴기를 갖는 화합물을 이용할 수 있다. 일례로서, TMSDMA(트리메틸실릴디메틸아민)을 들 수 있다. 또한, 소수화제를 회석하는 불소를 포함하는 유기 용제로서는, 예컨대 순수보다 휘발성이 높은 하이드로플루오로에테르(HFE)계 용제(메틸퍼플루오로이소부틸에테르와 메틸퍼플루오로부틸에테르를 혼합한 것, 또는 이들 단독)를 사용할 수 있다. 또한, 크실렌, 헥사메틸디실라잔 등도 이용할 수 있다. 한편, 이 하이드로플루오로에테르(HFE)계 용제는 레지스트를 녹이지 않을 정도의 용제이며, 레지스트 상에 공급하더라도 문제는 없다.

[0029] 컵(CP) 안의 바닥부에는, 웨이퍼 상에 공급된 현상액, 린스액 및 처리액을 배액하기 위한 배액관(57)이 설치되어 있어, 도시하지 않는 시스템 밖으로 배액되도록 되어 있다. 또한, 컵(CP)의 바닥부에는, 현상액이나 처리액의 공급에 의해 발생한 미스트 등, 컵(CP) 안의 분위기를 배기하기 위한 배기관(59)이 설치되어 있으며, 통상 운전 시에는 전공 펌프(51)에 의해 항상 배기 상태가 된다.

[0030] 또한, 컵(CP)에는, 컵(CP)의 온도를 계측하는 온도 센서(64)가 부착되어 있고, 더욱이 이 컵(CP)의 온도를 조정하기 위한 온도 조절 히터(65)가 설치되어 있다. 이 온도 조절 히터(65)는 컵(CP) 전체의 온도를 정해진 온도, 통상 시에는 예컨대 23°C 전후로 조정하도록 되어 있다.

[0031] 더욱이, 컵(CP)에서의 배기관(59) 및 배액관(57)에도 마찬가지로, 배기관(59) 및 배액관(57)의 온도를 계측하는 온도 센서(66 및 67)와, 각각 배기관(59) 및 배액관(57)의 온도를 조정하는 온도 조절 히터(68 및 69)가 부착되어 있다.

[0032] 현상액 공급 기구(31), 린스액 공급 기구(32) 및 처리액 공급 기구(33)는 각각 제어부(30)의 지령에 기초하여, 현상액, 린스액 및 처리액을 각각 현상액 노즐(36), 린스 노즐(15) 및 처리액 노즐(16)에 공급하도록 되어 있다. 또한, 이 제어부(30)는 상기 각 처리액 공급 타이밍의 제어와 함께, 구동 모터(54)의 회전수를 제어하는 모터 컨트롤러(34)에 지령을 송출하여, 통괄적인 처리를 한다.

[0033] 또한, 제어부(30)는, 예컨대 상기 온도 센서(64, 66, 67)에 의해 각 부(部)를 계측하여, 이 계측된 온도가 정해진 정상 범위 내에 없으면 이상이라고 간주하고, 경고 장치(45)는 이것을 받아 어떠한 경고를 하게 되어 있다. 이 경고 장치로서는, 예컨대 경고 부저나 경고등 혹은 조작 디스플레이 상의 경고 표시 등을 이용할 수 있다.

[0034] 도 6은 본 발명의 실시형태에 따른 처리액 공급 기구를 도시하는 도면이다. 처리액 공급 기구(33)는 소수화제를 HFE로 회석하여 이루어지는 처리액을 저장하는 처리액 저장 탱크(71)를 갖는다. 처리액 저장 탱크(71)는 처리액을 공급하는 공급관(33a)의 일단과 접속되고, 공급관(33a)은 제어부(30)에 의해 개폐 제어 가능하게 설치된 밸브(72)를 통해, 전술한 바와 같이, 그 타단이 처리액 노즐(16)에 접속되어 있다.

[0035] 처리액 저장 탱크(71)에는, 처리액을 혼합하여 조정하기 위해서, HFE를 공급하는 HFE 공급관(73), TMSDMA인 소수화제를 공급하는 소수화제 공급관(74)의 일단이 접속되어 있다. 또한, 처리액 저장 탱크(71)의 내부를 가압하여 공급관(33a)에 처리액을 공급하기 위한, 예컨대 N_2 가스 등의 가압 가스 공급관(75)이 접속되어 있다. 또한, 처리액 저장 탱크(71) 내에는, 공급된 소수화제 및 HFE를 교반하여 혼합하기 위한 교반 기구(76)가 설치되어 있다. 교반 기구(76)는 처리액 저장 탱크(71)의 내부에 설치된 교반부(77)와, 처리액 저장 탱크(71)의 외부에 설치되며, 교반부(77)를 제어부(30)에 의해 제어 가능하게 회전 구동하는 모터(78)를 갖고 있다. 또한, 처리액 저장 탱크(71)에는, 저장되는 처리액의 액면의 상한과 하한을 검지하여, 제어부(30)에 검지된 신호를 보내는 액면계(79)가 설치되어 있다.

[0036] HFE 공급관(73)은 제어부(30)에 의해 개폐 제어 가능하게 설치된 밸브(80), 마찬가지로 제어부(30)에 의해 제어 가능하게 설치된 펌프(81)를 통해, 그 타단이 HFE를 공급하는 HFE 공급원(82)에 접속되어 있다.

- [0037] 소수화제 공급관(74)은 제어부(30)에 의해 개폐 제어 가능하게 설치된 밸브(83)를 통해, 그 타단이 소수화제 공급원(84)에 접속되어 있다. 소수화제 공급원(84)은 HFE에 비해서 미량의 소수화제를 적량으로 공급할 수 있으며, 예컨대 소수화제를 시린지를 통해 공급하는 시린지 펌프(85)와, 제어부(30)에 의해 제어 가능하게 설치되며, 시린지 펌프(85)를 구동하는 모터(86)를 갖고 있다.
- [0038] 가압 가스 공급관(75)은 제어부(30)에 의해 개폐 제어 가능하게 설치된 밸브(87)를 통해, 그 타단이 예컨대 N₂ 가스 등을 공급하는 가압 가스 공급원(88)에 접속되어 있다.
- [0039] 이와 같이 하여 구성된 처리액 공급 기구(33)에서는, 제어부(30)로부터의 제어에 기초하여, 밸브(80)가 열려, HFE 공급원(82)으로부터 펌프(81)를 경유해, HFE 공급관(73)을 통해 정해진 유량의 HFE가 처리액 저장 탱크(71)에 공급된다. 또한, HFE와 정해진 혼합비가 되도록, 제어부(30)로부터의 제어에 기초하여, 밸브(83)를 열어, 모터(86)가 구동하는 시린지 펌프(85)로부터 소수화제 공급관(74)을 통해 소수화제가 처리액 저장 탱크(71)에 공급된다. 공급된 HFE 및 소수화제는 교반 기구(76)에 의해 균일하게 교반되어, 처리액 저장 탱크(71)에 저장된다. 이러한 처리액 저장 탱크(71)에의 HFE 및 소수화제의 공급 및 혼합은 연속적 또는 단속적으로 이루어지며, 액면계(79)에 의해 검지되는 액면이 상한 및 하한 사이에 있도록, 그 액량이 유지된다.
- [0040] 이와 같이 하여 처리액이 저장된 처리액 저장 탱크(71)로부터 처리액 노즐(16)에 처리액을 공급할 때에는, 밸브(87)가 열려, 가압 가스 공급원(88)으로부터 가압 가스 공급관(75)을 통해 처리액 저장 탱크(71)에 가압 가스가 공급된다. 그리고, 밸브(72)가 열려, 공급관(33a)을 통해 처리액 노즐(16)에 처리액을 공급한다. 한편, 처리액 노즐(16)에의 처리액의 공급을 정지할 때는, 공급관(33a)의 밸브(72)를 닫고, 밸브(87)를 닫아, 가압 가스 공급원(88)으로부터의 가압 가스의 공급도 정지한다.
- [0041] 이어서, 이상 설명한 도포 현상 처리 시스템(1)의 일련의 처리 공정에 관해서 설명한다.
- [0042] 우선, 카세트 스테이션(10)에 있어서, 웨이퍼 반송체(21)가 카세트 배치대(20) 위의 처리전 웨이퍼를 수용하고 있는 카세트(CR)에 액세스하여, 그 카세트(CR)로부터 1장의 웨이퍼(W)를 빼낸다. 빼내어진 웨이퍼(W)는 열라인 먼트 유닛(ALIM)에 반송되어, 위치맞춤이 이루어진다. 그 후, 웨이퍼(W)는 메인 웨이퍼 반송 기구(22)에 의해 어드히전 유닛(AD)에 반송되어 소수화 처리가 이루어지고, 계속해서 쿨링 유닛(COL)에 반송되어 정해진 냉각 처리가 이루어진다. 그 후, 레지스트 도포 처리 유닛(COT)에 반송되어 레지스트 도포 처리가 이루어지고, 프리베이킹 유닛(PAB)에 반송되어 정해진 가열 처리가 이루어지며, 쿨링 유닛(COL)에 반송되어 정해진 냉각 처리가 이루어진다. 그 후, 웨이퍼 반송체(24)에 의해 인터페이스부(12)를 통해 도시하지 않는 노광 장치에 반송되어 노광 처리가 이루어진다. 노광 처리가 종료된 웨이퍼(W)는 포스트 익스포저 베이킹 유닛(PEB)에 반송되어 정해진 가열 처리가 이루어지고, 이어서 현상 처리 유닛(DEV)에 반송되어 현상 처리가 이루어진다. 현상 처리 후에, 정해진 가열 처리(포스트 베이킹)가 이루어지는 경우도 있다. 그 후, 웨이퍼(W)는 쿨링 유닛(COL)에 반송되어 정해진 냉각 처리가 이루어지고, 익스텐션 유닛(EXT)을 통해 카세트(CR)에 복귀된다.
- [0043] 이어서, 도 7 내지 도 11을 참조하여, 현상 처리 유닛을 이용한 현상 처리 방법에 관해서 설명한다. 도 7은 각 공정의 순서를 설명하기 위한 흐름도이다. 도 8 내지 도 10은 각 공정을 행할 때의 측면도이며, 도 11은 현상 처리할 때의 레지스트 패턴을 도시하는 확대 단면도이다.
- [0044] 도 7에 도시하는 바와 같이, 본 실시형태에 따른 현상 처리 방법은 현상액 공급 공정(단계 S11), 현상액 제거 공정(단계 S12), 린스액 공급 공정(단계 S13), 처리액 공급 공정(단계 S14~단계 S16), 소수화 처리 안정화 공정(단계 S17), 처리액 제거 공정(단계 S18 및 단계 S19), 및 건조 처리 공정(단계 S20)을 포함한다. 처리액 공급 공정은 제1 공급 공정(단계 S14), 제2 공급 공정(단계 S15) 및 제3 공급 공정(단계 S16)을 포함한다. 처리액 제거 공정은 제1 제거 공정(단계 S18) 및 제2 제거 공정(단계 S19)을 포함한다.
- [0045] 또한, 도 7에 도시하는 현상 처리 방법이 실시하는 처리 레시피의 예를 표 1에 나타낸다.

표 1

단계 번호	공정명	시간 (sec)	회전수 (rpm)	공급하는 액액
S13	린스액 공급 공정	2	0~300 (R4)	린스액
S14	제1 공급 공정	2	300~500 (R1)	처리액
S15	제2 공급 공정	3	1200 (R2)	처리액
S16	제3 공급 공정	3	0~500 (R3)	처리액
S17	소수화 처리 안정화 공정	10	0	—
S18	제1 제거 공정	5	500 (R5)	린스액
S19	제2 제거 공정	10	1200 (R6)	린스액
S20	건조 처리 공정	15	2000	—

[0046]

표 1의 각 열은 좌측에서부터 순서대로, 각 단계의 단계 번호, 공정명, 시간, 회전수(rpm) 및 그 단계에서 공급하는 액액의 종류를 나타내는 것이다.

[0048]

먼저, 현상액 공급 공정(단계 S11)을 행한다. 현상액 공급 공정(단계 S11)에서는, 기판에 현상액을 공급하여, 레지스트 패턴을 현상한다.

[0049]

먼저, 스픈 척(52)이 상승하고, 메인 웨이퍼 반송 기구(22)로부터 웨이퍼(W)를 수취하면, 스픈 척(52)이 하강하여 웨이퍼(W)가 컵(CP) 안에 수용된다. 그리고, 도 8의 (a)에 도시하는 바와 같이 현상액 노즐(36)이 현상액(41)을 토출하면서 웨이퍼(W) 위를 이동하고, 토출이 종료된 후에 웨이퍼(W)를 예컨대 60초 방치하여 현상처리를 진행시킨다. 여기서 높은 스루풋화를 도모하기 위해서, 웨이퍼(W)를 회전시키면서 현상액(41)을 토출하더라도 상관없다. 그 때에는, 웨이퍼(W)를 정해진 회전수로 회전시켜 현상액(41)을 퍼지게 하고, 예컨대 60초간 방치함으로써 현상 처리를 진행시키게 된다.

[0050]

이어서, 현상액 제거 공정(단계 S12)을 행한다. 현상액 제거 공정(단계 S12)에서는, 레지스트 패턴이 현상된 기판 상에 린스액을 공급하여, 기판 위에서 현상액을 제거한다.

[0051]

도 8의 (b)에 도시하는 바와 같이, 현상액 노즐(36)을 컵 밖으로 이동시켜, 린스 노즐(15)을 웨이퍼(W)의 중심 위치로 이동시킨다. 그리고, 도 8의 (c)에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼(W)를 회전시키면서 린스액(42)을 토출하여, 현상액(41)을 씻어 버린다. 이 때, 웨이퍼(W)를 회전시키면서 이루어지기 때문에, 현상액(41)을 털어내면서 웨이퍼(W)의 표면을 린스액(42)으로 린스하게 된다.

[0052]

도 11의 (a)에 도시하는 바와 같이, 현상된 레지스트 패턴(29)의 상면(29a)이 린스액(42)으로부터 나오지 않도록 하기 위해서, 웨이퍼(W)의 회전수를 저속인 300 rpm~800 rpm, 보다 바람직하게는 500 rpm으로 한다. 레지스트 패턴(29)의 상면(29a)이 린스액(42)으로부터 나와 버리면, 린스액(42)의 표면 장력에 의해 패턴 붕괴가 생길 우려가 있기 때문이다. 이와 같이 웨이퍼(W)의 회전을 300 rpm~800 rpm의 비교적 저속 회전으로 함으로써, 웨이퍼(W) 상에서 흐르는 린스액(42)의 속도를 최대한 작게 하여, 현상액(41)을 씻어 버릴 때에 레지스트 패턴(29)이 쓰러지지 않게 한다. 한편, 이하에서는, 레지스트 패턴을 「패턴」이라고 하는 경우가 있다.

[0053]

이어서, 린스액 공급 공정(단계 S13)을 행한다. 린스액 공급 공정(단계 S13)에서는, 기판을 다음 제1 공급 공정에서의 회전수(제1 회전수)(R1)보다 낮은 제4 회전수(R4)로 회전시키면서 린스액을 공급한다.

[0054]

현상액 제거 공정(단계 S12)에 있어서, 린스액(42)으로 린스된 웨이퍼(W)의 표면이 다음 처리액 공급 공정(단계 S14~단계 S16)에 있어서 처리액이 공급될 때까지 건조되지 않도록, 즉 액이 끓기지 않도록, 웨이퍼(W)의 표면에 린스액(순수)의 액막(순수 패들)을 형성한다. 도 8의 (d)에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼(W)의 회전수(R4)(본 발명에서의 제4 회전수에 해당함)를 0 rpm~300 rpm, 보다 바람직하게는 100 rpm으로 한다.

[0055]

이어서, 처리액 공급 공정(단계 S14~단계 S16)을 행한다. 처리액 공급 공정(단계 S14~단계 S16)에서는, 레지스트 패턴이 현상된 후, 린스액이 공급된 기판 상에, 레지스트 패턴을 소수화하는 소수화제가 하이드로플루오로에테르(HFE)로 희석되어 이루어지는 처리액을 공급한다. 또한, 처리액 공급 공정(단계 S14~단계 S16)는 전술한 바와 같이, 제1 공급 공정(단계 S14), 제2 공급 공정(단계 S15) 및 제3 공급 공정(단계 S16)을 포함한다.

[0056] 먼저, 제1 공급 공정(단계 S14)을 행한다. 제1 공급 공정(단계 S14)에서는, 기판을 제1 회전수(R1)로 회전시키면서, 기판 상에 처리액을 공급한다.

[0057] 도 9의 (a)에 도시하는 바와 같이, 린스 노즐(15)을 컵 밖으로 이동시켜, 처리액 노즐(16)을 웨이퍼(W)의 중심 위로 이동시킨다. 그리고, 도 9의 (b)에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼(W)를 300 rpm~500 rpm, 보다 바람직하게는 400 rpm으로 회전시키고, 웨이퍼(W)의 중심 위로 처리액(43)을 토출한다. 즉, 제1 회전수(R1)는 300 rpm~500 rpm이다. 제1 회전수(R1)가 300 rpm보다 낮을 때는, 처리액(43)이 웨이퍼(W) 상의 린스액(42)에 대하여 균일하게 섞이지 않고, 처리액(43)이 입자형으로 되어 린스액(42) 속에 산재해 버려, 이대로 웨이퍼(W)의 회전에 의한 털어내기 건조를 행하면 패턴 붕괴가 생겨 버린다. 한편, 제1 회전수(R1)가 500 rpm보다 높을 때는, 처리액(43)이 균일하게 퍼지지만, 처리액(43)이 퍼지기 전에 웨이퍼(W) 상에서 린스액(42)이 흘러나와, 패턴 붕괴를 야기할 가능성성이 높다.

[0058] 이어서, 제2 공급 공정(단계 S15)을 행한다. 제2 공급 공정(단계 S15)에서는, 기판을 제1 회전수(R1)보다 높은 제2 회전수(R2)로 회전시키면서, 기판 상에 처리액을 공급한다.

[0059] 도 9의 (c)에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼(W)를 1000 rpm~1500 rpm, 보다 바람직하게는 1200 rpm으로 회전시키고, 도 11의 (b)에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼(W) 상에 잔존하고 있던 린스액(42)을 처리액(43)으로 치환한다. 이와 같이, 웨이퍼(W)를 고속인 1000 rpm~1500 rpm으로 회전시켜 처리액(43)으로 치환함으로써, 웨이퍼(W)의 전면에 처리액(43)을 퍼지게 하면서, 웨이퍼(W) 위에서 린스액(42)이 흘러나올 때의 패턴 붕괴를 방지할 수 있다.

[0060] 이어서, 제3 공급 공정(단계 S16)을 행한다. 제3 공급 공정(단계 S16)에서는, 기판을 제2 회전수(R2)보다 낮은 제3 회전수(R3)로 회전시키면서 기판 상에 처리액을 공급한다.

[0061] 도 9의 (d)에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼(W)를 0 rpm~500 rpm, 보다 바람직하게는 300 rpm으로 회전시켜, 도 11의 (c)에 도시하는 바와 같이, 레지스트 패턴(29) 상의 처리액(43)의 액량을 조정한다. 이와 같이, 웨이퍼(W)를 저속인 0 rpm~500 rpm으로 회전시킴으로써, 웨이퍼(W) 상의 처리액(43)의 액량을 조정할 수 있다. 즉, 제3 회전수(R3)는 0 rpm~500 rpm이다. 제3 회전수(R3)가 500 rpm보다 높을 때는, 처리액(43)이 웨이퍼(W) 상에서 털려져 버려, 처리액(43)의 액량이 적어지게 된다.

[0062] 이어서, 소수화 처리 안정화 공정(단계 S17)을 행한다. 소수화 처리 안정화 공정(단계 S17)에서는, 처리액의 공급을 정지하여, 기판의 회전을 대략 정지한 상태에서, 레지스트 패턴의 소수화 처리를 안정화시킨다.

[0063] 도 10의 (a)에 도시하는 바와 같이, 처리액(43)의 토출을 정지하고, 처리액 노즐(16)을 컵 밖으로 이동시켜, 웨이퍼(W)의 회전수를 0~50 rpm으로 하거나, 보다 바람직하게는 회전을 정지시켜, 웨이퍼(W)를 대략 정지시킨 상태에서, 웨이퍼(W)의 전면에서 레지스트 패턴(29) 표면의 소수화 처리를 안정화시킨다.

[0064] 이어서, 처리액 제거 공정(단계 S18 및 단계 S19)을 행한다. 처리액 제거 공정(단계 S18 및 단계 S19)에서는, 처리액이 공급된 기판 위로부터 처리액을 제거한다. 또한, 처리액 제거 공정(단계 S18 및 단계 S19)은 전술한 바와 같이, 제1 제거 공정(단계 S18) 및 제2 제거 공정(단계 S19)을 포함한다.

[0065] 먼저, 제1 제거 공정(단계 S18)을 행한다. 제1 제거 공정(단계 S18)에서는, 기판을 제5 회전수(R5)로 회전시키면서, 기판 위로부터 처리액을 제거한다.

[0066] 도 10의 (b)에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼(W)를 300 rpm~700 rpm, 보다 바람직하게는 500 rpm으로 회전시킨다. 이와 같이, 웨이퍼(W)를 저속인 300 rpm~700 rpm으로 회전시킴으로써, 웨이퍼(W) 표면의 처리액(43)을 조금 제거할 수 있다. 여기서, 필요에 따라서 순수로 이루어지는 린스액(42)을 웨이퍼 중앙 부근에서 토출시키면서 처리액(43)을 제거하여도 좋다.

[0067] 이어서, 제2 제거 공정(단계 S19)을 행한다. 제2 제거 공정(단계 S19)에서는, 기판을 제5 회전수(R5)보다 높은 제6 회전수(R6)로 회전시키면서, 기판 위로부터 처리액을 제거한다.

[0068] 도 10의 (c)에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼(W)를 1000 rpm~1500 rpm, 보다 바람직하게는 1200 rpm으로 회전시킨다. 이와 같이, 웨이퍼(W)를 고속인 1000 rpm~1500 rpm으로 회전시킴으로써, 웨이퍼(W) 표면의 처리액(43)을 효율적으로 제거할 수 있다. 또한, 필요에 따라서 순수로 이루어지는 린스액(42)을 웨이퍼 중앙 부근에서 토출시키면서 처리액(43)을 제거해도 좋은 것은 제1 제거 공정과 마찬가지다.

[0069] 도 11의 (d)에 도시하는 처리액(43)의 레지스트 패턴(29)에 대한 접촉각(θ)은, $85^\circ \sim 95^\circ$ 이므로, 처리액(43)

이 패턴 사이에서 빠져나오더라도 표면 장력은 작기 때문에, 패턴 붕괴를 일으키는 일은 없다. 보다 바람직한 접촉각(θ)은 도 14를 이용하여 후술하는 바와 같이, $90^\circ \sim 95^\circ$ 이다. 이러한 높은 접촉각은 처리액(43)이 소수화제인 TMSDMA를, 표면 장력이 린스액의 표면 장력보다 작은 HFE로 희석하여 이루어지는 것이기 때문에 달성될 수 있다. 또한, 일단 소수화 처리가 이루어진 후에는 순수로 이루어지는 린스액(42)에 대해서도 이러한 높은 접촉각을 달성할 수 있다. TMSDMA는 후술하는 바와 같이, 소수성을 갖는 실릴기 등의 소수기를 갖고 있어, 레지스트 패턴(29)의 표면을 실릴기 등의 소수기로 치환한다. 또한, HFE는 후술하는 바와 같이 불소를 갖고 있기 때문에, 레지스트 패턴(29)의 표면을 불소로 코팅한다. 이로써 상기 접촉각을 실현할 수 있다.

[0070] 또한, HFE는, 순수보다 비중이 크기 때문에, 도 9의 (c)에 있어서의 처리액(43)을 공급할 때에, 처리액(43)이 린스액(42)보다 하부에 배치되게 되어, 린스액(42)이 레지스트 패턴(29) 사이에서 빠져나오기 쉬워진다. 따라서, 패턴 붕괴 방지가 보다 한층 더 효과적이게 된다.

[0071] 그리고, 마지막으로 건조 처리 공정(단계 S20)을 행한다. 건조 처리 공정(단계 S20)에서는, 기판을 정해진 회전 수로 회전시켜 건조 처리를 한다.

[0072] 도 10의 (d)에 도시하는 바와 같이, 웨이퍼(W)를 $1500 \text{ rpm} \sim 2500 \text{ rpm}$, 보다 바람직하게는 2000 rpm 의 고회전으로 회전시켜, 웨이퍼(W)의 표면을 충분히 건조시킨다.

[0073] 이어서, 본 실시형태에서, 처리액이 레지스트 패턴의 패턴 붕괴를 방지하는 작용 효과에 관해서 설명한다.

[0074] 도 12는 패턴 사이에 린스액이 존재할 때에, 린스액의 접촉각과 패턴을 쓰러뜨리려는 힘의 관계를 설명하기 위한 도면이다. 2 라인의 레지스트 패턴(29) 사이를 린스액(42)으로 린스한 후, 린스액(42)을 건조해가는 도중의 단계에서는, 도 12에 도시하는 바와 같이, 어느 레지스트 패턴(29)의 일측이 린스액(42)과 접촉하여, 일측이 건조되어 공기와 접촉한 상태가 된다. 이러한 상태가 형성되면, 레지스트 패턴(29)의 일측에서는 린스액(42)에 눌리고, 타측에서 공기로 눌리기 때문에, 그 압력차가 있으면, 레지스트 패턴(29)을 쓰러뜨리려는 힘이 작용하게 된다. 이 패턴을 쓰러뜨리려는 힘(F)은 다음 식 (1)로 나타내어진다.

수학식 1

$$F = \frac{2\gamma \cos\theta}{D} HL \quad (1)$$

[0075]

[0076] 여기서, γ 는 린스액의 표면 장력, θ 은 패턴에서의 린스액의 접촉각, D 는 패턴의 간격, H 는 패턴의 높이, L 은 패턴의 길이이다. 이 패턴을 쓰러뜨리려는 힘(F)은 패턴을 구부리는 모멘트를 생기게 한다. 패턴의 폭을 $W1$ 이라고 하면, 패턴에 걸리는 최대 응력(σ_{MAX})은 다음 식 (2)로 나타내어진다.

수학식 2

$$\sigma_{MAX} = \frac{6\gamma \cos\theta}{D} \left(\frac{H}{W1} \right)^2 \quad (2)$$

[0077]

[0078] 따라서, σ_{MAX} 가 패턴의 도파 스트레스(σ_{CRT})를 넘었을 때에 패턴은 쓰러지게 된다($\sigma_{MAX} > \sigma_{CRT}$). 이 식으로부터, 패턴 붕괴를 방지하기 위해서는, (1) 패턴의 간격(D)을 넓힌다, (2) 높이(H)를 낮추거나, 폭($W1$)을 넓힘으로써 패턴의 종횡비($H/W1$)를 작게 한다, (3) 린스액의 표면 장력(γ)을 작게 한다, (4) 패턴에서의 린스액의 접촉각(θ)을 크게 하여 $\cos\theta$ 를 작게 한다 등의 방법을 생각할 수 있다.

[0079] 본 실시형태에 따른 현상 처리 방법은 상기한 것 중 (4) 접촉각(θ)을 크게 함으로써, 패턴에 걸리는 최대 응력(σ_{MAX})을 저감하여 패턴 붕괴를 방지하는 것이다.

[0080] 도 13은 TMSDMA를 TFE로 희석하여 이루어지는 처리액이 레지스트 패턴의 표면을 소수화하는 소수화 처리에 있어서의 반응 메카니즘을 설명하는 도면이다. 처리액에 포함되는 TMSDMA(트리메틸실릴디메틸아민)는 그 분자 중에

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 로 표기되는 실릴기를 갖는다. 한편, 레지스트는 그 고분자 구조 중에 OH기를 갖는다. TMSDMA 중의 실릴기가 레지스트 패턴의 표면에서, 레지스트 중의 OH기의 H와 치환 반응을 일으킨다. OH기가 친수기인 데 반하여, OH기의 H가 실릴기와 치환된 기는 소수기이다. 따라서, 레지스트 패턴 표면에 형성된 소수기에 의해서 레지스트 패턴의 표면이 소수화된다.

[0081] 이어서, 도 14 및 표 2 내지 표 4를 참조하여, 본 실시형태에 따른 현상 처리 방법에 의한 패턴 붕괴 방지 효과에 대한 평가 결과에 관해서 설명한다. (실시예 1) 실시예 1로서, 도 7에 도시하는 단계 S11~단계 S20의 각 공정을 행했다. 단계 S13~단계 S20의 각 공정의 조건은, 표 1에 나타내는 처리 레시피의 예에 따라서 실시했다. 단, 표 1의 단계 S14~단계 S16에서 공급하는 처리액으로서, TMSDMA를 HFE:TMSDMA=100:1의 혼합비로 희석한 처리액을 이용했다. (비교예 1) 비교예 1로서, 처리액의 종류를 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 식으로 하여, 도 7에 도시하는 단계 S11~단계 S20의 각 공정을 행했다. 비교예 1에서는, 단계 S14~단계 S16에서 공급하는 처리액으로서, TMSDMA를 포함하지 않는 HFE로 이루어지는 처리액을 이용했다. (비교예 2) 비교예 2로서, 처리액 공급 공정 및 소수화 안정화 공정을 행하지 않고, 린스액(순수)만으로 린스하는 현상 처리 방법을 행했다. 즉, 표 1에 나타내는 처리 레시피 중 단계 S13~단계 S17을 생략하고, 도 7에 도시하는 단계 S11, 단계 S12, 단계 S18~단계 S20의 각 공정을 행했다.

[0082] 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2의 각각을 행한 후의 레지스트 패턴에 대해서, 레지스트 패턴과 동일한 레지스트의 도포막을 소수화 처리하여, 그 표면의 접촉각을 측정했다. 측정 방법으로서, 그 표면에 순수를 적하하고(0.1 ml), 그 접촉각을 측면으로부터 전용 카메라로 촬영하여 측정하는 방법을 이용했다. 그 결과를 도 14의 그래프에 도시한다.

[0083] 도 14에 도시하는 바와 같이, 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2의 각각에 있어서, 접촉각(θ)은 93.5° , 78.5° , 80.9° 가 되었다. 즉, 실시예 1에 있어서, 비교예 1, 비교예 2보다도 큰 접촉각(θ)을 얻을 수 있었다. 따라서, 전술한 바와 같이, 실시예 1에서, 비교예 1, 비교예 2보다도 패턴에 걸리는 최대 응력(σ_{MAX})을 작게 할 수 있음이 분명하게 되었다.

[0084] 실시예 1은 처리액을 이용하지 않는 비교예 2에 대해서뿐만 아니라, HFE로 이루어지는 처리액을 이용한 비교예 1에 비해서도 접촉각이 증대되었다. 이것은 소수화제를 포함하지 않고 단순히 HFE로 이루어지는 처리액으로 레지스트 표면을 불소 처리하더라도, 접촉각은 그다지 커지지 않음을 보이고 있다. 또한, HFE:TMSDMA=100:1의 혼합비를 갖는 처리액에서는, 접촉각을 90° 이상으로 할 수 있다. (실시예 2) 실시예 2로서, 노광 시의 베스트 포커스 위치로부터 포커스 위치를 변위하고, 또 노광 시의 도우즈량을 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 식으로 하여, 도 7에 도시하는 단계 S11~단계 S20의 각 공정을 행했다. 패턴으로서는, 라인 폭 120 nm와 스페이스 폭 120 nm(피치 240 nm) 및 높이 380 nm를 갖는 레지스트 패턴을 형성했다. 각 포커스 위치의 어긋남량 및 각 도우즈량의 조건에 대응하여 얻어진 패턴의 선폭인 CD(Critical Dimension) 값을, 주사형 전자 현미경 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 측정했다. 이들 값을 표 2에 나타낸다.

표 2

베스트 포커스 위치 로부터의 포커스 위치의 어긋 남량 (μm)	-0.1	0	+0.1	+0.2	+0.3
30	107.9	101.6	104.5	102.9	102.7
31	93.7	93.5	96.8	95.3	91.8
32	85.6	88.8	88.0	84.3	82.3
33	76.0	76.3	77.7	77.4	—
34	69.9	73.0	—	—	—
				CD 치(nm)	

[0086]

표 2에 있어서, 착색한 부분은 그 조건에서 패턴 붕괴가 발생했음을 나타낸다. 실시예 2에서는, 실시한 모든 포커스 위치의 어긋남량 및 도우즈량의 조건에 있어서, 패턴 붕괴가 발생하지 않았다. (비교예 3) 비교예 3으로서, 노광 시의 베스트 포커스 위치로부터 포커스 위치를 변위하고, 또 노광 시의 도우즈량을 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 같은 식으로 행했다. 또한, 패턴으로서는, 실시예 2와 마찬가지로, 라인 폭 120 nm와 스페이스 폭 120 nm(피치 240 nm), 및 높이 380 nm를 갖는 레지스트 패턴을 형성했다. 비교예 1과 마찬가지로, 단계 S14~단계 S16에서 공급하는 처리액으로서, TMSDMA를 포함하지 않는 HFE로 이루어지는 처리액을 이용했다. 각 포커스 위치의 어긋남량 및 각 도우즈량의 조건에 대응하여 얻어진 패턴의 CD치를 표 3에 나타낸다.

표 3

노광 시의 도우즈량(mJ)	베스트 포커스 위치로부터의 포커스 위치의 어긋남 량(μm)					CD치(nm)
	-0.1	0	+0.1	+0.2	+0.3	
30	100.9	101.8	103.7	105.5	104.3	
31	93.5	93.7	97.3	95.8	93.2	
32	83.5	84.6	85.6	83.7	83.7	
33	×	76.3	74.1	70.5	—	
34	×	65.5	—	—	—	

(착색한 부분: 패턴 붕괴가 발생한 조건, ×: CD치 측정 불능)

[0087]

표 3에서도, 착색한 부분은 그 조건에서 패턴 붕괴가 발생했음을 나타낸다. 비교예 3에서는, 도우즈량이 32 mJ 이상인 일부 조건에서, 패턴 붕괴가 발생했다. 이것은 도우즈량의 증대에 따라 CD치가 감소하여, 보다 패턴 붕괴가 일어나기 쉬워졌기 때문이다. 또한, 도우즈량이 33 mJ 이상인 일부 조건에서는, 패턴 붕괴가 현저하여, CD치를 측정할 수 없는 조건(「×」로 표시)이 있었다.

(비교예 4)

비교예 4로서, 노광 시의 베스트 포커스 위치로부터 포커스 위치를 변위하고, 또 노광 시의 도우즈량을 변경한 것 이외에는, 비교예 2와 같은 식으로 행했다. 또한, 패턴으로서는, 실시예 2와 마찬가지로, 라인 폭 120 nm와 스페이스 폭 120 nm(피치 240 nm) 및 높이 380 nm를 갖는 레지스트 패턴을 형성했다. 비교예 2와 마찬가지로, 처리액 공급 공정 및 소수화 안정화 공정을 행하지 않고, 린스액(순수)만으로 린스하는 현상 처리 방법을 행했다. 각 포커스 위치의 어긋남량 및 각 도우즈량의 조건에 대응하여 얻어진 패턴의 CD치를 표 4에 나타낸다.

표 4

베스트 포커스 위치 로부터의 포커스 위치의 이웃 남량(μm)	-0.1	0	+0.1	+0.2	+0.3
30	106.4	105.5	106.7	106.8	103.2
31	95.0	94.5	96.0	95.1	×
32	93.2	85.2	85.7	×	×
33	80.4	77.2	×	×	-
34	73.1	70.4	-	-	-

(착색한 부분: 패턴 붕괴가 발생한 조건, ×: CD치 측정 불능)

[0091]

표 4에서도, 착색한 부분은 그 조건에서 패턴 붕괴가 발생했음을 나타낸다. 비교예 4에서는, 도우즈량이 31 mJ 이상인 일부 조건에서, 패턴 붕괴가 발생하여, 비교예 3보다도 더욱 패턴 붕괴가 발생하는 조건의 영역이 증대되었다. 또한, 도우즈량이 31 mJ 이상인 일부 조건에서는, 패턴 붕괴가 현저하여, CD치를 측정할 수 없는 조건(「×」로 표시)이 있었다.

[0093]

표 2 내지 표 4를 비교하면, 실시예 2에서는, 비교예 3, 비교예 4보다도 패턴 붕괴를 방지할 수 있음이 분명하다. 이것은 전술한 바와 같이, TMSDMA가 레지스트 패턴 표면의 OH기의 H를 실릴기로 치환하여 소수성을 증대시키고, 패턴에서의 린스액에 대한 접촉각(Θ)을 증대시켜, 패턴에 걸리는 최대 응력(σ_{MAX})을 감소시키기 때문이다.

[0094]

한편, 실시예 1, 실시예 2를 행함에 있어서, TMSDMA를 HFE:TMSDMA=300:1의 혼합비로 희석한 처리액을 이용하여 행했을 때도, 실시예 1, 실시예 2와 대략 동등한 효과를 얻을 수 있었다.

[0095]

한편, 처리액에서의 TMSDMA의 혼합비(농도)를, HFE:TMSDMA=100:1 정도보다 증대시켰을 때에는, 패턴 붕괴를 방지하는 효과가 향상되지 않고, 또한, 처리액의 비용이 증대한다. 이것은 TMSDMA 자체가 레지스트를 용해시키는 성질을 갖고 있기 때문이며, 또한 TMSDMA가 고가의 약액이기 때문이다.

[0096]

따라서, 패턴 붕괴를 방지하고, 또 비용 증대를 억제할 수 있는 처리액의 혼합비로서는, HFE:TMSDMA=100:1 내지 HFE:TMSDMA=300:1 정도의 범위인 것이 바람직하다.

[0097]

이상, 본 발명의 바람직한 실시형태에 관해서 기술했지만, 본 발명은 이러한 특정 실시형태에 한정되는 것이 아니라, 특히 청구범위 내에 기재된 본 발명의 요지의 범위 내에서, 여러 가지의 변형·변경이 가능하다.

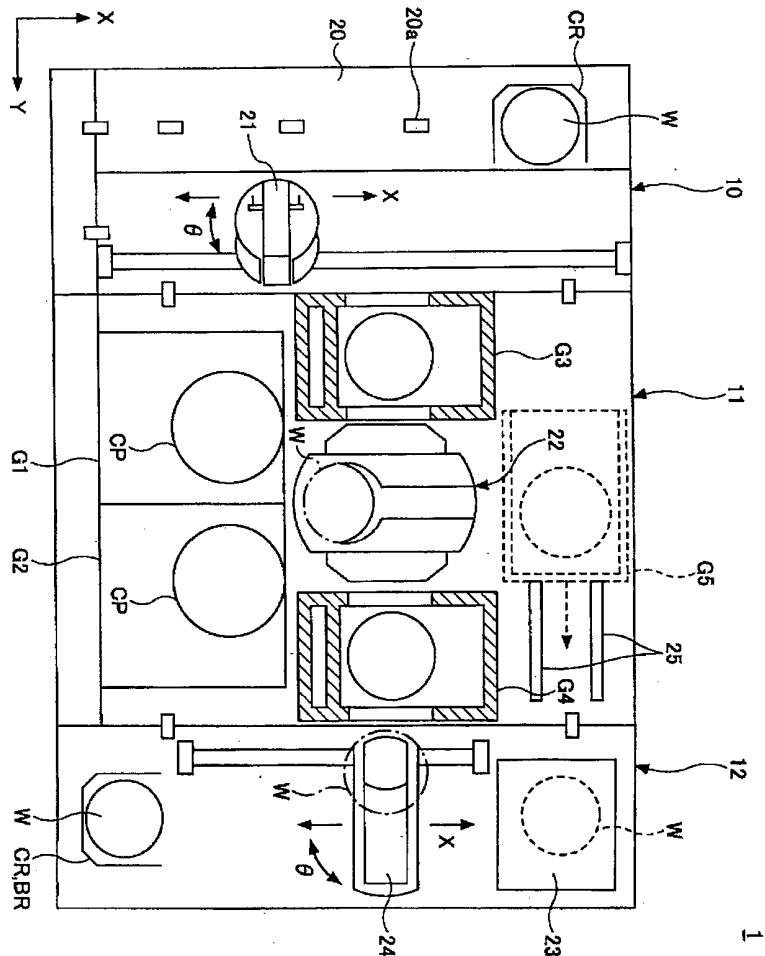
부호의 설명

[0098]

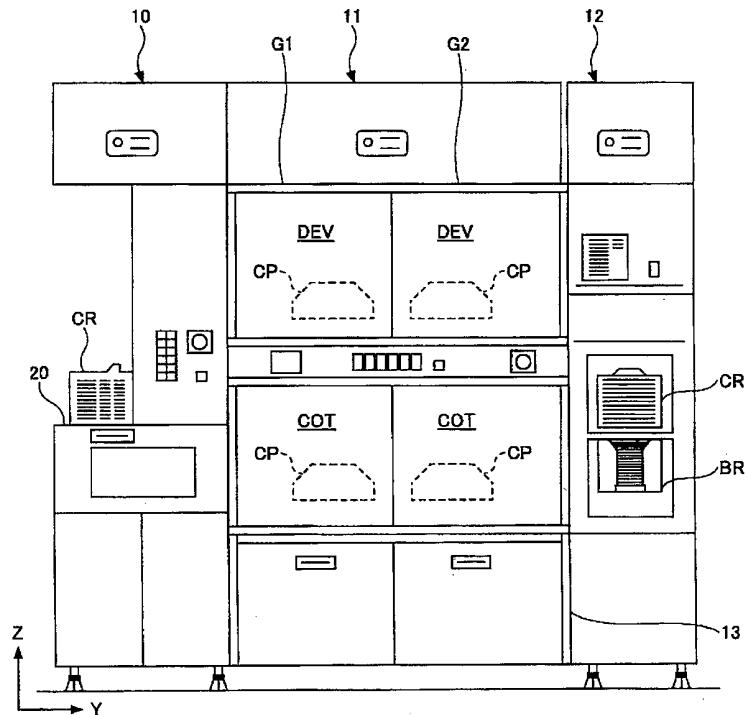
1 : 도포 현상 처리 시스템	15 : 린스 노즐
16 : 처리액 노즐	29 : 레지스트 패턴
31 : 현상액 공급 기구	32 : 린스액 공급 기구
33 : 처리액 공급 기구	36 : 현상액 노즐
41 : 현상액	42 : 린스액
43 : 처리액	52 : 스픈 척

도면

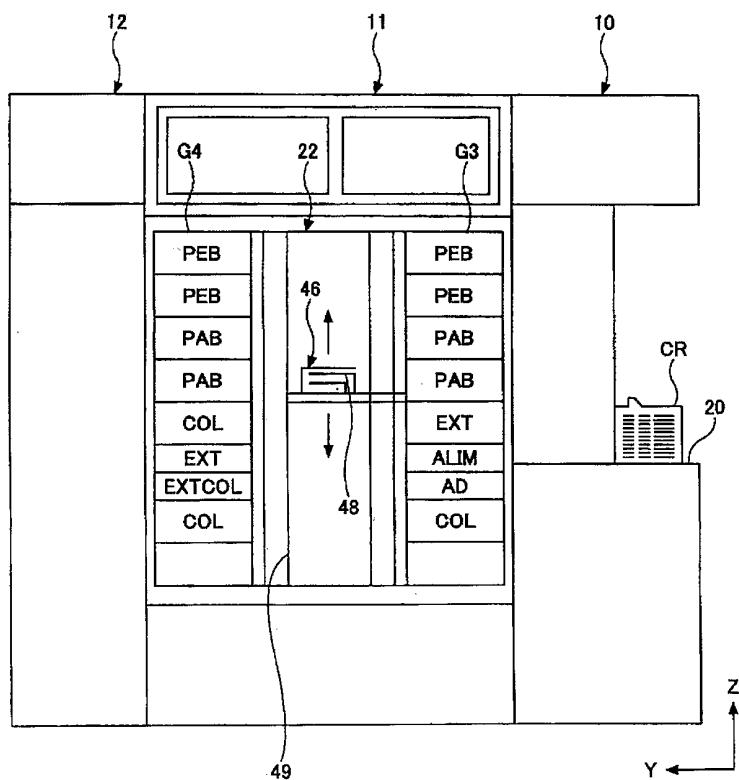
도면1



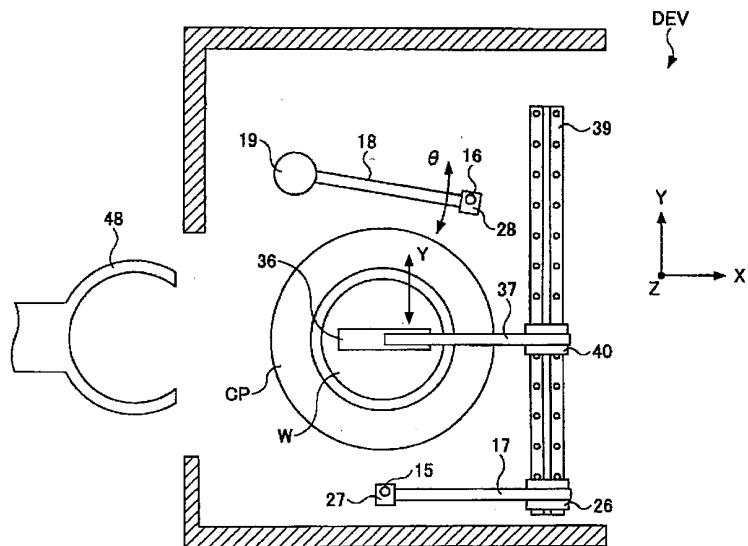
도면2



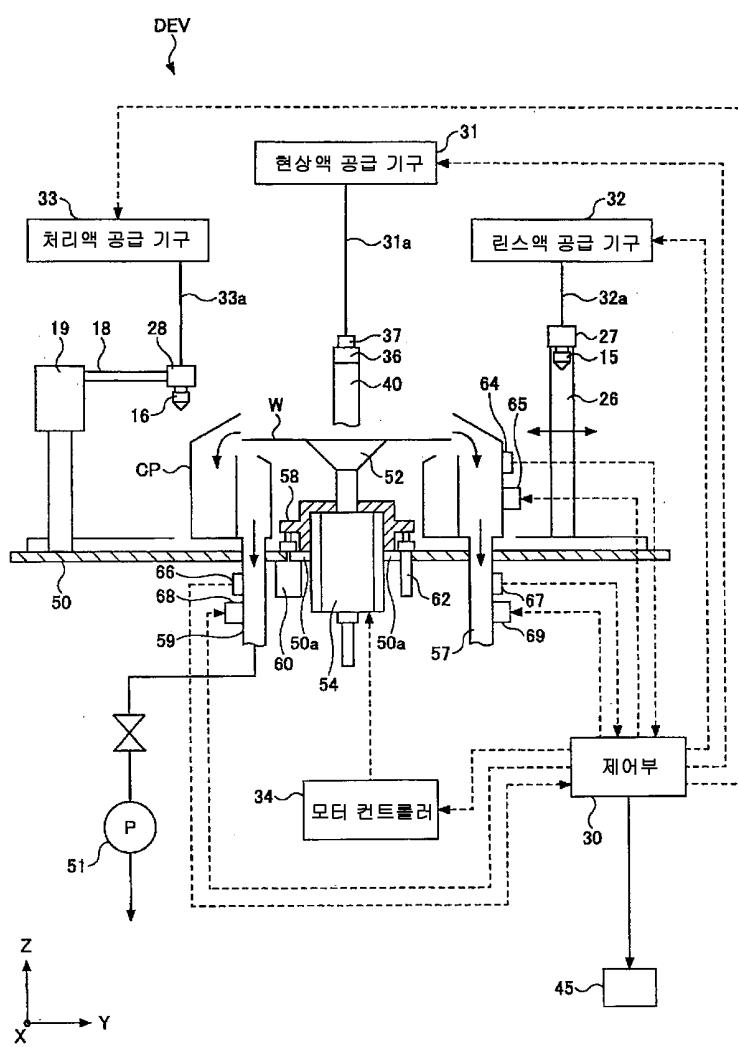
도면3



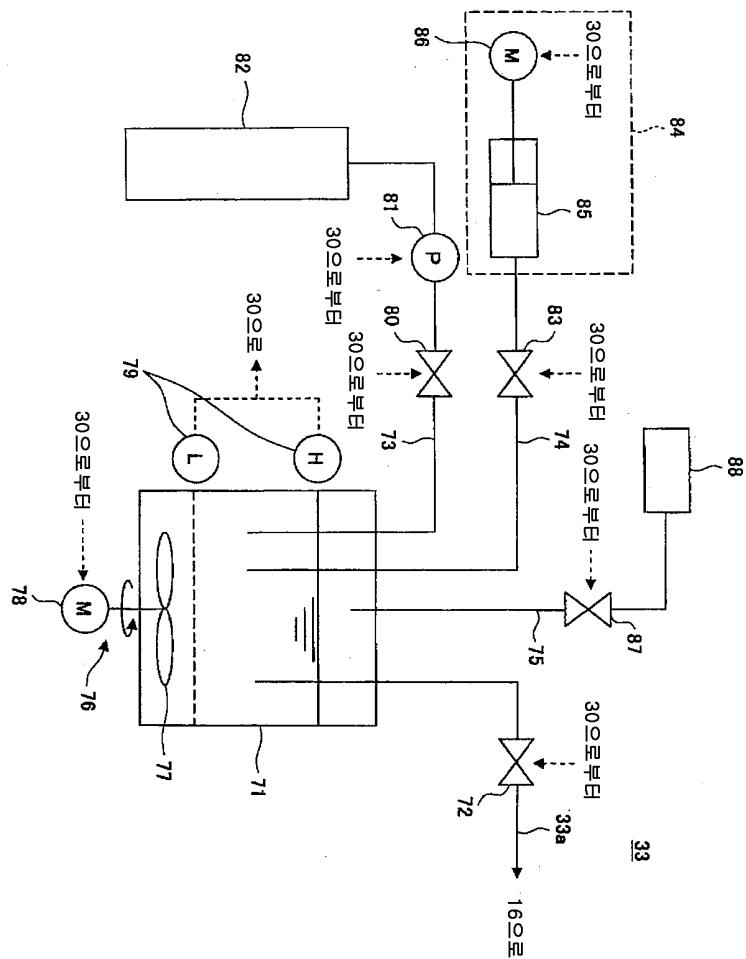
도면4



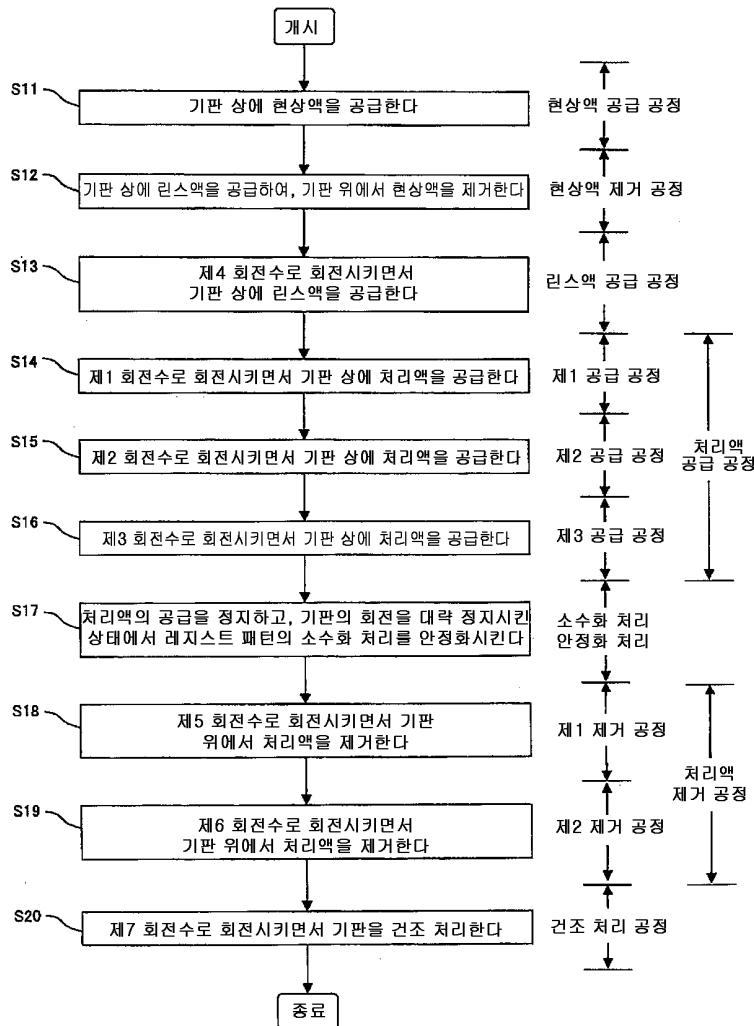
도면5



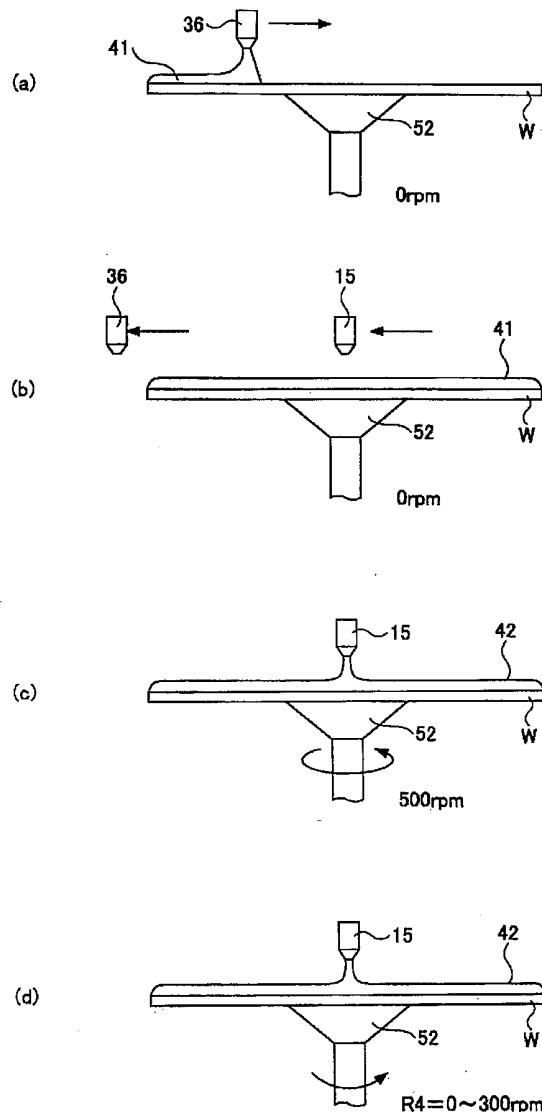
도면6



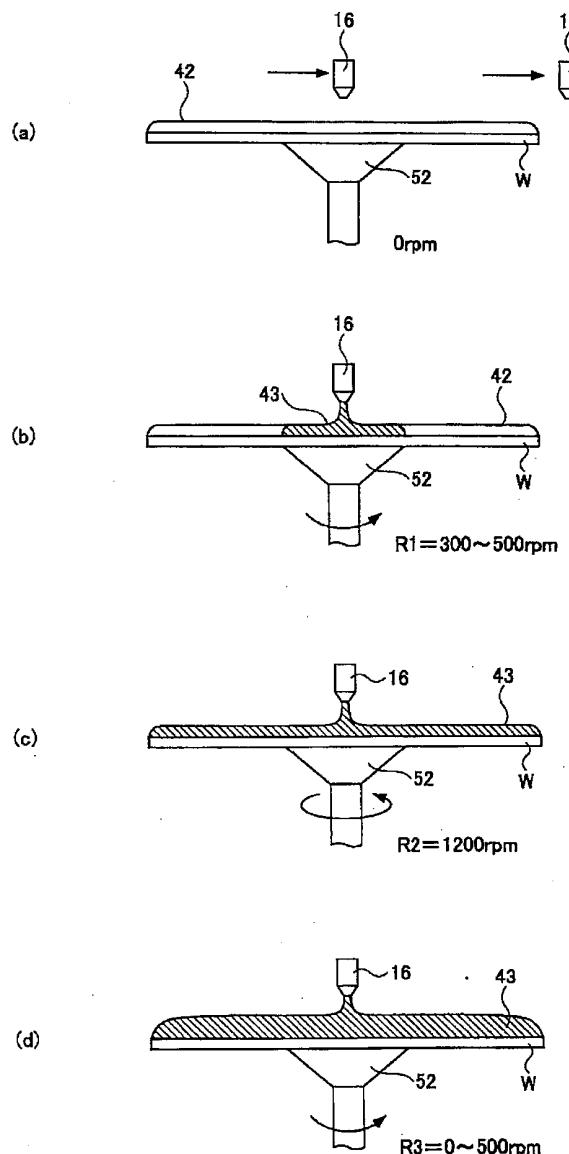
도면7



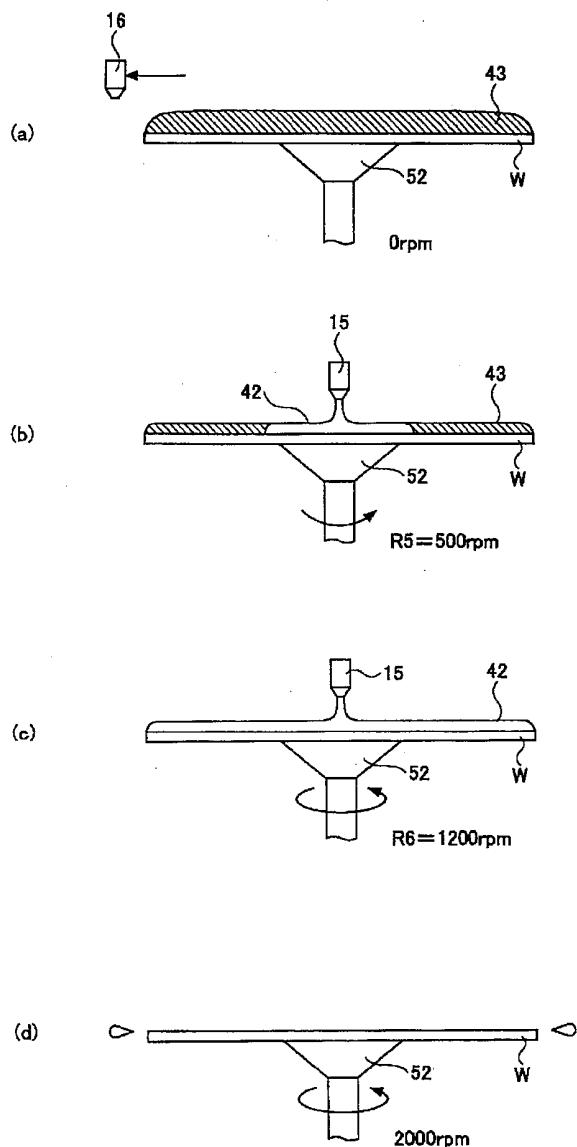
도면8



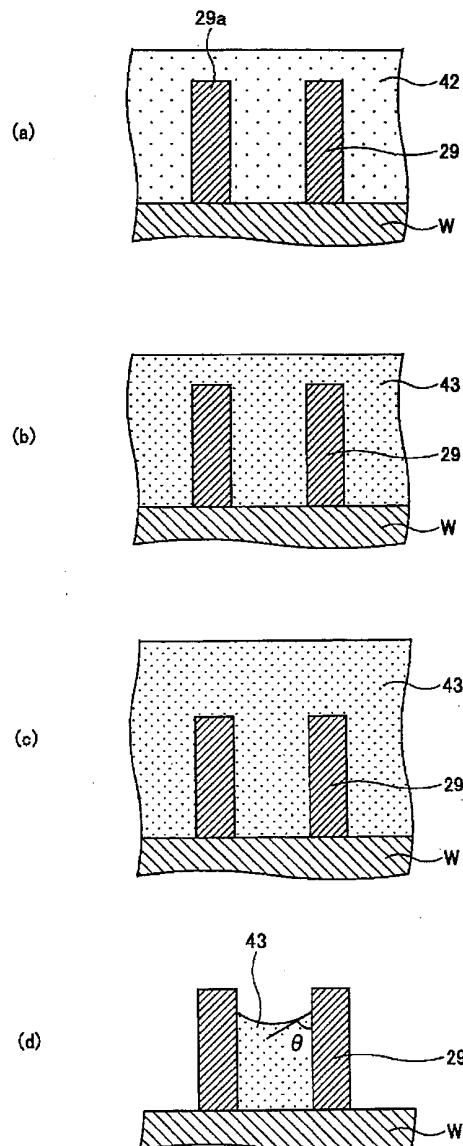
도면9



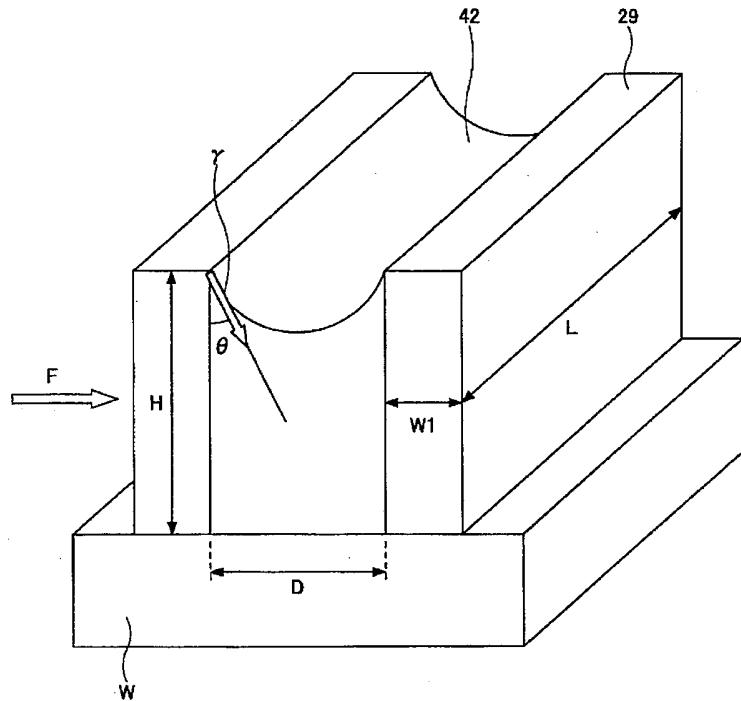
도면10



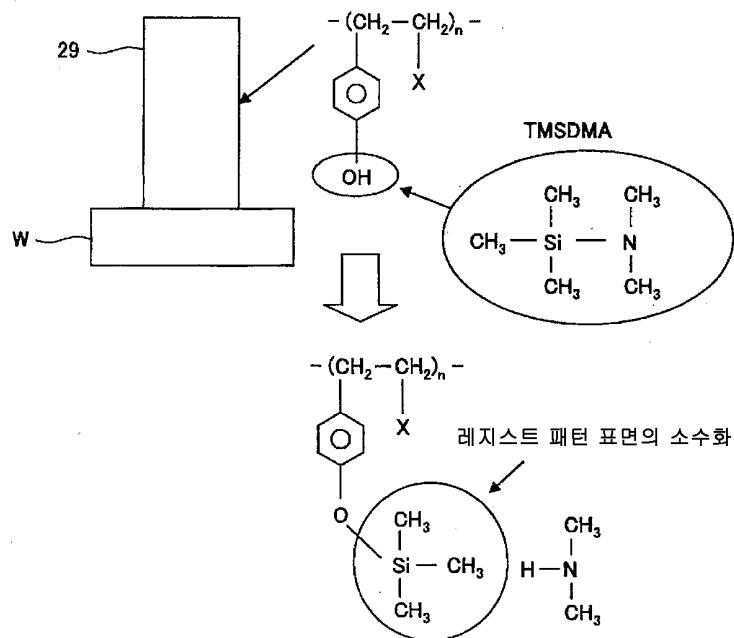
도면11



도면12



도면13



도면14

